

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
NA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO
DO GRAU DE**

MESTRE EM FÍSICA

DANIEL SAMPAIO FIGUEIRA

FLORIANÓPOLIS MAIO 1995.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

APLICAÇÃO DE UM SISTEMA MAGNETRON SPUTTERING PARA OBTENÇÃO DE
FILMES ANTI-CORROSIVOS.

DANIEL SAMPAIO FIGUEIRA

ORIENTADOR:

PROF: Dr. Sérgio Artur B. Bilac

Florianópolis - Santa Catarina

maio - 1995


**APLICAÇÃO DE UM SISTEMA MAGNETRON SPUTTERING PARA
OBTENÇÃO DE FILMES ANTI-CORROSIVOS.**

DANIEL SAMPAIO FIGUEIRA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de:

MESTRE EM CIÊNCIAS - Especialidade Física.


e aprovado em sua forma final pelo curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Sérgio Artur B. Bilac - UNICAMP
(Orientador)

Prof. Dr. Jurgen Fritz Stilck - UFSC
(Coordenador)

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Joel Louis Rene Muzart - UFSC

Prof. Dr. Almir Spinelli - (Depto Química) - UFSC



Prof. Dr. Carlos Viana Speller - (Suplente) - UFSC

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA da Sessão de Apresentação e Defesa Pública da Dissertação de mestrado no Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, feita perante a Banca designada pela Portaria nº 139 da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação/PRPG, do ano de mil novecentos e noventa e cinco.

Aos doze dias do mês de maio de mil novecentos e noventa e cinco, às quatorze horas, na Sala CFM-401, do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, realizou-se a Sessão de apresentação e defesa pública da dissertação de mestrado de **DANIEL SAMPAIO FIGUEIRA**, como requisito final para obtenção do Grau de "MESTRE EM FÍSICA", com especialização em Física Experimental. A Banca Examinadora esteve composta pelos seguintes professores: Sérgio Artur Bianchini Bilac (Dr.-UFSC); Joel Louis Rene Muzart (Dr.-UFSC); Almir Spinelli (Dr.-UFSC); e Carlos Viana Speller (Dr.- UFSC/ suplente), sendo o primeiro o Orientador do trabalho que teve como Título: "**APLICAÇÃO DE UM SISTEMA DE DEPOSIÇÃO MEGNETRON-SPUTTERING PARA RESISTÊNCIA À CORROÇÃO**". Após a apresentação feita pelo candidato que durou 38 (trinta e oito) minutos o mesmo foi argüida pela Banca Examinadora e pelo plenário, sendo que a dissertação foi considerada aprovada. Às 16 (dezesesseis) horas e 05 (cinco) minutos, foi encerrada a sessão e eu, Luis Cesar Fontana, Secretário "Ad-Hoc", lavrei a presente ata que vai por mim, pelos membros da Banca Examinadora e pelo candidato assinada.

Florianópolis, 12 de maio de 1995.

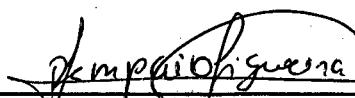


Luis Cesar Fontana
Secretário

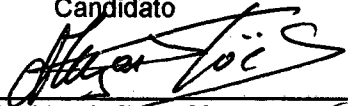
Sérgio Artur Bianchini Bilac
(Prof. Dr. Orientador - UFSC)



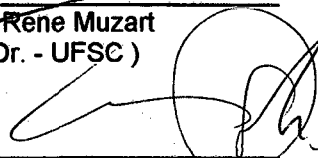
Almir Spinelli
(Prof. Dr.-UFSC)



DANIEL SAMPAIO FIGUEIRA
Candidato



Joel Louis Rene Muzart
(Prof. Dr. - UFSC)



Carlos Viana Speller
(Prof. Dr. - UFSC/Suplente)

RESUMO

Para realização deste trabalho foi montado inteiramente em nossos laboratórios um equipamento de deposição Magnetron Sputtering tipo planar. Foram realizados depósitos com alvos de titânio, Inconel, Inox e alumínio sobre substratos ABNT 4340 e 1020. Realizamos depósitos comparativos, com amostras polarizadas e não polarizadas, e através de fotos em microscópio eletrônico nos certificamos que os filmes obtidos com amostras polarizadas possuem uma densidade mais compacta. Esta informação sobre polarização já é de conhecimento da literatura, e foi determinante para que todos os depósitos seguintes tenham sido realizados com amostras polarizadas.

O equipamento montado foi caracterizado com curvas corrente x tensão. Através destas curvas podemos realizar comparações entre os diversos alvos usados e verificar qual possui um confinamento do plasma mais eficiente. O confinamento do plasma pode ser avaliado através do coeficiente angular da curva corrente x tensão.

O presente trabalho realiza um estudo comparativo de corrosão entre diversos filmes metálicos. Foram feitas curvas potenciodinâmicas entre os diversos filmes em comparações com o substrato e com o alvo. Através deste estudo se pode comparar potenciais de corrosão dos materiais: Inconel, aço Inox, titânio e alumínio e estimarmos as consequências de filmes depositados com estes materiais em meio hostil como NaCl a 3 %. Podemos verificar pelas curvas potenciodinâmicas que com apenas 2 μm de titânio sobre aço 4340 o potencial de corrosão já se aproxima muito do potencial de titânio puro. Os filmes obtidos com aço Inox e Inconel mostraram-se muito eficiente em termos de proteção contra corrosão.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais pela paciência e fé que tudo daria certo.
- Ao meu amigo Luis César Fontana por sua participação fiel em todas as etapas deste trabalho.
- Ao prof. Dr. Sérgio A. Bilac por sua disposição, entusiasmo nas atividades do laboratório.
- Ao meu amigo Joaquim pela boa acolhida em seu ambiente de trabalho
- A todo o pessoal do LABMAT pela excelente acolhida e ajuda técnica prestada.
- Aos meus amigos do lab. de eletroquímica em especial ao Friedrich por sua ajuda técnica.
- Ao CNPQ pelo apoio financeiro
- Aos meus amigos da Química pela descontração e amizade durante todo este tempo.

- A todos os professores e amigos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

ÍNDICE

Capítulo 1.

Introdução.....	01
-----------------	----

Capítulo 2.

O Processo de Deposição por Sputtering.....	05
2.1 Descarga em Gases Rarefeitos.....	05
2.1.1 Potencial do Plasma.....	09
2.2 Processos de Sputtering.....	10
2.2.1 Sputtering Convencional.....	12
2.2.2 Magnetron Sputtering.....	17
2.3 Curvas Características do Magnetron Sputtering.....	24
2.4 Geometria dos Catodos Magnetron Sputtering.....	25
2.4.1 Magnetrons Cilíndricos.....	25
2.4.2 Magnetrons Circulares.....	27
2.4.3 Magnetrons Planares.....	28

Capítulo 3.

Formação e Propriedades do Filme.....	29
3.1 Nucleação e Crescimento.....	29
3.2 Razão de Deposição e Contaminantes.....	32
3.3 Aquecimento do Substrato.....	36
3.4 Bombardeamento do Filme por Partículas Energéticas.....	37
3.4.1 Polarização do Substrato.....	40
3.5 Modelo de Zonas de Crescimento.....	40

3.5.1 Modelo de Zonas de Movchan-Demchishin.....	41
3.5.2 Extensão do Modelo de Zonas para o Sputtering.....	43
3.6 Aderência de Filmes Depositados por Magnetron Sputtering.....	44

Capítulo 4.

Corrosão.....	46
4.1 Introdução.....	46
4.2 Teoria Básica dos Processos de Corrosão.....	48
4.3 Comportamento de um Metal em Soluções Eletrolíticas.....	49
4.4 Tabela de Potenciais de Eletrodo.....	52
4.5 Técnica Eletroquímica para Avaliação da Resistência à Corrosão.....	55
4.5.1 Teoria da Corrosão Eletroquímica e o Plote de Tafel.....	56

Capítulo 5.

Equipamentos e Procedimento Experimental.....	59
5.1 Sistema de Bombeamento e Câmara de Deposição.....	59
5.2 Magnetron.....	64
5.3 Alvos.....	66
5.4 Alimentação Catódica.....	67
5.5 Substratos e Porta-Substratos.....	70
5.6 Deposição.....	71
5.7 Caracterização dos Filmes Depositados.....	73
5.7.1 Caracterização Metalográfica.....	73
5.7.2 Ensaios Potenciodinâmicos.....	74

Capítulo 6

Resultados Experimentais.....	76
6.1 Caracterização do nosso Sistema de Deposição Magnetron Sputtering.....	76

6.2 Análise dos Filmes Depositados.....	82
6.2.1 Filmes de Titânio.....	82
6.2.2 Filmes de Inconel.....	85
6.2.3 Filmes de Inox.....	88
6.2.4 Filmes de Alumínio.....	91

Capítulo 7.

Conclusões.....	93
Bibliografia.....	98

CAPÍTULO 1

Introdução

A técnica de deposição de filmes por magnetron sputtering foi desenvolvida em escala de laboratório no final da década de 70, e as primeiras aplicações comerciais começaram a surgir no início da década de 80. A partir desta época, esta técnica de deposição vem, paulatinamente, substituindo outros tipos de deposições tradicionais, como a evaporação a vácuo, CVD (chemical vapour deposition) e mesmo eletrodeposição de vários materiais, tanto elementares como compostos ou ligas. Possibilitou, também, a obtenção de filmes de novos materiais até então não produzidos por métodos convencionais [1].

Desde a sua concepção até os dias de hoje, a modalidade magnetron sputtering tem experimentado um sem número de avanços e vantagens. Possibilitar, por exemplo, altas taxas de deposição de uma grande variedade de materiais; filmes altamente puros; excelente aderência ao substrato, entre outros.

A virtual eliminação do bombardeio do substrato por elétrons energéticos, (chegando a crer-se que o aumento de temperatura notado nos substratos num processo magnetron sputtering dever-se praticamente ao calor de condensação do filme depositado sobre estes) possibilita a utilização de substratos sensíveis à mudanças de temperatura, como por exemplo, materiais plásticos e estruturas termo-sensíveis. Tal tarefa é impossível de ser realizada num sistema de sputtering convencional.

Como exemplo de aplicações podemos citar: (1) metalização em circuitos microeletrônicos, (2) filmes para resistência elétrica (Ni-Cr) , (3) filmes magnéticos (Co, Co-Pt, Ni, Fe, Co-Ni) para dispositivos de armazenagem magnética de informação, hard-disc, fitas e filmes magnéticos para cabeças de gravação, (4) filmes resistentes à corrosão, (5) sensores, (6) recobrimento de ferramentas de corte, etc. [2].

Os filmes finos, independente da técnica de deposição, são também importantes em termos de compreensão dos estados bi e tridimensional da matéria, como decréscimo na condutividade do filme, as variações nas propriedades termodinâmicas, e as reações químicas, em função da espessura do filme [3].

Os processos que envolvem deposição pela fase de vapor podem ser divididos em duas grandes áreas: CVD (chemical vapour deposition) e PVD (physical vapour deposition). A característica mais importante das técnicas de deposição por CVD, é que estas envolvem necessariamente reações químicas heterogêneas na superfície do substrato, sem requerer ambiente de baixas pressões como condição essencial [4]. No processo de deposição por PVD a característica mais importante é que a geração e o transporte de vapores a partir da fonte geradora até o substrato é feito por meios físicos. Isso é possível pois neste caso o processo de deposição ocorre essencialmente sob condições de baixa pressão. As espécies vaporizadas do material sólido podem ser geradas tanto por evaporação térmica quanto por arranque mecânico de átomos ou moléculas da superfície através de partículas energéticas. O primeiro caso é chamado de evaporação à vacuo e o segundo, de sputtering. O transporte de material da fonte até o substrato ocorre fisicamente através de feixes moleculares. Nas técnicas de PVD os depósitos são formados a partir de unidades atômicas ou moleculares simplesmente pelo processo físico de condensação.

Com a introdução de um gás reativo (oxigênio, nitrogênio, metano) na câmara de deposição podemos obter filmes de materiais compostos, como óxidos, nitretos e carbetos, a partir de alvos elementares.

Os processos de PVD mais conhecidos são: evaporação à vácuo, Ion Plating, Eléctron Bean Evaporation, MBE (molecular beam epitaxy) e Sputtering [2]. O processo de sputtering, dependendo da geometria do sistema alvo-substrato e do modo de transporte dos íons, pode ser classificado como: sputtering convencional ou diodo de corrente contínua, triodo, sputtering de rádio frequência e magnetron sputtering. A técnica de deposição de filmes por magnetron sputtering apresenta algumas vantagens em relação aos demais métodos: simplicidade do equipamento, altas taxas de deposição, maior densidade do filme depositado, boa aderência e baixo custo de manutenção e operação [1-4].

Para a realização deste trabalho foi montado inteiramente em nosso laboratório, com a cooperação do LABMAT, um sistema de depósito tipo Magnetron Sputtering. Dentro de várias geometrias possíveis para um sistema magnetron sputtering, optamos trabalhar com uma geometria planar retangular devido a sua simplicidade e altas taxas de deposição. Este sistema foi totalmente caracterizado e apresentou excelente performance. A caracterização do sistema pode ser feita através de medidas do comportamento da tensão de descarga x corrente de descarga. As curvas $V_x i$, obtidas para o nosso sistema, mostram que o rendimento do nosso

sistema de depósito é muito bom em relação ao rendimento de outros sistemas comerciais de deposição.

Uma das muitas vantagens do modo sputtering é que se pode obter filme de ligas metálicas sem alterar a estequiometria da liga, com isto se pode ter filmes de determinada liga com as mesmas propriedades desta. Usando o nosso sistema magnetron sputtering, conseguimos filmes de ligas (aço inox e inonel) o que não é possível, com as mesmas qualidades, com outros sistemas de deposição

Realizamos depósitos com as amostras polarizadas negativamente para aumentar o efeito do bombardeamento, provocando um aumento na densidade do filme depositado. O efeito do bombardeamento é intensificado com a polarização porque a amostra atrai os íons positivos que escapam da descarga, em frente ao magnetron. A polarização só é possível para substratos condutores e quando há interesse em elevadas temperaturas no substrato. Estes filmes se mostraram bastante aderentes e apresentaram boa resistência a corrosão.

Foram realizados estudos metalográficos com as amostras de filmes depositados onde pode se perceber que os filmes obtidos apresentam pouca porosidade. Através da medida da espessura do filme, calculamos a taxa de deposição para os diversos alvos usados. Estes valores coincidem com os valores apresentados pela literatura.

A proposta deste trabalho é mostrar a vantagem de se usar como meio de deposição o Magnetron Sputtering. Estas vantagens são: simplicidade do equipamento, baixo custo de manutenção e as excelentes propriedades dos filmes obtidos. Uma das propriedades que foi estudada é a resistência a corrosão. Realizamos um estudo comparativo entre os diferentes filmes depositados e as vantagens relativas em termos de anticorrosão. Para isto, foram feitos vários filmes de titânio, inonel, inox e alumínio sobre aço 1020 e 4340 em diferentes condições de pressão, tensão de polarização e corrente de deposição. Estes filmes foram submetidos a testes anticorrosivos. Cada teste fornece uma curva característica, de tensão por corrente, onde se pode ver as propriedades do filme depositado (em termos anticorrosivos) frente ao substrato que se está usando. Os resultados apresentados pelos filmes em termos de resistência à corrosão foram excelentes. Um filme de titânio com $7\mu\text{m}$ de espessura apresenta uma taxa de corrosão na ordem (de grandeza) de cinco vezes menor que o aço 1020, e um E_{cor} bem mais alto. Isto mostra que filme de titânio depositado com magnetron sputtering sobre aço 1020 é um excelente protetor contra corrosão. Os filmes obtidos com aço inox

apresentaram curvas potenciodinâmicas muito próximas do aço inox maciço, revelando que filmes de aço inox são viáveis e apresentam boas propriedades anti-corrosivas. Os filmes de inconel e alumínio também apresentaram boa aderência e densidades de corrente muito menores que o substrato. Todos os filmes depositados tiveram uma excelente performance em termos de resistência à corrosão.

CAPÍTULO 2

O Processo de Deposição por Sputtering

2.1 Descarga em Gases Rarefeitos.

Para haver sputtering, precisamos alguma forma de arrancar átomos de um alvo para condensar em um substrato, o método que se mostra mais viável é uma descarga em gases rarefeitos. A descarga pode ser utilizada como uma forma mais econômica e simples de se gerar íons energéticos e acelerá-los até o alvo. Para entender o processo sputtering, vamos inicialmente compreender uma descarga em gases rarefeitos.

Uma descarga gasosa luminescente de corrente contínua (CC) pode ser obtida aplicando-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos na presença de um dado gás à baixa pressão (100 a 10^{-2} Torr). [2]

A fig. 2.1 mostra a curva característica de uma descarga luminescente em um gás a baixa pressão com uma tensão dc aplicada entre dois eletrodos. Logo que a tensão é aplicada surge uma pequena corrente elétrica. Esta é devida à presença de um pequeno número de íons e elétrons gerados por vários processos, por ex.: ionização por radiação cósmica, choque entre partículas do gás e emissão termoiônica.

No início, a corrente é aproximadamente constante. Com o aumento da tensão, suficiente energia é dada às partículas carregadas, de modo que elas possam produzir mais partículas carregadas por colisão com os eletrodos (emissão de elétrons secundários) e com átomos neutros do gás. Como mais cargas são criadas, a corrente aumenta uniformemente mas a voltagem é limitada pela impedância de saída da fonte de potência. Esta região é conhecida como descarga Townsend.

Constantemente, elétrons e íons são perdidos para os eletrodos e para todas as outras superfícies dentro do sistema onde ocorre a descarga. Dentre os mecanismos de perda, inclui-se a recombinação elétron-íon, a neutralização iônica por emissão Auger junto ao alvo e a perda de elétrons para o ânodo. [2]

Eventualmente ocorrerá uma avalanche neste processo. Ions são acelerados na direção do catodo, chocando-se com este e liberando mais elétrons secundários que formam mais íons por colisão com átomos neutros do gás. Estes íons retornam para

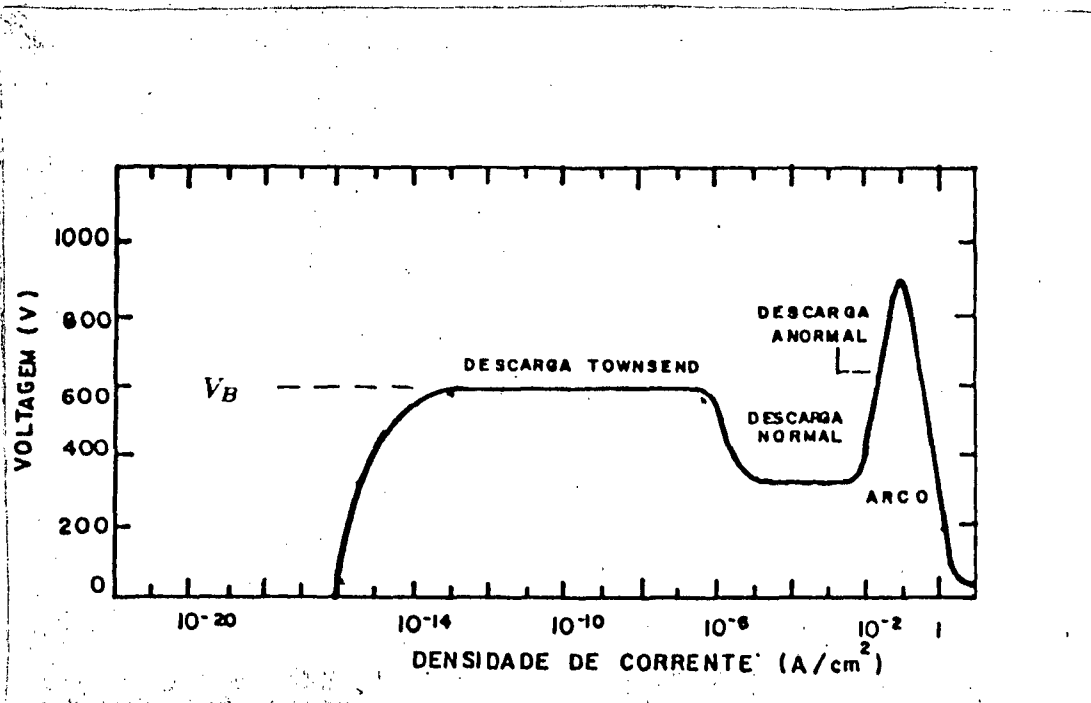


Fig 2.1 Característica corrente x tensão de uma descarga luminescente em gases (reproduzido de [5]).

catodo, produzindo mais elétrons, que novamente produzem mais íons. Quando o número de elétrons gerados é suficiente para produzir íons que regeneram o mesmo número de elétrons, a descarga é auto-sustentada. Nesta fase nota-se uma queda na tensão com um aumento abrupto da corrente e da luminescência da descarga gasosa. Estes são fenômenos presentes na região da descarga denominada região normal. Como a taxa de emissão de elétrons secundários da maioria dos materiais é da ordem de 0,1, mais que um íon deve bater a uma dada área do catodo para produzir outro elétron secundário [5]. Nesta região, a densidade de corrente (J) não é constante em todos os pontos do catodo. Esta densidade de corrente é maior, inicialmente, na região periférica e vai se expandindo para o interior do catodo à medida que a corrente total aumenta. A região normal apresenta tensão constante o que,

tecnologicamente era de grande importância em aplicações práticas como, por exemplo, nas válvulas reguladoras.

Quando todo o catodo se torna ativo (completamente coberto pela luminescência) um aumento na tensão aplicada (ou um aumento de pressão do gás) gera um aumento de corrente. Deste modo alcança-se a região denominada de descarga anormal. Esta região de descarga anormal é a usualmente utilizada no processo de deposição por sputtering, bem como, na maioria dos processos que utilizam descargas gasosas, por algumas razões, como exemplo:

- apresenta correntes e tensões relativamente altas
- toda a área do catodo recebe corrente, o que proporciona deposições mais uniformes

Se o catodo não é resfriado quando a densidade de corrente alcança valores em torno de $0,1 \text{ A/cm}^2$ a temperatura do catodo aumenta bastante e, além dos elétrons secundários, este passa a emitir elétrons termoiônicos promovendo outra avalanche. A impedância de saída da fonte de potência limita a voltagem e forma-se uma descarga de arco de baixa voltagem e alta corrente. Esta região, chamada de região de descarga tem característica de resistência negativa. Esta descarga de arco deve ser evitada para não danificar o catodo, a fonte e os equipamentos eletrônicos de medidas.

Para se alcançar a região luminescente anormal é conveniente conseguir-se uma baixa tensão de ignição V_B (fig. 2.1). Esta voltagem é principalmente dependente do livre caminho médio dos elétrons secundários e da distância entre o anodo e o catodo. Se a pressão do gás é muito baixa ou a separação anodo-catodo muito pequena os elétrons secundários não atingem um número suficiente de colisões ionizantes antes de baterem no anodo. Se a pressão e/ou a separação são também grandes, os íons gerados no gás não adquirem energia cinética elevada devido a colisões inelásticas com outras partículas do gás, assim que batem no catodo com energia insuficiente para produzir elétrons secundários. Este é o tratamento qualitativo da lei de Paschen que relaciona V_B com o produto da pressão do gás pela separação dos eletrodos (Em muitas descargas usadas no processo de sputtering o produto pressão x separação é deslocado para a esquerda do mínimo, requerendo então uma alta tensão de ignição [6]. Em configurações com espaçamento fixo entre eletrodos é frequentemente necessário um ajuste na pressão do gás, momentaneamente, que emite elétrons termoiônicos quando ligada a uma alta

voltagem, uma bobina de Tesla, etc). A representação gráfica da lei de Paschen ser vista na fig. 2.2.

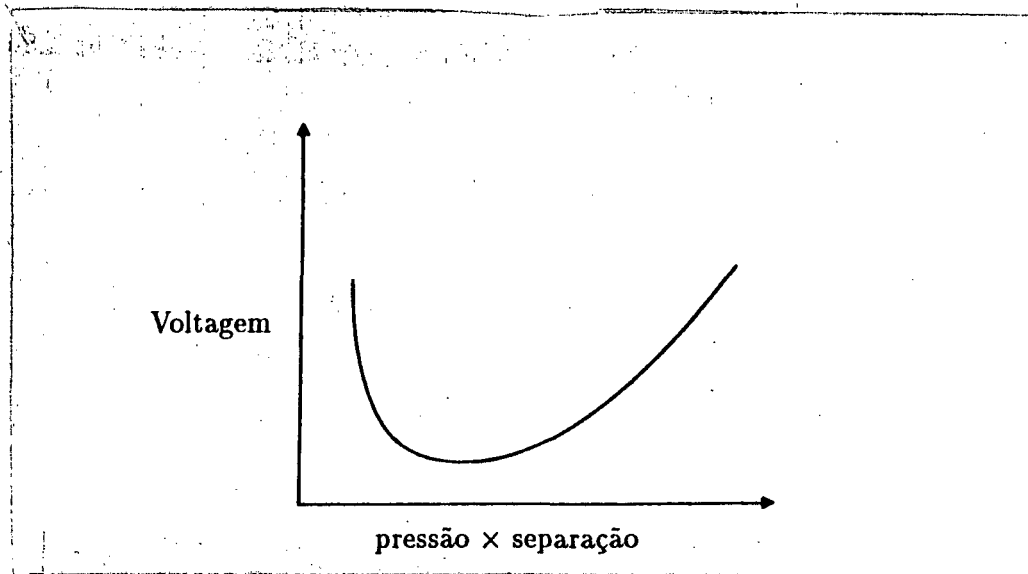


Fig. 2.2: Lei de Paschen.

A fig. 2.3 ilustra as diversas regiões luminosas entre dois eletrodos num processo de descarga luminiscente de um gás, na descarga anormal. A região luminosa adjacente ao catodo (luminosidade do catodo) é devida à radiação emitida pelos processos de excitação e relaxamento do material do catodo e também dos próprios íons do gás quando ocorre a colisão com o catodo. Os elétrons secundários são repelidos com alta velocidade do catodo e colidem com átomos neutros do gás a uma distância que corresponde ao seu livre caminho médio. Isto dá origem a região escura próxima ao catodo que é também muito bem definida.

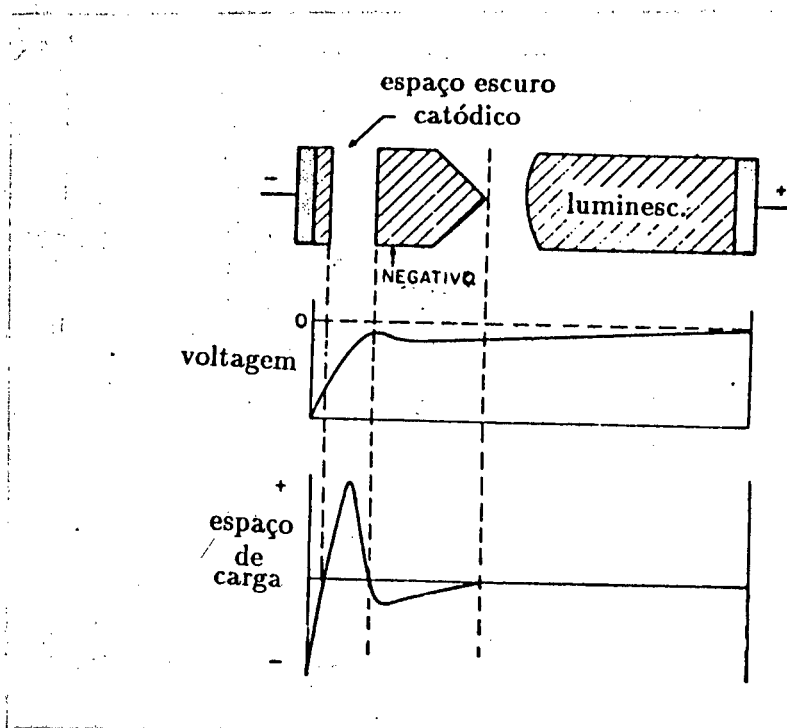


Fig. 2.3 Regiões luminescentes, voltagem e espaço de cargas em função da posição entre os eletrodos em uma descarga luminescente dc (reproduzido de [6]).

2.1.1 Potencial do Plasma

A variação do potencial do plasma entre dois eletrodos (anodo e catodo) numa descarga dc luminescente anormal está representada na fig.2.4 . Na região central, região luminescente, o gás ionizado é uma mistura aproximadamente neutra de cargas (ions e elétrons) e partículas neutras. Esta região corresponde à região luminescente e tem um potencial V_p (potencial do plasma) que é da ordem de 10 V maior que o anodo (geralmente aterrado). Próximo ao catodo e anodo, o campo elétrico é mais intenso. Estas regiões são conhecidas respectivamente como bainha catódica e bainha anódica. A bainha catódica, devido ao seu grande potencial negativo é bem mais extensa e brilhante que a bainha anódica. Na bainha anódica, o potencial decresce de V_p até zero. Na bainha catódica, o potencial é da ordem de V_p até o potencial negativo do catodo (V), dado pela fonte. Por exemplo, se a tensão média aplicada na fonte for de 500 V, o potencial na bainha catódica é da ordem de -510 V.

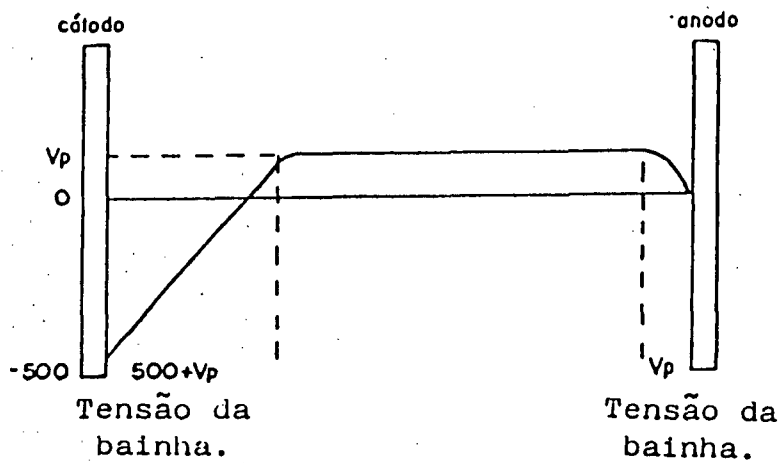


Fig. 2.4: Distribuição do potencial numa descarga dc [6].

