

4 Crescimento de filmes de TiB₂

4.1. Introdução

Neste capítulo iremos apresentar os resultados da caracterização de filmes de TiB₂ crescidos a partir do uso da técnica de deposição por erosão catódica induzida por um plasma d.c. confinado por campo magnético (*d.c. magnetron sputtering*). Além disso, é feito o estudo de como a tensão de polarização aplicada no substrato influencia a composição química e as características estruturais, mecânicas e tribológicas dos filmes de TiB₂.

4.2. Parâmetros das deposições

Nesta primeira parte do trabalho, os filmes de diborato de titânio, TiB₂, foram crescidos a partir da erosão de um alvo puro (99,5%) de TiB₂ em uma atmosfera de argônio (99,99% de pureza) sobre substrato de silício cristalino <100>. O porta-amostra foi mantido aterrado durante a deposição. O fluxo de argônio na câmara foi fixado em 25±0,1 sccm. A tensão no canhão foi fixada em -350±5V. A pressão de trabalho no interior da câmara durante todas as deposições foi variada entre 0.15 e 2Pa. Todos os filmes foram crescidos dentro de um intervalo de espessuras que ia de 250 a 400 nm. Antes de todas as deposições foi feita a limpeza do alvo por um plasma rf de argônio para tirar alguma impureza localizada na sua superfície. Para evitar a deposição de material do alvo nos substratos, o anteparo cobria completamente os substratos. Não houve quebra de vácuo entre a limpeza do alvo e a deposição dos filmes.

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

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

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

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

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

4.3. Resultados

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

4.3.1. Taxa de Deposição

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

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

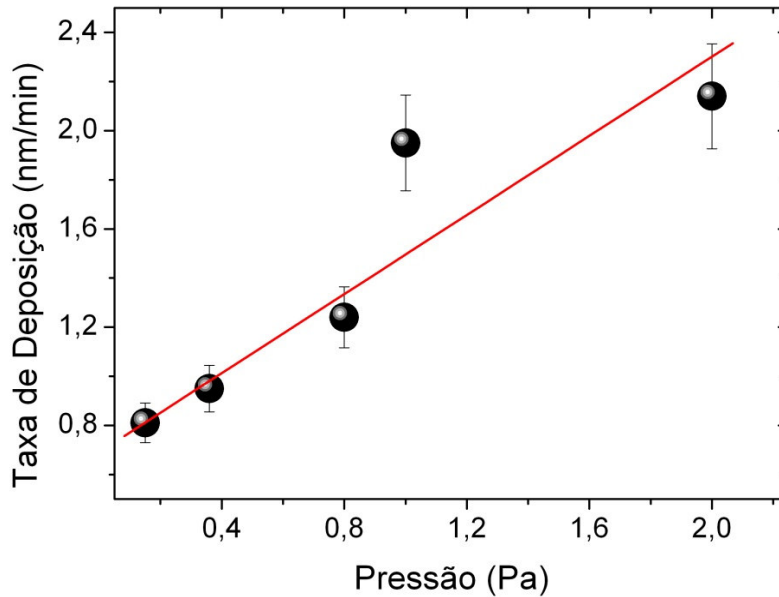


Figura 4.1 Variação da taxa de deposição em função da pressão no interior da câmara.

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

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

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

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

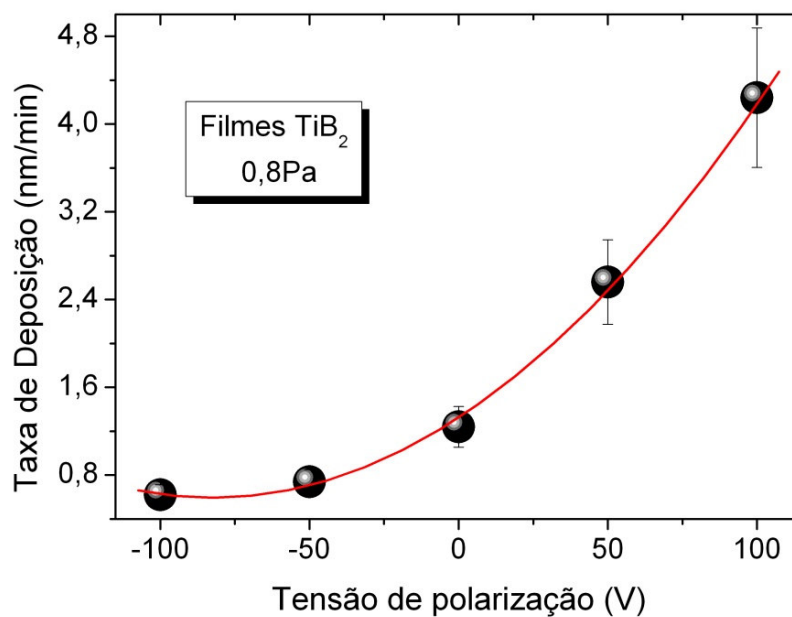


Figura 4.2 Mudança da taxa de deposição em função da tensão aplicada no porta-amostra.

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

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

4.3.2. Composição química e densidade atômica

A composição química dos filmes foi determinada utilizando a técnica de análise por feixe de íons (RBS). A densidade atômica dos filmes foi determinada combinando os dados da espessura (cm) obtida por perfilometria com os dados fornecidos pela análise por RBS (at/cm^2).

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

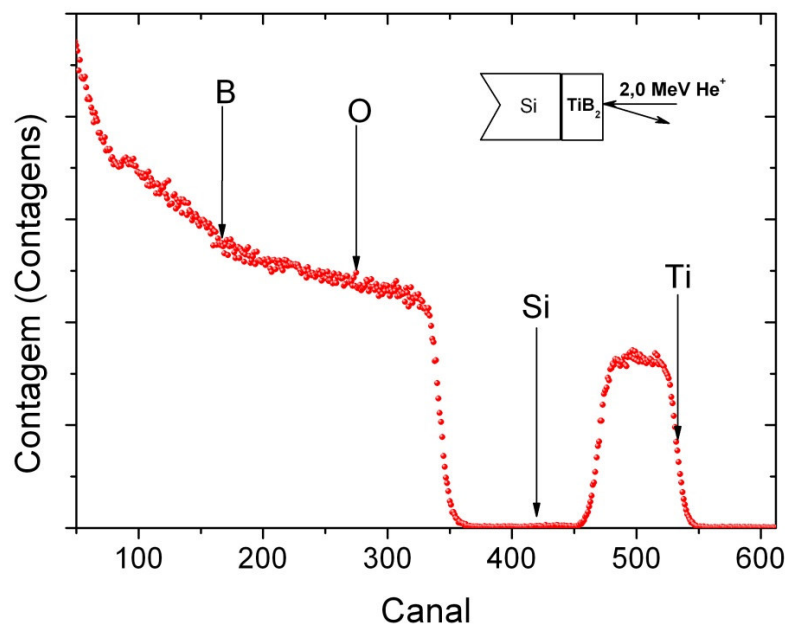


Figura 4.3 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado em uma atmosfera de argônio a pressão de 0,15Pa.

No espectro RBS acima estão indicadas com setas as posições dos elementos químicos quando presentes na superfície do filme quando detectados pela técnica nuclear. Podemos observar na figura os canais referentes à posição dos elementos boro e titânio na superfície do filme. Oxigênio, cujo pico também está presente, é a principal impureza nos filmes. Observa-se também um deslocamento na posição do silício, deslocamento esperado devido à perda de energia dos íons ao atravessarem o filme de TiB_2 . Sobre o degrau do silício encontram-se os picos do boro e oxigênio; enquanto o titânio, mais pesado, encontra-se fora dele. Uma outra característica do espectro é a largura do pico;

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

Foram feitas duas séries de filmes mudando a pressão de argônio na câmara e a tensão de polarização aplicada no porta-amostras. Nas figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 são mostradas os espectros RBS de cada amostra de TiB₂ modificando a pressão no interior da câmara de deposição.

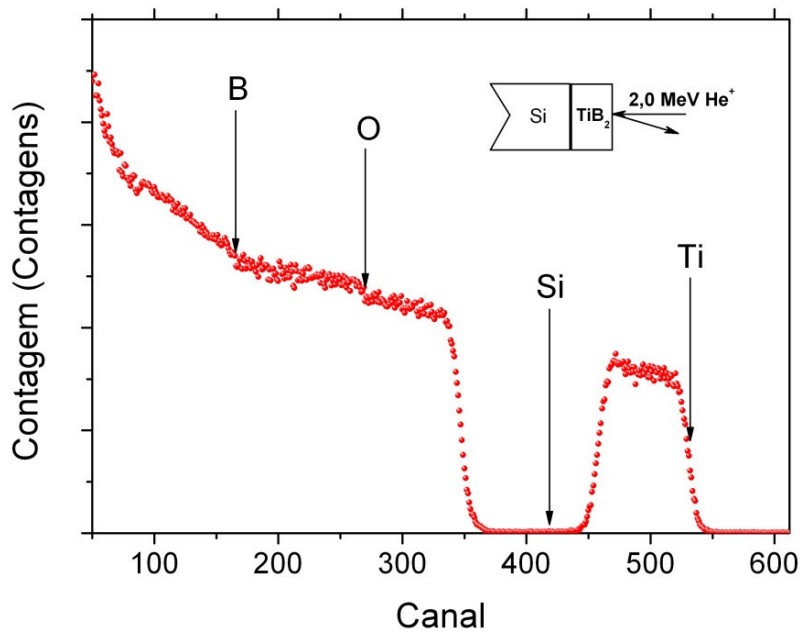


Figura 4.4 Espectro RBS de um filme de TiB₂ depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 0,36Pa.

