

## ANEXO IV – RELATÓRIOS PARCIAL, FINAL E RESUMO

### ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE TI-AL-V-N OBTIDOS POR TRIODO MAGNETRON SPUTTERING<sup>1</sup>

Abel André Cândido Recco<sup>2</sup> Anezka Popovski Kolaceke<sup>3</sup>, Luis César Fontana<sup>4</sup>, Milton José Cinelli<sup>4</sup>

Palavras-chave: filmes finos, tratamento duplex, magnetron sputtering

O Ti-Al-V é um material de grande interesse industrial para recobrimento de ferramentas de corte e para outras possíveis aplicações como em controle de temperatura de satélites e em bioimplantes. Neste trabalho, foram depositados filmes deste material, variando-se a concentração de nitrogênio na atmosfera do gás de trabalho. Estes filmes foram, posteriormente, caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, microdureza Vickers e difração de raios-X.

#### 1. Introdução

Os filmes de Ti-Al-V têm sido estudados com grande freqüência na última década por se tratar de um material de grande interesse industrial para recobrimento de ferramentas de corte (CHAKRABARTI et al., 2002), já que este revestimento aumenta a vida útil e diminui, consequentemente, o custo destas ferramentas (TOTIK et al., 2001), e pelas suas outras possíveis aplicações como em controle de temperatura de satélites e em bioimplantes (GARZÓN et al., 2008). As características deste material que possibilitam estas aplicações incluem: a formação de uma densa camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na superfície do material quando aquecido, evitando a difusão de oxigênio no material; e o fato de ele possuir uma baixa condutibilidade térmica, além de um comportamento de corte superior aos outros materiais utilizados em ferramentas (CHAKRABARTI et al., 2002) e uma reconhecida biocompatibilidade (GARZÓN et al., 2008).

Neste trabalho, filmes de Ti-Al-V-N foram obtidos através de deposição reativa com atmosfera de nitrogênio, utilizando o sistema Triodo Magnetron Sputtering (FONTANA e MUZART, 1998). Foram produzidos cinco tipos de amostras diferentes a partir da variação da quantidade de nitrogênio no gás de trabalho. As caracterizações realizadas nos revestimentos foram Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e microdureza Vickers.

#### 2. Método

Os filmes foram depositados utilizando o sistema Triodo Magnetron Sputtering (Fig. 1) em substratos de  $\text{SiO}_2$  e silício (100). Para isto, utilizou-se um alvo de Ti6Al4V e atmosfera composta de argônio e nitrogênio ambos com grau de pureza de 99,999%, onde os fluxos foram variados segundo mostra a Tab. 1, sendo que estes pontos foram determinados pela curva de histerese do Ti-Al-V-N, produzindo um total de cinco amostras com características de deposição diferentes. Todas as amostras sofreram uma deposição de Ti-Al-V de um minuto e corrente de 2,0A antes da deposição reativa.

Os filmes foram analisados por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e microdureza Vickers.

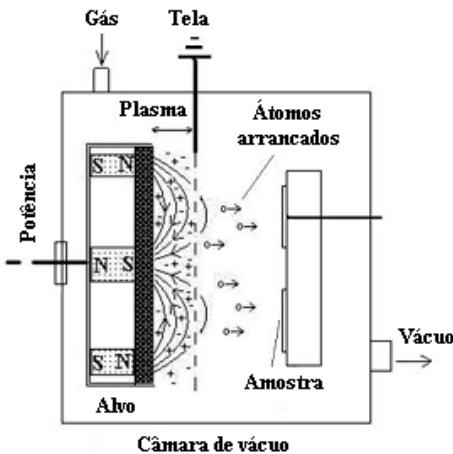
<sup>1</sup> Vinculado ao Projeto de Pesquisa Nº 993/2009 desenvolvido no Centro de Ciências Tecnológicas/UDESC.

<sup>2</sup> Orientador, Professor do Departamento de Física do Centro de Ciências Tecnológicas – abel@joinville.udesc.br.

<sup>3</sup> Acadêmico(a) do Curso de Licenciatura em Física – Centro de Ciências Tecnológicas-UDESC, bolsista de iniciação científica PROBIC/UDESC.

