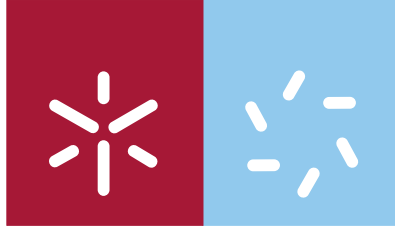


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Cláudia de Jesus Ribeiro Lopes

**Preparação e caracterização de filmes finos de Ti-Si-C sintetizados a baixas temperaturas.**



**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Cláudia de Jesus Ribeiro Lopes

**Preparação e caracterização de filmes  
finos de Ti-Si-C sintetizados a baixas  
temperaturas.**

Tese de Mestrado em Física  
Área de Especialização Ensino

Trabalho efectuado sob a orientação do  
**Professor José Filipe Vilela Vaz**  
e da  
**Professora Cacilda Maria Lima de Moura**

Setembro de 2009

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, / /

Assinatura: \_\_\_\_\_

*Marina*



*Olhos que enchem o mar...*

*Porto de abrigo!!!*

*Sempre por e para ti*

*Amo-te filha*



# Agradecimentos

Uma investigação torna-se exequível à custa da colaboração de vários protagonistas, não é de todo um sistema egoísta. Como tal só me resta agradecer às pessoas que pela sua colaboração, intervenção ou apoio tornaram este estudo possível.

Gostaria de começar pelos orientadores científicos da minha tese, o Professor Filipe Vaz e a Professora Cacilda Moura. Pelo incentivo, atenção, disponibilidade e dedicação para com o meu trabalho, as minhas dúvidas, mas principalmente para comigo, o meu muito obrigada, foi um enorme prazer poder trabalhar, aprender e partilhar experiências convosco! Uma palavra em especial ao amigo professor Filipe Vaz pela mestria e sensibilidade na missão de orientar e me ajudar a construir os meus próprios conhecimentos com grande paciência.

Um agradecimento aos professores Sandra Carvalho e, muito em especial ao professor Luís Cunha, que para além de colaborarem em todo o processo experimental da deposição dos filmes ajudaram na interpretação dos resultados obtidos e contribuíram com os seus (importantes) conselhos para o enriquecimento deste estudo. Aos professores Eric Le Bouhris, Jean Paul Rivière da *Université de Poitiers, França*, pela contribuição prestada na realização das medidas de dureza dos filmes finos alvo deste estudo. Aos professores Albano Cavaleiro e Nuno Parreira, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, pela importante contribuição prestada na interpretação dos resultados obtidos por difracção de raios-X e na interpretação das medidas de dureza. A todos eles, obrigada.

Uma palavra de agradecimento ainda ao técnico Adão Ferreira que se revelou incansável e sempre prestável ao longo de todo o processo experimental de deposição dos filmes finos.

Por ultimo mas não menos importante, um grande obrigado à minha família. Aps meus pais que sempre se mostraram atentos para me ouvir falar de assuntos que não dominavam (com um sorriso nos lábios), que me deram alento quando pensava em desistir, que me ajudaram e me apoiaram em tudo o que lhes pedi e que não pedi. Ao meu marido; por abraçar este projecto comigo e por fazer dele também o seu projecto, por partilhar as minhas alegrias e frustrações, pela ajuda, carinho, dedicação e companheirismo. À minha filha por ser quem é, por trazer sentido à minha vida, por ser a minha grande paixão, por ter sempre um beijo e um abraço reservado para mim apesar de não lhe poder ter dedicado todo o tempo e atenção que ela gostaria.

# Resumo

Neste trabalho, os filmes de Ti-Si-C foram depositados sobre substratos de silício, aço duro polido e vidro, por pulverização catódica em magnetron não balanceado com alimentação por corrente contínua (DC), usando dois alvos de Ti, um com pastilhas de C e outro com pastilhas de Si. A composição dos filmes foi investigada por micro-sonda electrónica (EPMA), enquanto que a estrutura cristalina foi caracterizada utilizando um difractor de raio-X convencional, operando com radiação  $K_{\alpha}$  de Cu. A dureza foi obtida através de um ultramicrodurímetro e a tensão residual determinada pelo método de curvatura usando a equação de Stoney. A resistividade dos filmes foi obtida pelo método das quatro pontas, ao passo que a reflectância e os parâmetros de cor foram obtidos por espectrofotometria.

Todos os resultados mostram uma dependência clara da composição química (principalmente a de Ti  $\approx 70$  % at.), convergindo para a existência de duas regiões distintas, uma ***zona rica em silício*** e uma ***zona rica em carbono***. A estrutura cristalina dos revestimentos, com alto teor de C, mostrou um pico único que se situa entre os picos de difração (002) do  $\alpha$ -Ti e (111) do TiC (cfc). Com a adição do Si foi observada uma progressiva amorfização dos revestimentos.

Os valores de tensão residual e de dureza foram relativamente baixos,  $\sigma < -1$  GPa e  $H_v$  a variar entre 7 e 11 GPa. Esta pode ser uma consequência do baixo grau de cristalinidade exibido pelos revestimentos e/ou devido à quantidade elevada de Ti que estes possuem. As propriedades tribológicas determinadas a partir das medições do atrito e resistência ao desgaste exibiram valores consideravelmente baixos, com a taxa de desgaste a variar entre  $5,44 \times 10^{-4}$  e  $1,59 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>/Nm e o coeficiente de atrito dinâmico a exibir valores entre 0,24 e 0,76. Como já era expectável, as amostras depositadas na zona rica em carbono revelaram melhores propriedades tribológicas que as restantes.



As coordenadas de cor e reflectância apresentaram variações muito ligeiras, o que está de acordo com a pequena variação do aspecto superficial dos filmes produzidos, na zona do cinza metálico. Ao mesmo tempo, registou-se um incremento na resistividade eléctrica associado à composição e cristalinidade das amostras.

Tendo em conta as crescentes solicitações no revestimento de peças ou ferramentas capazes de darem resposta a aplicações que envolvam esforços mecânicos e tribológicos, os filmes de Ti-Si-C em estudo revelam-se de especial importância, por oferecerem a possibilidade de serem sintetizados a baixas temperaturas, mostrando que o seu desenvolvimento pode ser bastante promissor na deposição de materiais com baixos ponto de fusão como é o caso dos polímeros.

# Abstract

In this work, Ti-Si-C films were deposited onto silicon and polished high-speed steel substrates by unbalanced DC magnetron sputtering, powered by direct current (DC), from two Ti targets, one with C pellets and another with Si pellets incrustated in the erosion zone. The composition of the films was investigated by Electron Probe Micro-Analysis (EPMA), while structure was characterized by X-ray diffraction, operating with Cu  $K_{\alpha}$  radiation. The hardness and residual stresses were characterized by depth-sensing indentation and curvature radii, using the Stoney's equation. The resistivity of the films was obtained by the four points method, while the reflectance and colour were obtained by spectrophotometry.

All results showed to be strongly influenced by chemical composition, converging to the existence of two distinct regions, a silicon rich zone and a carbon rich one. The structure of the coatings in the C rich zone reveals the existence of only one diffraction peak, positioned between the (002)  $\alpha$ -Ti and (111) TiC diffraction lines. As the Si was added to the coatings, a progressive amorphization was observed.

The residual stress values and the hardness were relatively low,  $\sigma < -1$  GPa and Hv between 7 and 11 GPa. This could be a consequence of the low crystalline order exhibited by the coatings and/or due to the high amount of the Ti that these coatings have. The tribological properties, determined from the measurements of friction and wear resistance, exhibited considerably lower values with the wear rate varying between  $5,44 \times 10^{-4}$  and  $1,59 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>/Nm, while the dynamic friction coefficient displayed values between 0,24 and 0,76. As expected, the samples deposited in the carbon rich zone showed better tribological properties.

The colour coordinates and reflectance showed only slight variations, which is consistent with the small change in the surface appearance of the films produced in the area

of metallic grey. Coherently, electrical resistivity showed a constant increase, which was found to be related with both composition and crystallinity.

Given the increasing demands for the coating of device parts or tools capable of fulfilling their applications, involving mechanical and tribological efforts, the Ti-Si-C films studied in this work seem to be of particular importance, offering the possibility to be synthesized at low temperatures, which due to the combination of characteristics between those of metallic and ceramic materials could be of particular importance to coat materials with low melting points, such as polymers.

---

# Índice

<b>Capítulo 1 – Introdução .....</b>	<b>1</b>
<hr/>	
<b>Capítulo 2 - Técnica de preparação dos filmes finos de Ti-Si-C .....</b>	<b>11</b>
<hr/>	
2.1 Técnica de deposição .....	11
2.1.1 Princípio e funcionamento da pulverização catódica .....	13
2.1.2 Pulverização em magnetron .....	20
2.1.3 O Plasma .....	23
2.2 Deposição dos filmes de Ti-Si-C .....	26
2.2.1 Preparação das amostras .....	29
2.2.2 Parâmetros de deposição .....	29
<hr/>	
<b>Capítulo 3 - Análise da Composição e Espessura dos filmes de Ti-Si-C .....</b>	<b>35</b>
<hr/>	
3.1 Técnicas de análise .....	35
3.1.1 Caracterização da composição dos filmes finos - Micro-Sonda Electrónica (EPMA) .....	35
3.1.2 Caracterização da espessura dos filmes finos - Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) .....	37
3.2 Resultados: Caracterização das amostras como depositadas - composição e espessura .....	39
<hr/>	
<b>Capítulo 4 - Caracterização Estrutural e Morfológica dos filmes finos de Ti-Si-C .....</b>	<b>47</b>
<hr/>	
4.1 Caracterização estrutural .....	47
4.1.1 Difracção de raios-X (XRD) .....	47
4.1.2 Caracterização estrutural das amostras – Resultados experimentais .....	52
4.2 Caracterização Morfológica .....	58
4.2.1 Caracterização Morfológica das amostras – Resultados Experimentais .....	60

---

---

<b>Capítulo 5 – Propriedades Funcionais .....</b>	<b>65</b>
<b>5.1 Propriedades Mecânicas dos filmes .....</b>	<b>65</b>
5.1.1 Tensões Residuais .....	66
5.1.1.1 Medição das tensões residuais .....	68
5.1.1.1.1 Técnica da deflexão do substrato .....	68
5.1.2 Dureza .....	71
5.1.2.1 Medição da dureza .....	72
5.1.3 Caracterização mecânica das amostras – Resultados experimentais .....	76
<b>5.2 Propriedades Tribológicas dos filmes .....</b>	<b>82</b>
5.2.1 Medição da resistência ao desgaste e do coeficiente de atrito dinâmico .....	83
5.2.2 Medição do coeficiente de atrito estático .....	85
5.2.3 Caracterização tribológica das amostras – Resultados experimentais .....	87
<b>Capítulo 6 – Propriedades Eléctricas e Ópticas .....</b>	<b>93</b>
<b>6.1 Propriedades Eléctricas dos filmes .....</b>	<b>93</b>
6.1.1 Resistividade eléctrica .....	94
6.1.1.1 Técnica da sonda dos quatro-pontos – geometria Van der Pauw .....	95
<b>6.2 Propriedades Ópticas dos filmes .....</b>	<b>97</b>
<b>6.3 Caracterização eléctrica e óptica das amostras – resultados experimentais .....</b>	<b>100</b>
<b>Conclusões .....</b>	<b>107</b>

---

# 1. Introdução

*A Introdução desta tese visa apresentar todo o processo que envolveu a “Preparação e Caracterização dos filmes finos de Ti-Si-C, sintetizados a baixas temperaturas.” Pretende ainda contextualizar e indicar razões que corroborem a importância deste estudo, tendo em conta as propriedades dos filmes sintetizados, de forma a aferir a sua aplicabilidade e funcionalidade no revestimento de alguns materiais.*

De à dez anos a esta parte tem-se assistido a um desenvolvimento significativo na investigação em filmes finos nanoestruturados, depositados por métodos convencionais de deposição física na fase de vapor (PVD do inglês “*Physical Vapour Deposition*”), como a pulverização catódica reactiva em magnetron, no sentido de se desenvolverem materiais com propriedades adequadas a um grande número de aplicações. Propriedades como a dureza, a rigidez, o coeficiente de atrito e a estabilidade térmica dos materiais revestidos, são alguns dos exemplos mais comuns que se podem encontrar na bibliografia [1-6]. Os sistemas assim desenvolvidos (material + filme fino) têm vindo a dar resposta a um vasto leque de problemas concretos, nomeadamente ao nível industrial. Exemplos como o revestimento de ferramentas de corte e peças de máquinas; aplicações no campo da óptica como o revestimento de lentes, sensores e outros dispositivos; na aeronáutica como os casos do revestimento de turbinas e de diversas peças dos reactores; entre muitos outros;

são apenas alguns dos exemplos de sucesso onde a utilização de um revestimento (filme fino) levou a melhorias significativas, quer no tempo de utilização, quer mesmo ao nível da sua performance [7–11].

Apesar do grande sucesso que algumas destas aplicações se reveste(iu), sabe-se contudo, que o que tem motivado a investigação e o desenvolvimento de filmes finos é, na maioria destes casos, impulsionado em grande medida pelo estudo da relação/influência que o limite/fronteira dos grãos que estão presentes no filme fino podem ter nas propriedades e desempenho destes. A composição química e a sua implicação nas características estruturais e morfológicas são ainda parâmetros que são vulgarmente utilizados no estudo/"modelização" de um dado sistema filme fino/peça revestida. De facto, actualmente o domínio de estudo parece cada vez mais direccionado para o "muito pequeno", sendo que neste a nanotecnologia, e deste modo os filmes finos nanoestruturados, parecem ganhar terreno aos ditos materiais convencionais (milimétricos, micrométricos, etc.). Ao nível do comportamento mecânico, uma diminuição no tamanho dos grãos nanométricos, associados ao controlo da composição química da fronteira dos grãos permite melhorias significativas ao nível da força e resistência mecânica impedindo deslocamentos por deslize ou evitando o desmoronamento da fronteira dos grãos [12,13].

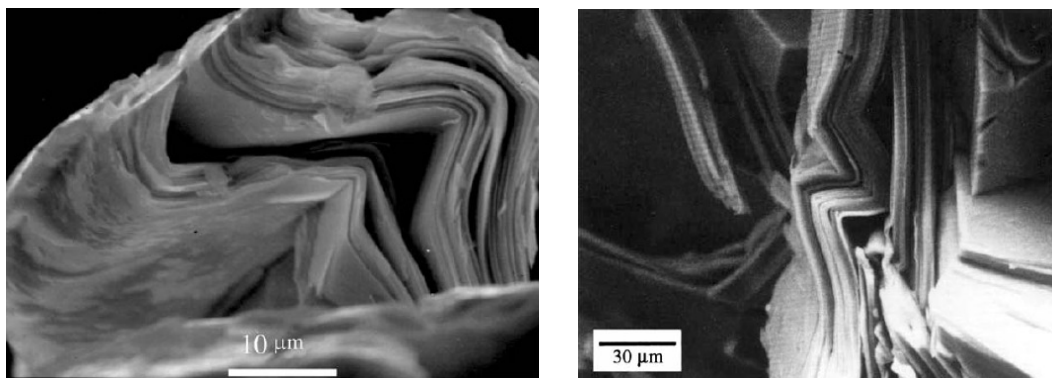
Recentemente, obtiveram-se bons resultados em materiais nanoestruturados policristalinos, constituídos por elementos químicos de diferentes afinidades, que desenvolveram diferentes fases imiscíveis entre si [14-19]. Esta separação de fases ocorre durante a deposição dos filmes ou após tratamento térmico, resultando numa acumulação preferencial de um tipo de espécie química no interior do cristal, e de outro tipo de espécies nas extremidades [14-19].

Um dos exemplos mais conhecidos deste tipo de materiais nanoestruturados diz respeito ao sistema Me-Si-N (com Me representando um metal de transição como Ti, Zr, V, Nb, W, entre outros), em que nanocristais do respectivo nitreto, Me-N, estão dispersos numa matriz amorfa de um outro nitreto, mas agora com o Si,  $\text{SiN}_x$  [14-19].

A par destes sistemas tão bem conhecidos, e tendo em conta que materiais (e em particular o caso dos filmes finos) com base de carbono ou de Me-C são conhecidos por

exibirem baixos coeficientes de atrito e melhores taxas de desgaste do que os sistemas Me-N [20]; outros sistemas multifuncionais têm vindo a ser estudados, incluindo aqui o caso dos metais com excesso de carbono,  $\text{MeC}_{1+x}$ , onde o metal Ti tem merecido particular destaque, desenvolvendo materiais em que grãos nanocrystalinos de TiC estão dispersos numa matriz amorfa com o excesso de carbono, nc-TiC/a-C [21].

Por outro lado, um outro sistema começa a surgir nos últimos anos, resultante da conjugação de características provenientes de diferentes tipos de materiais. Um dos casos mais referidos é o do sistema Me-Si-C (Me = metal de transição), e muito em particular o Ti-Si-C. Este sistema foi estudado por exemplo por Zehnder e tal. em aplicações que promovem a protecção ao desgaste [22]. Os estudos realizados em relação ao sistema Ti-Si-C direccionaram a investigação para uma nova família de materiais, as denominadas fases-MAX (do inglês “MAX-phases”) [23]. De entre as várias combinações possíveis na sua composição, a fase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (figura 1.1) tem merecido algum destaque, podendo ser encontrada extensa informação acerca deste e outros compostos nos trabalhos realizados por Hultman e os seus co-autores [24].

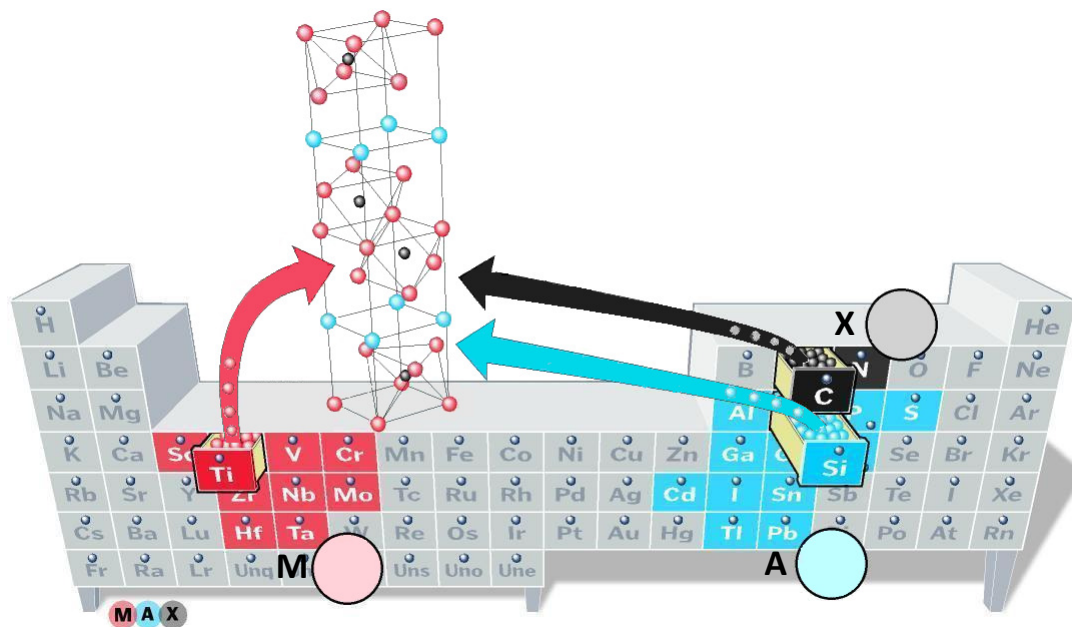


**Fig. 1.1:** Exemplos típicos de filmes finos com fases-MAX. As imagens de SEM representadas correspondem a imagens superficiais de filmes finos de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

O sucesso da síntese das fases-MAX, na forma de filmes finos, atraiu muito interesse para estes materiais e introduziu um novo campo de potenciais aplicações [25-28]. As fases-MAX possuem a fórmula empírica  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  (com  $n = 1, 2$  ou  $3$ ), onde M representa um metal de transição, A um elemento do grupo A (geralmente IIIA e IVA, como é o caso do Al, Si, P, S,



Ga, Ge, As, In, Sn, Pb,...) e X representa um dos seguintes elementos: carbono ou azoto (figura 1.2).



**Fig. 1.2:** Elementos químicos que constituem as fases-MAX [29].

Este é um grupo de sistemas ternários que combinam os benefícios dos materiais cerâmicos (resistência à oxidação e à decomposição a elevadas temperaturas) com propriedades dos materiais metálicos como a ductilidade, a condutividade eléctrica e térmica e a resistência ao choque térmico [25]. Esta feliz combinação de propriedades abre um vasto leque de possíveis aplicações, sendo que a operação a elevadas temperaturas combinada com a resposta eléctrica aliada à presença do C que lhe confere boas propriedades tribológicas, se apresenta como uma mais valia para um vasto número de possíveis utilizações nas mais diversas aplicações da tecnologia moderna. A maior desvantagem encontrada é que a maioria dos filmes finos com estas fases-MAX podem ser sintetizados apenas a temperaturas superiores a 700 °C e em substratos com textura ou monocristalinos, o que limita, em primeiro lugar, o tipo de substratos (peças a serem revestidas), e por outro lado, acresce o investimento tecnológico necessário para se operar a tais temperaturas no revestimento das peças [30-32]. Estas limitações explicam de certa

forma a pouca (ou mesmo inexistente) transposição do trabalho laboratorial para o ambiente industrial deste tipo de materiais.

Desta forma, abre-se aqui um caminho novo que consiste na exploração das potencialidades deste tipo de sistemas quando sintetizados a baixas temperaturas. Para além deste aspecto mais economicista e de âmbito puramente tecnológico-industrial, é bastante conhecido que o crescimento a baixas temperaturas, dá vulgarmente origem a materiais do tipo nanocompósito que são, como já referido, usados num grande número de aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas [30,33].

Assim, toda a investigação descrita neste trabalho terá como principal objectivo *estudar o comportamento dos sistemas de carbonetos de titânio e silício, preparados a baixas temperaturas de deposição (inferiores a 200 °C)*. Os resultados obtidos no âmbito de estudos semelhantes, nomeadamente nos relacionados com os revestimentos multifuncionais de oxicarboneto de titânio, Ti-C-O, demonstraram que foi conseguida uma variação significativa nas propriedades eléctricas, ópticas e mecânicas dos filmes finos, oferecendo uma ampla variedade de possíveis aplicações em materiais de revestimento. Para além disso, são já bem conhecidas as vantagens de dopar revestimentos de nitreto de titânio, Ti-N, com Si [5, 7-12, 15, 17, 20, 22-28, 30-38]. Este estudo propõe-se, por isso, explorar as vantagens resultantes da adição/substituição de um terceiro elemento aos dois sistemas: TiN e TiC, que culmina na preparação de um sistema ternário do tipo Ti-Si-C que espera combinar, num só material, as excelentes propriedades mecânicas, da adição do silício a um sistema tipo TiN/TiC, com as excelentes propriedades tribológicas, que resultam da presença do carbono, de forma a poder ser utilizado em revestimentos de diversos tipos de peças (que dadas as baixas temperaturas de preparação podem ir mesmo ao tipo polimérico), a usar em aplicações que envolvam esforços mecânicos e tribológicos, abrindo ao mesmo tempo outro tipo de aplicações que poderão advir da combinação de propriedades que forem obtidas nos filmes sintetizados.

Ao longo deste trabalho, e de forma a compreender a evolução das diferentes propriedades dos materiais produzidos, será dada especial importância à combinação dos elementos presentes e a sua concentração, assim como às propriedades estruturais dos

---

filmes preparados, por serem as características que melhor poderão permitir explicar, não só a combinação das características metálicas e cerâmicas dos sistemas de Ti-Si-C, mas também estabelecer uma estreita correlação entre as diferentes propriedades dos materiais. Desta forma, este trabalho propõe-se ainda a dar a conhecer, *o modo como as condições de deposição influenciam a composição química, e em particular, a estrutura cristalina destes filmes.*

Para além das vantagens acima descritas, a síntese de filmes finos de Ti-Si-C a baixas temperaturas permite que seja usado qualquer tipo de amostra/substrato sem que as suas propriedades iniciais sejam afectadas após a deposição. É pois imperativo pensar nas aplicações mecânicas destes sistemas, nomeadamente em peças e ferramentas, de forma a melhorar as características superficiais de resistência ao desgaste com diminuição do coeficiente de atrito, sempre na condição de minimizar os custos de produção. Destaca-se aqui, uma vez mais, a aplicação destes sistemas em polímeros que poderiam substituir na mesma função os metais, que como toda a gente sabe são mais pesados, mais difíceis de maquinar e apresentam coeficientes de atrito e custos na aquisição e manutenção consideráveis.

Relativamente ao trabalho desenvolvido, importa referir que os filmes de Ti-Si-C foram sintetizados por pulverização catódica reactiva em magnetron com alimentação por corrente contínua (DC), usando dois alvos opostos de Ti puros, um deles de Ti com pastilhas de Si incrustadas (denominado alvo de TiSi) e outro com pastilhas de carbono (denominado alvo de TiC), a temperaturas próximas dos 200 °C. A área ocupada pelos pedaços de silício e de carbono é de aproximadamente 12 cm<sup>2</sup> em cada alvo. Foram usadas diferentes combinações de corrente nos alvos TiC/TiSi com o objectivo de fazer variar a relação Si/C na composição dos filmes produzidos, de modo a poder obter-se uma gama de composições químicas o mais alargada possível, estruturas e microestruturas que determinam conseqüentemente as propriedades mecânicas dos filmes. Além disso e tendo em atenção a importância das futuras aplicações mas também das técnicas de análise a serem levadas a cabo neste trabalho, foram escolhidos para substratos: aço rápido (AISI M2), aço inoxidável (AISI 316),

silício monocristalino com orientação (100) e vidro, para ser possível estabelecer uma comparação das propriedades dos revestimentos em cada um dos casos.

A composição química dos filmes produzidos foi analisada por Microsonda (EPMA), a estrutura cristalina obtida por difracção de raio-X (XRD) e as propriedades mecânicas: módulo de elasticidade e dureza obtidas num ultramicrodurímetro Fischerscope H100. O estudo das tensões residuais obteve-se pelo método da curvatura e os coeficientes de atrito dinâmico e o comportamento dos filmes em relação ao desgaste foi determinado com o auxílio de um tribómetro, por sua vez, a determinação do coeficiente de atrito estático obteve-se a partir do método do plano inclinado. A resistividade eléctrica dos filmes foi determinada pela técnica da sonda dos quatro pontos e a cor dos filmes caracterizada a partir de um espectrofotómetro. O controlo e análise destes factores e o estabelecimento de algumas correlações entre eles revelaram-se de primordial importância, para o estudo do comportamento global dos filmes de Ti-Si-C.

## Referências

- [1] H.-D. Mannling, D.S. Patila, K. Moto, M. Jilek, S. Veprek, *Surf. Coat. Technol.* 146 – 147 (2001) 263–267.
- [2] L. Hultman, *Vacuum* 57 (2000) 1-30.
- [3] Xingbin Yan, Tao Xu, Gang Chen, Shengrong Yang, Huiwen Liu, *ppl. Surf. Sci.*, 236 (1-4) (2004) 328-335.
- [4] J. Musil, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 322.
- [5] F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Garem, J.P. Rivière, A. Cavaleiro, E. Alves, *Surf. Coat. Technol.* 133-134 (2000) 307.
- [6] G.A. Zhang, P.X. Yan, P. Wang, Y.M. Chen, J.Y. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (18) (2007) 7353-7359.
- [7] Y.T. Pei, D. Galvan, J. Th. M. De Hosson, *Acta Materialia* 53 (2005) 4505.
- [8] Stan Veprek, Maritza G.J. Veprek-Heijman, Pavla Karvankova, Jan Prochazka, *Thin Solid Films* 476 (2005) 1.
- [9] Paul H. Mayrhofer, Christian Mitterer, Lars Hultman, Helmut Clemens, *Prog. Mat. Sci.* 51 (2006) 1032–1114.
- [10] Avi Raveh, Ido Zukerman, Roni Shneck, Rudi Avni and Ilana Fried, *Surf. Coat. Technol.* (2006) in press (DOI:10.1016/j.surfcoat.2006.08.131).
- [11] A. Cavaleiro and C. Louro, *Surf. Coat. Technol.* (2006) in press, (DOI:10.1016/j.surfcoat.2006.08.141).
- [12] S. Veprek and S. Reiprich, *Thin Solid Films* 268 (1995) 64-71.
- [13] S. Veprek, A. S. Argon, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2) (2002) 650-664.
- [14] M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* 108-109 (1998) 241.
- [15] S. Veprek, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 15.
- [16] S. Veprek - Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials, *Surf. Coat. Techn.* 97, 1997, p. 15 – 22.
- [17] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S. M. C. Nascimento, E. Alves, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, K. Pischow, J. de Rijk, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 449.
- [18] F. Vaz, L. Rebouta, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, E. Schäffer, G. Klee and M. Bodmann, *Thin Solid Films*, 402 (2002) 195.

- 
- [19] F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, J. A. Mendes, F. Ribeiro, I. Moutinho, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, E. Alves, K. Pischow and J. de Rijk, *Surf. Coat. Technol.* 191 (2005) 317.
- [20] R.F. Bunshah, *Handbook of Hard Coatings*. Materials Science and Process Technology, ed. G.E. McGuire, S.M. Rosnagel, and R.F. Bunshah. 2001, New Jersey: Noyes Publications.
- [21] Erik Lewin, Erik Olsson, Benny André, Torbjörn Joelsson, Åke Öberg, Urban Wiklund, Henrik Ljungcrantz, Ulf Jansson, *Industrialisation Study of Nanocomposite nc-TiC/a-C Coatings for Electrical Contact Applications*, *Plasma Process. Polym.* 2009, DOI: 10.1002/ppap.200932303.
- [22] T. Zehnder, J. Matthey, P. Schwaller, A. Klein, P.-A. Steinmann, J. Patscheider, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 238.
- [23] Michel W. Barsoum, *Prog. Solid St. Chem.* 28(2000) 201.
- [24] H. Högberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, J.M. Molina-Aldareguia, J.-P. Palmquist, O. Wilhelmsson, U. Jansson, *Surf. Coat. Technol.* 193 (2005) 6.
- [25] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, *Am. Sci.* 89 (2001) 334.
- [26] J.-P. Palmquist, U. Jansson, T. Seppänen, P.O.A. Persson, J. Birch, L. Hultman, P. Isberg, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 835.
- [27] M.W. Barsoum, M. Radovic, in: R.W.C.K.H.J. Buschow, M.C. Flemings, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veysiere (Eds.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [28] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1953.
- [29] <http://www.ltu.se/tfm/avd/d3952/d1406/1.7789?l=en> (Jun 09).
- [30] P. Eklund, J. Emmerlich, H. Högberg, O. Wilhelmsson, P. Isberg, J. Birch, P.O.A. Persson, U. Jansson, L. Hultman, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005) 2486.
- [31] J. Emmerlich, J.-P. Palmquist, H. Högberg, J. Molina, Zs. Czigány, S. Sasvári, P.O. A. Persson, U. Jansson, L. Hultman, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 4817.
- [32] J.-P. Palmquist, S. Li, P.O.A. Persson, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, H. Högberg, M.I. Katsnelson, B. Johansson, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 165401.
-

- [33] H. Högberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, J.M. Molina-Aldareguia, J.-P. Palmquist, O. Wilhelmsson, U. Jansson, *Surf. Coat. Technol.* 193 (2005) 6.
- [34] A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, C. Muratore, *Tsinghua Science and Technology* 10 (2005) p. 665.
- [35] A. Cavaleiro and J.T.M. De Hosson, *Nanostructured Coatings*, Springer, New York, 2006.
- [36] Sam Zhang, Deen Sun, Yongqing Fu, Hejun Du, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 2.
- [37] A. C. Fernandes, P. Carvalho, F. Vaz, S. Lanceros-Méndez, A.V. Machado, N.M.G. Parreira, J. F. Pierson, N. Martin, *Thin Solid Films* 515 (2006) 866.
- [38] A.C. Fernandes, F. Vaz, L. Rebouta, A. Pinto, E. Alves, N.M.G. Parreira, Ph. Goudeau, E. Le Bourhis and J.P. Rivière, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 5587–5591.

