



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
NITRETO DE TITÂNIO OBTIDOS POR EVAPORAÇÃO
A ARCO CATÓDICO E DEPOSIÇÃO A VÁCUO**

SERGIO STEFANO GUERREIRO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. José Octávio A. Paschoal

**São Paulo
1994**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO DE
TITÂNIO OBTIDOS POR EVAPORAÇÃO A ARCO CATÓDICO E
DEPOSIÇÃO A VÁCUO**

SERGIO STEFANO GUERREIRO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Mestre
em Ciências na Área de Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear

Orientador: Dr. José Octávio A. Paschoal



**São Paulo
1994**

*Para:
meus pais,
minha esposa Mônica
e meus filhos
Bruno e Gabriela.*

A presente dissertação, é resultado de minha atividade na área de deposição de filmes finos, iniciada em 1985 na empresa *Arthur Klink Metalúrgica Ltda*, fortalecida com o empenho e dedicação que conduzi meus estudos.

Ao Dr. José Octávio A. Paschoal, agradeço a orientação e apoio prestados com muita atenção.

Ao Dr. José Vicente Valarelli, agradeço o grande incentivo dado, que conduziu a trabalhar nesta dissertação.

Ao Univ. - Prof. Dr. Techn. O. Knotek, agradeço a oportunidade de um ano de estudos e pesquisa, realizados no Institut für Werkstoffkunde - B - da Universidade de Aachen - Alemanha, no ano de 1989.

Aos amigos e colaboradores Dr. - Ing. Gernot Krämer e Dr. - Ing. Christian Stoessel, agradeço pelas importantes discussões e interesse em meu trabalho.

À Alfried Krupp von Bohlen und Halbach - Stiftung, pelo total apoio dado durante minha estadia na Universidade de Aachen.

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO DE TITÂNIO OBTIDOS POR EVAPORAÇÃO A ARCO-CATÓDICO E DEPOSIÇÃO EM VÁCUO

Sergio Stefano Guerreiro

RESUMO

Filmes finos têm sido extensamente usados nos últimos dez anos na indústria de ferramentas de corte. Especialmente nitreto de titânio é utilizado como camada de proteção ao desgaste em sistemas tribológicos.

A presente dissertação descreve uma importante técnica para obtenção de filmes de TiN em substratos de aço rápido e metal duro. A evaporação por PVD - arco-catódico apresenta plasmas altamente ionizados durante a deposição de filmes finos de TiN, o que dá características altamente energéticas à esta técnica.

Esta técnica apresenta taxas de deposição de TiN na ordem de 10 μm por hora e filmes finos com dureza superior a 2.500 HV_{0,05} para espessuras maiores que 5,0 μm

Os filmes finos de TiN apresentam, também, boa aderência, medida com um método relativamente novo chamado "*Scratch Test*", no qual é determinado a máxima carga de cisalhamento que o filme fino suporta sem que ocorram danos à interface filme fino - substrato e ao próprio filme fino. As cargas alcançaram valores acima de 50 N, mostrando existir dependência com o tipo de substrato onde o filme foi depositado.

STUDY AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM NITRIDE THIN FILMS OBTAINED BY CATHODIC ARC EVAPORATION AND VACUUM DEPOSITION

Sergio Stefano Guerreiro

ABSTRACT

Thin films has been widely used in the last ten years in the cutting tool industry. Titanium nitride thin films has been the major wear protection coating in Tribological systems.

The present dissertation discribes an important technique of obtaining TiN thin films on high speed steel and hard metall substrates. The PVD - cathodic arc evaporation shows to produce a high ionized plasma during deposition of TiN thin films, which gives this technique a high energetic characteristic.

This technique shows deposition rates for TiN on the order of 10 μm per hour and hardness over 2.500 HV0,05 for films with thickness over 5,0 μm .

The TiN thin films showed also a good adhesion, measured with a relative new method called "*Schratch Test*", in which it is measured the maximum shearing load the film withstand without promoting damage on itself and on the interface film - substrate.

The load reached values over 50N, showing dependence with the type of substrate material.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. PROCESSOS PVD PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	3
2.1.1. Evaporação e "Sputtering"	3
2.1.2. Processo de Deposição Iônica (Ion-Plating) com Evaporação por Arco Catódico - PVD	8
2.2. TRANSPORTE DA FASE EVAPORADA PARA O SUBSTRATO NO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO IÔNICA - PVD POR ARCO- CATÓDICO	16
2.2.1. Interação entre os Íons de Titânio e o Gás Reativo de Trabalho - N ₂	17
2.2.2. Energia das Partículas Emitidas e Presentes no Plasma de Ti e N ₂	19
2.2.3. Atração do Plasma ao Substrato	20
2.2.4. Trocas de Cargas e Energia no Substrato	22
2.3. GOTÍCULAS DE Ti - EMISSÃO E MORFOLOGIA	24
2.4. MODELOS DE MICROESTRUTURA PARA FILMES FINOS	26
2.5. INTERFACES ENTRE FILMES FINOS E SUBSTRATOS	30
2.5.1. Interface Mecânica	31
2.5.2. Interface Monocamada/Monocamada	31
2.5.3. Interface com Ligações Químicas	32
2.5.4. Interface com Difusão	32
2.5.5. Interface com Pseudo-difusão	33
2.6. TENSÕES INTERNAS NOS FILMES FINOS	34
2.7. CRESCIMENTO E ADERÊNCIA DE FILMES FINOS NOS SUBSTRATOS	35
2.7.1. Crescimento de Filmes Finos	35
2.7.2. Aderência dos Filmes Finos	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1. NITRETO DE TITÂNIO - TiN	40
3.2. ETAPAS DO PROCESSO EVAPORAÇÃO-DEPOSIÇÃO VIA PROCESSO PVD-ARCO CATÓDICO	42
3.2.1. Pré-limpeza dos substratos, instalação e operação de vácuo.	43
3.2.2. Limpeza e Aquecimento do Substrato via Bombardeamento de Íons de Ti	43
3.2.3. Deposição de Nitreto de Titânio - TiN	44
3.2.4. Resfriamento e Remoção dos Substratos da Câmara de Vácuo	45
3.3. METODOLOGIA UTILIZADA NA INSPEÇÃO DAS AMOSTRAS	45
3.3.1. Aderência	45
3.3.2. Espessura	48
3.3.4. Rugosidade	50
3.3.5. Morfologia e Estrutura Cristalina do Filme Fino de TiN	50

3.4. MATERIAIS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DOS FILMES FINOS DE TiN	50
3.5. EQUIPAMENTO PVD-20-ARCO CATÓDICO	51
3.6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1. COMPORTAMENTO DA CORRENTE NO SUBSTRATO (Is) EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS INDEPENDENTES DO PROCESSO	57
4.2. COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA NO SUBSTRATO - TS - EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS INDEPENDENTES DO PROCESSO	59
4.3. COMPORTAMENTO DA VAZÃO DE N ₂ EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS INDEPENDENTES DO PROCESSO I eV E Us ..	62
4.4. INFLUÊNCIA DA TENSÃO NO SUBSTRATO - Us - NA ESPESSURA (s), DUREZA (Hv 0,05) E CARGA CRÍTICA (Lc) DO FILME DE TiN	63
4.4.1. Variação da Espessura (s) do Filme Fino de TiN com Us ..	63
4.4.2. Variação da Dureza (Hv 0,05) do Filme Fino de TiN com Us	65
4.4.3. Variação da Carga Crítica (Lc) do Filme Fino de TiN com Us	66
4.5. INFLUÊNCIA DA CORRENTE DE EVAPORAÇÃO (IeV) NA ESPESSURA (s), DUREZA (Hv0,05) E CARGA CRÍTICA (Lc) DO FILME FINO DE TiN	67
4.5.1. Variação da Espessura (s) do Filme Fino de TiN com IeV	69
4.5.2. Variação da Dureza (Hv0,05) do Filme Fino de TiN com IeV	69
4.5.3. Variação da Carga Crítica (Lc) do Filme Fino de TiN em Função da IeV	71
4.6. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE NITROGÊNIO (PN ₂) NA ESPESSURA (s), DUREZA (Hv0,05) E CARGA CRÍTICA (Lc) DO FILME FINO DE TiN	71
4.6.1. Variação da Espessura (s) do Filme Fino de TiN com PN ₂	73
4.6.2. Variação da Dureza (Hv0,05) do Filme Fino de TiN com PN ₂	73
4.6.3. Variação da Carga Crítica (Lc) do Filme Fino de TiN com P N ₂	73
4.7. RUGOSIDADE DOS FILMES FINOS DE TiN	74
4.8. DETERMINAÇÃO DAS FASES PRESENTES NOS FILMES FINOS DE TiN POR DIFRAÇÃO DE RÁIOS-X	76
4.9. ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	79
4.9.1. Análise da Superfície do Catodo de Ti e Macropartículas ..	79
4.9.2. Análise da Topografia dos Filmes Finos de TiN	81
4.9.3. Estrutura dos Filmes Finos de TiN	83

4.10. DIFERENÇAS DOS SUBSTRATOS E SUAS POSSÍVEIS INFLUÊNCIAS NOS FILMES FINOS DE TiN	87
5. CONCLUSÕES	90
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

Lista de Figuras

2.1 - Esquema básico para o processo de evaporação ^(2,3)	6
2.2 - Esquema básico para o processo de "sputtering" ^(2, 3)	6
2.3 - Esquema básico para o processo de deposição iônica ("ion-plating") ^(2,3)	7
2.4 - Componentes básicos do processo PVD de deposição iônica por arco-catódico e evaporador em detalhe.	11
2.5 - Características U X I para o arco-catódico e outras descargas em vácuo.	12
2.6 - Representação do arco-catódico e curva tensão x distância do catodo) da nuvem iônica (plasma) formada à sua frente ⁽⁵⁾ . Modelo quasiestacionário.	13
2.7 - Balanço de cargas elétricas na emissão dos pontos ativos de arco catódico (emissões de elétrons secundários estão desprezadas) ^(5,9)	15
2.8 - Intensidade das emissões em função da pressão parcial de nitrogênio.	19
2.9 - Distribuição de energia dos íons de Ti ²⁺ e Ti ⁺ por carga z, para as pressões de 2 x 10 ⁻³ Pa (1,5 x 10 ⁻⁵ torr) e 0,1 Pa (7,5 x 10 ⁻⁴ torr) ⁽¹³⁾	20
2.10 - I _s (A) x U _B (V) ⁽⁶⁾ . Substratos são cilindros com comprimentos maiores que a fonte de Ti e a distância entre evaporadores e substratos, sendo 75 cm a distância entre evaporadores (catodo) e o eixo dos cilindros.	22
2.11 - Modelo de microestrutura para filmes finos. T é a temperatura de deposição e T _m a temperatura de fusão de filme fino que se deposita, ambas em grau Kelvin.	28
2.12 - Zonas estruturais em depósitos considerando bombardeamento iônico ⁽¹⁷⁾	29
2.13 - Nucleação e crescimento de filme fino depositado.	31
2.14 - Tipos de interface ⁽³⁵⁾	32
2.15 - Energia com a qual a camada será produzida em função da pressão de vácuo.	34
3.1 - Diagrama de fases do sistema Ti-N ⁽⁴⁸⁾	40
3.2 - Etapas do Processo de Deposição via Arco-Catódico.	42
3.3 - Princípio do Teste de Medição de Aderência ⁽³⁾	46
3.4 - Esquematização dos traços riscados pela ponta de diamante sob carga acima e abaixo da crítica, e distribuição da tensão de cisalhamento na região da zona de interface ⁽³⁸⁾	47
3.5 - Identações na medição de aderência de filme fino de TiN depositado sobre aço rápido com I _v = 75 A, U _s = 0 V e P _{N₂} = 2Pa, aumento de 50 vezes.	47
3.6 - Princípio do método de erosão da calota esférica para determinação de espessura ⁽²⁾	48

3.7 - Calota esférica erodida em filme fino de espessura 5,50 μm , depositado sobre substrato de metal duro com $I_{\text{ev}} = 75 \text{ A}$, $U_s = 0 \text{ V}$ e $P_{\text{N}_2} = 2 \text{ Pa}$, aumento de 50 vezes.	49
4.1 - Gráficos da variação de I_s em função dos parâmetros independentes.	58
4.2 - Gráficos da variação T_s em função dos parâmetros independentes.	60
4.3 - Gráfico de variação da vazão de N_2 em função da corrente de evaporação I_{ev} e da tensão negativa no substrato U_s	62
4.4 - Gráficos da variação da espessura (s), dureza ($H_v 0,05$) e aderência (L_c) em função da tensão no substrato - U_s	64
4.5 - Gráficos da variação da espessura (s), da dureza ($H_v 0,05$) e aderência (L_c) em função da corrente de evaporação - I_{ev} - no catodo.	68
4.6 - Filme fino de TiN com gotículas de Ti com diferentes tamanhos. Depositado com $I_{\text{ev}} = 75 \text{ A}$, $U_s = -200 \text{ V}$ e $P_{\text{N}_2} = 2 \text{ Pa}$, substrato de aço rápido não polido.	70
4.7 - Gráficos da variação da espessura (s), dureza ($H_v 0,05$) e aderência (L_c) em função da pressão de N_2 - P_{N_2}	72
4.8 - Curvas de rugosidade R_a e R_z para os Filmes de TiN.	75
4.9 - Micrografia obtida por MEV da superfície do catodo de Ti após evaporação com $I_{\text{ev}} = 60 \text{ A}$ e $P_{\text{N}_2} = 2 \text{ Pa}$	80
4.10 - Filme fino de TiN depositado com $I_{\text{ev}} = 75 \text{ A}$, $U_s = -200 \text{ V}$ e $P_{\text{N}_2} = 2 \text{ Pa}$, sobre substrato de aço rápido não polido.	81
4.11 - Filmes Finos de TiN depositados com $U_s = -100 \text{ V}$ e $P_{\text{N}_2} = 2 \text{ Pa}$, sobre substrato de aço rápido polido.	82
4.12 - Filmes finos de TiN depositados sobre substrato de metal duro.	84
4.13 - Filmes finos de TiN depositados sobre substrato de aço rápido.	85
4.14 - Filme fino de TiN depositado sobre substrato de metal duro	86
4.15 - Identações de medição de aderência em filme fino de TiN depositado no ciclo nº 6 em metal duro. Aumento de 50 vezes.	88

Lista de Tabelas

2.1 - Quadro Comparativo entre os Processos de Evaporação e "Sputtering"	4
2.2 - Perfil dos Principais Processos de Deposição Iônica (Ion-Plating) ⁽³⁾	10
2.3 - Características Físicas de Arco Catódico para Diferentes Metais Evaporados em Vácuo. Dados na Emissão do Catodo ⁽⁶⁾	12
2.4 - Condições Físicas na Região do Arco Catódico Aleatório ⁽⁵⁾	14
2.5 - Grau de Ionização na evaporação por PVD - arco catódico para diferentes metais ⁽⁹⁾	16
2.6 - Carga média por íon de titânio que alcança o substrato a 225 mm de distância do catodo, $I_{\text{ev}} = 75 \text{ A}$, $U_s = 0$, $Z = 1,6$ e ⁽¹²⁾	23
3.1 - Dados sobre o Material Nitreto de Titânio.	41
3.2 - Quadro de experimentos realizados na obtenção de filmes finos de TiN.	53
4.1 - Quadro de valores obtidos para variáveis dependentes do processo PVD-arco catódico na deposição de TiN com um evaporador.	56
4.2 - Valores Obtidos para Espessura (s), Dureza ($H_v 0,05$) e aderência (L_c) em Função da Tensão no Substrato - U_s - com $I_{\text{ev}} = 75 \text{ A}$ e $P_{\text{N}_2} = 2 \text{ Pa}$	65

4.3 - Valores Obtidos para Espessura (s), Dureza (Hv 0,05) e aderência (Lc) em Função da Corrente de Evaporação - I_eV - no catodo com $P_{N_2} = 2Pa$ e $U_s = -100 V$	67
4.4 - Valores Obtidos para Espessura (s), Dureza (Hv 0,05) e Aderência (Lc) em Função da Pressão de N_2 - P_{N_2} , com $I_eV = 75 A$ e $U_s = -100 V$. . .	71
4.5 - Quadro dos Valores Lidos para a Rugosidade nos Filmes Finos de TiN.	74
4.6 - Dados da Difração de Raios-X em Amostras de TiN Depositadas em Substrato de Aço Rápido, sendo $I_eV = 75A$ e $P_{N_2} = 2 Pa$	77
4.7 - Dados da Difração de Raios-X em Amostras de TiN Depositadas em Substrato de Metal, sendo $I_eV = 75A$ e $P_{N_2} = 2 Pa$	78

1. INTRODUÇÃO

Faraday foi provavelmente o primeiro cientista a obter, em 1857, depósitos de filmes finos a partir de explosão de arames metálicos em atmosfera de gases inertes. Ainda no século XIX, novas experiências foram estimuladas pelo interesse em fenômenos ópticos associados com finas camadas de materiais e pelas investigações da cinética e difusão de gases. A possibilidade de depositar filmes metálicos em vácuo, evaporando por efeito Joule arames de platina, foi descoberta em 1887 por *Nahrwold* e, um ano depois, adaptada por *Kundt* com o propósito de medir índices de refração de filmes metálicos¹.

Nas décadas seguintes, filmes finos evaporados e depositados em vácuo, permaneceram no domínio acadêmico até que o progresso nos equipamentos de vácuo permitiu aplicações mais variadas e melhor controle das propriedades dos filmes finos evaporados.

Nos últimos 30 anos os filmes finos evaporados têm encontrado cada vez mais aplicações na indústria em geral. A eletrônica e a miniaturização de componentes elétricos e mecânicos contribuíram decisivamente para o início de sua fase industrial. Atualmente, ressalta-se o baixo impacto ambiental da tecnologia dos filmes finos, uma vez que com pouca matéria-prima e energia, necessárias para a sua formação, pode-se alcançar propriedades desejadas nas superfícies serem revestidas, sem a necessidade de tratamentos de efluentes ou mesmo, na maioria dos casos, de gases gerados no processo de evaporação-deposição.

As principais técnicas para a produção de filmes finos podem ser classificadas como:

- deposição eletroquímica (altamente poluente)
- deposição química por meio de fase vapor, parcialmente em vácuo (CVD - "Chemical Vapor Deposition")
- "Plasma-Spray"
- deposição física em vácuo (PVD - "Physical Vapor Deposition")

No presente trabalho é abordada a técnica de deposição física em vácuo (PVD), em particular, o processo PVD - evaporação por arco catódico de movimento aleatório de baixa tensão (ver Figura 2.4), que até o momento é o mais novo processo industrial utilizado na evaporação e deposição de filmes finos a partir de materiais metálicos. Em especial, procurou-se estudar o processo de deposição e caracterização do filme fino de nitreto de titânio (TiN), em espessuras da ordem de 3,0 μm .

O nitreto de titânio tem sido aplicado em ferramentas de corte de aço, estampos e moldes de injeção de plástico. O uso de ferramentas ou componentes

mecânicos revestidos com TiN permite a otimização do sistema tribológico no qual tais ferramentas ou componentes são utilizados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PROCESSOS PVD PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Embora seja comum se referir à deposição de filmes finos como um processo de única etapa, onde a deposição é considerada, tem-se, na realidade, três etapas^(1,2) distintas, como segue:

1. Transição da fase a ser evaporada, a qual pode ser sólida ou líquida, em estado gasoso (vapor)
2. Transporte da fase vapor da fonte de evaporação até o substrato, sob baixas pressões gasosas.
3. Condensação do vapor no substrato com o crescimento do filme fino.

A transição da fase a ser evaporada em estado gasoso deu origem a busca de novas técnicas de evaporação. No início, como já mencionado, utilizou-se a evaporação a partir da fusão, por efeito *Joule*, de pequenas quantidades de matéria-prima. O efeito *Joule* é a forma mais simples de evaporar, seja utilizando-se corrente elétrica ou aquecimento direto no material a ser evaporado (alvo).

De qualquer forma, tem-se de suprir energia ao material a ser evaporado (alvo) para gerar a fase gasosa em vácuo. As variadas formas de formar a fase vapor em vácuo determinam as vantagens e desvantagens dos diversos processos de evaporação e deposição de filmes finos por processo PVD.

A técnica do tipo PVD é dividida em três processos^(2,3):

1. Evaporação (por efeito *Joule*)
2. "Sputtering"
3. Deposição iônica ("Ion-Plating")

Os três processos se diferenciam basicamente na maneira como as etapas do processo de deposição ocorrem.

2.1.1. Evaporação e "Sputtering"

No processo de evaporação, os átomos são liberados do alvo com baixa energia cinética a temperatura entre 1500K e 2500K⁽²⁾, o que corresponde a, aproximadamente, 0,2 eV a 0,3 eV. Já no processo "sputtering", a transição do

material do alvo (sólido) em fase gasosa é feita pelo bombardeamento com íons positivos de gás nobre e partículas neutras. O bombardeamento ocorre em descarga gasosa, sendo altamente energético em função do potencial negativo da ordem de milhares de Volts, que é aplicado ao alvo. Os íons negativos são acelerados ao alvo e constituem a maior fonte de transferência de energia para que ocorra a evaporação.

No processo "sputtering" os átomos são liberados do alvo com energias mais altas que as alcançadas no processo de evaporação, na faixa de 1 eV a 40 eV. A energia com que são liberados átomos ou íons do alvo influenciam diretamente as propriedades do filme a ser depositado.

Importante diferença entre a técnica de evaporação e a de "sputtering" é a troca de cargas elétricas entre átomos, íons e elétrons envolvidos no processo "sputtering", o que o torna mais favorável à reações químicas desejáveis na formação de compostos a serem depositados. Essa grande troca de cargas é facilitada pela diminuição do caminho livre médio percorrido pelas partículas presentes no plasma do processo "sputtering" que se processa a pressões maiores que o de evaporação.

A partir de dados extraídos da literatura técnica ^(1,2,3), pode-se observar no quadro comparativo da Tabela 2.1 características dos processos de evaporação e "sputtering", levando-se em consideração as três etapas de deposição de filmes finos.

Tabela 2.1 - Quadro Comparativo entre os Processos de Evaporação e "Sputtering"

Evaporação	Sputtering
1. Fase de geração do vapor	
pela fusão e evaporação em vácuo	pelo bombardeamento com íons e átomos neutros presentes no plasma
baixa energia do material evaporado (0,2 a 0,3 eV)	energia relativamente alta do material evaporado (1 a 40 eV)
material evaporado praticamente neutro eletricamente	material evaporado é parcialmente ionizado, dependendo do material e da energia do bombardeamento, em geral de 1 à 4% de ionização
possível decomposição no caso de alvos compostos	maior decomposição no caso de alvos compostos

material do alvo (sólido) em fase gasosa é feita pelo bombardeamento com íons positivos de gás nobre e partículas neutras. O bombardeamento ocorre em descarga gasosa, sendo altamente energético em função do potencial negativo da ordem de milhares de Volts, que é aplicado ao alvo. Os íons negativos são acelerados ao alvo e constituem a maior fonte de transferência de energia para que ocorra a evaporação.

No processo "sputtering" os átomos são liberados do alvo com energias mais altas que as alcançadas no processo de evaporação, na faixa de 1 eV a 40 eV. A energia com que são liberados átomos ou íons do alvo influenciam diretamente as propriedades do filme a ser depositado.

Importante diferença entre a técnica de evaporação e a de "sputtering" é a troca de cargas elétricas entre átomos, íons e elétrons envolvidos no processo "sputtering", o que o torna mais favorável à reações químicas desejáveis na formação de compostos a serem depositados. Essa grande troca de cargas é facilitada pela diminuição do caminho livre médio percorrido pelas partículas presentes no plasma do processo "sputtering" que se processa a pressões maiores que o de evaporação.

A partir de dados extraídos da literatura técnica ^(1,2,3), pode-se observar no quadro comparativo da Tabela 2.1 características dos processos de evaporação e "sputtering", levando-se em consideração as três etapas de deposição de filmes finos.

Tabela 2.1 - Quadro Comparativo entre os Processos de Evaporação e "Sputtering"

Evaporação	Sputtering
1. Fase de geração do vapor	
pela fusão e evaporação em vácuo	pelo bombardeamento com íons e átomos neutros presentes no plasma
baixa energia do material evaporado (0,2 a 0,3 eV)	energia relativamente alta do material evaporado (1 a 40 eV)
material evaporado praticamente neutro eletricamente	material evaporado é parcialmente ionizado, dependendo do material e da energia do bombardeamento, em geral de 1 à 4% de ionização
possível decomposição no caso de alvos compostos	maior decomposição no caso de alvos compostos

Tabela 2.1 - Continuação

2. Fase de transporte do vapor até o substrato	
em alto-vácuo ou ultra-vácuo	pressões relativamente altas de trabalho (10^{-2} à 10^{-4} mbar)
livre caminho médio grande comparado à distância entre target e substrato	dependendo da pressão de trabalho, pequeno livre caminho médio comparado à distância entre alvo e substrato
não há mudança de direção do material evaporado (anisotropia)	ocorrem grandes mudanças na direção do material evaporado (isotropia)
não ocorrem reações químicas na fase gasosa durante a evaporação em vácuo	alta tendência à ocorrerem reações químicas na fase gasosa devido ao impacto entre partículas ionizadas e excitadas, incluindo elétrons
3. Fase de condensação e crescimento do filme fino	
não ocorrem modificações na superfície dos substratos causadas pelos átomos incidentes	ocorrem grandes mudanças na superfície dos substratos causadas pelos átomos ou íons incidentes: <ol style="list-style-type: none"> 1. penetração 2. defeitos puntiformes 3. micro-rugosidade 4. carregamento elétrico local por um período de tempo 5. reações químicas com gases residuais e de processo
não ocorrem alterações nas condições de nucleação	ocorrem grandes alterações nas condições de nucleação
baixa incidência de átomos ou moléculas de gases residuais (n° de colisões = $10^{13}/\text{cm}^2.\text{s}$)	alta incidência de átomos ou moléculas de gases residuais (n° de colisões = $10^{17}/\text{cm}^2.\text{s}$)
conseqüências das colisões: <ul style="list-style-type: none"> - baixa incorporação de gases ou materiais estranhos, filme "puro" - sem reações químicas com gases residuais 	conseqüências das colisões: <ul style="list-style-type: none"> - ocorre incorporação de gases ou materiais estranhos, filme "impuro" - significativa tendência a ocorrerem reações químicas com gases

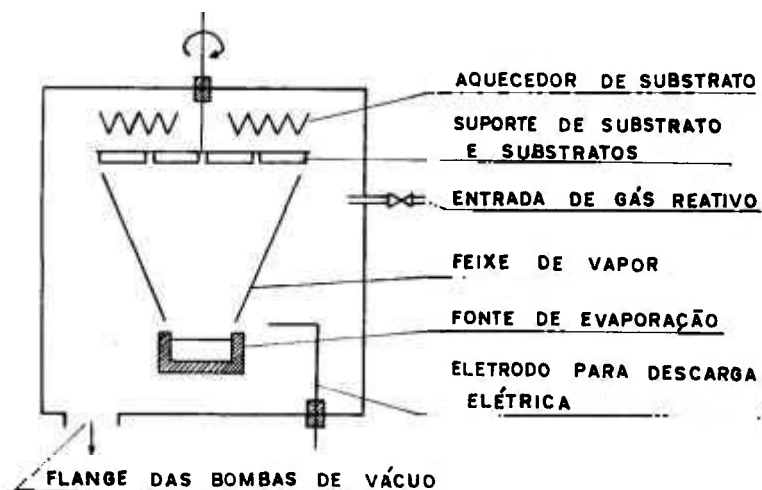


Figura 2.1 - Esquema básico para o processo de evaporação (2,3).

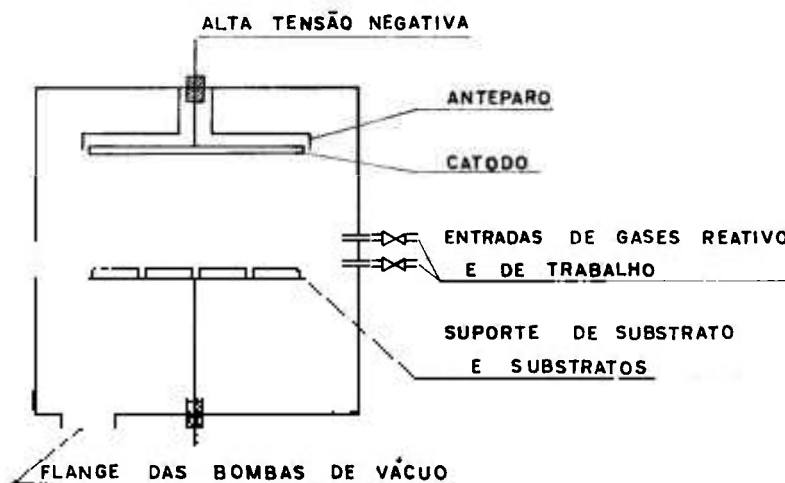


Figura 2.2 - Esquema básico para o processo de "sputtering" (2,3).

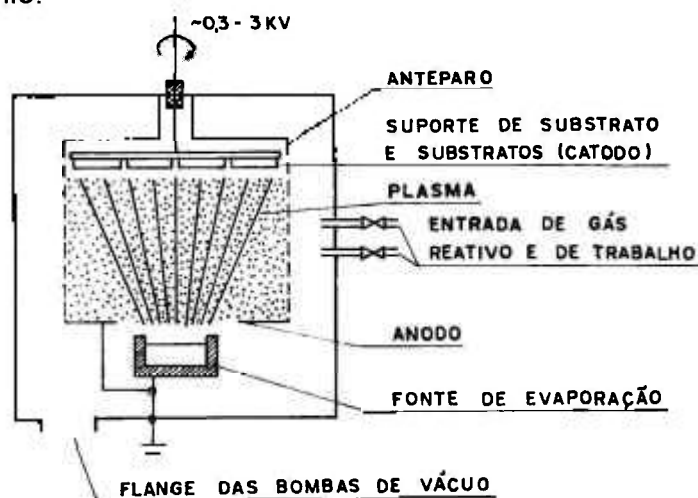
A partir do "sputtering" se chegou a processos mais energéticos e de maiores taxas de deposição, chegando-se aos processos de deposição iônica ("ion-plating"), os quais, com suas variações, deram impulso à utilização por parte da indústria de processos com maiores densidades de plasma.

Os processos de deposição iônica ("ion-plating") combinam os benefícios das técnicas de evaporação e de "sputtering" (ver Tabela 2.1). Nos processos de

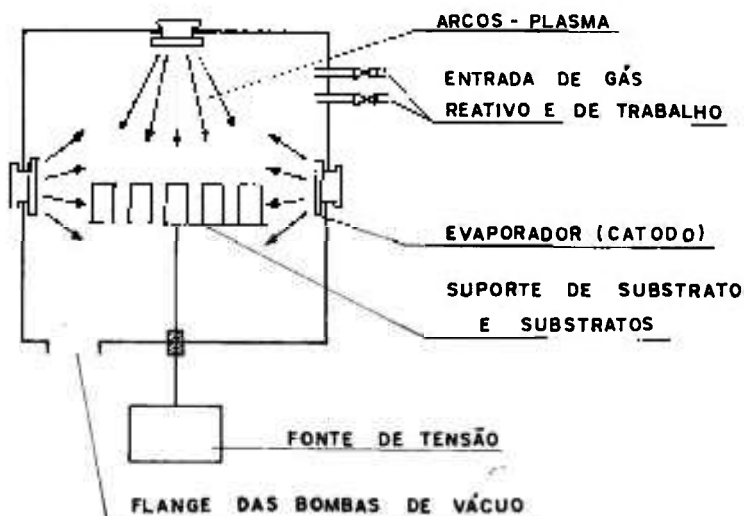
deposição iônica, a condensação nos substratos, os quais estão com potencial elétrico negativo, dos vapores gerados é acompanhada por constante bombardeamento de íons positivos presentes no plasma. Este bombardeamento de íons positivos envolve, além do gás de trabalho argônio, outros gases como os residuais, os reativos de processo e o material evaporado que se encontra parcialmente ionizado.

A energia das partículas evaporadas presentes no plasma varia de 10 a 100eV^(2, 5).

O que se cria neste processo é a ionização do material evaporado através de descargas gasosas a baixa pressão ("glow-discharge") com gases nobres, normalmente argônio.



OUTROS PROCESSOS



PROCESSO PVD - ARCO CATÓDICO

Figura 2.3 - Esquema básico para o processo de deposição iônica ("ion-plating")^(2,3).

A principal característica dos vários processos de deposição iônica é o constante bombardeamento iônico que ocorre nos substratos durante o crescimento do filme fino.

