

## 5 Crescimento de filmes de Ti-B-N

### 5.1. Introdução

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

### 5.2. Parâmetros de deposição

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

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

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

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

### 5.3. Resultados

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

#### 5.3.1. Taxa de Deposição

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

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

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

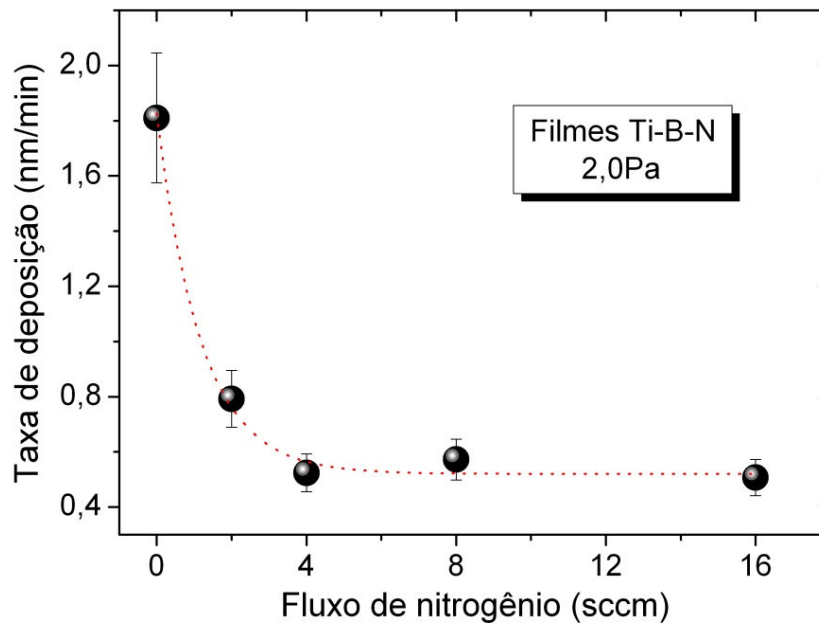


Figura 5.1 Taxa de deposição dos filmes de Ti-B-N em função do fluxo de nitrogênio.

### 5.3.2. Composição química e densidade atômica

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

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

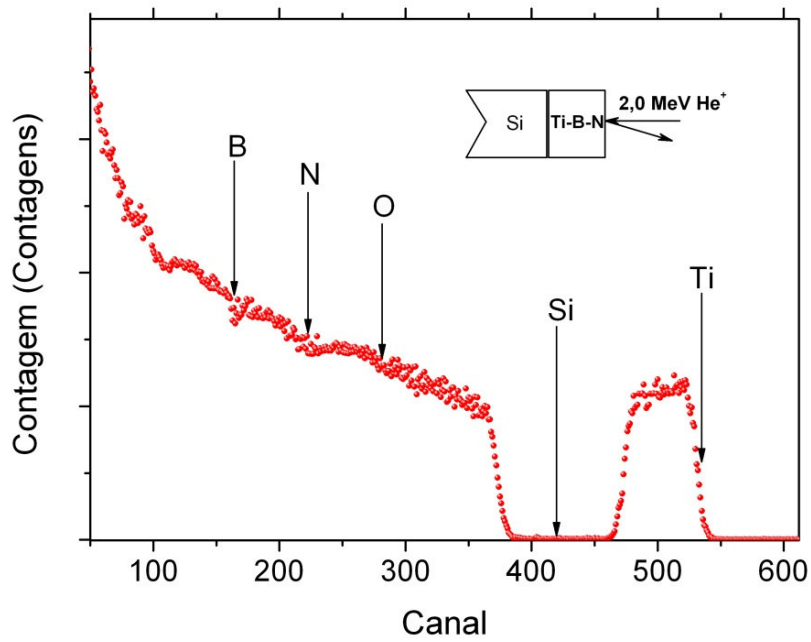


Figura 5.2 Espectro RBS de um filme de Ti-B-N depositado com 2scm de fluxo de nitrogênio.

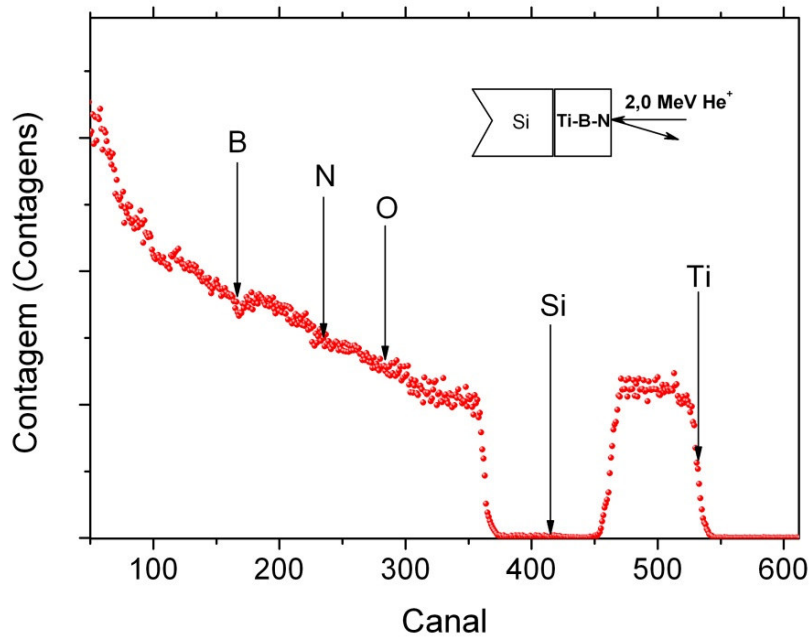


Figura 5.3 Espectro RBS de um filme de Ti-B-N depositado com 8 sccm de fluxo de nitrogênio.