<sup>4</sup> Professor do Centro de Ciências Tecnológicas-UDESC.

## ANEXO IV – RELATÓRIOS PARCIAL, FINAL E RESUMO



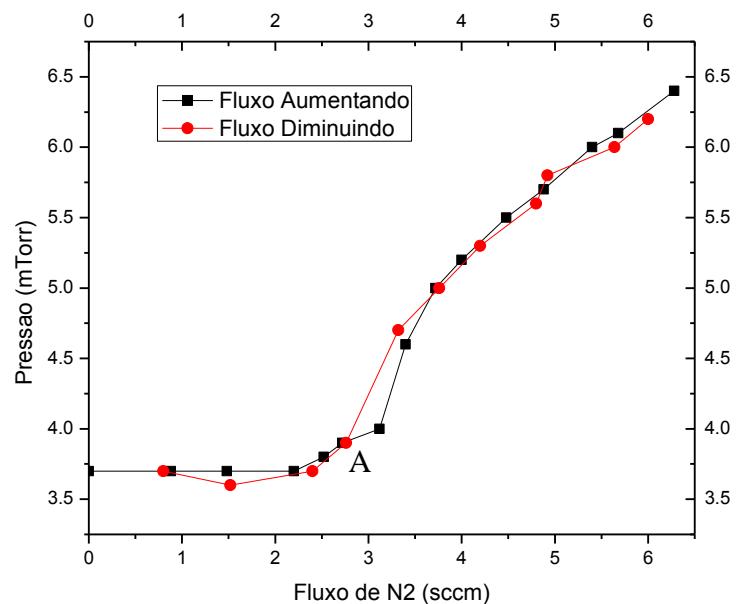
**Fig. 1** Esquema do sistema Triodo Magnetron Sputtering.

Amostra	Tempo de deposição (min)	Pressão (mTorr)	Corrente (A)	Tensão (V)	Fluxo Ar (sccm)	Fluxo N <sub>2</sub> (sccm)	Temperatura (° C)
1	30,0	3,0	2,0	560	2,80	0,00	300
2	35,0	3,2	2,0	550	2,80	0,80	300
3	50,0	3,8	2,0	570	2,80	2,80	300
4	60,0	5,1	2,0	530	2,80	4,80	300
5	70,0	3,6	1,6	600	2,80	7,88	300

**Tab. 1** Parâmetros de deposição utilizados para as amostras produzidas.

### 3. Resultados:

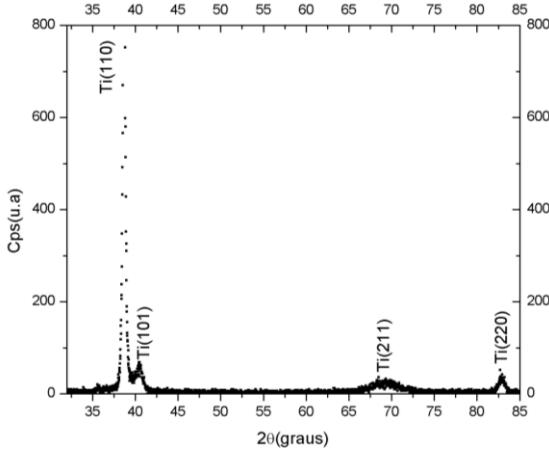
Uma curva de histerese foi produzida, a partir da variação do fluxo de N<sub>2</sub> no gás de trabalho durante a deposição e observando-se a variação na pressão resultante dessa modificação (Fig. 2).



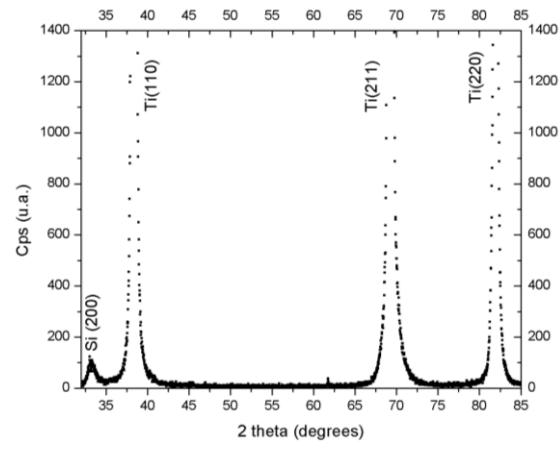
**Fig. 2** Curva de histerese obtida para o N<sub>2</sub>.