2.2 Processos de Sputtering

O fenômeno de Sputtering foi primeiramente observado no século passado por vários pesquisadores [7-8] e sua utilização inicial como processo de deposição de filmes em 1877 [9]. O fenômeno pode ser caracterizado da seguinte forma: um íon no plasma é acelerado pelo campo elétrico em direção ao cátodo que consiste de uma superfície sólida denominada alvo. Dependendo da energia do íon e da natureza do alvo, um ou mais dos seguintes fenômenos podem ocorrer (veja fig. 2.5) [6]:

- O íon pode ser refletido, provavelmente sendo neutralizado neste processo
- O impacto do íon pode causar a ejeção de elétrons do alvo (um ou mais), chamados elétrons secundários.
- O íon pode penetrar no alvo. Este é o fenômeno da implantação iônica que já é usada extensivamente na tecnologia de microeletrônica.
- O impacto do íon pode também ser responsável por um rearranjo na estrutura do material. Este rearranjo pode ser: mudança de posição dos átomos, criação de vacâncias e defeitos na rede.

- O íon pode provocar uma colisão em cadeia dos átomos do alvo e, possivelmente, ejetar alguns desses átomos. Este processo de ejeção é efetivamente o fenômeno de **Sputtering**

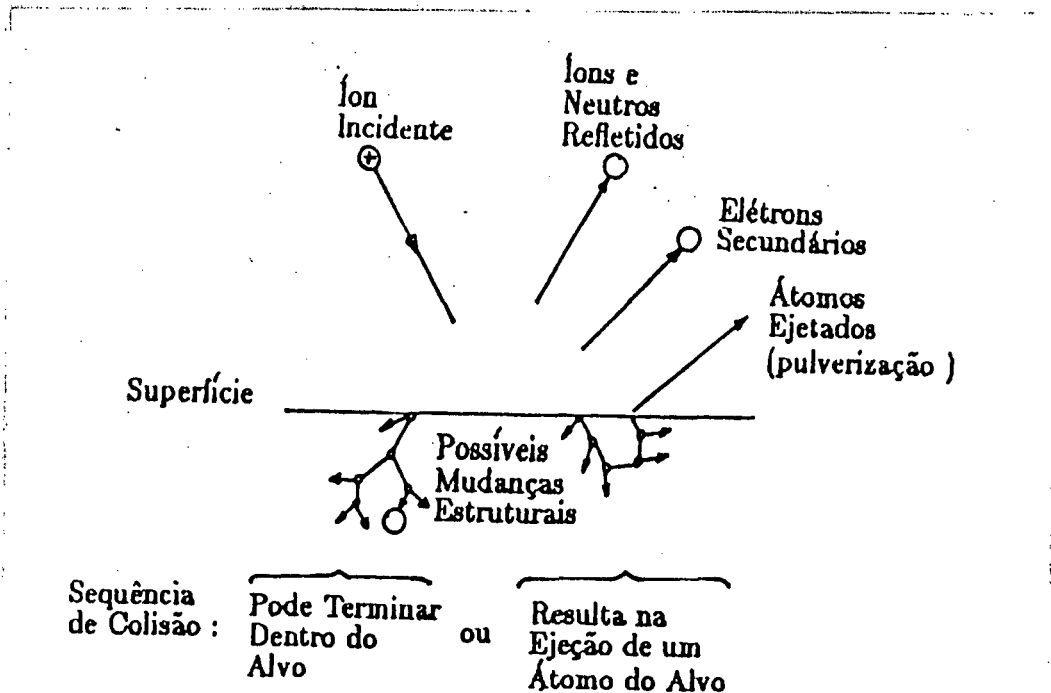


fig. 2.5 Possíveis fenômenos que ocorrem numa colisão de um íon energético com uma superfície.

Por intermédio do sputtering pode-se obter um filme sobre um substrato pela simples condensação dos átomos ejetados do alvo. Algumas das vantagens do processo sputtering são:

1. Possibilita a deposição de filmes de praticamente qualquer material, mesmo os isolantes e/ou refratários
2. É uma técnica que permite a deposição de filmes a partir de alvo multicomponentes (ligas e compostos), com a conservação da estequiometria.
3. Proporciona boa aderência dos filmes depositados.

4. Os filmes depositados apresentam alta densidade, próxima à densidade do alvo.

Como já mencionado, existem vários tipos de Sputtering, entre eles o Sputtering Convencional e o Magnetron Sputtering que serão vistos a seguir em detalhes.

2.2.1 Sputtering Convencional

O sputtering convencional também chamado diodo de corrente contínua, consiste de um sistema planar como o da fig. 2.6. O material do qual se deseja fazer sputtering, ou seja, o alvo, é parte integrante de um dos eletrodos do circuito elétrico do sistema, no caso o catodo. Este é conectado ao pólo negativo de uma fonte de alta tensão. O substrato no qual se deseja depositar o filme é colocado no anodo (aterrado) a uma distância determinada do catodo

Os eletrodos se encontram no interior de uma câmara de deposição conectada a um sistema de vácuo, cuja função é fazer com que a pressão interna desta seja diminuída. Um gás inerte, geralmente argônio, é introduzido na câmara à uma pressão apropriada. Ao ser aplicada uma tensão entre os eletrodos produz-se uma descarga no gás na região Anormal da curva característica da descarga (fig. 2.1). Os íons positivos Ar produzidos então são acelerados em direção ao alvo e podem arrancar átomos do material devido a transferência de momento no choque. Os átomos são ejetados em todas as direções e, parte destes, chegam continuamente ao substrato onde, ao se condensarem, formam um filme do mesmo material do alvo.

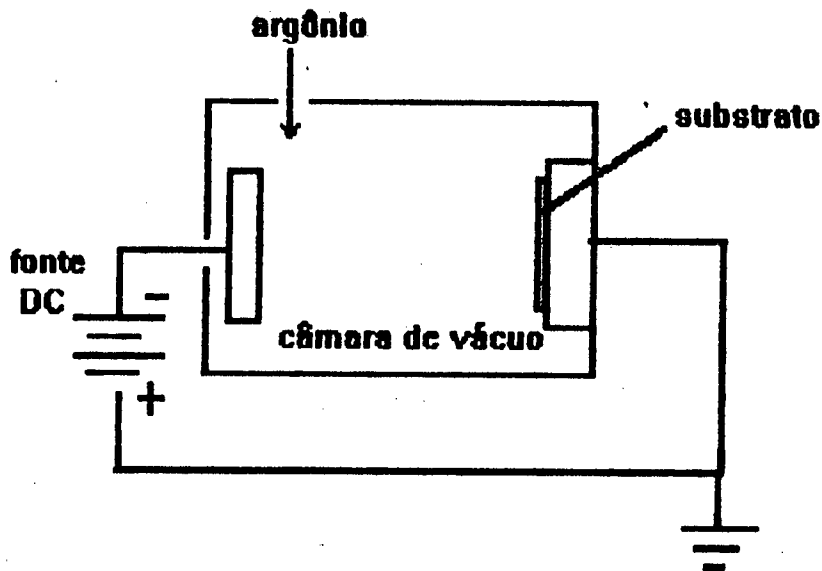
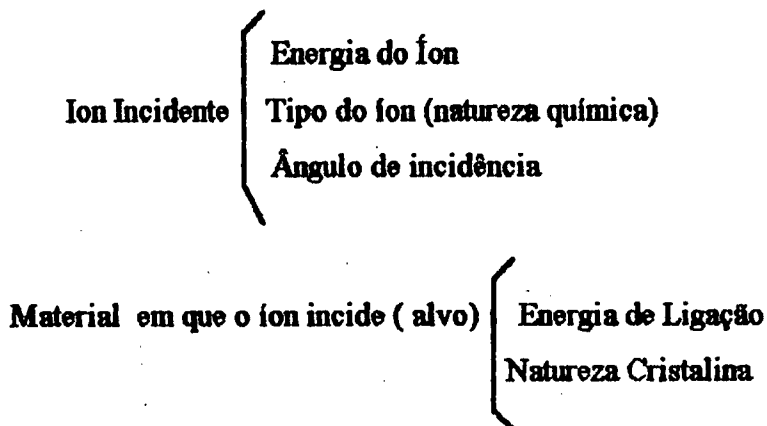


fig. 2.6 Esquema de um Sputtering Convencional.

O processo do sputtering pode ser caracterizado por um parâmetro que chamamos de rendimento (yield) que é definido como o número de átomos ejetados por íon incidente. O rendimento depende de vários parâmetros:



A fig. 2.7 mostra o comportamento do "rendimento" (yield) em função da energia do íon incidente para uma superfície de cobre bombardeada por alguns tipos de íons positivos. As formas das curvas de rendimento não dependem nem do material, nem do gás usado, embora a escala dos valores possam ser bem diferentes.

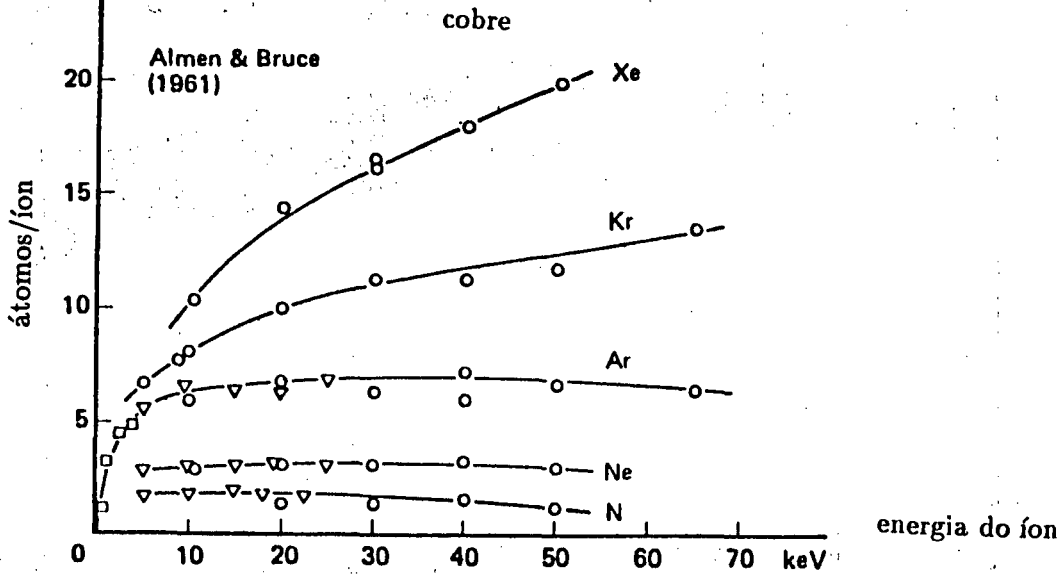


Fig. 2.7 Rendimento no sputtering do cobre em função da energia e da massa do íon incidente [rep. 6].

Matematicamente o rendimento é expresso em função da energia do íon incidente (E) e das massas atômicas do íon e do alvo, conforme as equações abaixo:

Para $E < 1 \text{ KeV}$

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{E}{U}$$

Onde:

$Y(E)$: rendimento do sputtering (átomo/íon)

m_1 = massa do íon incidente

m_2 = massa de um átomo do alvo

E : energia cinética do íon incidente

U : energia de ligação do átomo à superfície

α : função de m_2/m_1

Para $E > 1 \text{ KeV}$

$$Y(E) = 3,56 \cdot \alpha \frac{Z_1 \cdot Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} \frac{S_n(E)}{U_0}$$

Onde:

Z = número atômico dos átomos envolvidos

S_n = potência de frenamento.

Para baixos valores de energia do íon incidente (menores que os da energia de ligação dos átomos do alvo) o valor do rendimento é nulo até que se atinja uma determinada energia (E_t) chamada energia de limiar (específica para cada material). Esta pode ser entendida como a energia cinética mínima a ser fornecida aos átomos da rede cristalina para que estes possam ser ejetados do alvo. A partir deste valor o rendimento aumenta de forma aproximadamente exponencial até atingir um máximo. A partir deste limite o rendimento começa a decrescer com o aumento da energia do íon incidente, dando lugar preferencialmente ao fenômeno da implantação de íons (veja fig 2.8). A variação do rendimento depende também da energia do íon incidente. Para uma mesma energia, o valor do rendimento cresce com a massa do íon conforme indica a fig. 2.7.

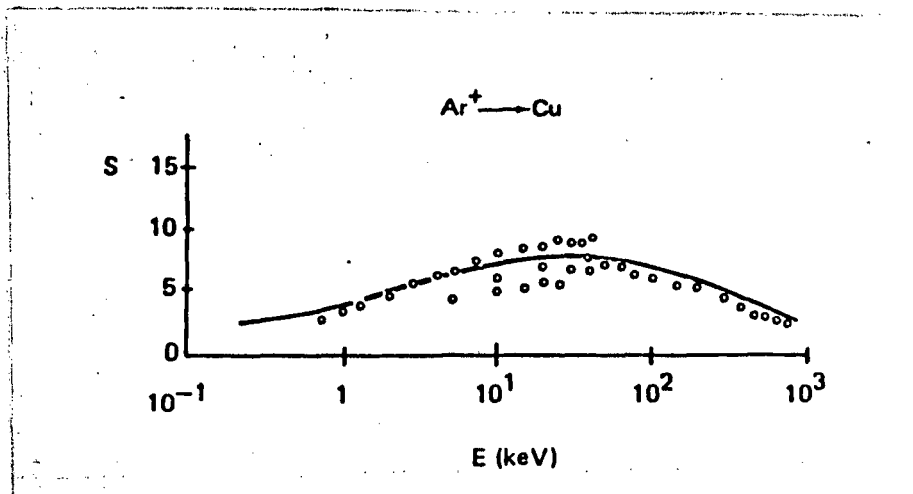


fig. 2.8 Variação do rendimento em função da energia do íon incidente.

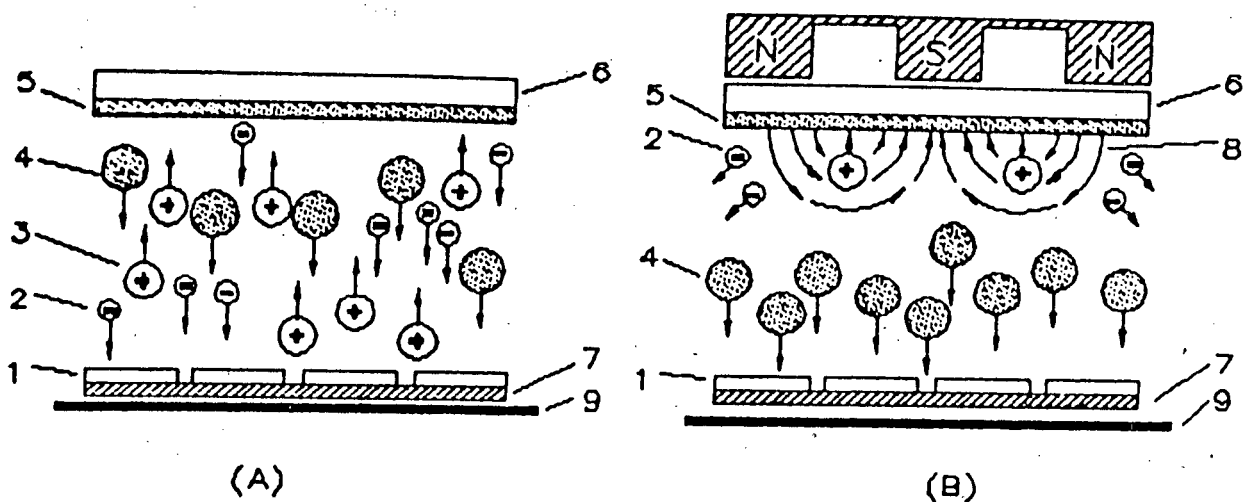
A fig. 2.9 mostra uma tabela onde se pode observar o rendimento de vários materiais bombardeados por diferentes íons com energia de bombardeamento de 500eV. O titânio (como pode ser observado na tabela) apresenta um rendimento de 0,51, ou seja, para cada dois íons argônio que bombardeiam o alvo, um átomo de titânio é arrancado. O alumínio apresenta o dobro do yield do titânio, em torno de 1,0.

<i>Sputtering Yield of Elements at 500 eV</i>						
Gas	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Reference
Element						
Be	0.24	0.42	0.51	0.48	0.35	[23]
C	0.07	—	0.12	0.13	0.17	[23]
Al	0.16	0.73	1.05	0.96	0.82	[23]
Si	0.13	0.48	0.50	0.50	0.42	[23]
Ti	0.07	0.43	0.51	0.48	0.43	[23]
V	0.06	0.48	0.65	0.62	0.63	[23]
Cr	0.17	0.99	1.18	1.39	1.55	[23]
Mn	—	—	—	1.39	1.43	[23]
Mn	—	—	1.90	—	—	[24]
Bi	—	—	6.64	—	—	[24]
Fe	0.15	0.88	1.10	1.07	1.00	[23]
Fe	—	0.63	0.84	0.77	0.88	[25]
Co	0.13	0.90	1.22	1.08	1.08	[23]
Ni	0.16	1.10	1.45	1.30	1.22	[23]
Ni	—	0.99	1.33	1.06	1.22	[25]
Cu	0.24	1.80	2.35	2.35	2.05	[23]
Cu	—	1.35	2.0	1.91	1.91	[25]
Cu (111)	—	2.1	—	2.50	3.9	[26]
Cu	—	—	1.2	—	—	[27]
Ge	0.08	0.68	1.1	1.12	1.04	[23]
Y	0.05	0.46	0.68	0.66	0.48	[23]
Zr	0.02	0.38	0.65	0.51	0.58	[23]

fig. 2.9 Rendimento do Sputtering para diferentes Ions com 500 eV. (rep. de [5]).

2.2.2 Magnetron Sputtering

Semelhante ao sputtering convencional, o magnetron sputtering se baseia em uma descarga em gases onde o catodo é o alvo e o anodo é o substrato. O magnetron sputtering se distingue por uma montagem muito engenhosa na qual campos magnéticos são colocados estrategicamente nas proximidades do alvo, de modo a aprisionar os elétrons secundários numa região próxima à superfície do catodo, aumentando significativamente o rendimento do sputtering (fig. 2.10-b).



- 1 SUBSTRATOS
- 2 ELÉTRONS
- 3 ÍONS DE ARGÔNIO
- 4 ÁTOMOS EJETADOS DO ALVO
- 5 ALVO
- 6 CATODO
- 7 PORTA-SUBSTRATO
- 8 LINHAS DE CAMPO MAGNÉTICO
- 9 ANODO

fig. 2.10 Cinética de partículas: (a) Sputtering Convencional, (b) Magnetron Sputtering

O resultado da interação entre uma partícula de carga q e velocidade v com um campo magnético B é a produção de uma força F na partícula. Esta força é perpendicular à velocidade da partícula e às linhas de campo magnético e pode ser expressa na forma vetorial:

$$\vec{F} = q \cdot \vec{V} \times \vec{B} \quad (2.3)$$

Essa força produzirá uma aceleração que é inversamente proporcional à massa da partícula carregada. Para campos magnéticos usados em magnetron sputtering, que são tipicamente da ordem de 10^2 gauss, somente o movimento dos elétrons é afetado, pois os íons possuem uma inércia muito grande e praticamente não mudam suas trajetórias por interação com campos dessa ordem de grandeza [6].

A partícula carregada estará então sujeita ao campo magnético dos ímãs e ao campo elétrico dos eletrodos. A equação de movimento de uma partícula de carga "e", massa "m" e velocidade V em um campo elétrico E e campo magnético B é [5]:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{e}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.4)$$

Quando B é uniforme e E é zero, os elétrons deslocam-se ao longo das linhas de campo com a componente da velocidade $v_{//}$ que não é afetada pelo campo magnético. Já, a componente perpendicular de v muda continuamente de direção, devido à força de interação da carga com o campo, e orbita em torno das linhas de campo com uma frequência de giro dada por:

$$W_g = \frac{eB}{m_e} \quad (2.5)$$

e o raio de giro,

$$r_g = \frac{m_e}{e} \left(\frac{v}{B} \right) \quad (2.6)$$

O movimento resultante do elétron é uma hélice como mostra a fig. 2.11-a. Para os casos típicos de aplicações em magnetron-sputtering, com $v_{//} = 10^6$ m/s e $B=300$ gauss (0.03 T), obtém-se $\omega_g = 5 \cdot 10^9$ rad/s e $r = 2 \times 10^{-4}$ m.

Quando B e E são uniformes e E é paralelo a B , as partículas são aceleradas devido ao campo elétrico, e o passo da hélice aumenta continuamente. Quando existe uma componente do campo elétrico E , perpendicular a B desenvolve-se uma velocidade de deslocamento perpendicular a ambos E e B em combinação com o movimento orbital como mostra a fig. 2.11-b. Devido a geometria dos campos elétrico e magnético no sistema magnetron sputtering os elétrons que são ejetados do alvo com velocidade v espiralam em torno das linhas de campo magnético, percorrendo um caminho fechado, como mostra a fig. 2.11-c. Consideremos agora um elétron emitido da superfície do alvo com velocidade v sobre uma região de campo magnético B e campo elétrico zero (fig. 2.11-a). Neste caso o elétron descreve um semicírculo de raio r dado por mv/Be (eq. 2.6) e retorna à superfície com velocidade v . Então o efeito do campo magnético é produzir uma armadilha para os elétrons próximos à superfície do alvo. A fig. 2.11-b representa um alvo de sputtering onde, além do campo magnético, existe um forte campo elétrico E no espaço escuro próximo à superfície.

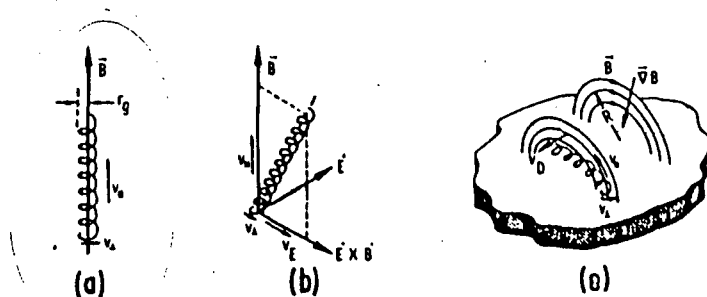


fig.2.11 Movimento de um elétron em campos magnéticos e elétrico estáticos: (a) $E=0$ e $B \neq 0$; (b) $B \perp E$; (c) linhas de campo magnético em frente ao alvo de um magnetron

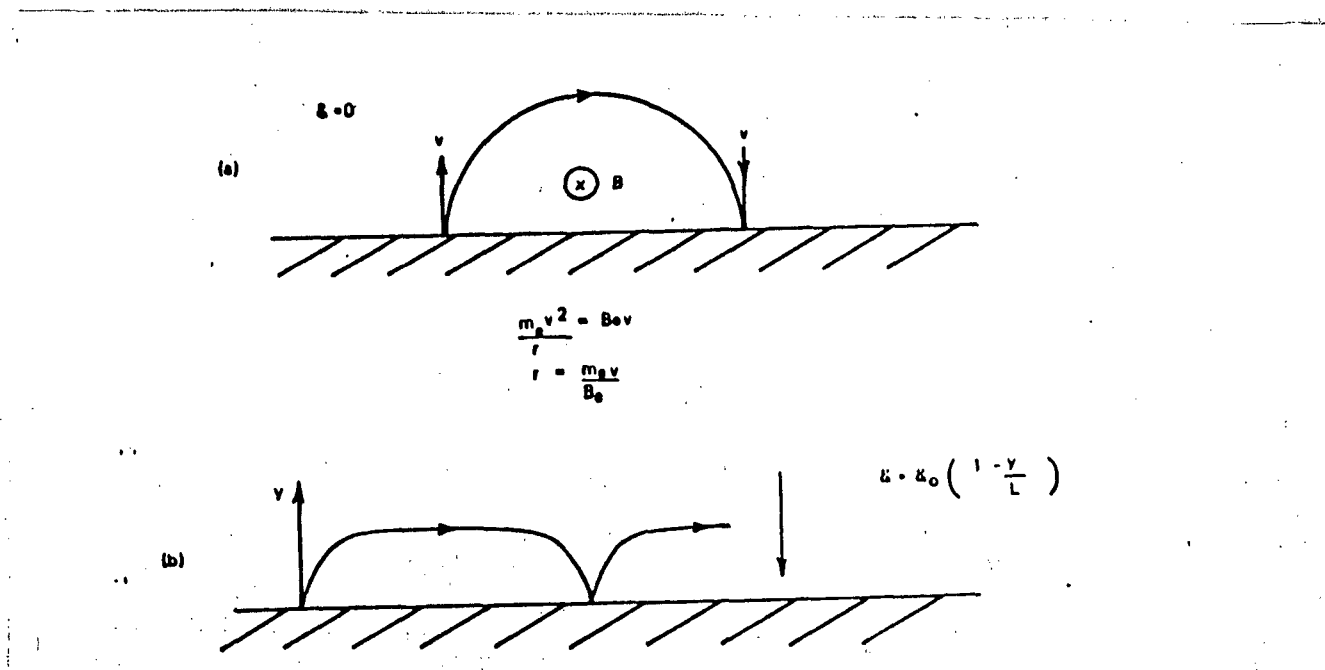


fig. 2.12 Movimento de um elétron ejetado de uma superfície com velocidade v na região de um campo magnético B paralelo à superfície. (a) sem campo elétrico; (b) com campo elétrico decrescente.

Consideremos agora que o campo elétrico E decresce linearmente através do espaço escuro de espessura L . Esta é uma suposição frequentemente usada para campos em espaços escuros e, embora algumas vezes questionáveis, é muito adequada para utilidade desta ilustração. Se y é a dimensão perpendicular ao alvo, e a superfície do alvo é $y = 0$, então:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{y}{L} \right) \quad (2.7)$$

onde E_0 é o campo no alvo. Seja x a distância ao longo da superfície desde o ponto de emissão de um elétron secundário. Este elétron será rapidamente acelerado, inicialmente para fora do alvo, pelo forte campo elétrico normal à superfície. Por simplicidade assumimos que a velocidade de emissão é zero. A equação de movimento do elétron pode ser encontrada usando-se a eq. 2.4. Na direção x é:

$$\ddot{x} = \frac{Be\dot{y}}{m} \quad (2.8)$$

ou, integrando,

$$\dot{x} = \frac{Be y}{m} \quad (2.9)$$

Substituindo as eq. 2.7 e 2.9 em 2.10 encontra-se que

$$\ddot{y} + \left(\frac{eE_0}{m\dot{L}} + \frac{e^2 B^2}{m^2} \right) y - \frac{eE_0}{m} = 0 \quad (2.11)$$

A solução dessa equação diferencial é:

$$y = \frac{eE_0}{m\omega^2} (1 - \cos \omega t) \quad (2.12)$$

onde:

$$\omega^2 = \frac{eE_0}{mL} + \frac{e^2 B^2}{m^2} \quad (2.13)$$

Na ausência do campo elétrico, ω será igual a eB/m que é exatamente a eq. 2.5, conhecida como frequência do cicloton. Então a aplicação de campos elétrico e magnético muda a órbita de circular para cicloidal, fazendo o elétron permanecer próximo ao alvo. Se ele entrar na região luminescente negativa, além de L,

descreverá um movimento circular na região livre de campo elétrico, antes de retornar ao espaço escuro.

A distância máxima $y_{\text{máx}}$, que o elétron se afasta do alvo, na ausência de colisões, pode ser encontrada equacionando o ganho da energia cinética pela perda da energia potencial (Green and Chapman 1976 [6]):

$$\frac{1}{2} m \dot{x}_{\text{máx}}^2 = e(V - V_0) \quad (2.14)$$

onde V_0 é o potencial negativo do alvo e V é o potencial de $y_{\text{máx}}$. Substituindo-se na equação 2.9 obtém-se:

$$y_{\text{máx}} = \frac{1}{B} \left(\frac{2m}{e} (V - V_0) \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

Observe que a expressão acima não depende da forma do campo elétrico e por isso o resultado é bastante geral, dentro e fora do espaço escuro. Como $V = Ed$, a eq. 2.7 pode ser escrita como:

$$V = V_0 \left(1 - \frac{y}{L} \right) \quad (2.16)$$

Substituindo esta equação em 2.15 encontramos que:

$$(y_{\text{máx}})^2 + \left(\frac{1}{B^2} \cdot \frac{2mV_0}{eL} \right) y_{\text{máx}} = 0 \quad (2.17)$$

cujas soluções são:

$$y_{\text{máx}} = 0$$

$$y_{\text{máx}} = -\frac{1}{B^2} \frac{2m V_0}{e L}$$

Considerando $V_0 = -500$ volts, $L = 10^{-3}$ m (largura da bacia catódica), $m/e = 5.68 \cdot 10^{-12}$ (razão massa/carga do elétron) e $B = 0.03$ T, que são valores típicos de operação do magnetron-sputtering, encontramos que $y_{\text{máx}} = 6,3$ mm. Esta é, teoricamente, a distância máxima que o elétron se afasta do catodo (alvo), ou seja, é a região de concentração do plasma. O resultado líquido de tudo isto é que o elétron é aprisionado próximo ao alvo, descrevendo uma trajetória helicoidal sobre um caminho fechado com as seguintes consequências para o processo:

A região de ionização (plasma) se restringe à área próximo à superfície do catodo (alvo) evitando a perda de íons e elétrons para as paredes da câmara.

Com o aumento da trajetória percorrida pelos elétrons, devido ao movimento helicoidal, aumenta a probabilidade destes se chocarem com os átomos do gás, aumentando a taxa de ionização e, conseqüentemente, o bombardeamento do alvo, o que gera taxas de deposições da ordem de 10^3 vezes maior que no sputtering convencional [5].

Esta característica possibilita que o processo trabalhe em baixas pressões (10^{-3} torr) e baixas tensões (± 500 V) em relação ao sputtering convencional, obtendo-se, ainda assim, correntes elevadas (da ordem de algumas centenas de mA/cm²). Com pressões dessa ordem trabalha-se em regime de fluxo molecular onde as partículas do gás praticamente não se chocam entre si. Isto é muito importante pois os átomos ejetados do alvo podem atingir o substrato sem colisões pelo caminho, o que eleva a taxa de deposição e melhora as propriedades do filme pois os átomos atingem o substrato com a mesma energia que foram ejetados.

Como o substrato não mais é bombardeado por elétrons energéticos, como no caso do Sputtering convencional (pois são aprisionados na frente do alvo), é possível depositar filmes sobre materiais sensíveis à altas temperaturas (plásticos, etc).