## 2. Técnica de preparação dos filmes finos de Ti-Si-C

*Este capítulo destina-se a abordar o processo experimental referente à preparação dos filmes finos de Ti-Si-C, nomeadamente a descrição da técnica e do equipamento usado no processo de deposição, bem como as razões que levaram à sua escolha, em detrimento de outras técnicas e a escolha dos materiais de base para a sua produção (alvo) e suporte (substratos).*

### 2.1 Técnica de deposição

Os filmes finos de Ti-Si-C que serão motivo de estudo nesta tese foram preparados por *pulverização catódica em modo magnetrão, usando alimentação por corrente contínua, DC*. A pulverização catódica é uma das técnicas do grupo PVD – “do inglês *Physical Vapour Deposition*”, em português: deposição física na fase de vapor. Este fenómeno foi descoberto em 1852, por Grove [1] que conjuntamente com Plücker (1858) publicaram pela primeira vez a vaporização e produção de filmes metálicos em situações de pressão reduzida, por pulverização catódica. A partir de então, esta técnica sofreu um grande desenvolvimento nomeadamente ao nível mecânico, no revestimento de peças e ferramentas.



Actualmente muitas das técnicas do grupo de métodos PVD estão entre as mais avançadas na obtenção de revestimentos a baixas pressões. A pulverização catódica é um exemplo particularmente marcante, sendo a técnica de eleição para um número muito significativo de aplicações. O crescimento dos filmes finos (1-10  $\mu\text{m}$ ) faz-se por condensação, na superfície do substrato, das espécies atómicas ou moleculares que se encontram na fase de vapor.

As técnicas de deposição física em fase de vapor envolvem apenas processos físicos, tais como a evaporação em vácuo desde a temperatura ambiente até altas temperaturas, ou a remoção mecânica de átomos ou moléculas de um alvo sólido por bombardeamento de partículas energéticas. O primeiro caso é conhecido como *evaporação* e o segundo como *pulverização catódica* (esta designação resulta do facto de se colocar o alvo a um potencial negativo durante o processo) [2].

A pulverização catódica tem por base um processo físico de grande simplicidade e oferece várias vantagens ao nível do controlo dos parâmetros de deposição, das taxas de deposição e ao nível da obtenção de adesões consideráveis (conseguidas em parte pela limpeza iónica prévia dos substratos – pré-pulverização ou do inglês “*Etching*”). Contudo a escolha desta técnica na preparação dos sistemas Ti-Si-C, ficou-se a dever sobretudo à possibilidade que esta oferece dos filmes serem sintetizados a baixas temperaturas, compatíveis com a deposição em polímeros, que como já foi referido é um dos principais objectivos futuros deste trabalho.

Convém ainda referir que o gás de trabalho seleccionado para a deposição dos filmes foi o argón, essencialmente por ser inerte (não se pretende que reaja com qualquer das espécies que irão compor o filme a produzir) e compatível em termos de massa com a maioria dos elementos químicos a pulverizar. Por outro lado não oferece qualquer perigo ambiental.

### 2.1.1 Princípio e funcionamento da pulverização catódica

Sempre que a superfície de um material sólido é sujeita à irradiação por partículas energéticas ocorrerá erosão da mesma, sendo então removidos átomos superficiais desta. É exactamente este fenómeno que se denomina por **pulverização** [2].

A pulverização catódica é vulgarmente designada de “*sputtering*”. De realçar, por curiosidade, que o verbo “*to sputter*” tem origem no verbo latino “*sputare*” que significa “*emitir saliva com barulho*”...

Por possuir várias características importantes, de onde se destaca a versatilidade uma vez que há um grande número de parâmetros de deposição possíveis de controlar de forma a alterar as propriedades do produto final e a qualidade dos filmes produzidos, a pulverização catódica é aplicada em vários campos como a deposição de filmes, a análise química ou a análise e tratamento de superfícies. De entre estes destacam-se as aplicações na produção de semicondutores [3], dos fotovoltaicos [4,5], de materiais para gravação [6,7], da indústria automóvel [8], da fabricação de sensores [9], de vidros decorativos [10], de dispositivos ópticos [11], entre outros. A gama alargada de aplicações aqui referida demonstra a facilidade com que o trabalho laboratorial pode ser aplicado ao nível industrial.

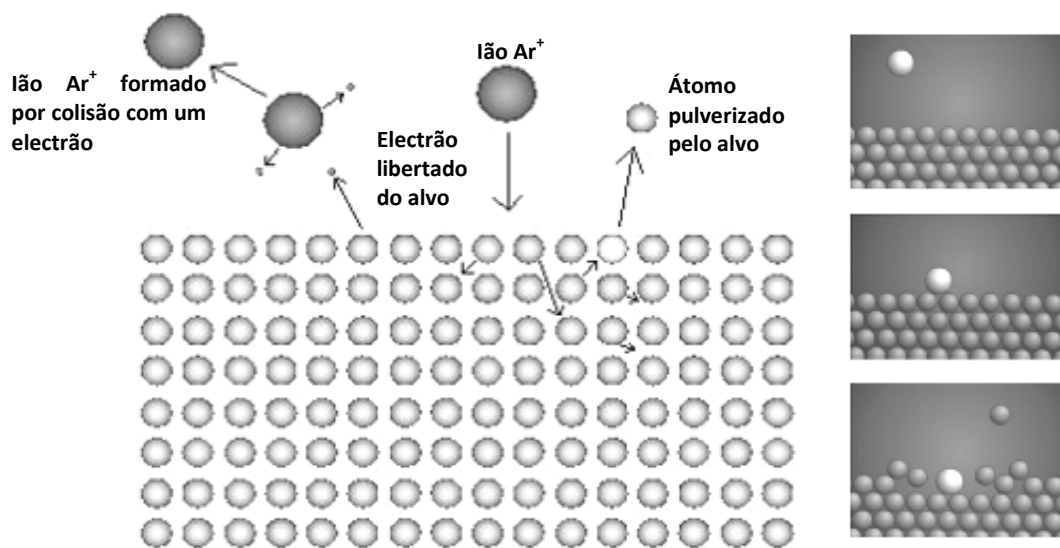
Em relação à composição e optimização das propriedades dos revestimentos, esta técnica, permite uma melhoria ao nível do comportamento mecânico e das propriedades tribológicas. Para além disso permite a deposição de alguns revestimentos difíceis de conseguir por técnicas de evaporação, como é o caso dos materiais cerâmicos (com elevados pontos de fusão) e dos materiais refractários. As técnicas de pulverização catódica vão desde uma simples descarga luminescente em corrente contínua, para alvos bons condutores, à pulverização em rádio-frequência, (essencialmente utilizada na deposição de materiais a partir de alvos isolantes) e de uma forma mais sofisticada em corrente pulsada (em utilização crescente). Em termos de taxas de deposição, as actuais técnicas de pulverização catódica nada ficam a dever às técnicas de evaporação.

A pulverização catódica, tal como outras técnicas PVD, consiste em três fases distintas: (1) produção das espécies a depositar; (2) transporte das espécies a depositar desde a fonte

até ao alvo; (3) deposição das espécies sobre o substrato e crescimento do revestimento [12].

1. PRODUÇÃO DAS ESPÉCIES A DEPOSITAR

A pulverização catódica resulta da transferência de momento linear entre uma partícula incidente, como iões de árgon, com energia da ordem das largas dezenas até centenas de eV e os átomos que constituem o material do alvo (*figura 2.1*). As colisões podem ser do tipo elástico (entre as partículas incidentes – iões, e os núcleos dos átomos que compõem o alvo) ou inelástico (entre as partículas incidentes – iões, e os electrões dos átomos que compõem o alvo), dependendo da conservação da energia interna das espécies que colidem.



**Fig. 2.1:** Esquema da pulverização catódica em átomos do alvo.

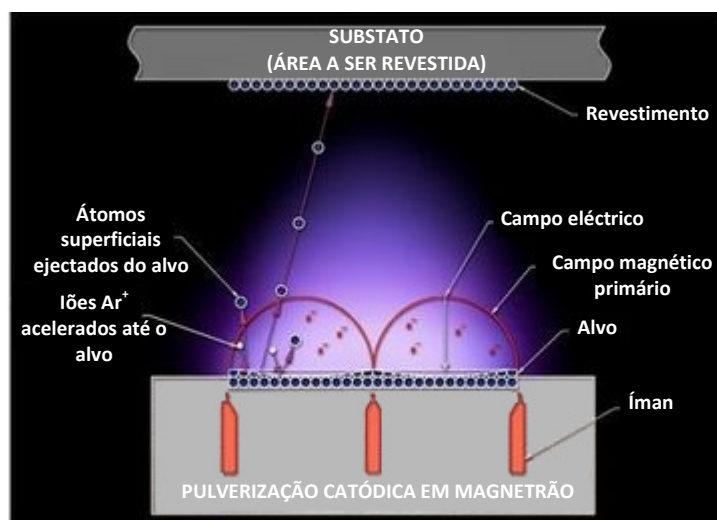
Nas colisões elásticas há apenas transferência de energia cinética com conservação do momento linear e da energia cinética de translação, não havendo excitação atómica, permanecendo a energia potencial constante. Através da combinação das leis de conservação de energia e do momento linear, é possível traduzir a razão entre a energia cinética das partículas que colidem:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \quad (2.1)$$

em que:

- $E_1$  e  $M_1$  massa e energia da partícula incidente (iões de argon);
- $E_2$  e  $M_2$  massa e energia dos átomos do alvo;
- $\theta$  é o ângulo entre a trajectória inicial e a linha que une os centros das duas partículas quando colidem.

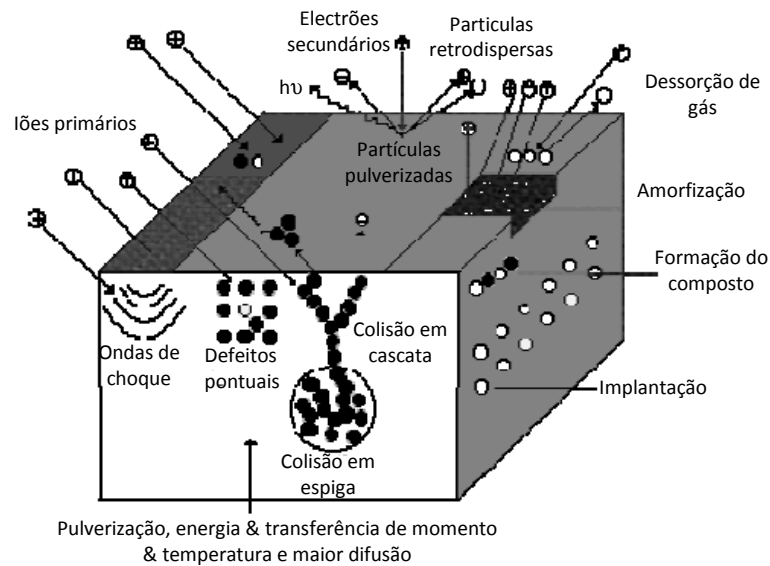
Para alvos metálicos, o processo mais importante dar-se-á ao nível atómico, como o comprova a emissão de luz - **plasma** - na zona circundante da região em que ocorre a pulverização (figura 2.2).



**Fig. 2.2:** Representação esquemática do processo de pulverização catódica [13].

O processo físico fundamental será a colisão elástica, tendo em conta que o ião incidente precisa de cerca de  $10^{-13}$  s para percorrer, sob vácuo, uma distância de cerca de 100 Å e este tempo é muito longo quando comparado com os tempos de relaxação de electrões de condução ( $\sim 10^{-19}$  s). Assim, mesmo que uma partícula incidente gaste parte da sua energia na excitação de electrões, esta será imediatamente partilhada por todos os electrões, sem que o átomo tenha hipótese de escapar [2].

Do bombardeamento da superfície do alvo por iões energéticos resultam vários efeitos, ilustrados na *figura 2.3*, e embora a pulverização de átomos do alvo assuma papel de destaque, a emissão de electrões secundários da superfície do alvo desempenha um papel fundamental na manutenção do próprio processo de pulverização catódica.



**Fig. 2.3:** Interações que ocorrem durante a colisão [14, 15]

## 2. TRANSPORTE DAS ESPÉCIES A DEPOSITAR DESDE A FONTE ATÉ AO ALVO

O percurso das espécies ejectadas, entre o alvo e o substrato depende de alguns parâmetros inerentes ao processo, tais como: a pressão do gás de trabalho, o material de que é constituído o alvo (massa) e a tensão que lhe é aplicada (campo eléctrico resultante). Assim, nem todas as espécies ejectadas conseguem alcançar o substrato, isto tendo em conta a possibilidade de ocorrer termalização das mesmas. De facto, é fundamental ter em linha de conta a energia cinética inicial com que as espécies são pulverizadas do alvo [16], uma vez que durante o seu transporte existe a probabilidade de colisão com as partículas que constituem o gás de trabalho, e, se assim acontecer, podem perder energia suficiente para não permitir que atinjam o substrato e se depositem - termalização.

O regime de transporte das espécies a depositar desde a fonte até ao alvo assume as seguintes designações:

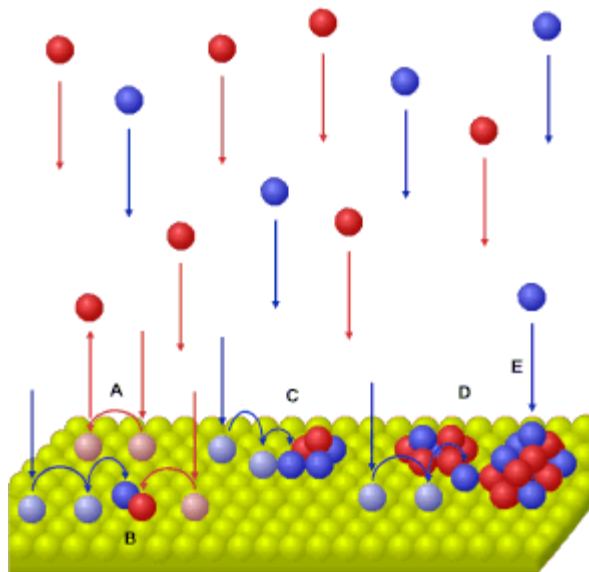
- *regime balístico (controlado)*: o transporte das espécies químicas é feito sem colisões;
- *regime de transição*: apesar das espécies pulverizadas sofrerem colisões, no seu trajecto, apenas perdem uma pequena fracção da sua energia cinética inicial;
- *regime de dispersão*: toda a energia cinética inicial, adquirida pelas partículas pulverizadas, é perdida no seu trajecto desde o alvo até ao substrato.

Actualmente o transporte das espécies ejectadas entre o alvo e o substrato faz-se, na grande maioria dos equipamentos actuais (inclusive no equipamento utilizado na preparação dos filmes de Ti-Si-C, em estudo), no *regime de transição*. Para tal muito contribuiu a deposição com pressões reduzidas, que se situam na gama dos 0,1 a 1,0 Pa. Para que seja possível trabalhar a pressões tão baixas com rendimentos de pulverização elevados é necessário desenvolver os equipamentos de deposição, em particular com a introdução do sistema magnetrão.

### 3. DEPOSIÇÃO DAS ESPÉCIES SOBRE O SUBSTRATO E CRESCIMENTO DO REVESTIMENTO

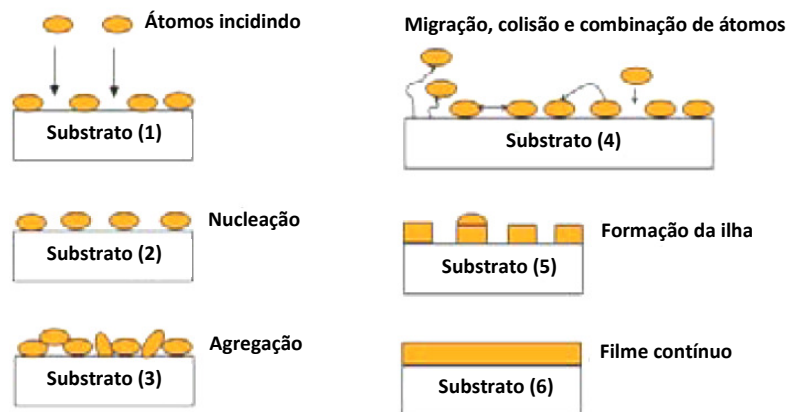
As propriedades físicas das espécies depositadas e as características dos filmes produzidos estão directamente relacionadas com o processo de crescimento do filme e a sua morfologia.

Os filmes são formados por condensação dos átomos ou moléculas, que ao alcançarem a superfície a revestir formam pequenos aglomerados de material, denominados *núcleos*, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato (*figura 2.4*). O mecanismo de fixação inicia-se com a transferência de energia cinética destas partículas para a rede que pode ocorrer por adsorção química ou física. Posteriormente os átomos ou moléculas adsorvidos migram sobre a superfície do substrato, por troca de energia com a estrutura e as outras espécies já depositadas formando os núcleos – este processo é denominado por *nucleação*. Quando os núcleos entram em contacto uns com os outros ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores.



**Fig.2.4:** Processo de deposição de átomos (do tipo vermelho e azul) durante uma condensação heterogênea [17].

O processo continua formando canais e buracos no substrato, preenchidos com novos núcleos, até a formação de um filme contínuo (figura 2.5) [18].



**Fig.2.5:** Esquema representativo das várias etapas no crescimento do filme [19]

Normalmente os filmes são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas (materiais policristalinos), cujo tamanho depende das condições de deposição e dos tratamentos térmicos posteriores. Os grãos maiores são vulgarmente

associados a temperaturas de processamento mais elevadas e tendem a produzir filmes menos rugosos, uma vez que a energia térmica aumenta a mobilidade das espécies a depositar.

No crescimento dos filmes deve ter-se ainda em consideração a inclinação da direcção dos átomos pulverizados relativamente à superfície do substrato traduzida num fenómeno habitualmente conhecido por efeito sombra (do inglês "*shadowing*"). Como resultado, o filme apresentará rugosidade e em casos extremos poderá apresentar morfologia exclusivamente colunar.

Uma questão importante na pulverização catódica é a subida da temperatura no substrato durante a deposição do filme. Durante a condensação, essa energia deve ser dissipada pelo substrato, sob pena de não aquecer excessivamente, em detrimento da qualidade do filme [20].

A introdução do sistema de magnetrão para além de permitir ultrapassar estas dificuldades, permite a utilização de substratos com baixos pontos de fusão (como os polímeros), o que não seria possível usando as técnicas de PVD por evaporação uma vez que o calor irradiado pela fonte é transportado pelos átomos do alvo que serão depositados no substrato.

Um dos parâmetros mais importantes na pulverização catódica é o seu rendimento, expresso pela razão entre o número efectivo de átomos retirados da sua posição de equilíbrio por colisão e o número de iões incidentes, dependendo do material do alvo e das propriedades do plasma. Os valores do rendimento de pulverização variam entre 0,1 e 10, quanto mais eficiente for o processo maior é o seu valor numérico e consequentemente maior é a taxa de deposição. De acordo com J.M. Vossen e W. Kern, os valores típicos do rendimento de pulverização para o Ti, C e Si são de aproximadamente 0,1 (para o C) e próximos de 0,5 (para Si e Ti), usando árgon com energias próximas dos 500 eV. Isto significa que o C será o elemento menos facilmente pulverizado o que terá que ser tido em conta no arranjo experimental usado neste trabalho (*ver capítulos 3 e 4*).



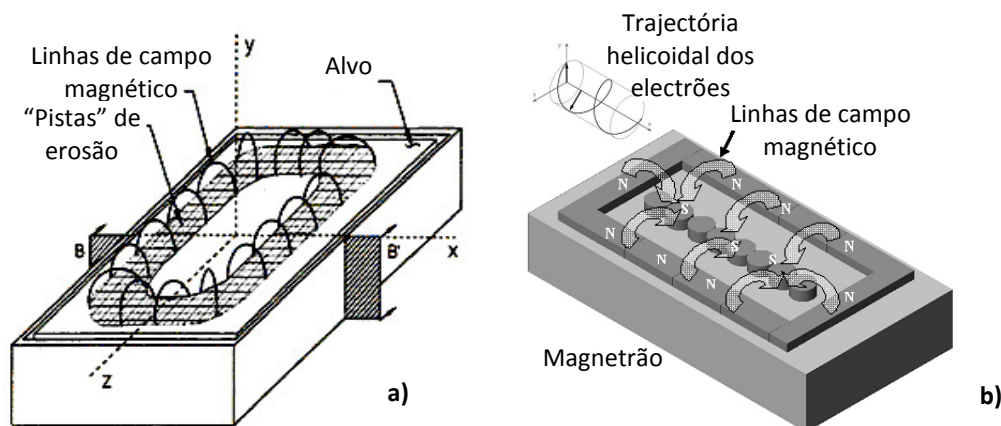
### 2.1.2 Pulverização em magnetrão

Os processos básicos de pulverização, usados durante vários anos, apresentam algumas limitações ao nível das taxas de deposição que são baixas, na eficiência de ionização do plasma e no aquecimento do substrato por colisão com os electrões livres existentes dentro da câmara de deposição.

Estas limitações foram superadas com o desenvolvimento dos magnetrões e a sua introdução na pulverização catódica - o sistema de pulverização em magnetrão permite controlar de forma eficaz os parâmetros de deposição bem como a qualidade dos revestimentos produzidos.

A pulverização catódica em magnetrão tem por base de funcionamento a criação de um campo magnético, conseguido através da introdução na câmara de vácuo de alguns ímanes que conjuntamente com o alvo formam o denominado *magnetron*. Os magnetes são introduzidos com orientação específica, de forma a que um pólo se situe no eixo central do alvo e o outro, formado por um anel de magnetes, na extremidade do alvo (*figura 2.6-a*).

Num magnetron, a orientação do campo magnético é perpendicular à direcção do campo eléctrico. O campo magnético é o responsável pelo confinamento do plasma, permitindo obter as chamadas armadilhas de electrões, obrigando-os a descrever trajectórias do tipo helicoidal à volta das linhas de força do campo magnético. O percurso dos electrões, embora restrito às proximidades do alvo, vai ser assim bastante superior à distância entre o cátodo e o ânodo, originando um aumento significativo da probabilidade de colisão dos electrões com os átomos de gás com consequente ionização destes últimos. Nestas colisões, o electrão perderá velocidade e irá parar antes de atingir o cátodo. Contudo este mesmo electrão será novamente acelerado por acção do campo eléctrico e continuará a percorrer uma trajectória helicoidal em volta do magnetron e só progredirá em direcção ao ânodo se for continuamente perdendo velocidade por colisões sucessivas [2] (*figura 2.6-b*).

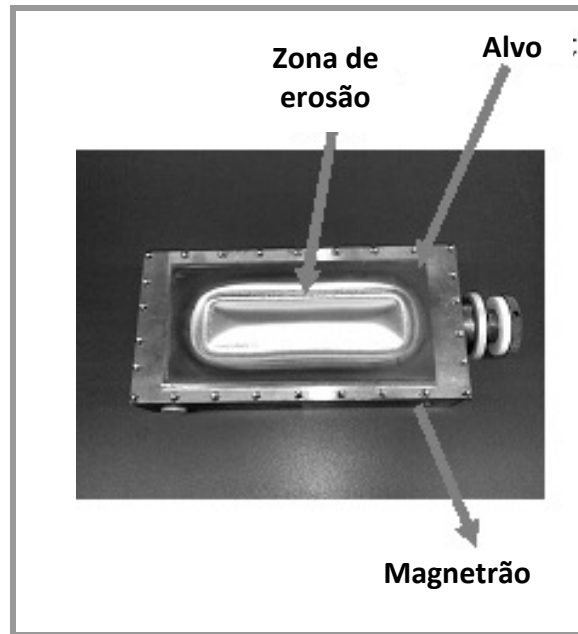


**Fig. 2.6:** Representação esquemática de um magnetrão e das respectivas linhas de campo

A eficiência de ionização, conseguida através do sistema de magnetrão, irá permitir a pulverização a tensões de trabalho relativamente mais baixas (na ordem dos 200 a 600 V), a par de uma redução no bombardeamento do substrato pelos electrões que terá como consequência (leia-se vantagens) o aumento da taxa de deposição, o abaixamento da pressão de trabalho e o baixo aquecimento do substrato. As baixas pressões de trabalho dentro da câmara são importantes na medida em que contribuem para a redução de impurezas na obtenção final dos filmes, por outro lado, se o substrato se mantiver a temperaturas consideravelmente baixas a qualidade dos filmes aumenta consideravelmente.

O confinamento do plasma, que se traduz numa grande concentração do gás ionizado numa pequena região do espaço disponível na câmara de deposição, reduz a área de pulverização do alvo a uma área inferior a 30 % da sua área total, o que representa uma desvantagem entre todas as vantagens até agora enunciadas.

A área do alvo onde ocorre a erosão é denominada de zona de erosão (*figura 2.7*). É importante referir que as características do alvo se alteram à medida que ocorre a sua erosão o que pode levar a variações na taxa de pulverização dos átomos do metal durante o seu período de vida útil com consequente alteração nas propriedades do filme produzido. No sentido de ultrapassar esta limitação estão já a ser desenvolvidos novos magnetrons com a capacidade de serem balanceados no próprio local, variando a intensidade do campo aplicado pelo magnetrão, que não vão ser estudados a fundo uma vez que a preparação dos filmes de Ti-Si-C foi feita por pulverização catódica em magnetrão não balanceado.

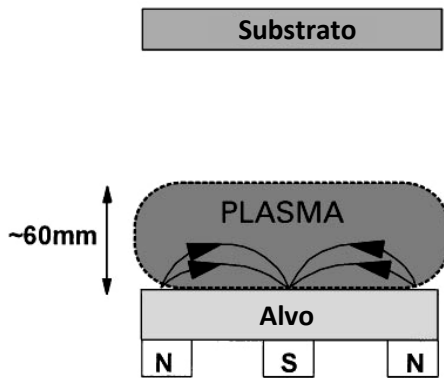


**Fig. 2.7:** Zona de erosão do alvo

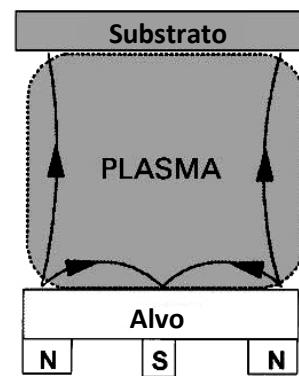
O facto do magnetrão ser ou não balanceado, traduz-se em duas configurações distintas do magnetrão: Tipo 1 e Tipo 2.

No Tipo 1, o magnetrão é balanceado e o plasma é fortemente confinado à região do alvo, ocupando uma região que dista aproximadamente 60 mm da sua superfície (*figura 2.8–a*). Se o substrato se localiza dentro desta região, então os filmes produzidos são fortemente influenciados pelo bombardeamento iónico, se o substrato se localizar fora desta região o número de iões que atingem o substrato são insuficientes para alterar a estrutura do filme.

No Tipo 2, o magnetrão não é balanceado quer isto dizer que nem todas as linhas do campo magnético são fechadas (*figura 2.8–b*), algumas delas tomam a direcção do substrato e, conseqüentemente, alguns electrões secundários irão seguir nessa direcção, permitindo a ionização do gás de trabalho nessa região. Este foi o tipo de magnetrão usado na deposição dos filmes de Ti-Si-C.



**Fig. 2.8-a:** Representação esquemática do confinamento do plasma para um magnetrão balanceado



**Fig. 2.8-b:** Representação esquemática do confinamento do plasma para um magnetrão não balanceado

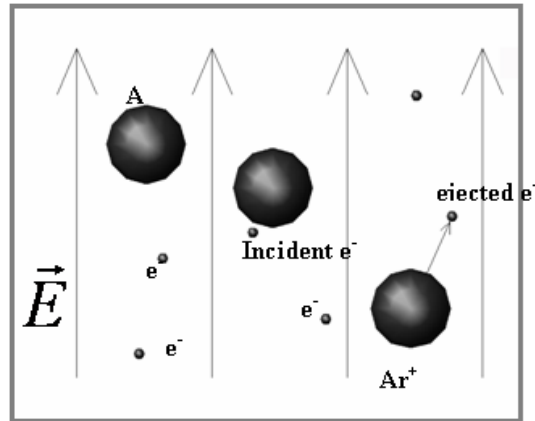
### 2.1.3 O Plasma

A partir da leitura do ponto anterior não será difícil concluir que a pulverização catódica resulta do encadeamento de um conjunto de processos essenciais. Faltou, contudo, referir que, para que todo o processo inerente a esta técnica se possa desenvolver é necessário “criar” os iões energéticos que despoletam todo este processo – *criação do plasma*.

O plasma resulta da ionização do gás de trabalho (geralmente o árgon), que apesar de ser constituído por diferentes partículas de carga eléctrica pode ser tido globalmente como electricamente neutro. Para que se proceda à ionização é fornecida energia ao gás de trabalho, que na pulverização catódica em magnetrão, se consegue através da aplicação de campos eléctricos e magnéticos, obtendo-se o plasma a partir de uma descarga eléctrica luminosa a baixa pressão (alcançada a partir da criação de uma diferença de potencial no reactor onde a pulverização ocorre) – em inglês “*glow discharge*”.

No início, a quantidade de iões e electrões existentes no gás é muito pequena e criada de forma natural por interacção com radiação cósmica ou radiação radioactiva [21], contudo, após aplicação do campo eléctrico, estas partículas carregadas electricamente são aceleradas aumentando o número de colisões entre os electrões e os átomos neutros do

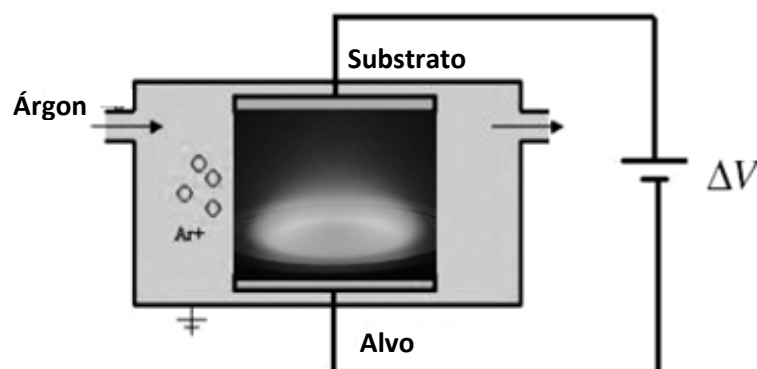
gás, que acabam por receber energia suficiente para a produção de outras partículas carregadas (*figura 2.9*).



**Fig. 2.9:** Esquema que ilustra a produção do plasma pela colisão de electrões com os átomos de árgon [22]

Para que seja possível criar o plasma pode recorrer-se a uma variedade de fontes de alimentação que vão desde a corrente contínua, DC, até à corrente alternada, AC (neste caso as radiofrequências, RF, na ordem de grandeza dos mega-hertz são as mais comuns).

Na pulverização catódica em corrente contínua gera-se uma diferença de potencial da ordem das centenas de volts entre o porta-substratos e o magnetrão, criando um campo eléctrico bastante intenso entre eles, podendo-se observar (*figura 2.10*) uma descarga eléctrica luminosa a baixa pressão, como aliás já tinha sido referido.