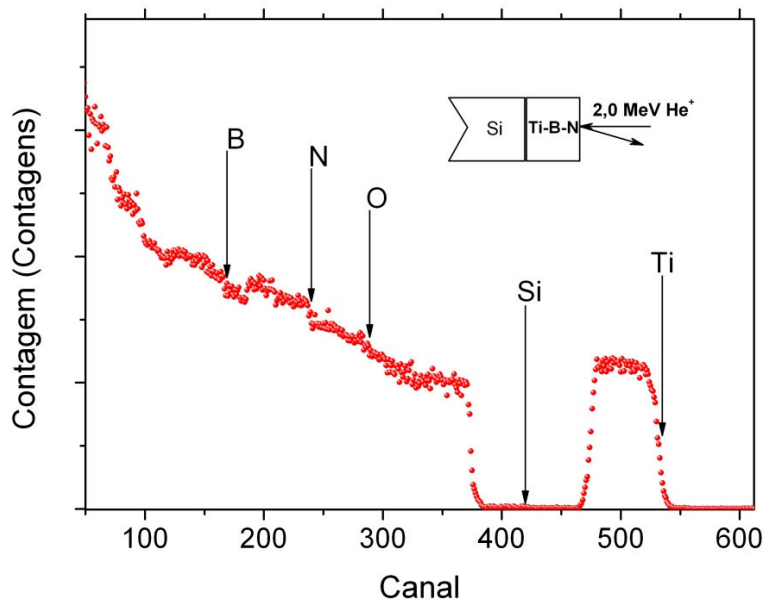


Figura 5.4 Espectro RBS de um filme de Ti-B-N depositado com 16 sccm de fluxo de nitrogênio.

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

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

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

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

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

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

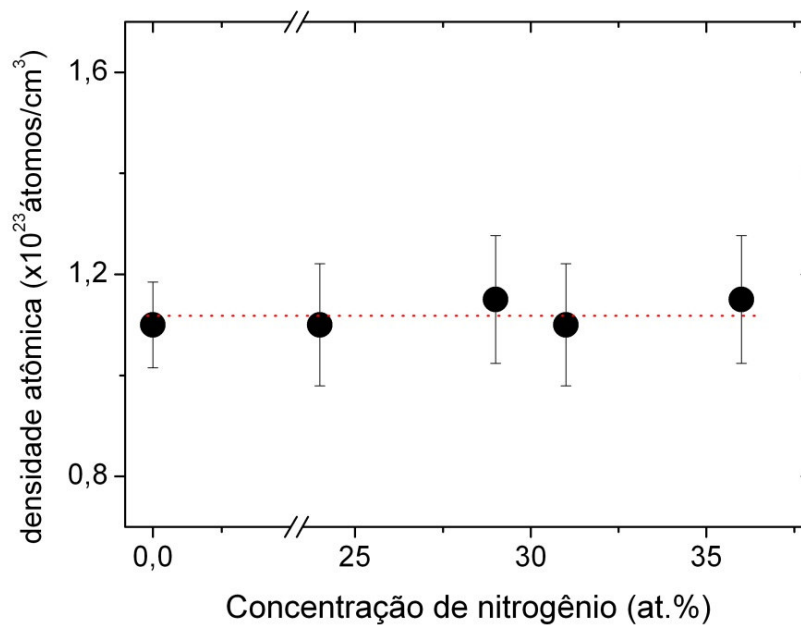


Figura 5.5 Densidade atômica dos filmes em função da concentração de nitrogênio

### 5.3.3. Análise Estrutural

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

### 5.3.3.1.

#### Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS)

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

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

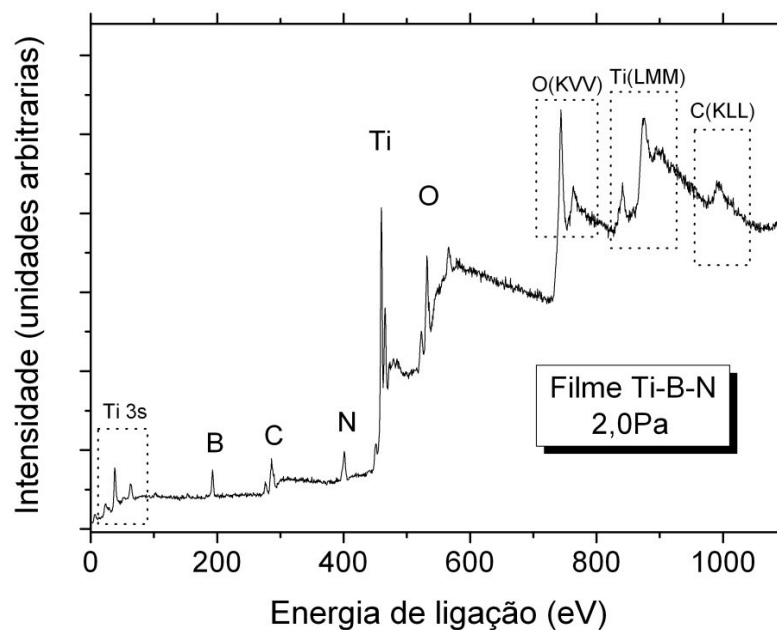


Figura 5.6 Espectro XPS completo de um filme de Ti-B-N.