2.3 Curvas Características do Magnetron Sputtering.

As fontes magnetron apresentam uma família de curvas características corrente-tensão [10]. A relação funcional entre a corrente e a tensão num dispositivo magnetron pode ser expressa pela equação,

$$I = K V^n$$

onde I é a corrente no catodo, V é o potencial do mesmo, K é uma constante de proporcionalidade e n é um índice que representa a eficiência da armadilha de elétrons no plasma. O sputtering convencional apresenta um índice de eficiência n da ordem de 1, e o processo de magnetron sputtering geralmente um índice entre 3 e 9. Quanto maior o n melhor é a performance do sistema e maior sua potência, portanto o objetivo de um bom sistema é que se obtenha valores grandes (próximo de 9) para n .

Os sistemas magnetron planar usualmente são operados em atmosfera de argônio a pressões de 1-10 mtorr e o potencial do catodo de 300-700 volts. Sob estas condições a densidade de corrente pode atingir 200 mA/cm², e a densidade de potência 100 W/cm². A curva característica do magnetron-sputtering por nós construído LABMAT-UFSC é mostrada na fig.2.12 em comparação com outras curvas de referências.

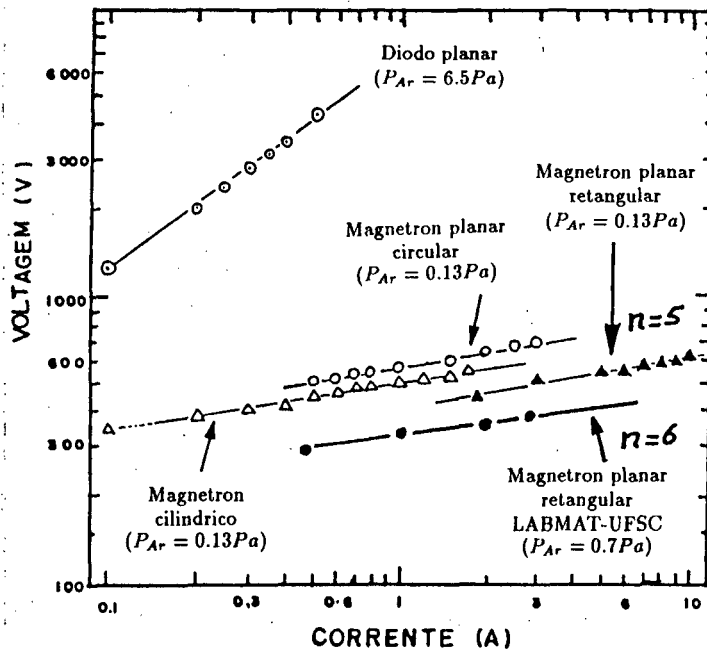


fig.2.12 *Rendimento obtido com nosso sistema de deposição em comparação com outros sistemas de deposição comerciais*

2.4 Geometria dos Catodos Magnetron Sputtering

2.4.1 Magnetrons Cilíndricos

Na configuração cilíndrica convencional, o catodo e o anodo são cilindros coaxiais e o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo. (fig. 2.13) [11].

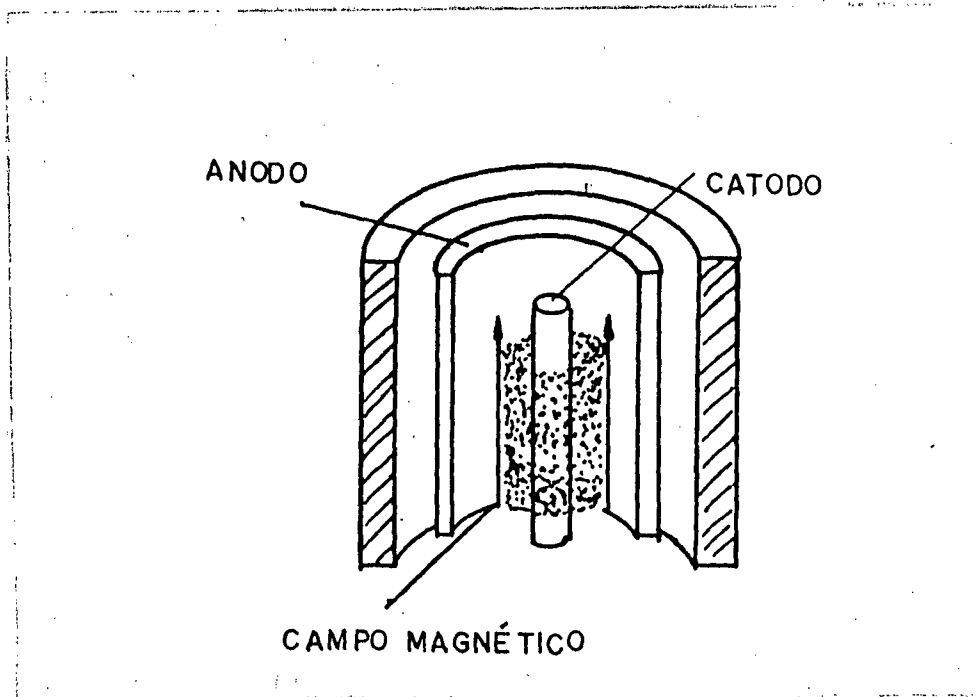


fig. 2.12: Esquema de um magnetron cilíndrico

Se na configuração cilíndrica, o eletrodo central (catodo) armazenar em seu interior ímãs permanentes, obtém-se o chamado torus plasmatron (fig. 2.13). Estes tem grande capacidade para deposição de filmes com uniformidade de espessura bastante apreciável mesmo em substratos de superfície irregular [2].

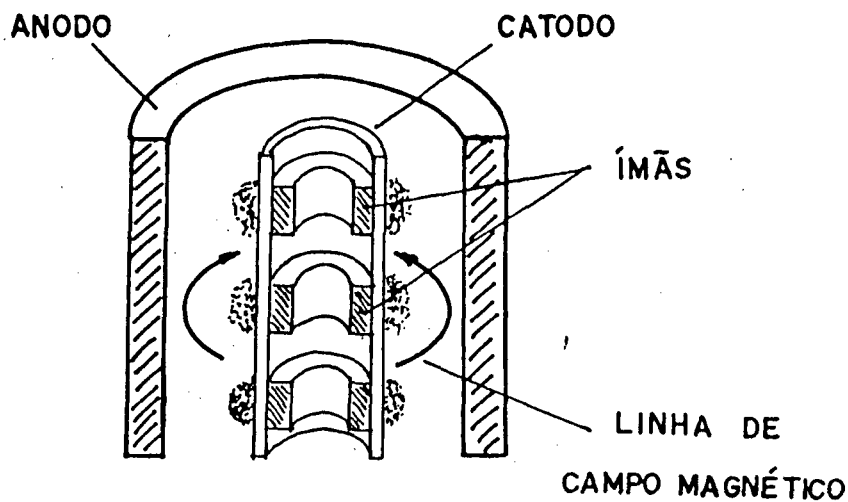


fig. 2.13 Fonte magnetron cilíndrica torus plasmatron

A configuração cilíndrica mais empregada é a denominada post magnetron (fig.2.14). Nesta, o catodo é formado por um tubo oco e dois discos perpendiculares às extremidades deste. Os anodos recobrem parcialmente os discos e o campo magnético provém de um solenóide com núcleo magnético interno ao catodo ou, uma bobina exterior à câmara de vácuo. Algumas vezes são utilizadas combinações destas duas geometrias de campo magnético.

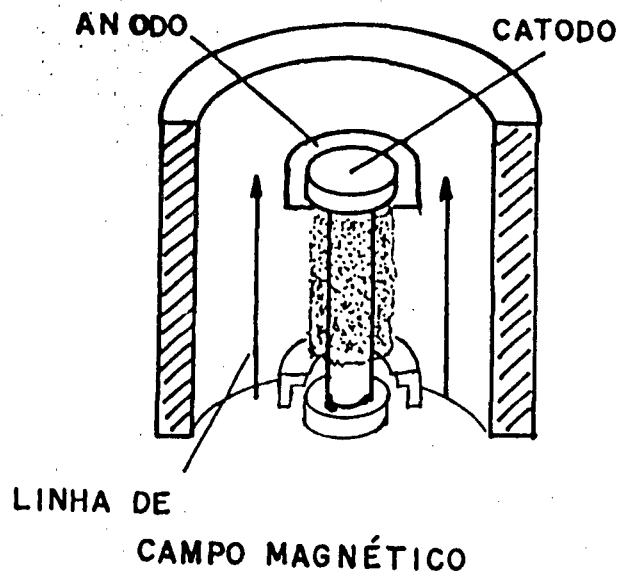


fig. 2.14 Fonte magnetron cilíndrica post magnetron [11].

2.4.2 Magnetrons Circulares.

Os magnetrons circulares típicos são Sputter-gun [12] e o S-gun [13]; em ambos a geometria de campo magnético é circular e cria uma descarga anular ou toroidal de alto grau de ionização, próxima ao cátodo circular. A fig. 2.15 mostra esquemas de eletrodos sputter-gun. Devido ao alto grau de ionização, a erosão do alvo é muito pronunciada podendo causar problemas na descarga e mudanças nas taxas de deposição.

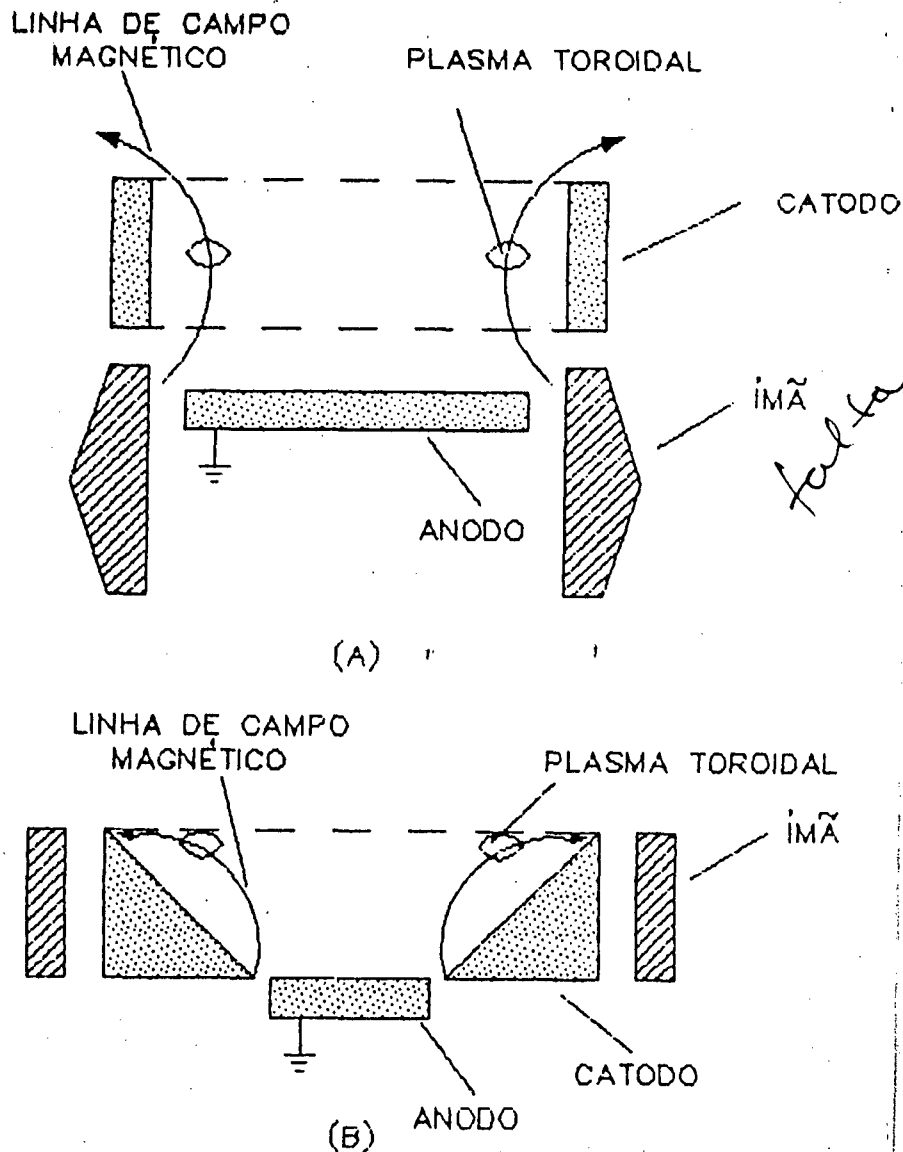


fig. 2.15 Esquema dos eletrodos em fontes magnetron circulares

(a) Sputter-gun

(b) S-gun

2.4.3 Magnetrons Planares.

O sistema magnetron sputtering planar consiste de uma placa (alvo) plana, circular ou retangular, montada sobre o corpo do catodo. De modo similar às fontes anteriormente descritas, no magnetron planar os elétrons gerados na superfície do catodo são confinados pelo campo magnético dos ímãs permanentes colocados atrás do catodo.

A conformação das linhas de campo magnético entrando e saindo da superfície do catodo formam um "túnel" de plasma confinado sob o qual se configura a zona ou trilha de erosão do alvo, conforme mostra a figura 2.16.

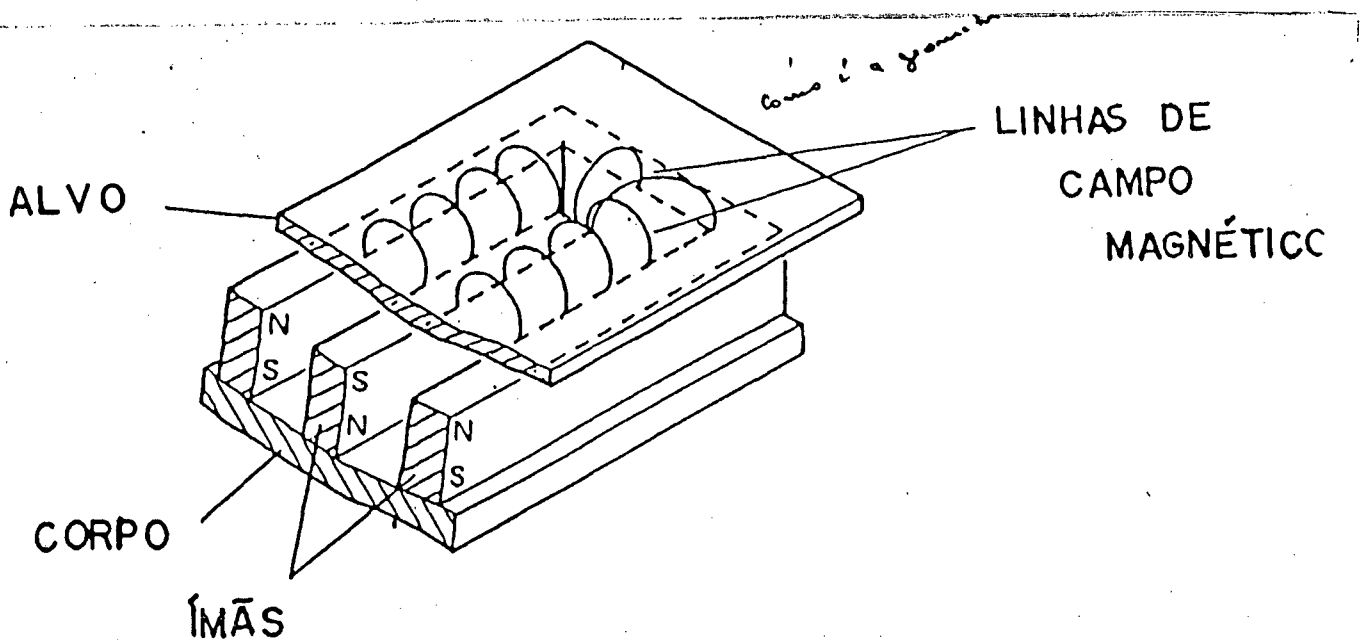


fig 2.16 Configuração de uma fonte magnetron planar retangular.

CAPITULO 3

Formação e Propriedades do Filme.

3.1 Nucleação e Crescimento

Filmes depositados por sputtering crescem de uma maneira bem diferente dos filmes depositados por outros processos, como por exemplo evaporação térmica. Enquanto neste último o substrato é submetido - desde que em bom vácuo - praticamente apenas ao fluxo de vapor proveniente da fonte, na deposição por sputtering o substrato recebe não só o fluxo de material que irá constituir o filme como também está sujeito a um contínuo bombardeamento de elétrons, íons, ftons e gases que compõe a atmosfera da câmara de vácuo. No caso do magnetron sputtering não há bombardeamento apreciável por elétrons energéticos, pois os mesmos ficam aprisionados pelo campo magnético que impede sua saída da região próxima ao alvo.

Podemos resumir a formação de um filme em seis etapas distintas:

- 1) As espécies unitárias (átomos) se chocam com o substrato, perdem sua velocidade e algumas são fisicamente adsorvidas na superfície do substrato
- 2) As espécies adsorvidas não estão em equilíbrio térmico com o substrato e se movem durante um certo tempo sobre sua superfície. Também interagem entre si e podem formar grandes ajuntamentos. (núcleos).
- 3) Os núcleos (termodinamicamente instáveis) podem ser desorvidos ou se juntar com outros. (Depende dos parâmetros de deposição). Se os parâmetros são tais que um núcleo tende a se junta ao outro antes de ser desorvido, eles aumentam de tamanho e chegam a um tamanho crítico onde se tornam termodinamicamente estáveis. Então os núcleos começam a crescer. Este processo se chama nucleação.
- 4) Os núcleos podem crescer tanto paralelamente como perpendicularmente ao substrato. A densidade e tamanho dos núcleos depende dos parâmetros de deposição. No início da deposição a razão de crescimento lateral é muito maior que a perpendicular. Os núcleos crescidos são chamados ilhas. Os núcleos se unem formando a coalescência.

- 5) Coalescência são pequenas ilhas que se juntam tentando reduzir sua área superficial . Este processo é favorecido se aumentarmos a mobilidade de superfície das espécies, por exemplo, aumentando a temperatura do substrato ou bombardeando o filme.
- 6) Ilhas cada vez maiores coalescem, deixando canais e buracos no substrato. O filme contínuo é formado com o preenchimento destes canais e buracos.

Normalmente as experiências sobre nucleação e crescimento requerem a observação de partículas com centenas e as vezes dezenas de Angstrom e por essa razão é usada a microscopia eletrônica. Para se verificar o crescimento de um filme usa-se montagens especiais em que a observação é feita continuamente a medida que o filme se deposita.

Nas experiências em que o crescimento é acompanhado de modo contínuo pelo microscópio eletrônico observa-se em geral, nos instantes iniciais de deposição um súbito aparecimento de núcleos de tamanho mais ou menos uniforme. Os menores núcleos detectados tem entre 20 e 30 Å . O crescimento do núcleo é maior ao longo da superfície do substrato do que na direção normal, isto é, os núcleos são achatados.

No estado de coalescência, mostrado esquematicamente na fig. 3.1, os dois núcleos se tocam e coalescem num único núcleo. Isto se dá em intervalos de tempo da ordem de 1 décimo de segundo e a área do núcleo resultante projetada sobre o substrato é menor que a soma das áreas projetadas dos dois núcleos. A altura do núcleo resultante aumenta. Os núcleos tem portanto um caráter semelhante ao de líquidos, procurando manter a forma esférica e coalescendo como gotas d'água. Isso mostra que forças enormes estão presentes no processo de coalescência e/ ou temperaturas muito elevadas são produzidas, resultantes de algum processo exotérmico proveniente da fusão dos núcleos [14]. Certamente, no processo de coalescência uma dada quantidade de energia é liberada devido á redução da área superficial total dos dois núcleos, o que eleva a temperatura do núcleo resultante.

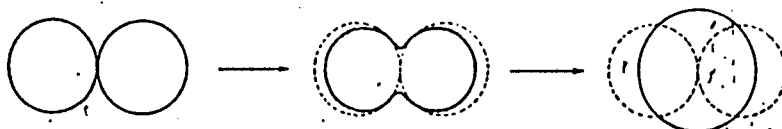


fig. 3.1 Fenômeno da coalescência.

Os núcleos podem ter formas arredondadas conforme é observado na deposição de selênio em brometo de potássio (fig. 3.2) ou formas cristalográficas bem definidas, conforme mostra a fig. 3.3. Nesta figura observa-se que as ilhas (A e B) coalescem numa forma arredondada que, passado algum tempo, volta a assumir uma forma cristalográfica. Mudanças de feitiço ainda tomam lugar principalmente nas regiões de junção das ilhas. Conseqüentemente as ilhas se tornam alongadas e se unem de modo a formar uma rede separada por canais estreitos e irregulares de largura média entre 50 e 200 Å . Prosseguindo a deposição, nucleação secundária ocorre no canal e os núcleos crescem e acabam incorporados às ilhas. Conseqüentemente o canal se estreita e, conforme mostra a seqüência das micrografias da fig.3.2, pontes se estabelecem através dos canais que a partir daí vão se extinguir e o filme contínuo é formado.

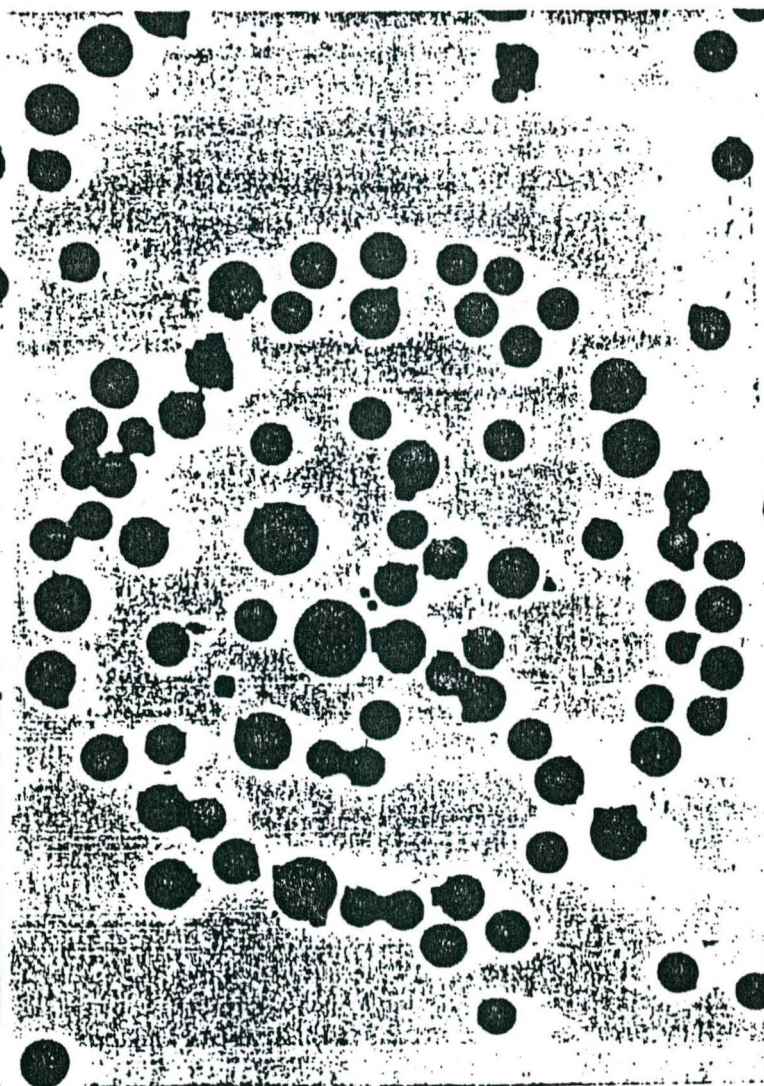


Fig. 3.2 Ilhas de Selênio sobre KBr

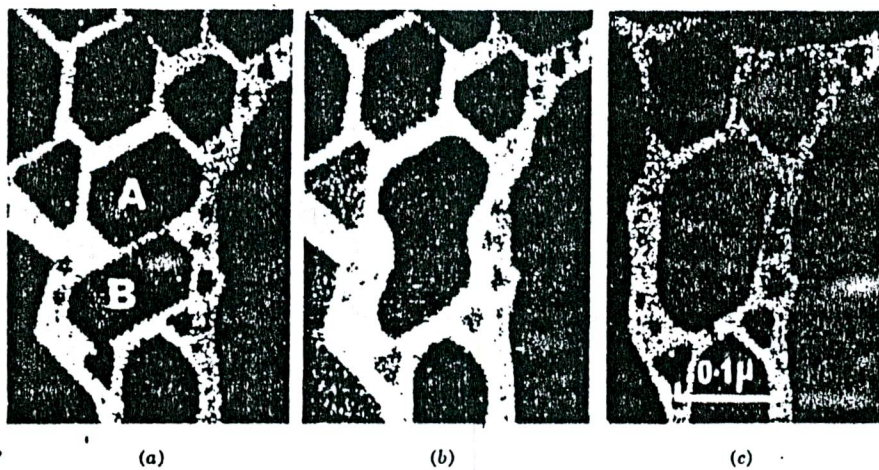


fig. 3.3. Micrografias sucessivas de Au crescendo sobre MoS_2 a 400°C . (a) Tempo $t = 0$. (b) Entre 1 e 2 segundos. (c) Aos sessenta segundos. (Pashley et al. (12)).

3.2 Razão de Deposição e Contaminantes.

Numa câmara de deposição, mesmo a baixas pressões ($< 10^{-5}$ torr) o substrato é continuamente bombardeado por espécies presentes no gás residual (N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 etc.) que podem contaminar um filme crescente. Como não é possível eliminar completamente esses gases da câmara, é necessário que a taxa de deposição

do material do filme seja muito maior que a de retenção dos gases reativos residuais, formando assim um filme com baixo teor de impurezas.

O nosso sistema de vácuo acoplado ao magnetron sputtering LABMAT- UFSC é composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora acopladas em série com a câmara de deposição. A pressão base que este sistema atinge é, aproximadamente, 10^{-5} torr. Pode-se entretanto atingir uma pressão base de até 10^{-7} torr se, após o pré-vácuo, se fizer um sputtering de Ti durante um tempo de, pelo menos um minuto. Esse processo é chamado bombeamento por adsorção. O Ti evaporado deposita-se nas paredes da câmara, que estão à temperatura ambiente, e promove um bombeamento adicional devido à propriedade do Ti de se combinar quimicamente com os gases residuais ativos.

A contaminação do filme pelos gases residuais, pode ser calculada levando-se em conta o tempo de formação de uma monocamada de qualquer espécie em uma superfície. Este parâmetro é baseado na hipótese de que todo átomo que bate na superfície permanece ali, o que não é realmente verdadeiro, exceto para temperaturas muito baixas. O tempo de formação de uma monocamada é inversamente proporcional ao fluxo de átomos batendo na superfície. Chapman [6] mostra que o fluxo de partículas por unidade de área e por unidade de tempo é dado por:

$$F_x = \frac{n\bar{v}}{4} \quad (3.1)$$

Combinando-se com $p = (1/3)nm\bar{v}^2$ e $\bar{v}^2 = 3kT/m$ encontra-se que:

$$F_x = p(2\pi mkT)^{-1/2} \quad (3.2)$$

onde p é a pressão do gás, m a massa das partículas, k é a constante de Boltzmann ($k=1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura absoluta do gás.

Para mostrar que os filmes depositados nas condições do equipamento utilizado apresentam pouca concentração de impureza, faremos um cálculo aproximado, onde iremos comparar o tempo de formação de uma camada de impureza com o tempo de

formação de uma camada de filme depositada. Usaremos a pressão de 10^{-6} torr para o cálculo da impureza, que é um valor entre as pressões mínimas de bombeamento por difusão e por adsorção.

Como exemplo vamos calcular o fluxo de átomos que batem na superfície de uma amostra (substrato) por unidade de área e por unidade de tempo. Para isso consideramos a amostra em uma câmara de vácuo, cuja a pressão é 10^{-6} torr ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa). Pela equação 3.2, com $m = 5 \cdot 10^{-26}$ kg (aproximadamente a massa atômica do N_2 ou do O_2) e $T = 300K$ (temperatura do gás) encontramos que o fluxo de partículas vale $F_X = 3,6 \cdot 10^{18}$ mol./m².s. Em uma amostra com área típica de 1cm² encontramos $F_X = 3,6 \cdot 10^{14}$ mol./s ou

$$F_X = 2,2 \times 10^{16} \text{ mol. /min.}$$

O sistema magnetron-sputterig LABMAT-UFSC, operando com $V=380V$, $i=2A$, $P = 4 \cdot 10^{-3}$ torr. proporciona uma taxa de deposição de Ti de aproximadamente 4000 Å/min (1630 monocamadas de Ti por minuto). Depositado sobre uma amostra com área $A = 1\text{cm}^2$, o volume desse filme (um minuto depositado) é $V_f = 4 \times 10^{19} \text{ Å}^3$. Considerando o átomo como uma esfera rígida, o volume de um átomo de Ti ($r = 1,47 \text{ Å}$ [15]) é $V_{Ti} = 13,4 \text{ Å}^3$. Como o Ti (hc) tem um fator de empacotamento $f_e = 0,74$ [16] o número de átomos que formam o filme é:

$$N = 0,74 V_f / V_{Ti} = 2,2 \cdot 10^{18}$$

Comparando com o fluxo de impureza calculado anteriormente e considerando que toda partícula de impureza que bate na amostra permanece ali, pode-se concluir que 1,0 % dos átomos que batem no filme são de impurezas. Sabe-se entretanto que somente uma pequena parte das partículas que batem na superfície do substrato ficam adsorvidas, sendo que para cada temperatura e pressão atinge-se um equilíbrio dinâmico entre adsorção e dessorção. Portanto o grau de impurezas do filme, calculado acima, só ocorre na pior das hipóteses (pode ser até 1000 vezes menor). Além disso, o bombardeamento da amostra promovido pelo magnetron sputtering ajuda a retirar as partículas que são fracamente adsorvidas no filme reduzindo ainda mais a porcentagem de impurezas no filme.

Outras fontes de contaminação do filme podem ser devido a impurezas provenientes do gás de trabalho (Ar e N₂) que são usados no processo. Usando-se gases ultrapuros, com grau de pureza da ordem de 99,999 % a fração de impurezas é de 10⁻⁵. Se a pressão de trabalho para estes gases é de 10⁻² torr, então a pressão parcial das impurezas do gás é de 10⁻⁵ x 10⁻² = 10⁻⁷ torr.. Esta pressão é menor que a pressão base alcançada por nosso sistema de vácuo (10⁻⁵ torr.). Portanto, para essas condições, a contaminação do filme devido às impurezas contidas no gás de trabalho é muito menor do que a contaminação devido ao gás residual.