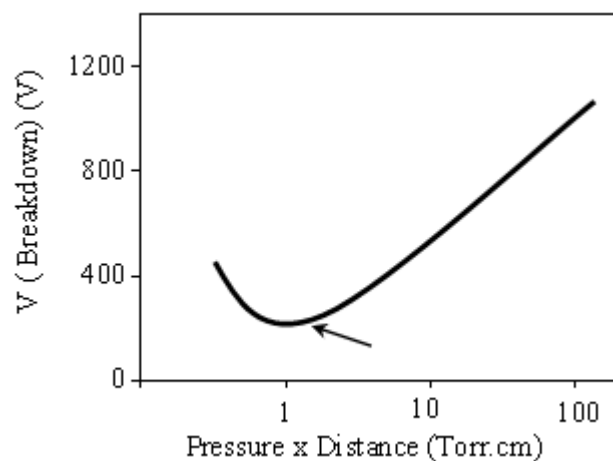
**Fig. 2.10:** Representação esquemática do processo de obtenção do plasma.

A diferença de potencial necessária para a formação do plasma é denominada de tensão de corte ( $V_b$ ) e pode ser determinada através do gráfico da tensão de corte em função do produto da pressão pela distância entre os eléctrodos (*figura 2.11*) e através da Lei de Paschen [23]:

$$V_b = a \frac{pd}{\log pd + b} \quad (2.2)$$

em que:

- $p$  é a pressão do gás;
- $d$  é a distância entre os eléctrodos;
- $a$  e  $b$  são constantes.



**Fig. 2.11:** Gráfico de Paschen [24]

Tendo em conta o modo como o material é formado e o tipo de gases utilizados, a pulverização pode ser classificada como não reactiva quando apenas é usado o gás de trabalho e reactiva quando para além do gás de trabalho são introduzidos outros gases que irão interferir na composição químicas dos filmes (gases reactivos).

Na preparação dos filmes em estudo, não foi utilizado qualquer gás reactivo. O gás de trabalho foi o árgon, sendo que a fonte de carbono consistiu na colocação de pastilhas de

grafite na zona de erosão do alvo de Ti, tendo-se seguido exactamente o mesmo procedimento para o Si.

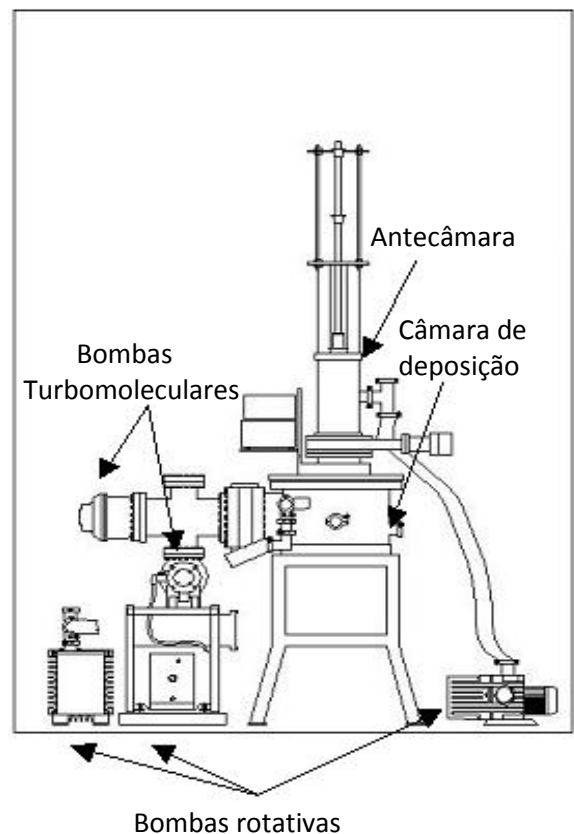
## 2.2 Deposição dos filmes de Ti-Si-C

Os filmes de Ti-Si-C foram depositados num equipamento de pulverização catódica construído no laboratório de filmes finos do Departamento de Física (*figura 2.12-a*), no Campus de Azurém, na Universidade do Minho. O sistema é composto, basicamente, por uma câmara de deposição, um sistema de vácuo, um sistema de controlo do fluxo de gás, um sistema eléctrico, uma antecâmara e uma unidade de controlo. (*figura 2.12-b*)



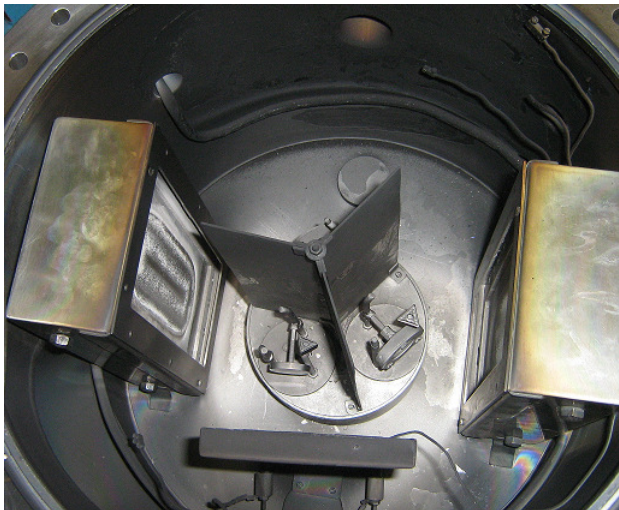
**Fig. 2.12**

- a)** Equipamento usado na deposição dos filmes
- b)** Representação esquemática do sistema de deposição

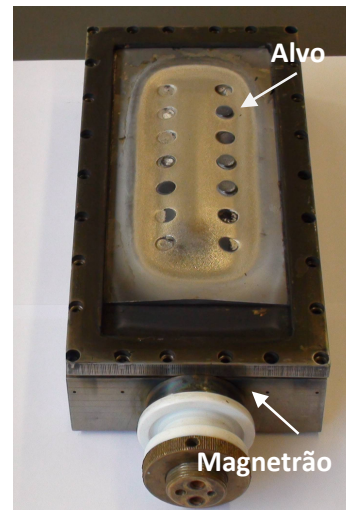


A câmara de deposição tem uma forma cilíndrica, com um diâmetro de aproximadamente 0,4 m e um volume próximo de 14 m<sup>3</sup>. Este sistema pode conter até quatro magnetrões; no caso das amostras depositadas no âmbito desta investigação, usaram-se apenas dois magnetrões de forma rectangular, não balanceados do tipo 2, numa configuração de campo fechado [25].

Os substratos foram colocados no centro da câmara de deposição num porta-substratos polarizado e com movimento de rotação (*figura 2.13*). Por sua vez, os alvos, de dimensões 200×100×6 mm<sup>3</sup> localizados na frente de cada um dos magnetrões arrefecidos por água (*figura 2.14*), foram posicionados em duas extremidades opostas da câmara de frente para o porta-substratos.



**Fig. 2.13:** Vista geral do interior da câmara de deposição

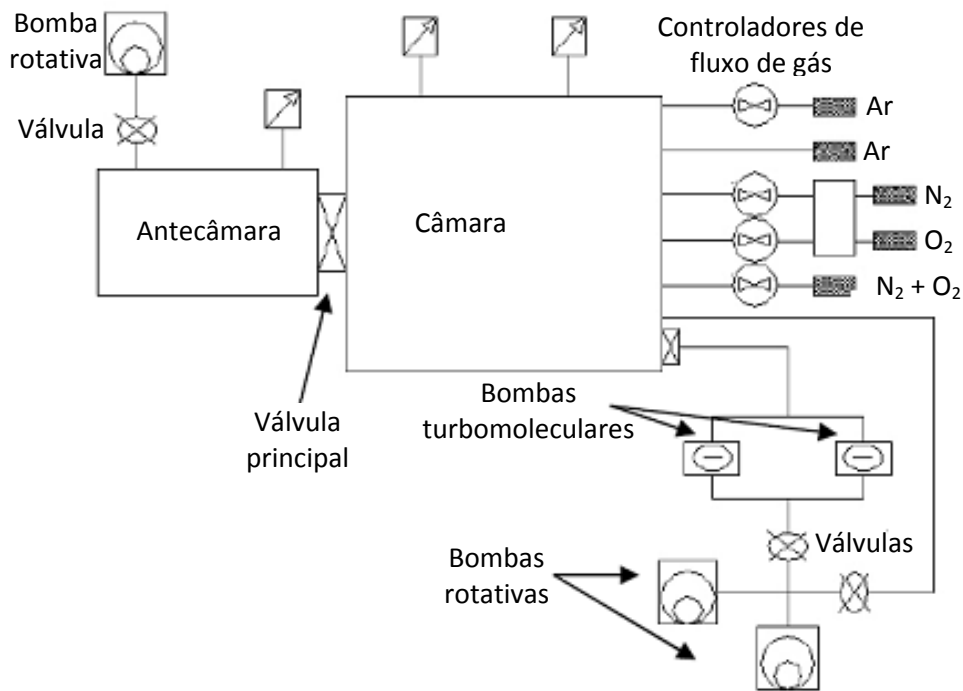


**Fig. 2.14:** Magnetrão usado na deposição dos filmes de Ti-Si-C

O sistema de vácuo é constituído por três bombas rotativas e por duas bombas turbomoleculares (*figura 2.15*). O vácuo primário na câmara (entre 0,3 e 0,4 Pa) é realizado por duas bombas rotativas paralelas: uma Trivac D8B e uma Balzres DUO 012A, com velocidades nominais de bombeamento de 2,36 L/s e 3,33 L/s, respectivamente. O vácuo secundário, com pressões inferiores a 4x10<sup>-4</sup> Pa, é obtido através das duas bombas turbomoleculares tipo Balzers TPU200 e Alcatel PTM 5400. A pressão dentro da câmara foi



controlada por dois manómetros: um Pirani para o vácuo primário (modelo PRL 10) e um Penning (modelo CP25-K) para o vácuo secundário, ambos os modelos da Edwards.



**Fig. 2.15:** Esquema do sistema de vácuo

A antecâmara está associada a uma bomba rotativa E2M18 que permite aplicar um vácuo primário na ordem dos 2 Pa aos substratos. Só depois, o porta-substratos é introduzido, através da válvula localizada entre a câmara principal e a antecâmara; na câmara principal. Este procedimento permite que se obtenha mais rapidamente a pressão de base (inferior a  $2 \times 10^{-4}$  Pa) pretendida para a deposição dos filmes.

O sistema eléctrico é composto por dois geradores Hüttinger DC, um PFG 2500 DC e um PFG 7500 DC, com um máximo de potência de 2,5 kW e 7,5 kW, respectivamente. O porta-substratos é conectado a uma destas fontes de energia o que permite a pré-limpeza iónica dos substratos (“*etching*”), assim como a polarização dos substratos (“*Bias r.f.*”).

As fontes de alimentação, bem como as diferentes válvulas são controladas por computador.

## 2.2.1 Preparação das amostras

A escolha dos substratos a revestir foi feita de forma cuidadosa e criteriosa uma vez que ela está directamente relacionada com o futuro comportamento dos materiais revestidos.

Como já foi referido, um dos objectivos deste estudo é conhecer a aplicabilidade dos filmes sintetizados em polímeros; seria então de esperar que estes fizessem parte da selecção de substratos a revestir; tal não acontece porque a razão última deste trabalho é a de investigar as características de base dos filmes (para posterior deposição a nível industrial) daí se ter optado pela escolha de outros substratos que permitam fornecer tais informações. Assim, foram usadas as seguintes amostras:

- i) aço rápido (AISI M2), para ensaios mecânicos;
- ii) aço inoxidável (AISI 316), para análise das tensões residuais;
- iii) silício com orientação (100), para caracterização da estrutura, da composição e da análise morfológica;
- iv) Vidro, para caracterização das propriedades ópticas.

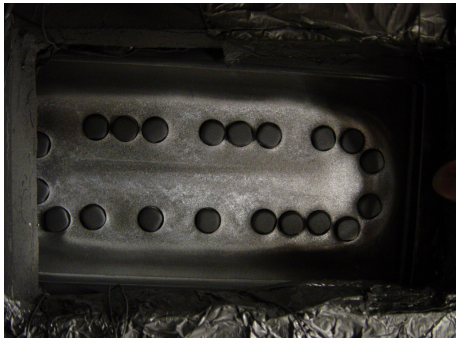
Todos os substratos foram submetidos a uma limpeza feita em três etapas:

- a) Limpeza com solvente: utilizou-se o etanol e a acetona;
- b) Limpeza por ultra-sons: de forma a eliminar eventuais impurezas em suspensão;
- c) Limpeza por pré-pulverização (“*etching*”): ajuda a limpar a superfície de impurezas que ainda não tenham sido removidas nas etapas anteriores e provocar micro defeitos na superfície do substrato no sentido de favorecer a nucleação dos filmes.

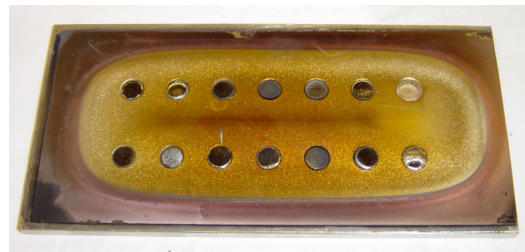
## 2.2.2 Parâmetros de deposição

Os filmes de Ti-Si-C foram sintetizados por *pulverização catódica em corrente contínua, modo magnetrão*, usando-se dois alvos (20 x 10 cm<sup>2</sup>) de Ti puros, um deles de Ti com paletes

de Si incrustadas (denominado alvo de TiSi) (*figura 2.16-a*) e outro com paletes de carbono (denominado alvo de TiC) (*figura 2.16-b*), localizados numa zona preferencial de erosão. A área ocupada pelas paletes foi de aproximadamente 12 cm<sup>2</sup> em cada alvo. Os filmes cresceram por aplicação de uma tensão negativa de aproximadamente 70 V ao substrato - polarização do substrato, para favorecer a compactação do filme; a temperaturas próximas dos 200°C (*figura 2.17*).

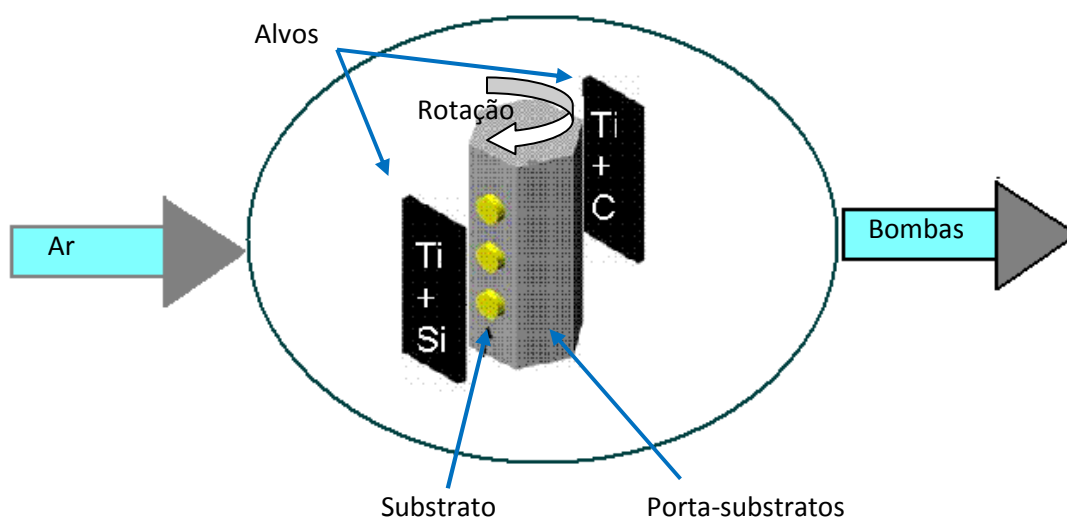


**Fig. 2.16 -a:** Alvo de TiC



**Fig. 2.16-b:** Alvo de TiSi

Foram usadas diferentes combinações de corrente nos alvos TiC/TiSi tendo a densidade de corrente (DC) aplicada aos magnetrões variado entre 0 e 10 mA/cm<sup>2</sup> para o alvo de TiSi e de 0 a 7,5 mA/cm<sup>2</sup> para o alvo TiC (*ver tabela 2.2*). Os filmes foram depositados numa atmosfera de árgon, sendo a pressão de base inferior a 2x10<sup>-4</sup> Pa, enquanto que a pressão de Ar durante a exposição teve um valor constante, situado entre 0.3 e 0.4 Pa (correspondente a um fluxo constante de 60 sccm).



**Fig. 2.17:** Representação esquemática do magnetrão e do porta-substratos no interior da câmara

A organização do trabalho experimental consistiu na deposição de uma série de amostras, denominadas de CL<sub>i</sub>, cujo principal objectivo foi estudar em detalhe a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades do filme.

**Tabela 2.1:** Resumo das condições de deposição para a série de amostras CL<sub>i</sub>.

Temperatura no porta-substratos	200 °C
Polarização DC no substrato (“Bias”)	- 70 V
Fluxo Árgon (pressão $\cong$ constante)	60 a 85 sccm
Velocidade de rotação do porta-substratos	7 rot./min.
Distância alvo/substrato	$\approx$ 70 mm
Pressão total	$4,4 \times 10^{-1}$ a $5,4 \times 10^{-1}$ Pa
Pressão de base	$1,2 \times 10^{-4}$ a $3,9 \times 10^{-4}$ Pa
Corrente DC aplicada no alvo de TiC	0 a 1,51 A
Corrente DC aplicada no alvo de TiSi	0,52 a 2,75 A

Para medir a temperatura imediatamente após a interrupção da descarga, usou-se um termopar, que foi posicionado próximo da superfície das amostras (filmes finos em crescimento), mas não em contacto directo com elas uma vez que os depósitos foram feitos em rotação.

**Tabela 2.2:** Correntes aplicadas aos alvos de TiSi e de TiC para a série de amostras.

Amostra	Intensidade de Corrente aplicada ao alvo de TiC (A)	Intensidade de Corrente aplicada ao alvo de TiSi (A)
CL <sub>1</sub>	0	2,5
CL <sub>2</sub>	0,5	2
CL <sub>3</sub>	1,1	2,75
CL <sub>4</sub>	0,75	1,5
CL <sub>5</sub>	0,7	0,5
CL <sub>6</sub>	1,5	0,5

## Referências

- [1] W.R. Groove, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 142 (1852) 87.
- [2] F. Vaz, Tese de Doutorado em Ciências, Universidade do Minho 2002.
- [3] Dirsk A. G., Tien T., Towner - J. M., *J.Appl. Phys.* 59 (1986) 2010.
- [4] Anderson W. W., Jonath A. D., Thornton J. A. - 1979 Proc. 1976 Photovoltaic Solar Energy Conference (Berlin: Commission of European Communities).
- [5] Pinarsbasi M., Maley N., Kushner M. J., Mayers A., Ableson J. R., Thornton J. A, J. - *Vac. Sci. Technol. A*, 1989, A7 1210.
- [6] Kryder M. H. J. - *Appl. Phys.* 1985, 57 3913.
- [7] Carcia P. F., Li Z. G. - *Appl. Phys. Commun.*, 1992 ,11 532.
- [8] Huges L., Lucariello R., Blum P. - *Proc. 20<sup>th</sup>. Tech. Conf. Soc. of Vacuum Coaters* (Atlanta, GA) (Albuquerque, NM: SVC), 1977 p. 15.
- [9] Collins G. E., Armstrong N. R., Pankov J. W., Oden C., Brina R., Arbour C., Dodelet J. P. J. - *Vac. Sci. Technol.*, 1993.
- [10] Van Vorous T. - *Opt. Spectra* 1977, 11 30.
- [11] Martin P.J., Macleod M. A., Netterfield R. P., Pacey C. S., Sainty W. G. - *Appl. Opt.* 1983, 22 178.
- [12] C. Louro, *Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica*, Universidade do Coimbra 2000.
- [13] [http://www.engineerlive.com/Design-Engineer/Materials\\_Processes/Magnetron\\_sputtering\\_cathodes/18921/](http://www.engineerlive.com/Design-Engineer/Materials_Processes/Magnetron_sputtering_cathodes/18921/) (Jun 09).
- [14] Cahn, R.W. – *The coming of materials science*, Pergamon, Amsterdam, 2001.
- [15] <http://www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-magnetron-sputtering.htm> (Jun 09).
- [16] Eklund, P. – *Multifunctional nanostructured Ti-Si-C thin films*, Teza de Doctorat, Linkoping University, ISBN: 978-91-85715-31-2, 2007.
- [17] [http://www.physnet.uni-hamburg.de/iap/group\\_ds/research/nucleation.html](http://www.physnet.uni-hamburg.de/iap/group_ds/research/nucleation.html) (Jun 09).
- [18] A. Bogaerts et al, *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2002), 609.
- [19] F. Araújo; *Tese de Doutorado em Física*; Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2006).

- [20] Vossen, J.M., Kern, W. (editori) – *Thin Film Processes II*, Academic Press, San Diego, SUA, 1991.
- [21] H. Conrads, M. Schmidt, *Plasma Sources Sci. Technol.* 9 (2000) 441–454.
- [22] P. M. Carvalho, *Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais*; Universidade do Minho (2008).
- [23] K. Wasa, S. Hayakawa in *Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications*, Noyes: New Jersey, 1992.
- [24] Rosnagel, S.M. - *Thin Films Processes II*, ed. J.L. Vossen, W. Kern, Academic Press, New York, 1991.
- [25] Window, B., Savvides, N. - *Journal of Vac. Sc. Technol.* A4 (1986) 196.



## 3. Análise da Composição e Espessura dos filmes de Ti-Si-C

*Neste capítulo são apresentados os conceitos fundamentais relativos às técnicas usadas na caracterização básica dos filmes preparados: a **composição** e a **espessura**, assim como os resultados obtidos com as mesmas.*

### 3.1 Técnicas de análise

#### 3.1.1 Caracterização da composição dos filmes finos - Micro-Sonda Electrónica (EPMA)

A composição química dos revestimentos foi determinada através da utilização de uma micro-sonda electrónica – EPMA.

Esta técnica é baseada na espectrometria de raios-X, emitidos por uma amostra, quando sobre ela se faz incidir um feixe de electrões acelerado e focado por um sistema electromagnético. Esta é uma técnica que apenas estuda as características locais de um material dada a área da amostra analisada (apenas alguns micrómetros quadrados). A profundidade do material analisada também é muito variável dependendo das condições de trabalho, mas tipicamente insere-se na gama de algumas décimas até alguns micrómetros, permitindo efectuar uma análise qualitativa e quantitativa da composição química elementar dos revestimentos depositados. Os sinais adquiridos por EPMA, quase sempre



dizem respeito apenas aos revestimentos; não sendo identificados, na maioria dos casos, os elementos químicos que fazem parte da constituição do substrato [1].

Esta é uma técnica que oferece várias vantagens, uma vez que para além de não ser destrutiva não requer uma preparação específica das amostras. [2]

O aparelho de microanálise -X é essencialmente constituído por um sistema de produção de raios-X e por um espectrómetro-detector, o qual se encontra associado a um sistema de aquisição e tratamento de dados. Os espectrómetros podem funcionar por dispersão de energia (EDS – “Energy Dispersive X – Ray Spectrometer”) ou por dispersão de comprimento de onda (WDS – “Wavelength Dispersive X – Ray Spectrometer”) [1].

Para o estudo da composição química elementar dos filmes de Ti-Si-C, usou-se uma micro-sonda electrónica de marca Cameca (modelo SX50) (figura 3.1), equipada com espectrómetros de dispersão angular de comprimento de onda, a operar em tensões de aceleração próximas dos 15 keV. A análise quantitativa obteve-se por comparação da intensidade dos picos emitidos pela amostra com a intensidade dos picos característica de cada elemento químico, aplicando o método de correcção ZAF (Z – correcção do efeito do número atómico, A – correcção do efeito da absorção e F – correcção do efeito da excitação por fluorescência) aos resultados obtidos.



**Fig. 3.1:** Micro-sonda electrónica - EPMA (modelo Cameca SX-50) com o respectivo sistema de aquisição e tratamento de dados

Em relação aos espectrómetros de dispersão angular de comprimento de onda, cada um deles possui vários cristais monocromadores (diferente valor de parâmetro de rede  $d$ ), permitindo a detecção de raios – X característicos de todos os elementos da tabela periódica desde o boro até ao urânio. A intensidade de emissão de raios – X característica de cada elemento é comparada com valores tabelados, permitindo obter com grande precisão e muito rapidamente (aproximadamente 30 segundos) uma análise qualitativa e quantitativa da composição química dos filmes depositados.

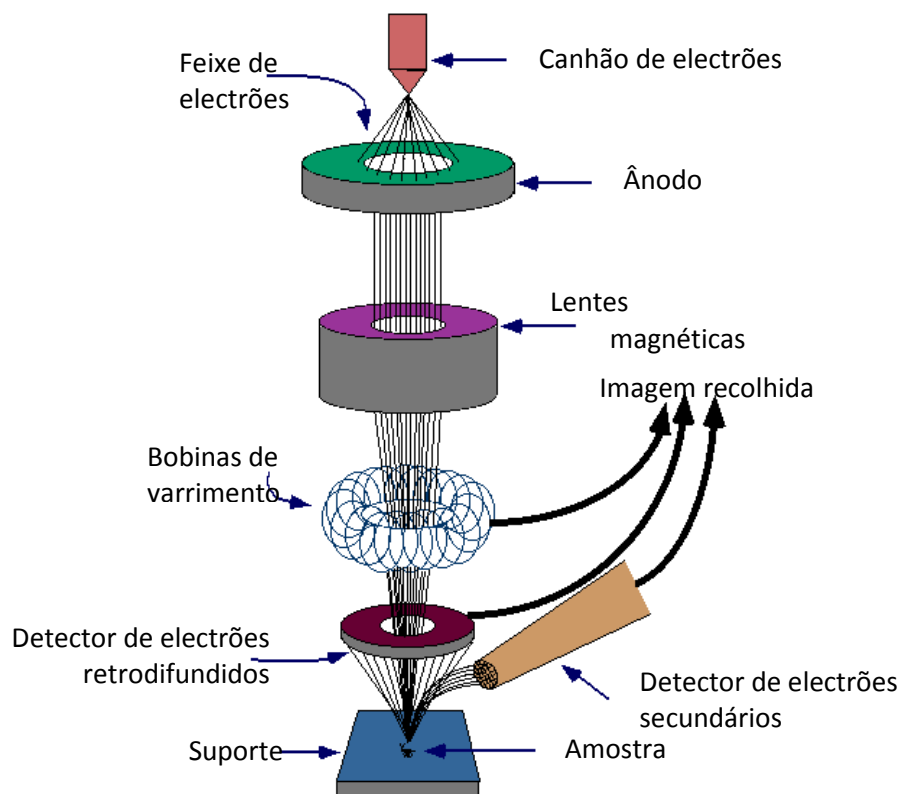
### **3.1.2 Caracterização da espessura dos filmes finos - Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)**

As propriedades do substrato revestido estão directamente relacionadas com a espessura do filme depositado; daí se ter assistido, nos últimos tempos, ao desenvolvimento de uma série de métodos laboratoriais para medir a espessura dos revestimentos. Seja qual for o método usado deve ter-se em conta que o filme é uma camada muito fina que não é perfeitamente uniforme e por isso o revestimento não vai ter a mesma espessura em toda a área da amostra.

Neste estudo, a espessura dos filmes depositados foi determinada por microscopia electrónica de varrimento (SEM – do inglês *“Scanning Electron Microscope”*), uma técnica óptica destrutiva, uma vez que a amostra teve de ser cortada de forma a se obter uma secção transversal que permitisse a observação directa do revestimento [3].

Apesar das técnicas ópticas serem usadas sobretudo na determinação da espessura de filmes transparentes, a microscopia electrónica de varrimento, revelou-se bastante útil na determinação da espessura dos revestimentos em estudo uma vez que estes apresentam uma cor muito semelhante à cor do substrato em que foram depositados (como é o caso do aço).

O microscópio electrónico de varrimento usa electrões em vez de luz para obter a formação de imagem e oferece várias vantagens em relação aos microscópios tradicionais (*figura 3.2*): tem uma grande profundidade de campo, o que permite focar simultaneamente mais que uma amostra; tem uma maior resolução e usa electroímãs em vez de lentes ópticas o que permite ao investigador um maior controlo sobre a ampliação pretendida. Todas estas vantagens associadas à obtenção de imagens muito nítidas promovem uma aplicação abrangente desta técnica.



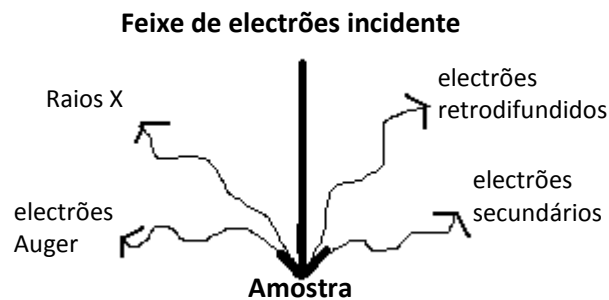
**Fig. 3.2:** Princípio de funcionamento de um microscópio electrónico de varrimento [4]

O microscópio electrónico de varrimento é composto por três sistemas básicos que operam em conjunto:

- A consola de controlo; que permite: o controlo do feixe electrónico, o processamento de imagem, o varrimento e sincronização e o controle do sistema de vácuo. Nos sistemas tradicionais existe um comando electrónico para cada função, nos sistemas mais recentes a maioria dos comandos é realizada por computador;
- Sistema de vácuo: todos os processos têm lugar em vácuo;

- Canhão de electrões: permite a aceleração dos electrões e a formação do feixe electrónico.

Quando o feixe incidente interage com a superfície da amostra, são emitidos sinais diferentes: electrões secundários, electrões retrodifundidos, raios X e electrões Auger (figura 3.3). Os sinais mais utilizados na obtenção de imagens em SEM são os electrões secundários (resultantes da interacção entre os electrões incidentes e as orbitais dos átomos constituintes da amostra) e os electrões retrodifundidos [5]. Estes sinais são examinados por detectores específicos em função da intensidade de emissão ao longo do varrimento da amostra. A variação da intensidade é recolhida pelo computador como uma imagem cinzenta porque o feixe de electrões só pode ser produzido em ultra vácuo, sendo necessária a utilização de uma câmara de vácuo onde possa ser colocada a amostra e o detector.



**Fig. 3.3:** Emissão de sinais resultantes da interacção do feixe de electrões com a amostra [4]

O equipamento utilizado para a obtenção de resultados, neste estudo, foi um microscópio modelo LEICA S360 pertencente ao Instituto de Materiais (IMAT) da Universidade do Minho.

### 3.2 Resultados: Caracterização das amostras como depositadas - composição e espessura

A caracterização da composição química dos filmes depositados (analisada por EPMA) e a sua correspondente espessura (analisada por SEM), em função das intensidades de

corrente aplicadas aos alvos, será efectuada com base nos valores obtidos e apresentados na *Tabela 3.1*:

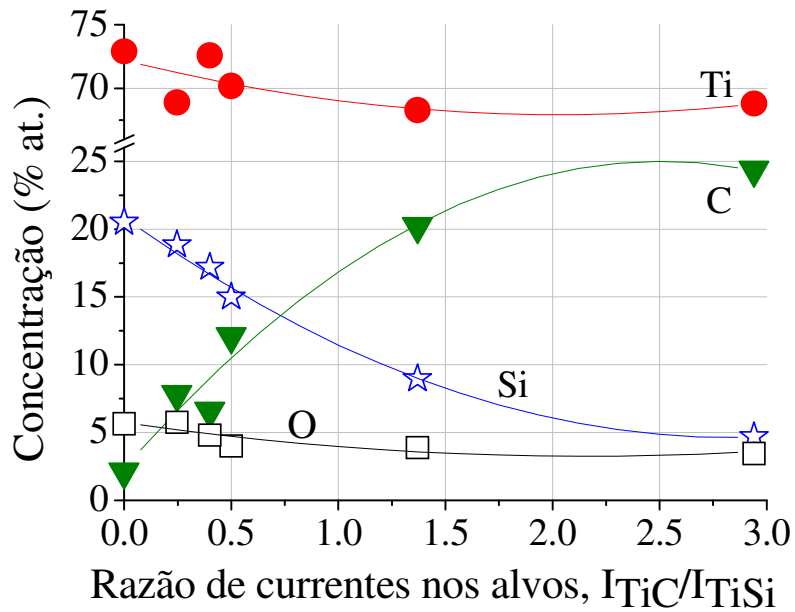
**Tabela 3.1:** Composição química e espessura dos filmes de Ti-Si-C medidas por EPMA e SEM, respectivamente.