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

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

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

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



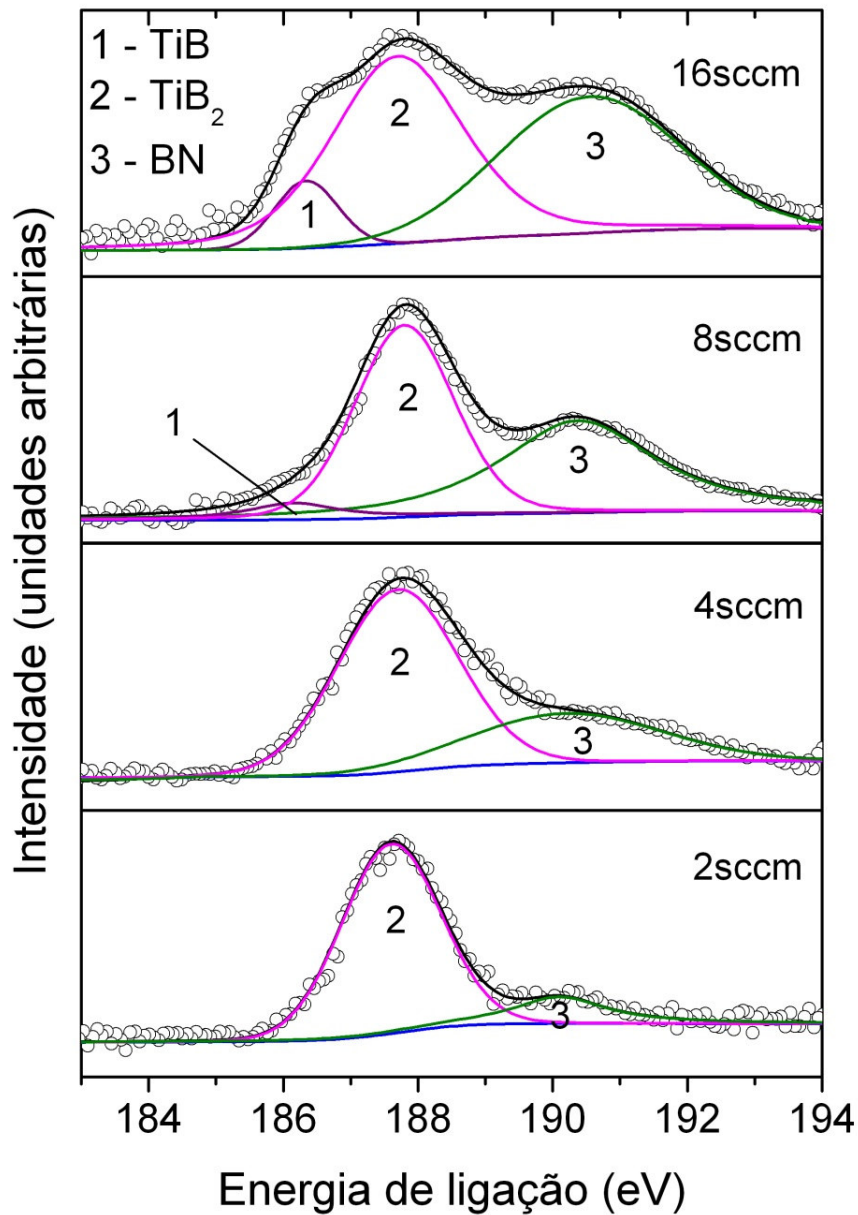


Figura 5.7 Espectros na região do boro 1s para filmes de Ti-B-N.

A figura 5.8 mostra a distribuição das áreas de cada pico presente no espectro XPS na região do boro em função da concentração de nitrogênio. Observa-se que a área do pico de BN aumenta progressivamente até ter a mesma área do pico do TiB<sub>2</sub>. O pico de TiB é mensurável a partir de 27,6 at.% de nitrogênio nos filmes.