Sendo o gás de trabalho de alta pureza, pode-se diminuir a contaminação do filme, trabalhando-se em regime de fluxo. Dessa maneira o gás de trabalho "lava" a câmara, diminuindo a porcentagem do gás residual e contaminantes que são desorvidos das paredes durante o processo. A proximidade do substrato ao magnetron é outro fator que diminui a taxa de impurezas do filme, pois quanto menor esta distância maior é a taxa de deposição dos átomos ejetados do alvo que formam o filme. A distância do substrato ao magnetron afeta também sua porosidade. H. Frøller realizou várias medidas de porosidade dos filmes depositados em várias distâncias e orientações dos substratos, e constatou que o menor número de poros se dá quando o substrato é posicionado frontalmente ao magnetron numa distância de 2,5 a 3,0 cm deste [17]. Com o objetivo de reduzir impurezas e porosidade o nosso sistema magnetron LABMAT-UFSC a distância substrato-magnetron pode variar de 2,0 a 3,0 cm.

3.3 Aquecimento do Substrato

As Principais fontes de aquecimento do substrato durante as deposições por magnetron sputtering são:

- Calor de condensação dos átomos que se depositam.
- Energia cinética dos átomos que se depositam.
- Radiação do plasma.
- Ions que são neutralizados e refletidos no catodo.
- elétrons que escapam da armadilha.

Usualmente as taxas de aquecimento são expressas em eV por átomo depositado. Segundo Thorton [10] a contribuição do calor de condensação é da ordem de 3 a 9 eV/átomo. A energia cinética média dos átomos ejetados aumenta com a massa atômica e varia de, mais ou menos, 5 eV para o Al até 20 eV para o W. A contribuição da radiação do plasma varia inversamente com o ganho (yield) no sputtering (quanto menor o ganho, mais intensa deve ser a descarga) e está na faixa de 2 a 10 eV/at. . A contribuição dos íons refletidos e neutralizados torna-se importante quando cresce a relação entre a massa do material do alvo e a massa do gás de trabalho. Sendo o Ar o gás de trabalho, esta contribuição pode variar de 5 eV/át. para o Cr a 30 eV/át. para o W.

A temperatura de equilíbrio do substrato, verificada experimentalmente, para deposições com magnetron sputtering é da ordem de 10^2 C. Para a deposição de Ti, a temperatura do substrato devido às contribuições citadas acima chega a 100 C [10].

O aquecimento do substrato pode ser favorável ou desfavorável numa deposição dependendo das propriedades do filme que buscamos. A aderência do filme depositado com altas temperatura é quase sempre melhor, mas se a taxa de deposição for baixa, a elevada temperatura do substrato poderá acelerar o processo de oxidação do filme a partir do vapor d'água sempre presente na câmara de deposição. O bombardeamento por elétrons energéticos poderá romper ligações químicas alterando a substância se o filme produzido for uma substância composta.

3.4 Bombardeamento do Filme por Partículas Energéticas.

Durante a deposição por magnetron sputtering o filme é bombardeado pelas seguintes espécies:

- a) Ions que são refletidos e neutralizados na superfície do alvo;
- b) Ions energéticos e elétrons do plasma;
- c) Ions negativos criados na superfície do alvo durante o sputtering e átomos energéticos ejetados do alvo.

O bombardeamento do filme durante a deposição, pode proporcionar tanto mudanças físicas como mudanças de natureza química no filme. As mudanças físicas podem ser enumeradas como [18]:

- Redução do tamanho de grão.
- Orientação cristalina preferencial.
- Aumento (ou decréscimo) na densidade do filme.
- Expansão ou contração da estrutura.
- Efeitos de topografia superficial.
- Aumento da difusão superficial e/ou volumétrica.
- Mudanças na densidade de nucleação.

Em plasmas quimicamente reativos, o bombardeamento pode influenciar na formação de fases e cinética de crescimento do filme, especialmente quando a reação requer uma energia de ativação.

Vários autores [19-22] estudaram as mudanças físicas do filme provocado pelo bombardeamento iônico. Em filmes metálicos cfc crescidos sobre substratos amorfos, o bombardeamento leva o filme a crescer com uma grande fração dos planos mais compactos (111) paralelos à superfície do substrato. A densidade de nucleação nos estágios iniciais de crescimento do filme aumenta com o bombardeamento até o limite de aquecimento onde a aniquilação torna-se concorrente com a nucleação. A densidade de discordâncias do filme resultante também cresce ($10^{11} / \text{cm}^3$). O bombardeamento modifica a estrutura colunar do filme com diminuição do tamanho de grão e da porosidade, aumentando consequentemente a densidade do filme. Entretanto Ions muito energéticos ($> 50 \text{ eV}$) [5] podem diminuir a densidade de filmes muito finos.

Uma das propriedades mais importantes que o bombardeamento pode alterar são as tensões residuais do filme. Tensões intrínsecas podem ser geradas no interior do filme pelo efeito acumulativo de forças atômicas devido aos átomos que estão fora de suas posições de mínima energia na rede cristalina. O bombardeamento aumenta a vibração da rede e a mobilidade dos átomos superficiais aumentando-se a probabilidade destes átomos encontrarem suas posições de mínima energia. Embora tensões intrínsecas possam exibir gradientes na região interfacial, elas são geralmente constante através da espessura do filme para condições de deposição constantes. Assim a tensão cresce com a espessura do filme, podendo causar uma ruptura interfacial e piorando os resultados de aderência para camadas espessas (> 1000 Å) [10]. As mudanças no estado de tensões do filme, devido ao bombardeamento, podem ser atribuídas a fatores tais como: implantação de partículas energéticas; indução de elevadas temperaturas localizadas; mudanças no nível de impurezas do filme e aumento da mobilidade atômica superficial. Dependendo da energia das partículas incidentes, o filme pode estar num estado de compressão ou tração. Em geral o filme torna-se mais compressivo com o aumento da energia das partículas incidentes.

As espécies energéticas que bombardeiam o filme podem ser os próprios átomos que formam o filme, os átomos do gás de trabalho (Ar) e impurezas. Os átomos de argônio podem ficar aprisionados no filme, dependendo da energia incidente, da temperatura do substrato e do grau de ordem cristalográfica do filme. Em temperatura ambiente, uma elevada porcentagem do gás inerte pode ficar aprisionado no filme. Em filmes metálicos policristalinos a probabilidade destas partículas ficarem aprisionadas decresce muito para temperaturas acima de 300 C [22], provavelmente por causa do aumento da difusividade ao longo dos contornos de grão.

Para o caso de deposição de filmes por magnetron sputtering, o principal mecanismo de bombardeamento do filme, durante a deposição, é a reflexão e neutralização Auger de íons energéticos incidentes na superfície do catodo (alvo) [23]. Algumas destas partículas energéticas podem ter energia cinética de até algumas centenas de eV, podendo induzir significativas mudanças nas propriedades do filme. Outro mecanismo de bombardeamento que pode ocorrer com este processo de deposição é a formação de íons negativos que podem ser originados na superfície do catodo durante o sputtering de certos componentes. O íon negativo é acelerado

através da bainha catódica para o plasma, onde ele perde rapidamente seu elétron extra e continua como uma partícula neutra energética, podendo bombardear o filme. O oxigênio é um elemento que facilmente captura um elétron e transforma-se em íon negativo.

A taxa de bombardeamento do filme é fortemente dependente da pressão na câmara da descarga. Aumentando-se a pressão, o livre caminho médio das partículas energéticas diminui, e a probabilidade de colisão com partículas do gás, durante o percurso catodo - substrato, aumenta. Com isso a taxa de bombardeamento do filme diminui. Dessa maneira, a pressão do gás de trabalho afeta o estado de tensões do filme. As camadas depositadas a baixa pressão apresentam-se em estado compressivo. Átomos com massas atômicas elevadas também favorecem a um estado de tensões compressivo do filme. Massas atômicas maiores tem maior momento e portanto tem menos perda de energia devido a colisões com átomos do gás na câmara.

3.4.1 Polarização do Substrato

A polarização do substrato é uma forma de aumentar o bombardeamento do filme, elevando a sua temperatura e acentuando as mudanças que o mesmo provoca no filme. Estas mudanças podem ser: redução no tamanho de grão, aumento na densidade do filme, aumento da difusão superficial e volumétrica e outros. Consiste em aplicar uma tensão negativa no substrato de modo a atrair os íons positivos que escapam da região da descarga, em frente ao magnetron. Com o aumento da tensão de polarização mais íons são atraídos para o substrato até que a corrente de polarização atinge uma região de saturação, onde praticamente todos os íons que escapam da região da descarga, são atraídos pelo substrato. O valor dessa corrente de saturação depende dos parâmetros e da geometria da descarga, e vale da ordem de alguns mA/cm². Os filmes depositados sem polarização do substrato apresentam características bem diferentes dos com polarização. Uma destas características é que filmes com polarização possui muito menos poros que filmes sem polarização.

A polarização a princípio pode ser realizada, se desejável, para todos os materiais condutores. Para substratos não condutores (como plásticos, cerâmicas, etc.) não tem nenhum efeito a aplicação de um potencial para o bombardeamento da amostra, pois devido as suas características não haverá a passagem de corrente elétrica no mesmo. Mesmo em substratos condutores pode não haver interesse da deposição ser realizada em elevadas temperaturas, neste caso não deve ser feita a polarização.

3.5 Modelo de Zonas de Crescimento.

No processo de deposição , as espécies que atingem o substrato, transferem energia cinética para a rede, tornando os átomos superficiais fracamente ligados. Estes átomos difundem-se superficialmente, trocando energia com a rede e outras

espécies adsorvidas até que elas sejam desorvidas, por evaporação ou sputtering, ou mais comumente serem aprisionados em sítios de baixa energia da rede. Finalmente os átomos incorporados reajustam suas posições dentro da estrutura por processos de difusão volumétrica. Entretanto isso só é possível se o átomo tiver mobilidade ou energia suficiente para vencer as barreiras de potencial entre os sítios cristalinos da rede. A mobilidade dos átomos aumenta com a temperatura do substrato, a qual ativa os processos de transporte atômico básicos: difusão superficial, difusão volumétrica e desorção. Dependendo da temperatura de deposição, um desses processos é dominante e determina a morfologia do filme. Esta é a base do modelo de zonas de crescimento.

3.5.1 Modelo de Zonas de Moychan-Demchishin

Para filmes obtidos por evaporação, Moychan e Demichishin [22] classificaram a camada depositada em função da razão T/T_m (T = temperatura de deposição; T_m = temperatura de fusão do material depositado) como tendo três zonas morfologicamente distintas, como mostra a fig. 3.4(a). Cada uma dessas zonas tem sua estrutura e propriedades físicas características:

- A estrutura da zona 1 ($T/T_m < 0,3$) resulta quando a difusão atômica é insuficiente para homogeneizar a topografia da superfície do substrato e mudar a orientação preferencial da nucleação inicial. O filme resultante caracteriza-se por uma superfície opaca e consiste de cristais finos e alongados que se fecham no topo mas são separados na região interna por vazios entre os contornos. Sua estrutura interna é mal definida e contém alta densidade de defeitos.

- A zona 2 ($0,3 < T/T_m < 0,5$) caracteriza-se por uma densa estrutura de grãos colunares separados por contornos intercristalinos; a superfície tem uma aparência lisa e parelha. Os defeitos cristalinos são localizados principalmente nas regiões de contornos. O tamanho de grão aumenta com T/T_m e pode atingir uma espessura igual à do filme. Nesta faixa de temperatura o processo de crescimento do filme é dominado pela difusão atômica superficial. Depósitos metálicos atingem propriedades semelhantes ao metal fundido.

- A zona 3 ($0,5 < T/T_m < 1$) consiste de grãos equiaxiais com uma superfície brilhante. O diâmetro dos grãos aumenta com T/T_m . Nesta faixa de temperatura a energia de ativação é suficiente para proporcionar autodifusão volumétrica, a qual tem uma influência dominante na estrutura final da camada. A estrutura e propriedades correspondem a um metal totalmente recozido.

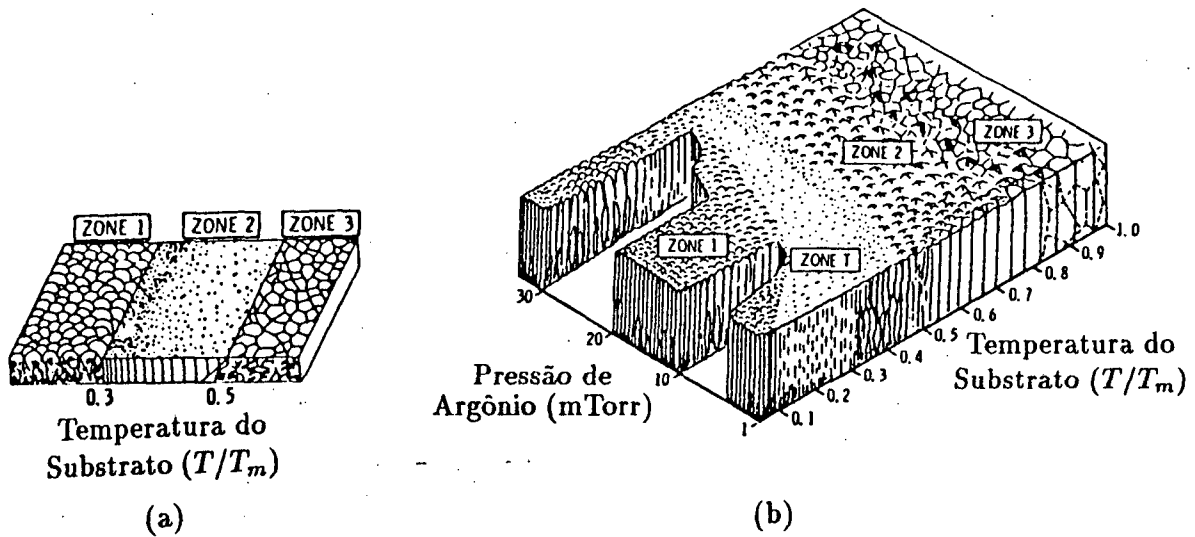


fig. 3.4 Modelos de zonas estruturais para filmes. (a) Modelo proposto por Movchan-Demchishin; (b) Modelo proposto por Thorton para filmes metálicos obtidos por sputtering.

3.5.2 Extensão do Modelo de Zonas para o Sputtering.

Na deposição por sputtering, o filme é bombardeado por partículas energéticas durante o processo, o que aumenta a mobilidade superficial dos átomos que se depositam no substrato. Esse bombardeamento depende da pressão do gás de trabalho na câmara. Aumentando-se a pressão, o livre caminho médio das partículas energéticas diminui, e a probabilidade de colisão com partículas do gás, durante o percurso catodo- substrato, aumenta, reduzindo o bombardeamento. Desta maneira, a pressão durante a deposição afeta o estado de tensões do filme, levando a um outro tipo de modelo proposto por Thornton. Para isto Thornton introduziu um terceiro eixo no diagrama, que relaciona a pressão do gás de trabalho (Ar) com as propriedades do filme, como mostra a fig.3.4 (b).

O diagrama é dividido em quatro zonas. A pronunciada estrutura da zona 1 ocorre devido a rugosidades no substrato, alta pressão de argônio, e componentes oblíquas do fluxo de deposição. A zona de transição, zona T, que só aparece em deposições por sputtering, é definida como o limite da zona 1 com $T/T_m \rightarrow 0$ para substratos idealmente polidos. Essa zona consiste de um arranjo de grãos fibrosos não bem definidos, e com interligações suficientemente densas para proporcionar boas propriedades mecânicas. Nesta zona T, a difusão atômica superficial já é grande o suficiente para se sobrepor às rugosidades do substrato e à orientação da nucleação inicial. Na zona 2, os grãos colunares apresentam uma elevada tendência de acabarem sob formas poligonais na superfície. Estes grãos crescem muito em largura com T/T_m . A influência da pressão do gás de trabalho para valores elevados de T/T_m é muito pequena.

A polarização do substrato tem um efeito semelhante à redução da pressão na câmara de descarga. Sabemos que quando polarizamos o substrato há um aumento no bombardeamento do filme elevando a sua temperatura e aumentando a densidade do filme depositado. Estes efeitos são semelhante ao modelo de Thornton para deposição de sputtering nas baixas pressões.

As fases cristalográficas do filme não obedecem, necessariamente, àquelas previstas no respectivo diagrama de equilíbrio. A reduzida difusão que ocorre

devido às baixas temperaturas do substrato, e a tendência do domínio da difusão superficial sobre a difusão volumétrica pode levar à formação de fases fora da região de equilíbrio ou, até mesmo, fases não previstas pelo diagrama de equilíbrio [10].

3.6 Aderência de Filmes Depositados por Magnetron Sputtering.

No processo magnetron sputtering, operando a baixas pressões, a energia relativamente alta dos átomos ejetados pode proporcionar filmes resistentes e aderentes devido a: (1) desorção de espécies que são fracamente ligadas (adsorvidas) na superfície do substrato; (2) maior geração de sítios de nucleação no filme crescente; (3) fornecimento de energia de ativação para formação de compostos interfaciais; (4) promoção de um estado de tensões compressivas na camada.

Camadas de contaminantes fracamente ligados impedem a formação de ligações químicas entre o filme e o substrato. A alta energia cinética dos átomos ejetados do alvo no sistema magnetron sputtering, promove a desorção desses contaminantes devido ao choque das partículas energéticas com o substrato.

Quando o material do filme e do substrato são tais que pouca reação química ocorre entre eles, a densidade de pontos de nucleação é baixa, podendo haver formação de vazios interfaciais. Os vazios ocorrem porque as camadas crescem lateralmente a partir do núcleo inicial para formar uma camada contínua. Embora os pontos de nucleação iniciais possam ter alta aderência, os vazios levam a um filme de baixa aderência por causa da reduzida área de contato efetiva. O bombardeamento característico deste processo aumenta a densidade de defeitos superficiais. Estes defeitos tem elevada energia livre e podem transformar-se facilmente em pontos de nucleação, melhorando assim a aderência do filme.

Quando ocorre ligação química ou a formação de uma fase intermediária entre os materiais do substrato e do filme, cria-se uma região interfacial composta. Se a reação precisa de energia de ativação para ocorrer, essa energia pode ser fornecida pelos átomos energéticos ejetados do alvo, contribuindo desta maneira para o aumento da aderência. Entretanto compostos interfaciais são frequentemente muito frágeis.

O bombardeamento, em condições favoráveis, melhora a aderência do filme ao substrato. Essas "condições favoráveis" de bombardeamento são aquelas que diminuem as tensões internas do filme. Frequentemente deseja-se um estado de tensões compressivo, especialmente quando o substrato tem um coeficiente de dilatação térmica maior que o do filme, como é o caso de filmes de TiN sobre substratos metálicos. Como visto anteriormente, para obter-se um filme sob tensão compressiva, o depósito via magnetron-sputtering deve ser feito a baixas pressões, especialmente se o material depositado for constituído por átomos de baixa massa atômica. Em geral trabalha-se com pressões da ordem de 10^{-3} torr, que é um pouco maior que a pressão mínima para se obter uma descarga de com a geometria do sistema magnetron- sputtering.

O bombardeamento, em condições favoráveis, melhora a aderência do filme ao substrato, pois aumenta a vibração da rede cristalina e a mobilidade dos átomos depositados aumentando-se a probabilidade destes átomos encontrarem suas posições de mínima energia, ou seja, reduz os defeitos cristalinos e a porosidade do filme. Para o caso de deposição com fontes magnetron sputtering as tensões internas dos filmes depositados são dependentes da pressão de Ar, usado no sputtering, e consequentemente da taxa de bombardeamento, pois esta é função da pressão de Ar.

CAPÍTULO 4

CORROSÃO:

4.1 Introdução:

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais.

Sabe-se que os metais, nas suas formas refinadas, encontram-se num nível energético superior ao do composto que lhe deu origem. Esta, é, portanto, a razão termodinâmica da espontaneidade das reações de corrosão que transformam os metais novamente em compostos, num processo inverso ao metalúrgico. A energia liberada nesta transformação é perdida para o meio ambiente. Sendo, portanto a corrosão um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que sua durabilidade e desempenho deixam de satisfazer os fins a que se destinam.

É importante colocar que materiais considerados bastante resistentes à corrosão podem ser facilmente corroídos quando se usa um meio corrosivo específico. Podemos observar os seguintes exemplos abaixo:

- ouro e platina são praticamente inatacáveis nos meios comuns, mas não são resistentes, por exemplo, à ação da mistura de ácido clorídrico, HCl, e ácido nítrico, HNO₃, que constitui a água régia;
- o aço inoxidável AISI 304, embora sendo bastante resistente a vários meios corrosivos, sofre corrosão localizada em presença do íon cloreto;
- o alumínio, embora possa resistir aos ácidos oxidantes como o nítrico, não resiste ao ácido clorídrico e às soluções aquosas de bases fortes como, por exemplo, hidróxido de sódio;
- cobre, ou suas ligas, sofre corrosão acentuada em presença de soluções amoníacais.

Para se afirmar da possibilidade do emprego de um filme como material inibidor da corrosão deve-se fazer um estudo do conjunto: substrato, filme depositado, meio corrosivo e condições operacionais. Sabemos que todos os materiais em alguma situação específica são corroídos; precisamos então, saber as condições em que irão operar um determinado material para se afirmar de qual seria o filme mais apropriado a ser depositado.

Neste trabalho o meio usado para os testes operacionais foram basicamente: solução de cloreto de sódio e nitrato de potássio. Foi usado o NaCl a 3% por ser uma solução que se assemelha a água do mar, e ser um meio extremamente hostil; e foi usado nos filmes de alumínio, KNO_3 a 1,25 M., visto que os filmes de alumínio eram rompidos em solução de NaCl logo que levantávamos o potencial [25].

4.2 Teoria Básica dos Processos de Corrosão:

Na natureza, a grande maioria dos metais encontrados tem tendência à formação de compostos mais estáveis, como por exemplo óxidos e sais. A estes compostos formados chamamos de produtos de corrosão.

Assim, o termo corrosão está relacionado com a oxidação de um metal para a formação de um composto mais estável termodinamicamente nas condições a que está submetido.

A oxidação de um metal é caracterizada pela perda de elétrons, representada pelo esquema:



Sempre que houver uma oxidação, deve haver uma redução associada para receber os elétrons cedidos pela oxidação. Esta redução pode ser representada genericamente por:

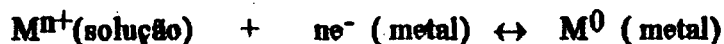


Onde Z^Z pode ser uma molécula neutra, um ânion ou ainda um cátion.

4.3 Comportamento de um metal em soluções eletrolíticas

A imersão de um metal, sob a forma de lâmina, placa, bastão etc. nas soluções eletrolíticas determina o estabelecimento de uma diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida. Esta diferença de potencial é, simultaneamente, de natureza elétrica e de natureza química, e por isso se denomina diferença de potencial eletroquímico. Ao sistema metal e solução eletrolítica envolvente dá-se o nome de Eletrodo.

O sistema constituído pelo metal e a solução (contendo os íons deste metal) tende a evoluir espontaneamente de modo a atingir um estado de equilíbrio. Este equilíbrio eletroquímico, que ocorre nos eletrodos é normalmente representado por:



De uma forma bem simplificada, a fig 4.1 mostra o comportamento do ferro em solução eletrolítica:

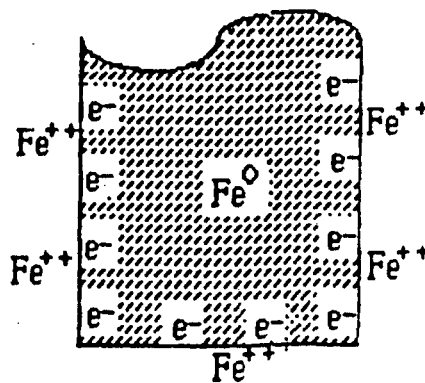


fig 4.1 Ilustração simplificada do comportamento do ferro em uma solução eletrolítica

A região da interfase, que pertence à solução, contém moléculas do eletrólito que apresentam dipolos. Estes dipolos se orientam na interface de acordo com o sinal da carga existente na superfície metálica e nela ficam adsorvidos. Na superfície

metálica ficam também adsorvidos alguns íons existente na solução, seja do metal ou do solvente. Alguns íons do metal existentes na solução, que não estão adsorvidos, ficam livres e outros ficam solvatados, isto é, ficam envolvidos pelas moléculas polares do solvente e se situam em regiões mais afastadas da superfície metálica. Esta situação constitui uma dupla camada em estado de equilíbrio dinâmico de modo a não interferir no prosseguimento da transferência de carga elétrica até que o equilíbrio seja perturbado. A fig. 4.2 mostra, esquematicamente, este comportamento.

Analisando em detalhe conclui-se o seguinte:

- quando o potencial dos íons metálicos na rede cristalina do metal for maior que o potencial dos íons metálico em solução, haverá a tendência espontânea da passagem daqueles íons para a solução e a lâmina metálica fica com um excesso de cargas elétricas negativas, pois os elétrons não podem existir livres na solução e permanecem no metal. O potencial elétrico da lâmina, por isso, decresce e a passagem de íons metálicos para solução torna-se mais difícil. A transferência desses íons prosseguirá até que o potencial da lâmina tenha diminuído o suficiente para ser igual ao dos íons em solução; nestas circunstâncias, a lâmina metálica terá adquirido um potencial elétrico negativo em relação à solução;

- quando, ao contrário do caso anterior, o potencial dos íons metálicos em solução for menor que o dos íons na rede metálica, ocorre a reação inversa: os íons em solução passam para a lâmina, que fica com um excesso de carga positiva e com o potencial elétrico mais elevado. A transferência de íons prosseguirá até que se tenha novamente atingido o equilíbrio, com a igualdade de potencial entre o metal e a solução; neste estado, o potencial na lâmina é maior que o potencial da solução.

- Finalmente, se o potencial da lâmina for, desde o início do processo, igual ao da solução, não haverá transferência de íons de uma fase para a outra, e o potencial elétrico da lâmina será o mesmo da solução.

Exceto neste último caso, haverá sempre o estabelecimento da igualdade do potencial eletroquímico entre o metal e a solução à custa do estabelecimento de uma diferença de potencial elétrico entre uma fase e a outra. Portanto, se duas lâminas de metais diferentes estiverem imersas numa mesma solução, é possível que seus potenciais elétricos sejam diferentes; se elas forem ligadas por um condutor metálico, haverá a passagem espontânea de elétrons através do condutor, no sentido da densidade de elétrons maior para a densidade menor. Forma-se, assim, uma fonte geradora de corrente, uma pilha eletroquímica.

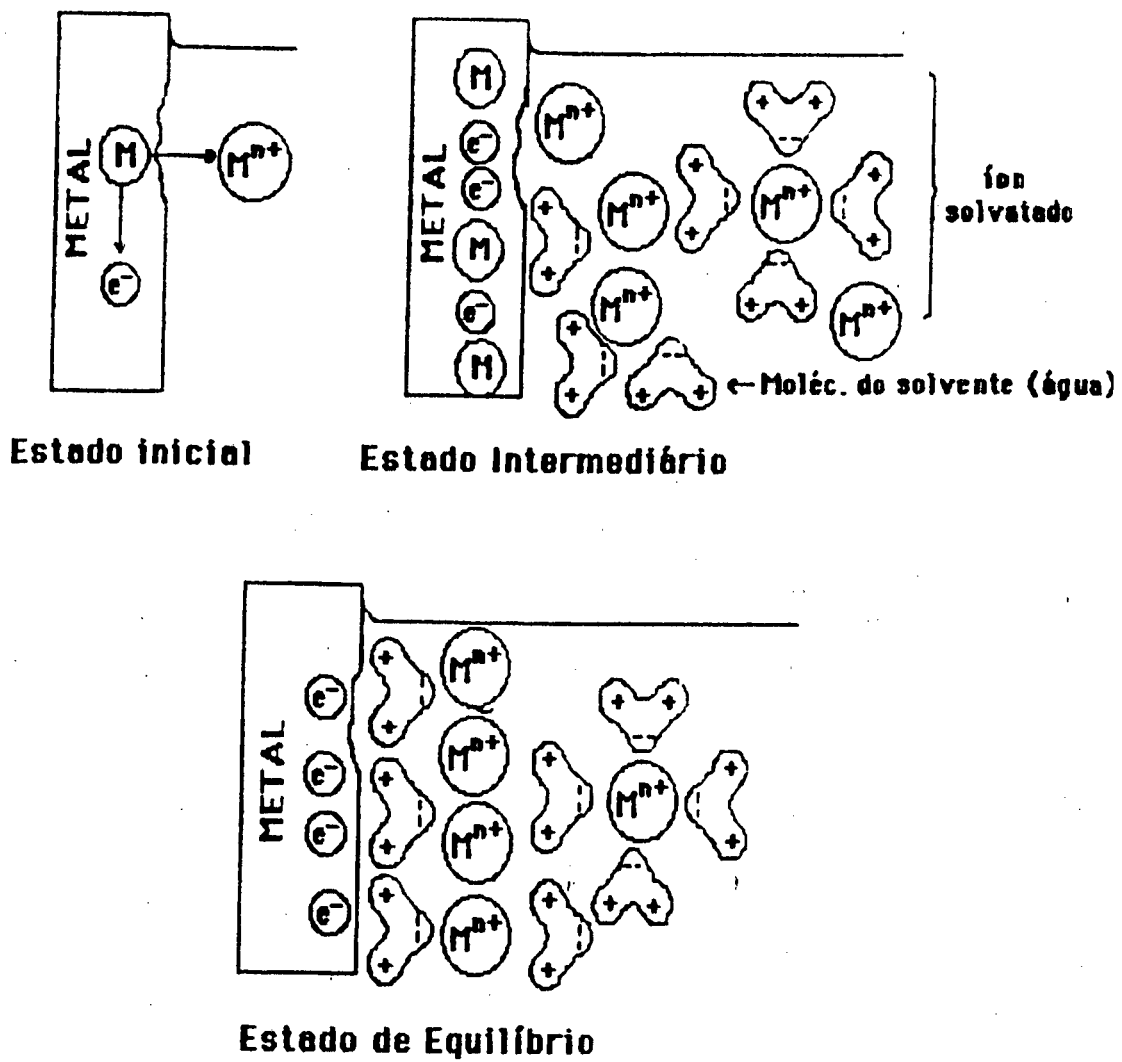


fig 4.2 Representação teórica da corrosão de um metal e formação de dupla camada elétrica.