A evaporação nos processo de deposição por íons pode ocorrer por efeito *Joule*, por feixe de elétrons gerado por um filamento, por "sputtering" através de arranjos especiais da fonte ou pela mais nova técnica industrialmente em uso, por arco elétrico catódico.

2.1.2. Processo de Deposição Iônica (Ion-Plating) com Evaporação por Arco Catódico - PVD

Karl T. Compton, da Universidade de Princeton - USA ⁽⁶⁾ definiu o arco como sendo uma descarga elétrica entre eletrodos envoltos por gases ou vapores, que tem uma queda de tensão no catodo da ordem do mínimo potencial de ionização ou mínimo potencial de excitação do gás ou vapor.

O arco é uma descarga elétrica auto-sustentável e capaz de suportar grandes valores de corrente elétrica através de mecanismos próprios de emissão de elétrons do eletrodo negativo (catodo).

O arco catódico de movimento aleatório como fonte de evaporação neste estudo, refere-se a descargas elétricas em vácuo e de vapores de metal, que em função da alta energia disponível no processo, leva este vapor ao estado de plasma.

O termo "arco em vácuo" se refere à uma classe de descargas de gases onde as interações elétron-moléculas e os processos de ionização ocorrem no vapor metálico liberado da superfície do catodo pelo arco estabelecido em sua superfície. Sem o vapor metálico não há arco e, o vapor metálico é produzido pelo arco. Existe ainda muita controvérsia sobre a natureza dos arcos elétricos em vácuo.

Na década de 20, iniciaram-se os primeiros testes com arcos elétricos em dispositivos do tipo interruptores elétricos ⁽⁶⁾, mas foi em 1952 que *James D Cobim* deu início a estudos que viabilizaram sua utilização em interruptores elétricos. Em 1962, o arco catódico foi usado para a produção de filmes finos de vários metais, sendo que na antiga União Soviética, onde é chamado de "Pusk", teve sua utilização em escala industrial ⁽¹⁷⁾.

Como já mencionado, nos processos de deposição por íons ocorre um constante bombardeamento de íons no substrato, que está negativamente carregado em relação ao plasma, ao qual está envolto (ver Figura 2.4). *Mattox* ⁽⁷⁾ foi o primeiro cientista a introduzir o termo "ion-plating", mas *Berghaus* ⁽⁸⁾ em 1937 idealizou carregar negativamente (bias) os substratos para que sofressem bombardeamento iônico mais intenso. Dentre os processos de deposição iônica, o de arco-catódico é

aquele que permite bombardeamento dos substratos com íons mais energéticos, como será descrito.

Para iniciar o arco é preciso um sistema de disparo (trigger) (ver Figura 2.4), onde o arco é estabelecido quando um condutor carregado, da ordem de 45 à 100A⁽⁶⁾, toca a superfície do catodo (em vácuo) e então é afastado da mesma.

Existem basicamente duas técnicas de controle do arco auto-sustentável na superfície do catodo:

1. Arco de movimento aleatório
2. Arco de movimento controlado

Ambas requerem fontes de corrente com tensão tipo DC para sustentar o arco.

A tecnologia de evaporação a arco-catódico está em concorrência com outros processos dentro da técnica de deposição iônica.

O quadro comparativo mostrado na Tabela 2.2 ilustra características dos principais processos de deposição-iônica. Na Figura 2.4 tem-se o esquema operacional do processo por arco catódico.

A curva tensão x corrente mostrada na Figura 2.5 ilustra a tensão relativamente baixa com que operam os arcos catódicos em vácuo, de 10 à 50 V, dependendo do material do catodo a ser evaporado, e as altas correntes que suportam. Isto confere à região, onde o arco atua (ver Figura 2.6), altas densidades de corrente em função desta região ser muito pequena, na ordem de 1 a 20 μm de diâmetro⁽⁶⁾, sendo também dependente do tipo de material do catodo a ser evaporado (ver Tabela 2.3).

Na Figura 2.6a são ilustrados na superfície do catodo três pontos de arco, sendo um ponto ativo de arco, um ponto inativo de arco e um ponto de emissão de elétrons em preparação para se tornar ativo emissor de íons e átomos de material do catodo.

Daalder⁽¹⁰⁾ sugeriu que o aquecimento por efeito *Joule*, provocado pela convergência dos elétrons nos pontos de emissão no catodo, pode ser o principal mecanismo de aquecimento para a atividade emissora dos pontos ativos do catodo.

Estes pontos ativos são também conhecidos na literatura como poças de fusão ou crateras, pois, sob observações de microscopia eletrônica de varredura, assim se manifestam, como pode ser observado na foto da Figura 4.9. As poças de fusão, onde ocorrem as emissões, têm diâmetro dentro da faixa de 1 à 20 μm ⁽⁵⁾. O arco catódico, como descrito por *Daalder*⁽¹⁰⁾ e mostrado na Figura 2.6a, é o de emissões explosivas quasiaestacionário. O arco catódico pode ter movimento aleatório ou sob influências de fortes imãs, ter movimento controlado sob a superfície do catodo. O superaquecimento gerado numa cratera ativa de emissões prepara pontos próximos à ela para que emitam elétrons e se tornem, assim, os próximos pontos ativos de

arco. A duração do arco catódico num dado ponto é da ordem de 10 nano-segundos e, no caso do arco com movimento aleatório, tem velocidade da ordem de 10 m/s⁽¹⁸⁾.

Tabela 2.2 - Perfil dos Principais Processos de Deposição Iônica (Ion-Plating)⁽³⁾.

Deposição Iônica				
	Magnetron (sputtering)	Arco anódico	Feixe eletrônico com alta tensão	Arco catódico
Forma de evaporação	sputtering	feixe de elétrons	feixe de elétrons	arco (térmico)
Transformação do alvo	sólido-vapor	sólido-vapor	líquido-vapor	sólido-vapor
Alvos complexos na composição	ilimitado	limitado	limitado	ilimitado
Porcentagem de íons na fase vapor	1 - 4%	5 - 40%	5 - 10%	5 - 100%
Ionização adicional	pode-se usar	não se usa	necessário	não é necessário
Necessidade de gás inerte	sim	não	pode-se usar ou não	não

Em função do superaquecimento que atingem os pontos ativos de arco são criadas condições físicas extremas que provocam a produção do plasma, que, no caso deste estudo, é de vapor metálico. Medições diretas destas propriedades físicas, nestes pontos ativos de arco, onde ocorrem as emissões de elétrons, átomos e íons, são muito difíceis devido a dinâmica e tamanho dos arcos. Muitas das medições foram estimativas (caso da pressão na Tabela 2.4) a partir de outros dados.

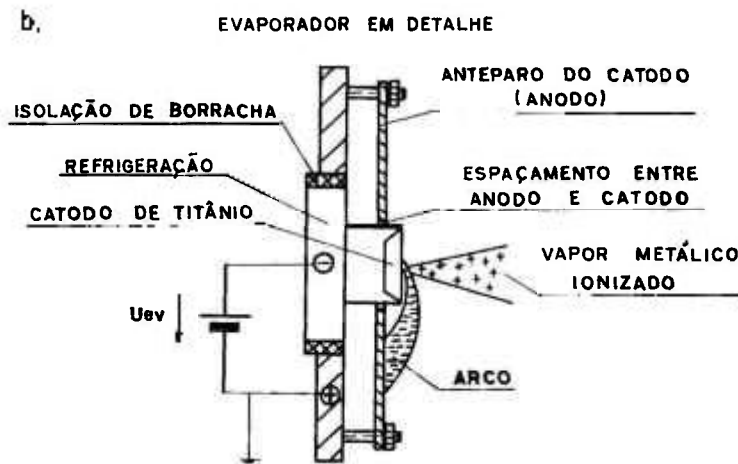
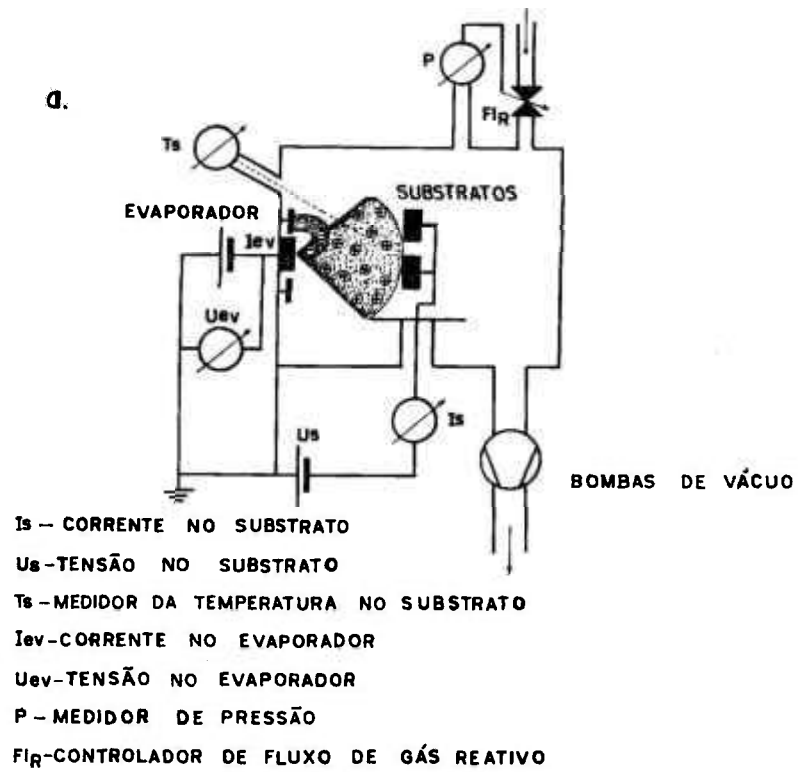


Figura 2.4 - Componentes básicos do processo PVD de deposição iônica por arco-catódico e evaporador em detalhe.

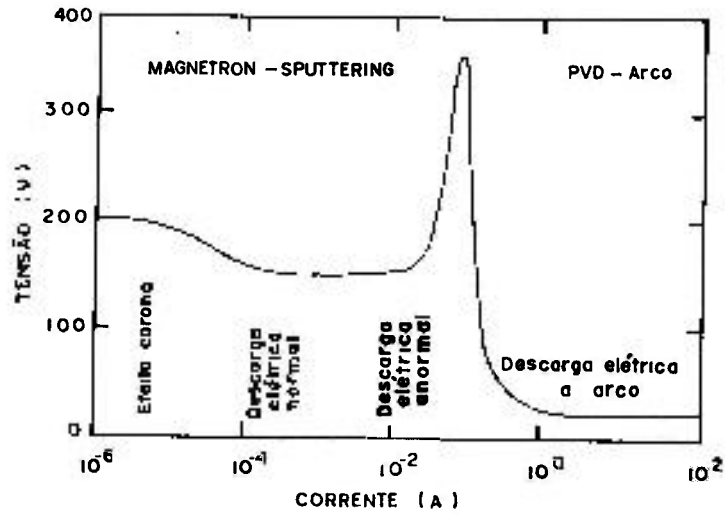


Figura 2.5 - Características U X I para o arco-catódico e outras descargas em vácuo.

Tabela 2.3 - Características Físicas de Arco Catódico para Diferentes Metais Evaporados em Vácuo. Dados na Emissão do Catodo⁽⁶⁾.

Material do catodo (target)	I arco (A)	U arco (V)	Me ^{z+} (z) (íon metálico com carga z)	E (eV)
Fe	100	19	+ 1,5	106
Cr	100	19,5	+ 2,0	79
Ti	100	20	+ 1,8	76
Cu	100	22	+ 1,7	82
Mo	170	28	+ 2,9	152

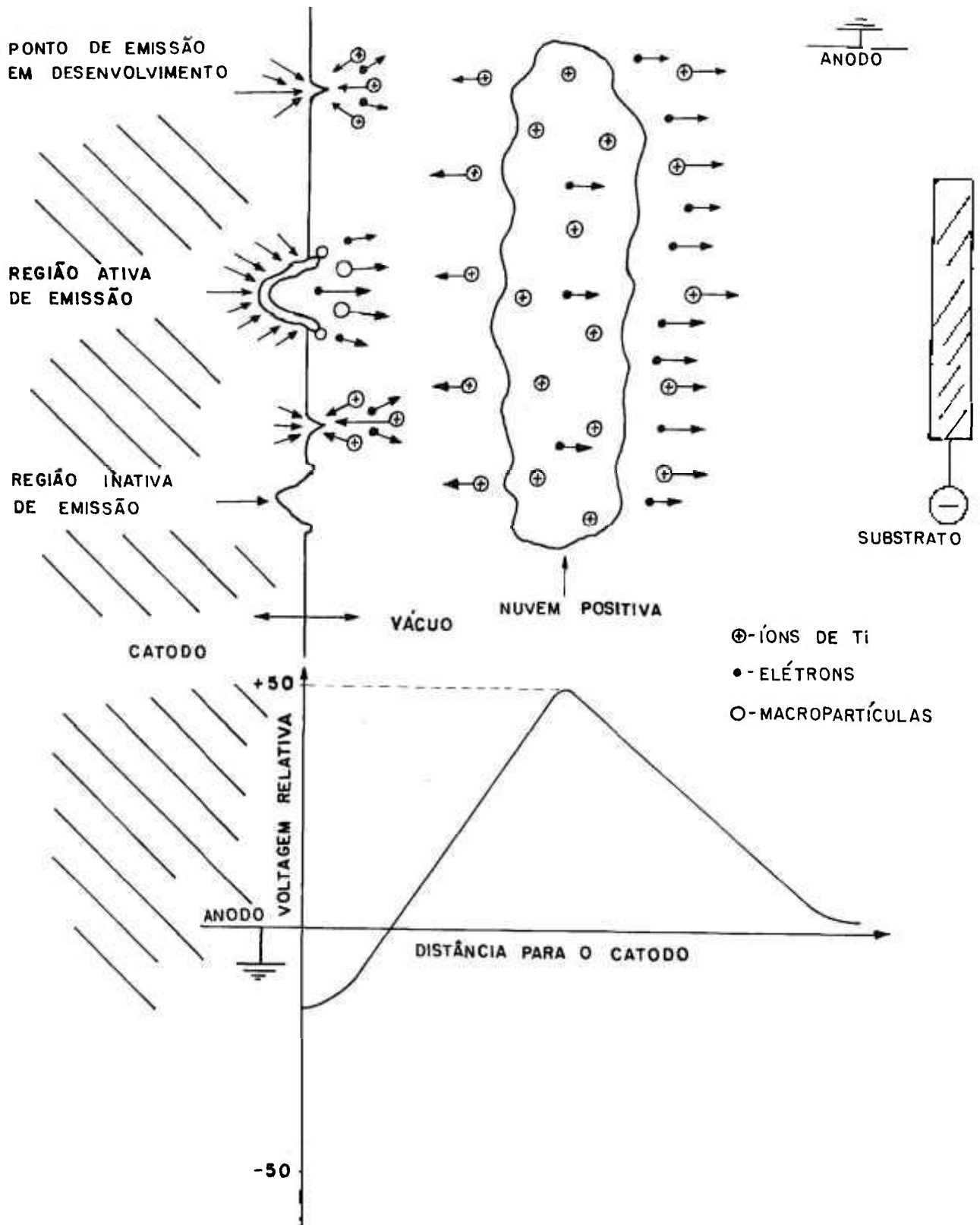


Figura 2.6 - Representação do arco-catodico e curva tensão x distância do catodo (target) da nuvem iônica (plasma) formada à sua frente⁽⁶⁾. Modelo quasiestacionário.

Pela ação de um ou vários pontos ativos de arco na superfície do catodo tem-se a emissão de material do catodo por três fluxos de massa:

- 1• Elétrons.
- 2• Vapor metálico, na forma de átomos neutros e íons, que contribuem positivamente para o crescimento do filme fino.
- 3• Gotículas fundidas de material do catodo, que contribuem negativamente para o filme fino.

A perda de massa por parte do catodo na forma de vapor metálico é pequena em comparação com a produção de íons e gotículas. O fluxo de íons é preferencialmente direcionado perpendicular à superfície do catodo⁽²⁷⁾ e os elétrons se movem geralmente em direção ao anodo. Isto é possível em função das altas energias cinéticas que os íons possuem, que são relativamente mais altas do que se pode esperar para arcos com tensão entre 10 e 30 V ⁽⁵⁾.

A corrente eletrônica passa através da nuvem iônica positiva em direção ao anodo. A nuvem iônica positiva se forma na ordem de alguns microns de distância da superfície do catodo. É formada pela colisão entre átomos metálicos e elétrons, após os elétrons terem ganho energia suficiente pela aceleração em direção ao anodo. Uma vez estabelecida a nuvem, esta atua como um anodo virtual para o processo. Assim que novos íons são formados na superfície do catodo, outros podem ser criados na nuvem pelas colisões já mencionadas.

Tabela 2.4 - Condições Físicas na Região do Arco Catódico Aleatório ⁽⁵⁾.

Densidade de Corrente	$10^6 - 10^8 \text{ A/cm}^2$ ⁽¹⁰⁾
Densidade de Potência	$10^7 - 10^9 \text{ W/cm}^2$ ⁽¹⁰⁾
Campo Elétrico	$10^4 - 10^5 \text{ V/cm}$ ⁽⁸⁾
Temperatura	$4 - 10 \times 10^3 \text{ K}$ ⁽¹⁰⁾
Pressão	1 - 100 atm ⁽⁶⁾

A Figura 2.7 esquematiza o balanço de cargas elétricas envolvidas no processo de deposição iônica (ion plating) por arco catódico, onde, os elétrons que deixam o catodo, acelerados em direção ao anodo, correspondem a aproximadamente de 107 a 110% da corrente aplicada no catodo (corrente de evaporação - lev). A parcela de íons metálicos positivos que são emitidos do catodo corresponde a um deficit no balanço total de cargas, uma vez que são cargas elétricas que se perdem em relação ao arco elétrico que está aberto entre catodo e anodo. Este deficit será coberto, em

parte, na própria superfície do catodo pela corrente elétrica que flui ($> 100\%$), e, em parte, pelo fluxo de íons metálicos positivos que retornam ao catodo vindos da nuvem iônica positiva que se forma a sua frente. Deste balanço sobram de 7 a 10% aproximadamente de cargas elétricas que, na forma de íons, são aceleradas a partir da nuvem iônica em direção o substrato.

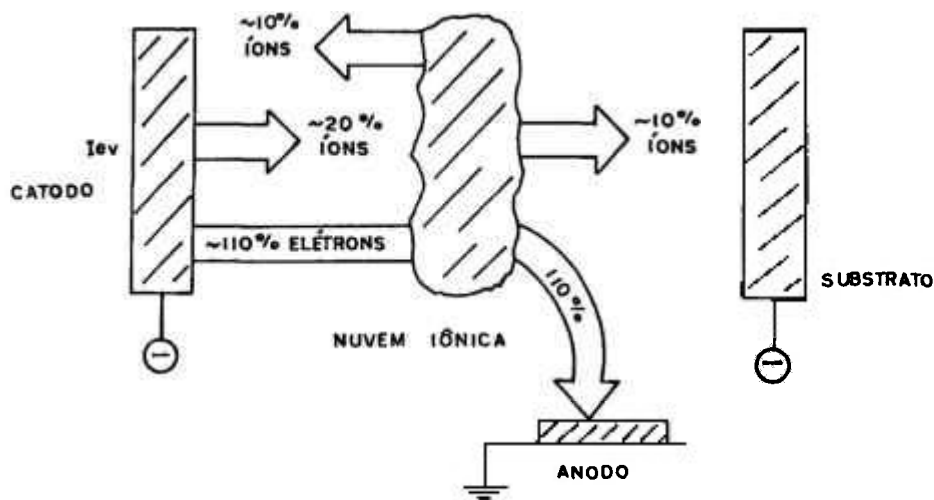


Figura 2.7 - Balanço de cargas elétricas na emissão dos pontos ativos de arco catódico (emissões de elétrons secundários estão desprezadas) ^(5,9).

Aqui somente foi considerado o arco em vácuo sem a presença de gases reativos como o nitrogênio. A faixa de carga iônica de 7 a 10% da corrente de evaporação no catodo é válida para muitos metais. Mesmo materiais como o carbono, que tem propriedades de semicondutores, tem na evaporação por arco catódico emissão iônica dentro desta faixa ⁽²⁰⁾. *Daalder* ⁽²⁰⁾ constatou que esta fração de íons liberados independe do espaçamento entre catodo e anodo, das dimensões do catodo e anodo, e da câmara de vácuo.

Na evaporação de metais por processo PVD - arco catódico tem-se uma fração neutra eletricamente composta pelos átomos neutros e gotículas emitidas no catodo (n_n), e uma fração carregada eletricamente composta pelos íons metálicos e elétrons (n_i).

A relação entre a fração carregada n_i e todas as emissões envolvidas no processo define-se como grau de ionização α , que depende do material a ser evaporado e afeta o balanço de cargas nas emissões do catodo.

$$\alpha = n_i / (n_i + n_n)$$

Para se determinar o grau de ionização de partículas carregadas eletricamente com um número de carga específico, tem-se:

$$\alpha_j = n_j / (\sum n_i + n_n)$$

Os dados da Tabela 2.5 ilustram a relação entre ponto de fusão e grau de ionização para diferentes metais evaporados por processo PVD - arco catódico.

Tabela 2.5 - Grau de Ionização na evaporação por PVD - arco catódico para diferentes metais ⁽⁹⁾.

Metal	Ponto de Fusão (°C)	Grau de Ionização (%)
Cd	321	12 - 15
Zn	420	15 - 25
Al	661	50 - 60
Ag	962	50 - 60
Cu	1084	60 - 70
Ni	1453	60 - 70
Ti	1668	80 - 100
Zr	1852	70
Cr	1857	100
Mo	2617	85 - 100
Ta	2996	80
W	3683	80 - 100

2.2. TRANSPORTE DA FASE EVAPORADA PARA O SUBSTRATO NO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO IÔNICA - PVD POR ARCO-CATÓDICO

O crescimento e propriedades dos filmes finos têm dependência direta da etapa de transporte do material evaporado até os substratos. As interações no plasma entre as partículas nele presentes influenciam as propriedades dos filmes finos produzidos. Como exemplo, pode-se citar os diferentes valores de dureza

encontrados para filmes finos do mesmo material, produzidos com mesma composição química mas a partir de processos diferentes, ou mesmo, com parâmetros diversos em um dado processo.

2.2.1. Interação entre os Íons de Titânio e o Gás Reativo de Trabalho - N_2

A maior parcela de material, que contribui positivamente para o crescimento do filme fino com propriedades desejadas, é composta pelos íons positivos do material evaporado. As gotículas não têm efeitos positivos no filme fino e serão discutidas separadamente.

Os átomos neutros e íons de Ti emitidos no catodo alcançam o plasma com altas energias de ionização, no caso dos íons, e cinética no caso dos átomos neutros. Os átomos neutros ainda têm a chance de se ionizarem pelas colisões com outros átomos, íons ou elétrons; ou somente se condensarem no substrato. Somente as partículas eletricamente carregadas sofrem ação do potencial elétrico aplicado nos substratos (ver Figura 2.4).

Para metais com baixo ponto de fusão, como Pb, Cd e Zr, tem-se íons predominantemente com uma carga (Me^+). Para metais refratários, como Ta e Mo, o número de cargas nos íons pode ser na média maior que um (Me^{z+} , $z \geq 1$)⁽²⁰⁾. O titânio tem em média uma carga de 1,8 na emissão (ver Tabela 2.3).

Os íons de titânio constituem a maior fração reativa do plasma capaz de se combinar com moléculas de nitrogênio presentes e formam o filme fino de TiN (nitreto de titânio). Nesta interação entre íons de Ti e moléculas de N_2 tem-se principalmente a neutralização dos íons de Ti e a ionização das moléculas de N_2 . *Clark Bergman*⁽¹²⁾ e *Martin*⁽¹³⁾ pesquisaram, por meio de Espectroscopia Óptica de Emissão, os estados de plasma de titânio, produzidos por arco-catódico sob influência do gás reativo N_2 , constantemente introduzido e retirado por bombas de vácuo, da câmara de vácuo. Em diferentes intensidades foram verificadas emissões de Ti, Ti^+ , Ti^{2+} , N_2 e N_2^+ . Não foram medidas emissões de Ti^{3+} , N, N^+ , TiN e TiN^+ .

Lunev⁽²¹⁾ verificou com análise de espectrometria de massa que dos íons de titânio presentes no plasma, as frações para os diferentes estados de ionização eram:

$$\begin{aligned} Ti^{3+} &\rightarrow 6\% \\ Ti^{2+} &\rightarrow 67\% \\ Ti^+ &\rightarrow 27\% \end{aligned}$$

o que dá uma carga média z de:

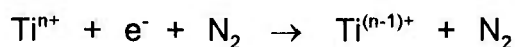
$$z = (3 \times 6 + 2 \times 67 + 27) / 100 = 1,79 \quad (\text{sem presença de } N_2)$$

O campo elétrico, criado nas proximidades dos substratos pela fonte de tensão negativa, controla a quantidade de carga (íons) que alcança os substratos. Assim, a deposição do filme fino se manifesta também pela corrente elétrica e iônica que flui nos substratos, designada por I_s . *Bergman* ⁽¹²⁾, em seus estudos, conclui que, apesar da expectativa de íons de Ti serem neutralizados por colisões com moléculas de N_2 , mais de 80% de vapor de Ti que alcança os substratos está ionizado. Medições de emissões espectrais indicaram que íons Ti^{2+} e Ti^{3+} reduziram suas cargas com elétrons em colisões com N_2 , e que íons Ti^+ estavam presentes em abundância nas proximidades dos substratos em pressões de N_2 superiores à 4Pa (30 mtorr). *Bergman* ⁽¹²⁾ concluiu que o campo elétrico nos substratos influencia decisivamente na chegada dos íons de titânio. Verificou também um acentuado aumento na corrente nos substratos (I_s) na faixa de tensão negativa (U_s), aplicada aos substratos, de 0 a 100 Volts (V_B). Isto porque a tensão negativa separa do plasma uma maior fração de íons positivos. O valor de 80% de vapor de Ti ionizado foi obtido a partir de medições de espessura de filmes finos produzidos com substratos em condições de repelir íons positivos, ou seja, 20% da espessura dos filmes de TiN são produzidos pela parcela neutra de plasma formado na evaporação.

Bergman ⁽¹²⁾ verificou também uma diminuição na corrente do substrato (I_s) para evaporação na presença de N_2 ($PN_2 = 0,45Pa$), que foi atribuída à redução na emissão de íons no catodo. Esta redução na emissão de íons no catodo é mais acentuada quando se trabalha com gases reativos que conttenham carbono em sua composição química, como CH_4 , C_2H_2 que contaminam a superfície do catodo por onde passa o arco elétrico. No caso de utilização destes gases, tem-se que determinar uma faixa restrita de fluxo e pressão dos gases reativos ⁽²²⁾. Os compostos, com carbono na superfície do catodo o tornam menos condutivo eletricamente. Como já mencionado, o titânio evaporado que alcança o plasma está num estado altamente ionizado e as reações de maior interesse são aquelas onde ocorre a neutralização dos íon de Ti e a ionização das moléculas de nitrogênio.

Recombinações diretas de elétrons com íons de Ti são muito improváveis, devido a necessidade em conservarem energia e momento. Ionização de N_2 por impacto de elétrons não é provável porque poucos elétrons no plasma possuem a mínima energia de excitação de 15,58 eV para o N_2 ⁽¹²⁾.

A recombinação de elétrons é mais provável na presença de uma terceira partícula. A secção de recombinação dos elétrons é maior para elétrons com baixa energia. Em seus estudos, *Bergman* ⁽¹²⁾ concluiu que a recombinação de elétrons mais significativa para a neutralização de íons de Ti seguia a reação:



e que a probabilidade de ocorrer esta reação aumenta com o aumento da pressão parcial de N_2 .

Em comparação ao trabalho de *Bergman* ⁽¹²⁾, *Martin* ⁽¹³⁾ estudou a relação entre as intensidades de emissão de titânio e a pressão parcial de nitrogênio em uma

faixa menor de pressão de 5×10^{-4} ($3,75 \times 10^{-6}$ torr) a 5×10^{-1} Pa ($3,75 \times 10^{-3}$ torr) (Figura 2.8).

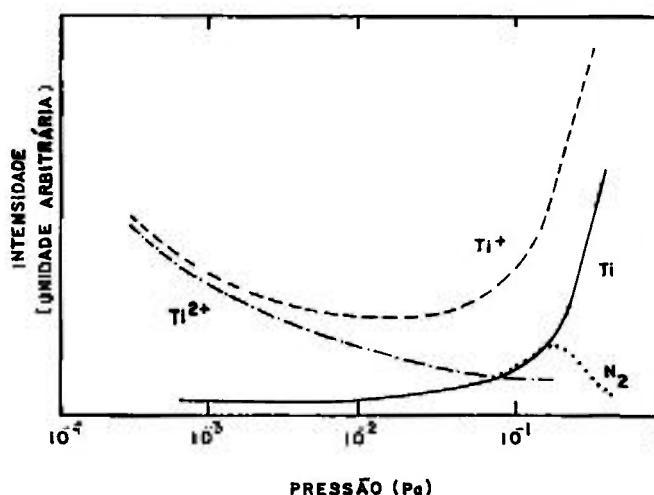


Figura 2.8 - Intensidade das emissões em função da pressão parcial de nitrogênio.

Das curvas da Figura 2.8, nota-se uma rápida diminuição na intensidade de emissões de Ti^{2+} com pressão de N_2 até 0,1 Pa e aumento na intensidade de emissões de Ti e Ti^+ . *Martin* ⁽¹³⁾ explica estas manifestações como resultado de um processo de troca de cargas do tipo $Ti^{n+} + N_2 \rightarrow Ti^{(n-1)+} + N_2^+$.

2.2.2. Energia das Partículas Emitidas e Presentes no Plasma de Ti e N_2

Martin ⁽²⁵⁾ estudou a variação dos íons de Ti no feixe de plasma evaporado por arco-catódico em função da pressão parcial de N_2 . Com o aumento da pressão parcial de N_2 foi constatado que ocorre uma diminuição da energia dos íons. Esta diminuição é mais acentuada para íons de Ti^{2+} . As curvas da Figura 2.9 mostram as distribuições de energia de Ti^{2+} e Ti^+ em relação a pressão parcial de N_2 .

Para uma pressão parcial de N_2 igual a 2×10^{-3} Pa tem-se o pico máximo de intensidade para Ti^{2+} em aproximadamente 67 eV/z, enquanto que para Ti^+ em aproximadamente 80 eV/z, embora a intensidade de Ti^+ seja aproximadamente a metade. Para pressões maiores ($P_{N_2} = 0,1$ Pa), o pico de máxima intensidade dos íons Ti^{2+} cai para aproximadamente 40 eV/z. Ao mesmo tempo diminui a largura das distribuições de energia de 60 eV/z em 2×10^{-3} Pa e para 20 eV/z em 0,1 Pa.

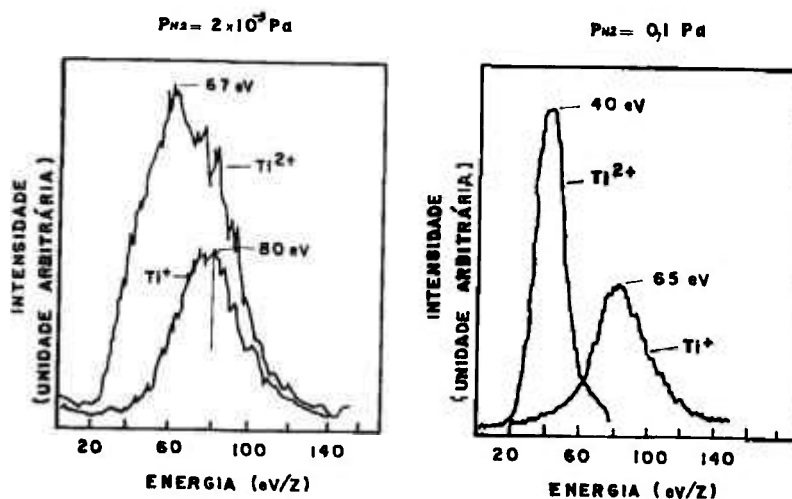


Figura 2.9 - Distribuição de energia dos íons de Ti^{2+} e Ti^+ por carga z , para as pressões de $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($1,5 \times 10^{-5} \text{ torr}$) e $0,1 \text{ Pa}$ ($7,5 \times 10^{-4} \text{ torr}$)⁽¹³⁾.

A relação entre as quantidades de íons Ti^{2+} e Ti^+ é de 2,5 a 3,0 nas proximidades da superfície do catodo⁽⁹⁾. Os dados obtidos por *Martin*⁽¹³⁾ estão em acordo com os de *Lunev*⁽²¹⁾, que obteve, em vácuo, os valores Ti^{2+} de 59 eV/z e 65 eV/z para Ti^+ .