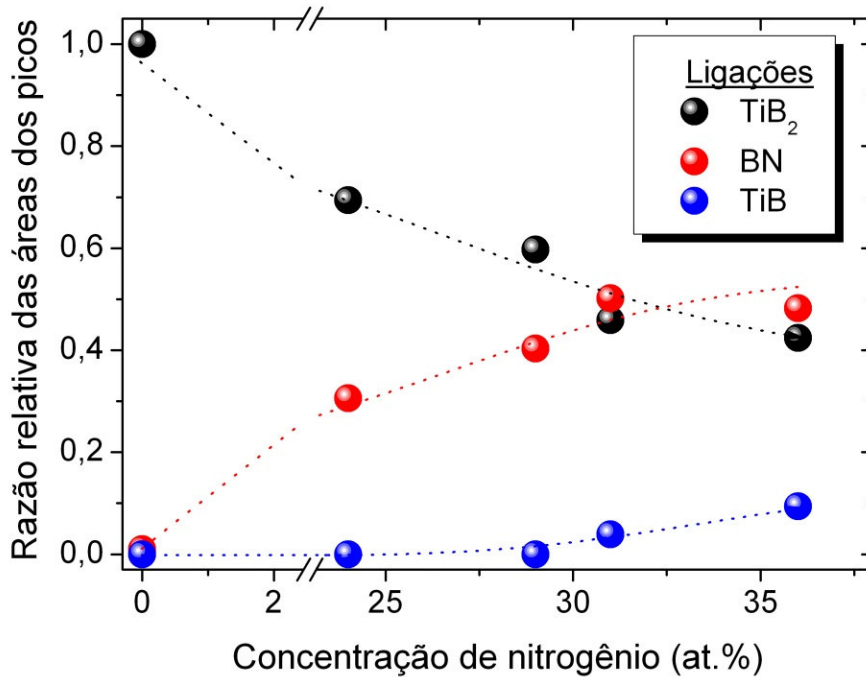


Figura 5.8 Distribuição das áreas dos picos presentes nos espectros XPS na região do boro 1s.

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

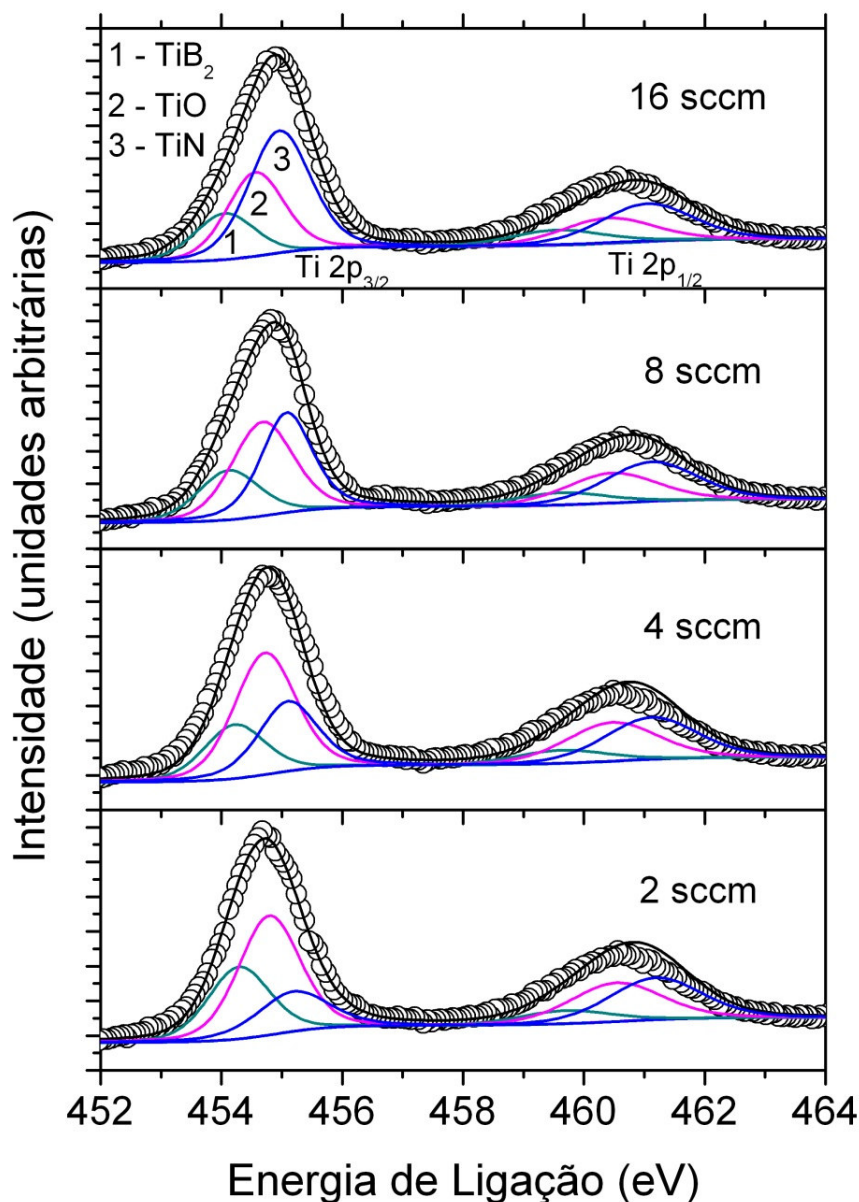


Figura 5.9 Espectros na região do titânio 2p para filmes de Ti-B-N.

Nos espectros XPS na região do titânio 2p para filmes com pouco fluxo de nitrogênio durante a deposição são observados os três picos característicos relacionados às ligações  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiO}$  e  $\text{TiN}$  nas energias de ligações 454.5, 454.8 e 454.9 eV respectivamente. Aumentando o fluxo de nitrogênio a partir de 2sccm se revela a aumento do pico atribuído às ligações  $\text{TiN}$ .

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

áreas dos picos de  $\text{TiB}_2$  e de  $\text{TiN}$  têm um comportamento oposto, enquanto o pico de  $\text{TiB}_2$  quase desaparece com o aumento da concentração de nitrogênio.