4.4 Tabela de Potenciais de Eletrodo

Sabemos que quando os metais reagem tem tendência a perder elétrons, sofrendo oxidação e, conseqüentemente, corrosão. Verifica-se experimentalmente que os metais apresentam diferentes tendências à oxidação. Assim, em presença de ar e umidade nota-se que o ferro se oxida mais do que o níquel e que o ouro não se oxida. Baseado neste fatos experimentais os químicos construíram uma tabela que indica a ordem preferencial de cessão de elétrons, tabela esta conhecida por tabela de potenciais de eletrodo. A tab. 4.1 mostra o potencial de redução juntamente com o potencial de oxidação para vários elementos químicos [25].

A — Solução aquosa ácida		
Potencial de oxidação E° (V)	Reação do eletrodo	Potencial de redução E° (V)
+3,09	$3/2 N_2 + e \rightleftharpoons N_3$	-3,09
+3,045	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3,045
+2,925	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,925
+2,925	$Rb^+ + e \rightleftharpoons Rb$	-2,925
+2,89	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	-2,89
+2,87	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2,87
+2,714	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,714
+2,52	$La^{3+} + 3e \rightleftharpoons La$	-2,52
+2,48	$Ce^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ce$	-2,48
+2,37	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,37
+2,37	$Y^{3+} + 3e \rightleftharpoons Y$	-2,37
+2,25	$1/2 H_2 + e^- \rightleftharpoons H^-$	-2,25
+2,08	$Sc^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sc$	-2,08
+2,07	$Pu^{3+} + 3e \rightleftharpoons Pu$	-2,07
+1,85	$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$	-1,85
+1,80	$U^{3+} + 3e \rightleftharpoons U$	-1,80
+1,66	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66
+1,63	$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1,63
+1,53	$Zr^{4+} + 4e \rightleftharpoons Zr$	-1,53
+1,18	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,18
+1,1	$Nb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Nb$	-1,1
+0,89	$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons Ti + H_2O$	-0,89
+0,81	$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e \rightleftharpoons 2Ta + 5H_2O$	-0,81
+0,763	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,763
+0,74	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,74
+0,65	$Nb_2O_5 + 10H^+ + 10e \rightleftharpoons 2Nb + 5H_2O$	-0,65
+0,53	$Ga^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ga$	-0,53
+0,440	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,440
+0,41	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
+0,403	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,403
+0,37	$Ti^{3+} + e \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-0,37
+0,342	$In^{3+} + 3e \rightleftharpoons In$	-0,342
+0,3363	$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$	-0,3363
+0,277	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,277
+0,255	$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	-0,255
+0,250	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,250
+0,2	$Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$	-0,2
+0,136	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,136
+0,13	$O_2 + H^+ + e \rightleftharpoons HO_2$	-0,13
+0,126	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
+0,09	$WO_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons W + 3H_2O$	-0,09
0,000	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,000

tab. 4.1 Potenciais de eletrodos padrão.

Na tab. 4.1 pode ser observado que:

- a) quanto mais elevada for a posição do metal na tabela de potenciais, maior sua tendência a ser oxidado, isto é, perder elétrons;
- b) metais da parte superior da tabela são fortes agentes redutores e seus íons são estáveis, ao passo que os metais colocados abaixo do hidrogênio são menos ativos e mais estáveis, e seus íons são facilmente reduzidos ao estado elementar;

Um eletrodo é denominado anodo quando nele ocorre uma reação de oxidação e é denominado catodo quando nele ocorre uma reação de redução.

No anodo há uma tendência:

- a aumentar o número de elétrons livres na fase metálica;
- a aumentar a concentração dos íons do metal na solução em torno dele;
- a aumentar o número de íons em estado de oxidação mais elevado na solução em torno dele;
- a diminuir a massa do eletrodo (corrosão)

No catodo há uma tendência:

- a diminuir o número de elétrons na fase metálica;
- a diminuir o número de íons do metal na solução em torno dele;
- a aumentar o número de íons em estado de oxidação menos elevado na solução em torno dele;
- a aumentar a massa do catodo.

Cada eletrodo tem uma tendência a dar ou receber elétrons em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (potencial zero). Assim, o eletrodo de zinco apresenta caráter anódico (sofre corrosão), pois cede elétrons para o de hidrogênio, ao passo que o de cobre (possui potencial negativo de oxidação) recebe elétrons do eletrodo de hidrogênio, apresentando portanto caráter catódico. É importante colocar também, que quando um metal é imerso em solução contendo seus íons, considera-se o potencial do eletrodo como E. Este potencial será igual à diferença entre o potencial do metal E (medido evidentemente em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio) e o potencial da solução, como pode ser visto abaixo:

$$E = E(\text{metal}) - E(\text{solução})$$

Como já visto, o valor absoluto deste potencial não pode ser medido, a não ser que se use um eletrodo de referência, tendo-se então na realidade uma escala de medidas relativas, determinando-se então uma diferença de potencial.

Sabe-se que quando uma lâmina de zinco é imersa em uma solução de íons Zn^{2+} ela tem comportamento anódico, logo há a tendência de ocorrer a reação



ficando a lâmina de zinco com um excesso de elétrons e a solução com excesso de íons positivos. Logo a diferença $E(\text{metal}) - E(\text{solução})$ começa a ficar negativa, pois o potencial elétrico da lâmina diminui enquanto o potencial elétrico da solução aumenta.

No caso do eletrodo ter caráter catódico observa-se o inverso, como no caso de cobre imerso em solução de íons Cu^{2+} .

4.5 Técnica Eletroquímica Para Avaliação da Resistência à Corrosão.

A seguir será visto a técnica utilizada neste trabalho para avaliação da resistência à corrosão.

O equipamento e material usado para a realização de ensaios eletroquímicos consiste essencialmente em:

- **Potenciostato:** Fonte externa que polariza o corpo de prova, coleta a corrente resultante e controla a variação linear da polarização.

- **Registrador:** Coleta os valores de potencial aplicados e a corrente resultante da polarização. Atualmente usam-se computadores interfaceados com o potenciostato

- **Célula Eletroquímica:** Recipiente onde o corpo de prova é testado. É composta por três eletrodos: o eletrodo de trabalho que é o corpo de prova em estudo, o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar. Uma descrição detalhada da célula de três eletrodos é dada pela fig. 4.3

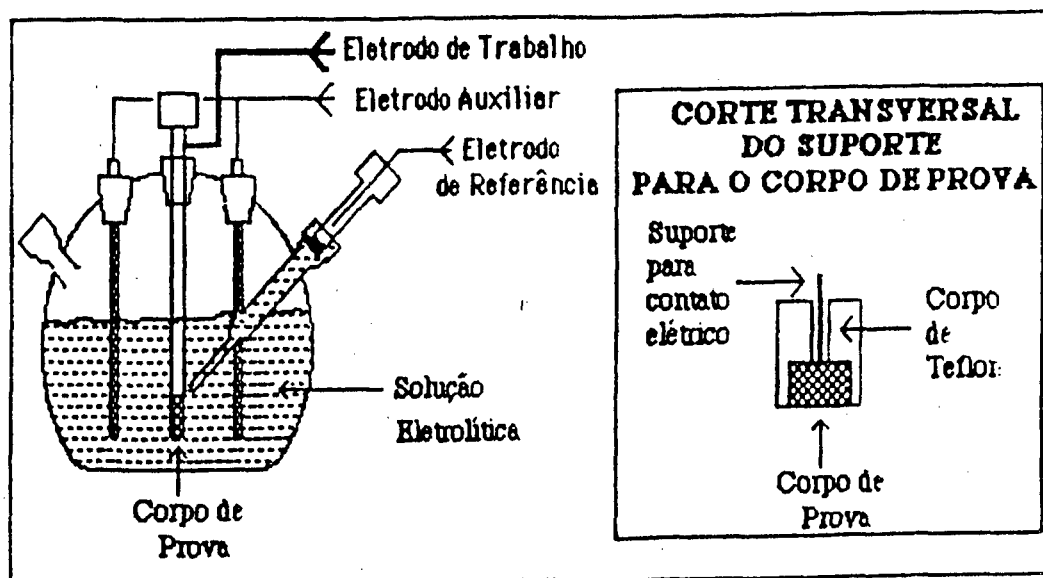


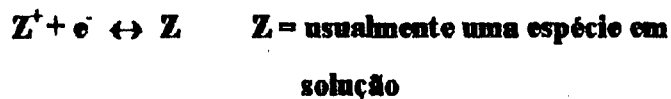
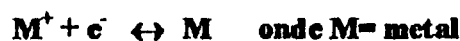
fig. 4.3 Célula eletroquímica de três eletrodos.

4.5.1 Teoria da Corrosão Eletroquímica E O Plote de Tafel

Quando um corpo metálico é submerso em um meio corrosivo, ambos os processos de oxidação e de redução ocorrem sobre sua superfície. Se o potencial dos íons na rede cristalina é maior que o potencial dos íons em solução, o metal se oxida (é corroído) e o meio (solvente ou alguma espécie nele contida) é reduzido. Em meio ácido íons hidrogênio são reduzidos. O metal em contato com o líquido assume um potencial (relativo a um eletrodo de referência) chamado de potencial de corrosão, E_{corr} . Um corpo de prova no E_{corr} possui ambas as correntes anódicas e catódicas presentes sobre sua superfície. Entretanto estas correntes são exatamente iguais em grandeza e assim não há corrente resultante que possa ser medida. Diz-se que o corpo de prova está em equilíbrio com o meio (mesmo que ele esteja visivelmente sendo corroído).

As relações de Tafel são dependentes de processos ativados puramente por controle de energias de ativação ou controle de transferência de cargas, isto é, somente o processo de formação e liberação do íon metálico. São válidas somente para estudos de corrosão uniforme.

Considerando um sistema simples corroendo, onde apenas duas reações eletroquímicas estão presentes:



A relação corrente-potencial deste sistema de potencial misto é dada pela figura 4.4. Os potenciais de equilíbrio são designados por $E_{\text{eq},M}$ e $E_{\text{eq},Z}$, respectivamente.

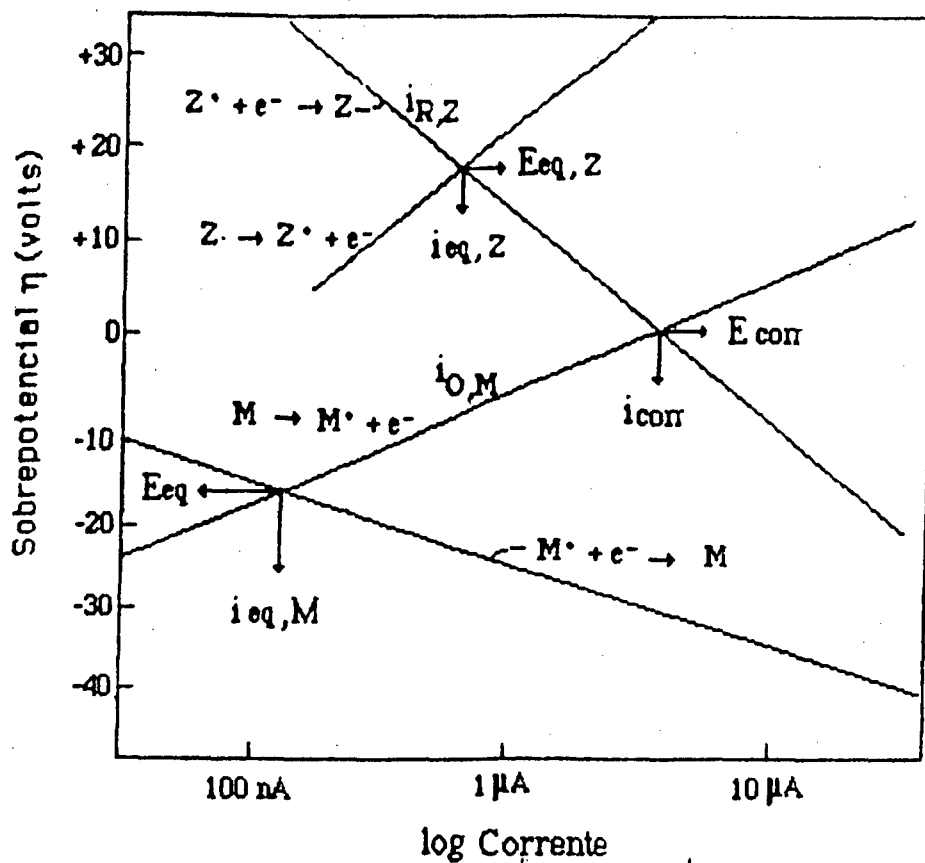


fig. 4.4 Ilustração do diagrama de potencial misto para a oxidação de um metal M e redução de uma substância Z .

Quando o potencial de corrosão é deslocado suficientemente de $E_{eq,M}$ e $E_{eq,Z}$ a velocidade de redução de M^+ torna-se insignificante comparando com a oxidação de M e a velocidade de oxidação de Z torna-se insignificante comparando com a velocidade de redução de Z^+ [26].

O potencial de corrosão do sistema é o potencial no qual a velocidade de oxidação de M (definido por uma corrente $i_{O,M}$) é igual à velocidade de redução de Z^+ (definido por uma corrente $i_{R,Z}$), dado pelas coordenadas E_{corr} e i_{corr} na figura 4.4.

Os termos corrente e velocidade são usados comutativamente porque a corrente é proporcional à velocidade de corrosão.

Uma vez que a corrente resultante no sistema é a diferença entre a corrente de oxidação do metal e a corrente de redução da solução, a corrente medida por dispositivo externo será zero.

$$i_{corr} = i_{O,M} - i_{R,Z} = 0 \text{ no } E_{corr}.$$

$$\text{e } i_{corr} = i_{O,M} = i_{R,Z}$$

Para calcular a taxa de corrosão, i_{corr} deverá ser conhecido.

Quando um potencial é imposto ao metal através de uma fonte externa e as velocidades das reações de oxidação e redução se diferenciam. Experimentalmente somente a corrente total pode ser medida e esta é dada por:

$$i_{\text{total}} = i_{r,z} - i_{o,M}$$

Usando a equação de Tafel podemos fazer uma extrapolação apartir do plote de Tafel (fig 4.5) e avaliarmos o valor de i_{corr} . O plote de Tafel é tipicamente uma varredura potenciodinâmica que varre uma faixa de aproximadamente ± 250 mV vs E_{corr} .

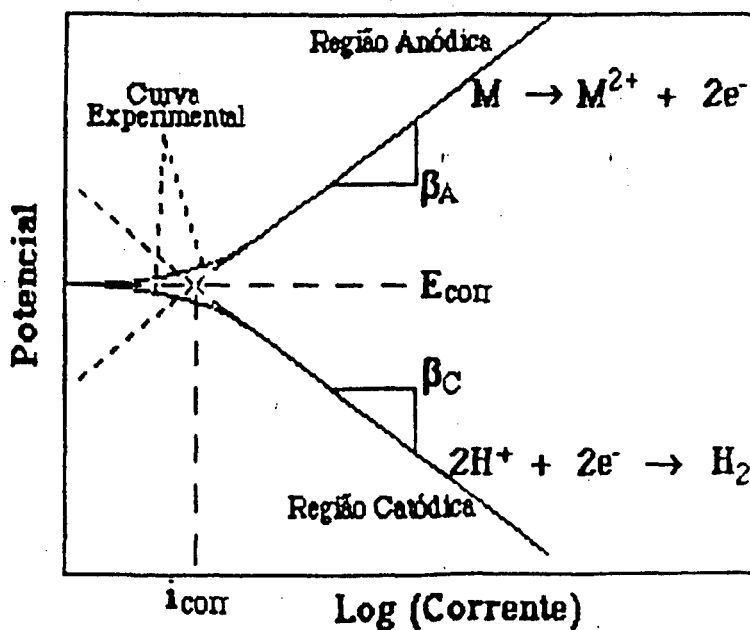


fig. 4.5 Plote de Tafel ilustrativo

Capítulo 5

Equipamentos e Procedimento Experimental

Neste capítulo tratamos da montagem experimental, procedimentos experimentais e técnicas para caracterização dos filmes depositados.

5.1 Sistema de Bombeamento e Câmara de Deposição

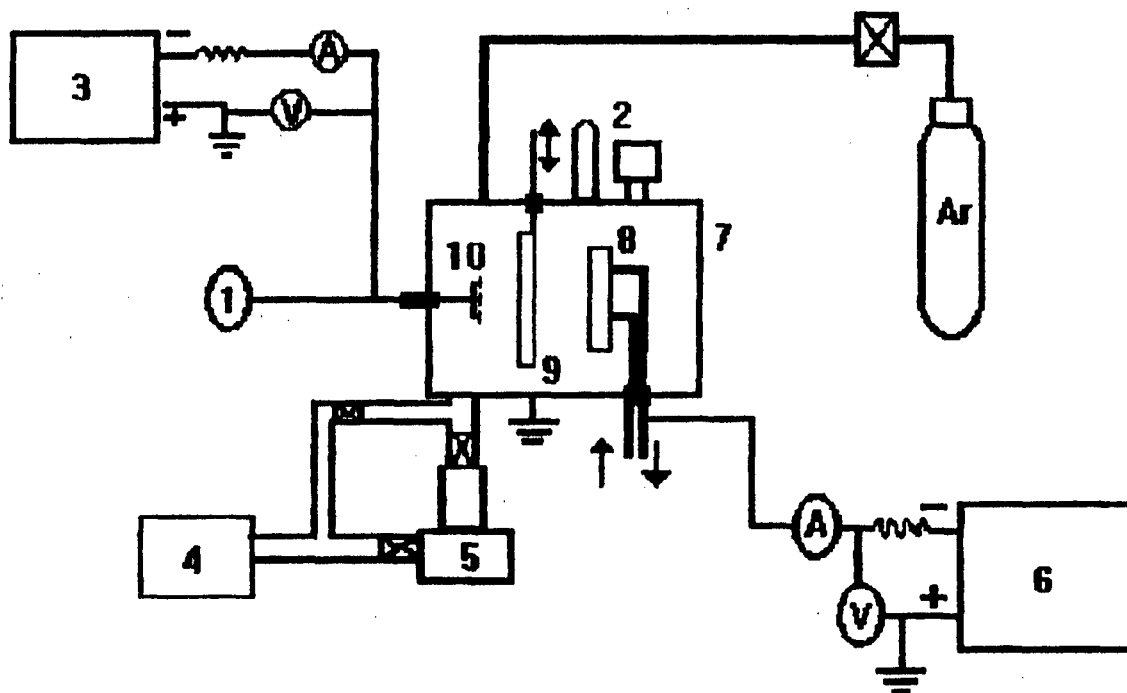
O sistema de bombeamento é constituído por duas bombas (difusora e mecânica) ligadas em série, com válvulas apropriadas, como pode-se observar na fig. 5.1. A bomba mecânica usada é EDWARDS modelo E2M5 dois estágios e possui velocidade de bombeamento de 16 m³/hora. É estilo rotatória, usa óleo para vedação e para lubrificação de suas partes. A bomba mecânica é que assegura o vácuo primário (ou seja trabalha contra a pressão atmosférica), pois a difusora funciona somente a baixas pressões. A bomba mecânica utilizada abaixa a pressão (quando o sistema está bem vedado) a 10⁻² torr. em dois minutos, enquanto a difusora trabalhando juntamente com a mecânica abaixa a pressão a 10⁻⁵ torr. em quinze minutos. Através destes tempos se pode verificar quando o sistema está com fugas para posterior correção.

A câmara de descargas é o local onde é realizado todo o processo: limpeza de alvo, limpeza de substrato e depósito. Algumas das maiores dificuldades ao se projetar uma câmara são as várias conexões que devem ser realizadas com o meio externo, como por exemplo: a entrada e saída de água para o magnetron, o termopar e os medidores de pressão são todos pontos críticos para obtenção de um bom vácuo. A entrada de água para resfriar o alvo é feita através de uma mangueira que entra sob a câmara e é vedada com o-ring. Os o-ring de todas estas conexões devem estar em perfeito estado e sempre se deve usar graxa de baixa pressão de vapor para auxiliar na vedação dos mesmos. Uma vez colocadas as amostras na câmara deve se

ter certeza que todos os processos futuros (limpeza do alvo e das amostras) serão realizados com a câmara estritamente vedada. Depois de resolvidos todos estes problemas foi projetada a câmara de descargas. Suas características são enumeradas a seguir:

A câmara de descargas consiste de um cilindro de aço inox com dimensões $\phi = 30$ cm e $h = 25$ cm e com quatro janelas para observação. As quatro janelas servem para: uma para um espectrômetro óptico, outra para o espectrômetro de massa, a terceira serve como passante para o termopar e o porta amostra, e a última para observação visual da descarga. Na figura 5.1 é mostrado um esquema da montagem experimental. Na parte superior da câmara é colocado um medidor de pressão tipo pening. Podemos controlar o fluxo de argônio através de uma válvula do tipo agulha também posicionada na parte superior da câmara. É importante que se tenha um bom controle da pressão, pois existe uma relação entre pressão e tensão de sputtering. Variando a pressão podemos produzir variações na tensão de sputtering e consequentemente variação na corrente do sputtering.

No interior da câmara são posicionados, frente-a-frente, o magnetron e o porta-amostras (substratos). Ambos (porta-amostra e magnetron) devem ficar isolado eletricamente da câmara para não haver curto no momento da descarga. Entre eles situa-se um anteparo móvel (shutter). O shutter tem uma importância muito grande, pois ele que garantirá a eficiência das limpezas. O shutter serve basicamente para proteger as amostras durante o pré-sputtering. Durante este processo eliminamos as primeiras camadas do alvo, aquelas que provavelmente se encontram oxidadas e, também contém várias espécies adsorvidas. É o shutter que vai evitar que estas espécies adsorvidas e óxidos não sejam depositadas na superfície das amostras.



- 1-Termopar
- 2-Medidores de pressão
- 3-Fonte dc [0-200 V]
- 4-Bomba mecânica
- 5-Bomba difusora

- 6-Fonte dc [0-3000]
- 7-Câmara de descarga
- 8-Magnetron
- 9-Anteparo (shutter)
- 10-Porta amostra.

fig. 5.1 Esquema da montagem experimental do sistema de deposição de filmes por magnetron sputtering LABMAT - UFSC.

Uma vez terminada as limpezas o shutter não tem mais função, por isto deve se ter um sistema prático e rápido para que a temperatura das amostras não caiam durante a retirada do shutter. Durante este trabalho foram testado vários tipos de shutter. Devido ao pouco espaço disponível o que se mostrou mais adequado foi um shutter tipo janela, onde podíamos com um pequeno movimento num eixo externo deixarmos cair duas folhas semelhante a uma janela de tal forma que conseguíamos descobrir as amostras sem provocar vazamento no sistema. A figura 5.2 mostra uma foto do

shutter que se mostrou mais eficiente como proteção das amostras durante limpeza do alvo. A câmara é aterrada e atua como anodo da descarga.

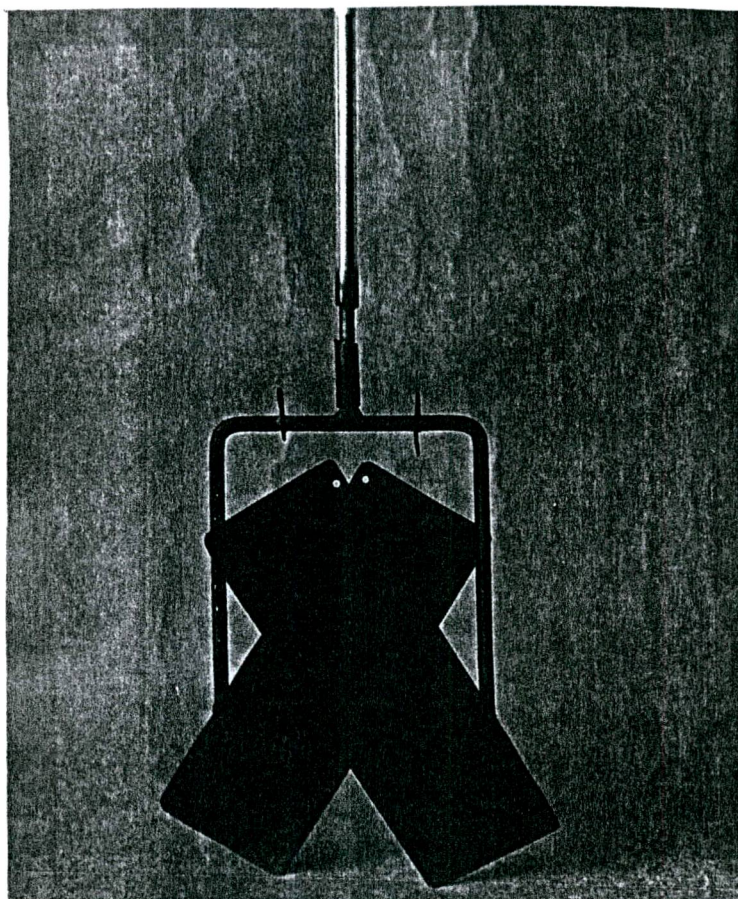


fig. 5.2 foto do shutter usado nas deposições.

O porta amostra passa por uma das janelas da câmara e é móvel. Junto ao porta amostra é conectado o termopar que irá nos fornecer a temperatura durante a deposição. O termopar é muito útil, pois permite que se tenha um controle sistemático da temperatura das amostras. Este, foi ligado a um medidor de tensão digital onde se pode controlar a temperatura das amostras. A câmara de deposição, juntamente com o magnetron , um alvo e o porta amostra podem ser observados através da fig. 5.3 . Observem que no interior do porta amostra se localiza uma amostra que contém o termopar que irá nos fornecer a temperatura das amostras.

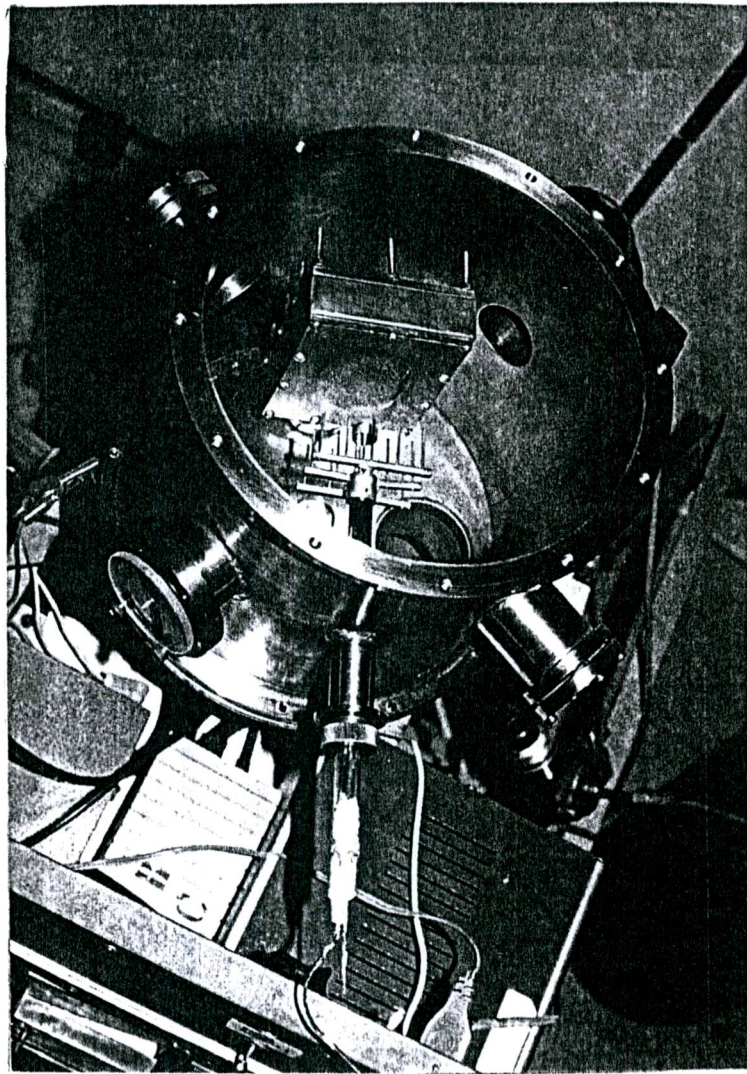


fig. 5.3 foto mostrando o interior da câmara de deposição e as posições do magnetron e porta amostra.

5.2 O Magnetron.

Magnetrons são arranjos de eletrodos de sputtering em que campos magnéticos são usados para aumentar a corrente de ionização. Esses dispositivos são de uso corrente para a deposição de uma grande variedade de materiais. Conforme a configuração dos eletrodos e do campo magnético aplicado, os tipos mais comuns de magnetrons se enquadram numa das três categorias: magnetrons planares, circulares e cilíndricos. Optamos por um magnetron planar devido a sua simplicidade juntamente com sua eficiência. É o magnetron que vai garantir que se tenha uma descarga próxima do alvo e uma das vantagens disto é que se pode trabalhar com pressões base bem menores que em outros sistemas de deposição, e a outra é que o substrato fica praticamente isento de choques com elétrons, pois o campo magnético retém as cargas negativas.

O magnetron planar construído em nosso laboratório consiste de uma placa (alvo) plana retangular montada sobre o corpo do catodo como mostra a fig. 5.4. O corpo do catodo é o local onde se alojam os ímãs. Os ímãs são dispostos no interior do catodo como mostra a fig. 5.5. Os ímãs possuem forma retangular semelhante a forma do corpo do catodo porém menor que este. Os ímãs exteriores são posicionados com polo magnético oposto ao ímã interior. Com esta disposição dos ímãs se pode obter linhas de campo magnético que formarão um túnel (como mostra a fig 5.5 (b)). O alvo é parafusado sobre o corpo do catodo (com os ímãs em seu interior). Todas as paredes do magnetron, exceto o alvo, são de material ferromagnético (aço 1020 cromado) de modo a concentrar ao máximo as linhas de campo magnético em frente ao alvo. A conformação das linhas de campo magnético entrando e saindo da superfície do catodo caracterizam a região de confinamento do plasma sob a qual se configura a zona ou trilha de erosão do alvo (ver fig. 5.5 (c)).