Podem ocorrer choques entre íons e vapor de titânio neutro, que resultariam em redução de carga elétrica dos íons, sem perderem energia. Com isto, resulta que, com decrescente carga elétrica, ocorre uma maior energia por carga elétrica. *Bergman*⁽¹²⁾, em seus cálculos, obteve energias médias para diferentes materiais (ver Tabela 2.3), sendo para Ti com $z = +1,8$ o valor médio de 76 eV por íon na emissão na superfície do catodo.

2.2.3. Atração do Plasma ao Substrato

A Figura 2.4a ilustra o esquema básico da evaporação e deposição de filmes finos metálicos pelo processo PVD-arco catódico, onde, o substrato está carregado negativamente (~ -100 a -1000 V), o que o torna sujeito a um constante bombardeamento iônico durante a fase de deposição.

Dos processos tipo PVD, até o presente em uso, o por arco-catódico é o que oferece maior transferência de energia dos íons (plasma) aos substratos. Esse processo, além de apresentar altos graus de ionização em função do tipo de material a ser evaporado (acima de 90% para metais refratários ⁽⁶⁾) tem a vantagem de permitir aplicar tensões nos substratos relativamente altas, fazendo com que, íons positivos, sejam acelerados na fase de transporte do material evaporado ao substrato, dando assim um acréscimo de energia cinética aos íons.

Este constante bombardeamento é muito importante nos primeiros instantes da deposição, uma vez que criam defeitos puntiformes no reticulado cristalino dos substratos, melhorando, com isso, a aderência do filme fino. A possibilidade de se variar, numa grande faixa, a tensão aplicada aos substratos permite também aquecer e controlar a temperatura dos substratos durante a deposição.

Bergman ⁽⁶⁾, em seus estudos relativos às interações entre íon de Ti e N₂, concluiu que, mais de 80% do titânio evaporado ainda chegava na forma de íon sem ter se combinado com N₂. Como no processo de deposição por PVD-arco catódico tem-se duas etapas distintas de evaporação, isto é, uma na ausência e outra na presença de N₂, *Bergman* ⁽⁶⁾ verificou a influência do N₂ na corrente do substrato (I_s). São discutidas no item 3.2 as várias etapas do processo de deposição iônica por arco-catódico contudo, observa-se que o aquecimento dos substratos é feito por bombardeamento com íons Ti em vácuo sem a presença de nitrogênio.

A Figura 2.10 ilustra os resultados encontrados por *Bergman* ⁽⁶⁾ e acrescenta a influência do tamanho (área) dos substratos com relação a corrente do substrato (I_s). Quanto maior a área do substrato maior a possibilidade de se captar íons positivos sob influência da tensão aplicada nos substratos (U_s).

Ao aumento de 30% na corrente do substrato (I_s), entre -100 e -1000 V, observado nas curvas da Figura 2.10, *Bergman* ⁽⁶⁾ atribuiu uma provável emissão de elétrons secundários na superfície dos substratos. Isto indica também uma maior transferência de energia dos íons mais acelerados em tensões crescentes, para os substratos. Das curvas mostradas na Figura 2.10, pode-se também observar o aumento da corrente do substrato (I_s) com o aumento na área dos substratos e a queda na corrente do substrato (I_s) quando N₂ é introduzido à uma pressão parcial igual a 0,45Pa em função de menor emissão de íons de titânio no catodo.

A tensão elétrica aplicada nos substratos cria um campo elétrico, que é intenso onde existirem pontas, que atrai os íons positivos ao substrato. Como já mencionado, isso permite que se aqueça e que se mantenha temperaturas adequadas nos substratos. Com o bombardeamento dos substratos com íons pesados, como o titânio, sob altas tensões (U_B ~ -1000 V) e na ausência de N₂, cria-se um efeito "sputtering" na superfície dos substratos com a remoção de átomos que estejam com ligações fracas ou que constituam impurezas à uma forte ligação entre filme fino e substrato. São criados defeitos puntiformes no reticulado cristalino do substrato, comumente aços rápidos, com relativas baixas tensões (U_B ~ -1000 V), mas com íons pesados como o Ti. Esses defeitos precisariam de tensões bem maiores (U_B ~ -5000V)

caso o bombardeamento fosse feito com gás argônio que é leve. Tais defeitos beneficiam a difusão e a aderência dos filmes finos.

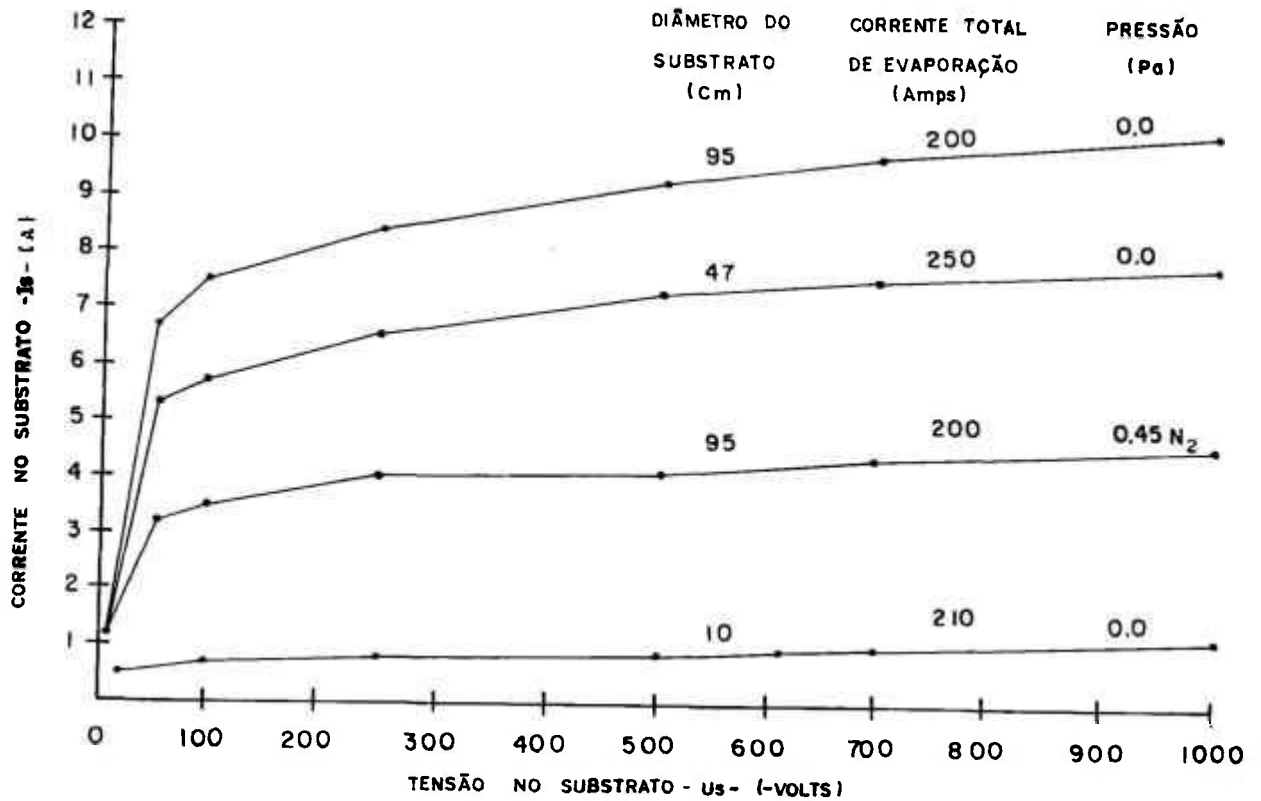


Figura 2.10 - $I_s(A) \times U_B(V)$ ⁽⁶⁾. Substratos são cilindros com comprimentos maiores que a fonte de Ti e a distância entre evaporadores e substratos, sendo 75 cm a distância entre evaporadores (catodo) e o eixo dos cilindros.

2.2.4. Trocas de Cargas e Energia no Substrato

O crescimento do filme fino não ocorre de maneira favorável sob condições extremas de bombardeamento iônico, como no caso de submeter o substrato a tensões da ordem de -1000 V, pois ocorreria o retorno de átomos do filme fino já depositado, para o plasma por efeito "sputtering". Ao colidirem com o substrato, nem todos os íons serão condensados ou adsorvidos. Uma parte dos íons deixará o substrato sob influência ou não do bombardeamento.

Bergman ⁽¹²⁾ procurou determinar a taxa de deposição por carga elétrica para o filme fino de nitreto de titânio (TiN). Pode-se calcular, aproximadamente, o número de partículas de titânio que, do total que atinge o substrato, contribuem para o crescimento do filme fino. A quantidade de íons de titânio que são incorporados ao filme fino em crescimento define-se como:

$$S = Z \cdot \eta$$

sendo Z a quantidade de íons com uma dada carga que alcançam o substrato e η o coeficiente de permanência do íon no substrato. Para partículas metálicas com baixa energia tem-se $\eta = 0,9 \pm 0,1$ ⁽²³⁾. Para crescimento de filmes finos sob influência de bombardeamento iônico altamente energético, η assume valores menores, pois os íons que alcançam os substratos podem não liberar toda sua energia para a superfície onde colidem e assim acumularem suficiente energia para se evaporarem, retornando ao plasma. Existe também a possibilidade de os íons possuírem tão grande energia (>5000eV) que penetram no reticulado cristalino, numa distância da ordem de décimos de microns ⁽²⁴⁾ sem que haja possibilidade de ocorrer crescimento de filme fino. Sob estas considerações *Bergman* ⁽¹²⁾ constatou que, por efeito "sputtering", ocorreria uma diminuição na taxa de deposição para tensões de substrato (U_s) superiores à -400V e que ocorreria um aumento na taxa de deposição por carga elétrica dos íons de Ti com o aumento na pressão parcial de nitrogênio (ver Tabela 2.6).

Tabela 2.6 - Carga média por íon de titânio que alcança o substrato a 225 mm de distância do catodo, $I_{ev} = 75A$, $U_s = 0$, $Z = 1,6 e$ ⁽¹²⁾.

Pressão de N ₂ (Pa)	Carga Z (e)
0	1,91 ± 0,21
0,1	1,79 ± 0,22
0,5	1,70 ± 0,21
1,5	1,60 ± 0,20
3,0	1,47 ± 0,18

Os valores calculados por *Bergman* ⁽¹²⁾ e listados na Tabela 2.6 são forte evidência de que a recombinação ou redução de carga dos íons de Ti ocorra sob a presença de uma terceira partícula, no caso N₂, como proposto por *Bergman* (ver item 2.2.1).

Bergman ⁽¹²⁾ procurou formular a energia média dos íons de Ti que alcançam o substrato, considerando a pressão parcial de N₂, a carga média dos íons que alcançam os substratos e a tensão aplicada nos substratos (U_s).

Sendo λ o livre caminho médio entre colisões elásticas de átomos de titânio com moléculas de N₂ e N a distância entre catodo e substrato expressa em número de vezes maior que λ , *Bergman* ⁽¹²⁾ formulou a energia média (E) com a qual cada íon de Ti alcança o substrato. Verificou que, para a faixa de pressão parcial de N₂ utilizada no processo PVD - arco-catódico, tem-se $N \cdot \lambda > 20$, o que lhe permitiu fazer simplificações. Constatou que, na ausência de fortíssimas descargas gasosas, a relação entre íons de N₂ e íons de Ti permanecia pequena durante a fase de transporte até o substrato. Os íons de Ti retinham a maior parte da sua carga elétrica ao ultrapassarem a atmosfera gasosa de N₂. A carga média que os íons de Ti carregam, ao atingirem o substrato, é de aproximadamente $Z = 1,6 e^-$ após percorrerem uma distância equivalente a 100 vezes o livre caminho médio λ . A fração de Ti ionizada durante a condensação no substrato para formar o filme de TiN era de 84%. Sob estas considerações chegou à seguinte fórmula:

$$\text{energia (eV)} \rightarrow E = 1,6 (10 + |U_s|) [\text{eV}] , [U_s] [\text{V}] , [E] [\text{eV}]$$

A fórmula de E independe da fonte de evaporação (catodo), é válida para deposição com titânio em atmosfera de N₂ em vácuo. E é o valor de energia média dos íons que estão se depositando na superfície do substrato.

2.3. GOTÍCULAS DE Ti - EMISSÃO E MORFOLOGIA

Da superfície dos catodos são emitidos elétrons, íons, átomos neutros e macropartículas na forma de gotas. Tais macropartículas são designadas por gotículas e constituem material da superfície do catodo praticamente não carregado eletricamente, têm dimensões muito grandes quando comparadas com os íons metálicos evaporados e, podem alcançar a dimensão da ordem de dezenas de microns dependendo do material do catodo que se está evaporando.

A forma de gota pode ser observada quando as gotículas estão incorporadas no filme fino. Sua origem ainda não está conclusivamente conhecida. *Daalder* ⁽¹²⁾ atribuiu sua origem à formação das crateras ativas de arco onde ocorrem temperaturas extremas devido as altas densidades de corrente e potência nestes pequenos pontos de emissão. *Hantzsche* ^(25,26,27) e *Jüttner* ^(28,29) atribuem a formação das crateras ao fluxo de íons que incidem no catodo quando retornam da nuvem iônica que se forma à sua frente, tal fluxo de íons exerceria grande pressão na superfície em fusão, como resultado teria-se a formação das gotículas na periferia das crateras.

Daalder⁽¹⁰⁾ observou por microscopia eletrônica de varredura uma cratera na qual um arco tenha sido estabelecido uma única vez, onde pode-se visualizar as gotículas não emitidas na periferia da cratera. Devido ao seu caráter de movimento aleatório, o arco pode, mesmo que com movimento controlado, voltar a ser estabelecido em uma cratera não ativa modificando sua aparência, sem, no entanto, alterar suas características de emissão.

As gotículas são emitidas da periferia das crateras de emissão, preferencialmente na faixa angular de 10° a 30° ⁽¹⁰⁾. A emissão de "droplets" é geralmente maior em tamanho e quantidade para metais com baixo ponto de fusão e para crescentes temperaturas no ponto de arco⁽¹⁴⁾. Com o aumento da velocidade do arco e contaminação da superfície do catodo de Ti com N_2 pode-se reduzir a emissão das "droplets" em tamanho e quantidade^(5,10). A velocidade do arco pode ser controlada utilizando-se fortíssimos ímãs, onde um movimento na parte traseira dos catodos direcionariam o arco. A velocidade do arco determina o seu tempo de existência e permanência numa dada cratera, o que nos leva a pensar que o tamanho da cratera (ou poça de fusão) é indiretamente proporcional a velocidade com a qual o arco percorre a superfície do catodo. A contaminação do catodo de Ti com N_2 indica a formação de nitreto de titânio de cor amarelo-ouro nas regiões por onde o arco passou na superfície do catodo. O TiN tem ponto de fusão de 2950°C , enquanto o Ti de 1660°C ⁽³¹⁾ o que torna o TiN menos susceptível a emitir "droplets".

A relação entre íons metálicos e vapor metálico é da ordem de 10% para materiais com baixo ponto de fusão e de 90% a 100% para metais refratários. Isto sugere que a parte neutra evaporada para os metais de baixo ponto de fusão sejam gotículas⁽⁶⁾. Isto é evidente ao se evaporar alumínio pelo processo PVD - arco-catódico, onde o tamanho e quantidade de gotículas são maiores se comparados com evaporação de Ti⁽⁹⁾. Podemos também analisar os dados da Tabela 2.5 que mostram os graus de ionização para diversos metais inclusive o Al e Ti.

A velocidade com que as gotículas são emitidas dependem da temperatura de fusão do material do catodo e se situam em, aproximadamente, 100 m/s, para materiais de baixo ponto de fusão, e 250 m/s, para materiais com alto ponto de fusão⁽⁹⁾. *Daalder*⁽¹⁰⁾ já atribui velocidades bem superiores que podem atingir até 800 m/s. Ele observou por análise de intensidade da luz, emitida durante o voo do catodo ao substrato, que as gotículas se resfriavam em função da distância do catodo ao substrato.

Há controvérsias entre autores, talvez devido ao fato de não utilizarem catodos de tamanhos iguais e correntes de evaporação pelo menos próximas. Não se pode comparar os vários resultados encontrados nas diversas literaturas.

Considera-se as gotículas como uma falta de homogeneidade na estrutura do filme fino, pois constituem-se de, praticamente, material puro do catodo⁽⁶⁾. Têm estrutura cristalina e propriedades diferentes do filme fino depositado.

A emissão de gotículas se manifesta menos intensa para:

- menor tempo de duração do arco catódico ou poça de fusão.
- menor corrente de evaporação e densidade de corrente aplicadas no catodo.
- maior velocidade do arco na superfície do catodo, obtida pela técnica de arco controlado por ímãs.
- catodos de materiais de alto ponto de fusão com baixa condutividade térmica.
- refrigeração eficiente do catodo (ver Figura 2.4).
- utilização de gases reativos, exemplo N_2 , que reagem na superfície do catodo formando compostos de maior ponto de fusão, exemplo TiN,

É muito pouco provável que as gotículas combinam-se por completo durante o vôo até os substratos, mesmo que estejam em temperaturas próximas à fusão, pois, apesar de um alto gradiente de temperatura, o tempo de exposição à colisão com moléculas de N_2 é muito pequeno para permitir que a tão baixas pressões de trabalho possam ocorrer processos de difusão que permitam a nitretação por completo da grande massa das gotículas ⁽³⁰⁾. Uma vez que as gotículas não têm a mesma estrutura do reticulado cristalino do TiN (C.F.C.) e não apresentam as mesmas características físicas, constituem-se em uma irregularidade no filme fino.

2.4. MODELOS DE MICROESTRUTURA PARA FILMES FINOS

A diferenciação entre um filme fino e um filme espesso não é alcançada pela fixação de uma dada espessura. O termo filme fino é assim aplicado para espessuras, onde tem-se diferenças nas propriedades entre o material compacto em pequeno volume com o material em grande volume. Isto tem duas razões ⁽³⁾:

1. O aumento da relação de superfície/volume com a diminuição da espessura, que tem como conseqüência, por exemplo, interferência óptica, aumento da resistividade elétrica específica, etc..
2. A dependência da microestrutura com o processo e parâmetros de fabricação da camada, que tem como conseqüência, por exemplo, o aumento na resistência a corrosão, aumento na dureza etc..

Desta forma pode-se ter camadas de mais de 100 μm de espessura de silício amorfo através de processo CVD de plasma ativado que ainda são considerados filmes finos.

Os primeiros modelos de microestrutura de filmes finos foram propostos em função da aplicação de filmes finos na microeletrônica.

Até então não se tinham os processos de deposição-iônica, onde ocorre constante bombardeamento do substrato e filme fino em formação.

Movchan e Demchishin ⁽³²⁾ observaram a existência de três zonas de estruturas diferentes em função da temperatura do substrato e de fusão do filme fino a ser depositado (ver Figura 2.11a).

Thornton ⁽³³⁾ introduziu ao Modelo de *Movchan e Demchishin* a variável pressão de argônio em processo sputtering de evaporação-deposição e constatou a existência de uma quarta zona entre as zonas 1 e 2, a qual denominou zona T. (ver Figura 2.11b). Em seu trabalho *Thornton* enfatizou que as estruturas com grãos colunares são uma consequência da característica de formação dos filmes finos onde este é formado a partir do fluxo de íons e átomos que alcançam o substrato por um número limitado de direções.

Movchan e Demchishin ⁽³²⁾ observaram a existência das três zonas de microestrutura em filmes espessos (espessura de 0,3 a 2 mm), de materiais evaporados (Ti, Ni, W, ZrO, Al₂O₃). Concluíram que, na zona 1 ($T/T_m < 0,3$), a estrutura era colunar com contornos e entre estes contornos existiam vazios. Na zona 2 ($0,3 < T/T_m < 0,5$), a estrutura era de grãos colunares, os quais apresentavam contornos de grão e aumento na largura destes contornos com o aumento de T/T_m , o que implica em aumento na energia de ativação na superfície que aumenta a difusão superficial. Na zona 3 ($T/T_m > 0,5$) encontraram estrutura com grãos equiaxiais, os quais aumentavam em tamanho com energias de ativação que facilitavam a difusão volumétrica.

Com o surgimento do processo Magnetron-Sputtering foi necessário adicionar ao modelo de *Movchan e Demchishin* a influência da pressão do gás argônio usado para remover átomos do alvo por efeito de bombardeamento. O argônio embora atuasse no alvo (material a ser evaporado) estava presente no plasma a ser depositado. *Thornton* ⁽³³⁾ considerou em seus estudos os efeitos de uma atmosfera gasosa, neste caso argônio, sem que houvesse bombardeamento iônico no substrato e no filme fino em formação. A zona T - transição - não foi observada em camadas de metais ou ligas monofásicas.

Nos processos usuais de revestimentos com filmes finos produzidos em vácuo tem-se temperaturas baixas nos substratos em relação ao ponto de fusão dos filmes finos (ex: para TiN tem-se normalmente $T/T_m \cong 0,23$ para processos PVD). Durante a deposição não se deseja, normalmente, alterar as características metalúrgicas do substratos, uma vez que somente a superfície atingirá as propriedades tribológicas desejadas. O material base, do qual é feito o substrato, deve ter as mesmas propriedades, por exemplo dureza, para que estruturalmente o conjunto filme-fino-substrato mantenha as características tribológicas e mecânicas projetadas. Isto exposto, dar-se-á ênfase neste estudo as zonas 1 e 2 do modelo de *Thornton*.

Após o "magnetron-sputtering" surgiram processos para deposição de filmes finos com constante bombardeamento do filme ainda em formação, e processos onde não se utiliza o argônio, ou qualquer outro gás nobre, para se evaporar o alvo. Caso

do processo PVD-arco catódico, onde não é obrigatório o uso de um gás neutro de trabalho.

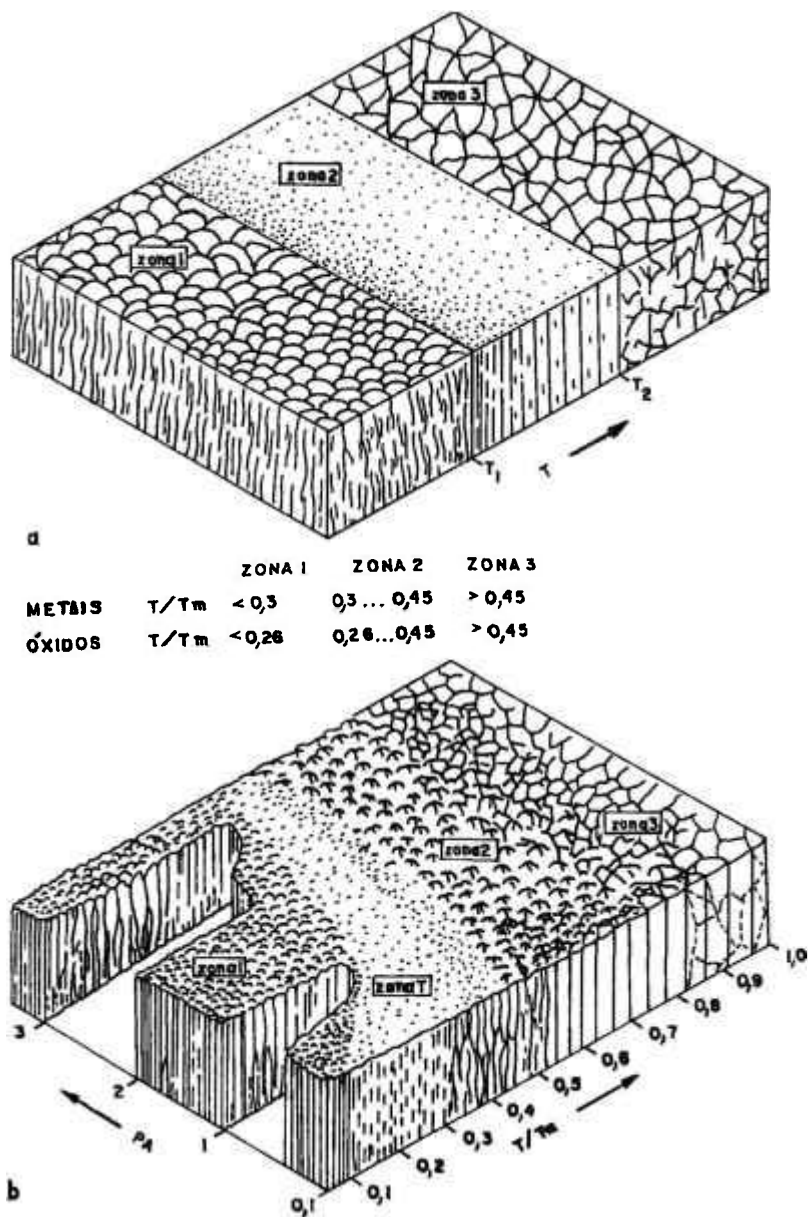


Figura 2.11 - Modelo de microestrutura para filmes finos. T é a temperatura de deposição e T_m a temperatura de fusão de filme fino que se deposita, ambas em grau Kelvin. Zona 1- colunar com vazios, zona 2 - colunar com contornos e zona 3 - grãos equiaxiais.

O eixo representando a pressão parcial de argônio no modelo de *Thornton* ficou sem valor. *Mathews* ⁽³⁴⁾ fez em 1985 uma revisão do modelo apresentado por *Thornton*, onde verificou que o bombardeamento iônico durante a deposição causa efeito tipo cascata nas colisões entre átomos nos filmes finos em crescimento. Os átomos ejetados ou deslocados de suas posições de equilíbrio na superfície do filme fino em formação ou substrato causam um tipo de interação contínua entre os átomos envolvidos no processo. Com isso aumentam a difusão e migração superficiais, isto resulta num preenchimento dos vazios existentes entre os grãos colunares na zona 1 (previstos nos modelos de *Movchan* e *Demchishin* e de *Thornton*) uma vez que a deposição ocorre como que depositando átomo a átomo na superfície. No final da deposição a espessura do filme com os vazios preenchidos confere à camada características mais densas.

Outro resultado de bombardeamento iônico, com gás ou íons metálicos, é a alta concentração de defeitos pontuais no substrato nos primeiros instantes do processo. Esses defeitos funcionam como núcleos de crescimento e tem como consequência direta a alta tensão intrínseca de compressão, além de darem ao filme fino melhor aderência ao substrato ⁽¹⁷⁾.

O diagrama de *Thornton* pode ainda ser usado, mas no lugar do eixo da pressão parcial de argônio deve-se introduzir o eixo de energia de bombardeamento por partícula que atinge o filme em crescimento (ver Figura 2.12). Este diagrama foi desenvolvido à partir de filmes finos produzidos em sistemas menos energéticos do que o arco-catódico, razão pela qual o eixo de energia por molécula no bombardeamento é plotado até 40 eV, indicando um refinamento na microestrutura dos filmes finos.

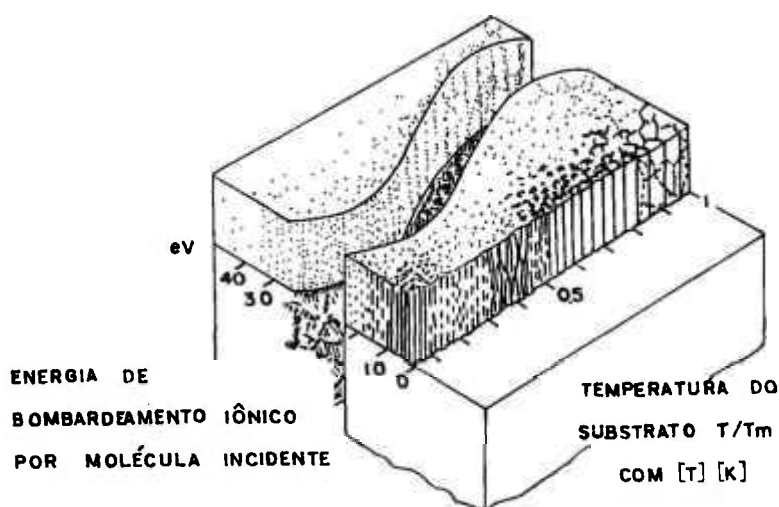


Figura 2.12 - Zonas estruturais em depósitos considerando bombardeamento iônico ⁽¹⁷⁾.

2.5. INTERFACES ENTRE FILMES FINOS E SUBSTRATOS

Os íons que alcançam o substrato são acelerados pelo potencial aplicado aos substratos. Em função de suas massas, de suas cargas, da pressão total de gás no interior da câmara e do potencial aplicado nos substratos, os íons têm maior ou menor capacidade de transferirem energia aos substratos que se aquecem com o bombardeamento iônico.

Esta energia trocada entre os íons e substrato é necessária para melhorar:

- a aderência entre filme e substrato,
- a reação entre gás reativo e íons metálicos depositados, e
- o controle, pela temperatura, da morfologia do filme fino em crescimento.

Quando átomos ou íons colidem com uma superfície sólida são refletidos numa fração de tempo, da ordem da frequência de vibração dos átomos do reticulado cristalino ($\sim 10^{-12}$ s)⁽³⁾, ou cedem energia suficiente ao reticulado cristalino e se tornam átomos ou íons soltos na superfície. A estes átomos ou íons soltos na superfície dá-se o nome de "adátomo"⁽³⁾. Os "adátomos" se difundem na superfície até que se desorbem ou se condensam como núcleo estável de crescimento para outros átomos (ver Figura 2.13). A mobilidade do "adátomo" na superfície é função de sua energia cinética, ao alcançar a superfície, da temperatura da superfície (substrato) e da interação entre superfície (substrato) e adátomo.

A densidade de núcleos estáveis de condensação é maior quanto maior for a interação entre substrato e adátomo⁽³⁾. Com a chegada de mais adátomos, os núcleos estáveis de condensação crescem para se tornarem ilhas de crescimento do filme fino em formação. As "ilhas" se coalescem formando um filme fino contínuo. A densidade de núcleos de condensação e o crescimento destes núcleos determinam a superfície de contato na zona de interface entre filme fino e substrato.

Com baixa densidade de núcleos estáveis de condensação tem-se baixa aderência do filme fino devido a pequena superfície de contato entre ambos.

A densidade de núcleos estáveis de condensação pode ser alterada pela atmosfera gasosa no interior da câmara de vácuo, onde ocorre o processo de evaporação-deposição, por impurezas presentes no substrato que o passive.

Mattox⁽³⁵⁾ diferenciou as interfaces entre filmes finos e substratos em cinco tipos (ver Figura 2.14).

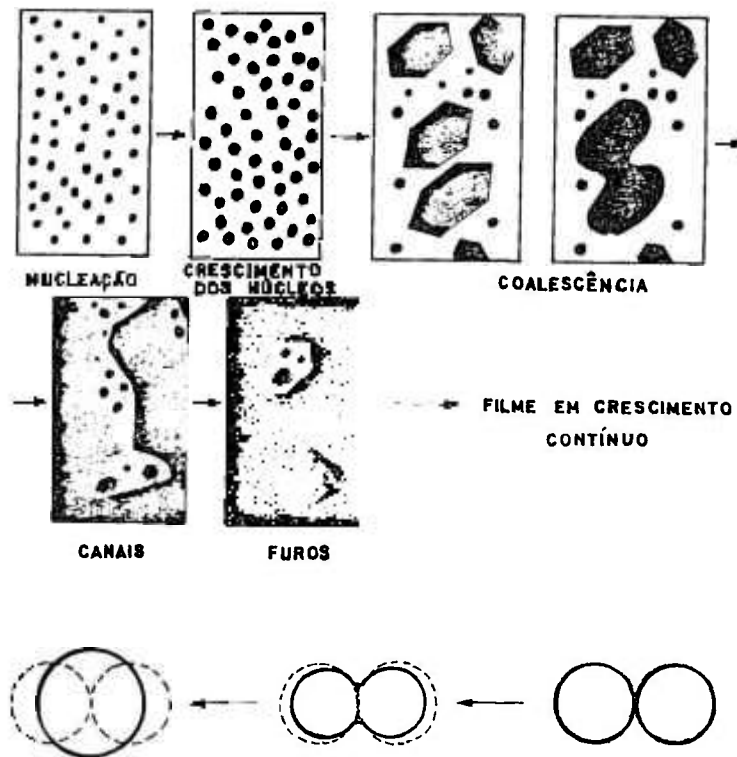


Figura 2.13 - Nucleação e crescimento de filme fino depositado.

2.5.1. Interface Mecânica

Considerando-se que os substratos são rugosos e têm poros o filme fino se prende nestes como uma âncora. Este é o tipo de interface para camadas espessas obtidas em eletrodeposição e "Plasma-Spray" (Figura 2.14a).