Amostra	Fórmula química ponderada	$I_{TiC}$ (A)	$I_{TiSi}$ (A)	Ti (% at.)	Si (% at.)	C (% at.)	O (% at.)	Espessura ( $\mu$ m)
CL <sub>1</sub>	TiSi <sub>0.27</sub>	0	2.5	72.9	19.7	2	5.4	4.0 ± 0.4
CL <sub>2</sub>	TiSi <sub>0.26</sub> C <sub>0.11</sub>	0.5	2	68.9	18.1	7.5	5.5	3.8 ± 0.4
CL <sub>3</sub>	TiSi <sub>0.23</sub> C <sub>0.09</sub>	1.1	2.75	72.6	16.5	6.3	4.6	4.6 ± 0.5
CL <sub>4</sub>	TiSi <sub>0.21</sub> C <sub>0.17</sub>	0.75	1.5	70.2	14.4	11.6	3.8	3.7 ± 0.4
CL <sub>5</sub>	TiSi <sub>0.13</sub> C <sub>0.28</sub>	0.7	0.5	68.3	8.6	19.4	3.7	2.2 ± 0.2
CL <sub>6</sub>	TiSi <sub>0.06</sub> C <sub>0.34</sub>	1.5	0.5	68.8	4.5	23.4	3.3	3.0 ± 0.3

Na generalidade, as análises de composição por EPMA demonstraram que as amostras possuem composição química bastante uniforme em toda a área revestida, sendo os valores apresentados o resultado da média das aquisições feitas em pontos distintos das amostras. O erro apresentado corresponde ao desvio padrão das várias determinações elementares associadas ao processo e tem um valor aproximado de 1 % at. Quanto à espessura das amostras, obtida por observação directa das imagens de SEM, admite-se um erro de determinação correspondente ao valor máximo do desvio relativo às medições efectuadas.

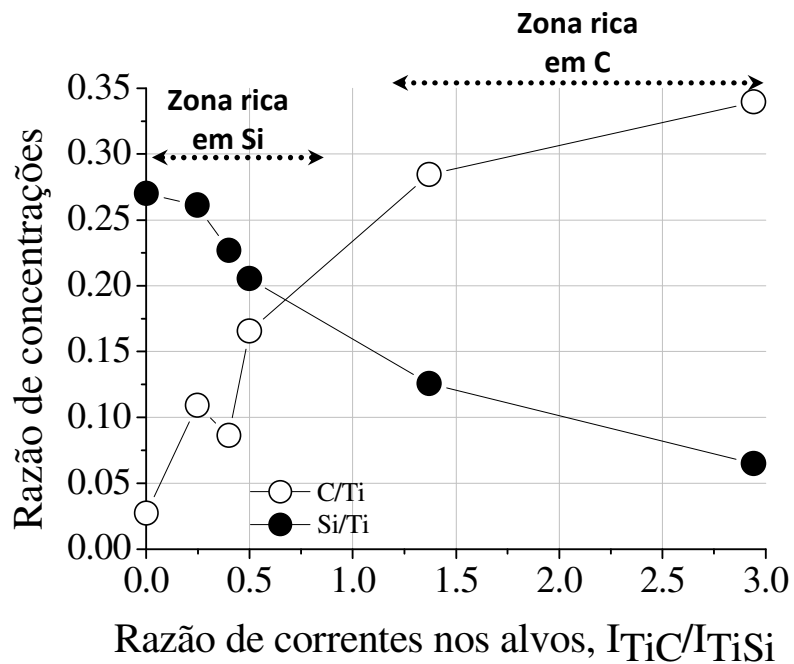
Através do gráfico representado na *figura 3.4* é possível relacionar a composição química dos filmes depositados com a influência dos potenciais aplicados nos alvos (onde  $I_{TiC}$  representa a intensidade de corrente aplicada ao alvo de TiC e  $I_{TiSi}$  corresponde à intensidade de corrente aplicada ao alvo de TiSi).

A figura mostra que com o aumento da razão  $I_{TiC}/I_{TiSi}$  de 0 até 3, se verifica um aumento da concentração de carbono de 2 para 23,4 % at. e uma redução da percentagem de silício de 19,7 para 4,5. A percentagem de oxigénio (3,3 – 5,4 % at.) detectada na composição química dos filmes resulta, muito provavelmente, da atmosfera residual no interior da câmara, que associada à condição sub-estequiométrica dos filmes, facilita a sua inclusão nas estruturas em formação no filme.



**Fig. 3.4:** Variação da composição de Ti, Si e C na composição dos filmes em função da razão das intensidades de corrente aplicadas aos alvos

O gráfico da figura 3.5 mostra a razão das concentrações atômicas de C/Ti e Si/Ti em função da razão dos potenciais aplicados nos alvos.



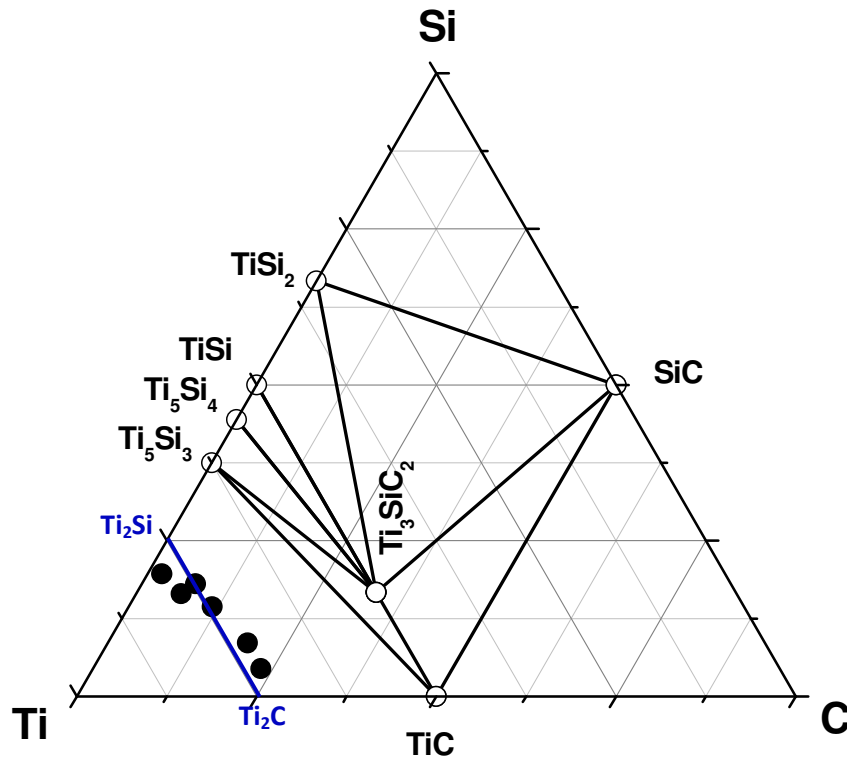
**Fig. 3.5:** Variação das concentrações atômicas C/Ti e Si/Ti em função da razão das intensidades de corrente aplicadas aos alvos

Através da análise cuidada do gráfico da figura acima é possível distinguir duas regiões distintas. A primeira corresponde aos valores da razão das intensidades de corrente aplicadas aos alvos inferiores a 0,5, com a razão Si/Ti a variar entre 0,21 e 0,27 e a razão de C/Ti relativamente baixa (inferior a 0,17); nesta zona existe uma grande percentagem de silício relativamente à de carbono, sendo por isso designada por **“zona rica em silício”**. A segunda zona corresponde à região onde os filmes foram preparados com uma razão de intensidades de corrente aplicadas aos alvos entre 1,4 e 3, com a razão C/Ti a variar entre 0,28 e 0,34; nesta região a razão de Si/Ti é relativamente baixa e será designada como **“zona rica em carbono”**.

Tendo em conta a importância destas duas zonas, no crescimento dos filmes, elas serão referidas na análise e discussão dos próximos resultados.

Um outro factor que aqui deve ser mencionado é a quantidade de silício presente na composição da amostra depositada com uma intensidade de corrente nula no alvo de TiC. O valor obtido é aproximadamente proporcional à superfície ocupada pelas pastilhas de Si no alvo de TiSi. Ainda nesta amostra, e apesar do potencial aplicado ao alvo de TiC ser nulo, detectou-se cerca 2 % at. de carbono na sua composição, que resultaram de uma provável contaminação da superfície do outro alvo e/ou da contaminação da superfície da amostra como depositada.

Dada a sua composição química, as amostras irão ocupar uma região no diagrama de fases ternário situada sobre a linha de composições que une os compostos  $Ti_2C$  e  $Ti_2Si$  (*figura 3.6*). Esta localização indicia uma substituição progressiva do silício pelo carbono, traduzida em termos práticos num aumento do rácio das intensidades de corrente aplicadas aos alvos ( $I_{TiC}/I_{TiSi}$ ), visível na *figura 3.5* na transição da zona rica em silício para a zona rica em carbono.

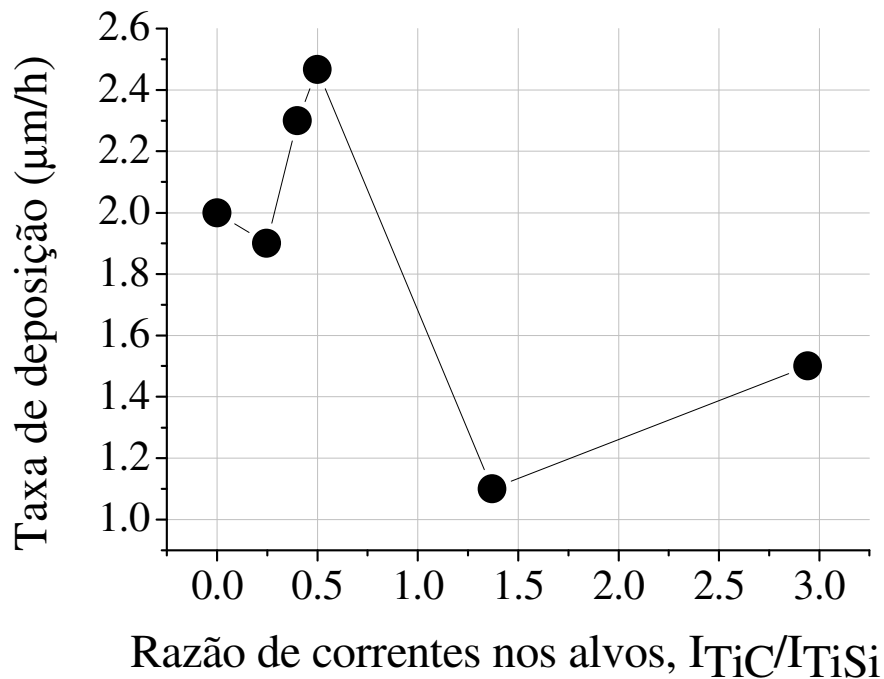


**Fig. 3.6:** Variação Posição das amostras no diagrama de fases ternário Ti-Si-C (determinada a 1200 °C [6])

Em relação à espessura, e recorrendo novamente à *Tabela 3.1*, é possível observar que os valores obtidos variam entre 2,2  $\mu\text{m}$  (para baixos valores dos potenciais aplicados aos alvos) e 4,6  $\mu\text{m}$  (quando os valores dos potenciais aplicados aos alvos são elevados).

Analisando a variação da taxa de deposição em função da razão das intensidades de corrente aplicadas aos alvos (*representada no gráfico da figura 3.7*), verifica-se uma diminuição da taxa de deposição com o aumento da concentração de carbono no filme (devido ao aumento relativo da intensidade de corrente aplicada ao alvo de TiC). A concentração de silício também parece influenciar a espessura do filme, uma vez que os filmes que apresentam baixos valores de silício na sua constituição são menos espessos.





**Fig. 3.7:** Taxa de deposição em função da razão das intensidades de corrente aplicadas aos alvos

O aumento na taxa de deposição dos filmes ricos em silício poderá estar directamente relacionado com o facto destes filmes crescerem numa estrutura tipicamente amorfa, o mesmo já não se pode dizer para os filmes ricos em carbono que tendem a formar estruturas cristalinas do tipo fcc (*ver capítulo 4*) que por não serem bem definidas não apresentam taxas de deposição significativas.

Por outro lado ao aumentar a intensidade de corrente aplicada ao alvo de TiC está-se a aumentar o número de espécies dentro da câmara de deposição o que implica um maior número de colisões, fazendo com que as partículas ejectadas do alvo percam energia e não consigam alcançar o substrato – termalização.

## Referências

- [1] C. M. Louro, *Tese de Doutoramento em Ciência dos Materiais*, Universidade de Coimbra (2000).
- [2] N. M. Parreira, *Tese de Doutoramento em Engenharia dos Materiais*, Universidade de Coimbra (2008).
- [3] I. F. Cristian, *Tese de Doutoramento em Ciências*, University “Transilvania” of Brasov, Romania e Universidade do Minho, (2009).
- [4] <http://www.purdue.edu/REM/rs/sem.htm> (Jun 09)
- [5] C. Sá, “*Caracterização morfológica, microestrutura e microanalítica de materiais por: microscopia electrónica de varrimento – SEM e microanálise por raio X – EMPA: EDS/WDS*”, CEMUP, 2001.
- [6] Arunajatesan, S., Carim, A. – *Synthesis of Titanium Silicon Carbide*, J. Am. Ceramic.Soc., 78, 1995, p. 667-672.



# 4. Caracterização Estrutural e Morfológica dos filmes finos de Ti-Si-C

*As características físicas, mecânicas, tribológicas, eléctricas e ópticas dos filmes preparados, estão directamente relacionadas com a sua (micro)estrutura. Este capítulo propõe-se por isso a apresentar os conceitos fundamentais relativos às técnicas usadas e a analisar os resultados experimentais obtidos no que diz respeito à **estrutura** e à **morfologia** dos filmes.*

## 4.1 Caracterização estrutural

### 4.1.1 Difracção de raios-X (XRD)

A difracção de raios-X (XRD do inglês “X-ray diffraction”) representa hoje em dia uma das técnicas mais importante e mais usadas no campo da Física dos Materiais. O facto de ser uma técnica não-destrutiva, não necessitar de especial preparação das amostras a analisar e

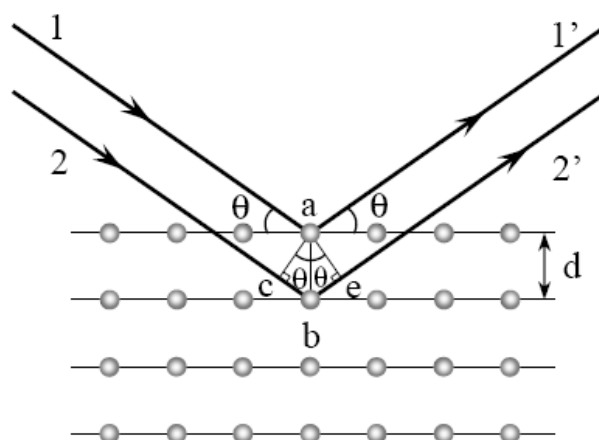
a possibilidade de permitir obter informações estruturais em várias direcções, contribuem de forma singular para a sua vasta utilização [1].

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico Alemão Roentgen (o primeiro cientista que recebeu de facto um prémio Nobel), sendo assim denominados pela natureza desconhecida que então lhes era característica. Esta radiação faz parte do espectro electromagnético, os seus comprimentos de onda situam-se entre 0,1 e 10 Å e é produzida sempre que electrões rápidos colidem com um alvo metálico.

O comprimento de onda desta radiação é da mesma ordem de grandeza da distância entre os planos atómicos de uma rede cristalina, pelo que quando um feixe de raios-X atravessa um cristal é produzido o fenómeno da difracção de raios-X. Este fenómeno faz dos raios-X uma ferramenta poderosa no estudo da estrutura cristalina de diversos materiais, em especial das suas características microestruturais, tais como: orientação preferencial, tamanho cristalino, deformações e estado de tensão residual, entre outras.

### Lei de Bragg

A ocorrência de um pico de difracção, após a interacção dos raios-X com uma amostra, resulta da interferência construtiva dos feixes reflectidos nos planos cristalinos. De forma a analisar com mais pormenor esta interferência, considere-se a *figura 4.1* onde são representadas as reflexões de dois raios em dois planos atómicos da mesma família.



**Fig. 4.1:** Condição para a difracção de Bragg numa família de planos com espaçamento  $d$ .

Os raios 1 e 2 são reflectidos pelos átomos **a** e **b** e, a diferença de caminhos para os raios **1a1'** e **2b2'** será:

$$cb + be = d\sin\theta + d\sin\theta \quad (4.1)$$

Os raios difractados **1'** e **2'** estarão completamente em fase (condição de interferência construtiva) se a diferença de caminhos for um múltiplo do comprimento de onda, ou:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.2)$$

onde:

*d* é a distância entre os planos cristalinos;

*n* é a ordem de reflexão e toma valores inteiros (1, 2, 3, ...)

$\theta$  é o ângulo entre a direcção do feixe reflectido e o plano cristalino;

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente.

Esta relação foi primeiramente formulada por W. L. Bragg e por isso é vulgarmente conhecida por **Lei de Bragg**.

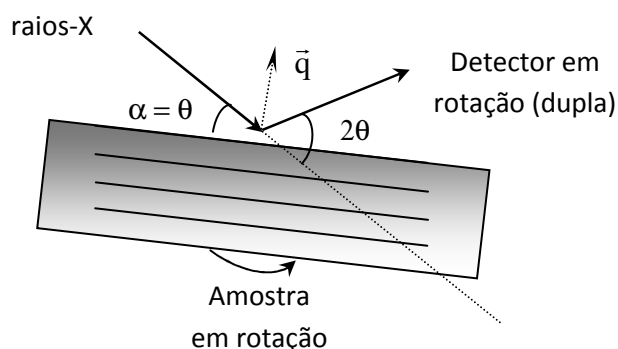
O estudo estrutural de um dado material pela técnica de difracção de raios-X, é feita a partir da análise do difractograma obtido, no qual estão representados um conjunto de picos (denominados picos de difracção) que por comparação com uma base de dados reconhecida (ICDD – do inglês “*International Centre for Diffraction Data*”) ou através de rotinas automáticas de programas de computador é possível identificar.

A difracção de raios-X pode ser efectuada por dois métodos experimentais diferentes, um deles é designado de *modo simétrico* ou  $\theta / 2\theta$  e o outro por *modo assimétrico*. A principal diferença entre eles é a forma como o detector está sincronizado relativamente ao ângulo do feixe incidente.

Tendo em conta que na análise estrutural dos filmes por difracção de raios-X (XRD) se usou como método experimental o modo simétrico, será feito de seguida uma pequena abordagem a este modo de operar.

**Modo simétrico ou  $\theta/2\theta$** 

No modo simétrico, vulgarmente designado por *geometria de Bragg-Brentano ou  $\theta/2\theta$* , o ângulo de incidência  $\alpha$  toma sucessivamente valores  $\theta$ , sendo o detector posicionado sincronizadamente, para cada um destes ângulos na direcção de difracção  $2\theta$  para registar a intensidade de difracção. A geometria inerente a este modo de difracção está esquematicamente, ilustrada na *figura 4.2*.



**Fig. 4.2:** Representação esquemática da geometria de difracção no modo simétrico.

O modo simétrico apresenta algumas limitações, pelo facto do vector de difracção  $\vec{q}$  (normal aos planos de difracção) ser normal à superfície da amostra. Por esta razão, apenas os planos cristalográficos paralelos à superfície estarão em posição de Bragg (condição para que ocorra a difracção). Assim, a informação obtida diz respeito apenas a um grupo de cristais presentes na amostra, caracterizados por terem um determinada família de planos cristalinos (p.e. {111}, {200}, etc.) paralelos à referida superfície da amostra revestida (o que poderá ser mais ou menos representativo da amostra em análise).

Uma análise precisa dos picos de difracção pode fornecer informação muito valiosa sobre as características estruturais dos materiais sólidos que estão a ser analisados, em particular o tamanho das cristalites (relacionadas com a largura dos picos difractados) e o parâmetro de rede que está associado à posição dos picos de difracção.

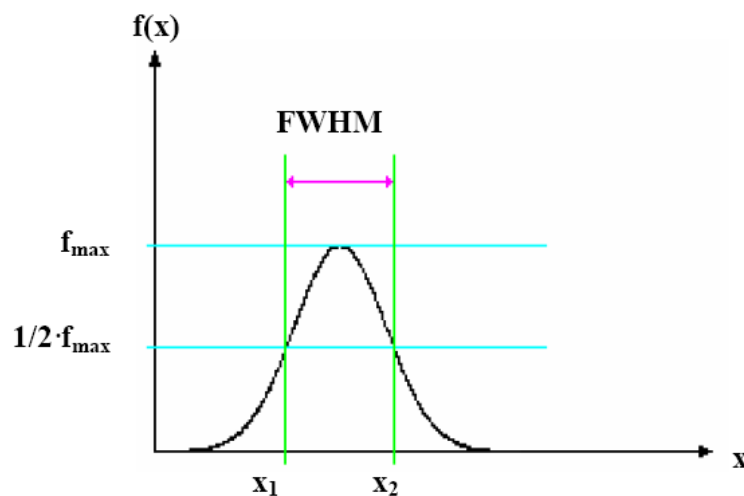
O alargamento dos picos de difracção é o resultado de i) defeitos ópticos do instrumento usado na obtenção dos espectros de difracção; ii) dispersão do comprimento de onda e iii) defeitos estruturais da amostra em análise. Fruto da constante evolução tecnológica, os dois primeiros factores tendem a minimizar-se, sendo que o terceiro é

encarado como o principal responsável pelo alargamento desses picos. Assim, as variações que são detectadas na largura dos picos de difracção devem estar relacionadas com as características estruturais das amostras, isto é, tamanho do grão e o grau de cristalinidade.

A estrutura e a distribuição de fases dos filmes de Ti-Si-C foi assim determinada pela técnica de difracção de raios-X (XRD), utilizando um difractómetro convencional Philips PW 1710 em geometria Bragg-Brentano ou  $\theta/2\theta$ . Para se obter os difractogramas usou-se a radiação  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda_{Cu_{K\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_{Cu_{K\alpha 2}} = 1,54439 \text{ \AA}$ , com  $K\alpha 2/K\alpha 1 = 0.5$ ).

Para além da determinação das fases cristalinas presentes (através da utilização da base de dados ICDD), foram ainda tratados os padrões de difracção (picos) através da sua simulação recorrendo a uma função – Voigt. O principal objectivo desta simulação foi determinar as características estruturais dos filmes, tais como, a determinação mais exacta da posição do pico de difracção em análise ( $2\theta$ ), e a sua correspondente largura a meia altura (FWHM do inglês “*full width at half maximum*”); esta análise permitiu ter uma noção mais clara do tipo (tamanho) de grãos que se desenvolveram nos filmes preparados sendo fundamental para a determinação da natureza dos próprios filmes: nano - ou microcristalinos, por exemplo.

A largura do pico de difracção a meia altura obtém-se por ajuste dos picos de difracção com a já referida função Voigt e é dada pela distância entre os pontos de inflexão da curva em que a função atinge metade do valor máximo (*figura 4.3*).



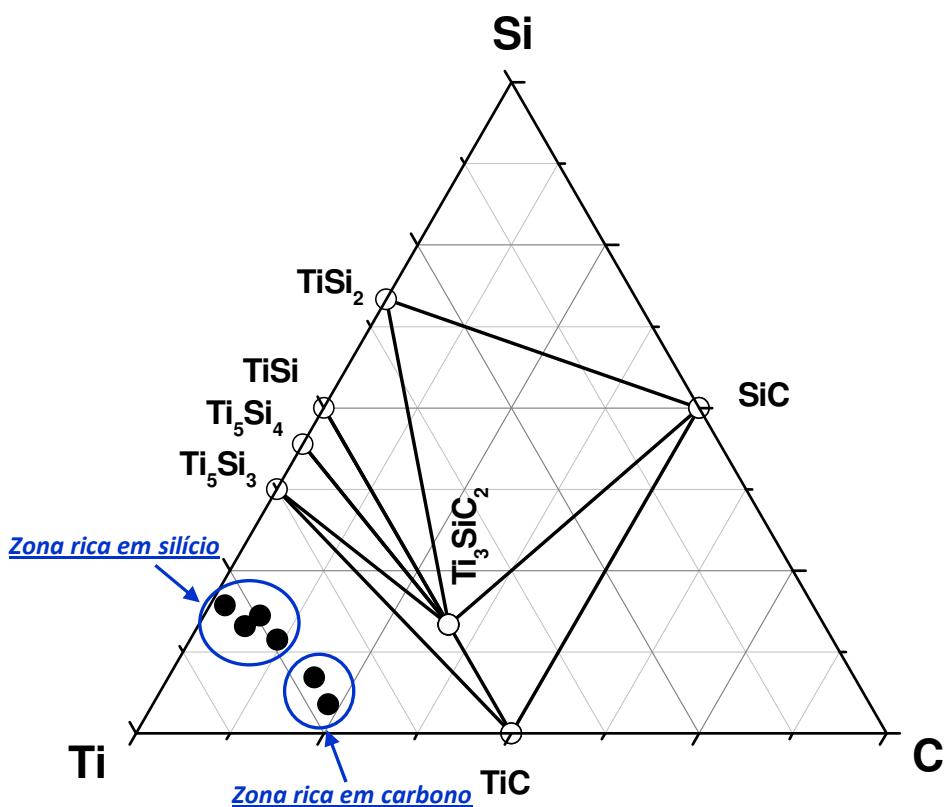
**Fig. 4.3:** largura do pico de difracção a meia altura no caso de uma função Voigt



### 4.1.2 Caracterização estrutural das amostras - Resultados experimentais

Dada a importância da composição química dos filmes sintetizados, a partir deste ponto, as amostras passarão a ser designadas pela sua fórmula química ponderada que revela a percentagem relativa de silício, carbono e titânio na sua constituição.

De forma a facilitar a análise das características estruturais e relacionar a distribuição de fases dos filmes depositados com as outras possíveis fases, representou-se o diagrama de fases ternário ilustrado na *figura 4.4*.



**Fig. 4.4:** Posição das amostras no diagrama de fases ternário Ti-Si-C (determinada a 1200 °C)[2]

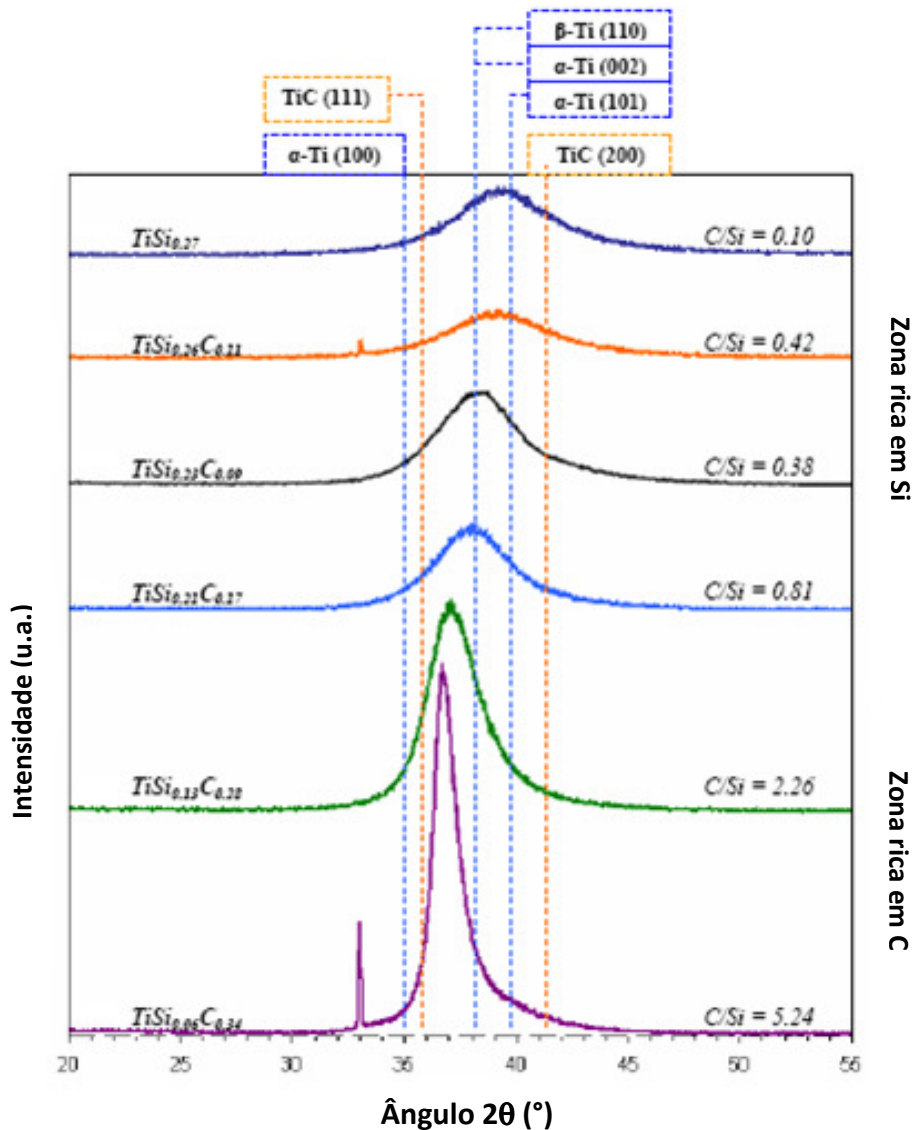
Através da observação atenta da figura, é fácil verificar que a região que corresponde às amostras como depositadas está delimitada pelas regiões correspondentes aos compostos

$\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti, TiC e  $Ti_5Si_3$ . Embora o número de amostras seja algo reduzido e ocupem uma região muito pequena do diagrama de fases, podemos dividi-las em duas zonas:

- i) uma zona em que as amostras são ricas em carbono (onde se registam valores percentuais da composição deste elemento a variar entre os 19,4 % at. e 23,4 % at.) o que atendendo à sua percentagem relativamente elevada face ao silício faz com que estas amostras ocupam uma zona designada de *zona rica em carbono* e;
- ii) uma segunda zona, agora mais rica em silício, onde a composição percentual deste elemento que varia entre 14,4 % at. e 19,7 % é significativamente superior à percentagem de carbono das amostras e que será designada de *zona rica em silício*.

Esta divisão em duas zonas de composição está também particularmente patente na *figura 4.5*, que representa os difractogramas de raios – X obtidos para as diferentes amostras. Nesta figura, para além de se ter em conta a localização das amostras no diagrama de fases ternário encontram-se ainda representados os dados referentes às fases já mencionadas:  $\alpha$ -Ti (ICDD card nr. 44 -1294),  $\beta$ -Ti (ICDD card nr. 44-1288), TiC (ICDD card nr. 73 -0472) e  $Ti_5Si_3$  (ICDD card nr. 78 -1429).