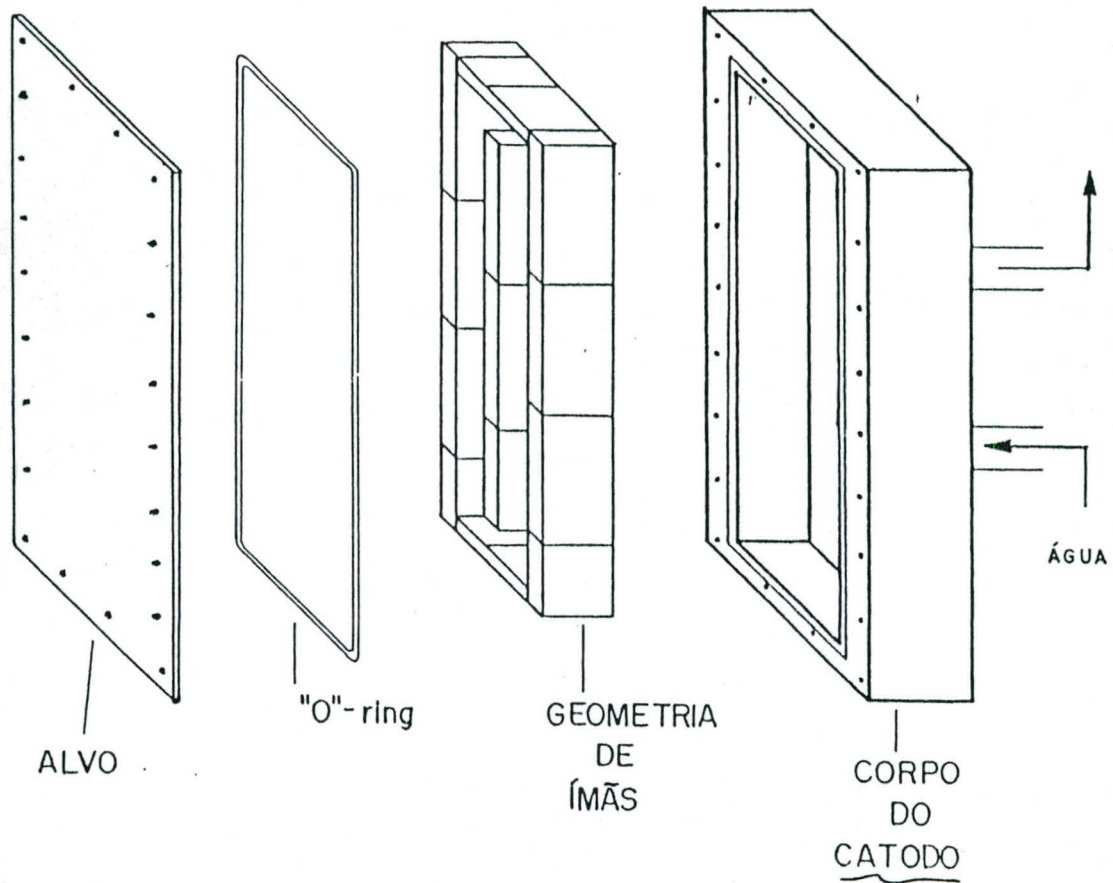


fig. 5.4 Vista das partes que formarão o catodo planar retangular.

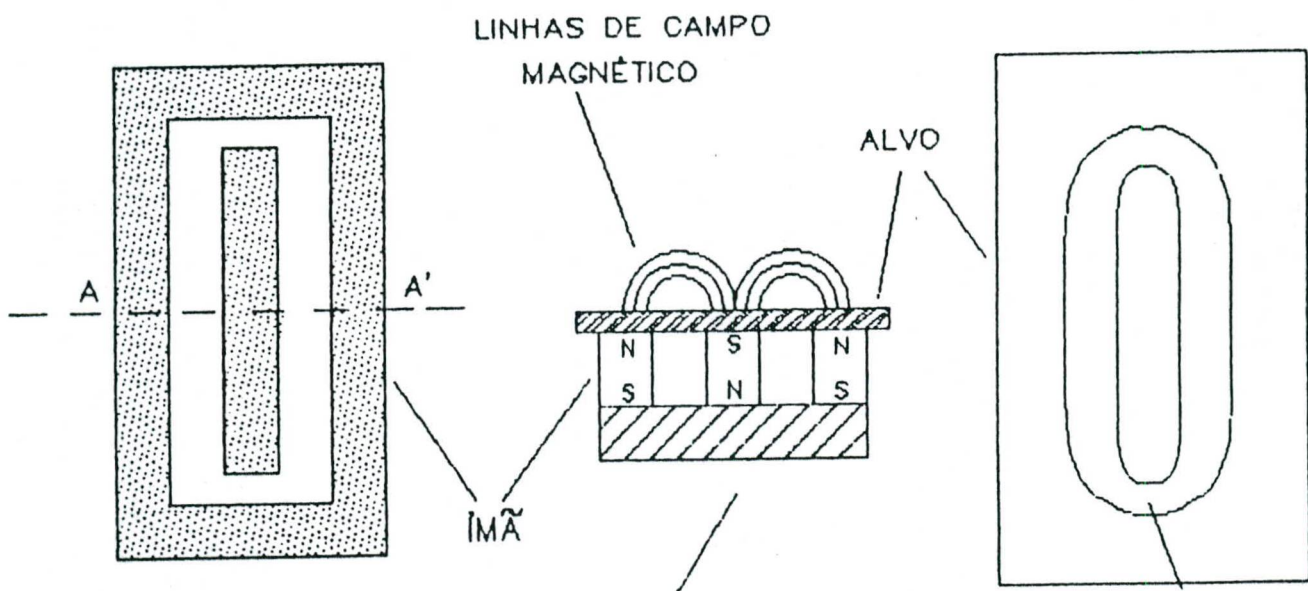


fig 5.5 Geometria dos ímãs. (a) vista frontal da geometria de ímãs, (b) perfil mostrando as linhas de campo magnético, (c) trilha de erosão sobre o alvo.

O magnetron é refrigerado por um sistema de água corrente que mantém o alvo em temperaturas baixas durante o sputtering. As dimensões do magnetron construído em nosso laboratório são 130 mm x 100 mm x 40 mm. A área efetiva de erosão do substrato é 35 cm². Podemos conseguir facilmente correntes da ordem de 3,5 A no catodo obtendo conseqüentemente densidade de corrente anódica da ordem de 100 mA/cm² com potência da ordem de 40 W/cm².

5.3 Alvos

O alvo é o material do qual são arrancados os átomos que se depositam sobre o substrato. O alvo é parafusado no corpo do magnetron, há uma canaleta sobre o corpo do catodo para que se possa colocar um o-ring, desta forma o alvo fica preso no catodo por intermédio de o-ring. Graças aos ímãs as linhas de campo magnéticos são mais intensas próximo ao alvo. As linhas de campos são responsáveis pelo aprisionamento dos elétrons próximos ao alvo, aumentando o rendimento da descarga. No modo magnetron não se pode usar alvos com propriedades ferromagnéticas, pois isto reduziria o campo magnético visto que as linhas do campo iriam se concentrar no alvo.

Para os nossos propósitos, optamos trabalhar com quatro alvos metálicos: titânio, aço inox, inconel e alumínio por apresentarem características anti-corrosivas. Esses materiais apresentam características de passivação, ou seja, quando expostos à atmosfera formam uma camada superficial de óxido muito estável que aumenta sua resistência à corrosão. Além disso o aço inox e o inconel são materiais de elevada dureza e portanto filmes destes materiais podem apresentar boa resistência ao desgaste.

Devido ao bombardeamento de íons durante o sputtering o material alvo é aquecido e, para que o mesmo não atinja a temperatura de fusão, é necessário um sistema de resfriamento. O sistema magnetron utiliza um resfriamento na sua parte posterior através de um fluxo contínuo de água.

Na figura 5.6, podemos ver um alvo de titânio após várias descargas de sputtering. A área de erosão bastante simétrica nos indica que o plasma estava confinado nas linhas do campo magnético.

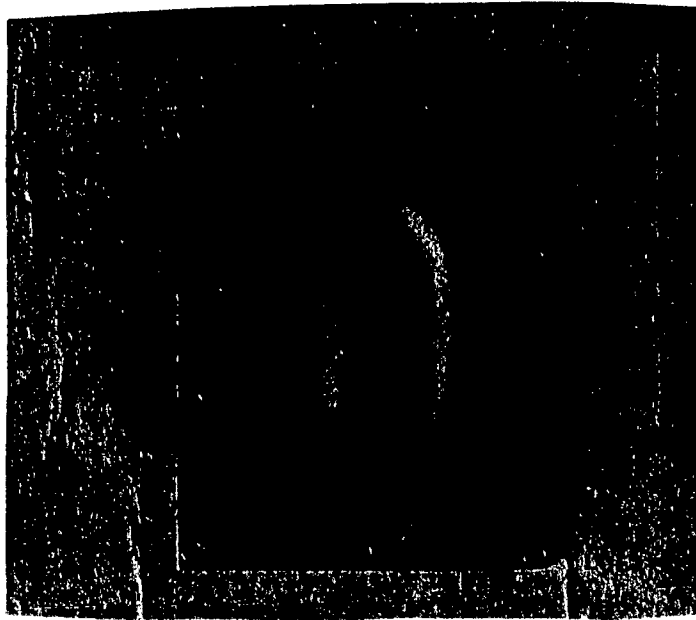


fig. 5.6 Alvo de titânio após várias descargas. Observe a simetria da área de erosão

5.4 Alimentação Catódica.

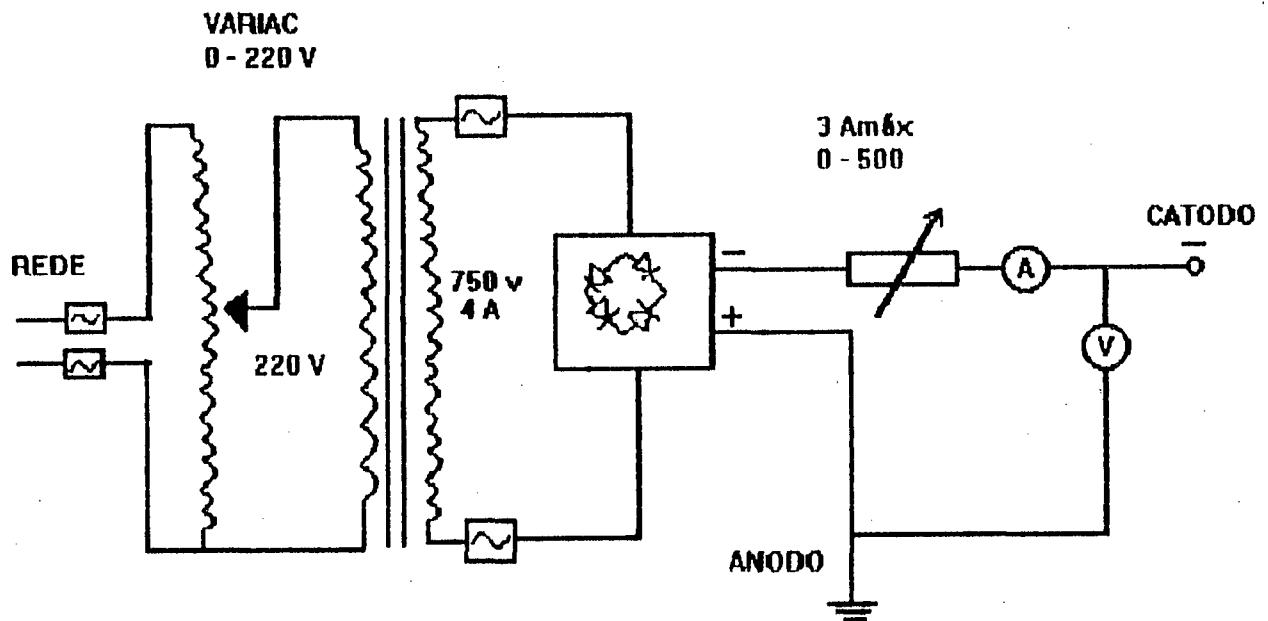
O magnetron e o substrato são polarizados negativamente, por duas fontes separadas cujas potências de saída podem chegar a 3000 W e 100 W respectivamente. A câmara é aterrada e é usada como anodo durante a descarga. O esquema elétrico da fonte de 3000 W é mostrado na fig. 5.7. À tensão da rede (220 V) é conectado um variac com faixa de trabalho 0 - 220 V e corrente máxima de 13 A. Este variac alimenta um transformador de entrada 220 V e saída 750 V com uma corrente máxima pulsante de 5 A de saída. Um circuito retificador em ponte é acoplado à saída do transformador.

Uma resistência variável (reostato) 0 - 100 Ω limitava a corrente entregue ao catodo. Além de controlar a corrente no catodo, o reostato, mantém a descarga estabilizada.

O variac permitia que se pudesse controlar a tensão no catodo até chegar a região da descarga anormal. Nesta região começa o fenômeno do sputtering. A fig. 5.8-a mostra como varia a tensão com o tempo na descarga para o magnetron sputtering. Cada vez que a tensão atinge valores baixos, a descarga se apaga e a corrente da descarga anula-se. Assim que a tensão volta a subir, a descarga é novamente acesa e a corrente cresce. Portanto a corrente permanece nula por um curto intervalo de tempo, entre os pulsos de tensão, como mostra a fig. 5.8-b. Essa forma da tensão aplicada na descarga é muito conveniente pois, juntamente com o reostato evita uma eventual descarga em regime de arco estável.

O sistema apresenta um inconveniente que é a elevada dissipação de potência no reostato, mas frente as várias vantagens do modo magnetron, tais como: baixo custo de operação e filmes bastante aderentes, este inconveniente é desprezível. As medidas de tensão e corrente eram feitas por dois multimetros.

A segunda fonte de possuía uma potência bem menor e assegurava uma corrente de polarização extremamente estabilizada. Esta fonte tem um objetivo muito importante como já foi visto, ela aumenta consideravelmente o bombardeamento das amostras durante o sputtering. A corrente normalmente usada foi de 150 mA, com uma tensão de 200 V.



5.7 Esquema elétrico da fonte de 3000 W

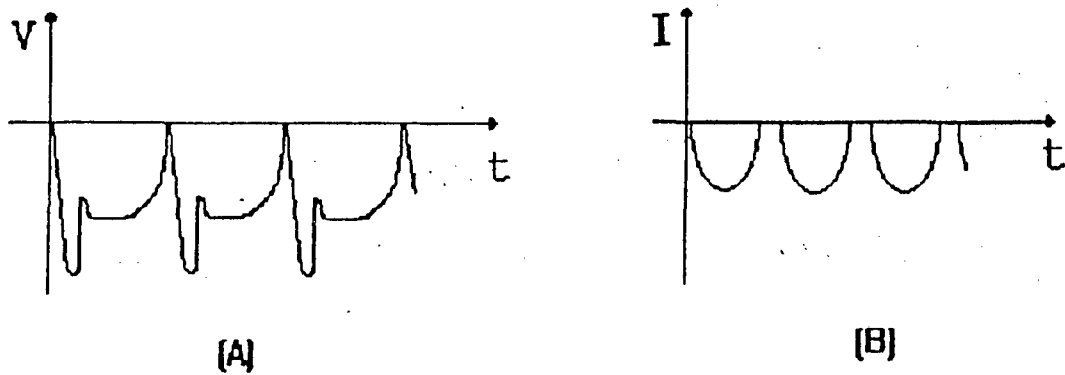


fig 5.8-a Variação da tensão no catodo em função do tempo,
fig 5.8-b Variação da corrente do catodo em função do tempo.

5.5 Substratos e Porta-Substratos.

Os substratos utilizados na deposição dos filmes foram obtidos a partir de tarugos de aços ABNT 1020 e 4340, com diâmetro $\phi = 11$ mm e espessura $l = 5$ mm. As amostras passam por um processo padrão de preparação de superfície antes de serem colocadas na câmara.

O processo consiste inicialmente de um lixante e polimento com abrasivo a base de partículas de diamante com diâmetro $\phi = 3$ μ m. Em seguida as amostras são lavadas em metanol e acetona, sob ultrassom e, finalmente, com as amostras já na câmara, se faz uma descarga de Ar para arrancar (por sputtering) óxidos e contaminantes das superfícies das amostras. Para esta limpeza basta uma pequena corrente em torno de 50 mA, o tempo deste sputtering depende da temperatura desejada das amostras. Durante este processo um termopar é acoplado no porta amostra e fornece diretamente a temperatura das amostras. De acordo com a ref. [17] a temperatura ideal, ou seja, a temperatura em que o filme terá a maior densidade ou menor números de poros está em torno 300^o C.

As amostras (4 a 6) ficam posicionadas diante do magnetron a uma distância de 3 cm. Para conseguir isto foi montado um porta-amostra com capacidade para 8 amostras, todas em posições simétricas ao magnetron (ver fig. 5.3) para não haver posições privilegiadas com diferentes taxas de deposições. De acordo com a ref. [17] a melhor posição para o substrato é estar posicionado frontalmente ao magnetron com uma distância de 3,0 cm deste. No centro do porta-amostra é conectado um termopar que ligado a um voltmetro nos fornece a temperatura das amostras. Este procedimento padrão acima foi usado para todas as deposições.

5.6 Deposição

As amostras são posicionadas no porta-substrato em posições apropriadas. O porta-substrato é posicionado inicialmente a uma distância de 10 cm do magnetron, pois entre estes precisamos colocar o shutter. A câmara de deposição é então fechada através de uma tampa colocada na sua parte superior. Nesta tampa está conectado o shutter que irá se interpor entre o alvo e o porta-amostra.

O passo posterior é a evacuação da câmara feito através da sequência de abertura e fechamento de válvulas do sistema de vácuo. Atingida a pressão interna de 5.10^{-5} torr., ligamos a válvula de entrada do gás argônio até estabilizar a pressão em 5.10^{-3} torr. A entrada de gás é controlado por intermédio de um medidor de pressão tipo pirani, instalado acima da câmara. Por alguns instantes, deixa-se fluir argônio com o intuito de "purgar" a atmosfera da câmara.

Uma vez estabilizada a pressão começa-se o processo de limpeza das amostras. Aplicando-se uma tensão negativa nas amostras, faz-se um sputtering com uma corrente total de 50 mA sobre as amostras com o objetivo de limpeza das mesmas e elevação da temperatura. Quando se chega a temperatura de 300° C, encerra-se o processo de limpeza das amostras e dá-se início o processo de limpeza do alvo. Aplica-se (usando a fonte de sputtering) tensão negativa no alvo. Novamente é feito um sputtering, porém desta vez com um tempo bem pequeno apenas para que as primeiras camadas de óxido do alvo sejam retiradas. Todos estes processos são feitos evidentemente com o shutter abaixado para reter estas impurezas. Uma vez terminadas as limpezas, levanta-se o shutter e aproxima-se o porta-amostra a uma distância de 3,0 cm do magnetron. Liga-se as duas fontes, a do sputtering e a da polarização. Eleva-se a tensão do magnetron até começar a descarga luminosa, desencadeando efetivamente o processo de deposição. Um cronômetro é disparado simultaneamente a descarga para mais tarde calcularmos a razão de deposição.

Os parâmetros controlados durante a deposição do filme foram: temperatura do substrato, pressão dos gases na câmara, tensão e corrente do magnetron, tensão e corrente de polarização do substrato. As medidas de temperatura foram feitas através de um termopar cromel-alumel, previamente aferido, acoplado a uma amostra padrão, de aço ABNT 1020. O acoplamento é feito por um orifício, na amostra padrão, no qual é introduzido o termopar. A espessura da amostra padrão é de 5mm

e a profundidade do orifício é 4,7 mm, de modo que a ponta do termopar fica separado da superfície de deposição por uma parede de 0.3 mm.

O porta-amostra possuía dois estágios; o primeiro estágio (com o shutter) as amostras ficavam distantes uns 10 cm do magnetron, depois das limpezas alvo e amostras, levantávamos o shutter e colocávamos as amostras aproximadamente uns 3,0 cm do magnetron o que se revelou como a maneira mais apropriada. O número de amostra variava de 4 a 6 no mínimo. Duas iam para teste de corrosão e uma para metalografia.

A pressão na câmara era medida por medidores tipo Pirani (760 torr - 10^{-3} torr) e tipo Penning (10^{-3} torr- 10^{-7} torr.) e a pressão total dos gases durante a deposição era medida por um medidor tipo Baratron (10^{-1} - 10^{-3} torr). As potências aplicadas tanto ao magnetron como ao substrato foram controladas por multímetro colocados em posições estratégicas.

Na fig.5.9 pode-se observar uma descarga obtida com o nosso sistema de deposição, onde se pode ver a cor azul típica de uma descarga em argônio. Pode-se notar que a descarga é bem mais intensa próximo do alvo como é de se esperar.

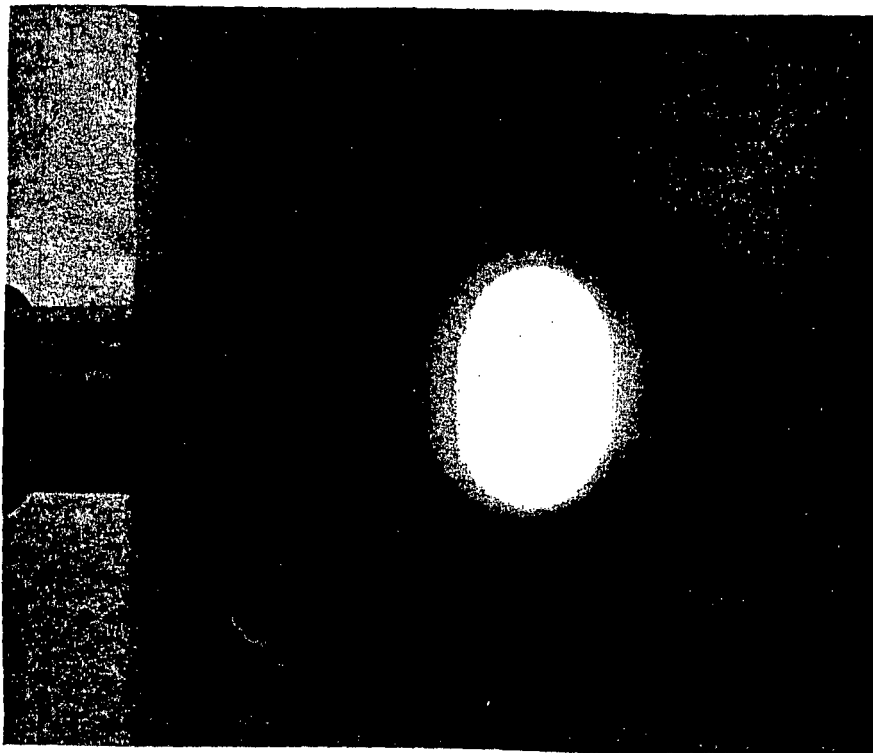


fig. 5.9 Descarga de argônio usando o sistema sputtering de deposição

5.7 Caracterização dos Filmes Depositados.

Uma caracterização adequada dos filmes depositados é fundamental para a análise dos resultados e o entendimento do processo. Foram feitas análises dos filmes depositados sobre dois aspectos:

- Caracterização metalográfica do filme
- Ensaios potenciodinâmicos

5.7.1 Caracterização metalográfica:

Através da análise metalográfica, por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, pode-se medir a espessura do filme, observar sua morfologia e sua composição química. Pode-se também verificar a porosidade superficial do filme quando este é observado frontalmente.

Uma vez obtida uma camada depositada é necessário fazer um corte na amostra para observar a secção transversal do filme. Após o corte a amostra é embutida em baquelite e logo em seguida é polida sequencialmente com lixas e abrasivos a base de alumina 0,3 μm . Faz-se em seguida um ataque de nital (2 %) durante 15 segundos na secção polida da amostra.

A análise metalográfica realizada permite que se compare espessura e porosidade dos diversos filmes depositados.

A amostra é colocada sobre um feixe óptico do microscópio e realiza-se observação de seu perfil. O microscópio óptico usado permite um aumento de até 1000 vezes.

5.7.2 Ensaio Potenciodinâmicos

O objetivo dos ensaios potenciodinâmicos é observar a resistência a corrosão do filme depositado em relação ao substrato e, em relação ao bulk. O interesse principal é que os filmes depositados tenham baixa porosidade e alta densidade (densidade próxima do bulk), isto garante que o filme terá tanta resistência a corrosão quanto o material que é depositado (bulk). Os ensaios potenciodinâmicos têm o propósito de determinar as características ativo/passivas de um dado sistema metal/ solução. O metal que referido é o próprio filme depositado.

O ensaio potenciodinâmico consiste numa varredura, partindo geralmente de E_{corr} , em direção a potenciais anódicos, usualmente até potenciais que oxidam o eletrólito (ou transpassivação). A velocidade de varredura geralmente varia de 0,1 mv/s a 15 mv/s, dependendo das características do material ou do que se quer observar. Geralmente o plote é dado em $E \times \log(i/A)$.

Nas varreduras potenciodinâmicas, em geral, diferenças relativas são observadas. A forma geral da curva potenciodinâmica é uma indicação do comportamento de corrosão do filme na solução teste e dela pode-se obter informações do tipo:

- 1) Habilidade do filme depositado em passivar espontaneamente ou não em determinado meio
- 2) A faixa de potencial na qual a amostra permanece passiva
- 3) A taxa de corrosão na região passiva.
- 4) Aparição de pites, quando o meio dá condições.

Do plote podem ser obtidos ainda os valores de $E_{critico}$ e $i_{critica}$ (região ativo/passiva ver fig. 6.6), que fornecem informações importantes a respeito da tendência de passivação de determinado filme em determinado meio corrosivo. Quanto menor a $i_{critica}$ mais rápido ele passiva e quanto mais próximo $E_{critico}$ de E_{corr} , maior a tendência de passivação. A corrente na região passiva e o valor do potencial de transpassivação dão uma noção da estabilidade do filme passivante.

Foram realizados ensaios potenciodinâmicos de corrosão em soluções de NaCl a 3 % e KNO_3 a 1,25 M. A velocidade de varredura foi de 0,8 mv/s.

Para se obter uma curva comparativa de corrosão de um determinado filme é necessário se obter um corpo de prova do alvo e do substrato. Para cada tipo de

filme é necessário realizar as medidas com o alvo e com o substrato. Uma vez tendo obtido estes corpos de prova se segue sempre o mesmo padrão: primeiramente realiza-se a limpeza da amostra com acetona e coloca-se imediatamente no porta célula. Realiza-se uma medida de Ecorr. e imediatamente segue-se a medida potenciodinâmica.

CAPÍTULO 6

Resultados Experimentais

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos com o nosso Sistema de Deposição Magnetron Sputtering. Dividiremos em duas partes:

- Caracterização do nosso Sistema de Deposição;
- Caracterização dos filmes depositados

6.1 Caracterização do nosso Sistema de Deposição Magnetron Sputtering

O magnetron como todo dispositivo elétrico tem sua característica Tensão/corrente. No caso do Magnetron Sputtering a característica da curva $V \times I$ revela a eficiência do confinamento no processo de ionização na descarga de plasma. O modo Magnetron obedece uma relação da forma $I = K V^n$, onde I é a corrente no catodo, V o potencial do mesmo e K é uma constante. Pode-se observar pela equação acima que quanto maior o valor de n mais potente o sistema. O índice n é uma medida do confinamento do plasma, que está relacionada com a armadilha dos elétrons, e que indica a eficiência da geometria utilizada. Usando-se a equação acima se pode comparar as curvas do magnetron.

As curvas dos diversos alvos do sistema magnetron, foram obtidas através de um procedimento padrão. Inicialmente baixa-se a pressão na câmara até 10^{-5} torr. Uma vez realizada esta operação, abre-se a válvula de entrada do argônio até a pressão atingir um valor desejado. Com a pressão estabilizada aplica-se uma tensão negativa no magnetron iniciando-se o processo da descarga. É anotado o valor inicial da tensão aplicada e a correspondente corrente e, a partir daí o processo de coleta dos dados $I \times V$ era repetido a cada acréscimo de 10 volts.

Este processo de coleta de dados foi repetido para várias pressões e para todos os alvos usados. Uma vez obtida graficamente a curva característica corrente x tensão do cátodo, calcula-se através do método de regressão linear os valores dos parâmetros da reta de regressão. O coeficiente angular desta indica o grau de confinamento (performance) da geometria do cátodo para cada pressão de gás.

O sputtering convencional apresenta um índice de eficiência n , da ordem de 1, e o processo de Magnetron Sputtering sempre um índice entre 3 e 9. Podemos verificar na fig 6.1 duas curvas características obtidas no nosso magnetron tipo planar, para alvos de diversos materiais e comparações com outros tipos de magnetrons usados industrialmente.

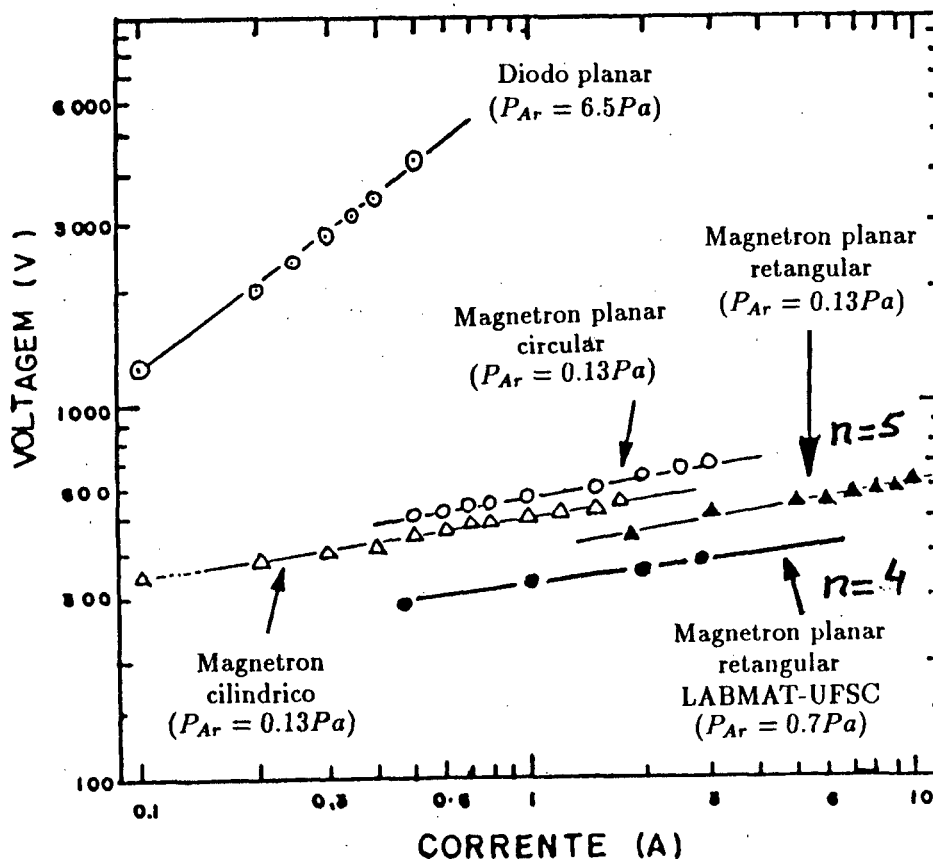


fig. 6.1 Curvas do nosso Sistema de Deposição em comparação com outros Sistemas de Deposição

Abaixo, (fig. 6.2), apresentamos a curva obtida para um alvo de titânio nas pressões de 5 mtorr, 10 mtorr e 20 mtorr.