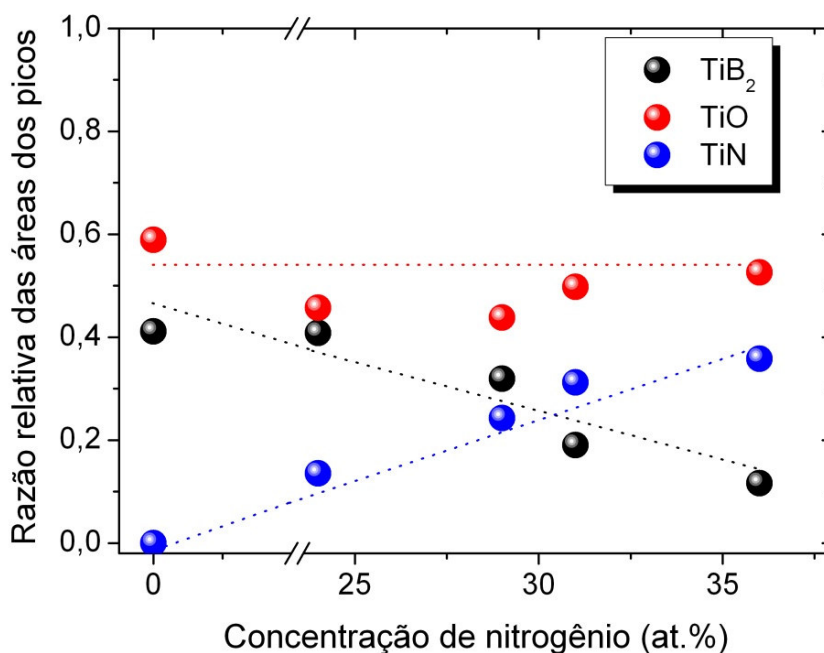


Figura 5.10 Distribuição das áreas dos picos presentes no espectro XPS na região do titânio 2p.

Da análise das figuras 5.8 e 5.10 fica claro que a incorporação de nitrogênio em filmes de  $\text{TiB}_2$  leva ao aparecimento das fases BN e  $\text{TiN}$ , nos dois casos às custas da redução das ligações  $\text{TiB}_2$ . A contaminação com oxigênio, também determinada por RBS, é aproximadamente constante e a fase  $\text{TiO}$  está sempre presente nas análises.

### 5.3.3.2. Difração por raios-x (XRD)

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

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

Filmes de Ti-B-N com maiores quantidades de nitrogênio na sua composição devem oferecer uma contribuição importante das fases cristalinas TiN e BN, já que a análise por XPS indica a existência das ligações TiN e BN nessas amostras. A existência da mistura de fases (TiB<sub>2</sub>,BN) só é verificada para filmes com pequena incorporação de nitrogênio. As posições dos picos principais estão levemente deslocados em comparação aos valores dos picos principais de um composto de TiN [41].

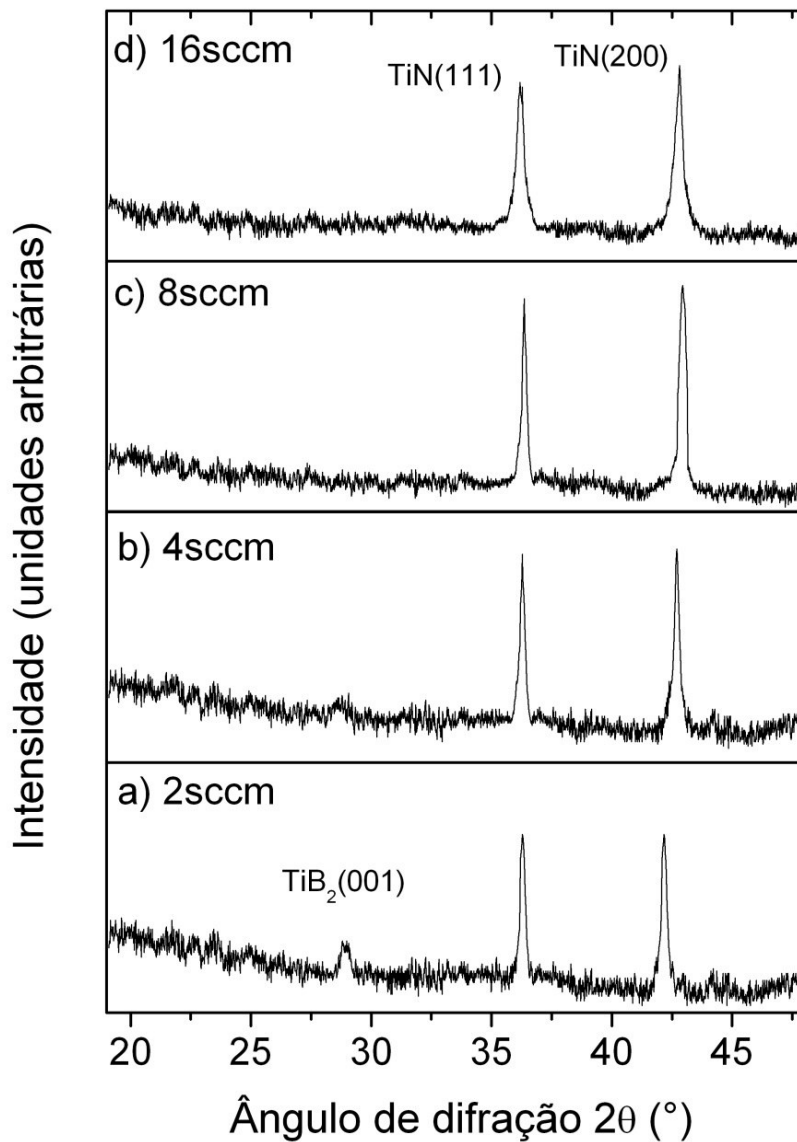


Figura 5.11 Espectros XRD para filmes de Ti-B-N.