2.5.2. Interface Monocamada/Monocamada

A interface monocamada/monocamada ocorre quando se tem uma interface abrupta entre substrato e filme fino. Ela ocorre quando não se tem difusão ou reações químicas entre os materiais do filme e substrato, quando não há solubilidade, quando há contaminantes passivadores. É o tipo de interface que resulta em processos de deposição, onde pouca energia é carregada pelas partículas evaporadas, como no caso da evaporação por efeito Joule ⁽³⁾ (Figura 2.14b).

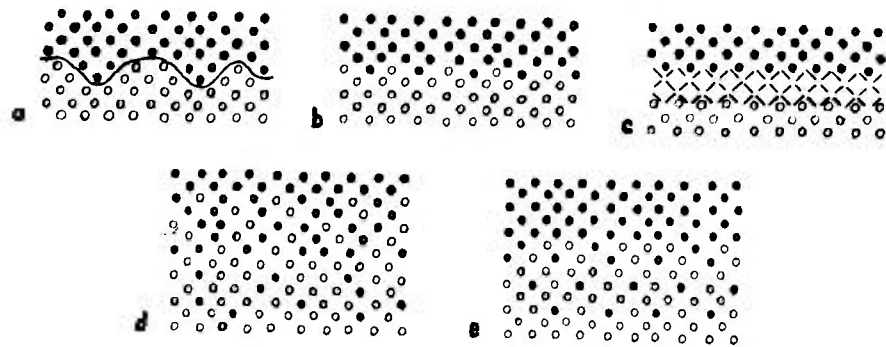


Figura 2.14 - Tipos de interface ⁽³⁵⁾: (a) mecânica; (b) monocamada/monocamada; (c) ligação química; (d) difusão; (e) pseudo-difusão.

2.5.3. Interface com Ligações Químicas

Este é o tipo de interface quando ocorrem reações químicas entre material do filme fino e superfície do substrato. É extremamente influenciada pela temperatura do substrato que, quanto maior, mais intensas são as reações. Pode ocorrer neste tipo de interface uma intercamada com espessura da ordem de algumas distâncias atômicas dos elementos em questão. Estas intercamadas podem ter ligações intermetálicas ou podem ser óxidos ⁽³⁾. As intercamadas de ligações intermetálicas são em geral frágeis. As intercamadas de óxidos funcionam como barreira térmica e são apropriadas quando se deposita metais em cerâmicas, ou vice-versa. esta interface é produzida em processos CVD (altas temperaturas de deposição ~ 1000°C) e plasma-spray (Figura 2.14c).

2.5.4. Interface com Difusão

Ocorre quando se tem solubilidade entre os materiais do filme fino e substrato. A temperatura é o principal fator a afetar este tipo de interface. Ela se forma por difusão volumétrica com contínua transição de composição química do filme fino à partir do substrato e tensões internas entre substrato e filme fino.

A interface com difusão existe sempre que, com aquecimento, os átomos possam substituir uns aos outros no reticulado cristalino e haja tempo de contato suficiente entre átomo depositado e substrato. No processo PVD-arco catódico de

deposição iônica encontra-se este tipo de interface com frequência. Nos processos de implantação de íons (íons com energias da ordem de KeV), CVD (substratos a $\sim 1000^{\circ}\text{C}$), plasma-spray em vácuo encontram-se também a interface com difusão, pois são processos que envolvem grande energia transferida aos substratos. Pode-se também encontrar este tipo de interface em filmes finos obtidos por processos de evaporação por efeito Joule e sputtering, desde que os substratos estejam a temperaturas suficientemente altas para promover a difusão (Figura 2.14d).

2.5.5. Interface com Pseudo-difusão

Esta interface ocorre quando o filme fino e o substrato não tem solubilidade entre si, mas há muita energia sendo transferida pelos átomos ou íons do material evaporado para o substrato. É o caso de bombardeamento iônico e implantação de íons. Os íons ou átomos penetram no reticulado cristalino deformando-o e ocupando posições substitucionais ou intersticiais e aí permanecem sem que haja difusão (Figura 2.14e).

Na fase de bombardeamento, com íons de Ti, no processo PVD-arco catódico pode se provocar a penetração desses íons no reticulado cristalino o substrato, criando assim defeitos pontuais e tensões internas que facilitam a difusão volumétrica do filme fino na fase de crescimento.

Na prática tem-se uma combinação entre os vários tipos de interface descritos. Esta combinação de interfaces é determinante para a aderência dos filmes finos nos substratos.

As interfaces que proporcionam a melhor aderência são aquelas que provocam tensões internas numa zona de grande volume, igualmente distribuídos, sem que ocorram zonas de grande ou baixa fragilidade. Estas tensões internas são causadas pelos diferentes coeficientes de dilatação térmica entre filme fino e substrato, pela diferença de parâmetros de rede entre substrato e filme fino e pela solubilidade entre os elementos em questão. Estas condições são positivamente alcançadas a interface com difusão pelo aquecimento do substrato antes, durante e depois da deposição.

A Figura 2.15 ilustra a energia das partículas, dos filmes finos, que alcançam os substratos, onde pode-se distinguir quais processos facilitam os diferentes tipos de interface ⁽³⁾.

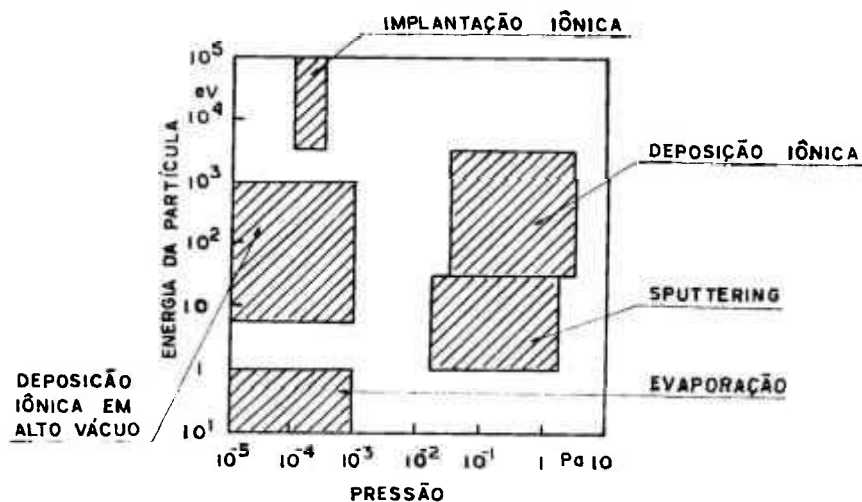


Figura 2.15 - Energia com a qual a camada será produzida em função da pressão de vácuo.

2.6. TENSÕES INTERNAS NOS FILMES FINOS

Todo o filme fino depositado se encontra em um estado de maior ou menor tensão interna, a qual tem duas origens:

- intrínseca ao filme fino
- térmica

As tensões de origem intrínseca ao filme fino resultam da desordem da estrutura cristalina dos filmes causada por átomos estranhos ao material do filme fino puro ou camadas de átomo que estejam com seu potencial diferente do seu potencial mínimo ou mesmo defeitos existentes no filme fino.

As tensões de origem térmica são provocados por diferentes coeficientes de dilatação térmica entre filme fino e substrato ^(1, 36).

Tais tensões são de tração ou compressão de acordo com os parâmetros de deposição utilizados na formação do filme fino. As tensões internas podem ser determinadas por dobramento dos substratos, por difração de raios-X, por ondas de ultra-som e outros métodos com aplicações mais específicas ⁽¹⁾.

A origem de tensões internas, seja intrínseca ou térmica, se alternam em intensidade. Em se depositando materiais de baixo ponto de fusão em substratos superaquecidos ($T/T_m > 0,5$ - Figuras 2.11 e 2.12) tem-se baixas tensões intrínsecas,

devido a grande mobilidade dos átomos, mas altas tensões de origem térmica em função da grande diferença de temperatura entre filme fino e substrato.

Materiais de alto ponto de fusão são depositados, em geral, com relação $T/T_m < 0,25$. Neste caso há predominância das tensões de origem intrínseca. As tensões internas nos filmes finos podem alcançar valores próximos à tensão de ruptura do material do filme e para metais refratários (Mo, W) alcançam valores de até 10^3 N.mm^{-2} ⁽³⁾.

As tensões internas provocam forças de cisalhamento na interface filme-substrato e as forças entre filme e substrato têm de superar as de cisalhamento. Os estudos de tensões em filmes finos é, e geral, encontrado na literatura para espessuras da ordem de nm. Os filmes finos objeto de estudo neste trabalho têm espessuras da ordem de alguns microns e para filmes com espessuras crescentes têm-se também a crescente influência da tensão intrínseca na tensão interna total.

As tensões de origem intrínseca (tração e compressão) são fortemente influenciadas pelos parâmetros de processo, temperatura do substrato, taxa de deposição ($\mu\text{m}/\text{hora}$), ângulo de incidência dos átomos no substrato e incorporação de gases no filme ⁽³⁾. Tem-se também que considerar o bombardeamento com íons pesados como Ti no filme em crescimento.

As tensões, além de afetarem as propriedades do filme, podem causar o desprendimento ou falta de aderência do filme no substrato. Para avaliar uma interface adequada, a medição da aderência do filme fino no substrato pode dar uma idéia grosseira das tensões internas.

2.7. CRESCIMENTO E ADERÊNCIA DE FILMES FINOS NOS SUBSTRATOS

2.7.1. Crescimento de Filmes Finos

Há diversos modelos teóricos para a nucleação e crescimento de filmes finos. Estes modelos clássicos foram desenvolvidos há três décadas considerando os processos de evaporação-deposição existente na época.

Herman Jehn ⁽³⁸⁾ em seu trabalho ressaltava as discrepâncias existentes entre os resultados laboratoriais utilizando-se processos atuais e cálculos teóricos com base nos modelos clássicos.

Neugebauer ⁽¹⁾ descreve os modelos de capilaridade e atomísticos para explicar os fenômenos e energias envolvidas no crescimento de filmes finos. Há que se considerar que tais modelos tratavam principalmente de fases de vapor evaporado por

processo Joule. Com o passar dos anos teve-se uma sempre crescente ionização do material evaporado, envolvendo plasmas cada vez mais energéticos com conseqüente possibilidade de intenso bombardeamento iônico do substrato e filme fino em crescimento. *Jehn* ⁽³⁸⁾ reconhece tais discrepâncias e propõe considerações reais que envolvem substrato e filme fino, como por exemplo, substratos de compostos multifásicos, ligas a serem depositadas e geometria dos substratos, que até então não eram considerados. Ressalta também a preparação dos substratos com bombardeamento iônico como de fundamental importância para a formação de núcleos de crescimento dos filmes finos.

As propriedades como aderência e o crescimento da microestrutura dos filmes finos já são determinadas quando o filme fino atinge a espessura de 2 nm ⁽³⁹⁾. Logo pode-se dizer que os primeiros segundos na formação e crescimento de núcleos estáveis de crescimento são fundamentais.

Bergman ⁽⁵⁾ cita modificações na estrutura dos filmes e as descreve, como ótimas para bombardeamento do filme e crescimento, com íons de energia até 100eV. Ele ressalta que, nesta faixa, o crescimento do filme só é afetado na superfície, mas, com o aumento da energia de bombardeamento acima de 100 eV por íon ou átomo incidente, tem-se a remoção dos átomos já condensados (sputtering), o que prejudica o ganho de energia superficial que resulta na difusão de superfície.

Bergman ⁽⁵⁾ recomenda tensão aplicada ao substrato na faixa de -50V a -400V para deposição de nitreto de titânio (TiN) no processo de deposição iônica por arco-catódico. Os cálculos da energia média de cada íon de Ti que alcança o substrato pela fórmula de *Bergman* resulta em:

$$E = 1,6 (10 + 50) = 96 \text{ eV}$$
$$E = 1,6 (10 + 400) = 656 \text{ eV}$$

A fórmula de *Bergman* se aplica para íons de Ti, e fornece valores próximos do resultado encontrado por *Lunev* ⁽²¹⁾ para o titânio como mostrado na Tabela 2.3.

Apesar das contradições entre os valores de energia por íon, *Bergman* ⁽⁵⁾ e outros pesquisadores ⁽⁴¹⁾ citam a tensão de -400 V aplicada no substrato como viável para a deposição de TiN. Para tensões maiores no substrato tem-se, como conseqüência, maior fornecimento de energia que o manterá adequadamente aquecido, facilitando a difusão superficial e nucleação. O bombardeamento mais energético aumenta o efeito de remoção de átomos no substrato (sputtering), facilitando a criação de núcleos do filme, o que é benéfico à microestrutura e aderência do filme fino ^(1, 41, 3).

Jehn ⁽⁴¹⁾ salienta que os átomos (ionizados ou neutros) evaporados que chegam ao substrato podem ser adsorvidos pelo substrato ou refletidos imediatamente ou ainda re-evaporados após difundirem superficialmente. O tempo de permanência desses átomos na superfície do substrato e o caminho percorrido na difusão dependem das energias de adsorção e difusão. Ele propõe a existência de

três tipos de energia de ligação importantes para um átomo ser depositado durante o crescimento do filme fino, ou seja, a energia de adsorção do átomo no substrato, energia de adsorção de átomo no filme em formação e a energia de ligação entre dois átomos depositados sobre o substrato.

Os resultados obtidos por *Neugebauer* ⁽⁴¹⁾, mostrados na Figura 2.14, foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura durante evaporação e deposição de ouro em substrato de MoS à 400°C.

Maissel e Francombe ⁽⁴³⁾ ressaltam a subdivisão da nucleação em homogênea e heterogênea. Os mecanismos de nucleação influenciam o tamanho e orientação dos cristais, que por sua vez influenciam as diversas propriedades do filme fino.

Há um consenso quanto as dificuldades experimentais para se avaliar as teorias de nucleação e crescimento dos filmes finos. Há dois modelos que descrevem a nucleação que são mais aceitos: o de capilaridade, que considera tensões superficiais entre uma suposta gota de filme fino e substrato, e o atomístico, que essencialmente, leva as mesmas considerações do modelo de capilaridade, mas faz suposições mais realísticas baseadas na adsorção atômica e formação de "clusters" de nucleação. Ainda, há dúvidas quanto as suposições sobre energia de ligação feitas nestes modelos; mesmo assim, o modelo atomístico é o mais aceito. Além das dificuldades já existentes tem-se que considerar o constante bombardeamento iônico, como no caso deste trabalho, com íons pesados de titânio, que influencia decisivamente na formação de núcleos críticos de crescimento, a partir dos quais o filme fino começa a crescer. É conhecido que o forte bombardeamento iônico aumenta a densidade de defeitos pontuais na superfície do substrato e que tais defeitos funcionam como âncoras para a formação de núcleos críticos de crescimento. Quanto maior a densidade de núcleos críticos de crescimento mais homogênea será a cobertura da superfície do substrato pelo filme fino em crescimento.

No modelo atomístico ⁽⁴⁴⁾ é assumido que um átomo vindo da fase vapor e incidindo sobre uma superfície limpa está sujeito a três processos que competem entre si:

- Captura por adsorção deste átomo por um núcleo já existente.
- Colisão mútua com outros átomos, para então formarem um núcleo crítico estável de crescimento.
- Re-evaporação para a fase vapor do átomo incidente ou de outro que esteja na superfície.

Um bombardeamento iônico adequado seria aquele onde houvesse primeiro a remoção de átomos da rede cristalina na superfície do substrato, favorecendo assim a formação de núcleos estáveis de crescimento. Os átomos incidentes não se incorporariam à superfície e dessa forma haveria uma preparação da superfície antes da deposição ocorrer. Isto é possível no processo PVD-arco catódico, utilizando-se, antes da deposição, um bombardeamento com íons do material do catodo (no caso deste trabalho, Ti) sem a presença de gás reativo (ex: N₂) e sob altas tensões (da

ordem de -1000 V). Desta forma, ao se iniciar a deposição com gás reativo e tensões relativamente baixas no substrato teríamos a superfície do substrato em temperatura adequada, limpa pelo efeito "sputtering" do bombardeamento e com alta densidade de defeitos pontuais que se tornam núcleos críticos nos primeiros instantes de deposição.

2.7.2. Aderência dos Filmes Finos

A aderência dos filmes finos é uma propriedade microscópica ⁽³⁾ que depende das forças de ligação dos átomos na interface entre filme fino e substrato, das tensões internas do filme fino, das solicitações mecânicas (ex: tração, cisalhamento), das solicitações térmicas (aumento e diminuição cíclicas da temperatura) e das solicitações químicas (ex: corrosão).

Pelo exposto pode-se concluir que a aderência de um filme fino em um substrato pode ser alcançada durante a deposição sob condições adequadas e diminuída ou mesmo perdida durante a utilização do par filme-substrato.

Mattox ⁽⁴²⁾ define como boa aderência para filmes em geral quando se alcança as seguintes condições:

- Forte ligação atômica na zona de interface.
- Baixas tensões internas no filme depositado.
- Grande capacidade do substrato-filme resistirem ao dobramento sem rompimento do filme.
- Não ocorrer degradação com o tempo, entre filme e substrato.

A aderência depende em especial do tipo de material do filme e substrato, da zona de interface, da microestrutura e das condições de produção do filme bem como do tipo de preparação do substrato antes de se iniciar a deposição do filme ⁽³⁾.

A limpeza ou grau de pureza superficial dos substratos é fundamental para boa aderência e é discutida nos itens 3.2.1 e 3.2.2.

O bombardeamento iônico tem influência sobre a aderência em duas etapas do processo de deposição:

- Na etapa de limpeza via bombardeamento, onde ocorre simultaneamente transferência de energia do íon para o substrato aquecendo-o e, formação de novos núcleos estáveis de crescimento do filme. A temperatura é necessária para os primeiros instantes da deposição, pois facilita a difusão superficial e aumenta a densidade de núcleos, o que permite alcançar maior área de contato na interface.

- Na etapa de deposição, onde o bombardeamento é menos energético, mas ainda suficiente para manter o substrato aquecido, o que permite a difusão superficial e evita o resfriamento rápido do substrato, que pode causar aumento nas tensões internas na zona de interface e diminuir a aderência.

O processo de deposição iônica PVD-arco catódico tem como característica principal possibilitar a deposição com os substratos em temperatura relativamente baixa, na faixa de 200 à 500°C ou mais, dependendo do tipo de substrato, atingindo assim boa aderência em função do bombardeamento com íons de Ti. Usualmente, reveste-se os substratos de metal duro por processo CVD, pois o metal duro não sofre mudança de fase a temperaturas próximas de 1000°C que é a temperatura de deposição no CVD. O processo CVD alcança aderência maior que o PVD em função da difusão volumétrica ser facilitada pela alta temperatura de deposição, mas é inadequado para substratos, como os aços rápidos, que apresentam mudanças estruturais a temperaturas bem abaixo da faixa usada no CVD.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. NITRETO DE TITÂNIO - TiN

No sistema Ti-N existem, junto as fases metálicas α -Ti e β -Ti, a fase ϵ -Ti₂N de baixa temperatura e a fase cúbica de face centrada TiN_{1-x}. A Figura 3.1a mostra o diagrama de fases do sistema Ti-N modificado por Wolf e colaboradores⁽⁴⁵⁾, que se basearam nos trabalhos de Palty⁽⁴⁷⁾ (ver Figura 3.1a).

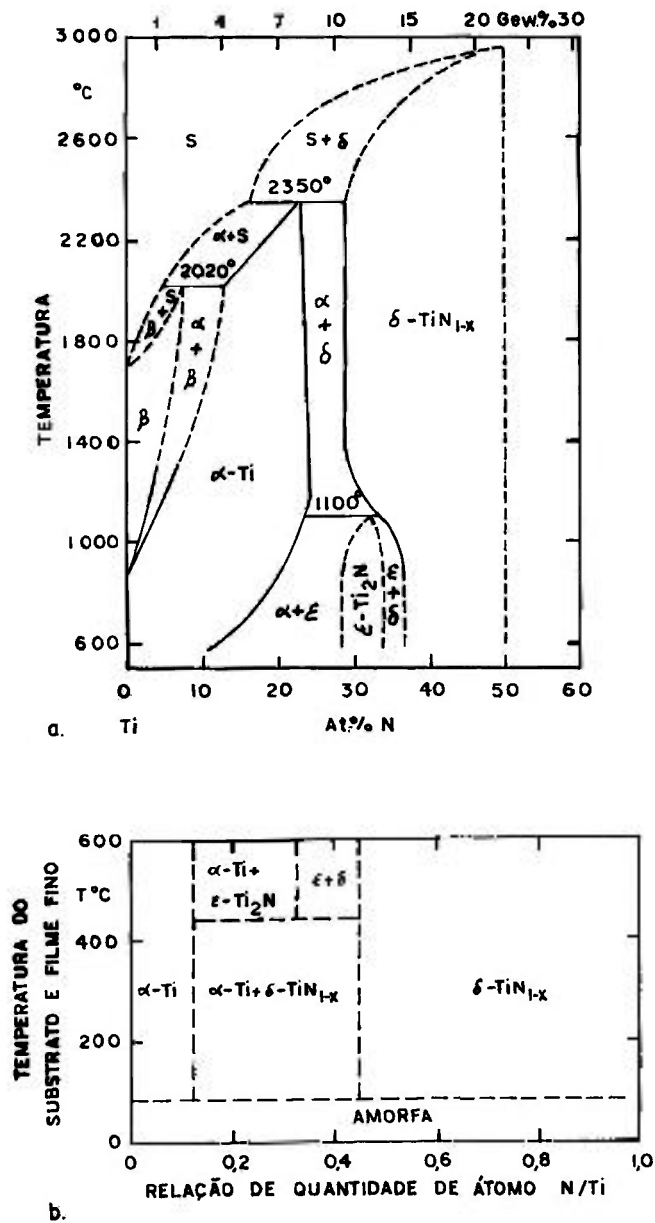


Figura 3.1 - Diagrama de fases do sistema Ti-N⁽⁴⁸⁾.

A fase hexagonal α -Ti pode dissolver considerável quantidade de nitrogênio. A solubilidade cresce com o aumento da temperatura e alcança em 1200°C o máximo da relação (N/Ti) = 0,25 ⁽⁴⁶⁾.

A faixa de existência da fase cúbica de face centrada γ -TiN_{1-x} situa-se aproximadamente de 38 a 50% atômica de N. Após os estudos de Wolf ⁽⁴⁵⁾, observou-se que, em altas temperaturas, o campo de homogeneidade da fase γ -TiN_{1-x} aumenta para 29,5% atômica de N. O parâmetro de rede cristalina da fase γ -TiN_{1-x} cresce linearmente com o aumento da concentração de N até a composição estequiométrica de 50% atômica de N, caindo rapidamente acima desta composição ⁽⁴⁹⁾ (ver Tabela 3.1a).

Tabela 3.1 - Dados sobre o Material Nitreto de Titânio.

Fase	Estrutura	Parâmetro de Rede	Faixa de Existência
TiN _{1-x}	C.F.C	a= 0,4223nm (29% At-N) a= 0,4242nm (50% At-N) a= 0,4225nm (52% At-N)	29 - 52% Átomo de N

a - Parâmetro de rede do TiN em função da Quantidade de N ⁽⁶⁴⁾.

	TiN	Ti
Densidade (g/cm ³)	5,40	4,54
T Fusão (°C)	2950	1660
Coeficiente de dilatação térmica a 20°C	9,35 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹	8,4 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Condutividade térmica a 20°C	38 W/mK	23 W/mK
Cor	amarelo-ouro-esverdeado	cinza metálico
Módulo de elasticidade à 20°C	260 GN/m ² (Pa = N/m ²)	98 GN/m ²
Resistividade elétrica específica à 20°C	3 x 10 ⁻⁵ Ω.cm	4,3 x 10 ⁻⁵ Ω.cm

b - Propriedades do Titânio e Nitreto de Titânio ^(52, 53, 54).

A deposição reativa do composto TiN pelos diversos processos de evaporação-deposição em vácuo é correlacionada à temperatura usada no substrato para a formação do filme fino. Os processos de deposição de filmes finos não ocorrem em equilíbrio termodinâmico devido ao aquecimento e resfriamento rápidos nos substratos. A Figura 3.1b mostra um diagrama de fases metaestáveis para filmes finos de TiN, produzidos por processo de evaporação PVD em função da temperatura do substrato e da estequiometria do composto (N/Ti).

3.2. ETAPAS DO PROCESSO EVAPORAÇÃO-DEPOSIÇÃO VIA PROCESSO PVD-ARCO CATÓDICO

A necessidade de se alcançar alto-vácuo como atmosfera inicial para o processo de evaporação-deposição é evidente em função da grande pureza que se deseja alcançar ao se produzir o filme fino de TiN. O substrato também deve estar isento de contaminações que possam reduzir ou mesmo eliminar a aderência do filme fino em formação. No presente trabalho é estudado a deposição do filme fino de TiN sobre substratos metálicos. O material do substrato determina o tipo de limpeza necessária. A Figura 3.2 apresenta as etapas do processo de deposição PVD-arco catódico associado aos parâmetros independentes e dependentes do processo e métodos de caracterização. Os parâmetros dependentes variam em função dos valores atribuídos aos independentes.

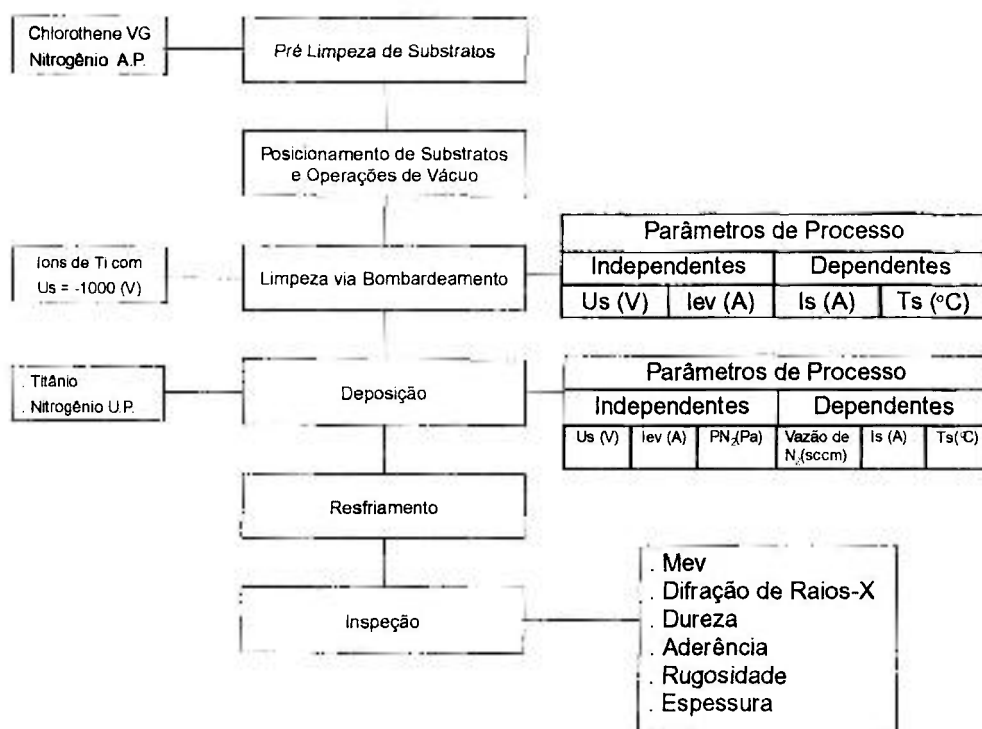


Figura 3.2 - Etapas do Processo de Deposição via Arco-Catódico.

3.2.1. Pré-limpeza dos substratos, instalação e operação de vácuo.

Industrialmente, a primeira inspeção de substratos, com geometria geralmente complexa, ocorre antes do início desta fase ou numa etapa intermediária.

É fundamental que os substratos estejam isentos de qualquer defeito que possa reter ar atmosférico, óleos, graxas e outros contaminantes originados na fabricação e estocagem dos mesmos. Contaminantes solúveis, como óleos e graxas protetivas, são removidos por desengraxantes aquosos com a ajuda adicional de geradores e transdutores de ondas de ultra-som. Ondas de ultrassom propagando em líquidos causam microcavitação nas superfícies imersas nesses líquidos e expulsam os contaminantes solúveis e não solúveis da superfície.

Outros contaminantes como produtos de corrosão ou filmes de óxidos formados na superfície do substrato podem, ser removidos, por exemplo, com jateamento de óxido de alumínio via úmido ou seco.

Os corpos de prova usados neste trabalho, em função de sua simplicidade geométrica e boa qualidade superficial, foram submetidos à operação de desengraxe com ultra-som em chlorothene VG, seguido de secagem com gás nitrogênio de qualidade industrial. Antes da limpeza em desengraxante, os corpos de prova sofreram polimentos sucessivos, utilizando-se lixas de óxido de alumínio, pastas de óxido de alumínio e diamante até que alcançassem rugosidades médias de aproximadamente $Ra=0,10\ \mu\text{m}$ e $Rz= 0,80\mu\text{m}$.

Não se constatou produtos de corrosão, de queima de retificação ou filmes de óxidos nos substratos que justificassem utilização de outro meio de pré-limpeza.

Imediatamente após a pré-limpeza procedeu-se a instalação dos corpos de prova no interior da câmara de vácuo a distância de aproximadamente 200 mm da superfície do catodo de Ti.

Procedeu-se a operação de vácuo até pressão não superior à 4×10^{-3} Pa (3×10^{-5} torr), antes de se iniciar o bombardeamento dos substratos com íons de Ti. Na pressão residual de 4×10^{-3} Pa de ar atmosférico tem-se aproximadamente um livre caminho médio (λ) para os gases de 10^3 cm e densidade de partículas (n) de 10^{11}cm^{-3} quando à pressão atmosférica n assume valores de cerca de 10^{20} partículas. $\text{cm}^{-3(56)}$.

3.2.2. Limpeza e Aquecimento do Substrato via Bombardeamento de Íons de Ti

Esta etapa prossegue na ausência de gás reativo de processo (N_2). O bombardeamento com íons de Ti é a etapa onde se tem remoção, ou limpeza final, por "sputtering", de possíveis átomos estranhos adsorvidos na superfície. A remoção

destes átomos ou moléculas estranhas à superfície ocorre pela transferência de momento na colisão entre íons ou átomos neutros de Ti com o substrato, sendo que, ao mesmo tempo os substratos se aquecem com a energia transferida ao impacto dos íons de Ti. Para que ocorra a remoção via "sputtering" na superfície do substrato é necessário que se trabalhe com altas tensões negativas aplicadas no substrato. *Clark Bergman* ⁽⁶⁾ menciona que, para substratos de aço-rápido tipo M2, a partir de -1100 Volts ocorre a remoção de átomos da rede cristalina. Sabe-se que tensões acima de -1000 Volts, os substratos se aquecem muito rapidamente, tornando-se difícil o controle de temperatura nos mesmos. Os aços rápidos suportam temperaturas de até aproximadamente 540°C em tempos longos sem que ocorram transformações de fases; mas, são sensíveis à temperaturas superiores.

Em todos os ciclos de deposição adotou-se o valor de -1000 V para a fase de bombardeamento-aquecimento, pois sabe-se que a partir desse valor a temperatura dos substratos sobe com difícil controle, principalmente os cantos dos corpos de prova, onde o campo elétrico é mais intenso em função do efeito de ponta.

O bombardeamento com íons de Ti a $U_s = -1000$ V foi mantido até que os substratos atingissem temperatura de 500°C, o que foi alcançado na média em dois e meio (2,5') minutos. A aderência dos filmes finos cresce com a temperatura dos substratos ^(1, 43), embora deva-se manter níveis de temperatura que não alterem estruturalmente os substratos.

3.2.3. Deposição de Nitreto de Titânio - TiN

Após o bombardeamento com íons, o substrato está preparado para que se inicie adequada nucleação e crescimento do filme fino. Nesta etapa tem-se a evaporação de Ti na presença de nitrogênio (qualidade ultra-puro - U.P.), que é introduzido e retirado simultaneamente da câmara de vácuo, mantida sob pressão constante pré-determinada.

Em função da tensão negativa aplicada nos substratos (U_s) e a corrente de evaporação (I_{ev}), a temperatura dos substratos (T_s) se mantém constante ou sofre variações. Utiliza-se o parâmetro Amper-hora (Amph) para avaliar a quantidade de material evaporado no catodo, sem com isso quantificá-lo em peso. O Amph é o produto da corrente elétrica em amperes (I_{ev}) aplicada no catodo pelo tempo em horas (t_{ev}), ou seja:

$$\text{Amph} = I_{ev} \times t_{ev}$$

Desta forma, pode-se comparar, para um dado valor pré-estabelecido, os resultados de diferentes ciclos, considerando que estes resultados foram obtidos a partir da mesma quantidade de material evaporado. Assim sendo, para diferentes valores de

levam-se diferentes t_{ev} para se alcançar quantidades similares de material do catodo evaporado.