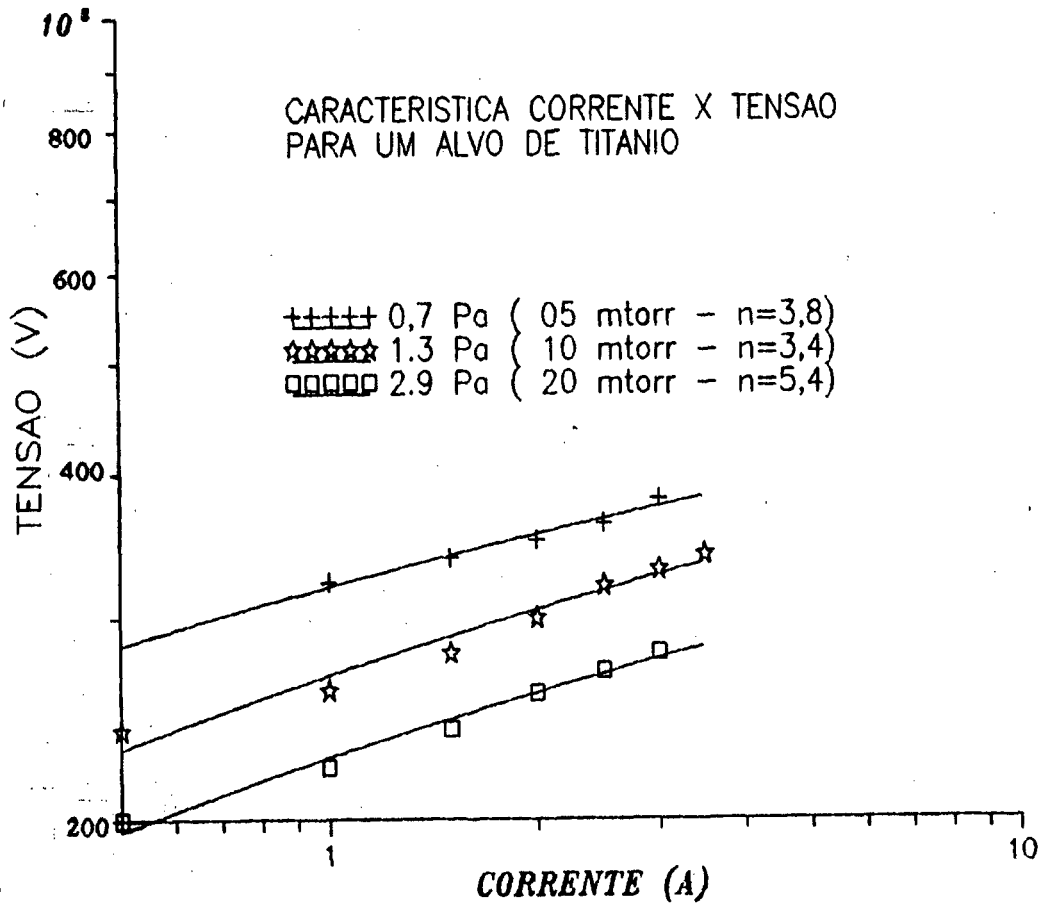


fig. 6.2 Curva Característica para uma alvo de titânio

O que se observa a princípio, é que a medida que aumenta a pressão há uma redução na tensão de descarga. Se compararmos com a curva da fig. 2.2 (lei de Paschen) se pode verificar que a performance do nosso sistema magnetron está muito boa, pois estamos muito próximo do máximo rendimento de uma geometria sputtering. Isto pode ser constatado por que as retas estão muito próximas, e que com o aumento da pressão há uma redução da tensão. Isto induz a pensar que o sistema trabalha com uma geometria muito próxima do ponto mínimo da curva de Paschen e que estamos a esquerda do ponto mínimo da curva. Além do mais, o fato de se obter descarga a 5 mtorr (pressão extremamente baixa) já é um sinal que o magnetron possui um confinamento do plasma excelente. O valor médio de n que conseguimos foi de 3,8 para uma pressão de 5 mtorr. O que pode ser considerado plenamente satisfatório.

Abaixo (6.3) pode-se observar a curva obtida para uma alvo de alumínio. A curva foi construída com as pressões: 6 mtorr, 10 mtorr, 20 mtorr e 30 mtorr.

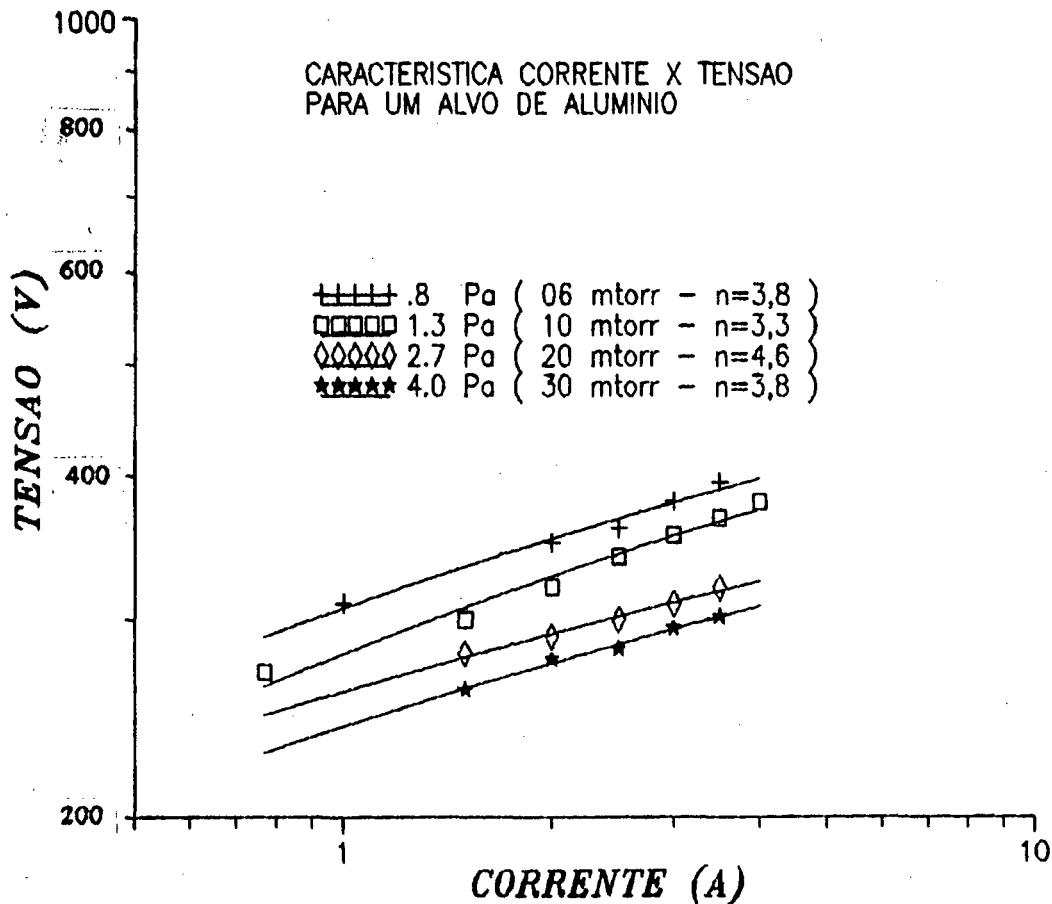


fig. 6.3 Curva característica para um alvo de alumínio.

Novamente pode ser constatado pela lei de Paschen que o sistema tem um excelente rendimento, pois a medida que aumenta a pressão há uma redução da descarga do sputtering.

Nas fig. 6.4 e 6.5 podem ser observados os gráficos do I x V para um alvo de incoel e inox respectivamente. Novamente observa-se que alvo trabalha no modo magnetron. Usando um alvo de incoel conseguimos a descarga na mais baixa pressão durante todo este trabalho (4,5 mtorr.), que revela mais uma vez, que o confinamento do plasma estava muito bom.

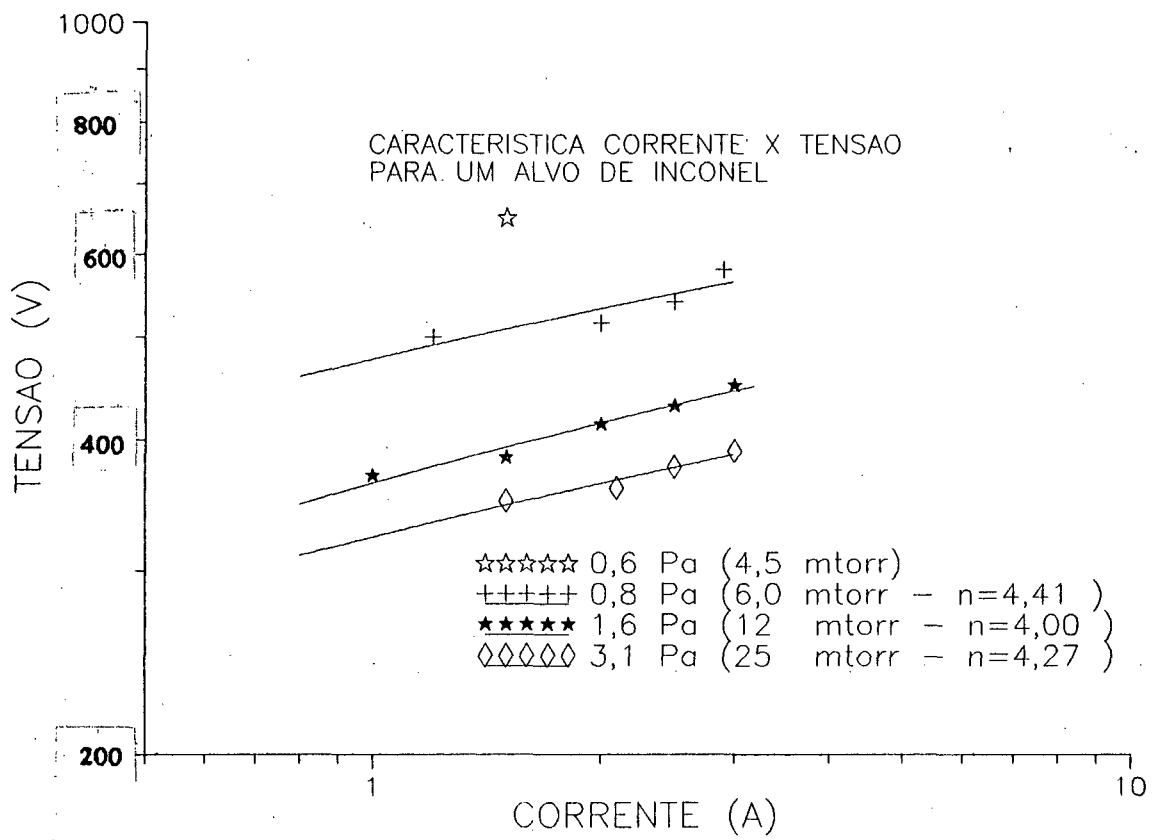


fig. 6.4 Curva característica para um alvo de Inconel

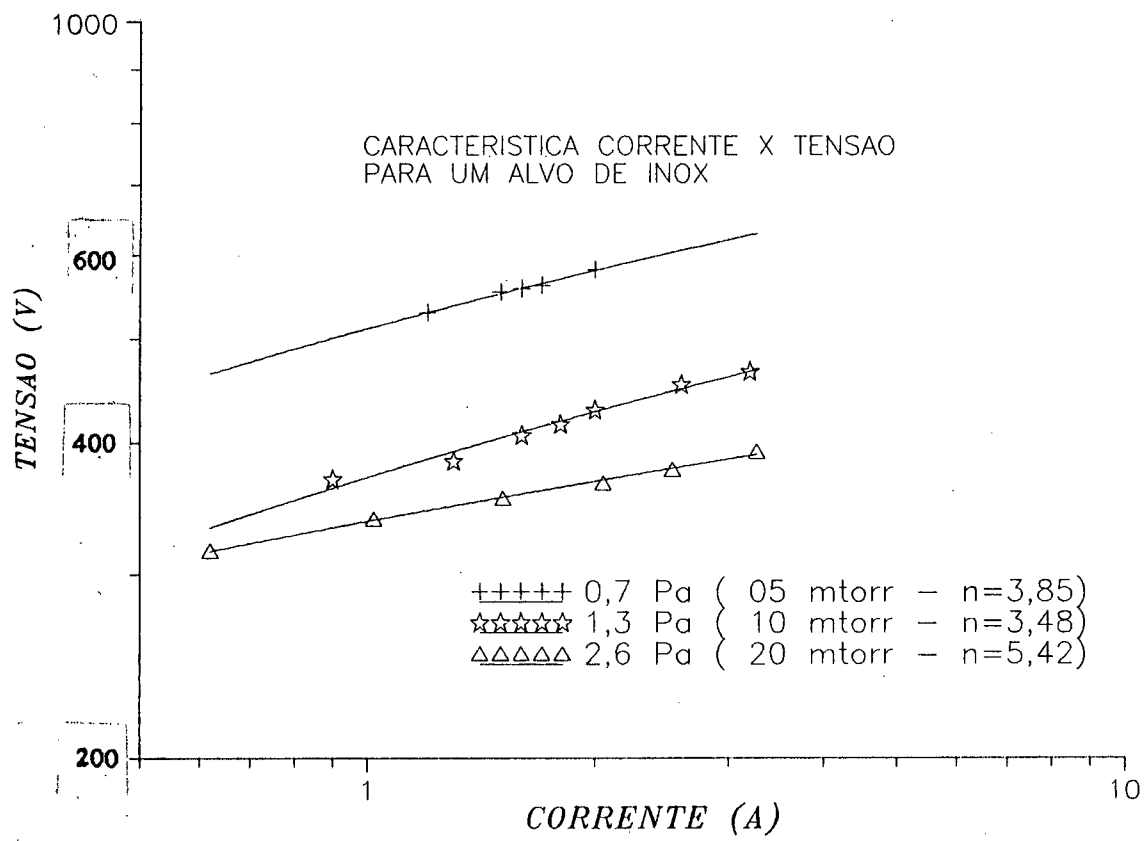


fig. 6.5 curva característica para um alvo de aço inox

6.2 Análise dos Filmes Depositados.

Analisaremos agora os resultados obtidos, quanto a morfologia e a resistência a corrosão dos filmes obtidos.

Todos os filmes analisados foram depositados pelo nosso sistema magnetron planar que foi totalmente montado e caracterizado em nossos laboratórios.

6.2.1 Filmes de Titânio:

Inicialmente foi usado o titânio, devido as suas excelentes propriedades passivantes e grande resistência ao ataque da maioria dos ácidos minerais e cloretos. Apesar de ser conhecido pela literatura, que filmes obtidos sem polarização das amostras, apresentam elevado números de defeitos na sua estrutura cristalina, realizamos depósitos de titânio sem polarização das amostras. Foram realizadas duas séries de depósitos de titânio: uma com polarização de 200 V, outra sem polarização. A única variável que foi alterada nestes dois depósitos foi a polarização das amostras. As fig. 6.6-a e 6.6-b mostram fotos da microscopia eletrônica dos filmes obtidos destas séries. As fotos mostram claramente as diferenças na morfologia de um filme com substrato polarizado de um não polarizado. O filme obtido sem polarização das amostras (6.6-a) contém ~~inúmeros~~ inúmeros espaços vazios em seu interior, sua densidade é bastante baixa em relação ao material "bulk" e apresenta uma baixa resistência mecânica. O filme obtido com polarização das amostras (6.6-b) tem uma estrutura bem mais compacta e com menos poros. Este fato, mais o conhecimento da literatura, nos levou a produzir filmes através do magnetron sputtering somente com polarização das amostras. Todos os filmes seguintes (dos diversos alvos) apresentados foram polarizados.

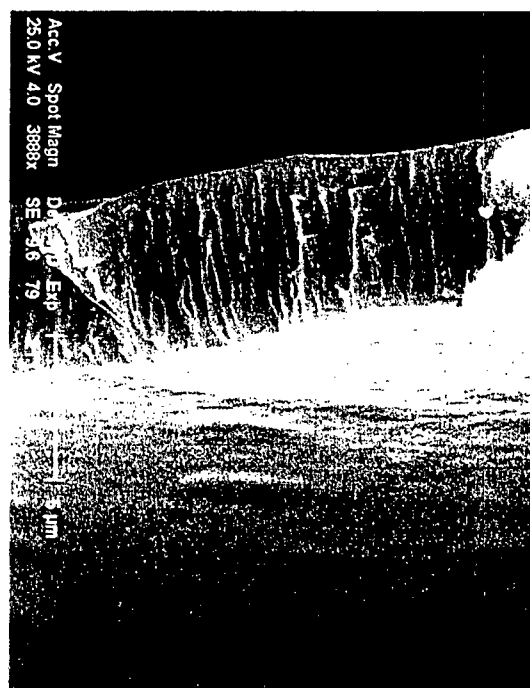
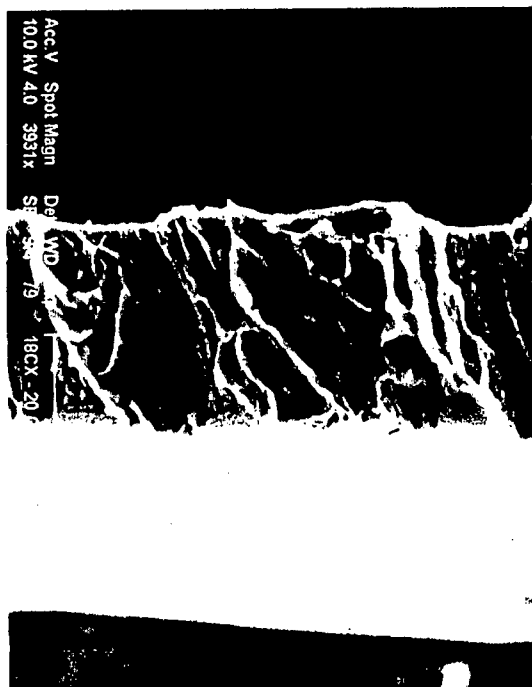


fig. 6.6-a Filme de Titânio, com amostra não polarizada, 6.6-b Filme de Titânio com amostra polarizada [27].

Realizamos cinco depósitos com alvos de titânio; sendo duas séries sobre substrato aço ABNT 1020 e três, sobre aço ABNT 4340. Em cada depósito colocávamos quatro à seis amostras. Duas eram usadas para metalografia e uma para resistência a corrosão.

As potências no catodo colocadas ficaram entre 800 à 1400 Watts. Todas as amostras foram polarizadas com tensões entre 80 a 200 Volts. As pressões ficaram em torno de 4 mtorr, e o tempo de depósito foi de oito a dez minutos. A tabela abaixo, mostra as condições com que foram depositados estes filmes:

Amostra	Filme	I(A)	V(V)	Polarização	Pressão (mtorr)	Tempo (s)	Espessura (μm)
1 Cx	Ti	3,5	440	160	4	120	2
1 A	Ti	2,0	380	150	4	600	4
1Ax	Ti	2,4	325	80	4	480	4 *
2 C	Ti	3,0	385	150	4	240	2
3 A	Ti	3,0	408	200	5	720	6*

As amostras com denominação: Cx e Ax são substrato ABNT 1020 e as outras são substratos ABNT 4340.

Através da medida do tempo de deposição e mais tarde da espessura da camada depositada foi possível obter as razões de deposição para os diferentes depósitos. Com uma potência de 1200 W no catodo conseguimos uma razão de deposição para o titânio de $0,5 \mu\text{m}/\text{min}$. As amostras 1Ax e 3A que possuem nas espessuras um asterisco (*) se deve ao fato das mesmas não terem sido medidas suas espessuras, mas sim avaliadas pela razão de deposição do titânio.

Usando a microscopia óptica conseguimos observar os filmes depositados em perfil e frontalmente. Os filmes de titânios possuem poucos poros e crescimento linear em toda a superfície, isto leva a crer que a razão de deposição é constante em toda a superfície. Isto pode ser melhor observado pela foto da fig 6.7.

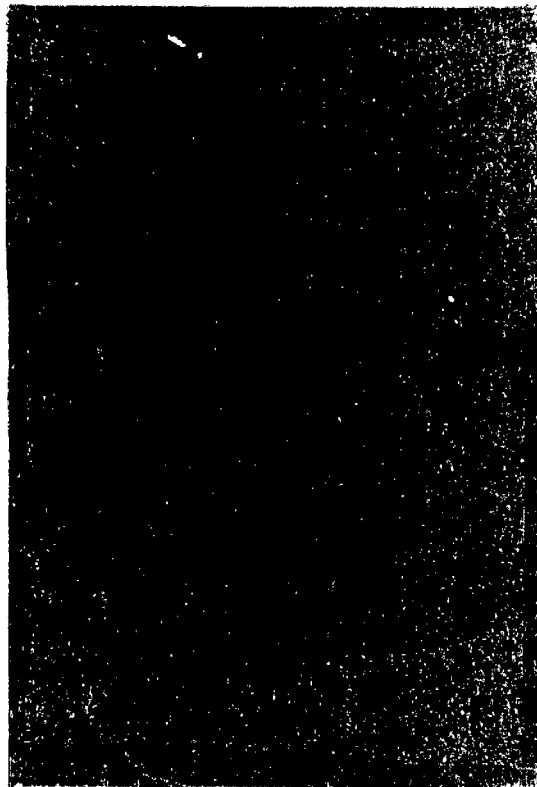


fig. 6.7 foto (ampliada de 500x) mostrando uma camada de titânio depositada

Foi feito teste de corrosão para os filmes de titânio em solução de NaCl a 3 %, com um scan de 0,8 mV/s. Esses ensaios indicam que há uma acentuada melhora no comportamento das amostras recobertas face ao ataque das soluções corrosivas.

A fig.6.8 mostra os resultados obtidos em solução de NaCl a 3 %. A curva (1) descreve o comportamento de uma amostra de titânio puro. A curva (4) representa o comportamento de uma amostra de aço 1020. As curvas (2) e (3) mostram o comportamento das amostras de aço 1020 recobertas com um filme de Ti de 7 e 2 μ m de espessura respectivamente. Podemos notar que o potencial E_{CORR} das peças revestidas deslocam-se significativamente para regiões de valores mais nobres, aproximando-se do valor de E_{CORR} das peças de Ti puro. Esse deslocamento mostra ser dependente da espessura da camada. Os valores da densidade de corrente de dissolução anódica do Ti são de cinco ordens de grandeza inferiores aos obtidos para o aço não depositado. As melhores camadas por nós conseguidas (curva 2) possui valores de corrente de dissolução anódica da mesma ordem de grandeza do Ti puro. Não foram observadas diferenças significativas no comportamento frente à corrosão em função do tipo de substrato (aços ABNT 1020 E 4340). Os ensaios indicam que o filme de Ti protege consideravelmente o substrato dos ataques de corrosão. Além disso mostram-se também muito sensíveis a falhas nos filmes depositados e podem ser utilizados como método analítico para o controle de qualidade nas deposições de filme.

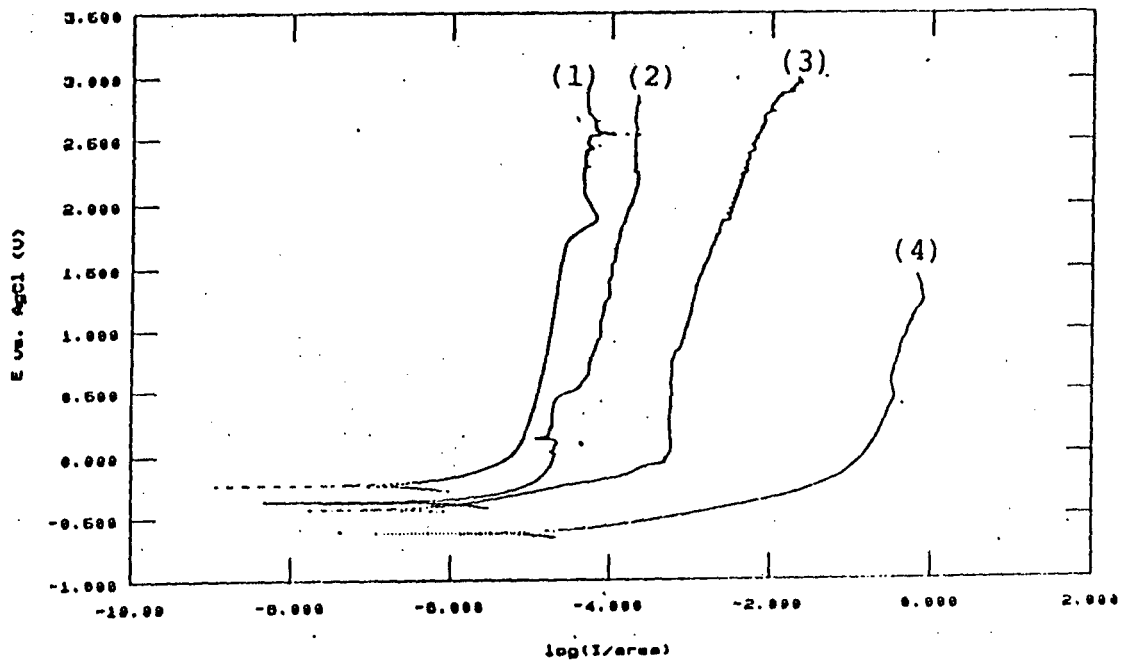


fig. 6.8 Curvas Potenciodinâmicas. Curva (1): titânio puro; curva (2): filme de titânio (espessura 7 μm) sobre o substrato 1020, curva (3): filme de titânio com 2 μm de espessura depositado sobre o mesmo substrato, e curva (4) aço 1020 (substrato).

6.2.2 Filmes de Inconel:

Foram realizado ao todo três depósitos usando um alvo de inconel. Com uma potência de 1200 W no catodo conseguimos uma razão de deposição para estes filmes de 1,0 $\mu\text{m}/\text{min}$, com o porta amostra posicionada a 3 cm do alvo. A tabela abaixo mostra as condições em que foram realizados estes depósitos:

Amostra	Filme	I(A)	V(V)	Polarização (V)	Pressão (mtorr)	Tempo (s)	Espessura (μm)
4 Bx	Inconel	2,0	600	215	5	360	8
3 Cx	Inconel	2,3	550	250	5	720	7
4 D	Inconel	2,0	600	225	5	600	7,5

Na análise metalográfica pode se observar sua porosidade. Na fig.6.9 é mostrado uma foto frontal de um filme de inconel ampliado 500x. As condições de deposição foram: corrente de 2,0 A, tensão de 600 V, e polarizado com 215 V. Este filme possui uma camada de 8 μm e revela pouca porosidade. Na fig.6.10 é mostrado uma foto de perfil de um filme de inconel com ampliação de 500 x. As condições de deposição foram: corrente 2,3 A, tensão de 550 V e polarizado com 250 V.

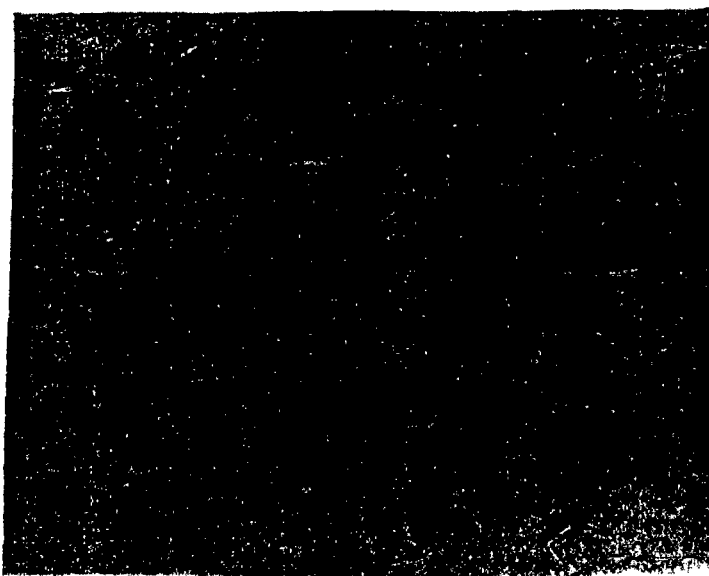


fig 6.9 foto frontal (ampliação de 500x) obtida de um filme de inconel

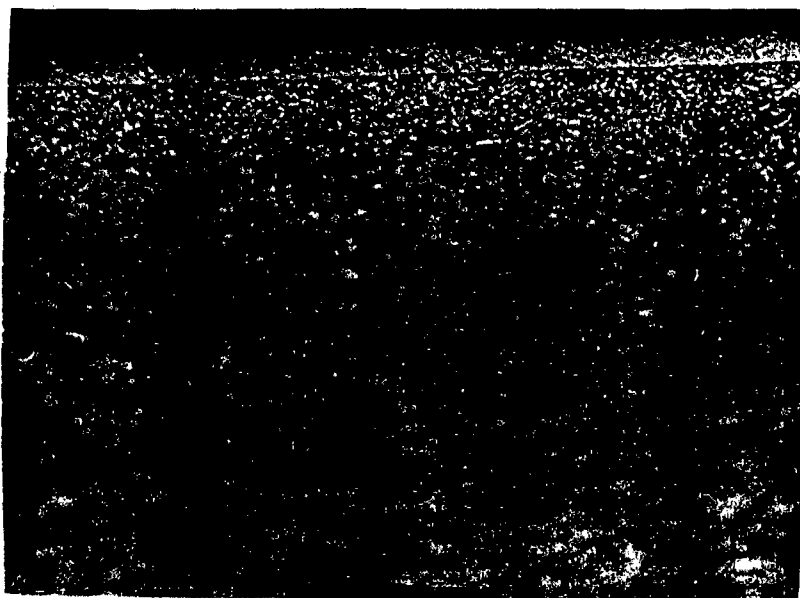


fig. 6.10 foto de perfil (ampliação 500x) de um filme de inconel.