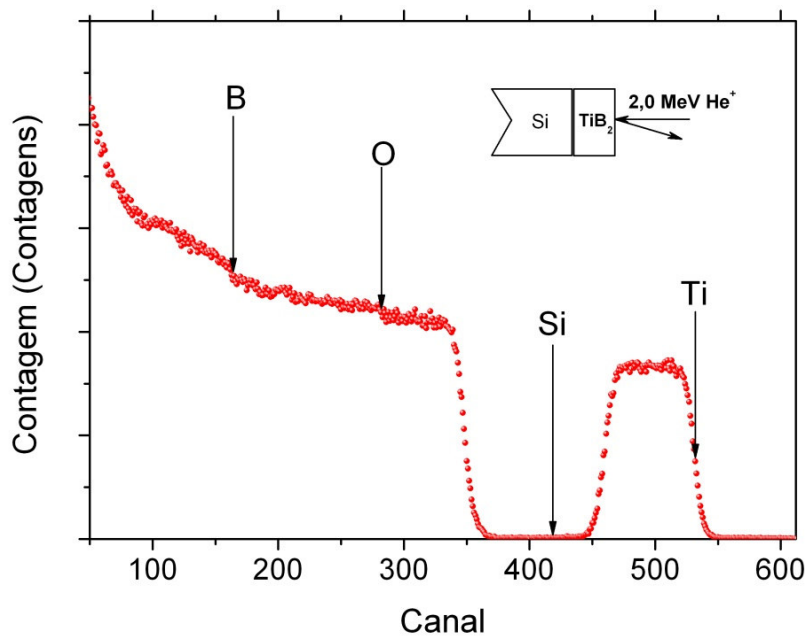


Figura 4.5 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 0,8Pa.

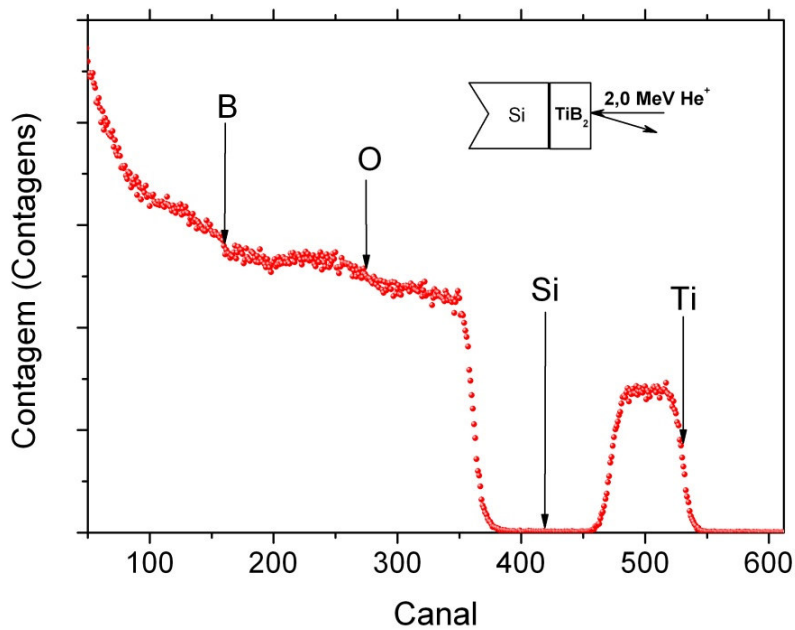


Figura 4.6 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 1,0Pa.

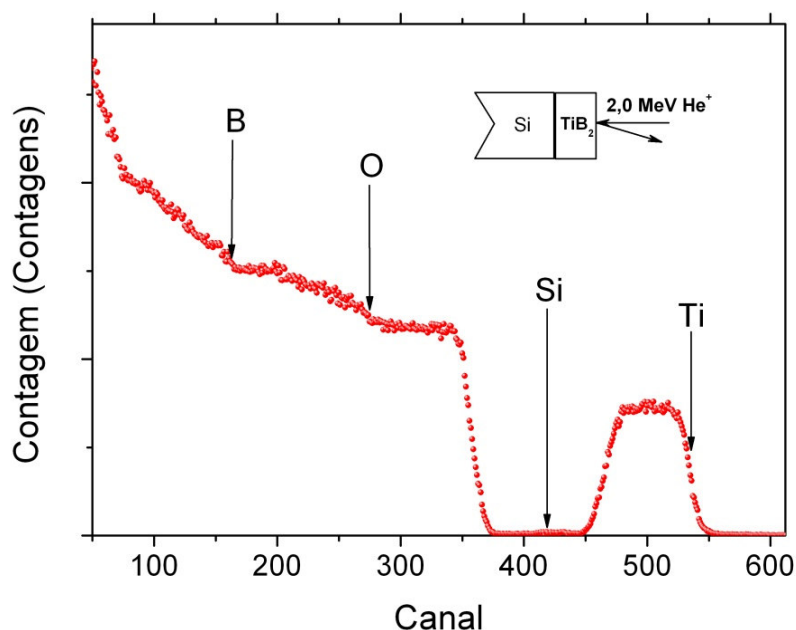


Figura 4.7 Espectro RBS de um filme de TiB₂ depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 2,0Pa.

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

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

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

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

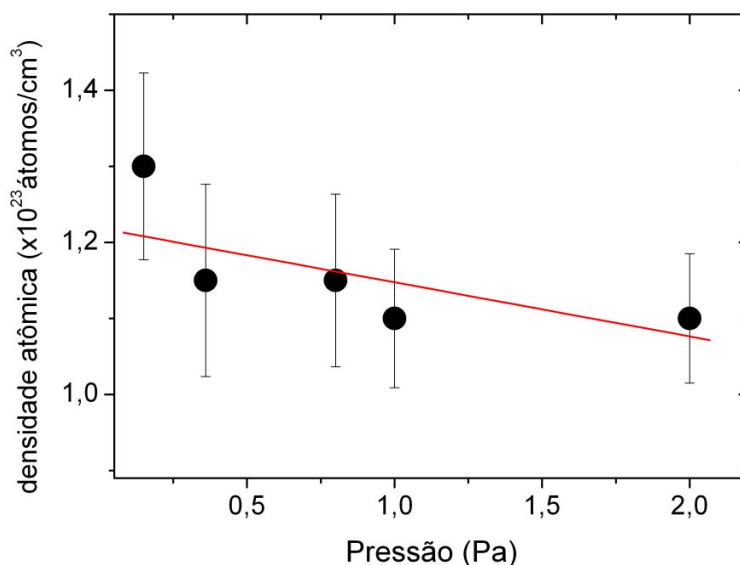


Figura 4.8 Densidade atômica dos filmes em função da pressão de argônio.

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

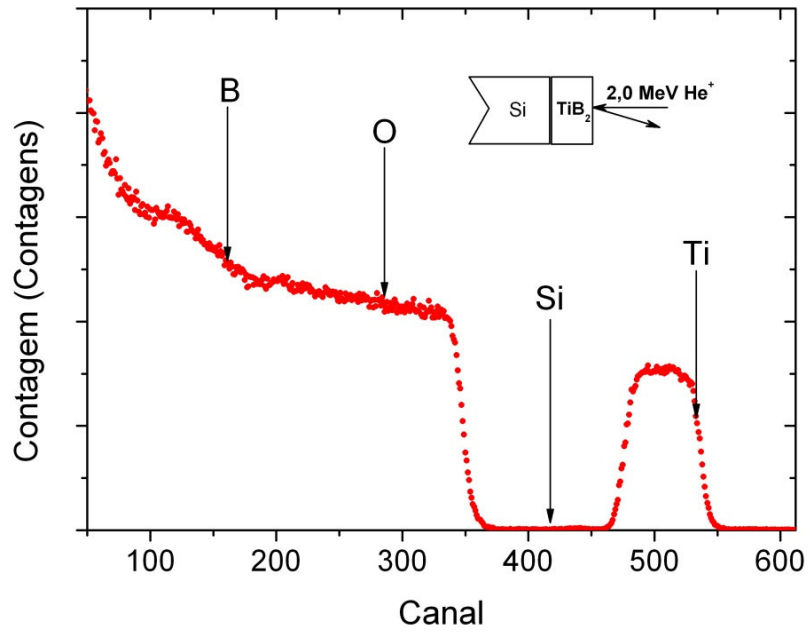


Figura 4.9 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com -100V de tensão de polarização