3.2.4. Resfriamento e Remoção dos Substratos da Câmara de Vácuo

Sabe-se que, acima de 200°C, o TiN sofre oxidação; assim os corpos de prova foram mantidos em vácuo sob atmosfera protetora de N₂ até que se atingisse temperatura inferior a 150°C. O resfriamento lento, sob atmosfera gasosa controlada, evita danos à interface substrato-filme fino que pode ser totalmente danificada em caso de choque térmico.

3.3. METODOLOGIA UTILIZADA NA INSPEÇÃO DAS AMOSTRAS

A primeira inspeção é visual, procurando-se identificar áreas onde possam ter ocorrido falta de aderência com o deslocamento do filme fino ou alterações na cor amarelo-ouro-esverdeada, característica do TiN. Não se constatou alterações na cor nem deslocamento.

3.3.1. Aderência

Entre os diversos métodos usados para testar a aderência de um filme fino no substrato metálico, o de maior aceitação utiliza uma ponta de diamante com curvatura e raio definidos, onde o filme fino é riscado com este diamante sob influência de carga normal aplicada no diamante. Tal método permite analisar as deformações induzidas na indentação. Na realidade não se mede a aderência do filme fino no substrato, mas permite-se quantificar uma carga máxima na qual não ocorram danos ao filme fino e substrato.

Por esse método a aderência é definida como a resistência do filme fino em se destacar do substrato por forças de tração, compressão e cisalhamento. O aparelho usado para a medição de aderência foi da firma suíça LSRH, contendo uma ponta de diamante em forma de cone, com ângulo de 120° e raio na ponta de 0,2 mm. O corpo de prova é fixado em pequena morsa e o diamante é então pressionado na superfície do filme fino, quando se inicia seu movimento com velocidade de 10 mm/min. (ver Figura 3.3).

A carga com a qual o diamante risca a superfície do filme fino pode ser variada, sendo maior a cada risco feito. As impressões em forma de riscos são

posteriormente observadas em microscópio óptico para a determinação da carga máxima suportada pelo filme fino, sem que hajam falhas causadas pela impressão. À carga máxima dá-se o nome de carga crítica (L_c)⁽²⁾. Diferencia-se a falha causada pela impressão do diamante no filme fino como sendo de ordem adesiva e coesiva.

Falha de ordem adesiva é caracterizada pelo arrancamento do filme fino do substrato, destruindo a zona de interface.

Falha de ordem coesiva é caracterizada pelo arrancamento de parte do filme fino, acima da zona de interface em forma de escamas.

Ambas as falhas, adesiva e coesiva, se manifestam na maioria dos casos ao mesmo tempo. Pode-se comparar resultados de L_c quando os filmes finos têm espessuras semelhantes e são testados com a mesma ponta de diamante no mesmo aparelho. Pode-se, no entanto analisar a tendência das cargas crítica L_c , obtidas a partir de iguais condições de medição.

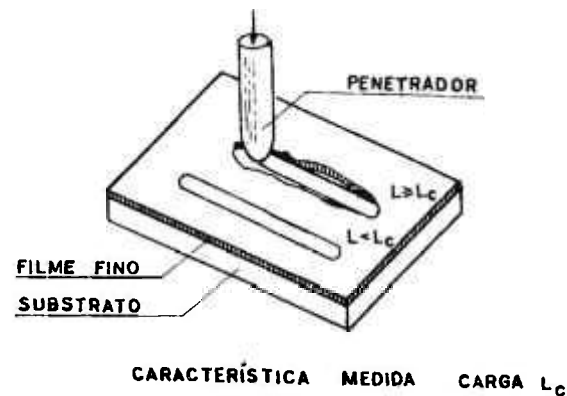


Figura 3.3 - Princípio do Teste de Medição de Aderência⁽³⁾.

Perry⁽⁵⁸⁾ descreve o efeito da ponta de diamante na distribuição de tensões abaixo da zona de penetração do diamante. A ponta de diamante induz uma tensão de cisalhamento na superfície em teste que é proporcional à carga aplicada no diamante e é transmitida para o interior do filme fino e substrato. Uma vez que as propriedades mecânicas do filme fino e do substrato são diferentes, ocorre na interface uma descontinuidade na tensão de cisalhamento através da qual, e sob influência da sollicitação aplicada, ocorre uma falha do tipo adesiva que determinará a carga crítica a ser aplicada sem que haja danos ao filme ou interface (ver Figura 3.4).

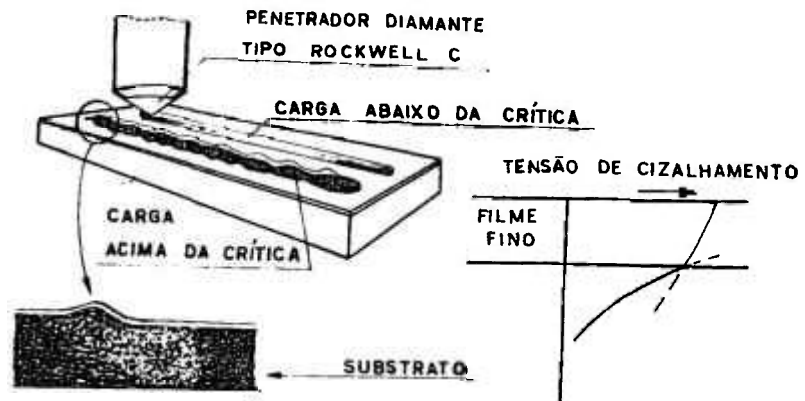


Figura 3.4 - Esquematização dos traços riscados pela ponta de diamante sob carga acima e abaixo da crítica, e distribuição da tensão de cisalhamento na região da zona de interface ⁽³⁸⁾.

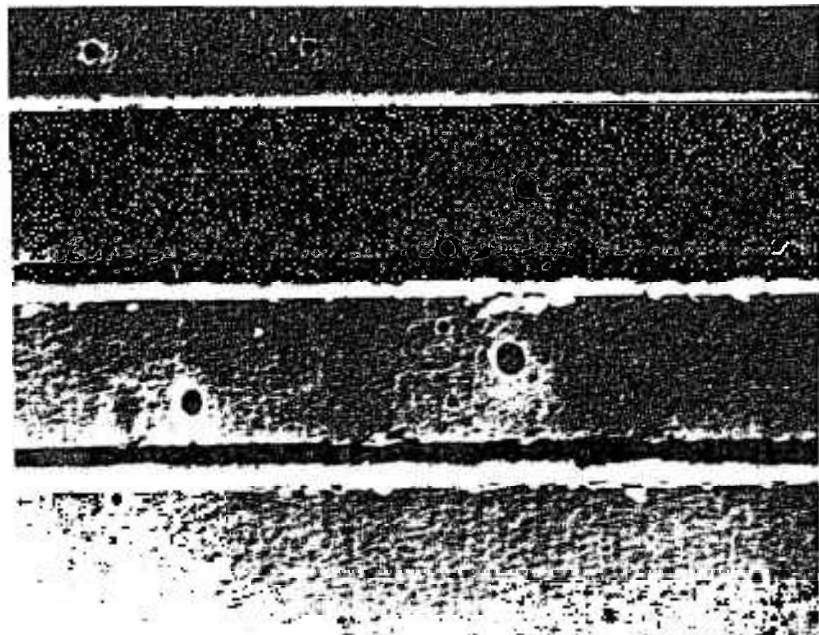


Figura 3.5 - Identações na medição de aderência de filme fino de TiN depositado sobre aço rápido com $I_{ev} = 75$ A, $U_s = 0$ V e $P_{N_2} = 2$ Pa, aumento de 50 vezes.

3.3.2. Espessura

O método empregado neste trabalho para a determinação de espessura consiste em se erodir uma calota esférica através do filme fino até alcançar o substrato. Isto é obtido utilizando-se uma bola de aço com diâmetro de 10 a 50 mm, do tipo utilizada em rolamentos, a qual é aplicada uma pequena quantidade de pasta de diamante de uso metalográfico. A pequena bola gira apoiada no filme fino e em dois pontos pertencentes a duas superfícies cônicas de um eixo que girando, transmite movimento à pequena bola. Utilizando-se de um microscópio óptico pode-se distinguir dois diferentes anéis gerados no corpo de prova um interno e um externo. A área entre os anéis interno e externo representa a parte do filme fino que foi erodida pela pequena bola em movimento (ver Figuras 3.6 e 3.7).

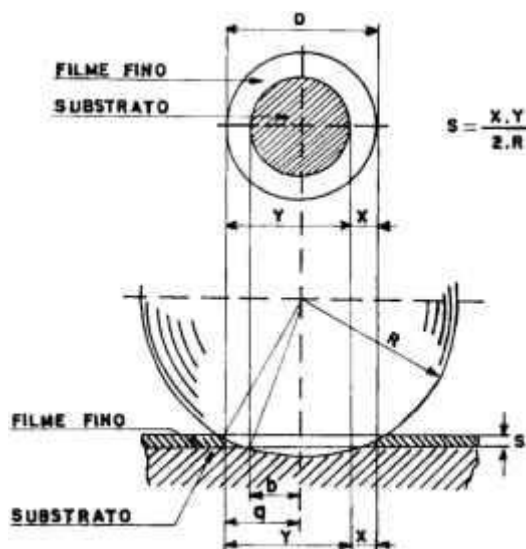


Figura 3.6 - Princípio do método de erosão da calota esférica para determinação de espessura ⁽²⁾.

3.3.3. Dureza

A dureza é definida como a resistência mecânica à penetração de uma ponta em um corpo. Os valores de dureza medidos não dependem somente das características elásticas e plásticas dos materiais, mas também da forma, qualidade e condição do corpo penetrante bem como do método utilizado na medição.

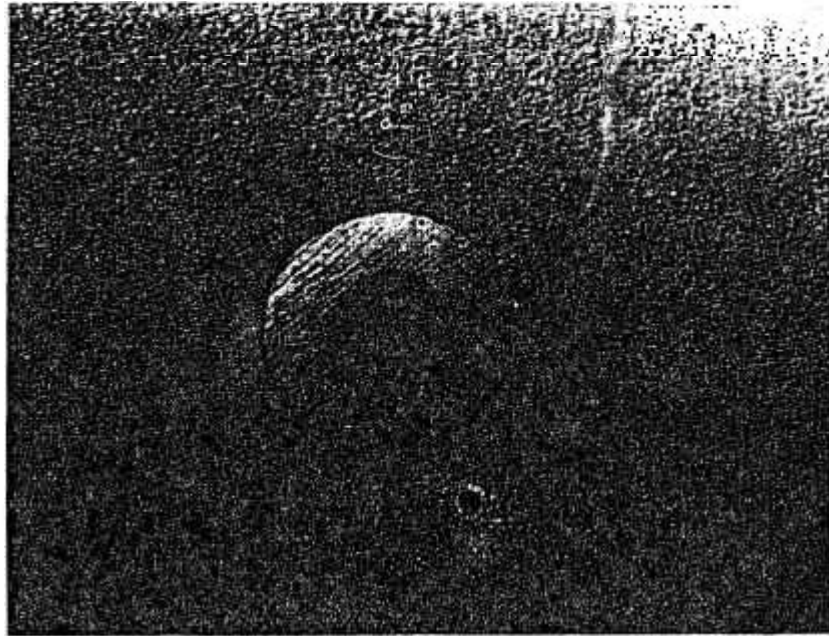


Figura 3.7 - Calota esférica erodida em filme fino de espessura 5,50 μm , depositado sobre substrato de metal duro com $I_{\text{ev}} = 75 \text{ A}$, $U_s = 0 \text{ V}$ e $P_{\text{N}_2} = 2 \text{ Pa}$, aumento de 50 vezes.

De acordo com *Hummer e Perry* ⁽⁵⁶⁾, não se deve proceder medições de microdureza Vickers para filmes finos de espessura menor que 3 μm , devido a influência do substrato nos resultados, trabalhando-se com microcargas, como a usada neste trabalho igual a 50 gramas. Pode-se também utilizar o método Knoop de medição de microdureza, também sob certas considerações.

As medições de microdureza pelo método Vickers foram feitas em microdurômetro automático, fabricado pela firma Leitz, com tempo de penetração de 10 segundos e carga de 50 gramas. Para cada valor de $H_{\text{V}0,05}$ foram feitas cinco (5) identificações e considerou-se como diagonal o valor médio das identificações, usada para calcular o valor da dureza pela fórmula:

$$H_{\text{V}0,05} = 1,8544 \times Q/d^2$$

Q em kg e d em mm.

3.3.4. Rugosidade

Para a determinação da rugosidade dos substratos, antes e depois da deposição dos filmes finos de TiN produzidos pelo processo PVD-arco catódico, foi utilizado um rugosímetro M4P marca Perthen, com o qual se determinou Ra e Rz.

3.3.5. Morfologia e Estrutura Cristalina do Filme Fino de TiN

As fases presentes no filme fino foram determinadas por análise de difração de Raios-X. A utilização da microscopia eletrônica de varredura permitiu analisar a estrutura do filme fino.

Ainda com a utilização de MEV foram analisadas as macropartículas (droplets) de titânio incorporadas ao filme fino.

3.4. MATERIAIS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DOS FILMES FINOS DE TiN

- Titânio metálico na forma de cilindro de dimensões $\varnothing 63 \times 40$ mm grau ASTM-2, fornecido pela firma KRUPP GmbH. Composição química - % em peso máx.

Fe	0,20
O ₂	0,20
N ₂	0,06
C	0,08
H ₂	0,013
- Desengraxante na pré-limpeza - Chlorothene VG fornecido pela firma Dow Química S.A.
- Nitrogênio para resfriamento dos corpos de prova e purgação da câmara de vácuo, com qualidade industrial e alta pureza (A.P.) - 99,998%, ponto de orvalho -67°C.
- Nitrogênio usado na deposição de TiN, qualidade ultra puro (U.P.) - 99,999%, ponto de orvalho -76°C.
- Ultrassom na pré-limpeza de frequência 22KHz.
- Substratos

Propriedades	Aço-Rápido	Metal duro
	S 10-4-3-10	P 30/40
Coef. Dil. Térmica	$13,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$6,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Dureza	65 HRC	1400 HV30
Dimensões	□ 10X10X5 mm	△ 15X15X3 mm
%Peso de WC	-	81
%Peso e TiC, TaC, NbC	-	10
%Peso de Co	-	9

Composição - % Peso para o aço rápido

C 1,25
 Cr 4,2
 Mo 3,75
 V 3,25
 W 10
 Co 10,5
 Fe restante

Rugosidade Média: Ra = 0,10µm Rz = 0,80µm

3.5. EQUIPAMENTO PVD-20-ARCO CATÓDICO

O equipamento PVD-20 de evaporação-deposição por arco catódico é de fabricação da firma Multi-Arc GmbH. Contém uma unidade com capacidade máxima de 3 fontes de evaporação, com dimensões internas úteis da câmara de vácuo de 300 mm no diâmetro por 410 mm na altura. Os substratos podem ser revestidos posicionados em frente aos evaporadores ou em movimento giratório quando possuem geometria complexa que possa influenciar na espessura do filme fino.

O controle de pressão e vazão de gases é feito automaticamente. Ajusta-se um dado valor de pressão de trabalho durante a etapa de deposição e ela é mantida constante através de vazão de gás, que é retirado pelas bombas de vácuo, e simultaneamente introduzido na câmara. Este controle automático é feito pelo conjunto controlador multi canal de vazão de gases composto por:

- Multi Gas Controller -147B

- Pressure/Flow Controller - 250B
- MKS Baratron Pressure Gauge -220C

sendo todos os equipamentos fabricados pela MKS Instruments GmbH.

A pressão desejada na câmara de vácuo é atingida por meio de bombas mecânicas e difusora com óleo tipo DC 704.

O controle de temperatura dos substratos é feito com equipamento de detecção de ondas de infravermelho marca IRCON, com faixa de leitura de 200°C à 500°C (ver Figura 2.4).

3.6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A partir de valores de corrente de evaporação (I_{ev}) e pressão de nitrogênio (P_{N_2}), comumente utilizados por usuários desta técnica e mencionados nos trabalhos de *Bergman* ^(5, 12), procurou-se, numa primeira fase dos experimentos, estudar o comportamento do processo e propriedades do material em função da tensão aplicada nos substratos (U_s) fixando:

- $I_{ev} = 75A$
- $P_{N_2} = 2Pa$ (15mtorr)

Após estudar a influência da tensão U_s nas propriedades do filme procurou-se, na segunda fase experimental, variar a corrente de evaporação. Na terceira e última fase experimental trabalhou-se com diferentes pressões de nitrogênio (ver Tabela 3.2).

Nas três fases utilizou-se substratos metálicos de aço rápido e de metal duro de dimensões semelhantes (ver item 3.4).

A deposição do filme fino foi controlada em função dos Amperes.hora gastos para produzir o filme fino. Definiu-se a quantidade Amperes.hora (Amph) como sendo o produto da corrente de evaporação I_{ev} em Amp. pelo tempo em horas que esta I_{ev} flui no evaporador (ver Figura 2.4b).

Assim, para uma corrente de evaporação de 75A e um tempo de evaporação de 0,6 horas (36 minutos) tem-se o valor de 45 Amph que sugere quantificação da evaporação sem determinação da massa de material do catodo que foi evaporada.

O valor de 45 Amph foi adotado para todos os ciclos, após constatação que mesmo sem tensão aplicada no substratos, a qual tem a função de atrair os íons para serem depositados, alcançou-se espessura superior a 5,0 μm que é um valor muito empregado por usuários desta tecnologia.

Tabela 3.2 - Quadro de experimentos realizados na obtenção de filmes finos de TiN.

Parâmetros do Processo								
Deposição						Bombardeamento /Aquecimento		
Fase N°	Ciclo N°	lev (A)	lev x tev (Amph)	Us (V)	P _{N2} (Pa)	Us (V)	lev (A)	Ts (°C)
I	1			0				
	2			50				
	3	75	45	100	2	1000	75	500
	4			200				
	5			400				
II	6	60	45	100	2	1000	75	500
	7	90						
III	8				0,5			
	9	75	45	100	1,0	1000	75	500
	10				4,0			

Em observação ao quadro de experimentos da Tabela 3.2 nota-se que em todos os ciclos de deposição a etapa de bombardeamento-aquecimento foi semelhante. A deposição iniciou-se quando os substratos alcançaram a temperatura de 500°C, o que levou cerca de 2,5 minutos. Dessa forma, os ciclos eram operados com os substratos em semelhantes condições de nucleação nos primeiros instantes da deposição.

A tensão U_s foi regulada em -1000 V na etapa de bombardeamento, antes de se começar a evaporar Ti, com a corrente $i_{ev} = 75A$ mantida constante em todos os ciclos nesta etapa. O acionamento do evaporador é feito por botão do tipo liga/desliga, que permite ajustar previamente um valor para i_{ev} e então deixá-lo variar do zero até o valor pré-ajustado no catodo de Ti (ver Figura 2.4).

O gás reativo de processo, o nitrogênio, foi introduzido na câmara de vácuo simultaneamente, enquanto se reduzia manualmente a U_s de -1000V até o valor pré-estabelecido para o ciclo de deposição, o que demora por volta de 5 segundos.

A vazão de N_2 variava de zero até o valor que mantenha a pressão constante, anteriormente ajustada no controlador tipo MKS-147B que automaticamente regulava

a quantidade de gás em conexão com o controlador de fluxo tipo 250B e o medidor de pressão tipo Barotron 220C.

Durante a evaporação nas etapas de bombardeamento e deposição, eram registrados os valores da corrente elétrica no substrato (I_s), da temperatura dos substratos (T_s) e da vazão de gás N_2 (sccm - standard cubic centimeter per minute - $cm^3 \cdot min^{-1}$ de gás na pressão atmosférica e temperatura ambiente).

Os parâmetros do processo podem ser subdivididos em independentes e dependentes. Parâmetros independentes são aqueles que podem ser mantidos fixos durante todo o processo e pré-regulados independentemente uns dos outros. Parâmetros dependentes são aqueles que têm seus valores alterados durante o processo em função dos valores escolhidos para os independentes (ver Figura 3.2).

A tensão no substrato U_s controla a energia com que os íons positivos atingem o substrato, e a corrente de evaporação I_{ev} controla a quantidade de íons que será produzida no catodo e atingirá o substrato com energia dada em função de U_s . Ambas variáveis são independentes, pois podem ser pré-ajustadas e mantidas no decorrer da formação do filme fino.

A pressão de gás reativo também é independente. Uma vez ajustado um valor no controlador Multi Canal 147B este será mantido, pois a vazão de gás será automaticamente monitorada e modificada para que a pressão escolhida seja mantida constante.

Analisando o processo fisicamente pode-se concluir que a corrente no substrato I_s pode depender do potencial (U_s) aplicado, que irá acelerar mais ou menos íons, e da corrente aplicada no catodo de titânio (I_{ev}), que irá produzir mais ou menos íons a serem depositados no substrato. Assim sendo, pode-se supor que I_s é função de U_s e I_{ev} .

A pressão de gás reativo é mantida constante em função da variação na vazão de gás que ocorre na câmara de vácuo. A vazão pode ser mensurada pela quantidade de gás que entra na câmara, desconsiderando a quantidade que reage com o Ti, formando o TiN no substrato, e a parcela que é retirada pelas bombas de vácuo. Novamente, pode-se supor uma dependência da vazão de N_2 com a quantidade de material evaporado do catodo sob influência da corrente elétrica (I_{ev}), que flui pelo mesmo, e a corrente elétrica que flui no substrato (I_s) resultado da atração dos íons evaporados. *Bergman* ⁽¹⁵⁾ reporta que mais de 80% do vapor de Ti que alcança o substrato está na forma de íons, o que indica que a formação do composto TiN ocorre com o Ti já depositado no substrato.

A temperatura do substrato T_s é dependente da quantidade de energia envolvida na evaporação e atração dos íons ao substrato. A energia incidente por íon de Ti é função da tensão U_s . A energia total incidente a ser transferida ao substrato depende, além de U_s , da quantidade de Ti evaporado no catodo representada pela corrente I_{ev} .

Todos os ciclos experimentais foram conduzidos com a evaporação sendo feita em um único evaporador e com os corpos de prova parados em frente a este evaporador. Desta forma, os resultados obtidos podem ser considerados como função de uma única fonte de evaporação. Importante ressaltar que os equipamentos industriais de produção de filmes finos possuem até 18 evaporadores, que podem evaporar ao mesmo tempo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nos ciclos experimentais são mostrados na Tabela 4.1, na qual são feitas considerações que correlacionam parâmetros utilizados nos ciclos experimentais, mostrados na Tabela 3.10 com as tendências nas propriedades dos filmes finos.

Tabela 4.1 - Quadro de valores obtidos para variáveis dependentes do processo PVD-arco catódico na deposição de TiN com um evaporador.

		Número do Ciclo									
Amph	Parâmetros dependentes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,0		0 sccm									
5,0	Vazão de N ₂ (sccm)	60	92	80	55	65	81	64	62	86	90
30,0		80	70	80	89	65	83	85	80	82	95
45,0		80	86	90	84	65	73	80	70	82	95
2,0		1,2 à 2,0 A									
5,0	Is (A)	0,26	0,98	1,0	0,9	1,0	0,74	1,1	0,96	1,04	0,84
30,0		0,26	0,94	0,98	0,94	0,98	0,76	1,08	0,98	1,04	0,80
45,0		0,26	0,98	0,98	0,92	0,98	0,74	1,08	0,98	1,04	0,80
2,0		500 °C									
5,0	Ts(°C)	380	380	440	460	>500	400	500	460	400	440
30,0		275	325	410	485	>500	385	440	370	380	445
45,0		280	325	420	490	>500	385	435	365	380	445

- Amph entre 0 e 2 : Bombardeamento e aquecimento simultâneo.
- Amph entre 2 e 45: Deposição de TiN.

Adotou-se como valores de referência, para se efetuar leituras dos parâmetros dependentes do processo (ver Figura 3.2 e Tabela 4.1), os dados Amperes.hora que demarcassem as fases inicial, meio e final da etapa de deposição. O valor de 2 Amph representa o final da etapa de bombardeamento-aquecimento com íons Ti e introdução de gás N₂ à pressão pré-ajustada no controlador de gás MGC-147B. Nesta

etapa utilizou-se, em todos os experimentos, a mesma corrente de evaporação $I_{ev} = 75A$ até que os corpos de prova atingissem $500^{\circ}C$.

O arco elétrico de movimento aleatório é estabelecido entre a superfície do catodo e o anodo (ver Figura 2.6) pelo curto circuito no contato e separação do disparador. Este pode se extinguir sem que haja controle do mesmo. Ao se extinguir, o arco é novamente estabelecido pelo sistema eletrônico de disparo que automaticamente estabelece um curto circuito, dando origem ao arco autosustentável que passa a percorrer a superfície do catodo aleatoriamente.

O número de vezes que o arco se extingue fornece uma idéia da estabilidade com que o processo de evaporação está ocorrendo. Em função da condutividade elétrica do material do catodo, este fenômeno ocorrerá ou não em maior frequência. Nos experimentos realizados neste trabalho, não se observou intensidade neste fenômeno, sendo que ocorreram, no máximo, 5 vezes num ciclo e na etapa de bombardeamento-aquecimento, onde o arco elétrico é estabelecido na ausência de N_2 . Sabe-se que o plasma com Ti e N_2 torna mais estável o arco elétrico, talvez por facilitar a troca de cargas na nuvem iônica formada a frente da superfície do catodo (ver Figura 2.6) ou devido à menor resistividade elétrica do TiN formado na superfície do catodo quando a evaporação ocorre na presença de nitrogênio. A formação de TiN no catodo pode ser observada pela coloração amarelada na superfície do mesmo.

4.1. COMPORTAMENTO DA CORRENTE NO SUBSTRATO (I_s) EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS INDEPENDENTES DO PROCESSO

A corrente no substrato é a manifestação física da troca de cargas que ocorre no substrato com a chegada de íons Ti e do gás N_2 .

A tensão aplicada no substrato determina a energia com que os íons Ti o atingem.

Bergman ⁽¹²⁾ concluiu que a maior parte de Ti alcança o substrato ainda na forma de íons e que a formação do TiN é mais provável de ocorrer no substrato. Isto pode ser constatado observando-se a curva ($I_s \times P_{N_2}$) na Figura 4.1, onde, apesar de se ter maior probabilidade de colisão entre íons de Ti e N_2 com o aumento da P_{N_2} , tem-se uma queda de apenas 23% na I_s para um aumento de 300% na P_{N_2} .

A curva ($I_s \times U_s$) da Figura 4.1 apresenta uma forte tendência de aumento de I_s na faixa de tensão no substrato entre 0 e -50 V, e um patamar de estabilização entre -50 e -400 V com variação de I_s numa faixa de 0,1 A (aproximadamente 10% dos valores de I_s obtidos). O patamar de I_s entre -50 e -400 V indica que, com fornecimento de energia aos íons de Ti, não se alcança maior ionização no plasma que reverta em corrente no substrato, ou seja, não ocorrem colisões que ionizem um maior número de partículas presentes no plasma. Isto mostra que a ionização do Ti

é alcançada no catodo, como constatou *Bergman* ⁽¹²⁾, e que a I_s somente será maior quando se tiver maior emissão de íons de Ti no catodo.

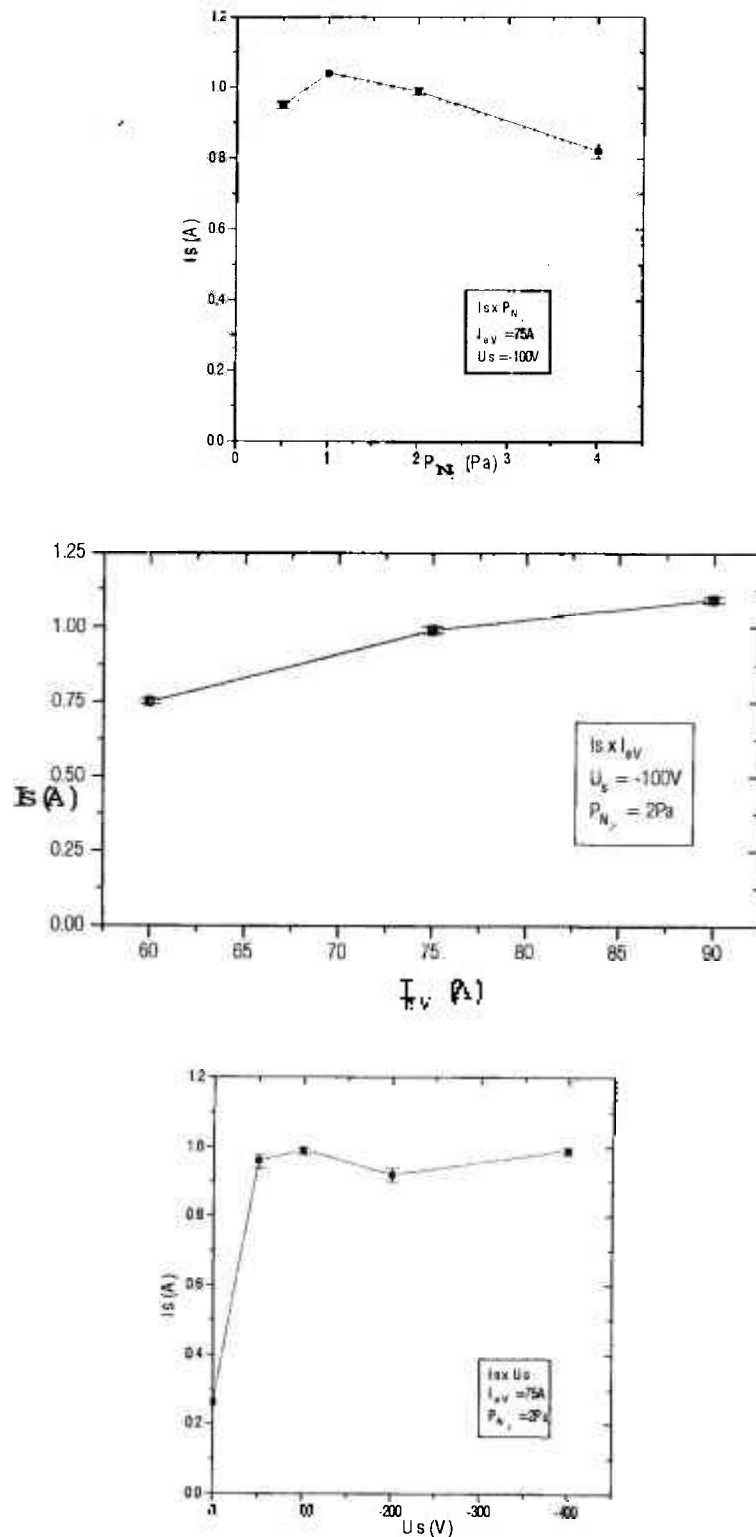
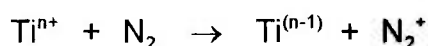


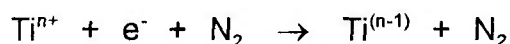
Figura 4.1 -Gráficos da variação de I_s em função dos parâmetros independentes.

Portanto, conclui-se que, a partir de $U_s = -50$ V, a tensão no substrato não altera consideravelmente a I_s . Observando-se a curva ($I_s \times I_{ev}$) na Figura 4.1, fica evidente que com aumento em I_{ev} há geração de mais íons na evaporação no catodo que serão depositados no substrato. Porém, considera-se a faixa de variação de I_s na etapa de bombardeamento entre 1,2 a 2,0 A (ver Tabela 4.1), onde a evaporação ocorre na ausência de N_2 , nota-se que I_s é bem superior aos valores observados quando N_2 está presente na câmara de vácuo.

Bergman ⁽⁶⁾ também constatou que I_s é reduzido quando a evaporação ocorre na presença de N_2 , e atribui o fato a uma provável minimização na emissão de íons, na superfície do catodo, devido a presença de N_2 (ver Capítulo 2.2.1). Outra possível explicação para a redução em I_s com o aumento da pressão de nitrogênio seria a neutralização de íons de Ti num processo que sugere troca de cargas do tipo:



proposto por *Martin* ⁽¹³⁾, ou do tipo:



proposto por *Bergman* ⁽¹²⁾.

Em ambos os casos os íons titânio alcançariam o substrato, porém sem contribuir para I_s .

4.2. COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA NO SUBSTRATO - T_s - EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS INDEPENDENTES DO PROCESSO

A temperatura no substrato é conseqüência da troca de energia entre íons e átomos neutros de Ti e o substrato. Como mencionado no Capítulo 2.2.3, mais de 80% do Ti evaporado alcança o substrato ainda na forma de íons, o que lhe confere uma capacidade de adquirir energia cinética entre a emissão e a chegada ao substrato em função da tensão de aceleração (U_s) aplicada nos substratos.