#### ANEXO IV – RELATÓRIOS PARCIAL, FINAL E RESUMO

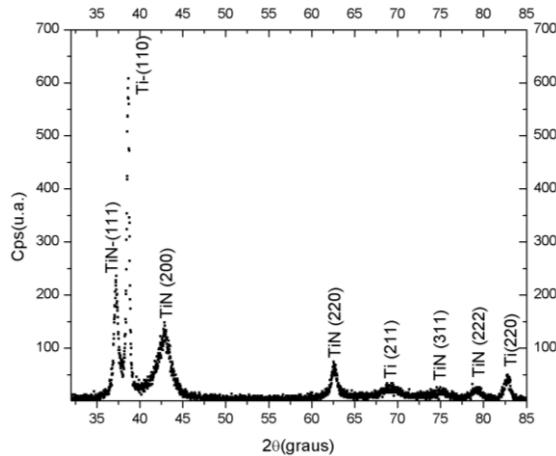
As análises por DRX realizadas podem ser observadas nas Fig. 3, 4, 5, 6 e 7, para as amostras 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.



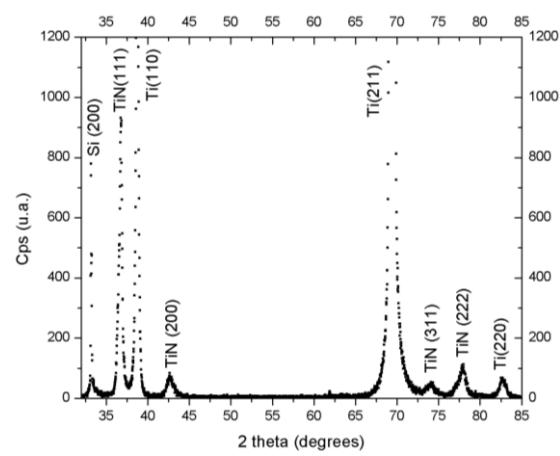
**Fig. 3 Resultado da DRX para a amostra 1**



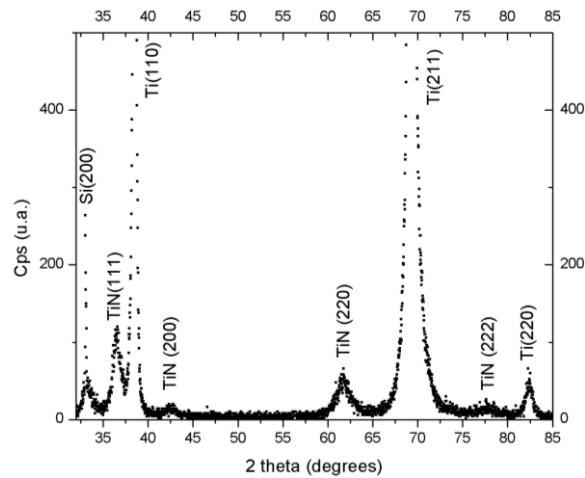
**Fig. 4 Resultado da DRX para a amostra 2**



**Fig. 5 Resultado da DRX para a amostra 3**



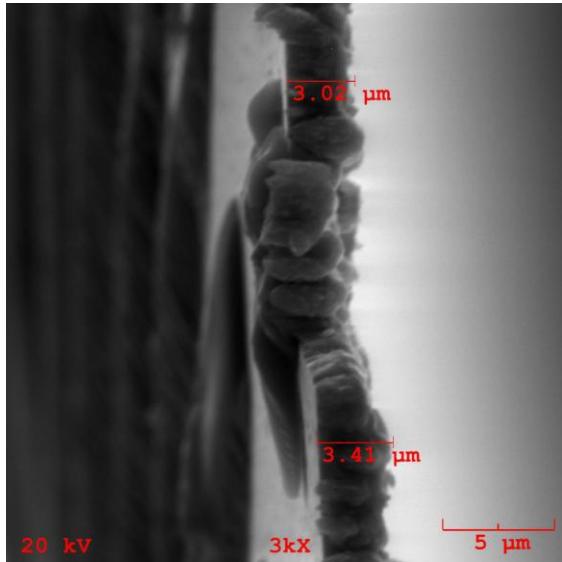
**Fig. 6 Resultado da DRX para a amostra 4**



