

# 1 Introdução

## 1.1. O diborato de titânio ( $\text{TiB}_2$ )

O diborato de titânio ( $\text{TiB}_2$ ) é um composto cerâmico de estrutura hexagonal onde os átomos de boro formam uma rede ligada covalentemente na matriz do titânio [1] (Figura 1.1).  $\text{TiB}_2$  é um dos mais estáveis compostos à base de titânio-boro. Como material ele não ocorre na natureza, mas pode ser sintetizado a partir do tratamento térmico do  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Sua estrutura permite que estes compostos cerâmicos sejam bons condutores térmicos e elétricos, devido à alta mobilidade eletrônica na sua estrutura [2].

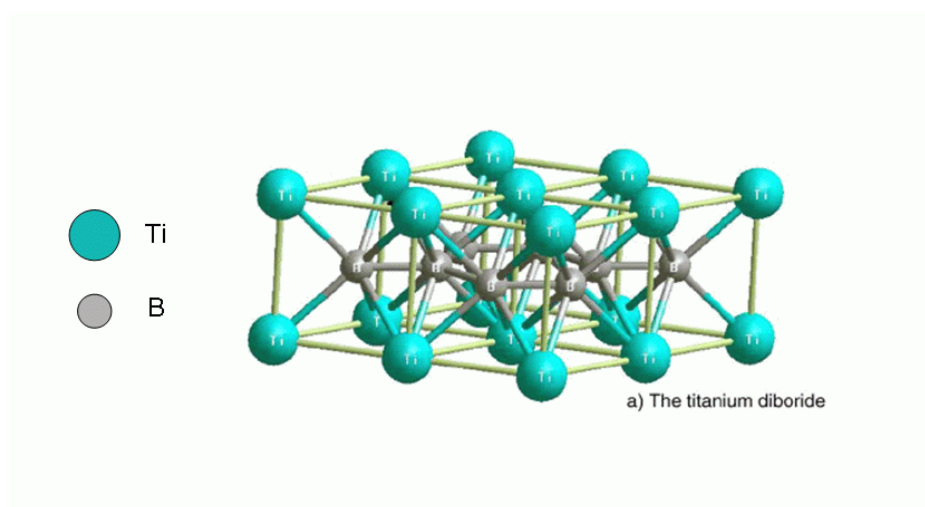
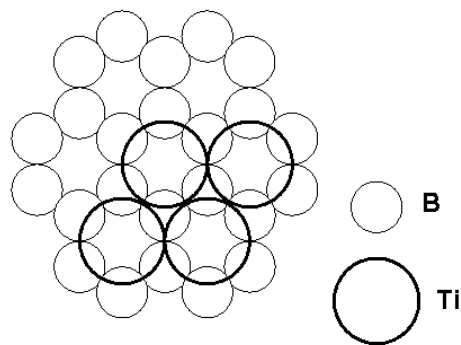


Figura 1.1 Esquema de uma rede hexagonal de átomos de boro na matriz de titânio [3].

TiB<sub>2</sub> é bem conhecido como um material com boas propriedades a altas temperaturas, tais como possuir elevada dureza e estabilidade química. Em especial quando em contato com o alumínio líquido, o diborato de titânio é conhecido a ter desempenho superior à maioria de materiais cerâmicos considerados quimicamente estáveis [4,5]. Um resumo das propriedades mecânicas e físicas do diborato de titânio à temperatura ambiente está na tabela 1.1.

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	4.48
Parâmetro de rede [Å]	3.028/3.228
Ponto de Fusão [°C]	2970
Limite de Resistência [MPa]	410-448
Dureza [GPa]	33
Modulo Elástico [GPa]	510-575
Condutividade Térmica [W/mK]	110
Resistividade Elétrica [μΩcm]	8.5

Tabela 1.1 Propriedades físicas e mecânicas típicas do diborato de titânio à temperatura ambiente [6,7].