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

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

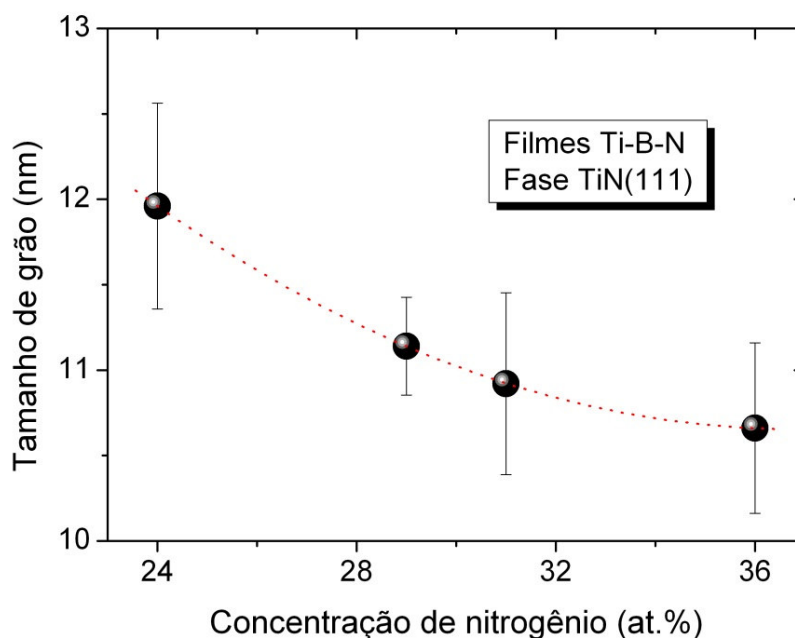


Figura 5.12 Tamanho de grão do  $TiN(111)$  em função da concentração de nitrogênio.

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

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

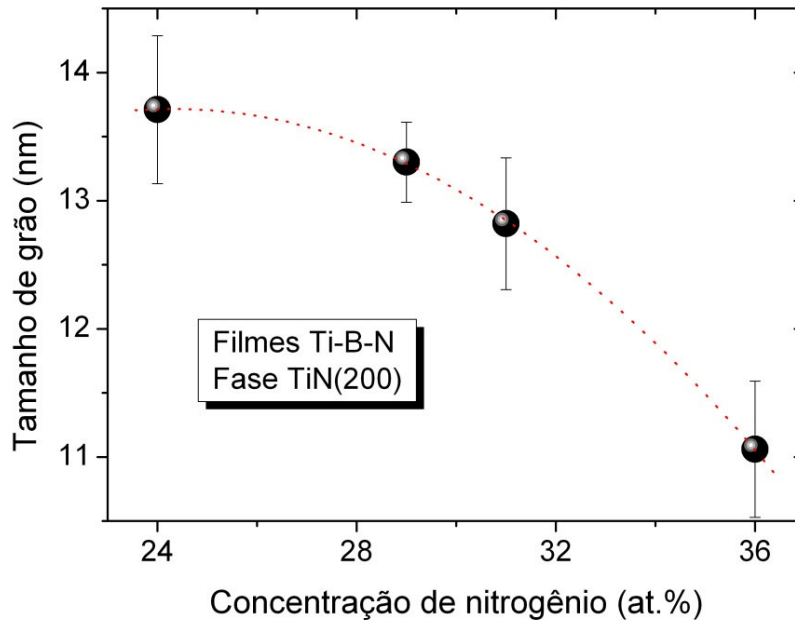


Figura 5.13 Tamanho de grão do TiN(200) em função da concentração de nitrogênio.

#### 5.3.4. Propriedades mecânicas

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

##### 5.3.4.1 Tensão interna

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

na fase amorfa BN, provocariam o aumento da tensão interna. O incremento da tensão compressiva destes filmes está em acordo com alguns trabalhos feitos à base destes compostos [87]. Com a incorporação de nitrogênio, tanto as medidas de XPS como de XRD indicam o aparecimento das fases TiN e BN, sendo que só a primeira é cristalina. A fonte para a geração da tensão interna é a formação de  $\alpha$ -TiB<sub>2</sub> e, principalmente  $\alpha$ -BN, o que provocaria o aumento da tensão compressiva devido à expansão do seu volume durante esse processo de formação.

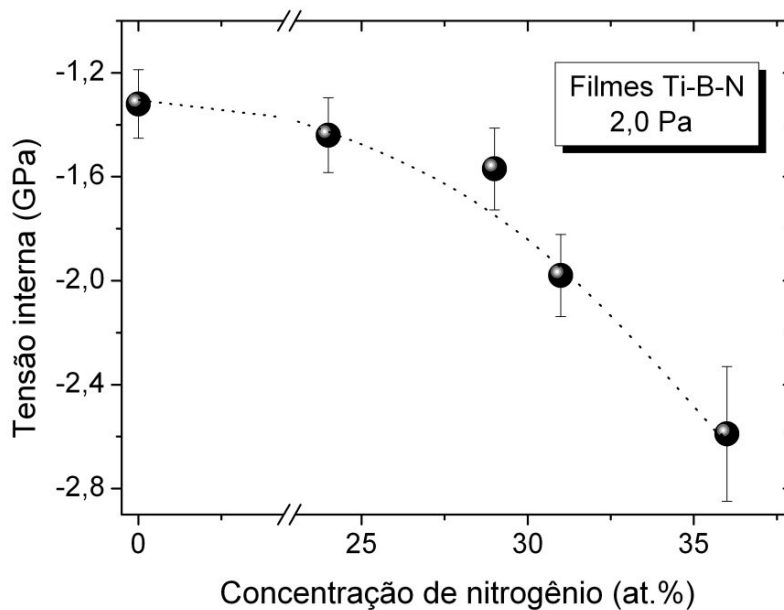


Figura 5.14 Tensão interna dos filmes de Ti-B-N em função do conteúdo de nitrogênio.