Fatores que afetam a temperatura no substrato estão relacionados à perda ou ganho de energia dos íons presentes no plasma. Assim sendo, a quantidade de íons, a sua energia por íon incidente e possíveis colisões, que reduzem a energia dos íons, afetam diretamente a energia cedida ao substrato pela colisão dos íons.

A curva ($T_s \times P_{N_2}$) da Figura 4.2 mostra temperaturas crescentes no final da deposição (45 Amph), o que indica pouca troca de energia entre os íons de Ti e N_2 até que os íons pesados de Ti alcancem o substrato e, neste, liberem sua energia. Apesar de ter sido constatado que I_s tem redução de aproximadamente 17% com $P_{N_2}=4,0$ Pa (curva $I_s \times P_{N_2}$ - Figura 4.1), a temperatura do substrato (a $P_{N_2} = 4$ Pa)

não se reduziu. Isto indica que, mesmo que tenha ocorrido menor emissão de íons no catodo e/ou neutralização dos íons Ti por elétrons, na presença de N_2 , a troca de

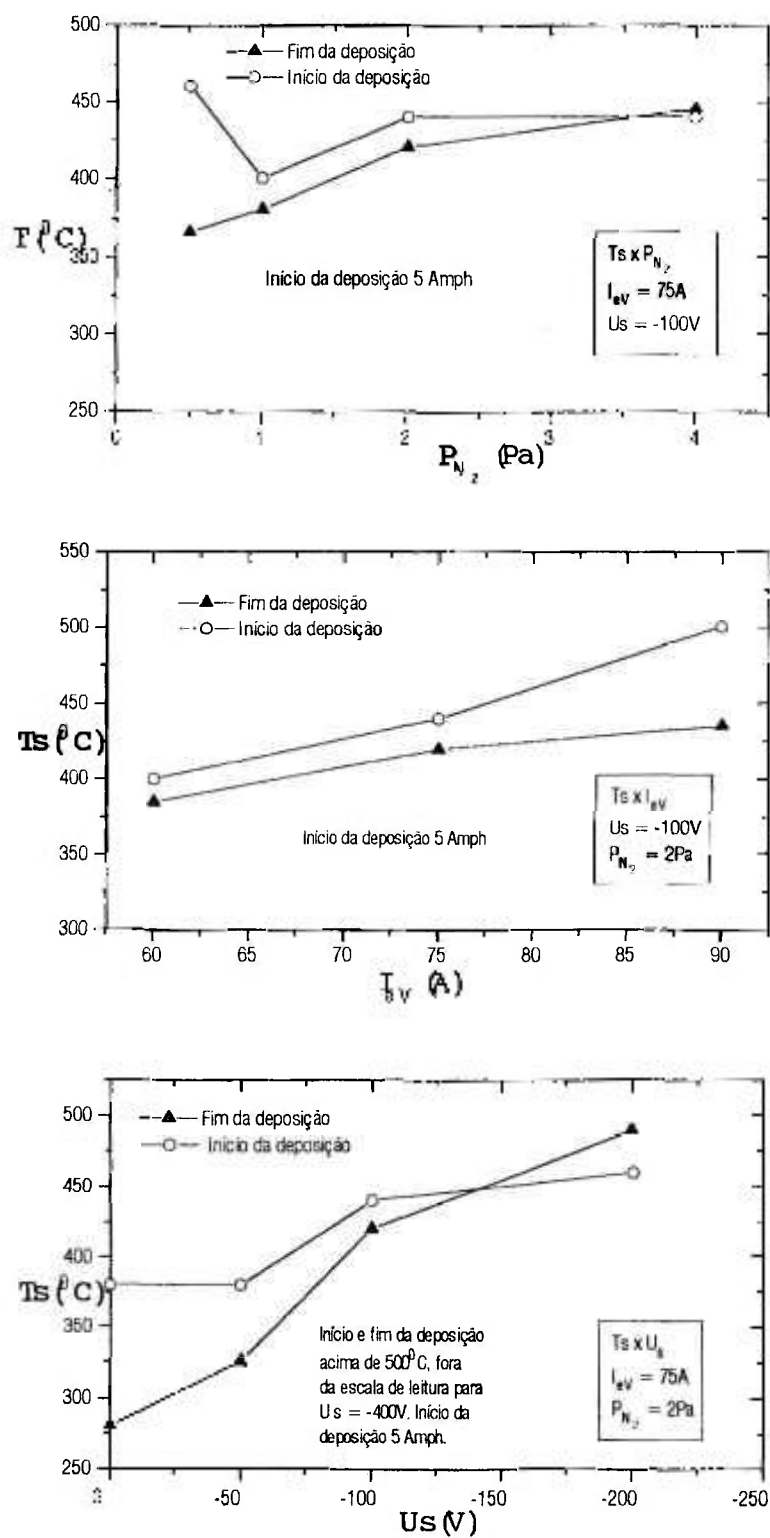


Figura 4.2 - Gráficos da variação T_s em função dos parâmetros independentes.

energia no substrato não foi alterada nas condições de evaporação e deposição pesquisadas nos experimentos deste trabalho.

Devido ao fato de, em geral, as temperaturas dos substratos, no início da deposição, serem menores do que no final do bombardeamento (sempre a 500°C), atribui-se à troca de energia entre a superfície e o núcleo do substrato. A T_s lida ao final de 2 Amph de bombardeamento se refere à superfície do substrato e não a toda sua massa.

As curvas ($T_s \times I_{ev}$) e ($T_s \times U_s$) da Figura 4.2 ilustram a dependência da temperatura no substrato com a quantidade de íons evaporada no catodo e a energia por íon no substrato. Com o aumento em I_{ev} tem-se aumento na emissão de íons e, por consequência, aumento em T_s .

Analisando a curva ($T_s \times I_{ev}$), no início de deposição (5 Amph), observa-se que uma redução de 33% em I_{ev} ($90 \rightarrow 60 \text{ A}$) acarreta uma queda de 20% em T_s ($500 \rightarrow 400^{\circ}\text{C}$). Deve-se considerar que a corrente de evaporação corresponde à energia elétrica que se fornece na evaporação, tendo um custo alto para o processo. Espera-se, para uma boa aderência do filme fino depositado sobre o substrato de aço rápido e metal duro, que T_s seja mantida acima de 400°C o que foi alcançado com $I_{ev} = 75\text{A}$.

A tensão negativa aplicada no substrato (U_s) também consome energia e pode tornar difícil o controle de T_s , no caso de os íons alcançarem o substrato com excesso de energia que mantenha T_s dentro de uma faixa onde não ocorram modificações estruturais no substrato (caso do aço rápido para T_s maiores que 550°C). Além do fator controle de temperatura do substrato, tem-se de considerar a taxa de crescimento do filme fino que pode ser prejudicada no caso de bombardeamento, durante a deposição, com íons altamente energéticos.

Observa-se, na curva $T_s \times U_s$ da Figura 4.2, um crescente aumento em T_s , tanto no início da deposição (5 Amph) quanto no final (45 Amph). O patamar de T_s , no início da deposição entre 0 e -50 V, indica que a energia ganha pelos íons com a aceleração de -50 V é ainda insuficiente para manter uma temperatura estável no substrato, pois T_s caiu de 500°C para 280°C , apresentando uma larga faixa de temperatura ($380^{\circ}\text{C} - 280^{\circ}\text{C}$) entre o início e final da deposição. Sabe-se que a aderência depende da temperatura do substrato, devido a difusão superficial dos íons no substrato. Este compromisso entre T_s e a aderência pode ser observado na curva de carga crítica pela tensão no substrato, que é mostrada no Capítulo 4.4.1.

A tensão de -100 V no substrato se apresenta para os experimentos realizados, adequada para a temperatura de deposição e seu controle. Na tensão de -200 V já observa-se um aumento muito grande em T_s . Isto se repete na tensão de -400 V quando T_s já não pode mais ser lido pelo instrumento utilizado, pois a escala máxima é de 500°C .

4.3. COMPORTAMENTO DA VAZÃO DE N_2 EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS INDEPENDENTES DO PROCESSO i_{eV} E U_s

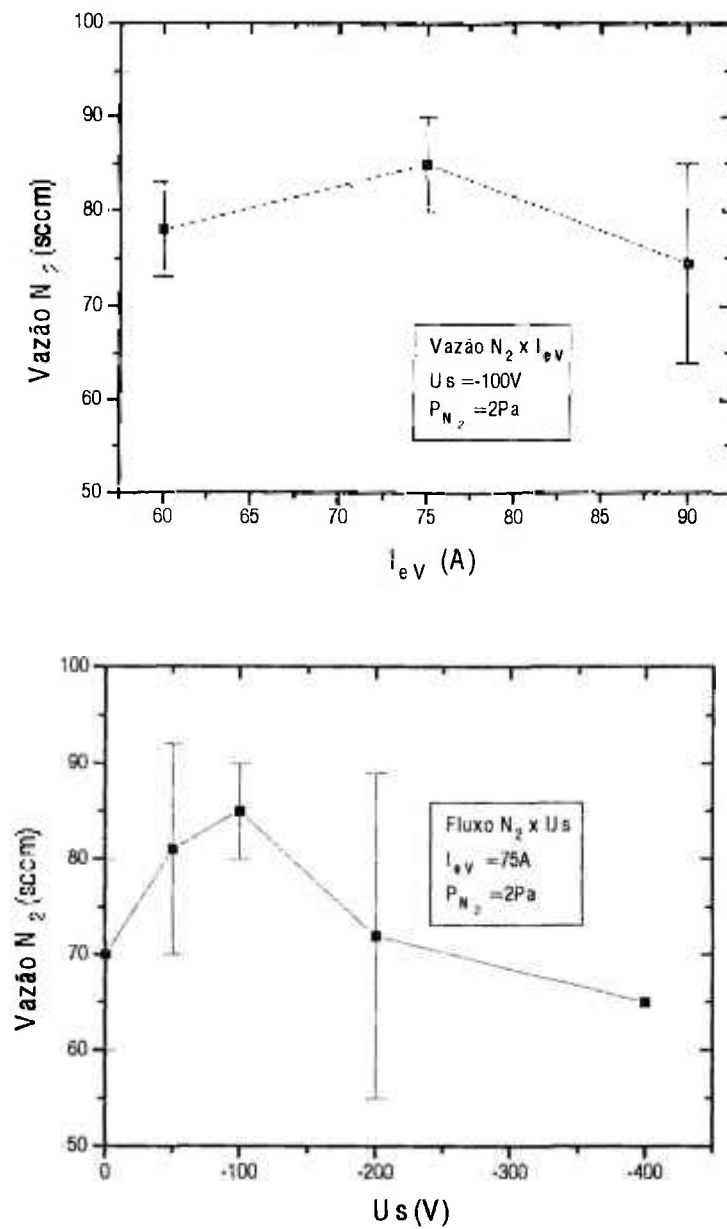


Figura 4.3 - Gráfico de variação da vazão de N_2 em função da corrente de evaporação i_{eV} e da tensão negativa no substrato U_s .

A vazão de nitrogênio indicada a Figura 4.3 é apresentada na Tabela 4.1. Os maiores e menores valores de vazão de N_2 foram plotados sem se considerar se estes valores correspondem ao início ou fim da deposição. Já os valores de vazão da Tabela 4.1 apresentam dados que ora diminuem, ou mesmo permanecem constante. A Figura 4.3 mostra os limites de vazão de N_2 nas condições indicadas e situa a tensão de -100 V (para $I_{ev} = 75$ A e $P_{N_2} = 2$ Pa) como aquela em que a variação do fluxo de N_2 foi pequena, o que permite supor uma melhor estabilidade no processo, embora, a -400 V, tenha-se alcançado um único valor no fluxo de N_2 lido.

A vazão do gás reativo (N_2) está intimamente correlacionada ao processo de emissão de íons no catodo e a condensação e reação do Ti com o N_2 no substrato. Nota-se que há oscilação no fluxo de N_2 no início do processo de deposição, onde ora o fluxo é maior no início e ora é no final da deposição.

A correlação da vazão de N_2 com a emissão de íons, a partir do catodo, e sua condensação no substrato, ainda na forma de íons, foi indiretamente considerada quando se avaliou $I_s \times P_{N_2}$ no Capítulo 4.1.

4.4. INFLUÊNCIA DA TENSÃO NO SUBSTRATO - U_s - NA ESPESSURA (s), DUREZA ($H_v 0,05$) E CARGA CRÍTICA (L_c) DO FILME DE TiN

A taxa de crescimento do filme fino é normalmente expressa em $\mu\text{m}/\text{hora}$. Uma vez estabelecido o valor de 45 Amp.hora para a deposição de todos os filmes de TiN produzidos nos trabalhos experimentais, a espessura plotada nas curvas que seguem correspondem à taxa de crescimento em função de Amperes.hora gastos para sua obtenção. Assim sendo, o valor de espessura de 5 μm , obtido a partir de 45 Amph de evaporação (onde $I_{ev} = 75$ A e o tempo de evaporação = 0,6 horas), corresponde a uma taxa de crescimento de aproximadamente 8,3 $\mu\text{m}/\text{hora}$ ou 0,11 $\mu\text{m}/\text{Amph}$. A espessura obtida e mostrada nas curvas que seguem refere-se sempre à mesma base da cálculo e operação (45 Amph).

4.4.1. Variação da Espessura (s) do Filme Fino de TiN com U_s

Pode-se avaliar pela medição da espessura, em função de iguais parâmetros de evaporação e deposição, se ocorre a re-evaporação de Ti condensado no substrato. Um dos objetivos das diversas técnicas de deposição é alcançar uma taxa de crescimento do filme fino com o menor consumo de energia para tal.

Na Figura 4.4 ($s \times U_s$) nota-se duas regiões de diferentes comportamentos para a espessura. De 0 a -100 V tem-se aumento constante da espessura à uma taxa de aproximadamente $4 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{V}$ e entre -100 V e -400 V observa-se uma

diminuição na espessura à uma taxa de aproximadamente $4,8 \times 10^{-13} \mu\text{m}/\text{V}$. Este comportamento ocorre para o aço rápido e o metal duro.

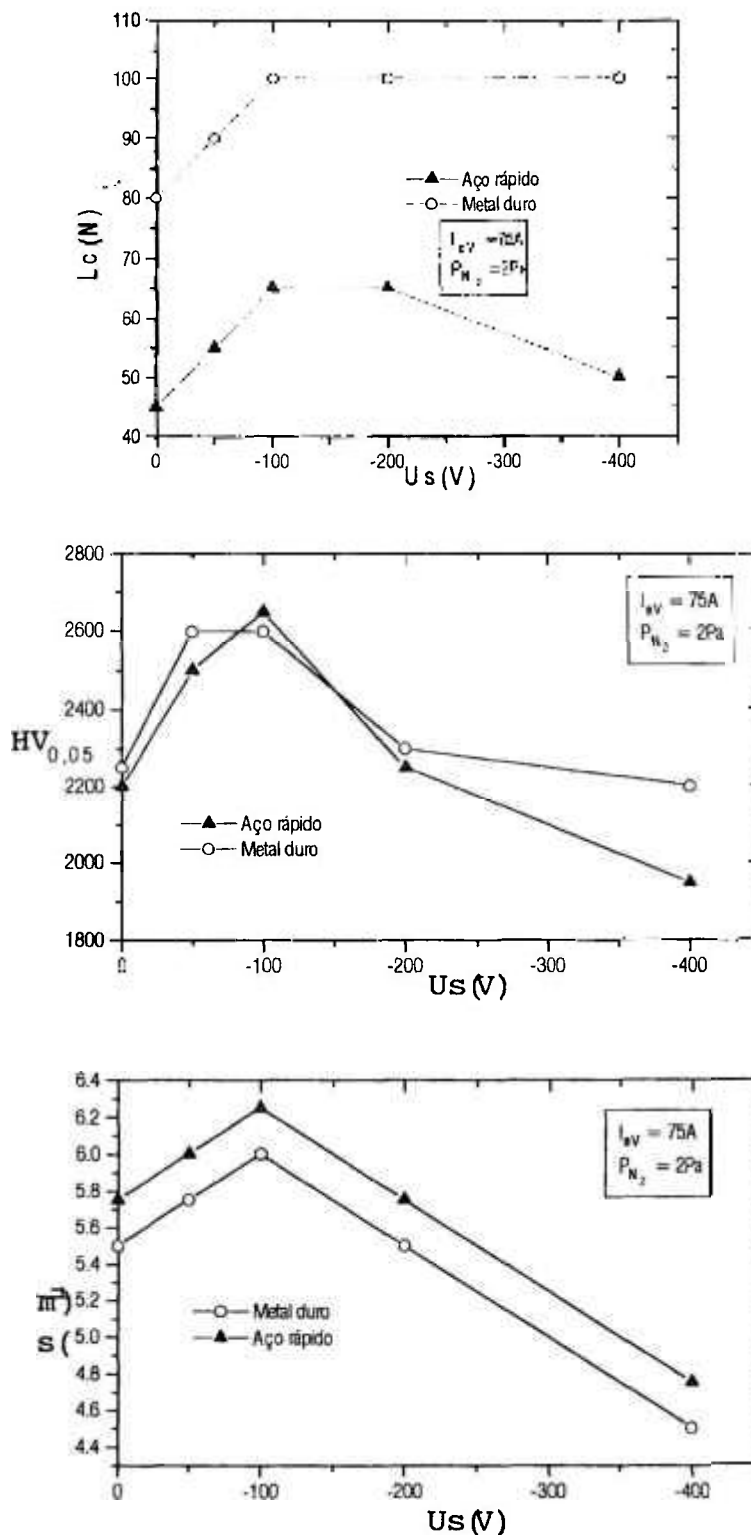


Figura 4.4 - Gráficos da variação da espessura (s), dureza ($Hv_{0,05}$) e aderência (L_c) em função da tensão no substrato - U_s .

Tabela 4.2 - Valores Obtidos para Espessura (s), Dureza ($Hv_{0,05}$) e aderência (L_c) em Função da Tensão no Substrato - U_s - com $i_{ev} = 75 \text{ A}$ e $P_{N_2} = 2 \text{ Pa}$

* $s(\mu\text{m})$		$Hv_{0,05}$		$L_c \text{ (N)}$		
$U_s \text{ (V)}$	Aço rápido	Metal duro	Aço rápido	Metal duro	Aço rápido	Metal duro
0	5,75	5,50	2200	2250	45	80
-50	6,00	5,75	2500	2600	55	90
-100	6,25	6,00	2650	2600	65	100
-200	5,75	5,50	2250	2300	65	100
-400	4,75	4,50	1950	2200	50	100

* $s(\mu\text{m})$ obtidos em 0,6 horas de deposição

A tensão de -100 V aplicada nos substratos forneceu uma energia média por íon incidente de $E = 176 \text{ eV}$ (ver Capítulo 2.2.4) e se mostra como limite para uma razão positiva entre íons que alcançam o substrato e se condensam e íons ou átomos neutros que se re-evaporam a partir dos substratos, após alcançarem e trocarem com ele energia para $i_{ev} = 75 \text{ A}$. Pode-se considerar também que com a tensão crescente, tem-se maior número de íons sendo direcionados ao substrato sob influência do campo elétrico criado pela tensão negativa U_s . Isto fica evidenciado quando se compara a espessura alcançada com $U_s = 0 \text{ V}$ e $U_s = -100 \text{ V}$, onde tem-se maior espessura. Os íons, com energia dentro de uma faixa que facilita o crescimento do filme fino, são atraídos ao substrato mesmo que emitidos em ângulos diferentes à partir da superfície do catodo, contribuindo para o crescimento do filme fino.

4.4.2. Variação da Dureza ($Hv_{0,05}$) do Filme Fino de TiN com U_s

A influência da tensão na dureza do filme fino apresenta características semelhantes à da espessura no caso do substrato de aço rápido, onde, até $U_s = -100 \text{ V}$, a dureza cresce e, acima deste valor, a dureza cai marcadamente como mostrado na Figura 4.4 $Hv \times U_s$.

Para o substrato de metal duro ocorre também tendência de queda na dureza a partir de $U_s = -100$ V, embora o valor da dureza para o metal duro tenha sido superior ao alcançado nos filmes finos depositados sobre o aço rápido.

É possível que a dureza medida nos filmes finos, obtidos com tensões maiores que $U_s = -100$ V, os quais têm espessura decrescentes, tenha sido influenciada pela menor espessura desse. No caso do aço rápido, a diferença de espessura alcançada para $U_s = -400$ V e $U_s = -100$ V é de $1,45 \mu\text{m}$; no metal duro é de $1,40 \mu\text{m}$. Sabe-se que a dureza do substrato pode influenciar o valor da dureza medida no filme fino quando a espessura é menor ou próxima de $3,0 \mu\text{m}$. Neste caso o substrato atua como suporte do filme fino na medição, resistindo a deformações plásticas na indentação que podem apresentar menores valores de dureza. Observa-se que, para a tensão $U_s = -400$ V, onde tem-se as menores espessuras para os filmes finos a dureza no filme fino depositado sobre o metal duro é aproximadamente 13% superior a do aço rápido, embora a espessura do filme fino no metal duro seja aproximadamente 5,3% menor que aquela do aço rápido.

4.4.3. Variação da Carga Crítica (L_c) do Filme Fino de TiN com U_s

Embora a dureza do filme fino seja considerada como uma propriedade de referência em comparação entre filmes finos, a aderência do filme fino no substrato, expressa pela carga crítica (L_c) que a suporta, é fundamental na sua utilização em sistemas tribológicos. O compromisso aderência-dureza determina a possibilidade de utilização do filme fino, depositado sobre um dado substrato.

A aderência do filme avaliado pela carga crítica (L_c) o método empregado na sua mediação levam em conta considerações de ordem coesiva e adesiva (ver Capítulo 3.3.1). Geralmente as falhas na aderência, de ordem coesiva e adesiva, ocorrem simultaneamente, como observado nas análises feitas neste trabalho.

As energias de aceleração dos íons, adquiridas pela tensão nos substratos usadas nos experimentos em questão, não são suficientes para que se alcance uma interface onde predomina a pseudo-difusão (ver Capítulo 2.5.5), embora haja uma etapa de bombardeamento com íons de Ti acelerados a $U_s -1000$ V. A energia por íon incidente da ordem de 5000 eV ⁽²⁴⁾ é necessária para permitir a penetração de íons em alguns décimos de microns nos substratos; a energia dos íons de Ti na etapa de bombardeamento ($E = 1616 \text{ eV}$) é inferior a este valor, o que torna improvável interface pseudo-difusão nos experimentos realizados.

A difusão volumétrica, facilitada por defeitos puntiformes, criados no bombardeamento com íons de Ti, dos substratos pode ser predominante como interface nos corpos de prova utilizados.

Para os substratos de metal duro, a tensão U_s , durante a deposição, não tem influência na carga crítica (L_c) que os filmes finos suportam a partir de $U_s = -100$ V. Porém, entre $U_s = 0$ V e $U_s = -100$ V, a carga crítica cresce com taxa de 0,2N/V (Figura 4.4). Entre $U_s = 0$ V e $U_s = -100$ V, para substratos de aço rápido, tem-se também o aumento de L_c com a taxa de 0,2 N/V alcançando um patamar entre $U_s = -100$ V e $U_s = -200$ V (Figura 4.4). A partir de $U_s = -200$ V, o aumento da tensão se mostra prejudicial à aderência para os substratos de aço rápido.

4.5. INFLUÊNCIA DA CORRENTE DE EVAPORAÇÃO (I_{ev}) NA ESPESSURA (s), DUREZA ($H_{v0,05}$) E CARGA CRÍTICA (L_c) DO FILME FINO DE TiN

É conhecido que a emissão de gotículas a partir do catodo é maior para correntes de evaporação (I_{ev}) crescentes. Os fenômenos físicos que ocorrem nos pontos ativos de arco (ver Figura 2.6a) dependem fundamentalmente do tipo de material do catodo e da corrente elétrica que flui entre o catodo e o anodo. Experimentos realizados, em equipamento industrial com 12 fontes de evaporação, mostraram que, em certos casos, I_{ev} deve ser reduzida à níveis inferiores que as utilizadas neste trabalho em função da quantidade de gotículas emitidas a partir de várias fontes que, ao mesmo tempo, contribuem para a formação e crescimento do filme fino de TiN. Pode-se, no entanto, individualizar o estudo de formação de gotículas e seus efeitos nas propriedades dos filmes finos, considerando-se uma única fonte de evaporação, procurando-se produzir filmes finos mais homogêneos, isto é, com menos macropartículas incorporadas no filme fino.

Tabela 4.3 - Valores Obtidos para Espessura (s), Dureza ($H_{v0,05}$) e aderência (L_c) em Função da Corrente de Evaporação - I_{ev} - no catodo com $P_{N_2} = 2$ Pa e $U_s = -100$ V.

s(μ m)		Hv 0,05		Lc (N)		
I_{ev}	Aço rápido	Metal duro	Aço rápido	Metal duro	Aço rápido	Metal duro
60	4,70	4,40	2750	2900	70	110
75	6,25	6,00	2500	2600	65	100
90	5,50	5,00	2250	2400	60	90

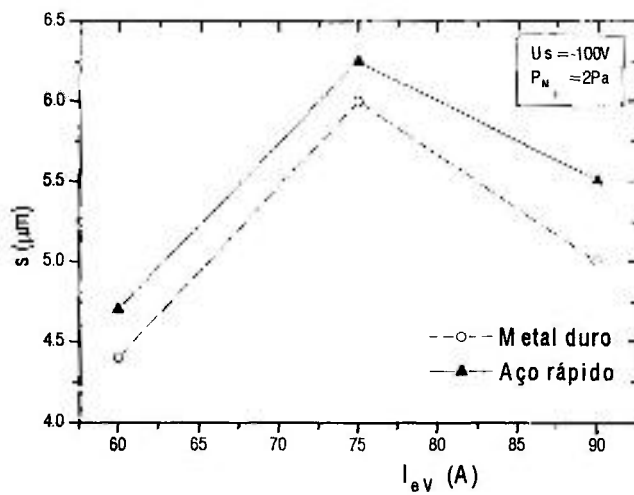
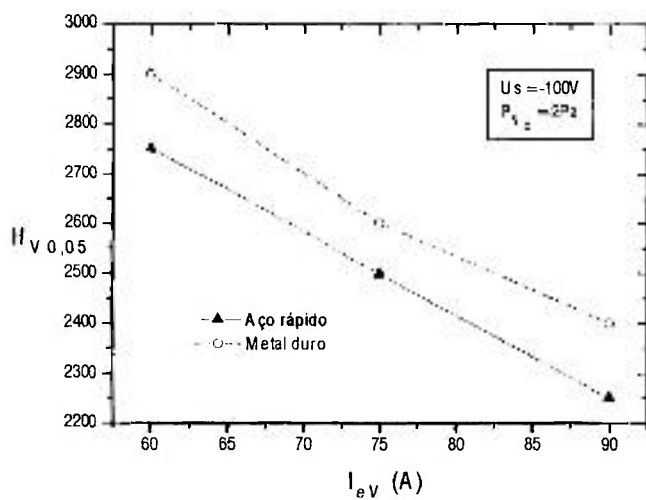
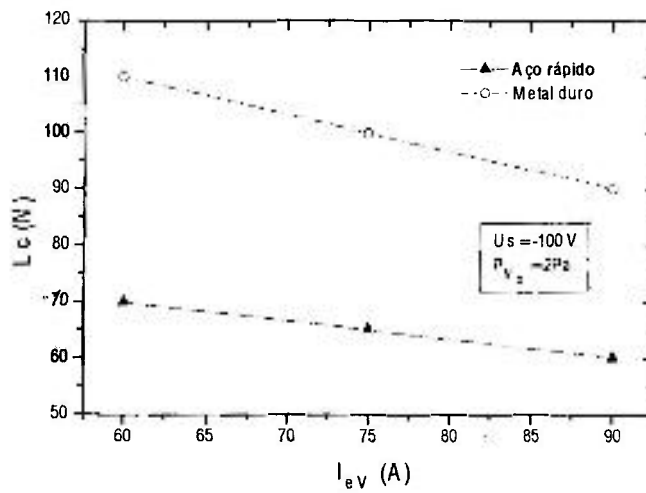


Figura 4.5 - Gráficos da variação da espessura (s), da dureza ($H_{v0,05}$) e aderência (L_c) em função da corrente de evaporação - I_{ev} - no catodo.

4.5.1. Variação da Espessura (s) do Filme Fino de TiN com I_{ev}

Sabe-se que a corrente I_{ev} determina a temperatura no substrato e que temperaturas altas no substrato tem maior probabilidade de ocorrer a re-evaporação de átomos ou íons já condensados no substrato. Este pode ter sido o fenômeno que ocorreu para $I_{ev} = 90$ A, onde se alcançou maiores temperaturas dentre os experimentos com diferentes I_{ev} (ver Figura 4.2, curva $T_s \times I_{ev}$). Outra possibilidade para reduzir a espessura, a partir da evaporação no catodo com alta corrente, seria uma maior taxa de chegada de íons, que produzidos em maior número por unidade de tempo na superfície do catodo, ao alcançarem o substrato sofreriam colisões com íons que vêm atrás, sem terem tempo para se condensarem. Dessa forma, eles seriam assim re-evaporados devido à colisões com outros íons ou átomos que ainda têm alta energia.

Com uma corrente (I_{ev}) igual a 75A obtem-se as maiores espessura dentre as outras duas testadas. Podemos supor que a razão entre a taxa de chegada de íons e a taxa de re-evaporação é maior para $I_{ev} = 75$ A, o que permitiria se alcançar maiores espessuras para um mesmo valor de Amperes.hora.

Para $I_{ev} = 90$ A não é suficiente para que se alcance maior taxa de deposição. Semelhante comportamento tem-se para $I_{ev} = 60$ A que, gerando menor I_s , não é suficiente para alcançar maiores taxas de deposição apesar de se ter menor temperatura no substrato e menos íons chegando ao substrato na unidade de tempo, o que reduz a chance de re-evaporação a partir do substrato. A corrente no substrato (I_s) dá uma indicação da quantidade de íons por unidade de tempo que alcança o substrato. Seu valor está diretamente relacionado a I_{ev} , indicando se há chance de ocorrerem colisões entre íons, que estão chegando no substrato, e átomos ou íons, que já se depositaram, mas ainda não trocaram suficiente energia para que no caso de uma colisão permaneçam condensados.

4.5.2. Variação da Dureza ($H_{v0,05}$) do Filme Fino de TiN com I_{ev}

As gotículas incorporadas no filme fino constituem falta de homogeneidade, refletindo em algumas características do filme fino produzido. Se interferem ou não na utilização do filme fino somente testes práticos são capazes de comprovar qualquer afirmação.

A dureza dos filmes finos aqui apresentados pode ter seus valores medidos sob influência do substrato ou do próprio filme fino.

O filme fino de TiN obtido a partir de evaporação por processo PVD-arco catódico contem na sua camada gotículas de variados tamanhos (de alguns décimos de microns até dezenas de microns). As gotículas podem alcançar o substrato e

serem, no caso de pequenas em tamanho, encobertas pelo filme fino em formação. Desta forma, não são visíveis em análises de superfície por microscopia eletrônica de varredura ou óptica. Isto torna a indentação, na medição de microdureza, dependente não só da dureza do substrato, que suporta o filme fino, mas também das gotículas que ocupam volume abaixo da zona de indentação.

Quando se observa a superfície dos filmes finos de TiN, obtidos por processo PVD-arco catódico, é possível escolher áreas na superfície onde não existam gotículas. É procedimento comum evitar indentações sobre áreas onde hajam gotículas. Mas nada pode-se concluir sobre o volume abaixo da indentação (Ver foto na Figura 4.6).