Apesar da composição química das amostras ocupar uma região relativamente clara e definida no diagrama de fases ternário, a identificação de fases cristalinas não é tarefa fácil; uma vez que apenas é possível identificar claramente um pico de difracção na região analisada ( $2\theta$  entre 10 e 80°, de notar que a figura só mostra a região com interesse para este estudo, entre 20 e 50° - não se observam mais padrões de difracção relativos aos filmes na restante região). Para além disso, este pico de difracção localiza-se numa posição angular que não é coerente com nenhuma das fases até agora mencionadas, sugerindo a existência de filmes que desenvolveram fases meta-estáveis ou uma mistura de diferentes fases.



**Fig. 4.5:** Diffractograma de raios-X para os filmes de Ti-Si-C

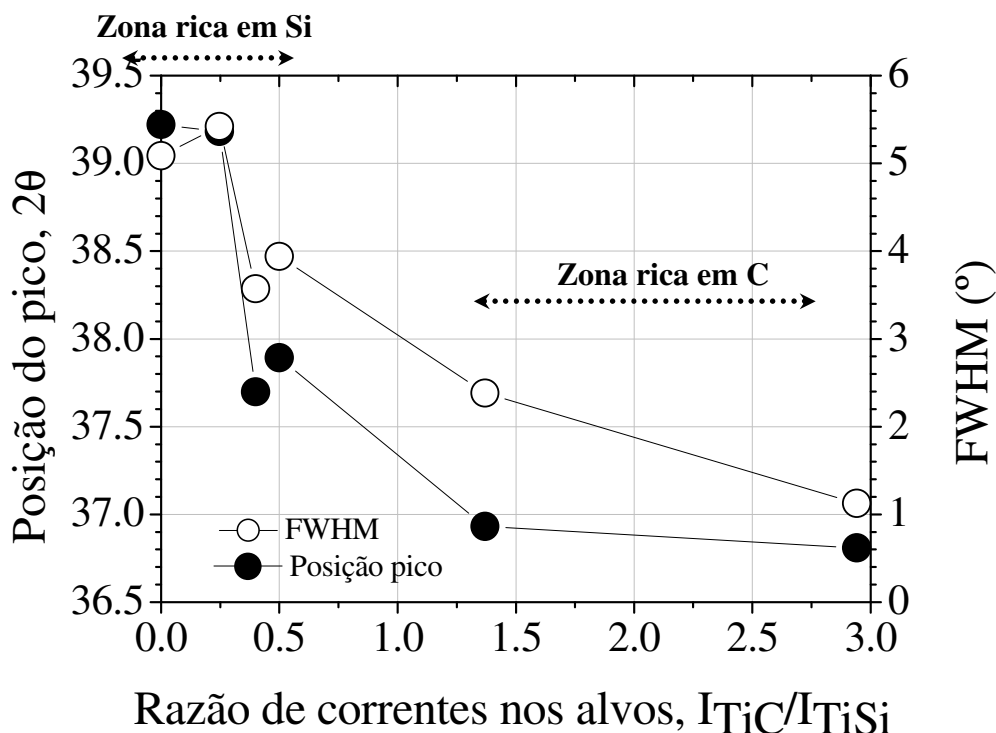
Através de uma análise mais atenta dos difractogramas representados na *figura 4.5* e, tendo em conta a composição química e a posição dos picos de difracção, pode dizer-se que os filmes que contêm maior percentagem de carbono na sua constituição (Zona rica em carbono – e em particular  $\text{TiSi}_{0.06}\text{C}_{0.34}$ ), exibem possivelmente uma estrutura subestequiométrica do tipo fcc (estrutura cúbica de faces centradas), muito semelhante á revelada pelo TiC, e com orientação cristalográfica preferencial (111). Este resultado não é de todo inesperado quando se tem em consideração investigações publicadas recentemente como é o caso do sistema de Ti-C em revestimentos sub-estequiométricos [3] e o caso dos

filmes preparados com uma razão C/Ti > 0,18 que exibem uma estrutura TiC do tipo fcc [4]. Para além disso, também é muito comum que em processos de deposição física na fase de vapor (PVD) de compostos sintetizados a baixas temperaturas e/ou baixas polarizações do substrato se formem estruturas do tipo fcc, com orientação cristalográfica (111). Da comparação destes resultados com o diagrama de fases ternário (*figura 4.4*), pode-se concluir que a amostra  $\text{TiSi}_{0,06}\text{C}_{0,34}$  (localizada entre as fases de Ti e TiC, cuja razão C/Ti é de 0,34) para além da estrutura do tipo fcc (TiC), deverá conter ainda na sua estrutura uma fase de titânio. A existência desta fase de titânio pode ser comprovada por simulação dos picos de difracção, sugerindo um segundo pico localizado a  $2\theta \approx 38,5^\circ$  que pode ser de  $\alpha$ -Ti, com orientação cristalográfica (002), uma vez que esta é a orientação típica do Ti em revestimentos produzidos por pulverização catódica [5], ou então uma fase de  $\beta$ -Ti com orientação cristalográfica (110), porque a pulverização catódica também é conhecida por produzir estruturas metaestáveis de  $\beta$ -Ti, à temperatura ambiente, especialmente na presença de pequenas quantidades de elementos intersticiais, tais como o C, N, B ou Si [6].

A coexistência dos picos de difracção sobrepostos de TiC e Ti oferece a possibilidade da existência de uma estrutura nanocristalina, com propriedades especiais que resultam da combinação das propriedades do TiC e do Ti, o que de algum modo corresponderá desde já a um dos objectivos fulcrais desta tese: a preparação de materiais com mistura de características metálicas e cerâmicas (muito embora este não seja claramente o caso do TiC).

O filme fino de  $\text{TiSi}_{0,13}\text{C}_{0,28}$  revela basicamente a mesma estrutura que o filme anterior, contudo, e por observação do difractograma ilustrado na *figura 4.5*, verifica-se um alargamento do pico de difracção, o que sugere uma tendência para a amorfização do filme. A principal diferença entre este filme e o primeiro analisado é a quantidade de silício presente na sua composição química que aumenta de 4,5 para 8,6 % at. (*ver tabela 3.1*). Assim para uma abordagem igual à realizada no caso anterior, poderá admitir-se que a estrutura do  $\text{TiSi}_{0,13}\text{C}_{0,28}$  também terá resultado da mistura de uma fase sub-estequiométrica de  $\text{TiC}_x$  com uma fase rica em titânio. Contudo, devido à concentração relativamente alta de silício na composição deste filme, existe a possibilidade de alguns átomos de silício ocuparem algumas lacunas da estrutura sub-estequiométrica do  $\text{TiC}_x$ , que aliado ao facto do

átomo de Si ser maior que o átomo de carbono ( $r_{Si} = 110 \text{ pm}$  e  $r_C = 67 \text{ pm}$ ) [7], pode provocar deformações significativas na rede cristalina, induzindo a uma estrutura amorfa, como na realidade se observou. Este comportamento pode ainda ser observado através do gráfico representado na *figura 4.6*, que correlaciona a posição e a largura a meia altura do pico de difracção com a razão das intensidades de correntes aplicadas aos alvos.



**Fig. 4.6:** Posição e largura dos picos de difracção a meia altura das amostras em função da razão das intensidades de corrente aplicadas aos alvos

Em termos de posição dos picos de difracção, os filmes analisados ( $TiSi_{0.06}C_{0.34}$  e  $TiSi_{0.13}C_{0.28}$ ) exibiram sensivelmente o mesmo valor  $2\theta = 37^\circ$ , embora se tivesse registado um valor maior de largura do pico de difracção a meia altura para o filme com maior percentagem de silício ( $TiSi_{0.13}C_{0.28}$ ). Este comportamento do silício é aliás evidenciado pelos estudos mais recentes de Eklund et al. [8].

A análise do gráfico representado na *figura 4.6*, permite ainda verificar que o aumento da concentração de silício, que se traduz na redução do valor numérico da razão das intensidades de corrente aplicadas aos alvos, especialmente na zona rica em silício ( $I_{TiC}/I_{TiSi} <$

0.5), conduz a um aumento do valor da largura do pico de difracção a meia altura (superior a  $4^\circ$ ) e conseqüentemente a uma crescente tendência de amorfização dos filmes. Este facto é comprovado pelo cálculo do tamanho dos grãos por aplicação da eq de *Scherrer* [9], que correlaciona a largura a meia altura de um determinado pico de difracção com o tamanho médio do grão cristalino. No caso dos filmes finos depositados na zona rica em silício, os grãos cristalinos são muito pequenos (com tamanhos possivelmente inferiores a 2 – 3 nm). Dae-Suk Han et al. encontraram comportamentos semelhantes para o sistema Ti-Si-C, em filmes depositados pelo método de deposição química na fase de vapor, observando um crescente alargamento dos picos de difracção que explicaram pela redução de tamanho dos grãos cristalinos de TiC pela adição de Si [10].

No que diz respeito ao arranjo estrutural, os resultados de XRD revelam que os revestimentos depositados na zona rica em silício podem ser considerados como sendo basicamente revestimentos de Ti-Si dopados com carbono. Aihara et al. [11] observaram a mesma tendência para a amorfização dos revestimentos com o aumento da concentração de silício, especialmente quando esta é superior a 12 % at.

Por fim, a análise de XRD embora não sendo obviamente conclusiva (só detecta inequivocamente os constituintes cristalinos – aqueles que dão origem aos padrões de difracção – picos), não invalida o facto de poderem ainda existir fases amorfas de C ou Si(C), que no caso de estarem presentes poderão estar nas fronteiras dos grãos cristalinos detectados. Esta possibilidade foi, aliás, já avançada por vários autores que trabalham com estes sistemas. M. Rester et al. mostraram a existência de uma estrutura nanocristalina que consiste em grãos de nc-TiC<sub>x</sub> embebidos numa matriz de a-SiC<sub>x</sub>, que com o aumento da temperatura de preparação dos filmes resultou num aumento da intensidade dos picos de TiC<sub>x</sub> e em simultâneo num decréscimo da largura do pico de difracção [12]. Além disso, W. Gulbiński et al., por exemplo, afirmam que para temperaturas elevadas (750 °C), se desenvolve uma fase cristalina do tipo Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(C), embora também possa ser esperado uma fase de SiC/TiC<sub>x</sub> [13]. De qualquer maneira, para altas temperaturas, o carboneto de silício estaria sempre numa fase amorfa.

## 4.2 Caracterização Morfológica

A morfologia dos filmes produzidos (como aliás já foi referido no *capítulo 2* deste estudo) está directamente relacionada com as propriedades físicas das espécies depositadas e o processo de crescimento do filme.

Na literatura existem vários modelos teóricos que procuram relacionar a microestrutura dos revestimentos obtidos pelo processo de pulverização catódica com os parâmetros de deposição, contudo o mais conhecido e que parece revelar maior aceitação é o Modelo de Thornton [14]. Neste modelo estuda-se a evolução da microestrutura dos revestimentos em função de dois parâmetros: um deles é o quociente entre a temperatura durante o processo de deposição,  $T_d$ , e a temperatura de fusão do material a depositar,  $T_f$ , e o outro é a pressão do gás de trabalho que condiciona a energia com que as espécies atingem o substrato e o rendimento do processo de pulverização.

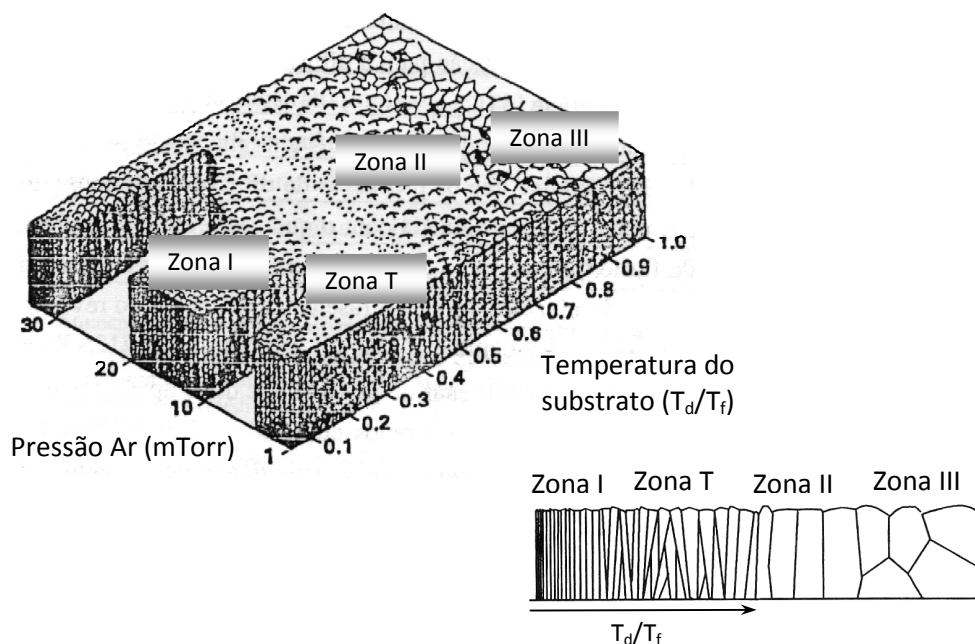
Para parâmetros de deposição que envolvam temperaturas do substrato relativamente baixas (inferiores a 200 °C, tal como acontece para os filmes finos produzidos no âmbito desta tese), a mobilidade das espécies que atingem o filme em crescimento é muito reduzida e a sua acomodação será efectuada em regiões muito próximas do ponto de embate, o que implica a formação de estruturas em forma de colunas [1].

Com o aumento da temperatura, as espécies que atingem o filme em crescimento adquirem maior mobilidade, originando estruturas mais densas, sendo a estrutura colunar mais difícil de observar.

No modelo de Thornton existem quatro zonas, as quais correspondem a quatro diferentes tipos de microestruturas, a zona I, a zona T, a zona II e a zona III (*figura 4.7*). A zona I caracteriza-se por apresentar revestimentos com uma estrutura do tipo colunar aberta, promovida por superfícies de substratos rugosas, por orientações oblíquas do substrato relativamente ao fluxo de átomos pulverizados e por pressões relativamente elevadas de gás de trabalho. As características ópticas, mecânicas e eléctricas deste tipo de revestimento apresentam uma diminuição no seu desempenho relativamente aos materiais volumétricos.

A zona de transição T também apresenta uma estrutura tipo colunar mas de maiores densidades e está associada a baixas pressões de pulverização que permitem maiores mobilidades atômicas e conseqüentemente contribuem para o incremento da densidade dos filmes finos. Os revestimentos que apresentam estruturas tipo zona T apresentam características ópticas, mecânicas e eléctricas próximas das do material volumétrico.

As zonas II e III caracterizam-se por apresentar colunas com grãos cristalinos de grande dimensão, ou processos de recristalização. A zona II é geralmente encontrada para valores do quociente  $T_d/T_f$  superiores a 0,3 e inferiores a 0,5, associada a uma difusão dos átomos depositados nas superfícies em crescimento, onde os revestimentos apresentam estrutura predominantemente colunar. A zona III ocorre a altas temperaturas (com  $T_d/T_f > 0,5$ ), quando a difusão é o mecanismo principal de crescimento dos filmes.



**Fig. 4.7:** Diagrama de Thornton representativo da influência da temperatura do substrato e pressão do gás de trabalho na microestrutura dos revestimentos preparados por técnicas PVD.  $T_d$  representa a temperatura de deposição e  $T_f$  a temperatura de fusão do material que constitui o revestimento.

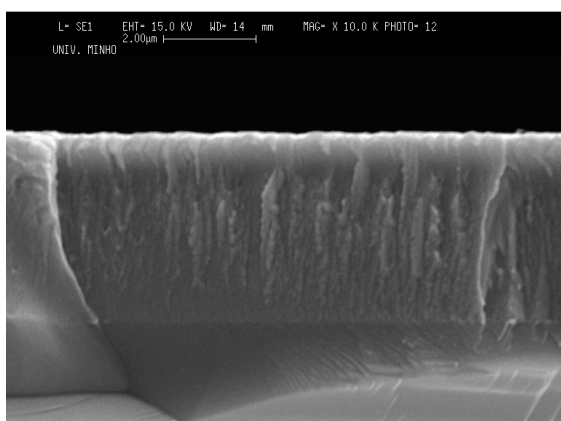
Para além dos dois parâmetros considerados por este modelo, deve ter-se em atenção um terceiro factor que influenciará significativamente as propriedades dos materiais produzidos - a polarização do substrato que influi particularmente a microestrutura desenvolvida assim como o estado de tensão residual nos filmes [15]. De facto, os resultados



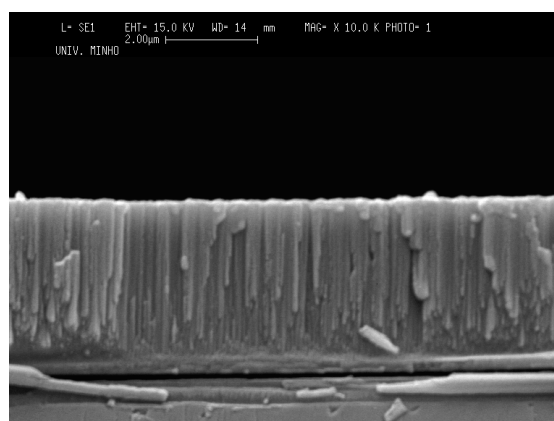
de estudos efectuados, para as mesmas condições de deposição, apontam para um aumento da densidade dos revestimentos com o aumento da polarização aplicada ao substrato [16].

### 4.2.1 Caracterização Morfológica das amostras - Resultados Experimentais

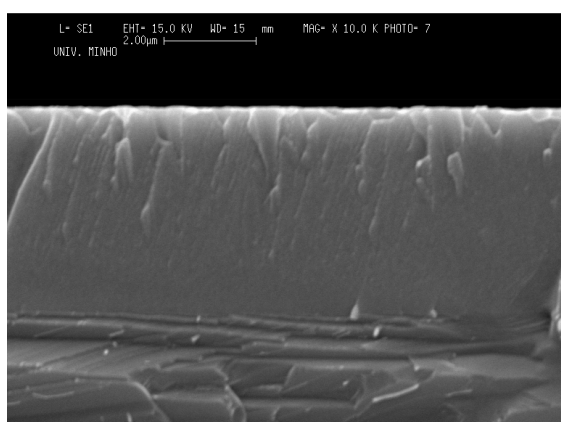
A caracterização morfológica dos filmes finos de Ti-Si-C sintetizados, fez-se por análise da secção transversal das imagens obtidas através da microscopia electrónica de varrimento (SEM) e mostra que os revestimentos evidenciam um crescimento colunar (*figura 4.8*), o que já era expectável tendo em conta as baixas temperaturas de deposição.



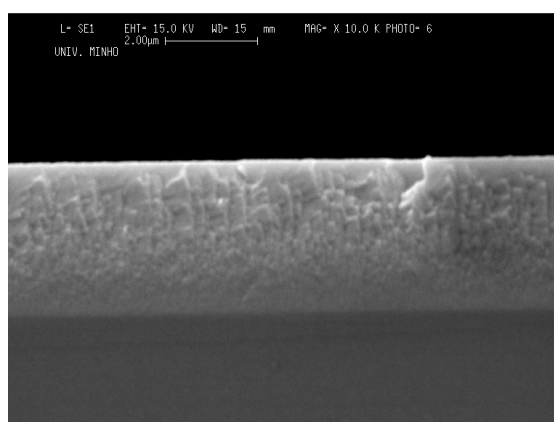
TiSi<sub>0.27</sub>



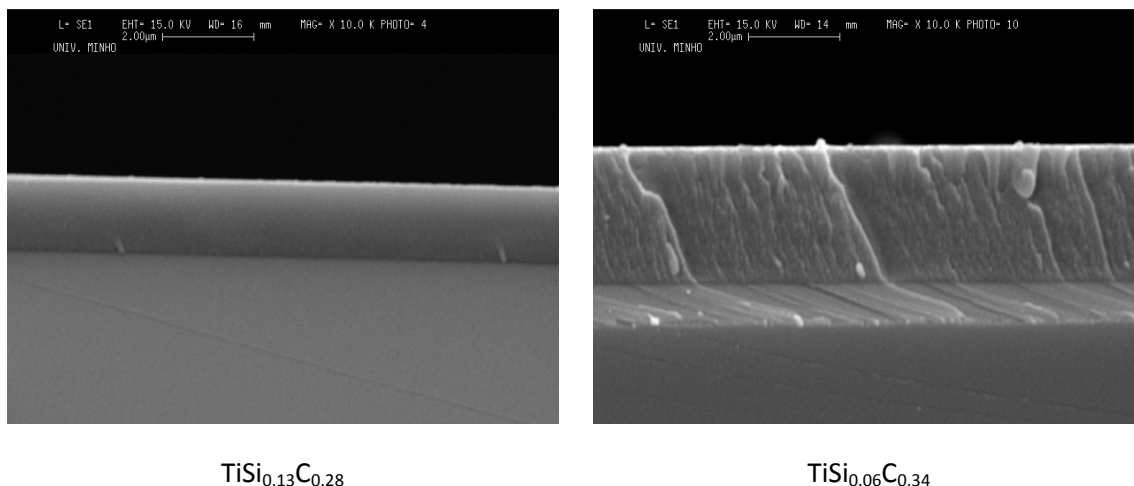
TiSi<sub>0.26</sub>C<sub>0.11</sub>



TiSi<sub>0.23</sub>C<sub>0.09</sub>



TiSi<sub>0.21</sub>C<sub>0.17</sub>



**Fig. 4.8:** *Imagens de secção transversal, obtidas através da microscopia electrónica de varrimento (SEM) nas amostras em estudo*

O crescimento colunar denso dos filmes finos depositados é especialmente evidente na zona rica em silício ( $\text{TiSi}_{0.27}$  e  $\text{TiSi}_{0.26}\text{C}_{0.11}$ ). Para as amostras depositadas na zona rica em carbono não se verifica um tipo de crescimento tão bem definido ( $\text{TiSi}_{0.21}\text{C}_{0.17}$  e  $\text{TiSi}_{0.13}\text{C}_{0.28}$ ), o que poderá indiciar que o tipo de estrutura cristalina que se forma estará de algum modo relacionado com a morfologia (ou vice-versa). Contudo, e para além da composição particular presente nas duas zonas, assim como as diferentes características estruturais nessas mesmas zonas, há um outro factor que merece a pena ser realçado e que diz respeito ao facto de a estrutura colunar ser mais evidente nas amostras da zona rica em Si, o que corresponde também à zona onde as taxas de deposição são mais elevadas. Este comportamento sugere uma ligação entre a estrutura morfológica e a taxa de deposição, sendo que as taxas de deposição mais altas podem estar ligadas a maiores mobilidades das espécies que atingem o filme em crescimento, e deste modo a uma maior facilidade na criação da microestrutura – tipo colunar.

Em jeito de conclusão, será importante referir a grande concordância que parece existir entre os diferentes resultados, sendo que estes demonstram que as duas diferentes zonas já identificadas, conduzem a dois grupos de resultados: uma estrutura do tipo colunar densa para as amostras depositadas na zona rica em silício e outra – rica em carbono relativamente mais densa.

## Referências

- [1] F. Vaz, *Tese de Doutorado em Ciências*, Universidade do Minho 2002.
- [2] Arunajatesan, S., Carim, A. – *Synthesis of Titanium Silicon Carbide*, J. Am. Ceramic.Soc., 78, 1995, p. 667-672.
- [3] A. C. Fernandes, P. Carvalho, F. Vaz, S. Lanceros-Méndez, A.V. Machado, N.M.G. Parreira, J. F. Pierson, N. Martin, *Thin Solid Films* 515 (2006) 866.
- [4] E. Kusano, A. Satoh. M. Kitagawa. H. Canto, A. Kinbara, *Thin Solid Films* 343-344 (1999) 254.
- [5] F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, J. A. Mendes, F.Ribeiro, I. Moutinho, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, E. Alves, K. Pischow and J. de Rijk, *Surf.Coat. Technol.* 191 (2005) 317.
- [6] J. Musil, A. J. Bell, J. Vlček, T. Hurkmans, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (4) (1996) 2247.
- [7] D.R. Lide, ed. *Handbook of Chemistry and Physics*. 85th Edition ed. 2004, CRC Press: Florida.
- [8] P. Eklund, J. Emmerlich, H. Högberg, O. Wilhelmsson, P. Isberg, J. Birch, P.O.A Persson, U. Jansson, L. Hultman, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005) 2486.
- [9] P. Scherrer, *Gott Nachr.* 2 (1918) 98.
- [10] Dae-Suk Han, Pung Keun Song, Kyung-Mox Cho, Yong Ho Park and Kwang Ho Kim; *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 446.
- [11] T. Aihara, E. Akiyama, K. Aoki, M.S. El-Eskandarany, H. Habazaki, K. Hashimoto, A. Kawashima, M. Naka, Y. Ogino, K. Shimiyama, K. Suzuki, and T. Yamasaki, *Formation of Ti-Based Amorphous Alloys by Sputtering and Their Physical Properties*, in *Amorphous and Nanocrystalline Materials: Preparation, Properties and Applications*, A. Inoue and K. Hashimoto, Editors. 2000, Springer: Tokyo. p. 109.
- [12] M. Rester, J. Neidhardt, P. Eklund, J. Emmerlich, H. Ljungcrantz, L. Hultman and C. Mitterer, *Mat. Sci. Eng A* 429 (2006) 90.
- [13] Witold Gulbiński, Adam Gilewicz, Tomasz Suszko, Bogdan Warcholiński and Zbigniew Kukliński, *Surf. Coat. Technol.* 180-181 (2004) 341.
- [14] J. A. Thornton, *American Revue Materials Science*, 7 (1977) 239.
- [15] C. A. Davis, *Thin Solid Films*, 226 (1993) 30.

**[16]** G. Bertrand, H. Mahdjoub, C. Meunier, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2000) 199.



## 5. Propriedades Funcionais

*Tendo em conta as suas características e as aplicações a que se destinam, serão abordados neste capítulo as propriedades funcionais dos filmes finos produzidos e que se traduzem nas suas propriedades mecânicas e tribológicas.*

### 5.1 Propriedades Mecânicas dos filmes

As propriedades superficiais de diferentes tipos de ferramentas e peças mecânicas pode ser melhorada através da deposição de filmes finos duros. No entanto só se conseguirá tirar o máximo proveito das peças revestidas se forem optimizadas as propriedades mecânicas dos filmes depositados, tais como a tensão residual, a dureza, o módulo de Young e a aderência [1].

Para além de toda a importância que as propriedades mecânicas ocupam nas características globais de um filme fino e tendo em conta o sistema ternário (Ti-Si-C) em estudo, será certamente relevante estudar de que forma a adição de silício no sistema binário (Ti-C) influenciará o comportamento mecânico dos filmes sintetizados.

### 5.1.1 Tensões Residuais

As tensões residuais ocorrem em todos os filmes finos e são inerentes ao próprio processo de crescimento e/ou à ocorrência de alterações estruturais e/ou químicas durante o mesmo [2]. A sua determinação é cada vez mais uma questão tecnológica importante sob o ponto de vista do desempenho dos revestimentos [3], uma vez que a forma como se desenvolvem e a sua magnitude influenciam claramente as propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes [4, 5].

Os estados de tensão residual criados nos filmes finos durante o seu crescimento dependem directamente do processo de deposição e de alguns parâmetros que lhe estão associados tais como: taxas de deposição, polarização e temperatura no substrato [2].

A tensão residual ( $\sigma_r$ ) envolve duas componentes, uma térmica ( $\sigma_t$ ), devido à diferença natural nos coeficientes de expansão térmica do revestimento e do material que constitui o substrato e a outra intrínseca ( $\sigma_i$ ) que resulta da acumulação de vários defeitos químicos e microestruturais introduzidos durante o processo de crescimento do filme.

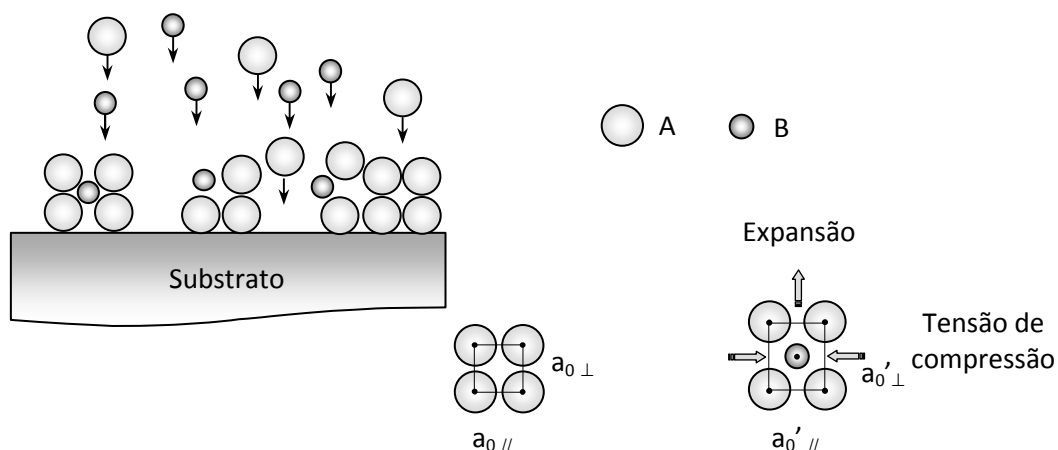
$$\sigma_r = \sigma_t + \sigma_i \quad (5.1)$$

Para as tensões intrínsecas contribuem várias condições e processos, nomeadamente: o bombardeamento energético por espécies presentes no sistema; a incorporação de impurezas no revestimento que se pretende produzir; o crescimento anisotrópico; as diferenças nas distâncias interplanares das redes cristalinas do substrato e/ou filme; as alterações no espaço inter-atómico com o tamanho do cristal; os processos de recristalização; os arranjos especiais de deslocamentos e vazios entre colunas microscópicas e as transformações de fase [2].

As tensões intrínsecas podem manifestar-se tanto na forma de tensões de compressão (negativas) como de tracção (positivas), dependendo do processo de deposição utilizado e são vistas com um grande interesse do ponto de vista tecnológico, uma vez que irão influenciar o futuro comportamento do sistema [6]. Tensões de tracção em excesso podem originar fracturas no filme e/ou substrato, já elevados valores de tensões de compressão podem conduzir a fenómenos de perda de aderência [7]. Embora em menor escala, as

tensões podem afectar as propriedades dos revestimentos produzidos, nomeadamente ao nível das suas propriedades mecânicas, ópticas, eléctricas e magnéticas.

Como os filmes de Ti-Si-C em estudo neste trabalho, foram produzidos com bombardeamento energético de iões (polarização negativa dos substratos - *bias*), as tensões residuais a que ficarão sujeitos serão expectavelmente do tipo compressivo. O desenvolvimento deste tipo de tensões deve-se ao bombardeamento energético, das partículas pulverizadas, mas sobretudo ao bombardeamento iónico resultante da polarização negativa no substrato (do inglês “shot peening model”) [8]. As tensões do tipo compressivo desenvolvem-se quando as espécies energéticas provenientes do plasma (átomos ou iões resultantes da pulverização e/ou do bombardeamento iónico) bombardeiam o filme em crescimento e forçam a sua incorporação em espaços do filme menores que o seu volume atómico habitual o que conduz a uma expansão do revestimento [9]. Esta expansão só é possível na direcção normal à superfície do substrato (com aumento do parâmetro de rede nessa direcção) uma vez que no plano da superfície do substrato se geram tensões macroscópicas de compressão que impedem a expansão do filme [10], (figura 5.1).



**Fig. 5.1:** Representação esquemática do processo de crescimento de um filme fino e formação de defeitos estruturais de onde derivam as tensões de compressão. Neste esquema as espécies designadas por A representam os átomos do material pulverizado. A espécie B pode ser atribuída a átomos ou iões do gás de trabalho. A incorporação de outras espécies (para além de A) na rede cristalina implica a deformação anisotrópica e conseqüente geração de tensões de compressão na direcção paralela à superfície do substrato [6].