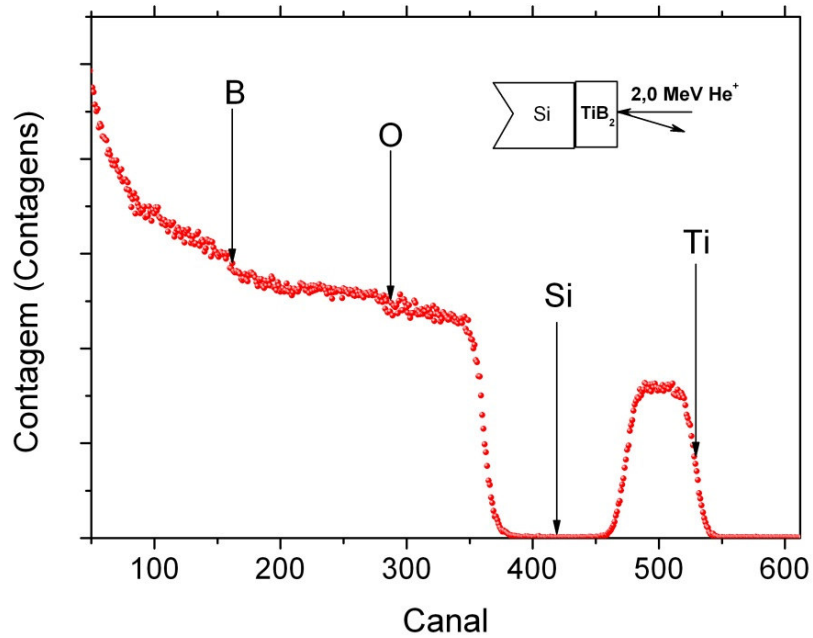


Figura 4.10 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com -50V de tensão de polarização

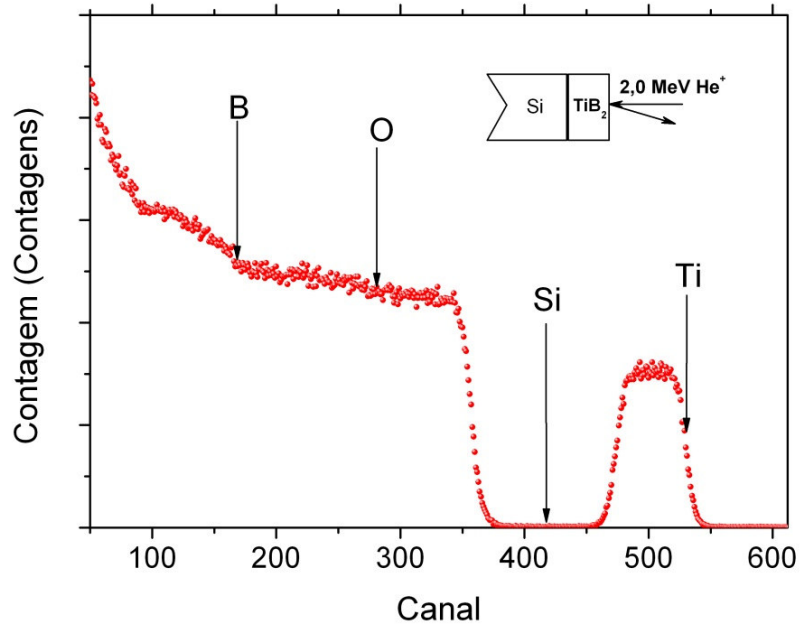


Figura 4.11 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com +50V de tensão de polarização

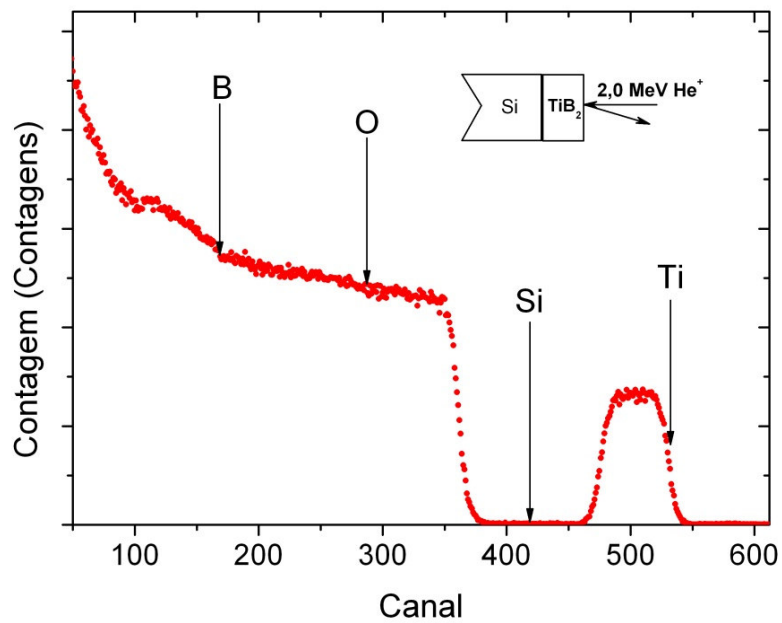


Figura 4.12 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com +100V de tensão de polarização

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

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

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

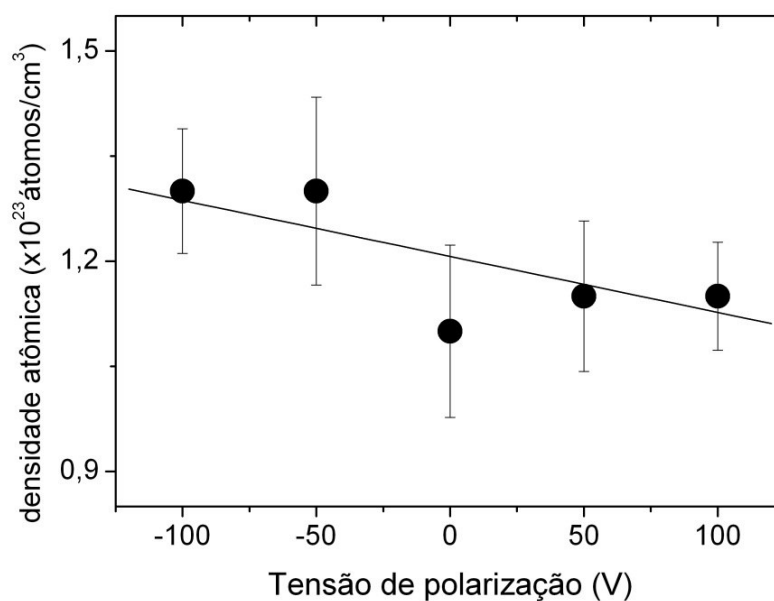


Figura 4.13 Densidade atômica em função da tensão de polarização aplicada no substrato.

4.3.3. Análise Estrutural

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

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

Todas as medidas de XPS foram realizadas utilizando um analisador hemisférico CLAM4 MCD da VG *Microtech* com fonte de radiação K_α proveniente da excitação do magnésio a 1253,6 eV. O ângulo de ejeção dos fotoelétrons foi de 45°. Não foi feita limpeza mediante bombardeamento de íons antes da análise para evitar modificações na estrutura superficial das amostras. Para reduzir a presença de contaminantes na superfície dos filmes, as medidas foram feitas a uma pressão menor que 4x10⁻⁸ torr. Como foi explicado no item anterior, a contaminação superficial é sempre existente nos filmes causada pela formação de óxidos na superfície e pela presença de carbono devido a vários fatores, dentre eles a preparação dos filmes, exposição ao ambiente, manuseio das amostras e da própria bomba de vácuo que por vezes libera moléculas contendo carbono. Esse contaminante superficial não foi levado em conta na análise. O oxigênio foi sempre observado nos espectros de todos os filmes analisados, sendo ele constante para todas as amostras.

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

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

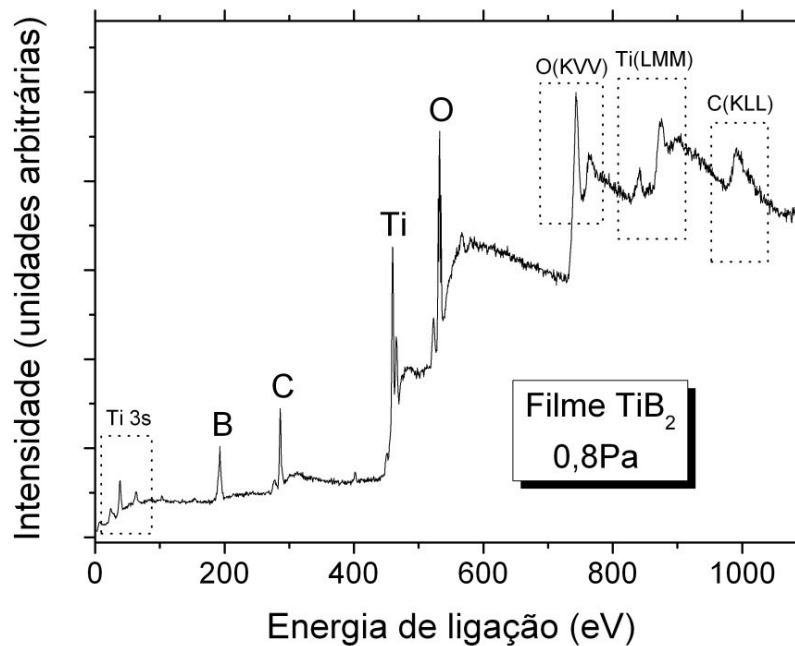


Figura 4.14 Espectro completo de um filme de TiB₂ crescido numa atmosfera pura de argônio.