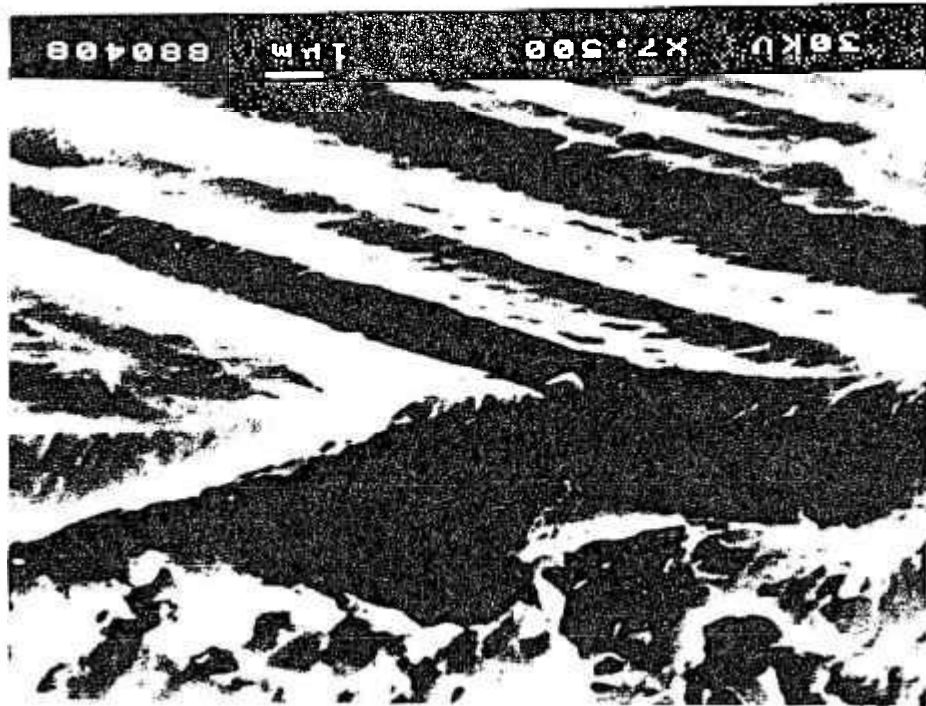


Figura 4.6 - Filme fino de TiN com gotículas de Ti com diferentes tamanhos. Depositado com $I_{ev} = 75A$, $U_s = -200V$ e $P_{N_2} = 2Pa$, substrato de aço rápido não polido.

Para as leituras dos ensaios feitos e mostrados neste trabalho, obteve-se indentações com diagonais da ordem de 5 a 6 μm .

A gradual queda nos valores de dureza observada nos filmes finos obtidos a partir da crescentes correntes de evaporação (curva $H_{v0,05} \times I_{ev}$, Figura 4.5) pode ter como principal causa as gotículas que se localizam abaixo da zona de indentação. Isto explicaria a maior dureza obtida para $I_{ev} = 60A$.

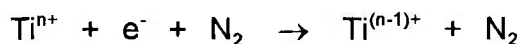
4.5.3. Variação da Carga Crítica (L_c) do Filme Fino de TiN em Função da I_{ev}

O comportamento da carga crítica (L_c) com I_{ev} é semelhante ao da dureza. L_c diminui com o aumento da corrente de evaporação do catodo.

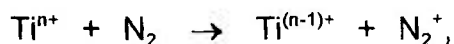
Pode-se supor que gotículas alojadas na interface substrato-filme fino possam reduzir a carga máxima (L_c) que o filme fino pode suportar. Neste caso, o diamante não encontraria resistência para remover ou mesmo esmagar uma gotícula de Ti puro que tem dureza bem menor que a do filme fino em teste. Desta forma, a utilização de correntes I_{ev} que facilitam a emissão de gotículas proporcionaria menor aderência.

4.6. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE NITROGÊNIO (P_{N_2}) NA ESPESSURA (s), DUREZA ($H_{v0,05}$) E CARGA CRÍTICA (L_c) DO FILME FINO DE TiN

A neutralização dos íons Ti ocorre principalmente na superfície do catodo, segundo a equação descrita no Capítulo 2.2.1:



Para pressões crescentes de N_2 há maior probabilidade de ocorrer a neutralização. Além desta, ocorre troca de cargas do tipo:



que também sofre influência da P_{N_2} ⁽¹³⁾.

Tabela 4.4 - Valores Obtidos para Espessura (s), Dureza ($H_v 0,05$) e Aderência (L_c) em Função da Pressão de N_2 - P_{N_2} , com $I_{ev} = 75$ A e $U_s = -100$ V.

* $s(\mu m)$		Hv 0,05		Lc (N)		
P_{N_2} (Pa)	Aço rápido	Metal duro	Aço rápido	Metal duro	Aço rápido	Metal duro
0,5	4,00	3,75	1900	2000	50	40
1,0	5,25	5,00	2300	2500	60	85
2,0	6,25	6,00	2500	2600	65	100
4,0	6,75	6,25	2950	3100	65	100

* $s(\mu m)$ obtidos em 0,6 horas de deposição

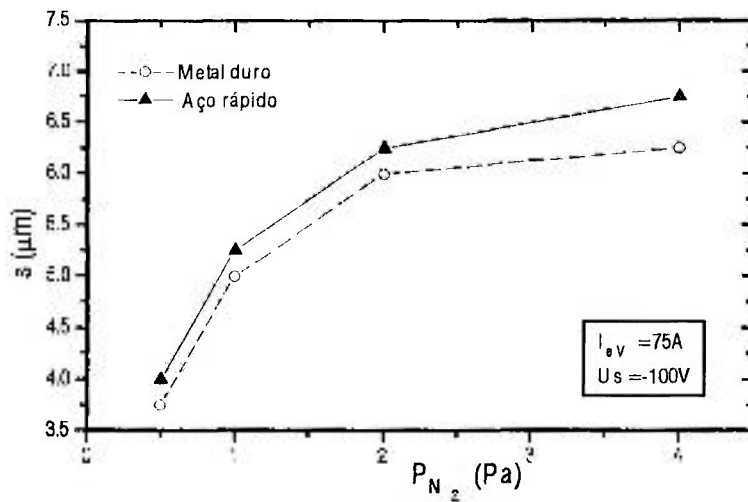
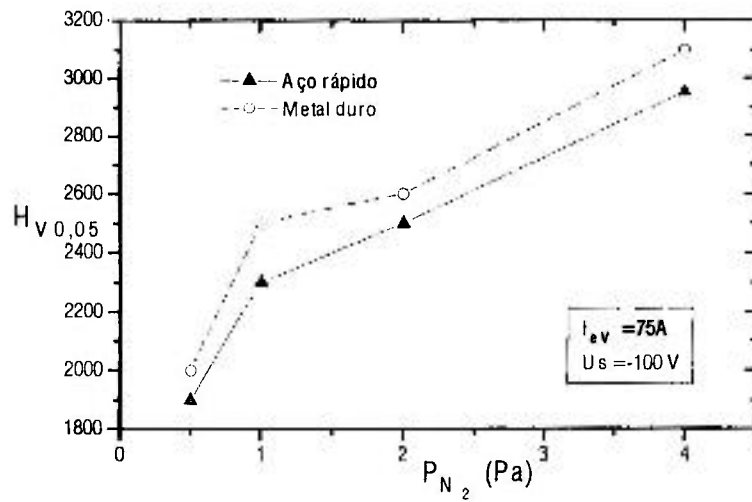
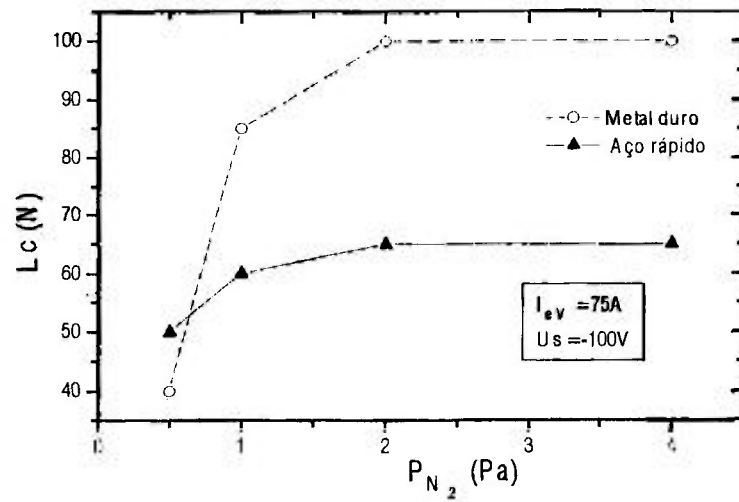


Figura 4.7 - Gráficos da variação da espessura (s), dureza (Hv 0,05) e aderência (Lc) em função da pressão de N₂ - PN₂.

4.6.1. Variação da Espessura (s) do Filme Fino de TiN com P_{N_2}

Considerando-se que pressões crescentes de N_2 aumentam a probabilidade de ocorrer a neutralização de íons de Ti, por colisão com elétrons ou com átomos ou moléculas de N_2 , pode-se supor que, com a redução de carga dos íons de Ti, ocorra menor chance de re-evaporação de átomos de Ti a partir do substrato, aumentando a taxa de deposição. Experimentalmente pode-se constatar um rápido aumento na espessura com pressões de N_2 crescentes. A curva $s \times P_{N_2}$ da Figura 4.7 mostra a constante tendência de aumento para espessura em ambos os tipos de substratos.

4.6.2. Variação da Dureza ($Hv_{0,05}$) do Filme Fino de TiN com P_{N_2}

A curva $Hv_{0,05} \times P_{N_2}$ da Figura 4.7, mostra um aumento na dureza para crescentes pressões, semelhante à espessura. É provável que, com a espessura do filme crescendo, o valor de dureza obtido sofra menor influência da dureza do substrato. No entanto, observou-se que a espessura medida era superior ao mínimo de $3\mu m$ ⁽⁵⁶⁾ proposto por *Perry e Hummer*. É mais provável que a pressão de N_2 facilite a formação do composto TiN com composição estequiométrica, que em conjunto com o aumento na espessura aumente a dureza do filme.

A variação da dureza em função da P_{N_2} (Figura 4.7, curva $Hv_{0,05} \times P_{N_2}$) tem características diferentes à variação da dureza em função de U_s , onde apesar de ocorrer aumento na espessura, houve uma redução na dureza devido, provavelmente, as gotículas. Já no caso da variação da dureza em função da tensão U_s observa-se semelhante comportamento ao da pressão P_{N_2} , onde com o aumento na espessura tem-se aumento na dureza (Figura 4.4, curva $Hv_{0,05} \times U_s$).

4.6.3. Variação da Carga Crítica (L_c) do Filme Fino de TiN com P_{N_2}

A aderência do filme mostrou uma tendência de aumentar com a crescente pressão de N_2 para ambos os tipos de substratos. Apesar de não terem sido observadas grandes variações na rugosidade em função da existência de gotículas, o aumento da pressão de nitrogênio reduz a probabilidade de emissão de gotículas a partir do catodo. Não foi possível precisar em qual faixa de pressão de N_2 pode-se alcançar menor emissão de gotículas a partir do catodo, resultando melhores características ao filme fino de TiN. No entanto, observando a curva $L_c \times P_{N_2}$ da Figura 4.7 nota-se que a partir da $P_{N_2} = 2 Pa$ a carga crítica se mantém constante. Deve-se observar também que o aumento de P_{N_2} não é interessante pois significa maior consumo de gás N_2 , mesmo que haja menor probabilidade de incorporação de gotículas no filme fino.

4.7. RUGOSIDADE DOS FILMES FINOS DE TiN

Com as medições de rugosidade buscou-se avaliar as gotículas presentes na superfície do filme fino ou que, após terem se desprendido, tenham deixado um buraco no filme que causaria uma variação na rugosidade, além de possíveis irregularidades que tenham ocorrido na formação do filme fino.

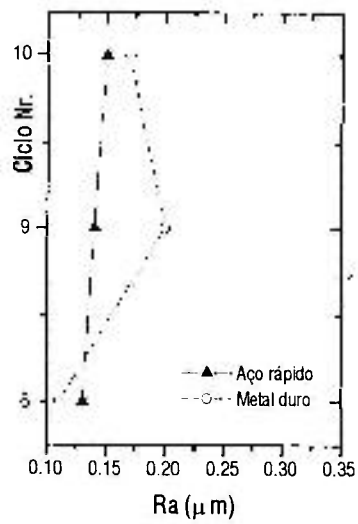
Os valores Ra e Rz foram medidos, num comprimento de medição de 4,8 mm, em todos os corpos de prova e levantou-se as curvas mostradas na Figura 4.8.

Tabela 4.5 - Quadro dos Valores Lidos para a Rugosidade nos Filmes Finos de TiN.

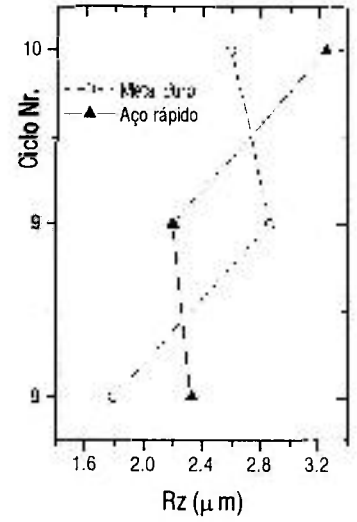
Ciclo N°	Aço Rápido		Metal Duro	
	Ra (μm)	Rz (μm)	Ra (μm)	Rz (μm)
1	0,30	2,56	0,29	2,37
2	0,16	2,21	0,13	2,14
3	0,10	1,78	0,12	2,08
4	0,10	1,92	0,10	1,91
5	0,20	2,52	0,14	2,51
6	0,18	2,79	0,13	1,96
7	0,16	1,93	0,14	1,55
8	0,13	2,33	0,11	1,80
9	0,14	2,20	0,20	2,87
10	0,15	3,25	0,17	2,59

A rugosidade Ra se mostra marcadamente influenciada pela tensão no substrato (U_s), apresentando menores valores para ambos os substratos na tensão $U_s = -100$ e -200 V. Ocorre igual comportamento para a rugosidade Rz.

Uma vez que a emissão de gotículas independe da tensão no substrato (U_s), pode-se atribuir os valores obtidos para rugosidade com $U_s = 0$ a um possível

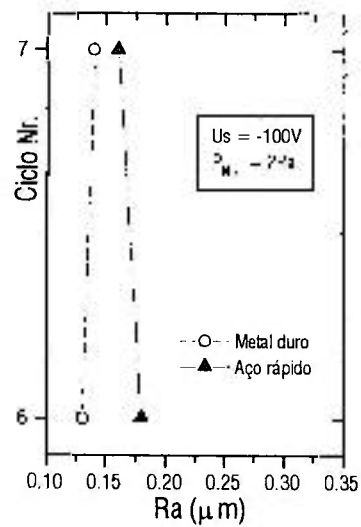


4,0 Pa

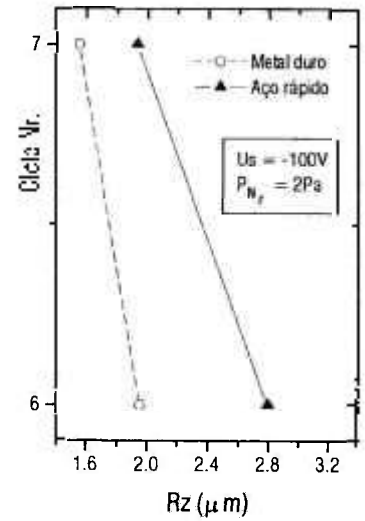


1,0 Pa

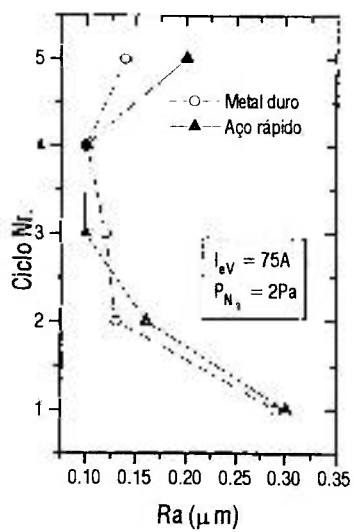
0,5 Pa



90 A



60 A



-400 V

-200 V

-100 V

- 50 V

- 0 V

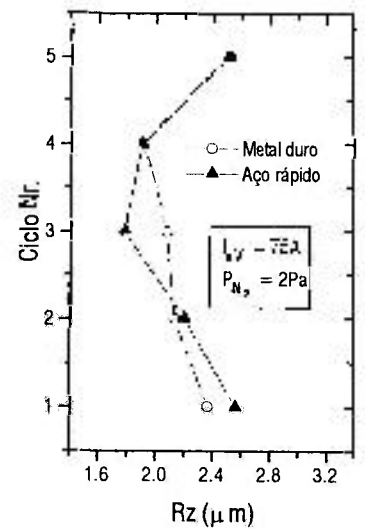


Figura 4.8 - Curvas de rugosidade Ra e Rz para os Filmes de TiN.

crescimento irregular do filme fino (redução da nucleação) durante todo o processo de deposição, causando aumento na rugosidade.

Com a tensão $U_s = -400$ V, onde se tem bombardeamento mais intenso do filme fino durante a sua formação, obteve-se valores maiores de rugosidade daqueles obtidos a partir de $U_s = -100$ e -200 V.

A corrente de evaporação (I_{eV}) não apresentou marcada influência na rugosidade R_a ; porém, ao contrário do esperado, R_z apresentou menores valores para I_{eV} = 90 A, supostamente a corrente de evaporação com maior probabilidade de geração de gotículas no catodo. Deve-se, no entanto, observar a pequena faixa de variação dos valores obtidos.

A pressão de gás de N_2 não apresentou forte tendência na variação da rugosidade R_a ; porém R_z é marcadamente superior a $PN_2 = 4$ Pa, onde se alcançou a maior espessura dos filmes depositados. Sabe-se que, para espessuras crescentes, há uma tendência em se obter rugosidade levemente mais alta.

4.8. DETERMINAÇÃO DAS FASES PRESENTES NOS FILMES FINOS DE TiN POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Utilizou-se radiação de $Cu-K\alpha$ para as análises de difração de raios-X nas amostras com filmes finos de TiN. Procurou-se determinar, além das fases presentes, as orientações cristalográficas preferenciais no crescimento dos filmes finos. Considerou-se o parâmetro tensão no substrato (U_s) como de forte influência na obtenção de filmes finos de TiN a partir da evaporação a arco catódico. Considerou-se que há grande ionização (maior que 80% ⁽¹²⁾) no vapor de Ti formado e que esta fração ionizada é fortemente influenciada pelo campo elétrico gerado no substrato podendo reverter em difusão superficial, que sabe-se ser fundamental para a formação e crescimento de filmes finos.

Observou-se que a tensão aplicada no substrato (U_s) influencia na formação do filme com orientação preferencial tanto para os filmes finos depositados em substrato de aço rápido quanto em metal duro.

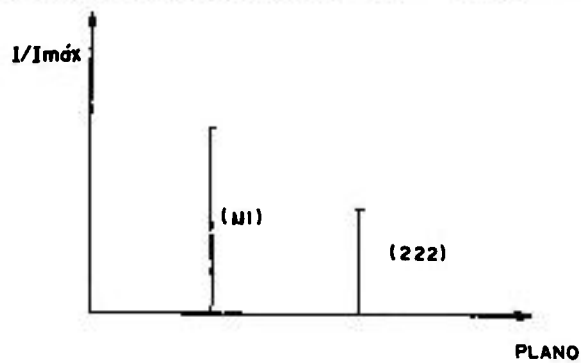
Os dados da Tabela 4.6 mostram os planos preferenciais de crescimento dos filmes finos depositados sobre aço rápido em função da tensão aplicada no substrato, sob iguais condições de evaporação e pressão. Deve-se salientar que eventuais diferenças entre os ângulos obtidos e listados nas Tabelas ASTM para as fases presentes, assim como para as orientações preferências, devem-se a erros na técnica de medição, distorções na rede cristalina, e falta de padrão para correção do ângulo obtido na difração.

Em todos os resultados observou-se a presença de TiN com estrutura cúbica de face centrada, de acordo com a temperatura utilizada na obtenção dos filmes finos estudados.

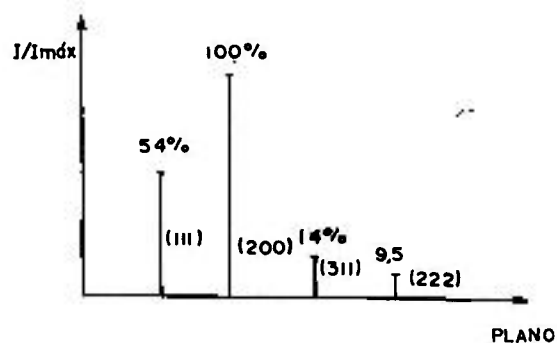
Para o filme fino de TiN, depositado em aço rápido, sob influência de $U_s = -100V$, observou-se que o plano (111) apresentou maior intensidade na difração. Sem efeito da tensão no substrato, o plano que apresenta maior intensidade é (200), sendo que o plano (111) apresentou intensidade relativa de aproximadamente 54%. Em ambos os casos, para $U_s = -100 V$ e $0 V$, observou-se a presença do plano (222) com similar intensidade relativa. Nota-se também a presença de mais reflexões, como (200) e (311), com $U_s = 0 V$. O crescimento do filme fino não é tão ordenado como quando se aplica tensão no substrato.

Tabela 4.6 - Dados da Difração de Raios-X em Amostras de TiN Depositadas em Substrato de Aço Rápido, sendo $I_{eV} = 75A$ e $PN_2 = 2 Pa$.

Ciclo Nº	2θ (grau)	d (Å)	I/I _{máx} (%)	hkl	a (nm)	U_s (V)
3	36,571	2,457	100	111	0,42556	-100
	77,429	1,233	10	222	0,42712	



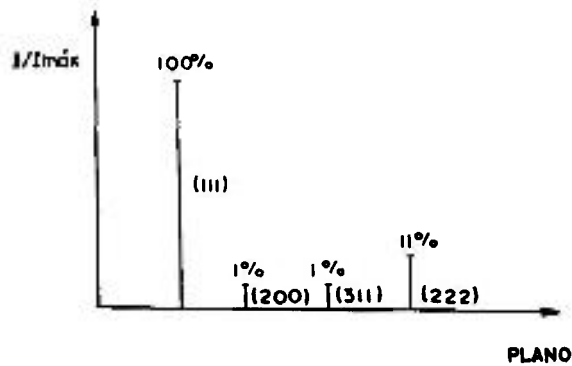
1	36,643	2,452	54	111	0,4247	0
	42,714	2,117	100	200	0,4234	
	74,036	1,280	14	311	0,4245	
	77,714	1,229	9,5	222	0,4257	



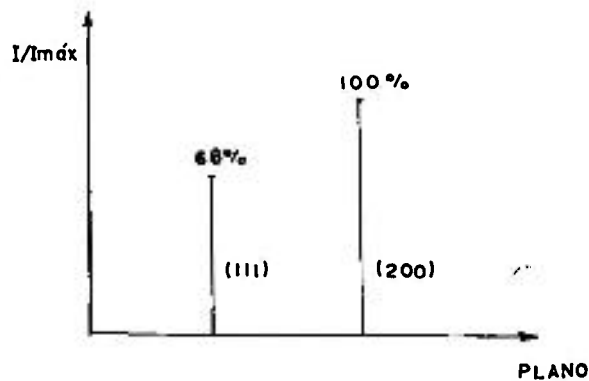
A Tabela 4.7 ilustra os dados obtidos na difração de raios-X de filmes finos de TiN depositados em substrato de metal duro.

Tabela 4.7 - Dados da Difração de Raios-X em Amostras de TiN Depositadas em Substrato de Metal, sendo $I_eV = 75A$ e $PN_2 = 2 Pa$.

Ciclo Nº	2θ (grau)	d (Å)	$I/I_{m\acute{a}x}$ (%)	hkl	a (nm)	U_s (V)
3	36,571	2,457	100	111	0,42556	-100
	42,714	2,117	1	200	0,4234	
	74,143	1,279	1	311	0,4242	
	77,571	1,231	11	222	0,4264	



1	36,643	2,449	68	111	0,4218	0
	42,643	2,121	100	200	0,424	



Observa-se que tanto para $U_s = -100$ V e 0 V, o plano (111) é marcante pelas intensidades mostradas, porém há mudança na orientação preferencial de (111) para (200) no caso de não se aplicar tensão no substrato.

Tanto para o substrato de aço rápido quanto para o metal duro tem-se como plano preferencial, o (111) quando se aplica uma tensão de -100 V no substrato, durante a deposição dos filmes de TiN. O pico de maior intensidade para $U_s = 0$ V é igual para ambos os substratos sendo o plano (200) o de maior intensidade.

Jungblut⁽⁵⁰⁾ menciona em seu trabalho com filmes finos, obtidos por processo Magnetron-Sputtering, a influência da tensão, aplicada no substrato, na orientação preferencial de crescimento do filme fino de TiN em substratos de aço rápido e metal duro. Ele também obteve o plano (111) como preferencial quando se aplicava tensão no substrato. Há que se diferenciar o processo de evaporação-deposição por arco catódico do magnetron-sputtering. Ambos produzem filmes finos a partir da deposição iônica, o que lhes confere semelhanças quanto a influência da tensão negativa aplicada nos substratos, atraindo íons do plasma durante a deposição (ver Tabela 2.2). Destaca-se também⁽⁵⁰⁾ que o plano (111) referente ao TiN é o de maior densidade (estrutura CFC) e é paralelo à superfície do substrato, onde átomos de Ti e de N_2 se alternam no reticulado cristalino.

A tensão negativa aplicada no substrato aumenta a energia dos íons que alcançam o substrato, aumentando assim a sua difusão superficial. A tensão aplicada no substrato tem efeito positivo na obtenção de densos filmes finos com orientação preferencial segundo o plano cristalográfico (111). Não se observou diferença na orientação preferencial (111) para os substratos de aço rápido e metal duro, o que indica que a tensão aplicada nos substratos tem similar efeito para ambos tipos de substratos.

4.9. ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Por meio de análise por microscopia eletrônica de varredura pode-se avaliar como os filmes finos crescem a partir do substrato e se o crescimento é ordenado em forma colunar, permitindo comparações com os modelos de estrutura propostos. Além da análise morfológica, pode-se ainda avaliar a superfície dos filmes, observando-se regularidade na topografia, tamanho e forma de gotículas.

4.9.1. Análise da Superfície do Catodo de Ti e Gotículas

Pela observação da micrografia apresentada na Figura 4.9 pode-se avaliar o grau de agressividade com que o arco elétrico estabelecido na superfície do catodo,

evaporou o material. Nota-se em várias regiões da micrografia a presença de material (Ti) em forma de pequenas gotas, que foi fundido mas não chegou a ser emitido como gotículas. É provável que tenham sido formadas no instante em que se interrompeu o fluxo de corrente no catodo de Ti.

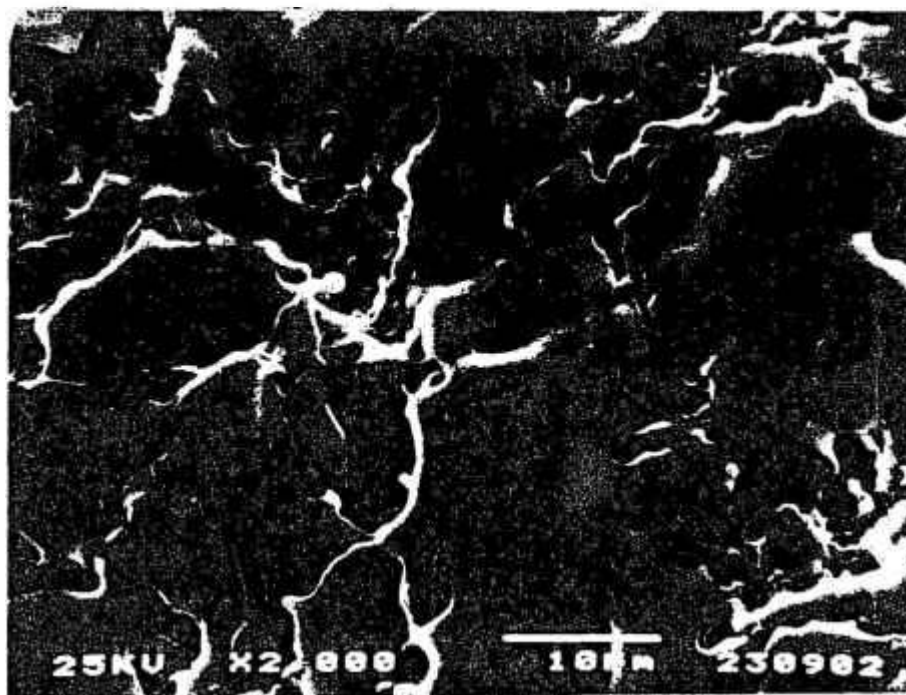


Figura 4.9 - Micrografia obtida por MEV da superfície do catodo de Ti após evaporação com $I_{eV} = 60A$ e $P_{N_2} = 2Pa$.

Ao centro da micrografia na Figura 4.9 pode-se observar três pequenas gotículas que foram formadas mas não emitidas. Estas gotículas assumem a forma de gota, e mesmo após depositadas formando o filme fino, mantêm forma semelhante (ver Figura 4.6). Isto pode sugerir que a temperatura das gotas não é alta ao atingirem o substrato, impedindo assim de se esparramarem na superfície onde se depositam. A forma achatada no topo, assumida pela enorme gotícula mostrada na micrografia da Figura 4.11, sugere a possibilidade dela possuir massa suficiente para armazenar calor durante o percurso entre emissão e substrato. Isto permitiria a gotícula alcançar o substrato parcialmente fundida e adquirir a forma achatada em função do seu impacto com a superfície. É importante salientar que a energia cinética com a qual atinge o substrato é grande.

A micrografia - foto 880409 - apresentada na Figura 4.13 mostra uma pequena gotícula de Ti emitida e incorporada ao filme fino de TiN e que, mesmo após a fratura para observação em MEV, não se despreendeu. Isto poderia explicar a baixa influência

que pequenas gotículas exercem na utilização de filmes finos de TiN depositados em ferramentas de corte para uso em sistemas tribológicos.

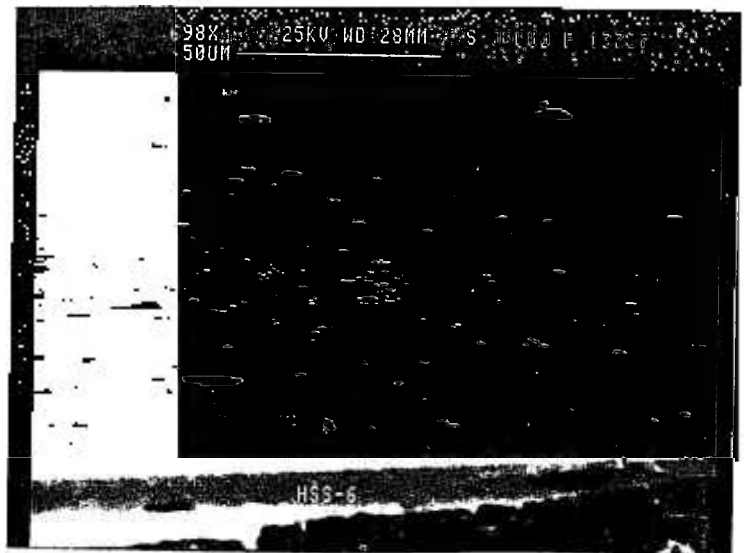
A micrografia apresentada na Figura 4.10 indica uma gotícula em detalhe que foi fraturada junto com o filme fino. Pode-se observar que a estrutura da gotícula não é regular e, além de ser grosseira, não tem similaridade com a estrutura do filme fino.



Figura 4.10 - Filme fino de TiN depositado com $I_{ev} = 75A$, $U_s = -200V$ e $PN_2 = 2Pa$, sobre substrato de aço rápido não polido.

4.9.2. Análise da Topografia dos Filmes Finos de TiN

A preparação das amostras para análise em MEV inclui a fratura frágil do filme fino após imersão em nitrogênio líquido. Após a fratura a amostra deve ser limpa seguindo procedimentos normais para análise em MEV. Durante a etapa de fratura é grande a possibilidade de se provocar pequenas alterações superficiais na amostra, como, por exemplo, a remoção de gotículas mais fracamente alojadas no filme. Tais alterações podem ser facilmente distinguidas. Observando-se a micrografia P:13787, da Figura 4.11 nota-se a existência de pequenos buracos na superfície onde, antes do manuseio para fratura, existiam gotículas.



leV = 60 A



leV = 90 A



leV = 90 A

Figura 4.11 - Filmes Finos de TiN depositados com $U_s = -100V$ e $PN_2 = 2Pa$, sobre substrato de aço rápido polido.

Comparando-se as micrografias da Figura 4.11, filme fino de TiN depositado com $I_eV = 60A$ e filme fino de TiN depositado com $I_eV = 90A$, pode-se confirmar a relativa estabilidade nos valores de rugosidade obtidos e mostrados nas curvas ($I_eV \times Ra$) e $I_eV \times Rz$) da Figura 4.8.

Ainda nas micrografias da Figura 4.11, pode-se observar a tendência da formação do filme fino acompanhando a topografia do substrato. Observa-se finos riscos, paralelos entre si, originados na etapa de polimento e que persistem após a deposição. Tal observação pode também ser constatada pela micrografia da Figura 4.6, onde o substrato de aço rápido foi somente retificado, existindo degraus na superfície. Estas irregularidades topográficas do substrato permanecem na superfície do filme fino depositado.