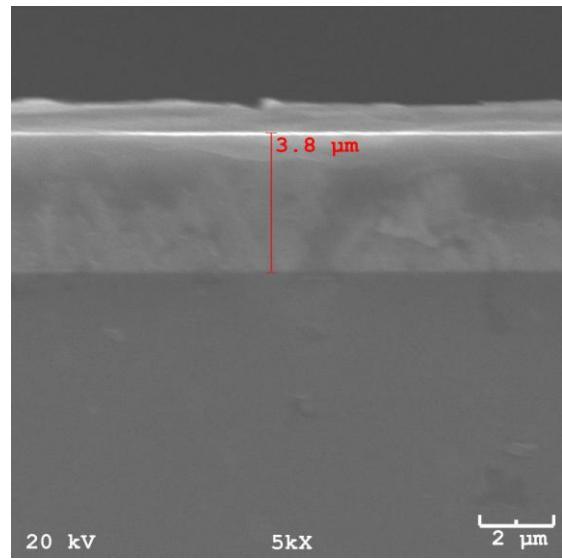
**Fig. 7 Resultado da DRX para a amostra 5**

Através da fratura dos revestimentos foi possível observar a espessura do revestimento através de MEV para as amostras 1, 3 e 5, que podem ser vistas nas Fig. 8, 9 e 10.

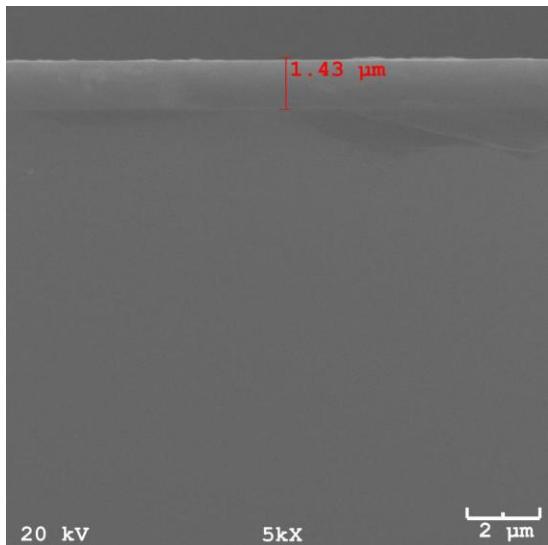
#### ANEXO IV – RELATÓRIOS PARCIAL, FINAL E RESUMO



**Fig. 8** Imagem de MEV para a amostra 1 com aumento de 3000X.



**Fig. 9** Imagem de MEV para a amostra 3 com aumento de 5000X.

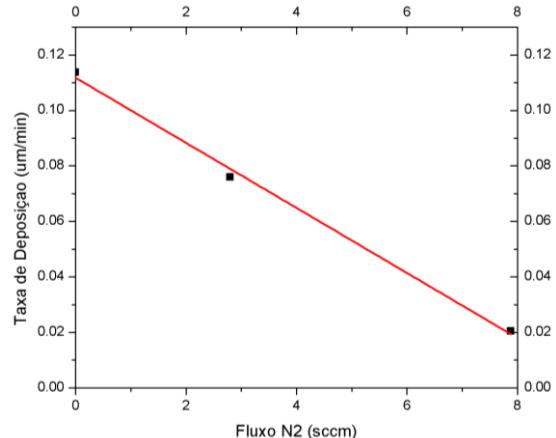


**Fig. 9** Imagem de MEV para a amostra 5 com aumento de 5000X.

Os valores das espessuras das amostras foram, então, utilizados para o cálculo da taxa de deposição para cada condição. Estes dados são mostrados na Tab. 2 e no gráfico da Fig. 10, que permite a extração da taxa de deposição para valores de fluxo não analisados.