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

Linha	Ligação Química	Energia de Ligação (eV)
Ti $2p_{3/2}$	Ti	453.8
	TiB_2	454.5
	TiO	454.8
	TiO_2	458.5
B1s	TiB	186.2
	TiB_2	187.6
	B_2O_2	192.5
	B_2O_3	193.1

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

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

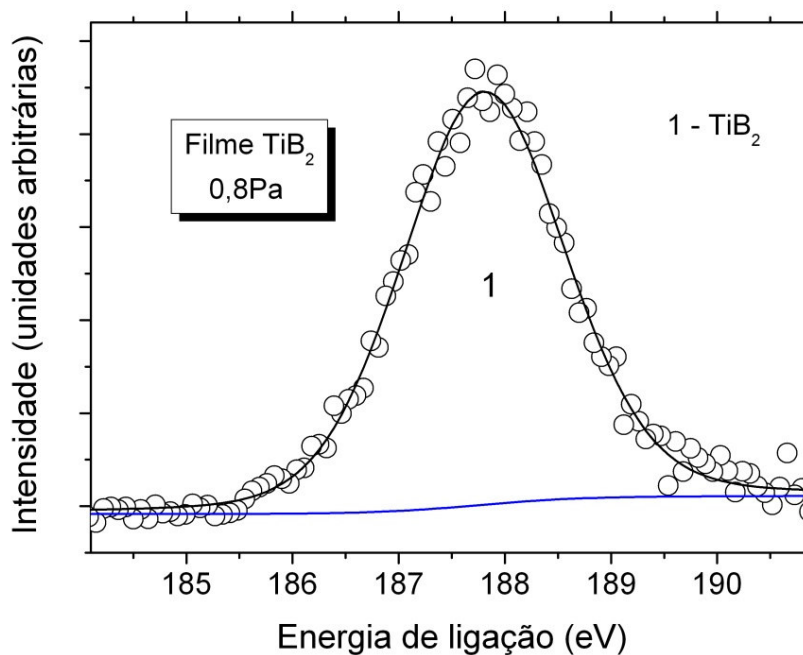


Figura 4.15 Espectro XPS na região do boro 1s para filmes de TiB_2 crescidos em atmosfera pura de argônio.

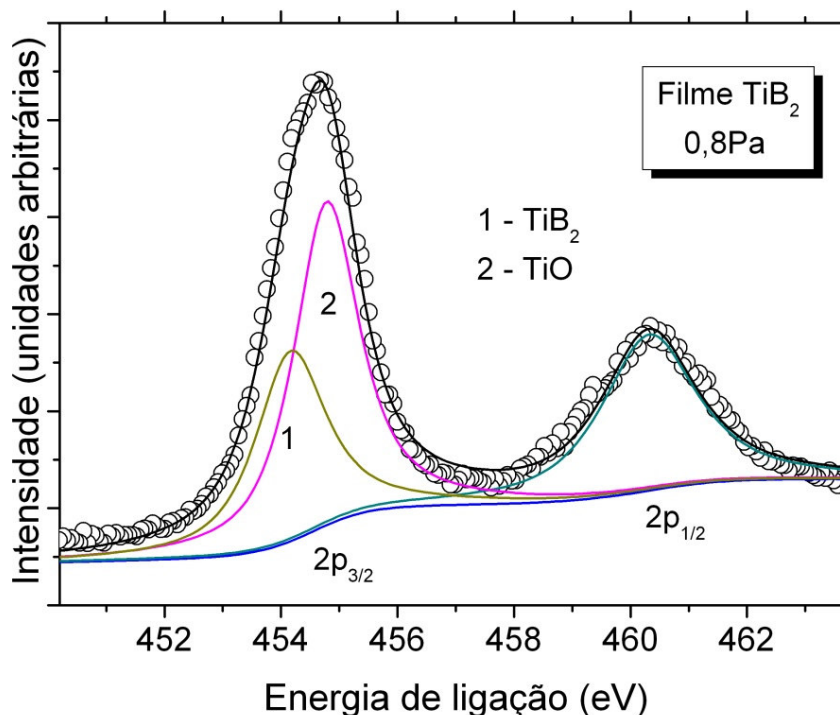


Figura 4.16 Espectro XPS na região do titânio 2p para filmes de TiB_2 crescidos em atmosfera pura de argônio.

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

Na figura 4.17 mostramos os espectros XPS nas regiões de energia B_{1s} para filmes de TiB_2 crescidos com diferentes tensões de polarização aplicadas no substrato. A presença do pico bem definido é característica para os filmes crescidos com diversas tensões de polarização. Os espectros para estas amostras não trazem mudanças significativas apesar da mudança da tensão de polarização nos substratos indicando que os átomos de boro encontram-se sempre no mesmo ambiente químico.

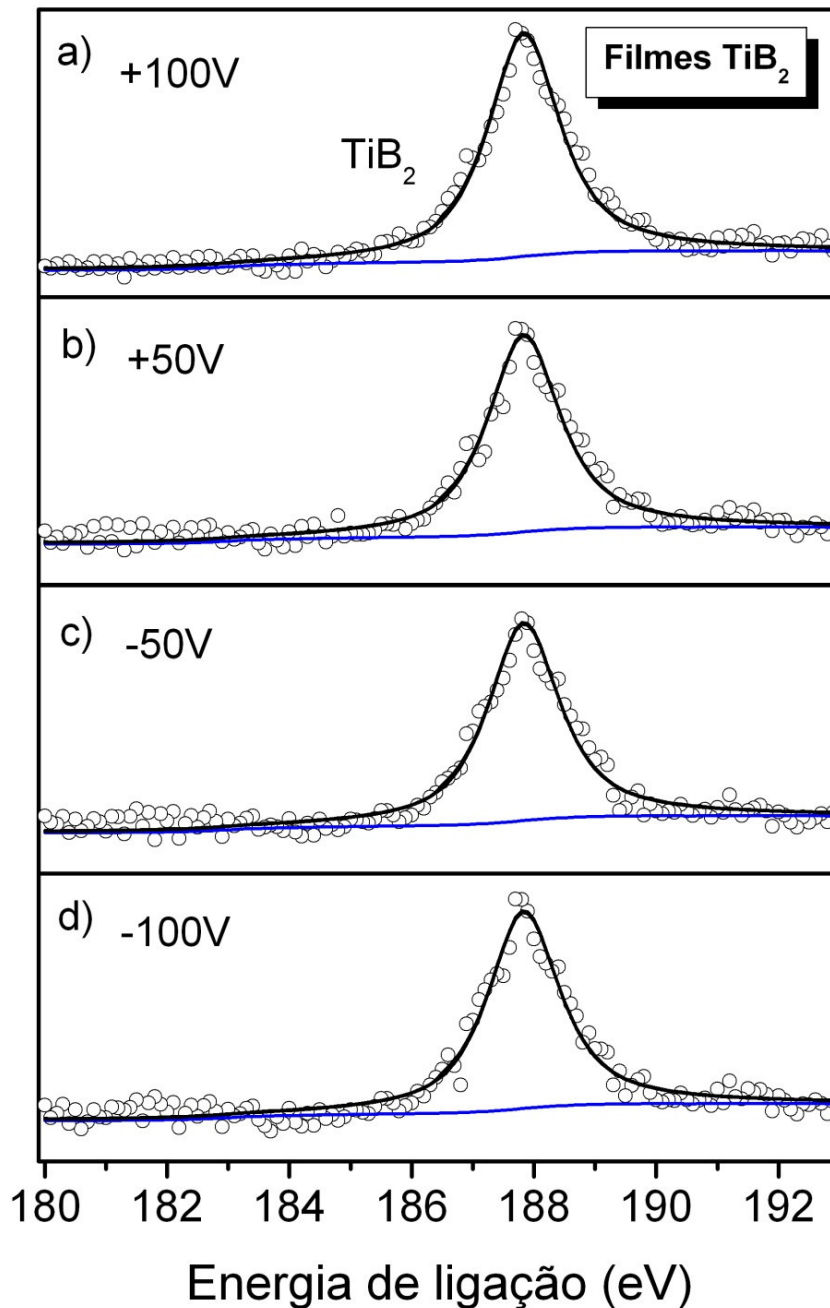


Figura 4.17 Espectros na região do boro 1s para diversos filmes com diferentes tensões de polarização aplicadas no substrato: a) +100V, b) +50V, c) -50V, d) -100V.