Nos últimos 10 anos, a pesquisa de materiais à base de diborato de titânio na forma de filmes finos tem crescido significativamente. Isto é devido às suas propriedades que fazem do diborato de titânio um forte candidato para inúmeras aplicações, entre as quais podemos citar:

- Proteção balística: a combinação de alta dureza e moderada resistência ao impacto, faz deste composto interessante para tais aplicações, mas sua dificuldade na manipulação em moldes com determinado formato o torna menos atrativo para estes propósitos que outros materiais, como por exemplo, o carvão de boro [8].

- Fundição de alumínio: a inércia química e a boa condutividade elétrica do TiB<sub>2</sub> têm levado ao seu uso como catodos em células para processos *Hall-Heroult* na produção de alumínio [9].

- Devido à sua alta dureza, considerável resistência mecânica e boa resistência ao desgaste, o diborato de titânio é um forte candidato para ser

usado como revestimento protetor de ferramentas de corte e disco rígido magnético [10,11].

## 1.2. Objetivo do trabalho

Um dos objetivos primordiais deste trabalho foi estudar a influência da incorporação de nitrogênio em filmes de diborato de titânio produzidos pela técnica de deposição de erosão catódica induzida por um plasma d.c. confinado por campo magnético em uma atmosfera de argônio e  $N_2$ . Além disso, foi estudada a influência nos filmes crescidos por esta técnica, da tensão de polarização aplicada no substrato, cujos valores variaram em intervalos entre +100V e -100 V.

A partir do crescimento destes novos compostos, estudamos estes filmes com a finalidade de conseguir filmes com uma boa adesão aos substratos (em nosso caso silício cristalino) visando futuras aplicações destes materiais como revestimentos protetores.

Na década de 80, os primeiros trabalhos de filmes à base de diborato de titânio relatavam estudos de filmes produzidos por *plasma enhanced chemical vapour deposition* (PECVD), que é uma técnica de deposição assistida por um plasma frio [12]. Alguns destes trabalhos sugerem o uso de  $TiB_2$  para aplicações em microeletrônica, por exemplo, como um eletrodo em filmes finos de células solares à base de silício policristalino [13]. Outros autores, como Nicolet [14], sugeriram o uso de filmes à base de boratos como barreiras anti-difusoras em dispositivos eletrônicos à base de silício, enquanto que Shappirio [15] estudou filmes finos de  $TiB_2$  como barreiras difusoras entre ouro e contatos ôhmicos de Au/Ge/Ni em semicondutores de GaAs de tipo n.

Filmes de  $TiB_2$ , como camadas simples ou como compostos em multicamadas, têm sido depositados usando uma variedade de métodos incluindo *plasma spraying* [16], evaporação assistida por feixe de elétrons [17], deposição assistida por feixe de íons (IBAD) [18,19], e erosão catódica assistida por campo magnético [20-35]. Os métodos à base de erosão têm importantes vantagens tais como baixa temperatura de deposição e possibilitar o uniforme recobrimento de grandes áreas. A microestrutura e/ou as propriedades tribológicas de filmes de  $TiB_2$  têm sido o tema de várias investigações [19-21,26-35]. Deng *et al.* [29], por exemplo, obtiveram uma alta dureza e alta tensão interna compressiva em filmes relativamente espessos (aproximadamente 500

nm) usando erosão catódica por plasma d.c. Eles também sugeriram que as propriedades mecânicas e tribológicas podem ser melhoradas com uma leve dopagem com nitrogênio [29]. Empregando o mesmo método foi possível obter filmes de  $TiB_2$  quimicamente inertes e resistentes à oxidação [29]. Alguns grupos têm investigado a estabilidade térmica de filmes de  $TiB_2$  [20,28,36,37]. Wiedemman and Oettel [21] não observaram mudanças na composição química, estrutura ou dureza após tratamento térmico até 400 °C. A 600 °C, no entanto, observaram a formação de uma camada detectável de  $TiO_x$  na superfície [21]. Sade e Pelleg [20] observaram que filmes de  $TiB_2$  amorfos com espessura entre 250-500nm tratados termicamente em vácuo não começaram a cristalizar até os 850 °C. Este resultado foi depois confirmado por outros autores para filmes crescidos pela técnica de evaporação [37]. Por outro lado, Chen e Barnard [28] reportaram que o tamanho de grão de filmes de  $TiB_2$  ultrafinos (35nm) aumentou 4 vezes após tratamento térmico a 400 °C.