## ANEXO IV – RELATÓRIOS PARCIAL, FINAL E RESUMO

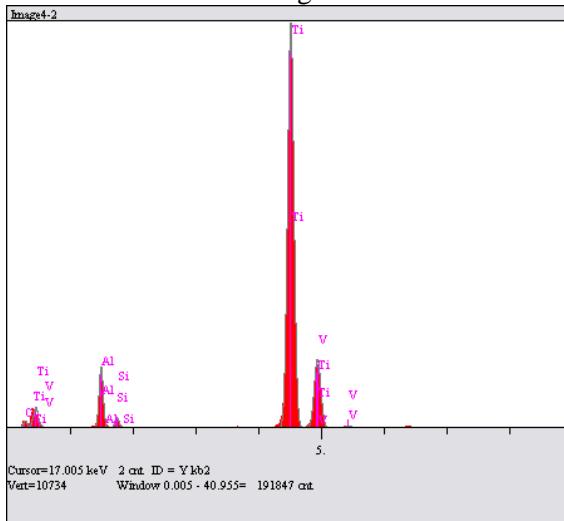
Amostra	Espessura (μm)	Taxa de dep. (μm/min)
1	3,41	0,114
3	3,80	0,076
5	1,43	0,020



**Tab. 2** Espessuras e taxa de deposição para as amostras 1, 3 e 5.

**Fig. 10** Gráfico da taxa de deposição pelo fluxo de N<sub>2</sub> no gás de trabalho.

Foram realizadas, também, análises por EDX (Espectroscopia por energia dispersiva de raios X) na amostra 1 como mostra a Fig. 11 e Tab. 3



**Fig. 11** Resultado de EDX para a amostra 1

Elemento	Concentração.	Units
V	3.5	wt.%
Ti	85,0	wt.%
Al	6,0	wt.%
C	4.3	wt.%
Si	1.2	wt.%
Total	100.000	wt.%

**Tab. 3** Resultado de EDX para a amostra 1.

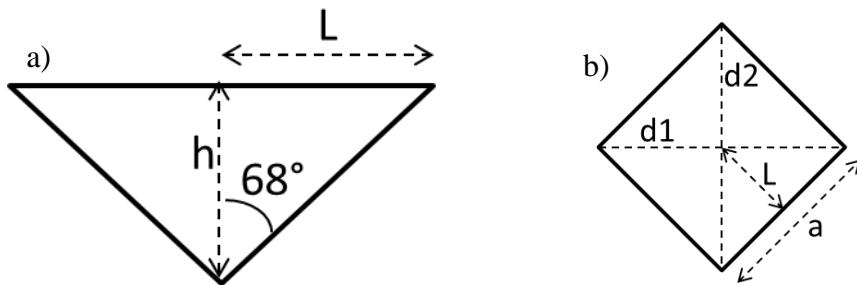
Além disso, foram feitas medidas de microdureza Vickers, utilizando uma carga de 245,2mN, em todas as amostras e no substrato que foi utilizado para a deposição, Si(100). Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tab. 4.

Amostra	Medida 1 (HV <sub>0,025</sub> )	Medida 2 (HV <sub>0,025</sub> )	Medida 3 (HV <sub>0,025</sub> )	Média (HV <sub>0,025</sub> )	Desvio Padrão (HV <sub>0,025</sub> )
1	689	669	731	696	31
2	1016	1093	1016	1041	44
3	2095	2206	2926	2409	451
4	2459	2328	2328	2371	76
5	2327	2327	2206	2287	70
Si (100)	1132	1263	1300	1232	88

**Tab. 4** Microdureza Vickers realizadas nos filmes e no substrato.

O identador utilizado para a microdureza Vickers é uma pirâmide quadrada com um ângulo de 136° entre os seus lados, que produz uma marcação na amostra como a que mostra a Fig. 12.