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

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

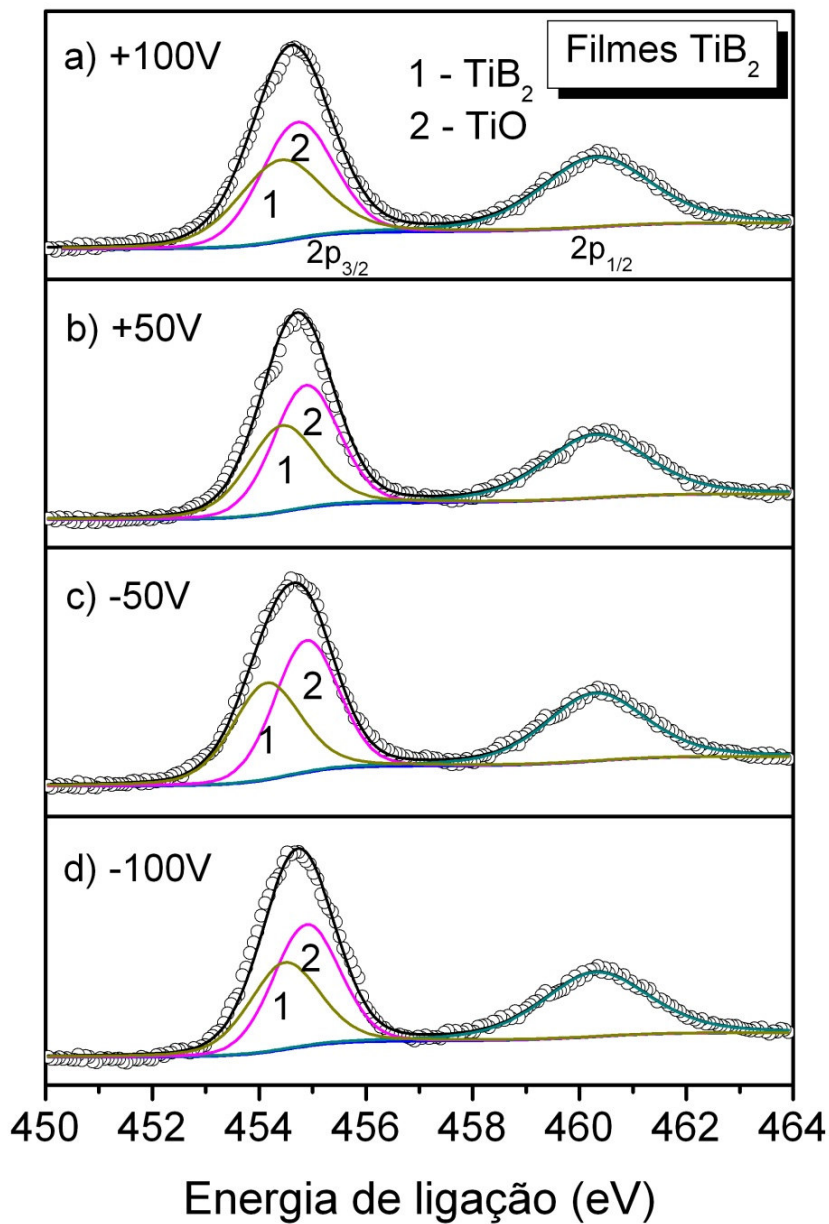


Figura 4.18 Espectros na região do titânio 2p para filmes de TiB_2 com diferentes tensões de polarização aplicadas no substrato: a) +100V, b) +50V, c) -50V, d) -100V.

4.3.3.2. Difração por raios-x (XRD)

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

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

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

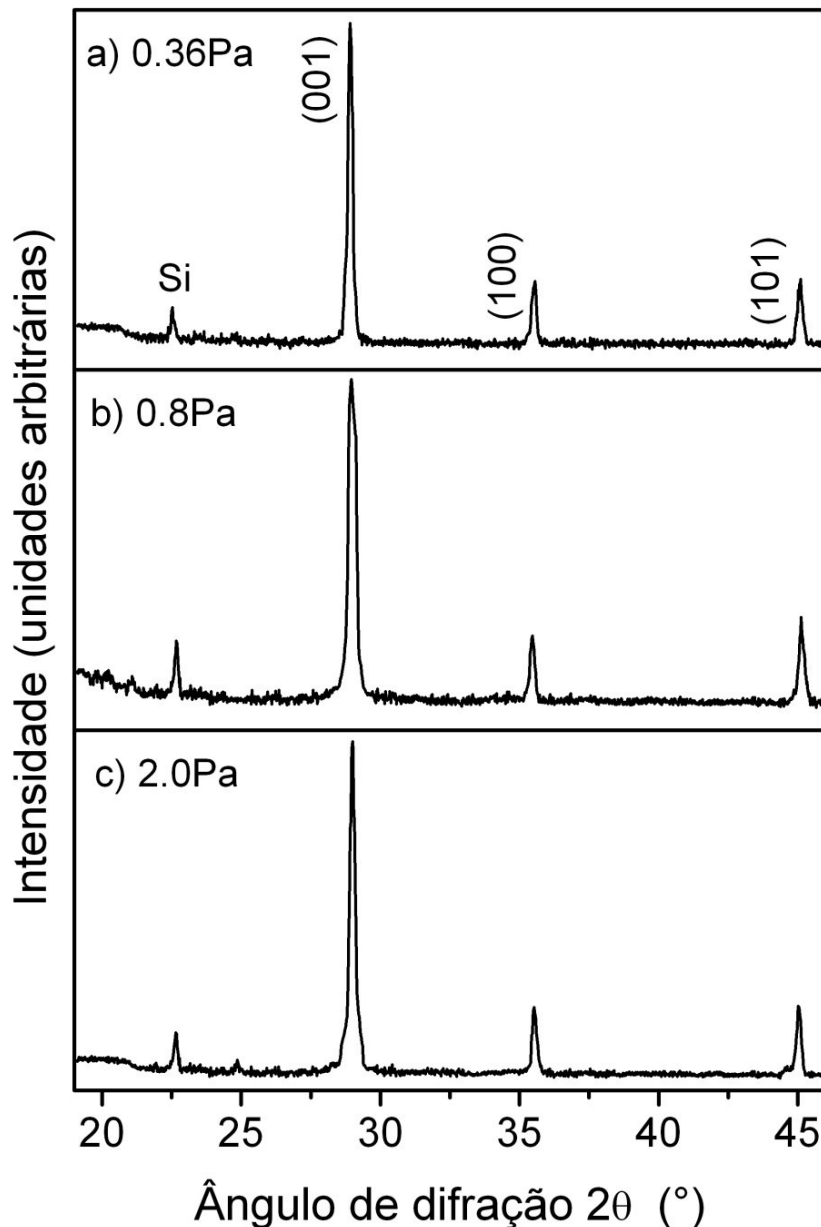


Figura 4.19 Espectros XRD para filmes de TiB_2 depositados a diversas pressões de argônio na câmara.

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

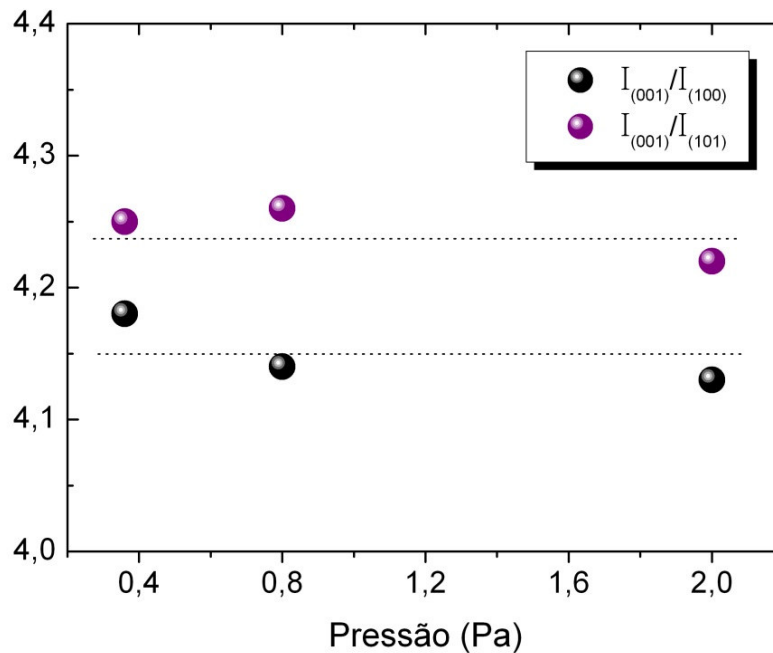


Figura 4.20 Razão das intensidades dos picos nos espectros de XRD

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

$$D_{hkl} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4-1)$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios-x, β é a largura média do pico (FWHM) e θ o ângulo de Bragg. O valor do tamanho de grão médio foi obtido da média dos valores do tamanho de grão calculados dos picos (001), (100) e (101) usando a equação 4-1. Na figura 4.21 é mostrada a variação do tamanho de grão dos filmes em função da pressão na câmara.