4.9.3. Estrutura dos Filmes Finos de TiN

A observação das estruturas dos filmes finos mostrados nas micrografias das Figuras 4.12 e 4.13 deve ser feita em conjunto com os modelos de estrutura mostrados nas Figuras 2.11b e 2.12. Ainda que o eixo de energia de bombardeamento iônico por molécula incidente (ou íon), plotado na Figura 2.12, mostre energia até 40 eV, pode-se utilizar os modelos propostos, ressalvando que a energia média por íon incidente, no processo a arco catódico, é bem superior a 40eV. A temperatura do substrato é fundamental para qualquer processo de deposição de filmes finos. No caso do processo arco catódico, a temperatura é determinada pela corrente de evaporação e pela tensão aplicada ao substrato. Ambos os parâmetros, I_eV e U_s , afetam diretamente o bombardeamento iônico do substrato e o filme fino em formação. Mas, sabe-se que é a tensão U_s que determina, no processo a arco catódico, o tipo de crescimento dos filmes finos.

A micrografia HM-1 da Figura 4.12 mostra a fratura do filme fino de TiN depositado sobre substrato de metal duro sem tensão aplicada nos substratos. As outras duas micrografias da Figura 4.12 mostram as fraturas do filme fino depositado sobre metal duro, porém com $U_s = -100V$. Pode-se visualizar que, no filme fino depositado sob efeito da tensão negativa aplicada no substrato, há uma morfologia mais acentuadamente colunar no crescimento do filme de TiN. Para o filme fino mostrado na micrografia HM-1 da Figura 4.12 a deposição ocorreu em uma temperatura sempre decrescente, chegando-se ao final desta etapa com $T = 280^{\circ}C$ (553K), ou seja $T/T_m = 0,17$. De acordo com os modelos apresentados (ver Figuras 2.11b e 2.12) indica-se a obtenção de filme fino semelhante ao mostrado na micrografia HM-1 da Figura 4.12.

O filme fino de TiN mostrado nas fotos P:13784 e 13783, das micrografias da Figura 4.12 foi depositado com uma relação de $T/T_m = 0,22$ que, segundo os modelos, forma-se uma estrutura com maior tendência ao crescimento colunar.

Foto HM-1 - Substrato de metal duro. Filme fino de TiN depositado com $U = 75A$, $U_s = 0V$, $P_{N_2} = 2Pa$ (Ciclo 1).

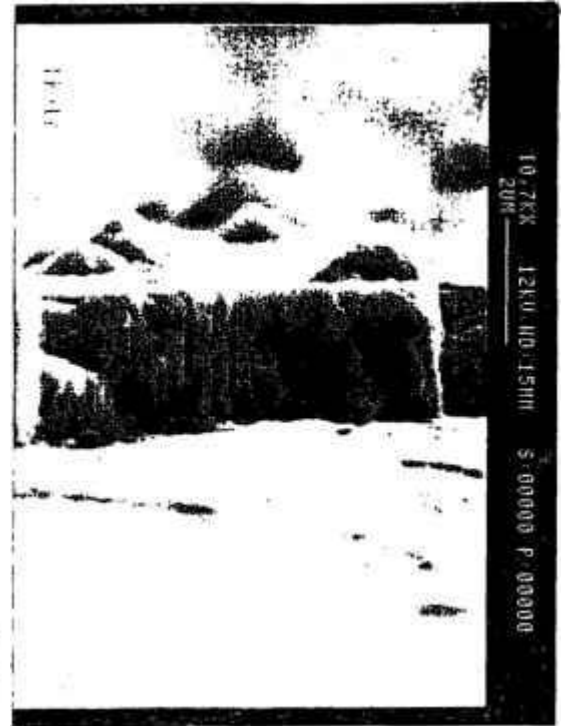


Foto P: 13784 - Substrato de metal duro. Filme de TiN depositado com $U = 75A$, $U_s = -100V$, $P_{N_2} = 2Pa$ (Ciclo 3).



Foto P:13783 - Idem 13784 com aumento maior.

Figura 4.12 - Filmes finos de TiN depositados sobre substrato de metal duro.

Observando-se as micrografias da Figura 4.13, pode-se melhor distinguir o efeito da tensão de bombardeamento, ou seja, energia incidente por íon, na estrutura do filme fino. O filme mostrado na micrografia do filme depositado sobre aço rápido com $U_s = -200V$, da Figura 4.13 tem crescimento colunar enquanto que o filme depositado com $U_s = 0V$ na micrografia da Figura 4.13 tem estrutura grosseira não ordenadamente definida. Ainda, comparando-se a micrografia do filme depositado com $U_s = -200V$ da Figura 4.13 com aquela da Figura 4.12, nota-se que há um refinamento na estrutura colunar do filme depositado com tensão $U_s = -200V$.

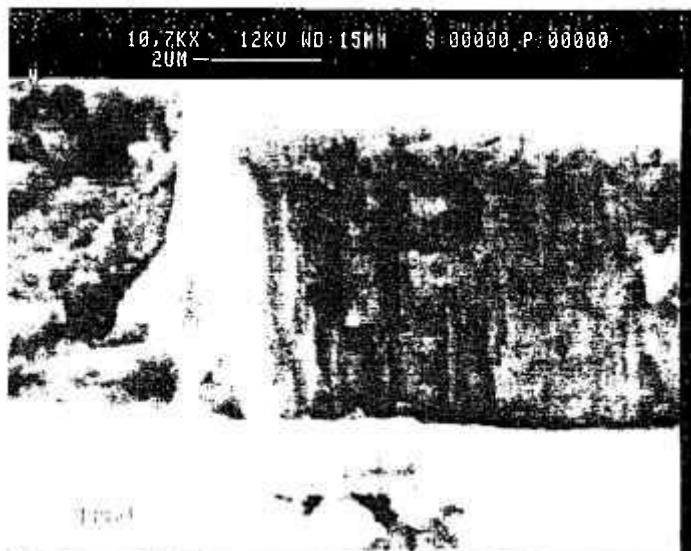


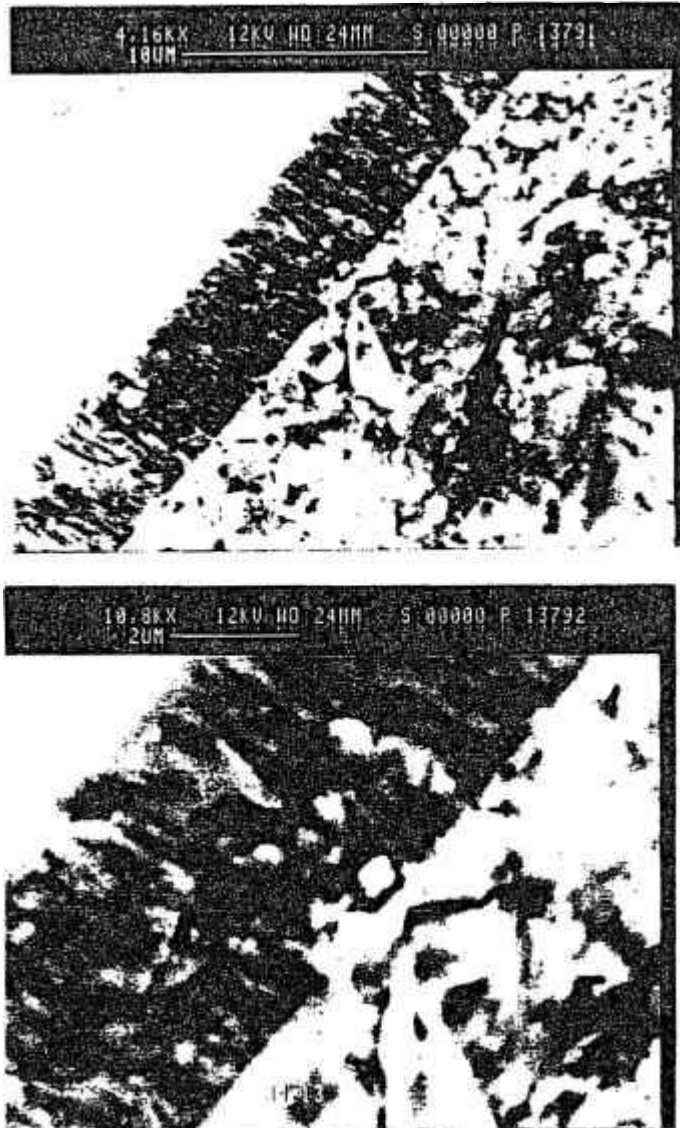
Foto HSS1 - Substrato de aço rápido. Filme fino de TiN depositado com $U_s = 0V$, $i_e = 75A$, $P_{N_2} = 2Pa$.



Foto 880409 - Substrato de aço rápido não polido. Filme fino de TiN depositado com $U_s = -200V$, $i_e = 75A$, $P_{N_2} = 2Pa$.

Figura 4.13 - Filmes finos de TiN depositados sobre substrato de aço rápido.

A influência da pressão parcial de N_2 durante a deposição pode ser observada nas micrografias da Figura 4.14. Nota-se perda no ordenamento da estrutura colunar observada nas fotos 13784 e 13783 da Figura 4.12, porém ainda é mantida a tendência de crescimento colunar.



Fotos 13791 e 13792. Substrato de metal duro.
Filme fino de TiN depositado com $I_{eV} = 75A$,
 $U_s = -100V$, $P_{N_2} = 4Pa$.

Figura 4.14 - Filme fino de TiN depositado sobre substrato de metal duro.

4.10. DIFERENÇAS DOS SUBSTRATOS E SUAS POSSÍVEIS INFLUÊNCIAS NOS FILMES FINOS DE TiN

Os resultados de dureza, carga crítica e espessura obtidos neste trabalho, sugerem haver influência do substrato nas propriedades alcançadas para o filme fino de TiN depositado.

O substrato influencia o valor de dureza, como já mencionado, devido a indentação provocada no filme fino pelo diamante penetrador mesmo sob cargas tão baixas quanto a usada neste trabalho. Há que se considerar, também, a pequena espessura dos filmes finos depositados que devem resistir a indentação na medição de dureza. A microestrutura do substrato e seu coeficiente de dilatação térmica, sua dureza são possíveis características que afetam diretamente as leituras de aderência e dureza. Deformações na superfície podem, também, alterar tais medições bem como o crescimento do filme fino. A espessura também se mostrou dependente do substrato usado, tendo sido aproximadamente $0,25\mu\text{m}$ maior para os filmes finos depositados sobre o aço rápido.

Jungblut ⁽⁵⁰⁾ cita que:

- a uma estrutura cristalina adequada do substrato permite crescimento epitaxial do filme fino,
- maior miscibilidade entre material do filme fino e substrato facilita a manifestação de uma zona de interface de difusão,
- semelhantes coeficientes de dilatação térmica do filme fino e do substrato reduzem tensões de origem térmica entre filme fino e substrato, e
- uma alta dureza do substrato protege o filme fino contra solicitações externas como no caso dos testes de dureza e aderência.

O aço rápido tem uma matriz com estrutura cristalina cúbica de face centrada e o metal duro, em função da grande quantidade de carbeto de tungstênio (WC), tem estrutura predominantemente hexagonal. O filme de nitreto de titânio tem estrutura cúbica de face centrada, o que lhe confere maior capacidade de crescimento em substratos de igual estrutura cristalina com semelhante parâmetro de rede. Assim se explicaria a espessura sempre superior alcançada nos filmes finos depositados sobre substratos de aço rápido ⁽⁶⁴⁾. Das análises por microscopia eletrônica de varredura de filmes finos de TiN depositados sobre aço rápido e metal duro não foi possível caracterizar diferenças na estrutura, observada nas fraturas dos filmes finos, quanto a crescimento colunar ou epitaxial. Os filme finos depositados sob influência de tensão - U_s - apresentaram estrutura colunar semelhante, com variações e função da pressão de gás N_2 e da tensão no substrato - U_s .

A sempre superior carga crítica (L_c) observada nos filmes finos depositados em substrato de metal duro também foi observada por Jungblut⁽⁵⁰⁾, que obteve maior profundidade e largura nas identações feitas pelo diamante em movimento, sob influência de cargas iguais, sobre filmes finos depositados em aço rápido. A carga crítica nos filme depositados em substrato de metal duro, além de maiores, eram alcançadas com menor deformação plástica. Semelhante comportamento, relativo à largura da identação em filmes finos de TiN depositados em substrato de aço rápido e metal duro, pode ser observado comparando-se as micrografias das Figuras 4.15 e 3.5, onde as identações referente ao substrato de aço rápido foram feitas com cargas menores que aquelas realizadas no substrato de metal duro e apresentaram identações mais largas.

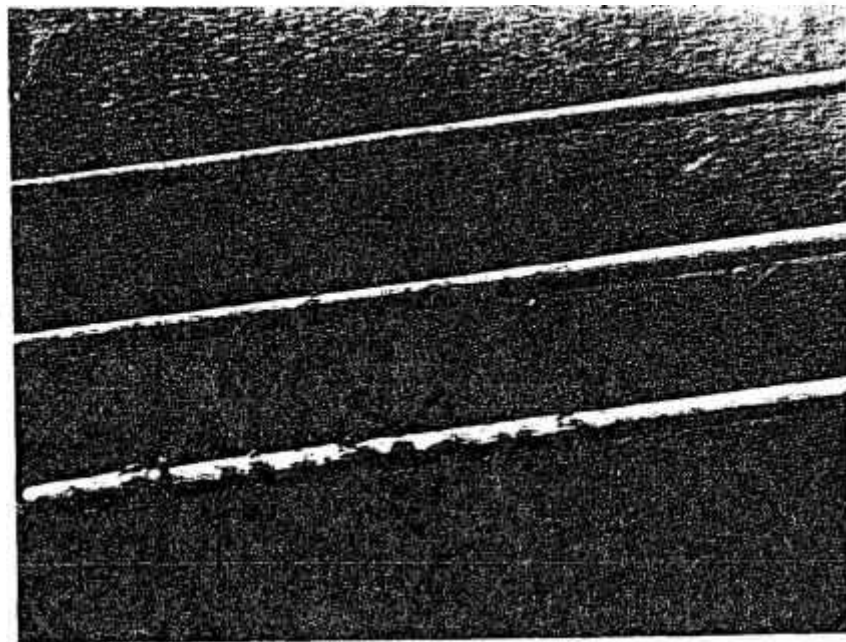


Figura 4.15 - Identações de medição de aderência em filme fino de TiN depositado no ciclo nº 6 em metal duro. Aumento de 50 vezes.

Deve-se também, observar os diferentes coeficientes de dilatação térmica dos substratos e do filme fino de TiN, sendo $\alpha_{\text{metal duro}} < \alpha_{\text{TiN}} < \alpha_{\text{aço rápido}}$.

Fazendo-se uma análise da tensão interna, considerando-se isoladamente os coeficientes de dilatação térmica do filme de TiN e dos substratos, pode-se concluir que, na etapa de resfriamento dos corpos de prova (da temperatura de deposição até a temperatura ambiente), o substrato de aço rápido tende a se contrair mais rapidamente que o filme de TiN nele depositado. Assim o filme fino, na temperatura ambiente, terá uma maior fração de tensão residual compressiva devido a diferença de coeficientes de dilatação térmica.

Comportamento contrário é, então, observado no filme fino de TiN depositado sobre substrato de metal duro, o qual tem coeficiente de dilatação térmica maior que o TiN. neste caso tem-se uma contribuição de tensão residual de tração para o filme fino na temperatura ambiente.

5. CONCLUSÕES

Nos processos de deposição de filmes finos, em substratos metálicos, o controle e faixa de temperatura dos substratos durante a deposição são fatores importantes. Os experimentos realizados mostraram ser possível obter-se filmes de TiN dentro de uma larga faixa de temperatura de substratos, alcançando-se altos valores para dureza e aderência dos filmes finos.

A tensão negativa aplicada nos substratos, além de grande influência na temperatura destes, apresentou na faixa de 0V à -100V um aumento na espessura, dureza e aderência dos filmes finos obtidos. Há tendência de redução na espessura e dureza a partir de -100V de tensão aplicada nos substratos; havendo redução na aderência, somente para os filmes finos de TiN depositados sobre aço rápido, a partir de -200V de tensão no substrato.

A corrente elétrica de evaporação produziu maior espessura de filme fino para o valor de corrente de 75A aplicada no catodo de titânio. Dureza e aderência apresentaram tendência de redução com o aumento da corrente de evaporação.

Com pressões crescentes de nitrogênio, obteve-se maiores valores para espessura e dureza dos filmes finos de TiN obtidos. A aderência, também, mostrou tendência de apresentar maiores valores porém, para a faixa de pressão de nitrogênio de 0,5Pa à 2,0Pa, permanecendo constante para pressão acima de 2,0Pa.

A rugosidade dos filmes finos de TiN obtidos apresentou dependência com a tensão negativa aplicada nos substratos. As tensões $U_s = -100V$ e $U_s = -200V$ produziram filmes finos com menores valores de R_a e R_z . A corrente de evaporação e pressão de nitrogênio parecem não terem forte influência nos valores de R_a obtidos, influenciando, no entanto, os valores de R_z obtidos.

A tensão nos substratos parece influenciar os planos preferenciais de crescimento dos filmes finos de TiN. Observou-se que para $U_s = -100V$ e 0V, o plano (111) tem intensidades relativa de 100% e 68%, respectivamente. Há, no entanto, mudança na orientação preferencial de (111) para (200) no caso de se ter tensão zero aplicada nos substratos.

As gotículas de Ti, emitidas no catodo de Ti e depositadas nos substratos, parecem ter influência nos valores de dureza, aderência e rugosidade dos filmes finos obtidos, porém os valores alcançados para estas propriedades ainda estão dentro de uma faixa, que sabe-se, permitem sua utilização. Conclusivamente, pode-se somente com testes práticos determinar a maior ou menor influência das gotículas na utilização de filmes finos em sistema tribológicos.

A estrutura dos filmes finos produzidos, observada por análise com MEV, se mostrou influenciada pela tensão negativa aplicada nos substratos, a qual influenciou a temperatura dos substratos durante a deposição. Para os filmes finos depositados

sob influência de tensão negativa nos substratos, observou-se crescimento do filme fino com ordenação colunar de acordo com os modelos de estrutura apresentados.

Observou-se que o tipo de substrato influenciou nos valores de espessura, dureza e aderência alcançados. As espessuras obtidas foram, sempre, maiores para filmes finos depositados sobre aço rápido. As durezas dos filmes finos de TiN, foram maior para os filmes finos depositados sobre substrato de metal duro; tendo a aderência semelhante comportamento ao da dureza.

Os experimentos mostraram que o processo PVD-arco catódico é de fácil controle e, permite variação dentro de larga faixa para os parâmetros, sem perda de estabilidade no processo de evaporação e deposição.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MAISSEL & GLANG. *Handbook of Thin Film Technology*. Mc Graw-Hill, 1983.
- 2 - PULKER, H.K. *Wear and Corrosion Resistant Coating by CVC and PVD*. Expert Verlag, 1989.
- 3 - HAEFER, R.A. *Oberflächen-und Dünnschicht-Technologie, Teil 1 Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag, 1987.
- 4 - STOESSEL, C.H. *Random-und Steered-Arc-Titanbasisschichten*. Aachen, 1991. (Tese de Doutoramento - Rhein. Wesr. Techn. Hochschule - Aachen).
- 5 - BERGMAN, C. *Arc Vapor Ion Deposition*. St. Paul, MN, Multi-Arc, Abril, 1986.
- 6 - LAFFERTY, J.M., ed. *Vacuum Arcs Theory and Application*. New York, NY, John Wiley & Sons, 1980.
- 7 - MATTOX, D.M. *Electrochem. Technol.*, 2(1964)295, apud MOLL, E.; BUAL, R.; PULKER, H.K.; BERGMANN, E. *Activated Reactive Ion Plating (ARIP)*. *Surf. Coating Technol.*, 39/40:475-86, 1989.
- 8 - INGLATERRA. BRITISH PATENT 510.933. MATTOX, D.M. 1937 apud MOLL, E.; BUAL, R.; PULKER, H.K.; BERGMANN, E. *Activated Reactive Ion Plating (ARIP)*. *Surf. Coating Technol.*, 39/40:475-86, 1989.
- 9 - PRENGEL, H.G. *PVD-Arc-Ion-Plating zur Herstellung von Nitridischen Titan-Aluminium-Basis-Hartstoffschichten*. Aachen, 1990. VDI, Reihe 5-Nr 205.
- 10 - DAALDER, J.B. *Cathode Corosion of Metal Vapor Arcs in Vacuum*. Eindhoven Holanda, 1978 (Tese de Doutoramento, Technische Hogeschol Eindhoven) apud BERGMAN, C. "Arc Vapor Ion Deposition". St. Paul, MN, Multi-Arc, Abril, 1986.
- 11 - DAALDER, J.E. *J. Phys. D., Appl. Phys.*, 8:167, 1975.
- 12 - BERGMAN, C. *Ion flux characteristics in arc vapor deposition in tin*. In: KRUTENAT, R.C ed. *Metallurgical Coatings, 1988: Proceedings of the 15th International Conference on ... held in San Diego, C.A., Apr. 11-15, 1988*. London, Elsevier Sequidia, 1988. v. 1, pp.243-255.
- 13 - MARTIN, P.J.; MCKENZIE, D.R.; NETERFIELD, R.D.; SWIFT, P. *Characteristics of titanium arc evaporation process*. In: KRUTENAT, R.C ed. *Metallurgical Coatings, 1987: Proceedings of the 14th International Conference on ... held in San Diego, C.A., Mar. 23-27, 1987*. London, Elsevier Sequoia, 1987. v. 1, p.91-102.

- 14 - KIMBLIM, C.W. J. Appl. Phys., 45:5235. 1974.
- 15 - KNOTEK, O. *Struktur und verschleisswiderstand von PVD-hartstoffschichten*. In: FISCHMEISTER, H.; JEHN, H., ed. *Hartstoffschichten zur verschleissminderung*. DGM-Informationsgesellschaft-Verlag, 1987 p. 191-206.
- 16 - KNOTEK, O.; BÖHMER, M.; LEYENDECKER, T. *On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films*. In: KRUTENAT, R.C ed. Metallurgical Coatings, 1986: Proceedings of the 13th International Conference on ... held in San Diego, C.A., Apr. 1986. New York, N.Y., AVS, 1986.p.2695-2700.
- 17 - MOLL, E.; BUHL, R.; PULKER, H.K.; BERGMANN, E. *Activated reactive ion plating (ARIP)*. Surf. Coatings Technol., 39/40:475-86, 1989.
- 18 - DJAKOV, B.E. *Mass balance in near-cathode plasma and initiation of quick moving cathode spots*. IEE Trans. Plasma Sci., PS-12, 2, 150-53, 1984 apud PRENGEL, H.G. "PVD-Arc-Ion-Plating zur Herstellung von Nitridischen Titan. Aluminium-Basis-Hartstoffschichten". Aachen, 1990. VDI, Reihe 5-Nr 205.
- 19 - PLYUTTO, A.A; RYZKOV, V.N.; KAPIN, A.T. Sov. Phys. JETP 20, 328, 1965.
- 20 - DAALDER, J.E. *Cathode spots and vacuum arcs*. Physica, 140(c):91-106, 1981.
- 21 - LUNEV, V.M.; PADALKA, V.G.; KHOROSHIKH, V.M. *Plasma properties of a metal vacuum arc II*. Sov. Phys. Tech. Phys. 22(7):858-861, 1977.
- 22 - GUERREIRO, S.S. *Filmes finos de TiCN obtidos por processo PVD-arco catódico*. Brasil, Arthur Klink Met., 1992. (não publicado).
- 23 - CARTER, G. & ARMOUR, D.G. *Thin solid films*, 80:13, 1981 apud PRENGEL, H.G. *PVD-Arc-Ion-Plating zur Herstellung von Nitridischen Titan. Aluminium-Basis-Hartstoffschichten*. Aachen, 1990. VDI, Reihe 5-Nr 205.
- 24 - PRENGEL, H.G. *Modifikation technischer oberflächen durch ionenstrahlen*. Aachen, IWK-B, 1990.
- 25 - HANTZSCHE, E.; JÜTTNER, B.; PUCHKAROV, V.F.; ROHRBECK, W.; WOLF, H. J. Phys. D. Appl. Phys. 9:1771, 1976 apud DAALDER, J.E. *Cathode spots and vacuum arcs*. Physica, 140(c):91-106, 1981.
- 26 - HANTZSCHE, E. Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, p. 79(10), 1979 apud DAALDER, J.E. *Cathode spots and vacuum arcs*. Physica, 140(c):91-106, 1981.

- 27 - HANTZSCHE, E. Beitrage Plasmaphysic 17 (1977) 65 apud DAALDER, J.E. *Cathode spots and vacuum arcs*. Physica, 140(c):91-106, 1981.
- 28 - JÜTTNER, E. Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, 78(14), 1978 apud DAALDER, J.E. *Cathode spots and vacuum arcs*. Physica, 140(c):91-106, 1981.
- 29 - JÜTTNER, E. Beitr. Plasmaphys.;18:265 1978 apud DAALDER, J.E. *Cathode spots and vacuum arcs*. Physica, 140(c):91-106, 1981.
- 30 - GUERREIRO, S.S. *Análise de macropartículas de Ti por meio de W.D.S.* São Paulo, Villares S.A., 1986. (não publicado)
- 31 - LÖFFLER, F. *Eigenschaften von keramischen hartstoffschichten auf silizium und aluminium basis*. Aachen, 1990. VDI, RHIHE 5-Nr. 180.
- 32 - MOVCHAN, B.A. & DEMCHSHIN, A.V. Fiz. Met. 28, 653, 1969. Phys. Met. Metallogr. 28, 83, 1969 apud HAEFER, R.A. *Oborflächen-und Dúnnschicht-Technologie Teil 1 Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag, 1987.
- 33 - THORNTON, J.A. J. Vac. Sci. Technol., 11, 666, 1974 apud HAEFER, R.A. *Oborflächen-und Dúnnschicht-Technologie Teil 1 Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag, 1987.
- 34 - MATTEWS, A. J. Vac. Sci. Technol., A(36): 2354, 1985 apud HAEFER, R.A. *Oborflächen-und Dúnnschicht-Technologie Teil 1 Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag, 1987.
- 35 - MATTOX, D.M. Sandia Lab. Rep. SC-R-65-852, 1965 apud HAEFER, R.A. *Oborflächen-und Dúnnschicht-Technologie Teil 1 Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag, 1987.
- 36 - HOFFMAN, R.W. Phys. Thin Films 3, 246, 1966 apud HAEFER, R.A. *Oborflächen-und Dúnnschicht-Technologie Teil 1 Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag, 1987.
- 37 - HOFFMAN, R.W. *Adhesion at thin film interfaces-AVS-short course*. San Diego, C.A., 1991.
- 38 - JEHN, H. *Hartstoffschichten zur verschleissmin-derung*. DGM Informationsgesellschaft-Verlag, 1987.
- 39 - ADAM, R.W. Z. Naturforsch. 23a, 1526, 1968 apud HAEFER, R.A. *Oborflächen-und Dúnnschicht-Technologie Teil 1 Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag, 1987.

- 40 - HARPER, J.M.E.; CUOMO, J.J.; GAMBINO, R.J.; KAUFMAN, H.R. In: *Ion Bombardment Modifications of Surfaces. Modification of thin film properties by ion bombardment during deposition*. F.A., Elsevier-Amsterdam, 1984.
- 41 - JOHANSEN, O.A.; DONTJE, J.H.; ZENNER, R.L.D. *Reactive arc vapor ion deposition of TiN, ZrN and HfN*. In: KRUTENAT, R.C ed. Metallurgical Coatings, 1987: Proceedings of the 14th International Conference on ... held in San Diego, C.A., Mar. 23-27, 1987. London, Elsevier Sequoia, 1987. v. 1, p.75-82.
- 42 - MATTOX, D.M. In: MITTAL, K.L. ed. *Adhesion measurement of thin films, thick films and bulk coating*. ASTM 54-62, 1978 apud HAEFER, R.A. *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie Teil 1 Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag, 1987.
- 43 - MAISSEL, L.I. & FRANCOMBE, M.H. *An introduction to thin films*. 2a. ed. Gordon and Breach Science Publishers, 1983.
- 44 - LEWIS, B. & CAMPBELL, D.S. J. Vac. Sci. Technol. 4, 209, 1967 apud MAISSEL, L.I.; FRANCOMBE, M.H. *An introduction to thin films*. 2a. ed. Gordon and Breach Science Publishers, 1983.
- 45 - HEIJLIGERS, H.J.M. 11. Plansee Seminar 1989, v.1, 465-497 apud BARIMANI, A. *Ein Beitrag zur reaktiven abscheidung metastabiler hartstoffschichten*. Aachen, 1989. VDI, REIHE 5, Nr. 168.
- 46 - BARIANI, A. *Ein Beitrag zur reaktiven abscheidung metastabiler hartstoffschichten*. Aachen, 1989. VDI, REIHE 5, Nr.168.
- 47 - PALTY, H.E.; MARGOLIN, H.; IESSEN, J.P. Trans. Amer. Soc. Met. 46, 312-328, 1954 apud HEIJLIGERS, H.J.M. 11. Plansee Seminar 1989, v.1, 465-497 apud BARIMANI, A. *Ein Beitrag zur reaktiven abscheidung metastabiler hartstoffschichten*. Aachen, 1989. VDI, REIHE 5, Nr. 168.
- 48 - BOSSERHOFF, B. *Hartstoffbeschichtungen in system Ti-Zr-N-C*. Aachen, 1989. (Dissertação de Mestrado, IWK-B, RHEIN. West. Techn. Hochschule Aachen).
- 49 - HOLLECK, H. *Binäre und ternäre carbid und nitrid systeme der übergangsmetalle*. Gebrüder Borntraeger Berlin, Stuttgart, 1984.
- 50 - JUNGBLUT, F. *Hartstoffbeschichtungsentwicklungen mittels magnetronspattern zum verschleisschutz von werkzeugwerkstoffen*. Aachen, 1988. (Tese de Doutoramento, IWK-B-Rhein, West, Techn. Hochschule Aachen).
- 51 - KRÄMER, G. *Beschichtung von hartmetallen für den unterbrochenen Schnitt*. Aachen, 1992. VDI, REIHE 5, Nr. 290.

- 52 - SALMANG, H. & SCHOLZE *Keramik, Teil 2*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1983 apud LÖFFLER, F. *Eigenschaften von keramischen hartstoffschichten auf silizium und aluminium basis*. Aachen, 1990. VDI, RHIHE 5-Nr. 180.
- 53 - HERING; MARTIN; SCHOLZE *Physik für ingenieure*. VDI Verlag, 1989.
- 54 - SOUZA, S.A. *Ensaio mecânicos de materiais metálicos*. 5a. ed., Editora Edgard Blüncher Ltda.
- 55 - WUTZ; ADAM; WALCHER *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. 4a. Auflag. Friedr. Vieweg & Sohn, 1988.
- 56 - HUMMER, E. & PERRY, A.J. *Thin Solid Films*, 101, s. 243-251, 1984 apud BOSSERHOFF, B. *Hartstoffbeschichtungen in system Ti-Zr-N-C*. Aachen, 1989. (Dissertação de Mestrado, IWK-B, RHEIN. West. Techn. Hochschule Aachen).
- 57 - GUERREIRO, S.S. *Dropletuntersuchungn beim steered-arc-PVD*. Aachen, 1989. IWK-B-Rhein. West Techn. Hochschule Aachen. (Relatório interno não publicado).
- 58 - KRUTENAT, R.C. ed. Metallurgical coatings, 1986: proceddings of the 13th International Conference on ... held in San Diego, C.A., Apr. 7-11, 1986. New York, N.Y., AVS, 1986.
- 59 - KRUTENAT, R.C ed. Metallurgical Coatings, 1987: Proceedings of the 14th International Conference on ... held in San Diego, C.A., Mar. 23-27, 1987. London, Elsevier Sequoia S.A., 1987.
- 60 - KRUTENAT, R.C ed. Metallurgical Coatings, 1988: Proceedings of the 15th International Conference on ... held in San Diego, C.A., Apr. 11-15, 1988. London, Elsevier Sequoia S.A., 1988.
- 61 - Mc GUIRE, G.E.; Mc INTYRE, D.C.; HOFMANN, S. ed. Metallurgical Coatings, 1991: Proceedings of the 18th International Conference on ... held in San Diego, C.A., Apr. 22-26, 1991. Amsterdam, Elsevier Sequoia S.A., 1991.
- 62 - Mc GUIRE, G.E.; Mc INTYRE, D.C.; HOFMANN, S. ed. Metallurgical Coatings, 1992: Proceedings of the 19th International Conference on ... San Diego, C.A., Apr. 6-10, 1992. Amsterdam, Elsevier Sequoia S.A., 1992.
- 63 - SANDERS, D.M. *Review of ion-based coating processes derived from the cathodic arc*. Livermore, C.A., Lawrence Livermore National Laboratory, 1988.