### 5.1.1.1 Medição das tensões residuais

As técnicas mais utilizadas no estudo das tensões residuais dos revestimentos podem ser de dois tipos:

- Técnicas baseadas na curvatura ou deflexão do substrato;
- Técnicas baseadas na medida directa das deformações elásticas no filme fazendo uso da difracção de raios-X.

A primeira é de simples utilização e aplicação; a segunda, vulgarmente conhecida por método do  $\sin^2\Psi$ , para além de permitir usar amostras de grande dimensão, oferece a possibilidade de obter uma gama mais alargada de informações nomeadamente da distribuição da deformação ao longo da espessura da amostra. As duas técnicas distinguem-se ainda pela natureza das informações que fornecem; no método de curvatura faz-se uma média das tensões de toda a amostra, enquanto que no método de  $\sin^2\Psi$  se faz uma média das tensões para uma dada família de planos atómicos, que em alguns casos poderá estar longe de ser representativa de toda a amostra como é o caso das amostras muito texturadas; qualquer um destes factores deve ser tido em conta na análise dos resultados, independentemente da técnica escolhida.

Para avaliar a tensão residual das amostras depositadas neste estudo, usou-se a técnica da deflexão do substrato.

#### 5.1.1.1.1 Técnica da deflexão do substrato

Nesta técnica, as tensões residuais dos revestimentos obtêm-se por medição da curvatura ou deflexão do substrato antes e após a deposição dos filmes finos.

A medida da curvatura pode realizar-se através de técnicas laser ou métodos mecânicos sendo efectuada uma média das tensões que será representativa de toda a amostra, esta é por isso, uma técnica macroscópica e global. O valor da tensão residual é determinado a partir da *equação de Stoney* [11]:

$$\sigma_f = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{t_s^2}{6t_f} \left( \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \quad (5.2)$$

onde:

$E_s$ , representa o módulo de Young e  $E_s/(1-\nu_s)$  o módulo biaxial do substrato;

$\nu_s$  representa o coeficiente de Poisson;

$t_s$  e  $t_f$  representam, respectivamente, a espessuras do substrato e do filme;

$r_a$  e  $r_b$  representam, respectivamente, os raios de curvatura do substrato após e antes da deposição;

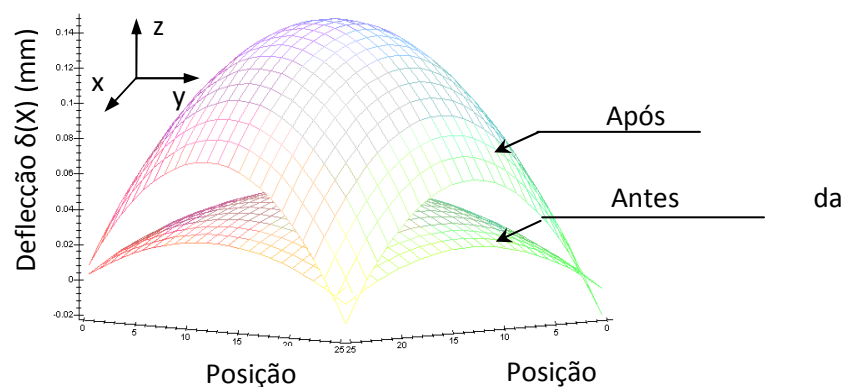
Para se obter os valores de  $r_a$  e  $r_b$  recorre-se vulgarmente à técnica desenvolvida por P. M. Ramsey et al. [12], onde é simulada a curvatura do substrato antes e após deposição com um polinómio de segundo grau:

$$f(x) = a + bx + cx^2 \quad (5.3)$$

$f(x)$  representa a deflecção (coordenada  $z$ ) em função de  $x$  (coordenada na direcção considerada – denominada por  $x$  e  $y$  para as duas direcções perpendiculares no plano) e  $a$ ,  $b$  e  $c$  constantes. O raio de curvatura obtém-se a partir da equação 5.3 por:

$$r = -\frac{1}{2C} \quad (5.4)$$

O raio de curvatura antes e após a deposição é determinado pela média das duas medidas em direcções perpendiculares ( $x$  e  $y$ ), figura 5.2.



**Fig. 5.2.** Curvaturas típicas do substrato antes e após deposição do revestimento.

Os raios de curvatura do substrato, antes e após a deposição do filme, foram obtidos através de uma técnica laser, as medições efectuadas tiveram lugar no Departamento de Física da Universidade do Minho no campus de Azurém, e foram obtidas por varrimento com um feixe de laser (“*laser displacement metter*”) de marca Keyence LC-2100 (figura 5.3), sobre a superfície do substrato. Para a determinação das medidas foram usados discos de aço rápido com 30 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura.



**Fig. 5.3.** Equipamento usado na determinação dos raios de curvatura do substrato antes e após a deposição do filme.

As deflexões parabólicas foram determinadas em quatro direcções ortogonais, em sentidos coplanares, paralelos à superfície do substrato (escolhendo-se o lado oposto aquele onde foi realizada a deposição), de forma a se obterem resultados tão fidedignos quanto o possível.

Os valores das coordenadas nas duas direcções perpendiculares foram representados sob a forma geométrica e representam a deflexão do substrato.

### 5.1.2 Dureza

A dureza pode ser definida como a resistência que um determinado material oferece à tentativa permanente de penetração por parte de um outro material [13] e em termos específicos está relacionada com as suas propriedades elásticas e plásticas que dependem de um certo número de variáveis, como por exemplo, o módulo de elasticidade e a sua tenacidade. A dureza é um indicador importante da tendência contra a deformação de um dado material e da sua resistência ao desgaste. Nos últimos vinte anos a investigação tem vindo a direccionar-se para as propriedades mecânicas de pequenos volumes como é o caso dos filmes finos [14-17] devido à sua influência no comportamento em serviço dos materiais revestidos.

Para que um material possa ser considerado “duro” é necessário que satisfaça simultaneamente três condições:

- o material deve tolerar a diminuição do volume criado por uma pressão aplicada;
- o material não deve deformar numa direcção diferente da carga aplicada, o que significa que deve ter um alto módulo de cisalhamento (G);
- o material não se deve deformar plasticamente e, conseqüentemente, a criação de movimento às deslocações deve ser tão pequena quanto possível.

No caso dos filmes finos nanocristalinos, os principais mecanismos responsáveis pela dureza são o deslocamento denominado de deformação plástica, as forças de coesão entre os átomos e a própria nanoestrutura dos materiais [18].

A realização de medições de dureza, no caso dos filmes finos, tem como objectivo avaliar a qualidade do revestimento depositado e de prever o desempenho ou o comportamento dos filmes em diferentes aplicações.

Estas medições são vulgarmente efectuadas por meio da indentação com uma ponta de diamante. Os indentadores aplicam uma carga crescente (controlada por uma célula electromagnética) sobre a superfície do revestimento, que após atingir um determinado valor pré-definido diminui até ao relaxamento total ou parcial. O processo é repetido várias vezes e para várias cargas (ou a mesma), onde a posição do indentador relativamente à

superfície da amostra é monitorizado com elevada precisão através de um sensor de deslocamento diferencial capacitivo. Para cada ciclo de carga-descarga executa-se um gráfico da carga aplicada (L) em função da profundidade (h) do indentador. Através destas curvas e de modelos quantitativos é possível calcular os valores associados da dureza e módulo de elasticidade do material em questão [19].

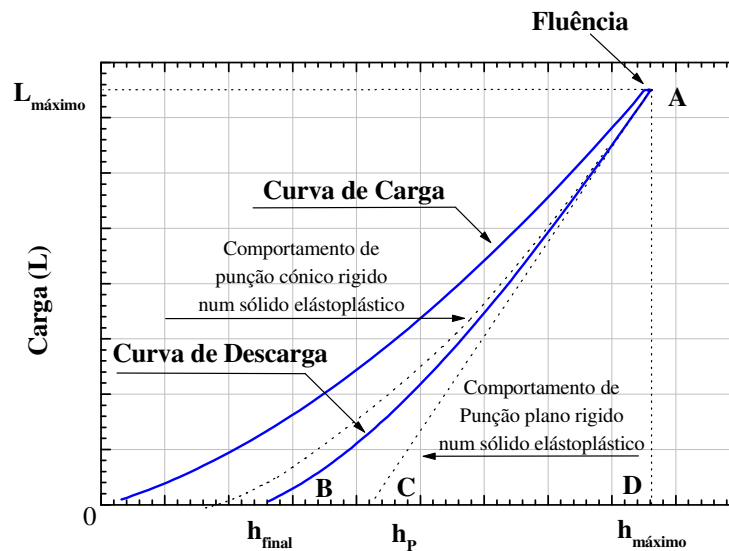
Para além disso, nos resultados de dureza em filmes duros, como é o caso dos filmes finos de Ti-Si-C, deve ser dada especial relevância à escolha do substrato. Sabe-se que o mesmo filme depositado sobre substratos com diferente dureza, fornece resultados diferentes quanto à sua própria dureza [20]. De forma a minimizar este problema e a extrair somente a contribuição do filme, a profundidade de indentação nos ensaios de dureza não deve ultrapassar os 10% de espessura do filme [2], da mesma forma, profundidades de indentação muito baixas também devem ser evitadas, uma vez que a dureza associada aos valores obtidos poderia ser influenciada por a rugosidade da superfície do filme.

Por outro lado, o valor obtido para a profundidade de indentação é afectado de uma certa margem de erro, já que existe uma diminuição nessa mesma profundidade devido às propriedades elásticas apresentadas pelos diversos materiais. É pois neste contexto que surge recentemente a nanodureza, envolvendo profundidades de indentação da ordem das dezenas e centenas de nanómetros e, por isso, pode ser considerado um caso particular de ultramicrodureza [6].

### 5.1.2.1 Medição da dureza

Os ensaios de dureza, que no caso particular deste estudo são de ultramicrodureza, comportam, em geral, quatro fases distintas (*figura 5.4*):

- i)** carga;
- ii)** fluência (“1º creep”);
- iii)** descarga;
- iv)** fluência (“2º creep”).



**Fig. 5.4.** Curvas de carga e descarga para um ensaio com fluência na carga máxima.

A fase de carga tem início no instante em que o indentador entra em contacto com a superfície da amostra e termina no instante em que atinge o valor de carga máxima previamente definido. De forma a estabilizar a deformação da amostra dotada de inércia, resultante do movimento do sistema, segue-se uma fase de fluência, em que a carga máxima é mantida durante um intervalo de tempo previamente estabelecido. A fase de descarga está compreendida entre o instante em que o indentador inicia o retrocesso e o instante em que, após recuperação da componente elástica de deformação, deixa de existir contacto entre o indentador e a superfície de revestimento. Após terminado o ciclo de descarga, o sistema entra numa segunda fase de fluência de modo a estabilizar de novo a deformação da amostra devido á inércia do sistema.

Para um material perfeitamente elástico e admitindo que o valor máximo da carga aplicada é inferior ao limite de elasticidade, a relação entre a carga aplicada e a deformação obedece à lei de Hooke, quer durante o processo de carga, quer durante a recuperação, resultando numa curva onde a carga e a descarga coincidem. A deformação de um material só se verifica quando o limite elástico é atingido, a curva de carga e descarga não contêm

componente elástica e após ser retirada a carga o material não consegue recuperar a deformação a que foi sujeito durante o ensaio [6].

No caso de materiais elastoplásticos, as curvas de carga e descarga não coincidem e a deformação produzida contém uma contribuição elástica e uma plástica, mas só a primeira é recuperada durante a descarga. A curva de descarga (recta AC no gráfico da *figura 5.4*) estará associada à recuperação elástica do material, e assim ligada à dureza do material em questão. À medida que a fase de descarga prossegue, a intensidade das tensões residuais pode ser suficiente para gerar um outro efeito elástico, devido à não uniformidade da recuperação elástica em toda a superfície lateral de contacto da indentação, originando uma perda de contacto entre o indentador e o material numa parte da interface, provocando um decréscimo na área de contacto que se traduz numa tendência para aumentar de uma forma mais pronunciada a recuperação final da curva de descarga.

O valor da dureza ( $H$ ) é determinado pelo quociente entre o valor de carga aplicado por um indentador de geometria definida ( $L_{m\acute{a}x}$ ) e a área projectada de indentação resultante ( $A$ ), após a remoção do indentador [20]:

$$H = \frac{L_{m\acute{a}x}}{A} \quad (5.5)$$

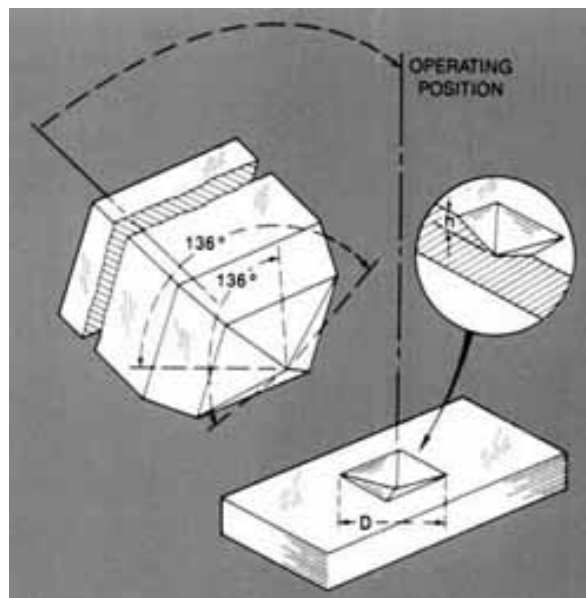
A *expressão 5.5* traduz o método clássico de avaliação de dureza (macro dureza e micro dureza), contudo, e tendo em conta que se usou ultramicro dureza (dada a espessura média das amostras em estudo) para avaliar a dureza dos revestimentos, a carga aplicada será relacionada com a profundidade de indentação, pela expressão:

$$H_v = \beta \frac{L_{m\acute{a}x}}{d^2} \quad (5.6)$$

onde,  $\beta$  é uma constante geométrica e  $d$  é a profundidade de indentação.

Para determinar a dureza dos filmes finos em estudo, usou-se o teste de Vickers desenvolvido no início do ano de 1920, como um método alternativo de medição de dureza dos materiais.

O método de Vickers utiliza uma pirâmide de base quadrada, cujas interfaces fazem entre si um ângulo de  $136^\circ$  que é pressionada contra a superfície da amostra, com uma carga pré-definida (*figura 5.5*). A dureza de Vickers, HV, é calculada através da *expressão 5.6* em que o parâmetro  $d$  da equação é definido como a média das duas diagonais ao quadrado resultante da forma de impressão. A determinação da área projectada pode ser feita através da visualização em microscopia óptica ou a partir das curvas de carga e descarga em função da profundidade [21].



**Fig. 5.5.** Método de Vickers na determinação da dureza de uma amostra [22].

O equipamento utilizado na realização das medidas de dureza foi um ultramicrodurímetro de marca *Fischerscope H100*, equipado com um indentador Vickers de diamante. A carga aplicada foi aumentado em 60 passos até se atingir a carga nominal de 30 mN (carga máxima utilizada em todas as provas), realizando-se o mesmo procedimento para a descarga. O sistema possuía uma resolução de carga superior a  $1 \mu\text{N}$  e a gama dos valores de carga variou entre 4 mN e 1 N. As profundidades de indentação foram obtidas com uma precisão de 2 nm. O processo incluiu ainda testes de correcção dos resultados experimentais para defeitos geométricos na ponta do indentador, desvios térmicos do equipamento, e a incerteza associada ao primeiro contacto.



Através dos testes de dureza torna-se ainda possível avaliar uma outra propriedade característica dos revestimentos, o módulo de elasticidade ou módulo de Young. Os valores do módulo de elasticidade são geralmente obtidos a partir de curvas de carga-descarga por aplicação de modelos de análise quantitativa, contudo neste caso será difícil a sua determinação dada a baixa espessura dos filmes finos em estudo. O módulo de elasticidade tem ainda uma grande influência sobre o estado da tensão residual e da resistência à fractura; geralmente os revestimentos duros apresentam valores de módulo de Young superiores aos do substrato e, normalmente, menores valores de coeficiente de expansão térmica.

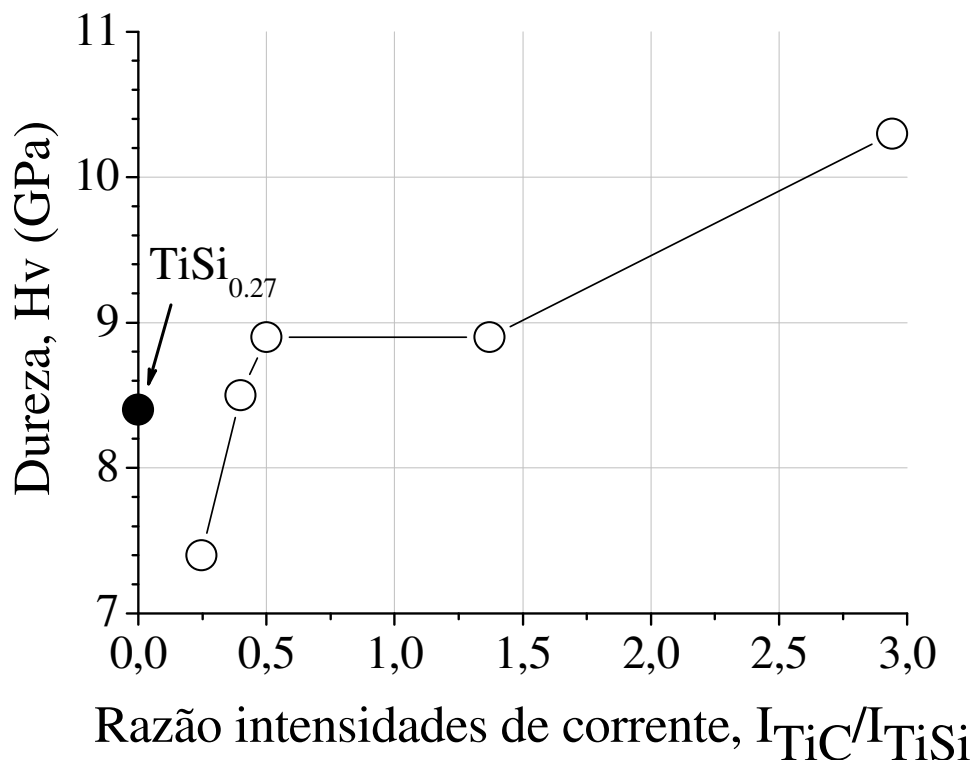
### 5.1.3 Caracterização mecânica das amostras – Resultados experimentais

Os valores de microdureza e tensão residual determinados experimentalmente encontram-se apresentados na *tabela 5.1*

**Tabela 5.1:** Microdureza e tensão residual das amostras

Amostra	Fórmula química ponderada	$I_{TiC}$ (A)	$I_{TiSi}$ (A)	$I_{TiC}/I_{TiSi}$	HV (GPa)	$\sigma$ (GPa)	E (GPa)
CL <sub>1</sub>	TiSi <sub>0.27</sub>	0	2.5	0	8,4	- 0,49	219
CL <sub>2</sub>	TiSi <sub>0.26</sub> C <sub>0.11</sub>	0.5	2	0,25	7,4	- 1	172
CL <sub>3</sub>	TiSi <sub>0.23</sub> C <sub>0.09</sub>	1.1	2.75	0,4	8,5	- 0,67	216
CL <sub>4</sub>	TiSi <sub>0.21</sub> C <sub>0.17</sub>	0.75	1.5	0,5	8,9	- 0,28	223
CL <sub>5</sub>	TiSi <sub>0.13</sub> C <sub>0.28</sub>	0.7	0.5	1,4	8,9	- 0,1	231
CL <sub>6</sub>	TiSi <sub>0.06</sub> C <sub>0.34</sub>	1.5	0.5	3	10,3	- 1,2	226

A *figura 5.6* relaciona a variação da microdureza dos filmes em estudo com a razão das intensidades de corrente aplicadas aos alvos ( $I_{TiC}/I_{TiSi}$ ), a partir dos valores *tabelados em 5.1*.



**Fig. 5.6:** Dureza dos filmes finos de Ti-Si-C em função da razão das intensidades de corrente aplicadas aos alvos

Mais uma vez é possível distinguir nitidamente as propriedades das amostras, desta vez mecânicas – mais concretamente a dureza, relativamente às duas zonas de deposição. Em primeiro lugar, e no que diz respeito à zona rica em Si, verifica-se um aumento progressivo da dureza, sendo que este aumento apresenta uma relação interessante com a amostra depositada sem carbono ( $TiSi_{0.27}$ ). De facto, a amostra desta zona, depositada com menor valor de razão de intensidades de corrente nos alvos (contendo carbono!), revela um valor de dureza mais baixo que o da amostra sem C, ao passo que as restantes duas amostras revelam valores relativamente mais elevados. Este facto, parece indicar que também aqui o Si parece ter algum efeito de endurecimento, semelhante aquele revelado no caso dos filmes nancompósitos do tipo Ti-Si-N [6].

É ainda possível verificar que apesar de os resultados não apresentarem variações significativas entre eles, as amostras que registam valores mais elevados de dureza situam-

se na zona rica em carbono, destacando-se a amostra depositada com o valor mais elevado da razão de intensidades de corrente nos alvos. Contudo os valores apresentados não deixam de ser relativamente baixos (entre 7,5 e 10,5 GPa), como aliás a literatura, com valores publicados para este tipo de compostos, o confirma. Assim, para compostos com composição química semelhante à dos filmes finos em estudo neste trabalho, registaram-se valores de dureza na ordem dos 8 GPa para filmes de titânio puro [23], entre 10 a 12 GPa para o  $Ti_5Si_3$  [24] e cerca de 25 GPa para a estrutura sub-estequimétrica do TiC [25,26]; para além disso o composto  $Ti_3SiC_2$  (um dos mais comuns nas fases-MAX) quando depositado na forma de filme fino exibe uma dureza superior a 14 GPa [27].

Quando os valores de dureza são comparados com a microestrutura dos filmes, é possível observar um ligeiro aumento da dureza com o aumento da cristalinidade, como o comprova a amostra  $TiSi_{0.06}C_{0.34}$  (com maior percentagem de carbono – 23,4 % at. C), onde a análise de difracção de raios - X revelou uma estrutura do tipo  $TiC_x$  melhor definida e as amostras  $TiSi_{0.26}C_{0.11}$  (7,4 GPa) e  $TiSi_{0.27}$  (8,4 GPa), com baixa dureza, que desenvolveram estruturas predominantemente amorfas. Apesar de tudo, a amostra com maior dureza, cerca de 10 GPa, continua a exibir um valor de dureza demasiado baixo quando comparado com as estruturas cristalinas comuns dos filmes do tipo TiC e que provavelmente resulta do carácter significativamente sub-estequimétrico desta amostra [28].

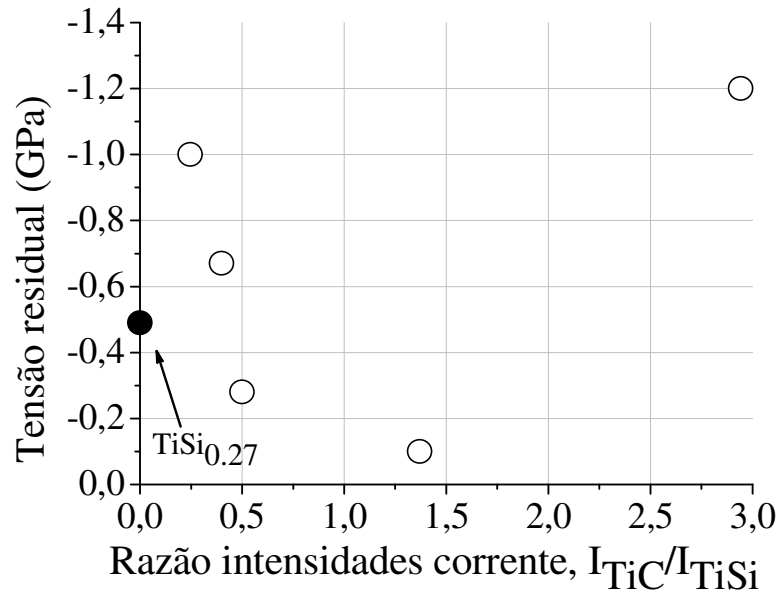
As restantes amostras apresentam valores de dureza entre 7 e 9 GPa, que são valores apenas ligeiramente superiores aos apresentados pelos filmes cristalinos de Ti e são possivelmente influenciados por uma eventual dopagem crescente de Si nas estruturas de Ti, com alteração dos parâmetros de rede e deformação da rede cristalina, que se traduz num aumento da dureza comparativamente aos filmes de Ti puro e numa diminuição da dureza relativamente aos filmes cristalinos de TiC [29]. Este comportamento não é de todo surpreendente e mostra até a sua coerência com os resultados obtidos, quando se tem em linha de conta as características estruturais dos filmes em estudo, que apontam para o desenvolvimento de estruturas predominantemente amorfas, com baixos valores de tamanho de grão e o posicionamento das amostras no diagrama de fases ternário de TiSiC (*figura 4.4*) onde as amostras formam uma região relativamente compacta, daí se obterem valores de dureza semelhantes, localizada perto da fase de  $\alpha$ -Ti.

Tal como aconteceu nas características estruturais, a adição de silício também influencia as propriedades mecânicas das amostras verificando-se que apesar das variações registadas serem muito pequenas, é perceptível a redução da dureza da amostra com o aumento do teor de Si, sendo o valor obtido ainda menor que o de uma amostra “pura” de  $\text{TiSi}_x$  com a mesma composição (mas sem carbono). Alguns autores tinham já verificado uma variação semelhante que atribuíram a um possível aumento de fases amorfas de silício (“puras” ou dopadas), provavelmente do tipo  $\text{SiC}_x$ , tornando a dureza do composto fortemente dependente desta fase amorfa de SiC [30].

Assim, para os filmes finos em estudo neste trabalho, a redução dos valores de dureza obtidos está, sobretudo, relacionada com a adição de silício à fase  $\alpha\text{-Ti}$  (ou à estrutura fcc  $\text{TiC}_{1-x}$ ), que induz uma distorção significativa da rede cristalina levando a uma consequente amorfização da estrutura do filme, como de facto foi observado pelos resultados de difracção de raios – X (*figura 4.5 e os valores da largura dos picos de difracção a meia altura ilustrados na figura 4.6*). No entanto, se a composição das amostras e os resultados estruturais forem tidos em conta para os cálculos de dureza, baseados numa regra simples de “misturas” de fases, podem-se reproduzir aproximadamente os resultados obtidos, o que significa que é o efeito de formação de fases o responsável pelo comportamento observado e o baixo valor de dureza fica-se a dever à elevada percentagem de Ti na composição dos revestimentos, dando origem a uma grande quantidade de fases de Ti com valores de dureza muito baixos. De qualquer modo, importa salientar que o efeito da presença de diferentes fases cristalinas nos filmes, como aliás já foi mencionado em pontos anteriores, tem um papel importante no comportamento e posterior desempenho dos filmes.

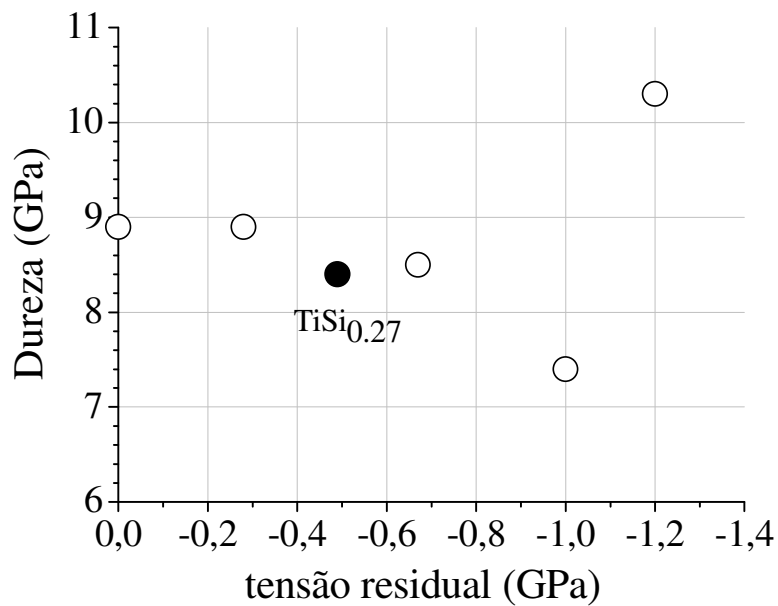
A influência destas características estruturais pode também ser evidenciada e correlacionada com a evolução das tensões residuais, ilustradas no gráfico da *figura 5.7*.

A figura evidencia um aumento sistemático das tensões de compressão com a diminuição da razão  $I_{\text{TiC}}/I_{\text{TiSi}}$  (aumento do teor de Si), que pode resultar da já mencionada dopagem de silício na matriz de  $\alpha\text{-Ti}$ . Para além disso, também é evidente o alto valor de tensão obtido para a amostra com maior percentagem de carbono ( $\text{TiSi}_{0.06}\text{C}_{0.34}$ ) que é coerente com o seu grau de cristalização (ver *figura 4.5*) e com a sua, já mencionada, condição sub-estequiométrica.



**Fig. 5.7:** Evolução da tensão residual dos filmes finos de Ti-Si-C em função da razão das intensidades de corrente aplicadas aos alvos

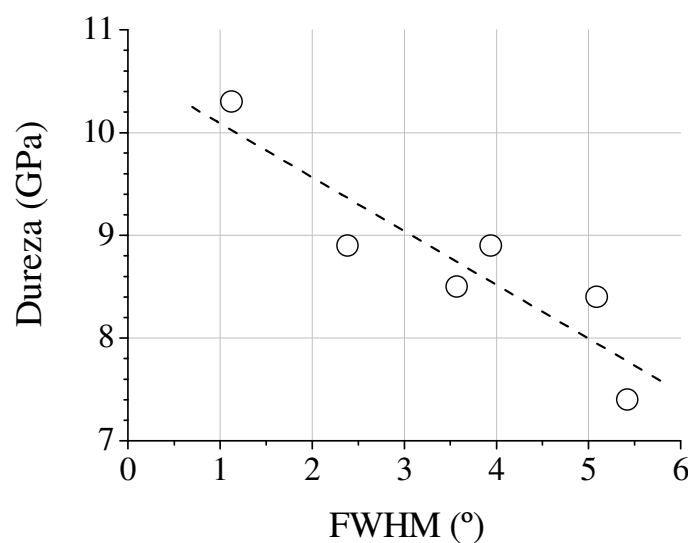
Outro comportamento que importa evidenciar é a influência dos estados de tensão residual no comportamento da dureza dos filmes, ilustrado no gráfico representado na *figura 5.8*



**Fig. 5.8:** Variação da dureza das amostras com a tensão residual

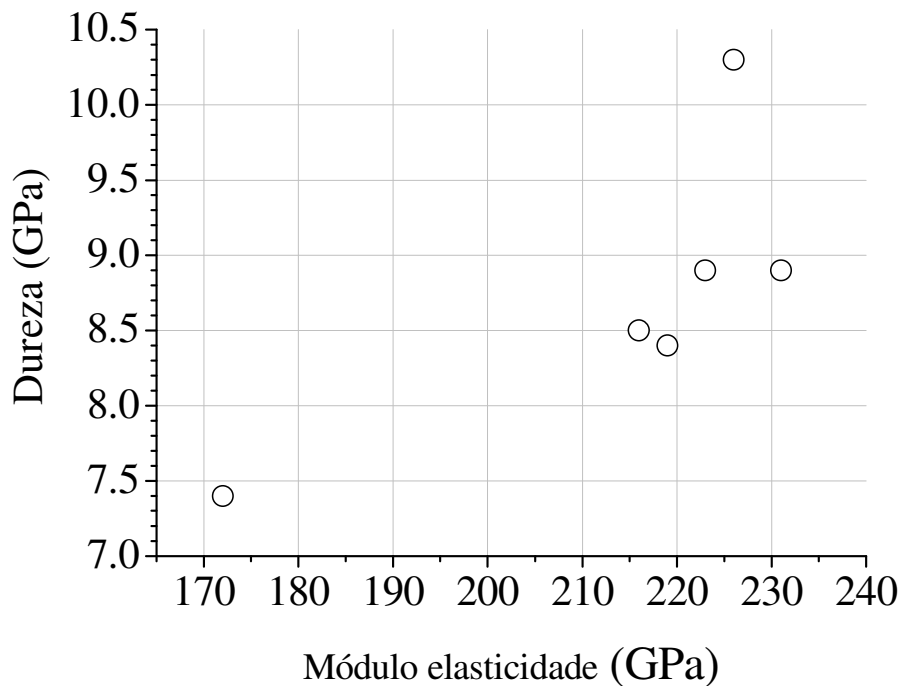
Vulgarmente, a dureza dos filmes finos é proporcional à tensão residual (*ver exemplo na referência [23]*), especialmente para materiais frágeis. Quando a natureza dos revestimentos é de carácter dúctil (capaz de suportar deformação plástica, sob a acção de cargas, sem que exista rompimento ou fractura), como é o caso dos filmes finos de Ti-Si-C depositados a baixas temperaturas [31], a dureza praticamente não depende das variações da tensão residual. Estes factos são corroborados pelo estudo que aqui se apresenta, onde as amostras preparadas possuem graus de cristalinidade muito reduzidos, fazendo com que a influência das tensões residuais na dureza das amostras seja muito pequena, ao contrário do que acontece nos revestimentos cristalinos [32], como se torna particularmente evidente para as amostras que apresentam um maior grau de cristalinidade, depositadas na zona rica de carbono, onde o aumento da tensão (residual) de compressão é acompanhada por um aumento do valor da dureza.