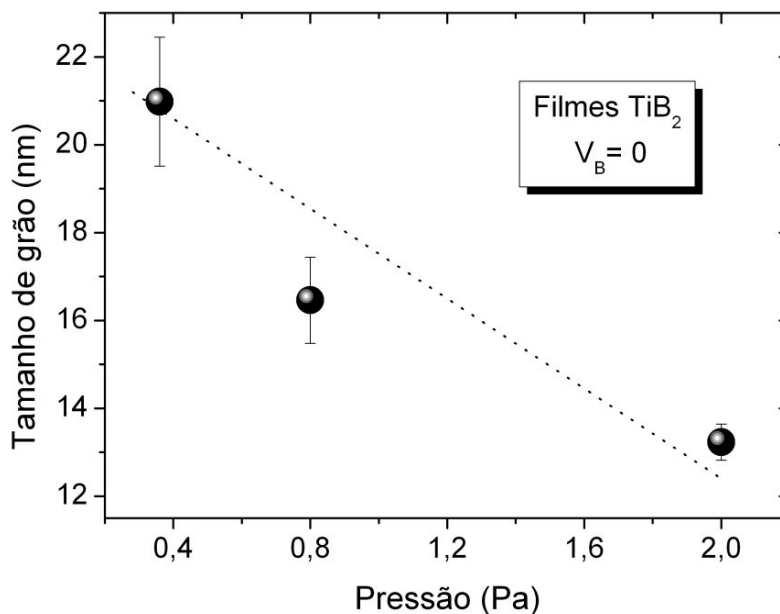


Figura 4.21 Tamanho de grão em função da pressão de deposição.

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

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

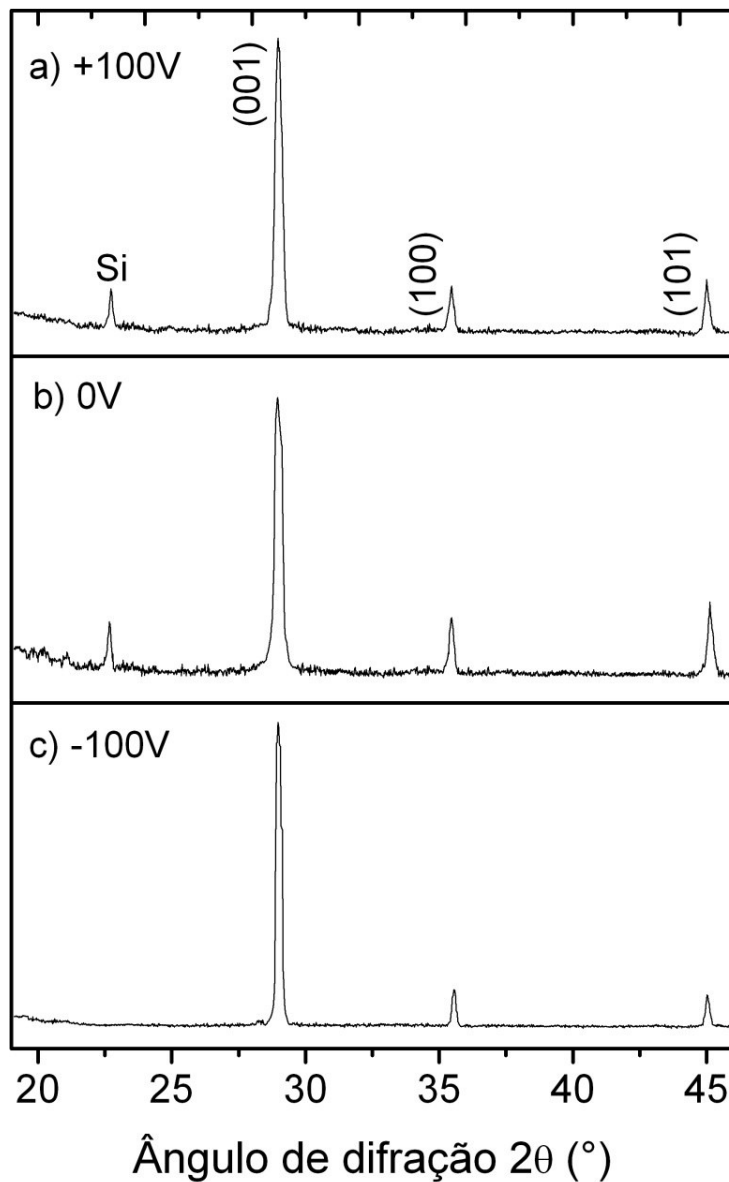


Figura 4.22 Espectros XRD para filmes de TiB_2 crescidos com diferentes tensões de polarização

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

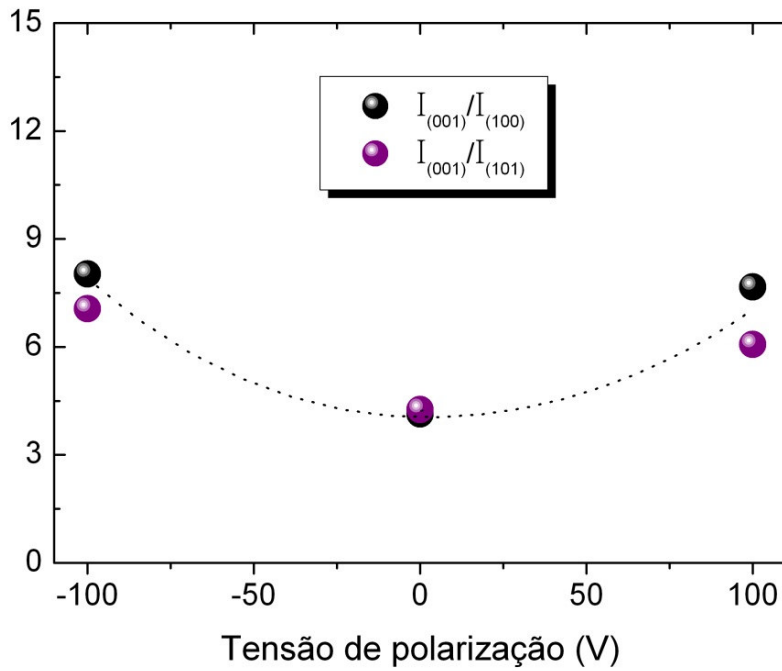


Figura 4.23 Razão das intensidades dos picos presentes nos espectros XRD em função da tensão de polarização

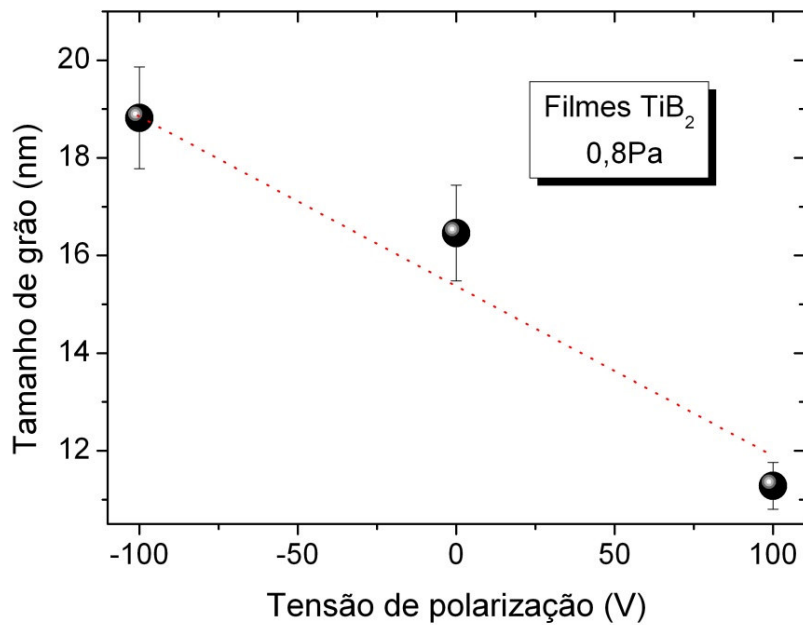


Figura 4.24 Tamanho de grão em função da tensão de polarização aplicada no substrato.

4.3.4. Propriedades Mecânicas

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

4.3.4.1. Tensão Interna

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

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

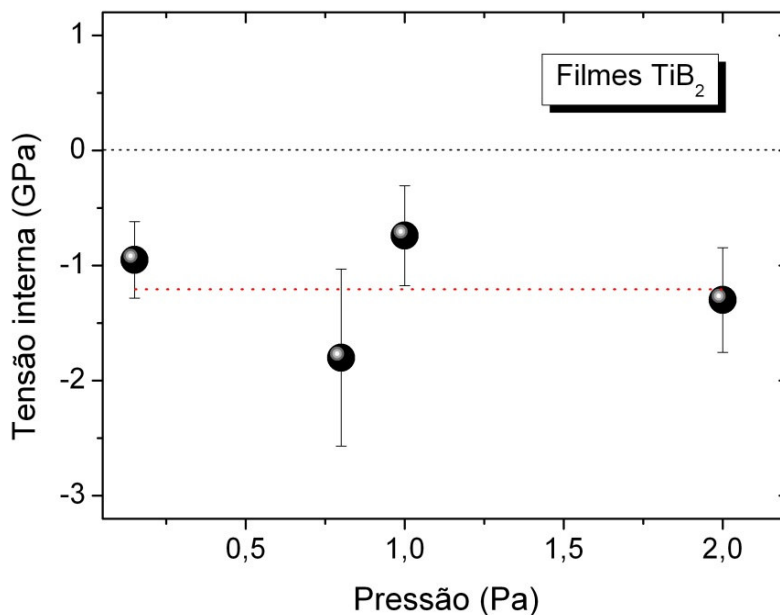


Figura 4.25 Tensão interna dos filmes de TiB₂ em função da pressão de deposição.