## ANEXO IV – RELATÓRIOS PARCIAL, FINAL E RESUMO



**Fig. 12** Vista a) lateral e b) superior da marcação produzida na amostra no ensaio de microdureza Vickers.

Por trigonometria, sabe-se que

$$a^2 = \frac{d1^2}{4} + \frac{d2^2}{4} \quad (3.1)$$

e que

$$\frac{a^2}{4} + L^2 = \frac{d1^2}{4}. \quad (3.2)$$

Substituindo (3.1) em (3.2), obtém-se:

$$L^2 = \frac{3d1^2}{16} - \frac{d2^2}{16} \quad (3.3)$$

$$L = \frac{\sqrt{3d1^2 - d2^2}}{4}. \quad (3.4)$$

Como

$$\operatorname{tg}(68^\circ) = \frac{L}{h}, \quad (3.5)$$

então, substituindo (3.4) em (3.5), obtém-se a relação para a profundidade da identação como

$$h = \frac{\sqrt{3d1^2 - d2^2}}{4\operatorname{tg}(68^\circ)}. \quad (3.6)$$

Considerando que  $d1 \cong d2 = d$ , então,

$$h = \frac{d\sqrt{2}}{4\operatorname{tg}(68^\circ)} \cong \frac{d}{7}. \quad (3.7)$$

Utilizando a equação (3.7) foi construída a Tab. 5 que mostra a profundidade da identação para cada amostra analisada.

Amostra	Profundidade ( $\mu\text{m}$ )
1	1,1732
2	0,96384
3	0,65403
4	0,62113
5	0,65403

**Tab. 5** Profundidade da identação da microdureza Vickers nas amostras.

### 4. Discussão

A partir da curva de histerese (Fig. 2) foram estabelecidos os pontos para os quais seriam feitas deposições dos revestimentos. Através da curva determinaram-se as condições experientes de deposição dos revestimentos em cinco pontos da curva de histerese. Um ponto particularmente importante da curva de histerese é o ponto “A” da curva de histerese indicado na Fig. 2. Esse ponto, especificamente, indica que o  $\text{N}_2$  que está sendo inserido na atmosfera do gás de trabalho não está

## ANEXO IV – RELATÓRIOS PARCIAL, FINAL E RESUMO

sendo consumido na deposição, ou seja, que ele está sobrando no interior do reator. Esta informação pode ser utilizada para indicar qualitativamente o início da formação do composto cerâmico, por exemplo TiN.

Além disso, a pequena diferença encontrada quando os valores de fluxo são aumentados e diminuídos (curvas em preto e vermelho na Fig. 2, respectivamente) mostra que não há histerese no processo de deposição. A qual está associado ao envenenamento do alvo que acontece freqüentemente em deposições reativas e se refere à formação de uma camada superficial de TiN, AlN, VN ou TiAlN que ocorre devido a reação entre o gás  $N_2$  e a superfície do alvo. Esta camada de compostos cerâmicos diminui o rendimento do sputtering dos átomos do alvo, fazendo com que o nitrogênio do gás não tenha mais com quem reagir e, assim, a pressão aumenta de forma dramática.

As análises por DRX indicam uma mistura das fases de Ti: uma fase com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e a outra fase hexagonal compacta (HC), nas amostras 1 e 2 (ver Fig. 3 e 4). Nas amostras 3, 4 e 5 observou-se a formação de TiN com estrutura cúbica do tipo NaCl. Observaram-se os picos correspondentes aos planos planos (110), (211) e (220) do Ti CCC (ver Fig. 5, 6 e 7). Estes picos são provenientes da camada intermediária de Ti-Al-V- depositada entre o filme de Ti-Al-V-N e o substrato. Na foram observados picos de difração das fases TiAlN, AlN e VN.

O aparecimento da fase de TiN nas amostras 3, 4 e 5 também pode ser comprovado através dos resultados de microdureza Vickers, já que é conhecido na literatura que o TiN tem uma dureza de 2000 a 3680 kg/mm (BUNSHAH, 2001), faixa a qual pertencem os valores encontrados para estar amostras. Estes resultados mostram os menores valores encontrados para a amostra 1, sendo que estes aumentam para a amostra 2 e parecem estabilizar nas amostras 3, 4 e 5. Apesar dos valores serem essencialmente diferentes nessas três amostras, a própria medição que é feita possui um erro muito grande, já que depende da medida manual de uma marcação feita no material, fazendo com que eles possam ser considerados iguais.