Apesar desses resultados, a única companhia de ferramentas comerciais a oferecer produtos revestidos à base de diborato de titânio é a *Kennametal™ Inc* [38]. O pouco uso comercial deste tipo de material é provavelmente devido a problemas relacionados à adesão deste material em diferentes substratos, principalmente os metálicos, sendo esse o maior problema a ser solucionado, já que a alta tensão interna desses filmes acaba por provocar a sua delaminação.

### **1.3. Desenvolvimento da tese**

A presente tese se encontra dividida da seguinte forma. Neste primeiro capítulo foi feito uma breve explicação das características e propriedades do material objeto desta pesquisa, diborato de titânio, a motivação para o desenvolvimento desta tese, assim como um breve resumo do que existe até agora na literatura.

Em seguida, no segundo capítulo, discutimos o processo de erosão catódica, assim como um resumo dos mecanismos de crescimento de filmes, com ênfase na descrição dos processos relevantes para a técnica de deposição utilizada: erosão catódica induzida por um plasma d.c. assistido por um campo magnético (*d.c. magnetron sputtering*). A seguir descrevemos o sistema de deposição utilizado no Laboratório de Revestimentos Protetores pertencente ao Laboratório *Van de Graaff* da PUC-Rio, assim como uma breve revisão das

técnicas empregadas para a caracterização das amostras, realizadas tanto na PUC-Rio como em outros laboratórios.

No quarto capítulo apresentaremos a descrição geral da deposição de filmes de diborato de titânio variando a tensão de autopolarização no substrato e mantendo o argônio como gás precursor na câmara assim como os resultados da caracterização desta série de filmes.

Na seção seguinte, descreve-se a deposição, propriedades e resultados relativos ao sistema ternário composto por boro, nitrogênio e titânio: filmes Ti-B-N, variando a mistura Ar/N<sub>2</sub> na câmara de deposição para diversas concentrações de N<sub>2</sub>, mantida uma tensão de polarização no substrato constante. Filmes de Ti-B-N podem ser considerados compósitos, com suas fases dependendo de sua composição. Um diagrama de fase esquemático de Ti-B-N é mostrado na figura 1.2.

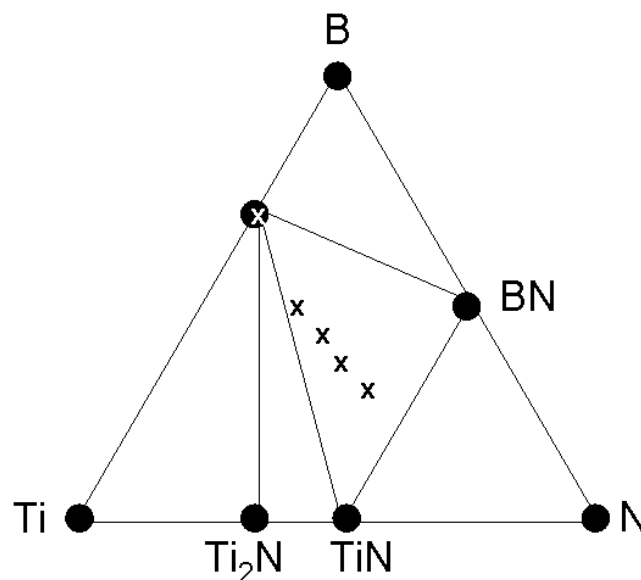


Figura 1.2 Diagrama do sistema de fase ternário do titânio, boro e nitrogênio [39].

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