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

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

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

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

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

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

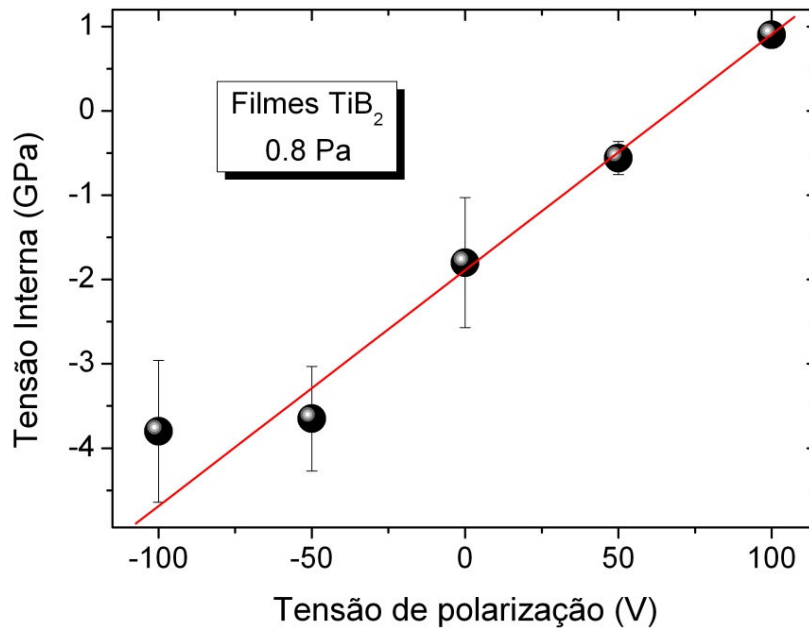


Figura 4.26 Tensão interna dos filmes de TiB_2 crescidos com diferente tensão de polarização

4.3.5. Nanotribologia e ângulo de contato

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

4.3.5.1. Ângulo de contato

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

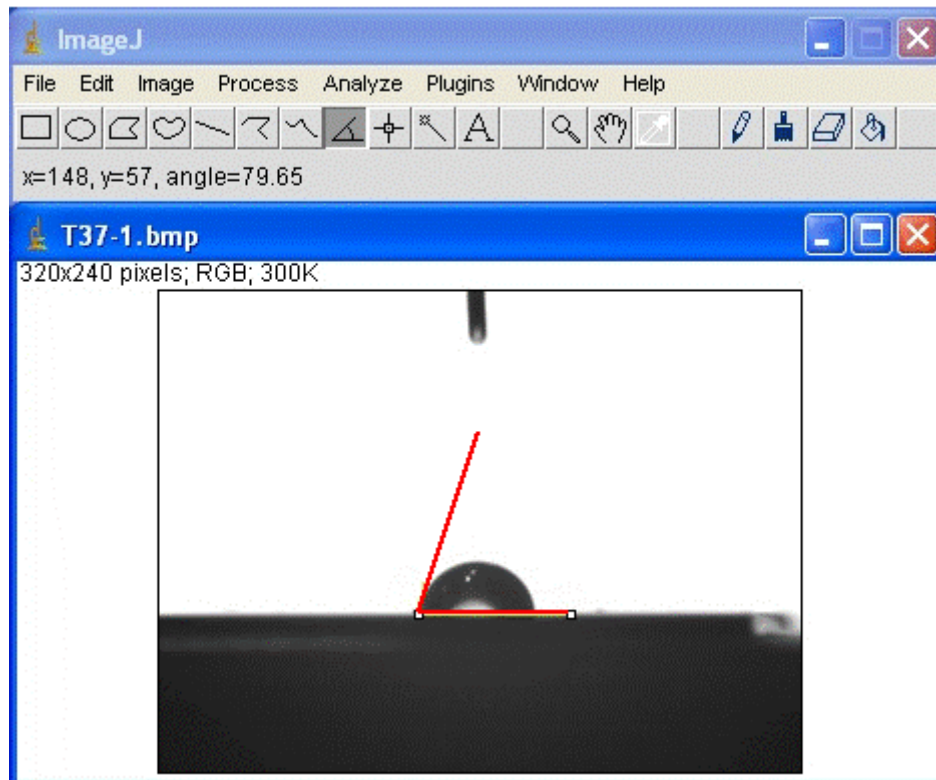


Figura 4.27 Imagem de uma gota de água sobre a superfície de um filme de TiB_2 (2Pa) com ângulo de contato de 79.7° .

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

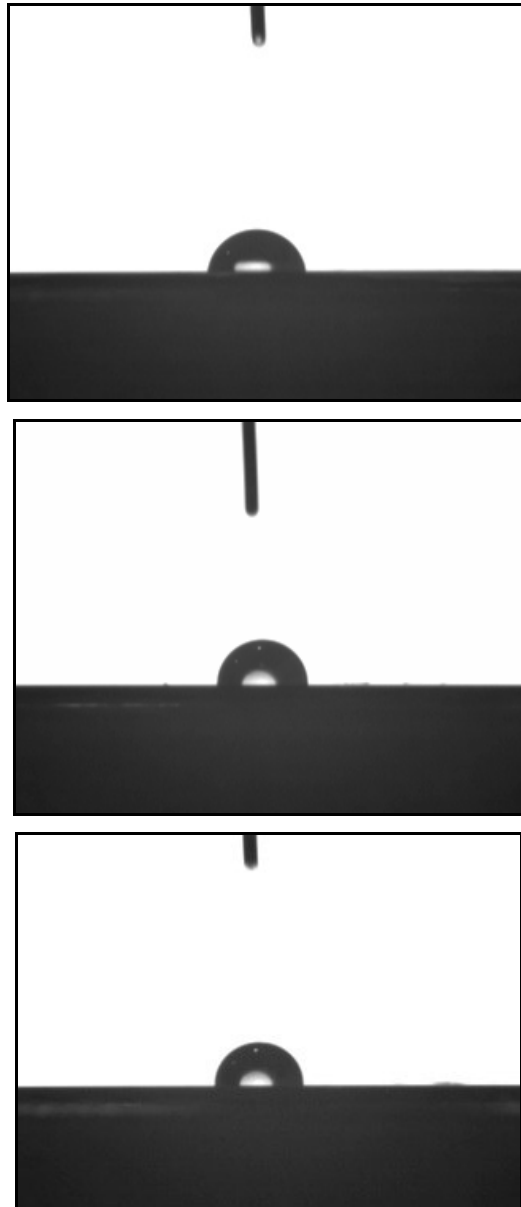


Figura 4.28 Imagens de três gotas de água sobre a superfície de filmes de TiB_2 com pressões de 2Pa, 0.8Pa e 0.15Pa e ângulos de contato de 79.7° , 87.2° e 90.5° respectivamente.

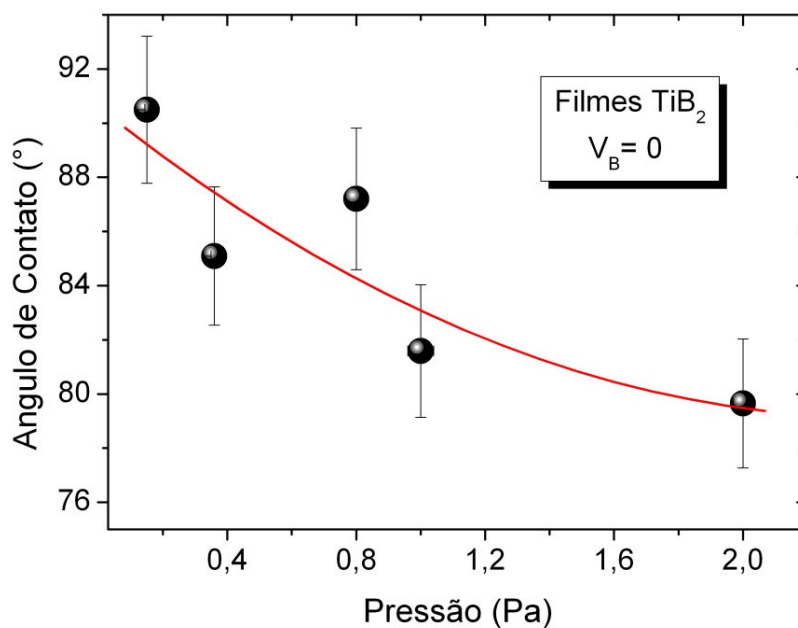


Figura 4.29 Ângulo de contato para filmes de TiB_2 crescidos a diferentes pressões de deposição.