### 5.3.5. Nanotribologia e ângulo de contato

#### 5.3.5.1 Ângulo de contato

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



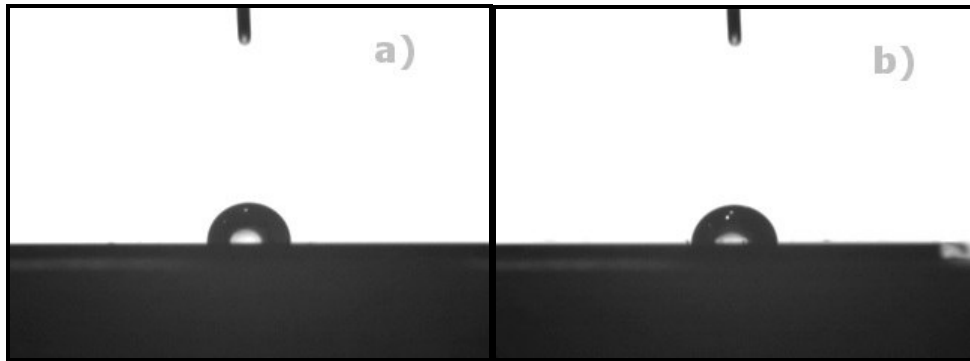


Figura 5.15 Duas imagens de gotas de água com distintos ângulos de contato sobre filmes depositados em diferentes fluxos de nitrogênio: a) 2sccm e b) 16sccm.

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

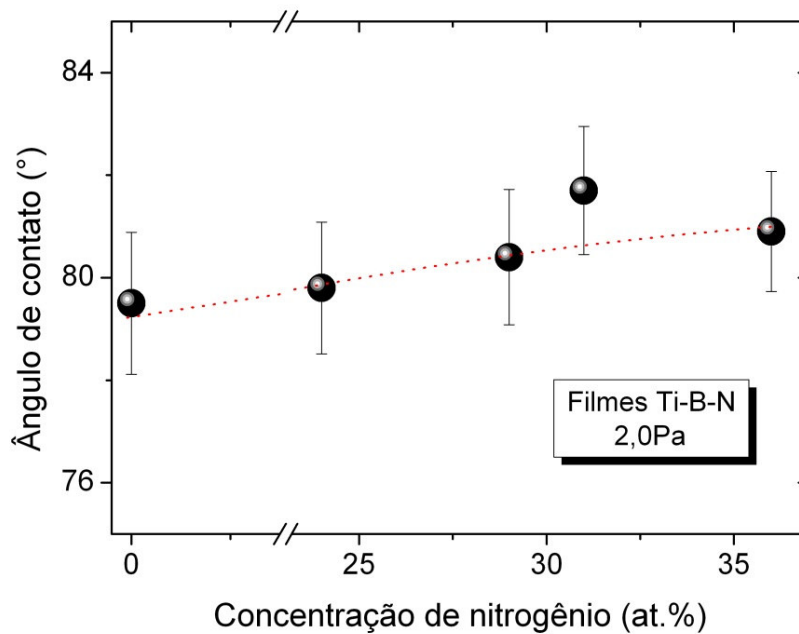


Figura 5.16 Valores do ângulo de contato para filmes de Ti-B-N para diferentes concentrações de nitrogênio.

### 5.3.5.2. Topografia e Rugosidade (RMS)

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

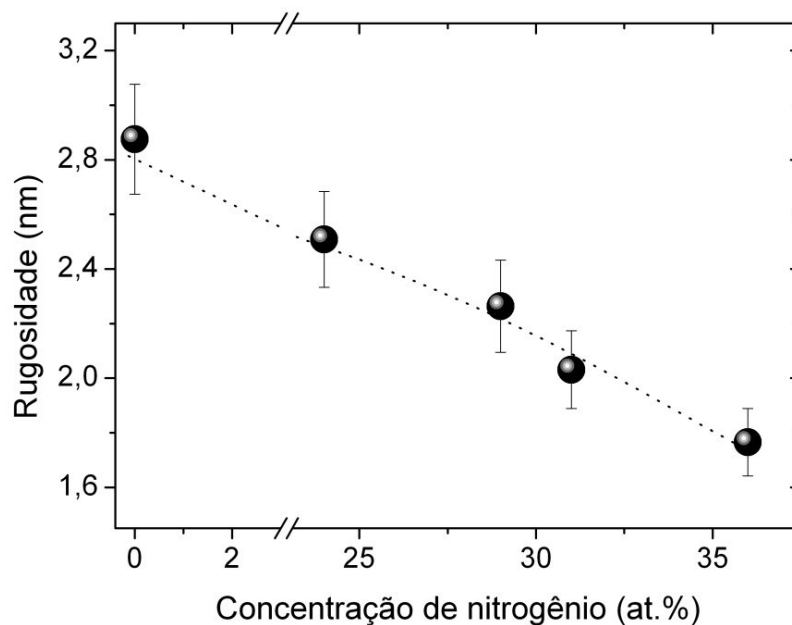


Figura 5.17 Rugosidade quadrática média de filmes Ti-B-N em função do fluxo de N.