Além disso, foi realizada a medida de microdureza Vickers também para o substrato onde os filmes foram depositados, Si (100), a fim de que fosse observado se o que era medido era realmente o filme. Já que as deposições tiveram espessuras micrométricas, existe a preocupação de que a medida não esteja sendo realizada sobre o filme e sim sobre o substrato. Mas, como pode-se observar na Tab. 4, os valores encontrados são diferentes, sugerindo que as medidas realmente se referem ao filme.

O fato de a microdureza também ter sido realizada somente no filme pode ser comprovado, também, pela Tab. 5, que mostra a profundidade que a ponta do detector penetrou na amostra. Neste caso, pode-se observar que o valor é sempre muito menor do que a espessura da amostra correspondente (Tab. 3), mostrando que a medida não atingiu o material do substrato.

As espessuras dos filmes que foram medidas por MEV foram utilizadas para a construção do gráfico apresentado na Fig. 10, onde é possível observar a taxa de deposição (espessura do filme após um determinado tempo de deposição). A reta obtida mostra que a taxa de deposição cai acentuadamente com o aumento do fluxo de nitrogênio na atmosfera de trabalho na câmara. Isso ocorre devido ao envenenamento do alvo, que aumenta com a maior quantidade do gás reativo (no caso, nitrogênio) no plasma. Como este envenenamento dificulta o processo de sputtering, a taxa de deposição tende a diminuir quando este aumenta.

Já os resultados de EDX mostram uma análise qualitativa sobre a composição do material depositado. Em todos os casos foi possível observar a presença de Si, referente ao substrato onde os filmes foram depositados. Além disso, é possível perceber que a presença de Ti em maior quantidade, aproximadamente 90% em peso, 6% de alumínio e 4% de vanádio que corresponde a composição nominal da liga do alvo. O nitrogênio só pode ser detectado através desta técnica quando assume quantidades muito grandes e, por este motivo, ele só foi encontrado na amostra 5.

## ANEXO IV – RELATÓRIOS PARCIAL, FINAL E RESUMO

### 5. Conclusão

A deposição de Ti-Al-V utilizando o sistema Triodo Magnetron Sputtering ficou caracterizada ao fim deste trabalho, no que diz respeito aos parâmetros de deposição e às mudanças imediatas que acontecem nos filmes, através dos pontos estrategicamente selecionados da curva de histerese. Além disso, ficou comprovado que este sistema é eficaz na deposição dos filmes sem contaminações.

A taxa de deposição é dependente do fluxo de N<sub>2</sub> na atmosfera do gás de trabalho, de forma que quanto maior for a sua quantidade, menor é a taxa de deposição.

As análises de difração de Raios X mostram a formação de duas fases do Ti uma com estrutura CCC e uma outra fase com estrutura HC nas amostras 1 e 2. Nas demais amostras ocorreu a formação da fase TiN com estrutura cúbica do tipo NaCl, o que também foi comprovado pelas análises de microdureza, que resultaram em valores mais altos para as amostras onde as fases de TiN foram detectadas, já que é conhecido que este composto possui uma dureza maior do que o Ti puro.

### Referências bibliográficas

C. M. Garzón, J. E. Alfonso, E. C. Corredor, A. A. Recco, A. P. Tschiptschin, Microelectronics Journal 39 (2008) 1329-1330.

L. C. Fontana, J. L. R. Muzart, Surf. Coat. Technol. 107 (1998) 24-30.

K. Chakrabarti, J.J. Jeong, S.K. Hwang, Y.C. Yoo, C.M. Lee, Thin Solid Films 406 (2002) 159-163.

R. F. Bunshah. **Handbook of Hard Coatings**. Norwich: Noyes Publications, 2001.

Y. Totik, I. Efeoglu, M. Gavgali, R. Sadeler, Materials Characterization 47 (2001) 55-60.

<b>Assinatura bolsista:</b>	<b>Data:</b> dd/mm/aa
-----------------------------	-----------------------

<b>Assinatura coordenador/orientador:</b>	<b>Data:</b> dd/mm/aa
---	-----------------------

Mesmo não havendo bolsista e quando encerrado o projeto, tendo havido alocação de carga horária do coordenador do projeto, a apresentação deste relatório é obrigatória – Resol. CONSUNI de Ocupação Docente.