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

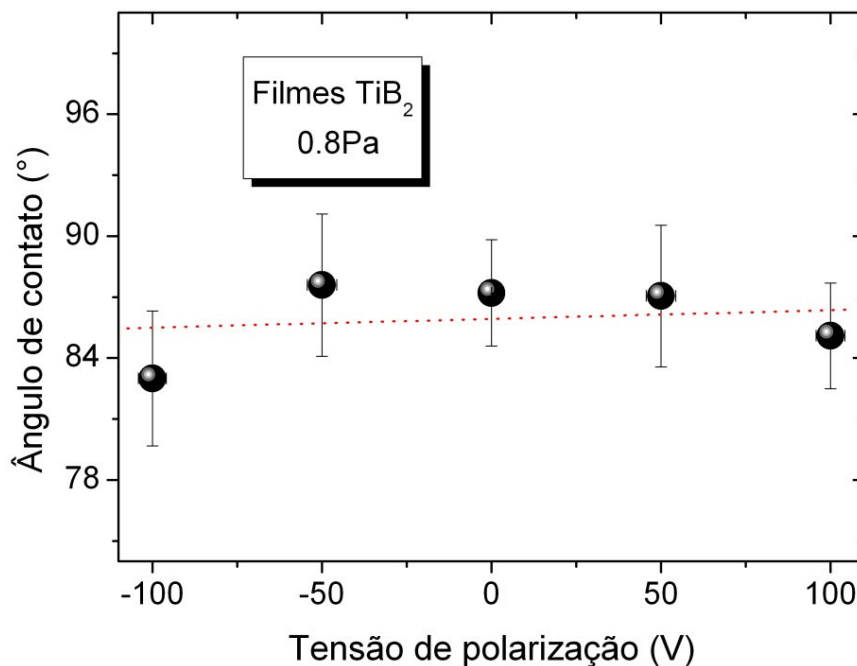


Figura 4.30 Ângulo de contato em função da tensão de polarização aplicada no substrato.

4.3.5.2. Topografia e Rugosidade (RMS)

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

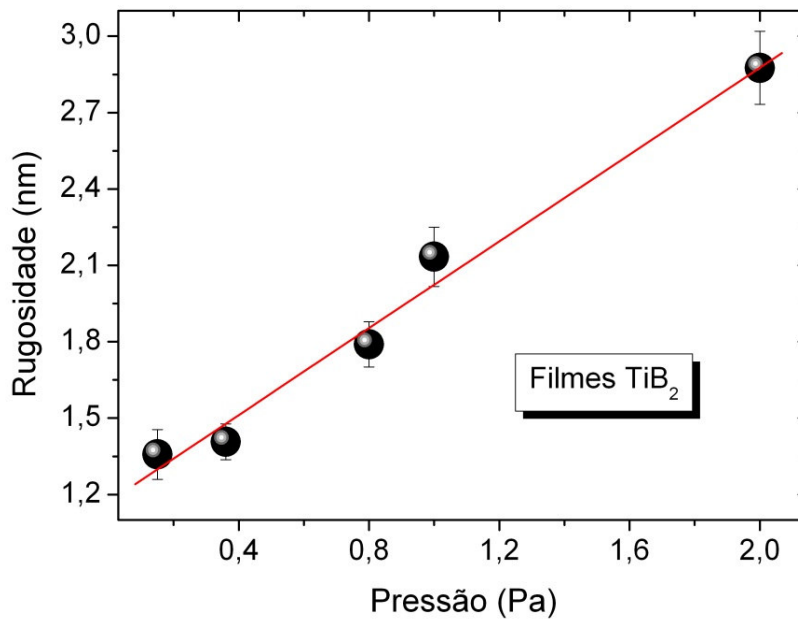


Figura 4.31 Rugosidade quadrática média de filmes de TiB₂ em função da pressão de deposição.

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

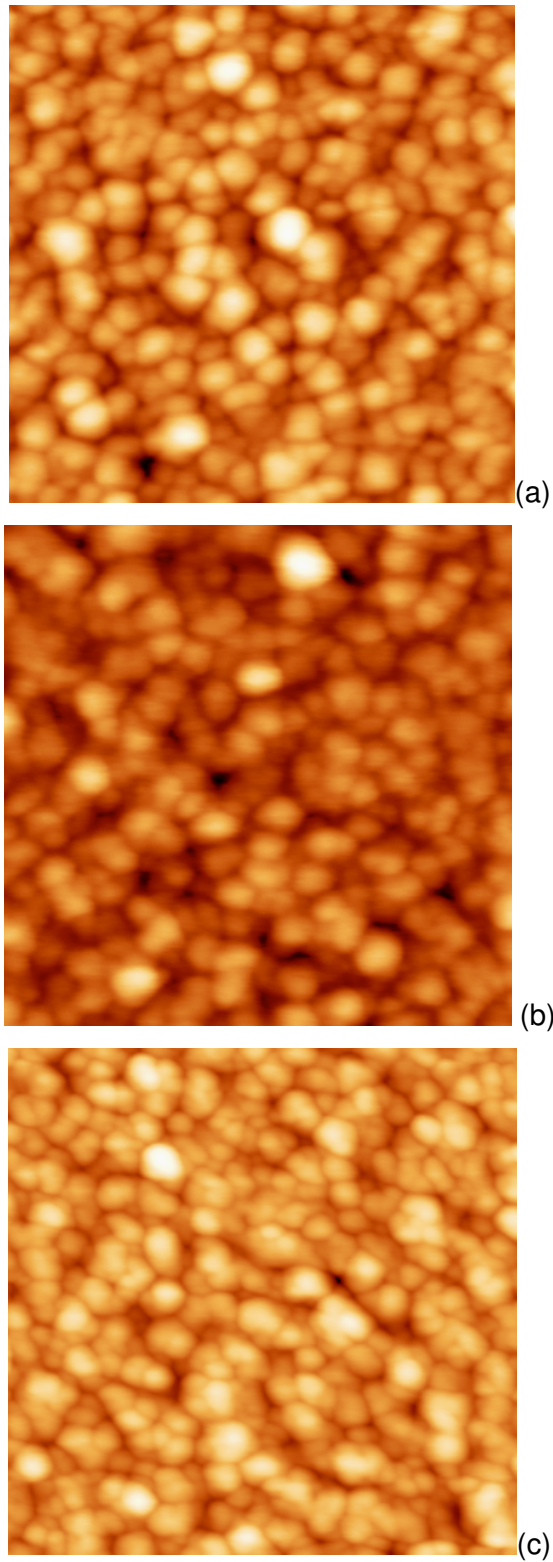


Figura 4.32 Imagens topográficas (escala de varredura: $400nm \times 400nm$) de filmes de TiB_2 : (a) 0,36 Pa (b) 1 Pa e (c) 2 Pa.

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

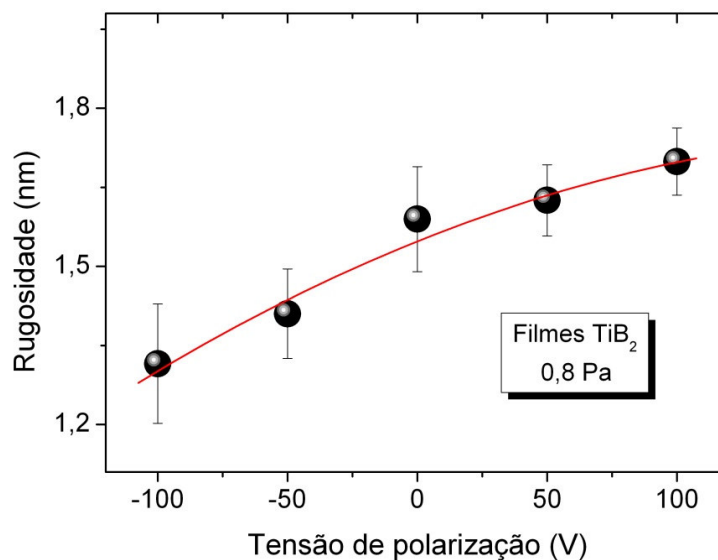


Figura 4.33 Rugosidade quadrática média de filmes de TiB_2 em função da tensão de polarização.

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

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

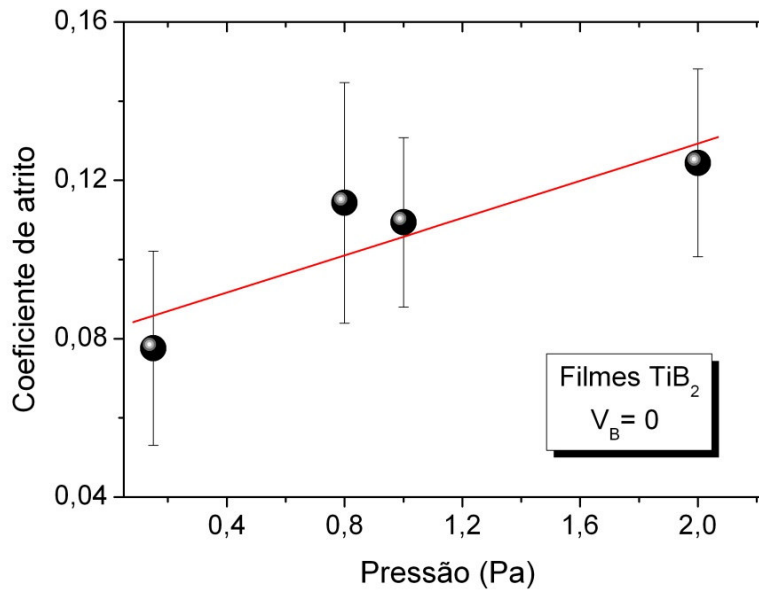


Figura 4.34 Coeficiente de atrito em função da pressão de deposição.