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

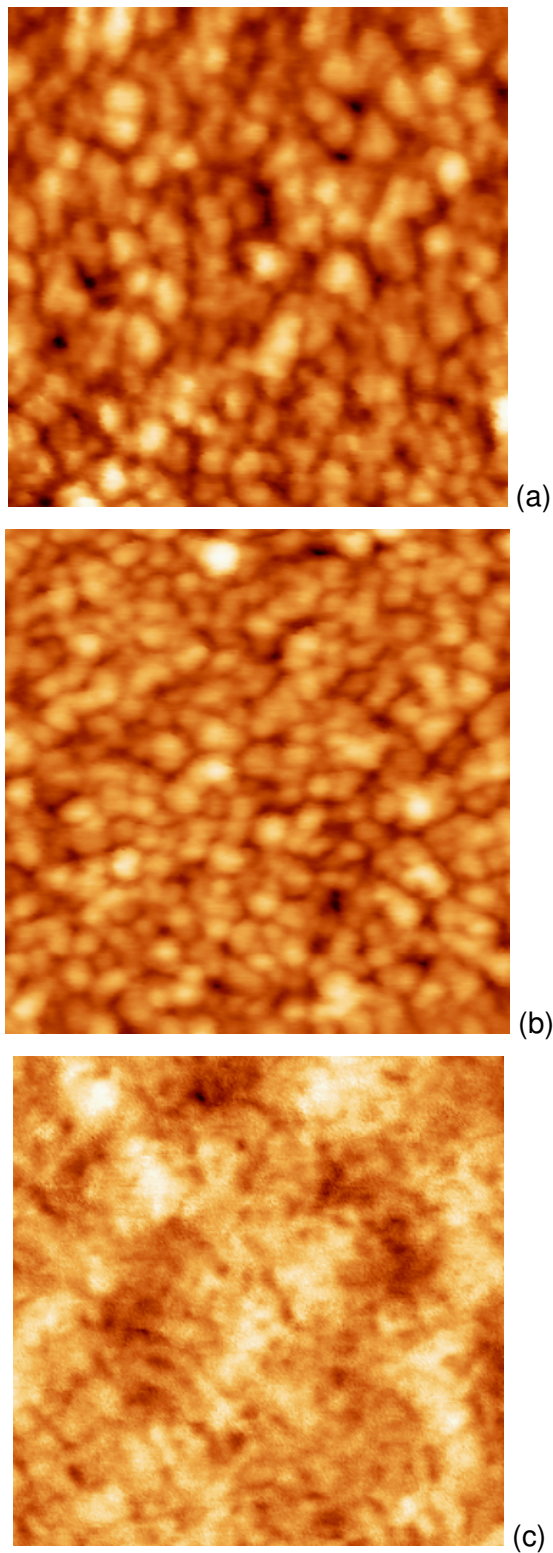


Figura 5.18 Imagens de AFM para filmes de Ti-B-N depositados com diferentes fluxos de nitrogênio: (a) 2sccm (b) 8sccm e (c) 16sccm.

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

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

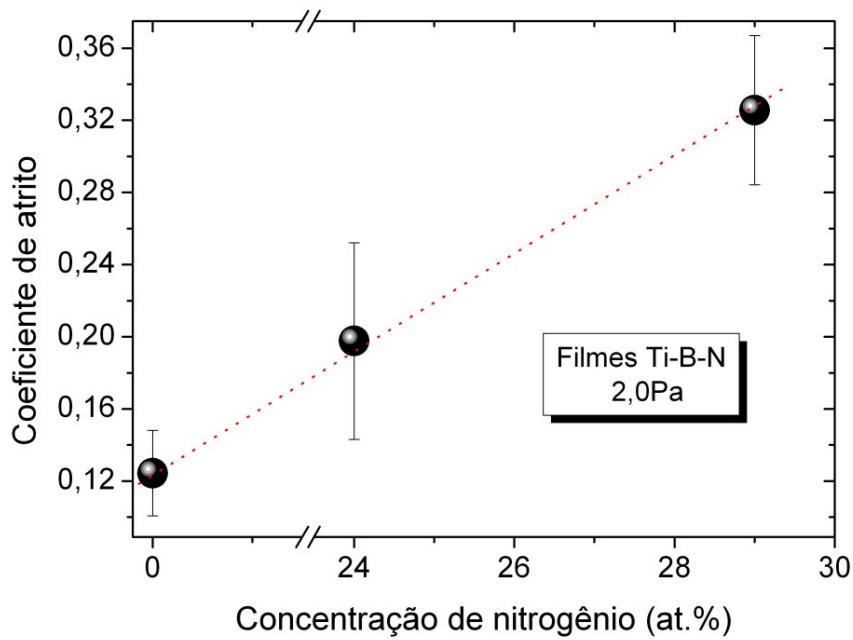


Figura 5.19 Coeficiente de atrito em função da concentração de N.