O factor cristalinidade torna-se ainda mais evidente quando se considera a dureza em função da largura dos picos de difracção a meia altura, *figura 5.9*. Pela análise do gráfico torna-se claro que com o aumento da largura dos picos de difracção a meia altura (o alargamento do pico de difracção corresponde a um aumento da tendência de amorfização) diminui a dureza. Evidenciando uma vez mais a importância das características estruturais nas pequenas variações de dureza que foram observadas e no comportamento mecânico dos filmes finos em estudo.



**Fig. 5.9:** Variação da dureza das amostras com a largura dos picos de difracção a meia altura

Por último e comprovando o carácter dúctil dos filmes depositados, verifica-se que a evolução do módulo de elasticidade segue a tendência da dureza (*figura 5.10*). Este comportamento é típico dos materiais duros e frágeis, com fracturas quebradiças (“brittle”) e é confirmado por Griffith que prevê que para um mesmo tamanho de fenda, a dureza seja proporcional ao módulo de elasticidade [6].



**Fig. 5.10:** Variação da dureza das amostras com o módulo de elasticidade

## 5.2 Propriedades Tribológicas dos filmes

O contacto de duas ou mais superfícies e o movimento relativo entre elas tem várias implicações associadas, destacando-se o desgaste natural que resulta da interacção entre as superfícies. Quando se transpõe esta situação para peças e ferramentas usadas ao nível industrial, o atrito e o desgaste dos materiais envolvidos nos processos de produção pode trazer várias implicações já conhecidas, nomeadamente o aumento dos custos de produção.

O fenómeno da resistência ao desgaste entra no domínio das propriedades tribológicas dos materiais, isto é, no domínio da ciência que estuda o comportamento das superfícies interactuantes em movimento relativo e que correlaciona num único fenómeno o atrito, o desgaste e a lubrificação [6].

Como já foi referido em outros momentos, as propriedades tribológicas assumem especial importância, no caso dos filmes finos em estudo, devido às suas excelentes características neste domínio, traduzidas nos elevados valores de resistência ao desgaste e nos baixos valores de coeficiente de atrito. O desenvolvimento dos sistemas de Ti-Si-C oferecem ainda outra grande vantagem neste domínio, associar as boas características da presença do carbono (dada a existência de uma fase amorfa de carbono) com as muito boas características resultantes da adição do silício.

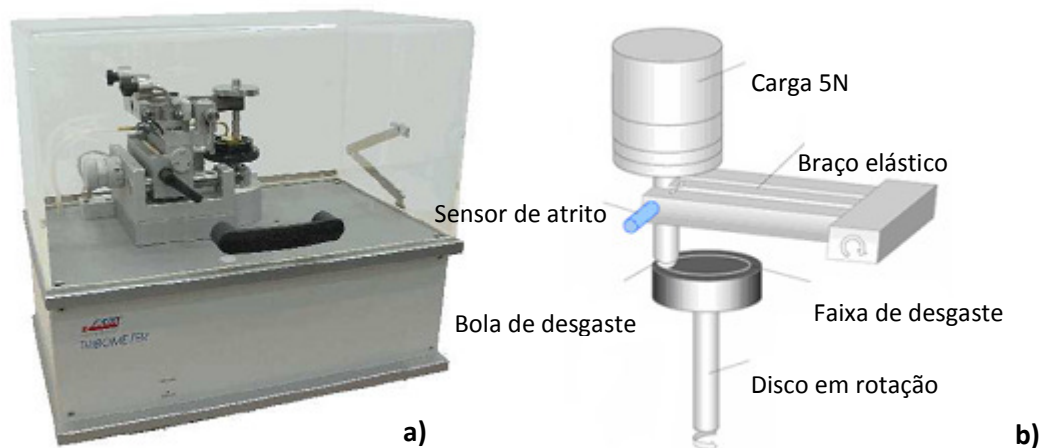
Neste contexto, será ainda relevante estabelecer uma correlação das propriedades tribológicas dos filmes finos de Ti-Si-C com as suas características estruturais e mecânicas, de forma a conhecer o comportamento destes filmes em diferentes aplicações.

O estudo das propriedades tribológicas será realizado em função de duas importantes características, o desgaste e o atrito. Estas características foram obtidas a partir de dois equipamentos diferentes um da *CSM Instruments* usado na determinação do desgaste e do coeficiente de atrito dinâmico dos revestimentos e um *tribómetro "home-made"* (da Universidade de Brasov, Roménia), usado na determinação do coeficiente de atrito estático das amostras.

### **5.2.1 Medição da resistência ao desgaste e do coeficiente de atrito dinâmico**

A determinação dos coeficientes de atrito dinâmico e do comportamento em relação ao desgaste (abrasivo) foi determinado com o auxílio de um tribómetro da *CSM Instruments* (*figura 5.11 a*), cujo princípio de funcionamento é esquematizado na *figura 5.11 b*.



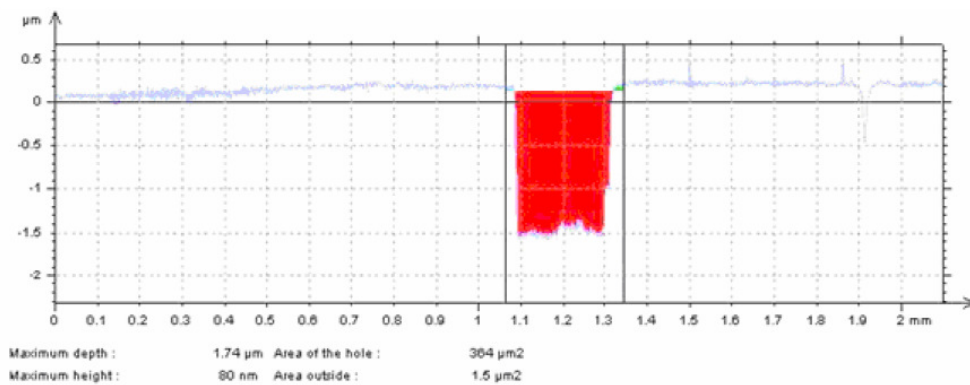


**Fig. 5.11 a)** Tribómetro usado na determinação das propriedades tribológicas: resistência ao desgaste e coeficiente de atrito dinâmico **b)** Componentes e princípio de funcionamento do tribómetro.

O princípio de funcionamento deste equipamento baseia-se na aplicação de uma carga a uma esfera estacionária sobre um disco, que possui movimento de rotação unidireccional. A amostra é colocada em rotação sobre o disco e enquanto executa este movimento criam-se forças de atrito entre a amostra e a bola cuja intensidade é medida pelos pequenos desvios da alavanca usando um sensor LVDT (do inglês: “*linear variable differential transformer*”) com uma frequência de aquisição de dados, que para o caso das amostras em estudo foi de 5 Hz. Assim, o sensor LVDT, mede a força tangencial,  $F_t$ , que se cria entre a bola e a amostra permitindo a determinação do coeficiente de atrito dinâmico.

Para determinar a resistência ao desgaste através deste método basta determinar o volume de material “perdido” pela bola e pela amostra em consequência do atrito existente entre as superfícies durante um movimento específico.

A faixa de secção gasta para cada amostra é determinada a partir de um perfilometro, *Taylor Hobson*. A figura 5.12 dá um exemplo de uma estimativa de faixa de secção gasta.



**Fig. 5.12** Perfil de uma zona gasta obtida através de um perfilometro

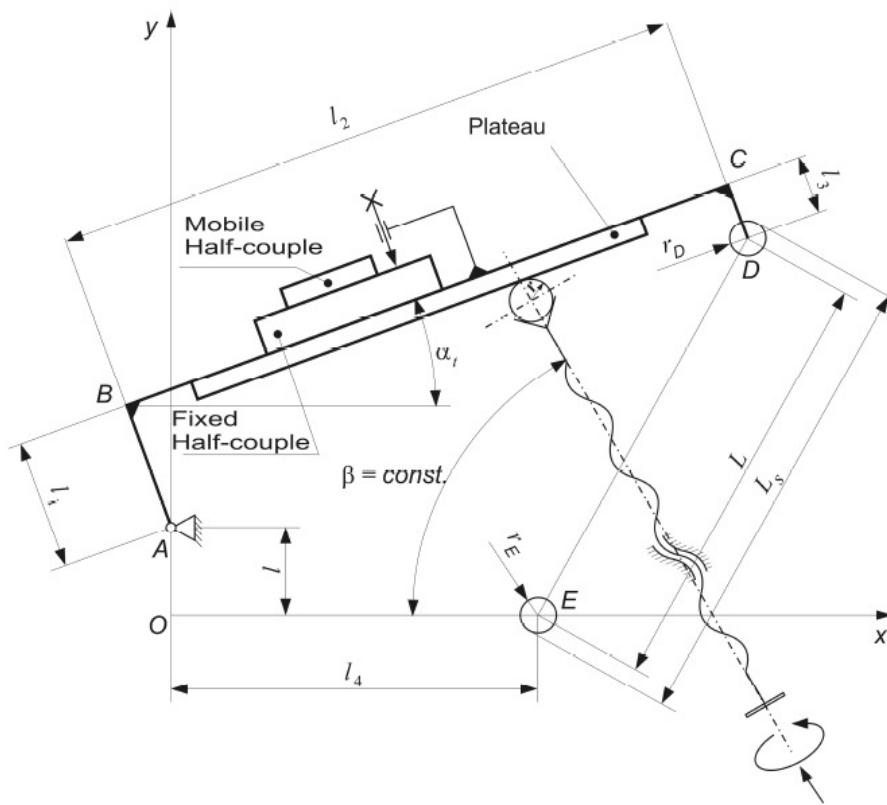
Todos os testes tribológicos realizados e descritos foram realizados com as seguintes condições ambientais:  $T = 24^{\circ}\text{C}$  e humidade de 30%. Os principais parâmetros experimentais usados foram:

- Raio da faixa de desgaste: 5 mm;
- Velocidade linear do disco em rotação: 4,8 cm/s;
- Carga normal: 5 N;
- Número de voltas: 450;

Antes da realização dos testes, as amostras, e as bolas foram limpas com isopropanol.

## 5.2.2 Medição do coeficiente de atrito estático

A determinação do coeficiente de atrito estático das amostras realizou-se através do método do plano inclinado. Este sistema de muito fácil construção “*home-made*” permitiu determinar os valores do coeficiente de atrito estático baseado no tamanho de algumas medições lineares típicas e encontra-se esquematizado na *figura 5.13*.



**Fig. 5.13** Esquema do regime do tribossistema em plano inclinado que permite a medição de dimensões lineares [33]

Inicialmente em repouso, o plano é inclinado em diferentes ângulos até que a amostra deslize sobre a superfície do equipamento. O valor angular para o qual ocorre o deslizamento entre as superfícies corresponde ao ângulo limite,  $\alpha = \alpha_{im}$ , e está correlacionado com o coeficiente de atrito estático entre as superfícies deslizantes,  $\mu$ , por:

$$\mu = \operatorname{tg} \alpha \quad (5.7)$$

Os valores de coeficiente de atrito estático determinados para cada uma das amostras, foram obtidos através de um plano semi-fixo, feito de aço térmico (AISI B7, OLC45 - STAS 880-88), de dureza  $HB = 260 \text{ daN/mm}^2$ . As amostras e o plano semi-fixo foram sujeitos a um tratamento de limpeza prévio. Foram realizados 20 testes para cada amostra, 10 em cada direcção. Os valores médios de rugosidade utilizados para os planos semi-fixos foram  $R_z = 2,09 \mu\text{m}$  na direcção longitudinal e  $R_z = 2,92 \mu\text{m}$  na direcção transversal.

---

### 5.2.3 Caracterização tribológica das amostras – Resultados experimentais

Para analisar e caracterizar as propriedades tribológicas dos filmes (atrito e resistência ao desgaste) torna-se necessário e indispensável correlacionar e discutir os resultados obtidos com a composição química, mecânica e estrutural das amostras.

No que diz respeito à composição química, os estudos realizados e publicados na literatura atribuem à concentração de carbono a qualidade das propriedades tribológicas dos revestimentos. Contudo, para o caso dos filmes finos em estudo, o elemento químico mais presente com concentrações superiores a 68,3 % at. é o titânio e a razão C/Ti acaba por exibir valores consideravelmente baixos, inferiores a 0,34 (*ver subcapítulo 3.2*).

Como já foi referido, a caracterização estrutural dos filmes finos revelou o desenvolvimento de estruturas predominantemente amorfas, devido à quantidade de silício adicionada, em que a dimensão da matriz amorfa, provavelmente do tipo  $\text{SiC}_x$ , é directamente proporcional à concentração de silício. Apenas no caso das duas amostras depositadas na zona rica em carbono ( $\text{TiSi}_{0.13}\text{C}_{0.28}$  e  $\text{TiSi}_{0.06}\text{C}_{0.34}$ ) se observou a existência de algumas estruturas sub-estequimétricas cristalinas do tipo  $\text{TiC}_x$ . Como já foi referido (*ver subcapítulo 5.1.3*), as propriedades mecânicas das amostras, na zona rica em silício, foram directamente influenciadas por o desenvolvimento destas estruturas amorfas e só foi possível observar a correlação entre as propriedades estruturais e mecânicas para as amostras  $\text{TiSi}_{0.13}\text{C}_{0.28}$  e  $\text{TiSi}_{0.06}\text{C}_{0.34}$ .

Neste contexto, será interessante observar a influência do desenvolvimento das estruturas amorfas com baixa concentração em carbono nas propriedades tribológicas dos filmes de Ti-Si-C.

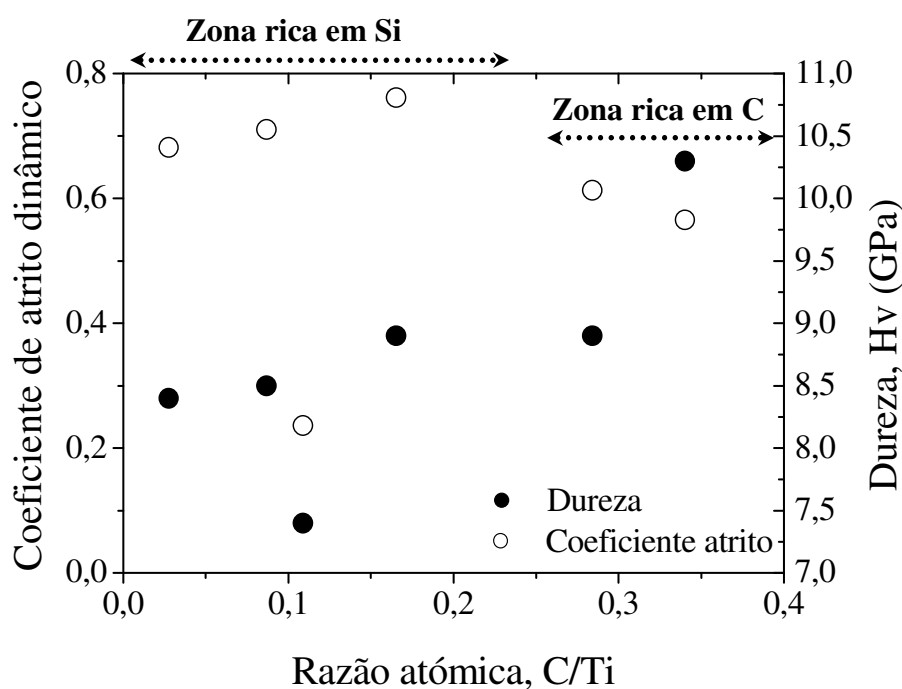
Os resultados obtidos na determinação dos coeficientes de atrito dinâmico e da resistência ao desgaste encontram-se na *tabela 5.2*.

**Tabela 5.2:** Desgaste, coeficiente de atrito dinâmico e rugosidade das amostras

Amostra	Taxa de desgaste do revestimento (mm <sup>3</sup> /Nm)	Coeficiente de atrito dinâmico (média de valores)	Taxa de desgaste da bola (mm <sup>3</sup> /Nm)	Rugosidade (nm)
CL <sub>1</sub>	5,44 x 10 <sup>-4</sup>	0,68149	2,22 x 10 <sup>-5</sup>	70
CL <sub>2</sub>	1,59 x 10 <sup>-3</sup>	0,23597	4,64 x 10 <sup>-7</sup>	20
CL <sub>3</sub>	1,15 x 10 <sup>-3</sup>	0,71023	4,00 x 10 <sup>-5</sup>	50
CL <sub>4</sub>	8,32 x 10 <sup>-4</sup>	0,76144	1,73 x 10 <sup>-5</sup>	70
CL <sub>5</sub>	3,00 x 10 <sup>-4</sup>	0,61309	9,41 x 10 <sup>-6</sup>	50
CL <sub>6</sub>	4,71 x 10 <sup>-4</sup>	0,56588	1,93 x 10 <sup>-5</sup>	20

Através dos resultados tabelados verifica-se que os filmes apresentarem valores relativamente elevados para a taxa de desgaste, o que já era expectável devido à baixa concentração em carbono das amostras.

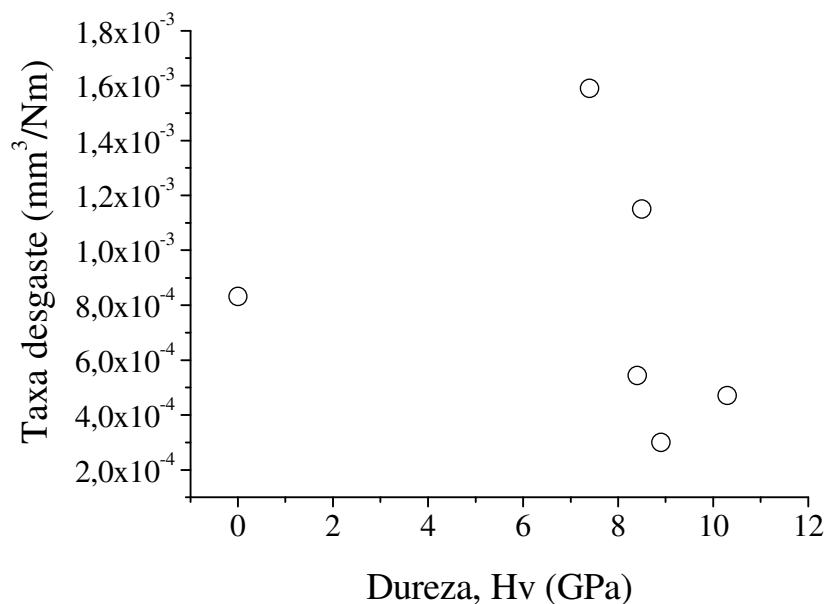
Da mesma forma também é possível estabelecer uma relação da influência da concentração de carbono na composição dos filmes (através da razão atômica C/Ti) no coeficiente de atrito dinâmico das amostras, observado através do gráfico representado na figura 5.14.



**Fig. 5.14** Variação do coeficiente de atrito dinâmico e da dureza em função da razão atômica C/Ti das amostras

É possível verificar que no caso das amostras com estrutura amorfa, depositadas na zona rica em silício, não se estabelece uma dependência do coeficiente de atrito dinâmico em função da concentração de carbono presente no filme. De facto nem a dureza parece influenciar o comportamento das amostras em relação ao atrito, apesar de se verificar que a amostra com menor coeficiente de atrito dinâmico ( $\text{TiSi}_{0.26}\text{C}_{0.11}$ ) também regista o menor valor de dureza.

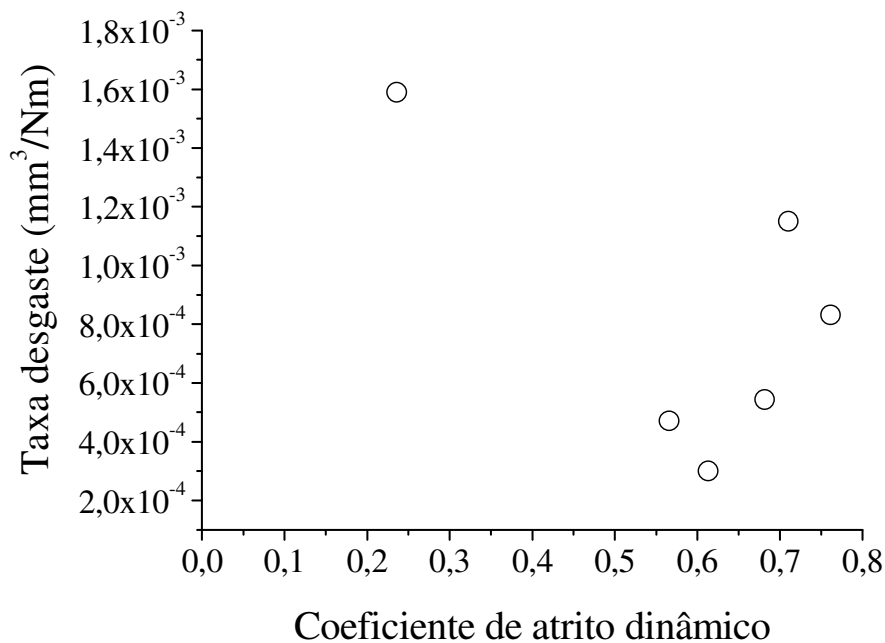
No que diz respeito à resistência ao desgaste, verifica-se (*figura 5.15*) que a influência das diferentes características estruturais na dureza das amostras (com a tendência acentuada para a amorfização com o aumento do teor em silício) interfere no comportamento dos revestimentos relativamente a este factor. Assim, a resistência ao desgaste é influenciada pela dureza das amostras, verificando-se que quanto mais “duras” elas são, melhor é o seu comportamento relativamente ao desgaste.



**Fig. 5.15** Dependência da taxa de desgaste das amostras com a dureza

Relacionando a taxa de desgaste das amostras com o coeficiente de atrito dinâmico (*figura 5.16*) verifica-se que exceptuando a amostra  $\text{TiSi}_{0.26}\text{C}_{0.11}$ , a resistência ao desgaste diminui com o aumento do coeficiente de atrito dinâmico. O resultado tão díspar obtido

para o revestimento  $\text{TiSi}_{0,26}\text{C}_{0,11}$  poderá estar relacionado com o estado superficial da amostra.



**Fig. 5.16** Variação da taxa de desgaste das amostras em função do coeficiente de atrito dinâmico

A partir da análise aqui efectuada, torna-se evidente que as propriedades tribológicas dos filmes finos de Ti-Si-C são largamente influenciadas pelas suas características estruturais, como é o caso das amostras com estruturas predominantemente cristalinas, depositadas na zona rica em carbono. Em contrapartida, nas amostras com pequenas concentrações de carbono, onde predominam as estruturas amorfas, a dependência das características tribológicas com a evolução estrutural não é tão clara, uma vez que apesar de a dureza influenciar o comportamento em relação ao desgaste já não se verifica o mesmo em relação ao atrito.

---

## Referências

- [1] H.-D. Mannling, D.S. Patila, K. Moto, M. Jilek, S. Veprek, *Surf. Coat. Technol.* 146 – 147 (2001) 263–267.
- [2] M. Ohring, *“The Materials Science of Thin Films”*, Academic Press Inc, San Diego, 1992
- [3] H. Windischmann, *Critical Reviews in Solid State Materials Sciences*, 17 (6) (1992) 547.
- [4] Bromark, M., Larsson, M. *Si col. - Surface Eng.* 10 (1994) 205.
- [5] Kleer, G., Kassner, R. *Si col., Surface and Coatings Technology*, 54-55 (1992) 167.
- [6] F. Vaz, *Tese de Doutorado em Ciências*, Universidade do Minho 2002.
- [7] Hoffman, R.W. - *Surf. Interface Anal.* 3 (1) (1981) 62.
- [8] F. M. d’Heurle and J.M.E. Harper, *Thin Solid Films*, 171 (1989) 81.
- [9] O. Knotek, R. Elsing, G. Kramer, F. Jungblut, *Surface and Coatings Technology*, 46 (1991) 265.
- [10] C. A. Davis, *Thin Solid Films*, 226 (1993) 30.
- [11] G. G. Stoney, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 82 (1908) 172.
- [12] P. M. Ramsey, H. W. Chandler and T. F. Page, *Surf. Coat. Technol.* 43/44 (1990) 223.
- [13] ISO – 14577 – 1.
- [14] Qian, L.M., Xian, X.D., Sun, Q.P., Yu, T.X. - *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1076.
- [15] Qian, L.M., Tian, F., Xiao, X.D. - *Tribol. Lett.* 15 (2003) 169.
- [16] Qian, L.M., Luango, G., Perez, E. - *Europhys. Lett.* 61 (2003) 268.
- [17] Haines, J., Léger, J.M., Bocquillon, G. - *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001).
- [18] Cavaleiro, A., De Hosson, J.T.M - *Nanostructured Coatings*, Series Editor: David J. Lockwood, FRSC, Ontario, Canada, 2006.
- [19] C. Tavares, *Tese de Doutorado em Ciências*, Universidade do Minho, 2002.
- [20] H. M. Pollock, D. Maugis, M. Barquins, *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, Ed. P. J. Blau e B. R. Lawn, ASTM e IMS (1986) 47.
- [21] Bouzakis, K.-D., Michailidis, N., Erkens, G. - *Stress-strain curves determination of thin hard coatings based on a fem supported evaluation of the nanoindentation*



*procedure*, The 3-rd International Conference “THE Coatings”, Salonic, Grecia, 2002, ISBN 960-431-826-8, p. 306.

[22] [www.ccsi-inc.com/t-rockwell2.htm](http://www.ccsi-inc.com/t-rockwell2.htm).

[23] F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, J. A. Mendes, F. Ribeiro, I. Moutinho, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, E. Alves, K. Pischow and J. de Rijk, Surf. Coat. Technol. 191 (2005) 317.

[24] K. P. Rao and J. B. Zhou, Mat. Sci. Eng A 356 (2003) 208.

[25] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S.J. Bull, T. F. Page, Surf. Coat. Technol. 99 (1998) 171.

[26] J.E. Krzanowski, S.H. Koutzaki, J. Am. Ceram. Soc. 84 (3) (2001) 672.

[27] P. Eklund, J. Emmerlich, H. Högberg, O. Wilhelmsson, P. Isberg, J. Birch, P.O.A Persson, U. Jansson, L. Hultman, J. Vac. Sci. Technol. B 23 (2005) 2486.

[28] A. C. Fernandes, P. Carvalho, F. Vaz, S. Lanceros-Méndez, A.V. Machado, N.M.G. Parreira, J. F. Pierson, N. Martin, Thin Solid Films 515 (2006) 866.

[29] A.R. Phani, J.E. Krzanowski and J.J. Nainaparampil, J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 2252.

[30] M. Maka, H. Sakai, M. Maeda, H. Mori, Mat. Sci. Eng A 226-228 (1997) 774.

[31] A.R. Phani, J.E. Krzanowski and J.J. Nainaparampil, J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 2252.

[32] A. Cavaleiro, A.P. Marques, J.V. Fernandes, N.J.M. Carvalho and J.T. De Hosson, J. Mater. Res. 20 (2005) 1356.

[33] I. F. Cristian, Tese de Doutoramento em Ciências, University “Transilvania” of Brasov, Romania e Universidade do Minho, (2009)

## 6. Propriedades Eléctricas e Ópticas

*“Serão os filmes de Ti-Si-C produzidos para este estudo bons condutores de corrente eléctrica?”*

*“Que variações de cor apresentam os filmes finos em estudo?”*

*São estas as duas questões que fundamentam a elaboração deste capítulo, que pretende deste modo averiguar de que forma a combinação de características tão particulares e diferentes como são as dos elementos químicos, carbono e silício conjuntamente com as características do titânio, influenciam as propriedades eléctricas e ópticas dos filmes produzidos neste trabalho.*

### 6.1 Propriedades Eléctricas dos filmes

O sistema ternário de Ti-Si-C tem a particularidade de permitir numa combinação única os benefícios dos materiais cerâmicos, devido à presença do carbono e silício, com as propriedades dos materiais metálicos, devido à presença do titânio [1].

Assim e de forma a melhor conhecer o comportamento dos filmes finos de Ti-Si-C, sintetizados neste trabalho, nomeadamente no que diz respeito à referida mistura de características metálicas e cerâmicas, será importante estabelecer em que medida as suas propriedades metálicas influenciam a condutividade eléctrica, tentando ao mesmo tempo verificar até que ponto uma possível transição para teores de materiais do tipo mais cerâmico influem nessa mesma condutividade. Assume igual importância, saber de que

forma a influência das duas zonas de deposição (zona rica em carbono e zona rica em silício) determina as propriedades eléctricas dos filmes, dadas as características especiais e muito distintas que os elementos químicos carbono e silício conferem aos revestimentos. Para isso e à semelhança do que se fez no capítulo anterior, é necessário compreender de que forma as diferenças estruturais e de composição (*ver capítulo 4*) influenciam as propriedades e o comportamento eléctrico dos filmes. Para que esta correlação possa ser estabelecida será efectuado um estudo da resistividade das amostras à temperatura ambiente.

### 6.1.1 Resistividade eléctrica

A *resistividade eléctrica* ( $\rho$ ) mede a oposição que um material oferece a um determinado fluxo de corrente eléctrica, quando por ele é atravessado. Esta propriedade é independente das dimensões físicas do material e relaciona-se com a intensidade do campo eléctrico aplicado ( $\vec{E}$ ) e a densidade de corrente eléctrica ( $\vec{j}$ ) resultante da aplicação do campo:

$$\vec{E} = \rho \vec{j} \quad (6.1)$$

A resistividade eléctrica pode ainda ser definida como o inverso da condutividade eléctrica ( $\sigma$ ) do material:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (6.2)$$

A resistividade de um material depende da temperatura, mas para uma temperatura específica corresponde ao coeficiente de proporcionalidade entre o campo eléctrico e a densidade de corrente.