Realizamos teste de corrosão para estas séries, em NaCl a 3 % e com um scan de 0,8 mv/s. A fig 6.11 revela o comportamento dos filmes: 4Bx (1) e 4D(2) frente ao substrato (4) e o inconel puro(3). A curva do inconel foi medida três vezes e todas elas apresentou este comportamento "estranho". Para realizar as medidas potenciodinâmicas dos alvos nós retirávamos uma pequena amostra do próprio material que deu origem ao alvo, desta forma tínhamos a certeza que o material que fazíamos o teste e o alvo eram idênticos.

A princípio podemos notar que os filmes depositados apresentam uma melhora em termos de corrosão mesmo em relação ao inconel puro. É interessante colocar que o alvo de inconel foi obtido a partir de uma chapa laminada, isto nos leva a crer que a estrutura cristalina do inconel (alvo) apresentasse tensões. Um material quando é laminado tem sua rede cristalina alterada e os átomos assumem posições que nem sempre são de mínima energia, ocasionando tensões trativas e compressivas em sua estrutura cristalográfica. Quando se realiza o sputtering arrancamos átomo por átomo do alvo, e devido ao efeito do bombardeamento e das elevadas temperatura do substrato, o filme se estrutura em suas posições de mínima energia. É provável que o filme obtido de inconel possua uma forma cristalográfica mais estável e com menos defeitos como por exemplo porosidade do que o alvo. Foi constatado também, que o

alvo de inonel apresentava (pós sputtering) vários irregularidades na trilha de erosão.

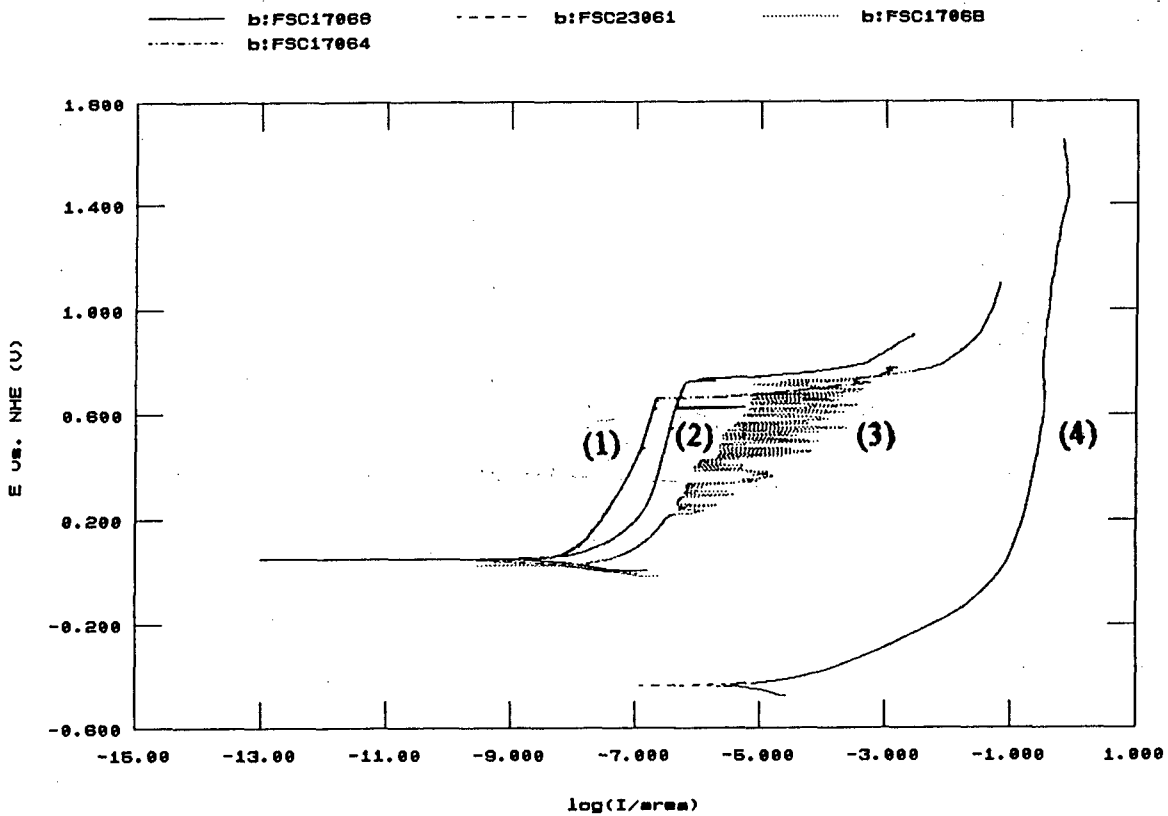


fig. 6.11 Curvas Potenciodinâmicas para o inonel. As curvas (1) e (2) mostram o comportamento de filmes de inonel com respectivamente: 8 μm e 7,5 μm . A curva (3) foi obtida apartir de uma amostra de inonel puro e a curva (4) é referente ao substrato (aço 4340). Todas estas curvas foram obtidas com NaCl a 3 %.

6.2.3 Filmes de Inox:

Como já é conhecimento o aço inox apresenta excelentes propriedades anti-corrosivas e elevada dureza. Estes fatos foram suficientes para realizarmos deposições com inox. Testamos o inox sobre aço 4340 e 1020, que são pouco resistentes a corrosão.

A tabela abaixo, mostra as condições com que foram depositados estes filmes:

Amostra	Filme	I(A)	V(V)	Polarização (V)	Pressão (mtorr)	Tempo (s)	Espessura (μm)
6 Bx	Inox	3,0	460	170	10	600	13.5
6 Dx	Inox	3,0	460	170	10	600	13.5
7 D	Inox	2,3	560	180	6.5	480	10

Com o substrato à 3,0 cm do magnetron conseguimos uma razão de deposição para o inox de 1,3 $\mu\text{m}/\text{min}$, que foi a maior razão de deposição obtida.

Através da foto frontal da fig. 6.12 pode-se observar um poro com 40 μm de diâmetro. Este filme se colocado em um meio agressivo certamente irá se romper por causa deste poro. Na foto da fig. 6.13 pode ser observado um filme de inox com uma superfície mais homogênea, os poros apresentados nesta foto possuem diâmetros em torno de 3 μm . As condições que foram realizado estes depósitos foram: corrente de 2,3 A, tensão 560 V, polarizado com 180 V. Este filme apresenta uma espessura de 10 μm (fig. 6.13).

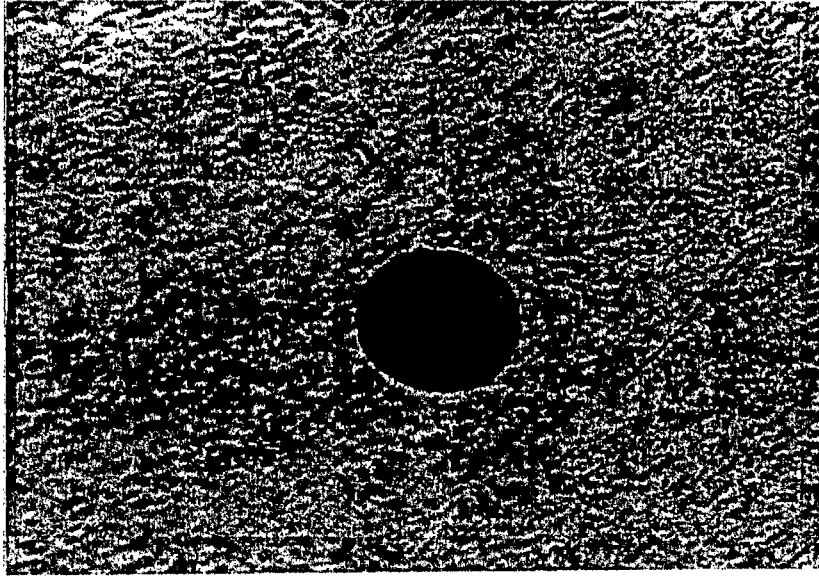


fig. 6.12 foto mostrando a superficie ampliada 500x de um filme de inox.

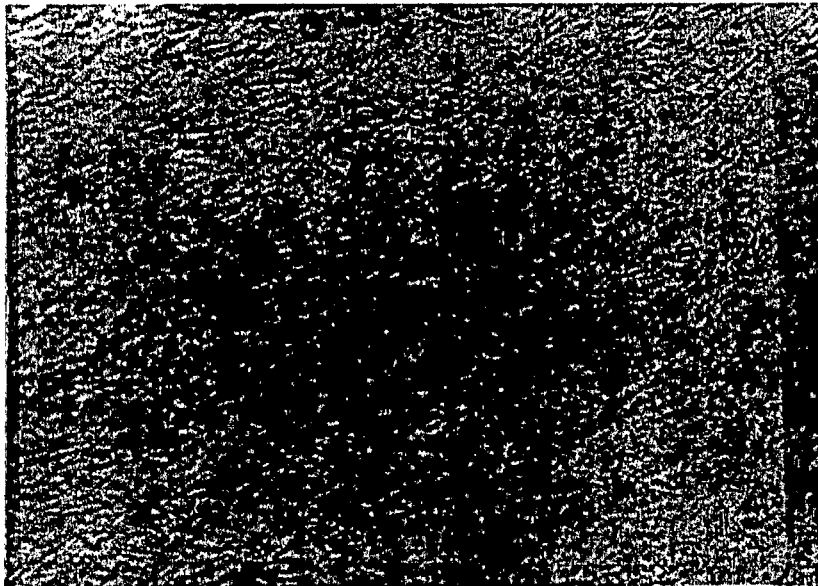


fig. 6.13 foto frontal de um filme de inox

Foram feitos ensaios potenciodinâmicos com uma amostra de cada série acima. Os filmes produzidos com aço inox mostraram uma performance no teste de corrosão muito boa. As curvas obtidas com filme de aço inox se aproximaram bastante do bulk, levando-nos a crer que filmes de aço são extremamente interessante do ponto de vista tecnológico. Na *fig. 6.14* se pode observar as curvas obtidas. As curvas (2) e (3) são de filmes de aço inox de 15 μm . Observe que estas curvas (2) e (3) possuem a mesma forma, e densidades de correntes muito semelhante à curva (1) que é de aço puro. Isto mostra que o filme de aço inox serve para proteger aço 1020 e 4340.

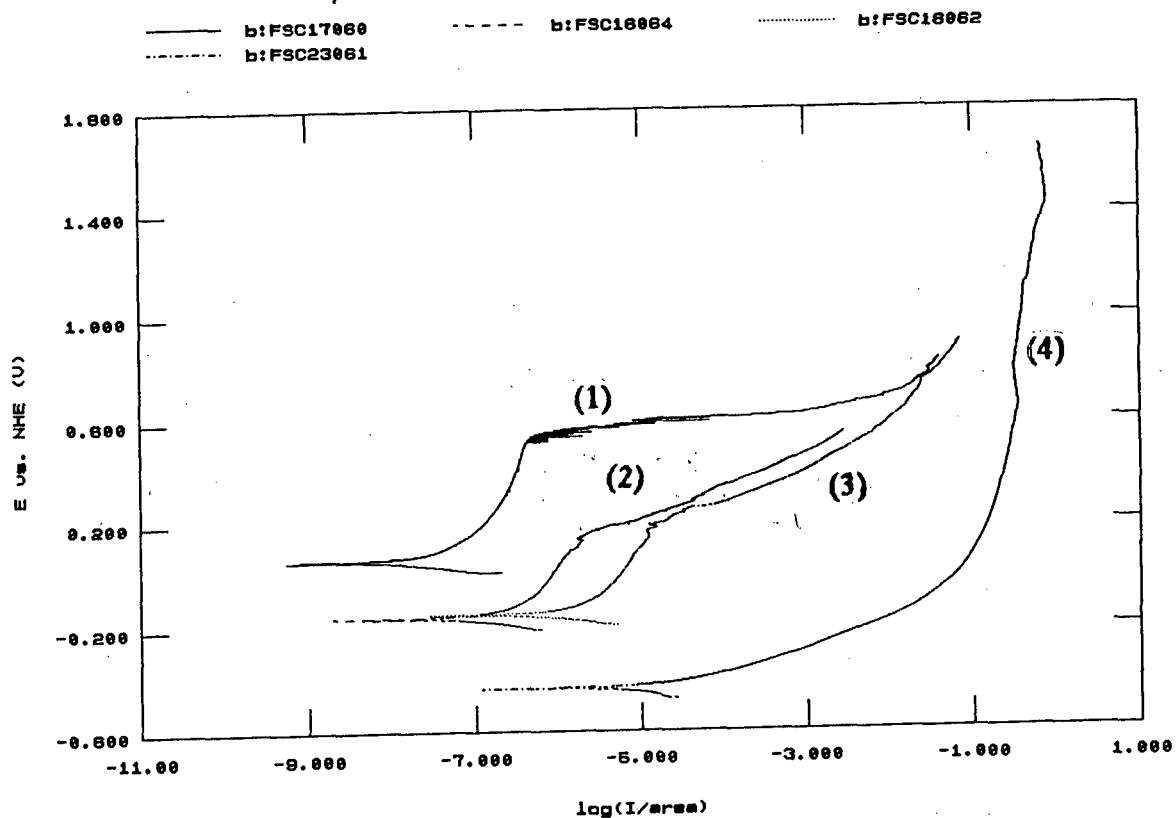


fig. 6.14. Ensaio potenciodinâmico em NaCl a 3%. Aço inox (304) (1), Filme de aço inox (304) de 15 microns de espessura (2) e (3), aço 1020 (4).

6.2.4 Filmes de Alumínio

O interesse pelo alumínio se deve ao seu baixo custo, a facilidade de se obter e também as suas propriedades passivantes. O alumínio apresenta grande resistência à corrosão atmosférica devido à camada de óxido formada que recobre o metal tão logo é ele exposto ao ar. Essa camada, entre outras características, apresenta grande aderência e alta resistividade elétrica, sendo portanto protetora.[25].

Em alguns casos, o filme de óxido formado pode ser facilmente destruído, bastando um leve choque para destruir a película. Entretanto alguns filmes passivos não são tão sujeitos à destruição, mesmo quando fraturados, pois os filmes podem formar-se novamente desde que o meio seja ligeiramente oxidante, desde que haja pequena quantidade de oxigênio dissolvido na solução, para reparar possíveis fraturas no filme oxidado.[25]

Realizamos com o nosso sistema de deposição magnetron Sputtering duas série de depósitos de alumínio sobre aço 1020 e 4340. Igualmente como as anteriores todas elas foram polarizadas, abaixo se pode observar as condições com que foram realizados estes filmes.

Amostra	Filme	I(A)	V(V)	Polarização (V)	Pressão (mtorr)	Tempo (s)
15C	Al	3,0	380	270	10	720
8Bx	Al	2,0	350	260	10	600

Realizamos ensaios potenciodinâmico com os filme de alumínio. O meio NaCl se mostrou ser muito hostil ao alumínio, com pequenos potenciais o filme se rompia e aumentava significativamente sua densidade de corrente. Optamos por trabalhar num meio menos hostil que é o KNO_3 a 1,25 M. Com a mesma velocidade de varredura, ou seja, 0,8 mv/s, conseguimos obter as curvas representadas na fig. 6.15. Nestas curvas se pode observar que o filme de alumínio possui densidade de corrente bem menor que o substrato, aço 4340.

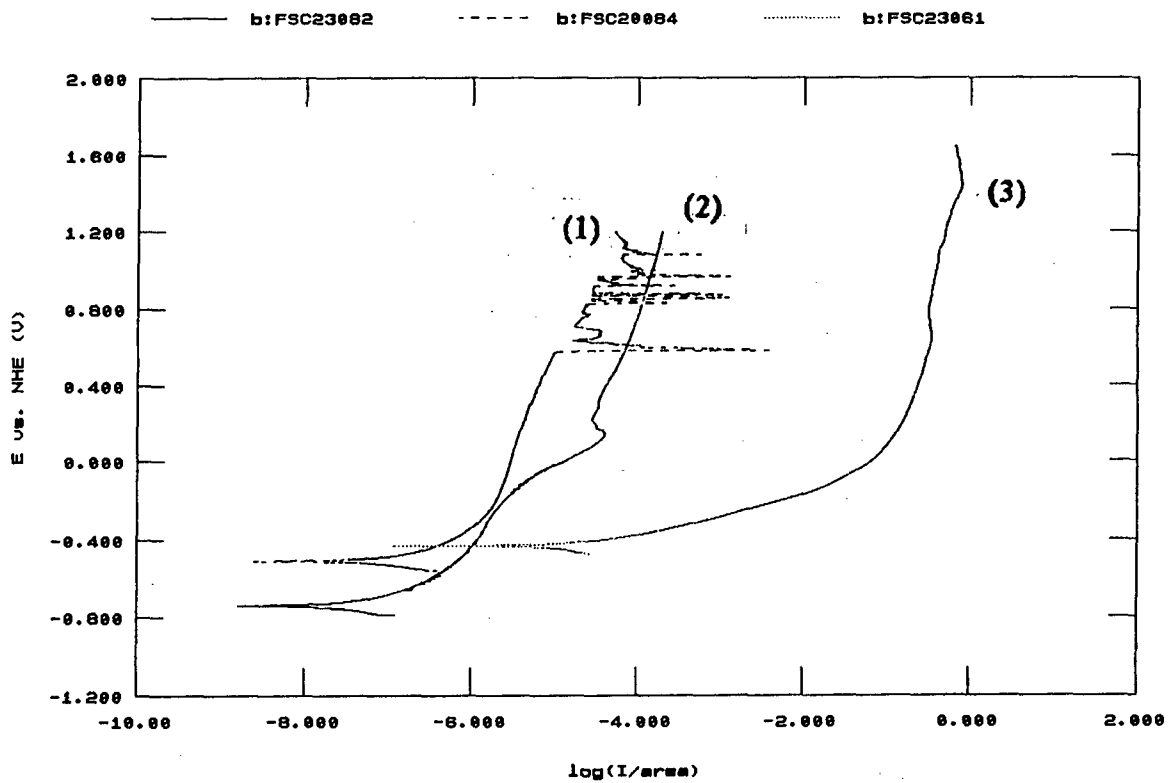


fig. 6.15 Ensaio potenciodinâmico em KNO_3 a 1,25 M. Alumínio (1), filme de alumínio sobre aço 4340 (2), aço 4340 (3).

CAPITULO 7

CONCLUSÕES

Foram apresentados no presente trabalho detalhes de projeto, construção, caracterização e aplicação de um sistema de deposição planar Magnetron Sputtering para filmes anti-corrosivos. Este sistema apresenta-se viável à construção e sua aplicação, podendo ser obtidos filmes de quaisquer materiais condutores.

Os componentes do sistema, exceção feita ao sistema de vácuo, foram todos adquiridos localmente ou construídos nas oficinas do LABMAT.

Devido ao seu projeto, o sistema utilizado em nosso trabalho, possibilita seu emprego tanto em pesquisa e desenvolvimento como, em aplicações técnico-industriais.

O estudo dos vários materiais empregados como alvo deu-nos uma indicação da viabilidade, bem como, dos problemas envolvidos na deposição destes.

A caracterização do sistema de deposição, do catodo e dos equipamentos "satélites" do sistema, possibilitou-nos a análise e escolha de materiais mais adaptados aos nossos propósitos e, mostrou-nos que todo o processo pode ser executado sem grandes somas de dinheiro.

Quanto à investigação do sistema, no que tange à caracterização corrente-tensão, foram obtidas curvas $I \times V$ para a geometria de catodo empregada e, do estudo destas curvas, concluímos que se comparam excelentemente às descritas nos trabalhos publicados e nos equipamentos comerciais de última geração.

A confirmação de características básicas tais como, as curvas características, a espessura dos filmes depositados e a potência aplicada ao sistema, nos forneceram subsídios para a escolha de condições e parâmetros de deposição mais apropriados e controláveis para a obtenção de filmes.

Pudemos investigar alguns parâmetros entre os inúmeros envolvidos no processo de sputtering modalidade magnetron e, compreender que o estudo dos mecanismos do processo são complexos e necessitam de um aprofundamento tanto teórico quanto instrumental que, gerará inúmeros trabalhos na área.

De grande valia seria a adição de alguns recursos que visassem o controle dos parâmetros de deposição dos filmes, assim sendo, um espectrômetro de massa quadrupolar, apropriado para a monitoração da composição da atmosfera da câmara de deposição, e fluxômetros para um controle mais apurado da entrada de gases na câmara serão agregados ao sistema, já em operação, afim de otimizar todo o processo de deposição de filmes e sua repetibilidade. A influência dos contaminantes presentes na atmosfera de deposição poderia ser melhor compreendida caso contássemos com um dos equipamentos acima enunciados.

Através do nosso sistema de deposição magnetron-sputtering conseguimos filmes compactos, altamente aderentes e de baixa porosidade. Obtivemos filmes de titânio e de ligas (como o aço inox e o inonel) que se mostraram bastante interessantes do ponto de vista da resistência à corrosão. Estes filmes não podem ser obtidos com esta qualidade por quaisquer outras formas de deposição que não seja o magnetron-sputtering.

Apesar de termos usado apenas um tipo de geometria (planar) este sistema possui uma versatilidade muito grande em termos de geometria podendo ser testadas outros tipos também bastante eficientes como é o caso dos magnetrons cilíndricos e circulares. Vimos que através da curva $I \times V$ podemos comparar sistemas de deposição, pois através desta curva temos uma idéia da maneira como o plasma está sendo confinado pelos campos magnéticos, desta forma temos um meio de saber qual é a mais eficiente geometria para o magnetron. Através das curvas medidas do nosso sistema -magnetron podemos constatar que a performance de nosso sistema está muito boa. Todas as curvas obtidas $I \times V$ revelaram que o sistema magnetron apresenta um confinamento do plasma excelente, pois todas as curvas possuem n acima de 3,5, em pressões baixas.

Conseguimos medir a razão de deposição para os diversos alvos. A razão obtida com o nosso sistema deposição é excelente quando comparado com sistemas comerciais nas mesmas condições. O valor medido para a razão de deposição de

filmes de titânio foi de $0,5 \mu\text{m}/\text{min}$, que coincide exatamente com o valor apresentado pela literatura. Através da razão de deposição de um determinado filme, podemos obter qualquer espessura de filme com um simples controle do tempo de deposição. Vimos que a razão muda de acordo com a potência no catodo o que é de se esperar. A razão de deposição aumenta quando aumentamos a potência no catodo. Medimos a razão de deposição para o incoel e obtivemos $1,0 \mu\text{m}/\text{min}$. O alumínio e o inox apresentaram razão de deposição respectivamente de $0,8 \mu\text{m}/\text{min}$ e $1,3 \mu\text{m}/\text{min}$.

Todos os filmes obtidos com o sistema magnetron sputtering foram submetidos a ensaios eletroquímicos de corrosão em soluções de NaCl a 3% e KNO_3 a 1,25 M em um equipamento de varredura potenciodinâmica. Esses ensaios indicam que há uma acentuada melhora no comportamento das amostras recobertas face ao ataque das soluções corrosivas. Como mostra a fig. 6.8, com apenas $2 \mu\text{m}$ de titânio sobre aço 1020 a forma da curva já se aproxima do titânio puro, e a densidade de corrente já está bastante próxima do mesmo. Esta fig. 6.8 mostra que a medida que aumentamos a espessura da camada depositada aumenta a resistência a corrosão, levando-nos a crer que uma camada mais espessa terá comportamento idêntico ao titânio puro.

No incoel (fig 6.11) observamos que uma camada de incoel sobre substrato 4340 apresenta densidades de correntes menores mesmo em relação ao incoel, este é um resultado importante e merece um estudo mais aprofundado. Estes filmes de incoel apresentam um E_{corr} bem mais nobre que o substrato., levando nos a crer que filmes de incoel são extremamente viáveis e resistentes à corrosão.

O filme de aço inox mostrou (fig. 6.14) ter comportamento muito próximo do aço inox. Estes filmes são muito interessantes, pois o aço inox além de possuir potenciais de corrosão extremamente alto possui uma elevada dureza. Tecnicamente uma peça revestida com aço inox apresenta uma vida média muito maior com apenas alguns microns depositados de aço inox.

Foram feitas várias medidas de e_{corr} para o alumínio com NaCl a 3% e verificamos que os filmes de alumínio não resistiam este meio, então foi trocado por KNO_3 que se revelou muito mais adequado para teste anti-corrosivo de filmes de alumínio. Os filmes obtidos com alumínio apresentaram um E_{corr} menor que o substrato (aço 1020), porém a densidade de corrente do substrato é maior. O fato de E_{corr} do filme estar abaixo do E_{corr} do aço 1020, nos leva a crer que o filme de

alumínio é mais passivante que o aço 1020, portanto teremos uma camada oxidada bem mais rápida e de maior resistividade.

Foi verificado durante a exposição dos diversos filmes em solução de NaCl que o ataque começa sempre em um poro fazendo com que o filme seja levantado, pois o ataque se dá entre o filme e o substrato. Isto pode ser verificado pelas fotos pós teste de corrosão. Se conseguirmos filmes praticamente isentos de poros teremos filmes altamente anti-corrosivo e com excelente aderência.

Uma importante conclusão deste trabalho é relativo a polarização das amostras. Durante a deposição podemos verificar pelas fotos que a polarização é o fator preponderante da estrutura do crescimento do filme e sua relação com a porosidade. Sabemos que um dos elementos fundamentais para termos um filme anti-corrosivo está relacionado com sua porosidade, ou seja, o filme anti-corrosivo é sempre um filme de baixa porosidade. Podemos verificar pelas fotos que quando polarizamos as amostras o filme obtido possui uma estrutura mais compacta levando-nos a crer que estes filmes (polarizados) possuem uma tendência a ter um número reduzido de poros. Existe um outro tipo de poro que se forma devido a um grão de pó. Durante a deposição de um filme se houver um pequeno grão de pó sobre o substrato, certamente no lugar do grão de pó se formará um vazio (buraco). Quanto ao primeiro tipo de poro foi resolvido com a polarização das amostras; restou-nos apenas o segundo tipo, gerado por algum grão de pó. Isto tudo nos leva a crer que para obtermos filmes anti-corrosivos é imprescindível que a amostra seja polarizada e que tenhamos um método seguro e eficaz de limpeza das amostras.

Basicamente são dois elementos que contribuem para termos um filme anti-corrosivo: alta espessura e baixa porosidade. Quase sempre os ataque começava por um póro e apartir dai se alastrava por todo o filme.

Com este trabalho abre-se uma infinidade de possibilidades de investigações tanto teóricas como experimentais. Um dos estudos teóricos que possibilita este trabalho diz respeito a liga de inconel. Poderia ser usada alguma técnica analítica como a microscopia eletrônica de varredura para acompanhamento do crescimento de um filme de inconel, desta forma se poderia descobrir a morfologia do filme de inconel durante a deposição. Se poderia usar a varredura potenciodinâmica como

critério para controle de qualidade dos filmes depositados. E por último, a técnica de deposição de filmes finos - por magnetron sputtering - pode ser usada na indústria para realizar depósitos que aumentem a resistência à corrosão de peças mecânicas, a dureza de peças e ainda se pode revestir peças para decoração.

Assim, esta técnica de deposição por magnetron sputtering tem uma grande utilidade prática e teórica e os limites de seu uso dependem diretamente do grau de imaginação do pesquisador.

BIBLIOGRAFIA:

1. Bilac S. B e Farah E. A.- Planar Magnetron-Sputtering
Construção e Aplicações. Trabalho apresentado à
EBRATS 89, Instituto de Física Gleb Wataguin,
UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
2. Eleuterio Filho S.- Tese de Mestrado, Instituto de
Física Gleb Wataguin, UNICAMP, Campinas, SP,
Brasil, 1991.
3. J. W. Coburn, -Surface Processing With Partially
Ionized Plasmas. IEEE Transactions on Plasma
Science, vol. 19, nº6, December 1991. 1048-1062.
4. Chopra K. L. - Thin Film Phenomena, Cap.1, McGraw-
Hill Book Company, 1969.
5. Vossen J. L. and Kern W. - Thin Film Processes,
copyright 1978, Academic Press. Inc.
6. Chapman B. - Glow Discharges Processes, copyright
1980, Jonh Wiley & Sons, Inc.
7. Grove W. R. - Phil. Trans. Roy. Soc. London, 142, 87
(1852) (in [6]).
8. Plucker J. - Pogz. Ann. 103, 90 (1858) (in [6]).
9. Wright A. W. - Am. J. Sci. and Arts 13, 49 (1877) (in
[6]).
10. J. A. Thorton . - Metal Finishing, may, 1979, 83-
87.

11. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. 15(2), 171 (1978)
12. D. B. Fraser and H. D. Cook, J. Vac. Sci. Technol. 14(1), 147
13. S. Schiller, U. Heisig and K. Goedicke, Thin Solid Films 6, 33 (1978).
14. Neugebauer C. A. - Cap. 8, Condensation, Nucleation and Growth of Thin Films. Reports on Progress in Physics 47 (4) 1984.
15. Kittel C.- Introdução à Física do Estado Sólido, Ed. Guanabara Dois, 5ª edição.
16. Van Vlack L. H.- Principios de Ciências dos Materiais, Editora Edgard Blucher LTDA
17. H. Freller and H. P. Lorenz - J. Vac. Sci. Technol. A 4(6), Nov/Dec 1986 2691-2694
18. Rossnagel S. M. and J. J. Cuomo - Thin Solid Films, 171 (1989) 143-156.
19. Rickerby D. S. and Brenett P. J. - Thin Solid Films, 157 (1988) 195-222.
20. Ziemann P. and Kay E. - J. Vac. Sci. Technol., 21(3) (1982) 828- (in [30])
21. Parmigiani F. et al. - Ap. Opt. 24 (1985) 333 [in 30].
22. Hultman L. and Sundgren J. E. - J. Vac. Sci. Technol. A7(3) May/Jun 1989, 1187-1193.
23. Rossnagel S. M. - J. Vac. Sci. Technol. A7(3), May/Jun 1989, 1025-1029.

24. Movchan B. A. and Demchichin, A. V. - Phys. Met. Metallogr. 28, 83-90 1969 (in [36]).
25. Gentil, V. - Corrosão. Edit. Guanabara dois Ltda. 2ª Edição.
26. Mittelstädt, F. G.- Tese de Mestrado- UFSC- Curso de Pós Graduação em Química. 1993.
27. Trabalho de Doutorado de Luis César Fontana- a ser apresentado na UFSC.