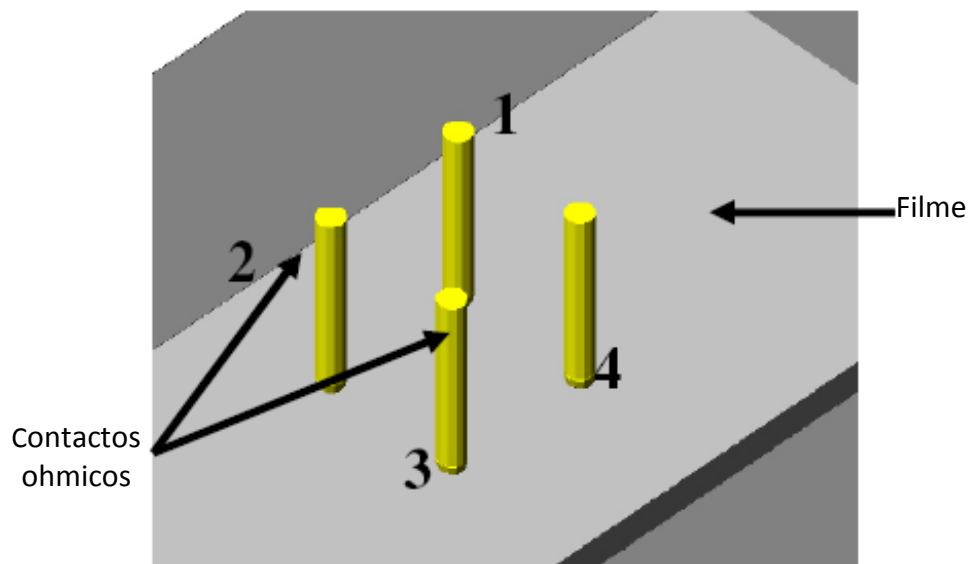
No caso de materiais homogéneos e isotrópicos, a corrente não influencia a direcção do campo eléctrico e a resistividade assume a sua componente escalar.

A resistividade eléctrica foi deduzida a partir de um conjunto de medições de resistência, obtidas à temperatura ambiente pelo método das quatro-pontas.

### 6.1.1.1 Técnica da sonda dos quatro-pontos – geometria Van der Pauw

A geometria de Van der Pauw é uma técnica de medição da resistividade, pelo método das quatro-pontas, de forma arbitrária sem que seja necessário medir todas as dimensões físicas da amostra. Devido à sua simplicidade, a técnica de Van der Pauw é largamente utilizada na indústria de semicondutores para determinar a resistividade uniforme das amostras [2,3].

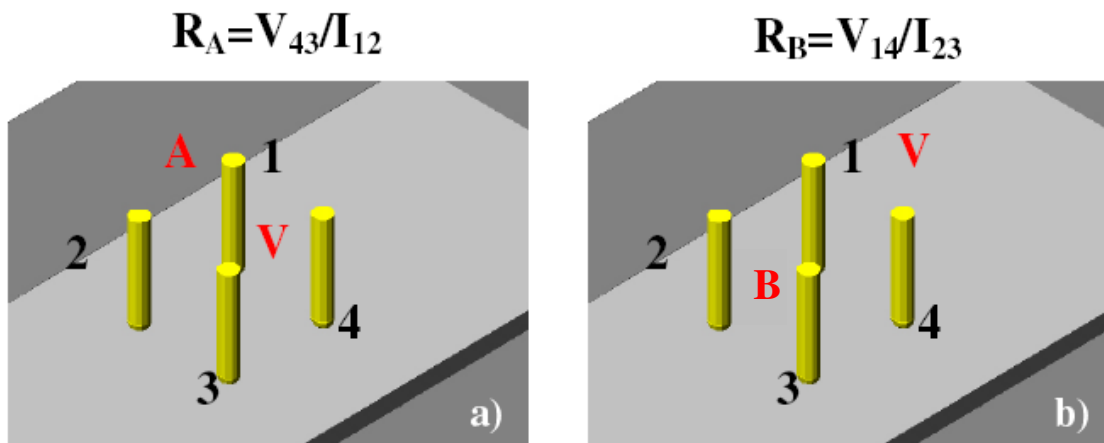
Nesta técnica retira-se uma placa/folha fina de amostra e colocam-se quatro contactos ohmicos periféricos muito pequenos, de preferência nos quatro vértices da amostra (*figura 6.1*).



**Fig. 6.1** Esquema de uma configuração Van der Pauw

O objectivo é determinar a resistência da folha,  $R_s$ , através de duas resistências características,  $R_A$  e  $R_B$ , associadas aos respectivos terminais de contacto (*ver figura 6.2*), pela equação de Van der Pauw:

$$e^{(-\pi R_A/R_s)} + e^{(-\pi R_B/R_s)} = 1 \quad (6.3)$$



**Fig. 6.2** Esquema da configuração de Van der Pauw usada na determinação das resistências  $R_A$  e  $R_B$

Para determinar as resistências características, é aplicada uma intensidade de corrente contínua  $I$ , que atravessa o contacto 1 mas não atravessa o contacto 2, a diferença de potencial  $V_{43}$  é então medida entre os contactos 4 e 3, como se pode ver pela *figura 6.2 a*). Repete-se um procedimento semelhante, fazendo agora com que a intensidade de corrente atravesse o contacto 2 mas não atravesse o contacto 3, agora a diferença de potencial é medida entre os contactos 1 e 4 (*ver figura 6.2 b*).  $R_A$  e  $R_B$  são determinados a partir da Lei de Ohm.

A resistividade eléctrica ( $\rho$ ) da amostra resulta do produto da resistência da folha ( $R_s$ ) pela espessura do revestimento.

A utilização desta técnica é limitada pelas seguintes condições:

- a amostra deve ser plana e de espessura uniforme;
- a amostra deve ser homogénea e isotrópica;
- a amostra não deve ter qualquer tipo de impurezas isoladas;

- os quatro contactos devem-se localizar nos bordos da amostra;
- a área de contato, do contacto ohmico deve ser pelo menos uma ordem de grandeza inferior à área total da amostra.

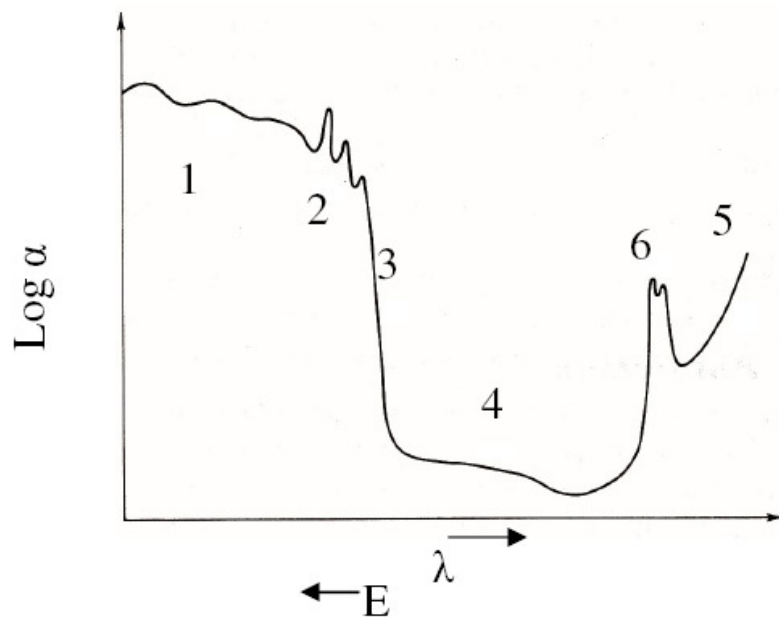
## 6.2 Propriedades Ópticas dos filmes

A cor não é uma propriedade intrínseca dos objectos, mas um resultado da interacção intrínseca e extrínseca da luz com a superfície dos materiais. A interacção resulta na absorção selectiva por parte dos electrões (e emissão como é o caso dos metais) nos materiais absorventes e da reflexão da luz incidente. A luz que abandona os materiais com deficientes espectros na zona do visível é detectada como cor.

A absorção da luz resulta de uma resposta combinada entre os fotões e os electrões periféricos de um material, quando estimulado por uma radiação electromagnética. O processo de absorção é constituído por quatro tipos de mecanismos [4]:

- absorção de Reststrahlen;
- absorção devido a impurezas;
- transições interbanda;
- absorção de portadores de carga.

A *figura 6.3* ilustra esquematicamente um espectro óptico de absorção em função da energia dos fotões incidentes.



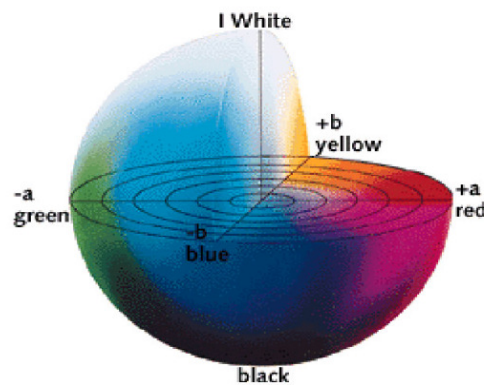
**Fig. 6.3** Diferentes mecanismos de transição óptica; (1) transições inter-bandas muito energéticas (2) excitações, (3) absorções fundamentais (transição da banda de valência para a banda de condução), (4) absorção de impurezas, (5) absorção de portadores de carga (6) absorção de Reststrahlen

O processo psicológico da percepção da cor pela vista humana é classificado por meio de sensações visuais e associa-se a três propriedades independentes [5]: tonalidade (do inglês “*hue*”), saturação (do inglês “*saturation*”) e brilho (do inglês “*brightness*”). A tonalidade é o atributo que usamos no dia-a-dia para as cores, dito de outra forma é a resposta à questão: “de que cor é...?”; a cada tom/cor está associado uma distribuição espectral relativa e uma gama de comprimentos de onda. A saturação está relacionada com a cromaticidade/intensidade da cor e dá uma informação acerca da aparência da cor sob determinadas condições de iluminação. O brilho está relacionado com a aparente luminosidade ou fluxo do estímulo [6], sendo, para uma mesma cor, proporcional à intensidade total da luz reflectida que chega aos olhos [7].

O arranjo tridimensional das sensações cromáticas (de cor) é designado por *espaço de cor* ou *espaço cromático*, sendo cada cor especificada por um ponto nesse espaço [8].

Um dos espaços de cor mais completo, especificado pelo CIE (“*Commission Internationale d’Eclairage*”) é o CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ), também designado de CIELAB (devido às suas coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ), que para além de incluir todas as cores visíveis por o olho humano é aquele usado habitualmente como o mais próximo da percepção humana da cor [9].

O espaço de cor CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) permite a especificação da percepção da cor em termos de um espaço tridimensional. O eixo vertical  $L^*$  traduz a luminosidade ou brilho e varia entre 0 (preto puro) e 100 (branco puro), desde o centro até ao topo da esfera. Os eixos horizontais,  $a^*$  e  $b^*$ , correspondem às coordenadas de cromaticidade, e os seus sinais e magnitudes estão respectivamente associados aos atributos tonalidade e saturação. A magnitude, varia entre 0 (no centro da esfera) e 100 (na superfície) e o sinal dá indicações quanto à tonalidade. O sinal menos no parâmetro  $a^*$  está associado a cores na direcção verde e o parâmetro  $a^* > 0$  a tonalidades vermelhas; o parâmetro  $b^* < 0$  está associado a tonalidades azuis e  $b^* > 0$  está associado a tonalidades amarelas (*figura 6.4*).



**Fig. 6.4** Coordenadas da cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  no espaço de cor CIELAB

Para caracterizar a cor dos filmes sintetizados neste trabalho, usou-se um espectrofotómetro comercial portátil de marca *MINOLTA*, modelo *CM-2600d*, a operar numa gama de comprimentos de onda entre os 400 e os 700 nm, utilizando iluminação difusa com um ângulo de visualização de  $8^\circ$ . O espectrofotómetro está equipado com uma esfera integrada de diâmetro 52 mm e três lâmpadas pulsadas de xénon fazendo um ângulo de  $10^\circ$



com o observador. O brilho/luminosidade foi computorizado sob o padrão de cor CIE D65, incluída a componente especular, e representado no espaço de cor CIELAB 1976.

### 6.3 Caracterização eléctrica e óptica das amostras - resultados experimentais

A resistividade eléctrica de um material é determinada principalmente pelas suas propriedades intrínsecas, defeitos e temperatura (vibrações térmicas) [10]. Na *tabela 6.1* encontram-se os valores de resistividade eléctrica superficial determinados experimentalmente para as amostras em estudo.

**Tabela 6.1:** Resistividade eléctrica das amostras

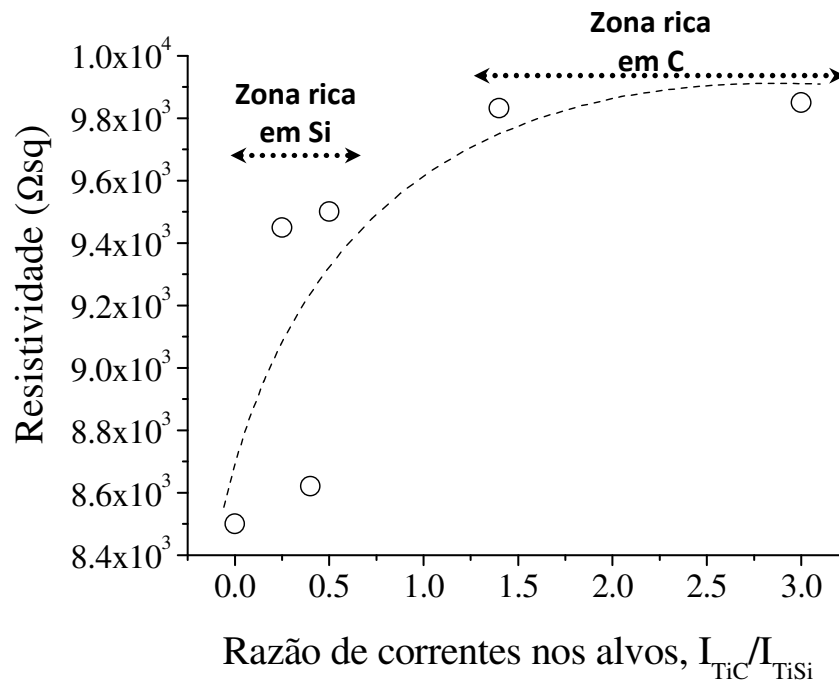
Amostra	Fórmula química ponderada	$I_{TiC}$ (A)	$I_{TiSi}$ (A)	$I_{TiC}/I_{TiSi}$	$\rho_s$ ( $\Omega$ sq)
CL <sub>1</sub>	TiSi <sub>0.27</sub>	0	2.5	0	8500
CL <sub>2</sub>	TiSi <sub>0.26</sub> C <sub>0.11</sub>	0.5	2	0,25	9450
CL <sub>3</sub>	TiSi <sub>0.23</sub> C <sub>0.09</sub>	1.1	2.75	0,4	8621
CL <sub>4</sub>	TiSi <sub>0.21</sub> C <sub>0.17</sub>	0.75	1.5	0,5	9501
CL <sub>5</sub>	TiSi <sub>0.13</sub> C <sub>0.28</sub>	0.7	0.5	1,4	9832
CL <sub>6</sub>	TiSi <sub>0.06</sub> C <sub>0.34</sub>	1.5	0.5	3	9850

Na tabela 6.2 constam os valores médios dos resultados obtidos nas medidas de cor efectuadas, representadas num espaço de cor CIELAB 1976. A componente especular da luz já se encontra incluída nas medições realizadas para cada uma das amostras. O erro associado à medição de cor de cada amostra é dado pelo máximo desvio relativamente à média dos resultados obtidos para cada uma delas.

**Tabela 6.2:** Coordenadas no espaço de cor CIE 1976  $L^*$   $a^*$   $b^*$  das amostras

Amostra	Fórmula química ponderada	$L^*$	$a^*$	$b^*$
CL <sub>1</sub>	TiSi <sub>0.27</sub>	65,3 ± 0,5	2,2 ± 0,1	9,3 ± 0,2
CL <sub>2</sub>	TiSi <sub>0.26</sub> C <sub>0.11</sub>	70.0 ± 2.0	1,7 ± 0,2	6,0 ± 0,9
CL <sub>3</sub>	TiSi <sub>0.23</sub> C <sub>0.09</sub>	63.0 ± 1.0	2,3 ± 0,2	7,7 ± 0,4
CL <sub>4</sub>	TiSi <sub>0.21</sub> C <sub>0.17</sub>	67,6 ± 0,2	2,1 ± 0,1	9,2 ± 0,3
CL <sub>5</sub>	TiSi <sub>0.13</sub> C <sub>0.28</sub>	67,2 ± 0,4	2,1 ± 0,1	8,4 ± 0,3
CL <sub>6</sub>	TiSi <sub>0.06</sub> C <sub>0.34</sub>	64.0 ± 1.0	2,1 ± 0,1	7,5 ± 0,1

No conjunto dos filmes analisados, as variações da composição e as consequentes alterações estruturais que são induzidas nos filmes parecem ter alguma influência nas suas propriedades eléctricas e ópticas. Os resultados eléctricos podem ser vistos na *figura 6.5*.



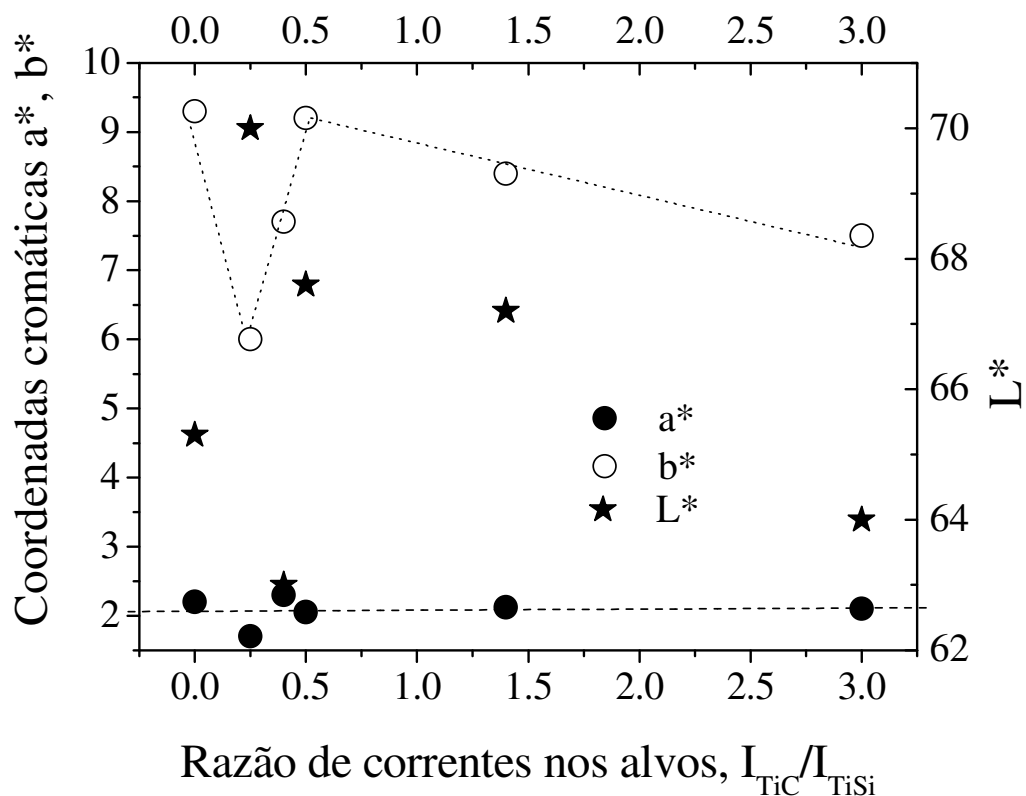
**Fig. 6.5:** Resistividade eléctrica em função da razão das intensidades de corrente aplicadas nos alvos para cada uma das amostras

Mais uma vez, distinguem-se perfeitamente as duas zonas de deposição referidas em capítulos anteriores, sendo evidente uma evolução (crescimento) gradual da resistividade das amostras da zona rica em silício para a zona rica em carbono. Assim, com o aumento da concentração de carbono na composição das amostras, os filmes parecem perder parte do seu carácter metálico, quer em termos de características eléctricas mas também das ópticas, tornando-se menos brilhantes e “piores” condutores eléctricos.

Para concentrações mais altas de carbono, os difractogramas obtidos mostram uma mudança estrutural de uma estrutura  $\alpha$ -Ti para uma estrutura do tipo TiC. O carácter metálico das ligações químicas Ti-Ti passa para um carácter predominantemente covalente das ligações Ti-C, alterando a estrutura dos filmes e reduzindo a densidade dos electrões livres, verificando-se assim um aumento ligeiro da resistividade superficial.

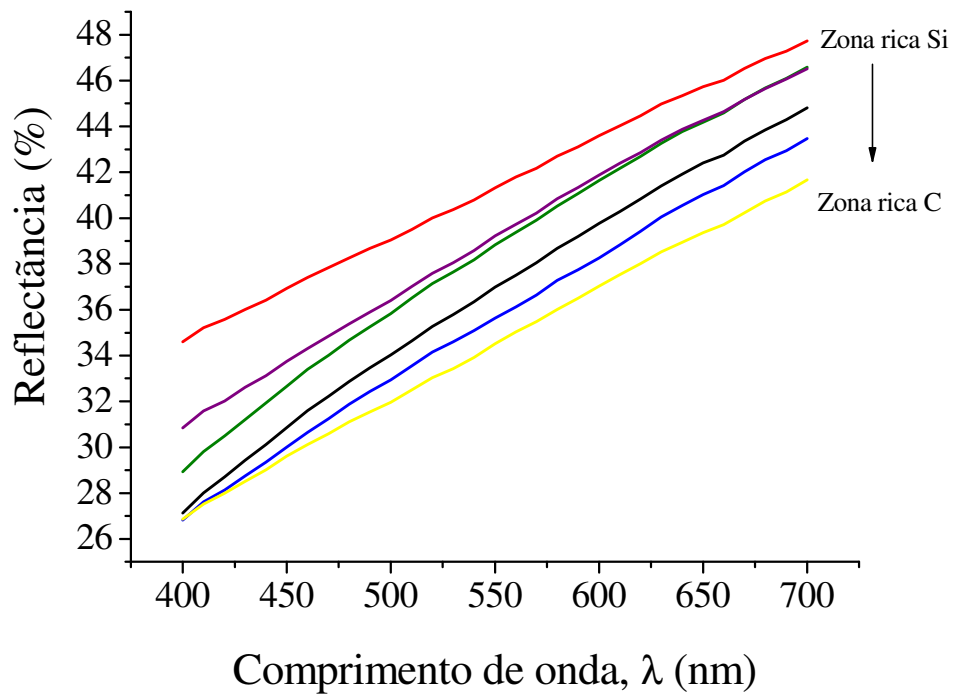
Da mesma forma, é possível verificar que a resistividade superficial diminui com o aumento da concentração de silício nos filmes, apesar dos valores obtidos serem relativamente altos tendo em conta que o silício é um semiconductor por excelência, esta situação pode ser explicada pelo facto de a adição de silício à fase  $\alpha$ -Ti (ou à estrutura fcc  $TiC_{1-x}$ ), conduzir a uma distorção da rede cristalina e à amorfização da estrutura do filme (*ver análise estrutural capítulo 4*), o pequeno tamanho dos grãos cristalinos leva a um espalhamento dos electrões devido à fronteira dos grãos com um consequente aumento da resistividade.

Relativamente aos resultados das propriedades ópticas (cor e reflectância), todas as amostras apresentam cor cinzenta, típica de revestimentos metálicos, tais como os sub-estequimétricos  $TiC_x$ , acompanhada por um brilho metálico ( $L^*$  elevado), como se pode verificar a partir do gráfico das coordenadas de cor em função do rácio das correntes aplicadas nos alvos (*figura 6.6*) que apresentam valores muito próximos sem discrepâncias dignas de registo e que corroboram a coerência das coordenadas de cor e dos valores de reflectância com a cor observada nos filmes.



**Fig. 6.5:** Coordenadas da cor em função da razão das intensidades de corrente aplicadas nos alvos para cada uma das amostras

Na figura 6.6 é representado o espectro da reflectância das amostras na região do visível. A forma dos espectros é semelhante à das amostras metálicas, como já era esperado. De referir ainda que à medida que aumenta a concentração de carbono diminui ligeiramente a reflectância, o que poderá uma vez mais ser indício desta perda de algum carácter metálico.



**Fig. 6.6:** Espectro da reflectância na região do visível

## Referências

- [1] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, *Am. Sci.* 89 (2001) 334.
- [2] L. J. Van der Pauw, *Philips Tech. Rev.* 20 (1958) 220-224.
- [3] A. Bartels, *J. Appl. Phys.* 15 (1995) 4271-4276.
- [4] C.A. Wert, R.M. Thomson, *Physics of Solids*, McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering, McGraw-Hill Book Co, New York, NY, 1964.
- [5] F.W. Billmeyer, M. Saltzman, *Principles of Color Technology*, Interscience Publishers, New York, NY, 1966.
- [6] W. R. McCluney, *“Introduction to Radiometry and Photometry”*, Artech House, Boston, USA, 1994.
- [7] S. Niyomsoan, W. Grant, D. L. Olson and B. Mishra, *Thin Solid Films*, 415 (2002) 187.
- [8] H. Palus in *“The Colour Image Processing Handbook”*, ed. S. J. Sangwine and R. Horne, Chapman & Hall, The University Press, Cambridge, Great Britain, 1998.
- [9] U. Beck, G. Reiners, U. Kopacz and H. A. Jehn, *Surf. Coat. Technol.*, 60 (1993) 389.
- [10] L. Cunha, F. Vaz, C. Moura, D. Munteanu, C. Ionescu, J. P. Rivière and E. Le Bourhis; *Journal of nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 9, 1-7, 2009



## Conclusões

Os filmes de Ti-Si-C foram sintetizados por pulverização catódica em magnetron não balanceado com alimentação por corrente contínua (DC).

Os resultados da composição química revelaram um aumento no teor de carbono de 2 a ~ 23 % at. e uma diminuição na concentração de silício de 19,7 para 4,5 % at., quando a razão das intensidade de corrente aplicadas aos alvos  $I_{TiC}/I_{TiSi}$  aumentou de 0 para 2,9.

Todos os resultados convergem para a existência de duas regiões distintas, uma ***zona rica em silício*** e uma ***zona rica em carbono***. A primeira diz respeito às amostras depositadas com uma razão de intensidades de corrente nos alvos,  $I_{TiC}/I_{TiSi}$  inferior a 0,5; em que a razão atômica Si/Ti varia entre 0,21 e 0,27 e os filmes apresentam uma razão atômica C/Ti relativamente baixa (inferior a 0,17). A segunda zona corresponde à região onde os filmes foram sintetizados com razões de intensidade de corrente nos alvos,  $I_{TiC}/I_{TiSi}$  a variar entre 1,4 e 2,9; onde a razão das concentrações atômicas Si / Ti é relativamente baixa e as razões atômicas C/Ti variam entre 0,29 e 0,34. Os resultados da análise da composição demonstraram que a mesma é bastante uniforme (em toda a área revestida), situando-se os valores numa região delimitada pelas fases  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti, TiC e  $Ti_5Si_3$  do diagrama de fases ternário, o que de algum modo sustenta a existência destas duas zonas.

A análise estrutural revelou a possibilidade da coexistência de fases distintas: uma sub-estequiométrica do tipo fcc (como o NaCl) e uma fase de Ti metálico ( $\alpha$ -Ti ou  $\beta$ -Ti). Os revestimentos com maior teor em carbono (zona rica de carbono), apresentam principalmente um estrutura sub-estequiométrica do tipo fcc muito semelhante à revelada pelo TiC. Os filmes na zona rica em silício mostram uma progressiva tendência para amorfização, devido à adição de Si à fase  $\alpha$ -Ti e à possibilidade de os átomos de Si ocuparem algumas vagas dentro da estrutura sub-estequiométrico de  $TiC_x$  que levaria a deformações significativas na rede cristalina e, ao mesmo tempo, uma estrutura mais desordenada. A



possibilidade da existência de fases amorfas de C ou até mesmo de Si(C), não podem ser excluídas. O facto de não ser possível identificar nenhum pico de difracção numa posição angular coerente com as fases  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti, TiC e  $Ti_5Si_3$  (que delimitam a zona ocupada pelas amostras no diagrama de fases ternário) sugere a existência de filmes que desenvolveram nesta zona (rica em silício) fases meta-estáveis ou uma mistura de diferentes fases.

Embora se tenham registado variações muito pequenas, uma vez que as amostras se localizam numa região compacta do diagrama de fases, é perceptível a redução da dureza revelada pela amostra com maior concentração de silício. Os principais mecanismos que poderão explicar esta redução de dureza estarão provavelmente relacionados com a adição de Si à fase  $\alpha$ -Ti (ou à estrutura fcc do  $TiC_{1-x}$ ), que induz a uma distorção significativa da rede cristalina com consequente significativa amorfização ou ao aumento de fases amorfas de Si (“puras” ou dopadas) provavelmente do tipo  $SiC_x$ . Contudo é o efeito de formação de fases o principal responsável pelo comportamento observado, e o baixo valor de dureza exibido pelos filmes fica a dever-se à grande percentagem de titânio na sua composição dando origem a uma grande quantidade de fases de Ti com valores muito baixos. O aumento da largura do pico de difracção a meia altura (que corresponde a um aumento da tendência de amorfização) é seguido pela diminuição de dureza.

Um aumento sistemático das tensões (residuais) de compressão com a diminuição do rácio  $I_{TiC}/I_{TiSi}$  (zona rica em silício – aumento do teor de Si) pode ser o reflexo do aumento da dopagem na matriz  $\alpha$ -Ti. Além disso, existe um valor de tensão de compressão relativamente alto para a amostra com maior percentagem de carbono na sua constituição, que é coerente com o alto grau de cristalinidade da amostra mas também com a sua já mencionada condição sub-estequiométrica. Os filmes de Ti-Si-C depositados revelam carácter dúctil não se tendo verificando uma proporcionalidade, nem mesmo uma dependência, entre a dureza dos filmes e a tensão residual, facto confirmado aliás, pela evolução do módulo de elasticidade que segue a tendência da dureza.

A qualidade das propriedades tribológicas está directamente relacionada com a concentração de carbono presente no filme, contudo no caso dos filmes finos de Ti-Si-C em

estudo o elemento que existe em maior quantidade é o titânio e a razão atômica C/Ti acaba por exibir valores consideravelmente baixos que se irão reflectir no comportamento dos filmes em relação ao desgaste e ao atrito. Para além disso, as propriedades tribológicas são largamente influenciadas pela composição química e estrutura dos filmes, bem como pelas suas características mecânicas, tornando-se evidente uma vez mais a influência das duas zonas de deposição. Na zona rica em silício, a diminuição da dureza dos filmes com o aumento do teor em silício e a tendência acentuada para a amorfização reflecte-se numa diminuição da prestação dos revestimentos face ao desgaste. Na zona rica em carbono, o comportamento face ao desgaste e ao atrito melhora ligeiramente devido às estruturas predominantemente cristalinas desenvolvidas.

No que diz respeito às propriedades ópticas e eléctricas, é possível verificar que com o aumento da concentração de carbono, os filmes perdem o seu carácter metálico, tornando-se menos brilhantes e “piores” condutores eléctricos. É evidente uma evolução gradual da resistividade das amostras da zona rica em silício para a zona rica em carbono.

Tendo em conta as crescentes solicitações no revestimento de peças ou ferramentas capazes de darem resposta a aplicações que envolvam esforços mecânicos e tribológicos, os filmes de Ti-Si-C em estudo revelam-se de especial importância. Embora o comportamento mecânico e tribológico dos filmes esteja aquém dos resultados obtidos para as fases-MAX, estes assumem especial interesse por serem sintetizados a baixas temperaturas, mostrando que o seu desenvolvimento pode ser bastante promissor na deposição de materiais com baixos ponto de fusão como é o caso dos polímeros.