

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

DEP. DE FILMES FINOS MET. E
DE Tm POR DESC. ELÉT. EM
ARCO NO VÁCUO

Guaratinguetá
1995



*"Deposição de Filmes Finos
Metálicos e de TiN por Descarga
Elétrica em Arco no Vácuo"*

HÉCTOR SALVADOR NEQUIZ AVALOS

41




"DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS METÁLICOS E DE TIN POR DESCARGA ELÉTRICA
EM ARCO NO VÁCUO"

HÉCTOR SALVADOR NEQUIZ AVALOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM FÍSICA"

ESPECIALIDADE: FÍSICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA DE PLASMAS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



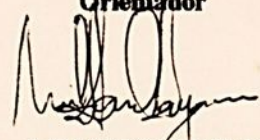
Prof. Dr. Milton Elji Kayama
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. EDSON DEL BOSCO
Orientador

272



Prof. Dr. MILTON ELJI KAYAMA



Prof. Dr. HOMERO SANTIAGO MACIEL

00272

T533.9...15(043)
N442d

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA

Junho de 1995



Héctor Salvador Nequiz Avalos

“DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS METÁLICOS E DE TiN
POR DESCARGA ELÉTRICA EM ARCO NO VÁCUO”

“Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em física à Comissão julgadora da Universidade Estadual Paulista Julio Mesquita Filho, Campus de Guaratinguetá, sob orientação do Prof.Dr. Edson Del Bosco”

Universidade Estadual Paulista Julio Mesquita Filho
Guaratinguetá 95



Agradecimentos

Ao meu orientador Dr. Edson Del Bosco, pesquisador no Laboratório Associado de Plasma (LAP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela orientação e pelo sólido apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Manoel Ferreira Borges Neto, professor na UNESP-São José do Rio Preto, pela confiança em minha capacidade profissional.

Ao Dr. Renato Sérgio Dallaqua, pesquisador no LAP-INPE, pelo apoio no trabalho experimental principalmente sobre os estudos de erosão do catodo.

À Dra. Maria Do Carmo Andrade Nono, pesquisadora no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS-INPE), pelo apoio, estímulo e pelas valiosas sugestões e discussões na caracterização dos filmes metálicos e de TiN.

Ao Msc. Claudemir Stellati, aluno de doutorado no LAP-INPE, pela ajuda na edição do texto.

À CAPES pela bolsa de estudo recebida.

À minha sogra Dona Lazara, à minha cunhada Ivone e à minha esposa Iraci, os meus mais sinceros agradecimentos pela paciência, amor e compreensão com que sempre me brindaram nos momentos mais difíceis. A importância deste apoio foi imensurável.

Um especial agradecimento para minhas irmãs Nuvia Noemi, Sonia Graciela e Maria Nidia pelo carinho, apoio e estímulo.

Aos professores do Departamento de Física da FEG-UNESP que contribuíram para o aprimoramento de minha formação acadêmica e, em especial, ao Prof. Dr. Milton Eiji Kayama pelo apoio.

A todos os funcionários da UNESP, especialmente a Lúcia e Regina, secretárias da pós-graduação e ao funcionários do INPE pelas colaborações prestadas.

Ao Dr. Pedro José de Castro, pesquisador no LAP-INPE, pelas suas valiosas sugestões relacionadas com apresentação oral do trabalho.

Ao Eng. Rogério Duque Gonçalves do AMR/IPD/CTA pelas fotografias em Microscopia Eletrônica de Varredura e microanálises em EDX.

Conteúdo

INTRODUÇÃO

- 1.1. Contexto do livro
- 1.2. Objetivos do livro
- 1.3. Estrutura do livro

Dedicatória

À minha esposa Iraci

PARTE I - FUNDAMENTOS DA LINGUAGEM E DA COMUNICAÇÃO

- 1.1. Linguagem e comunicação
- 1.2. O processo de comunicação
- 1.3. O papel da linguagem na sociedade
- 1.4. O papel da linguagem na cultura
- 1.5. O papel da linguagem na educação

PARTE II - A LINGUAGEM E A CULTURA

- 2.1. A linguagem e a cultura popular
- 2.2. A linguagem e a cultura de massa
- 2.3. A linguagem e a cultura de elite
- 2.4. A linguagem e a cultura de resistência
- 2.5. A linguagem e a cultura de transformação

PARTE III - A LINGUAGEM E A SOCIEDADE

- 3.1. A linguagem e a sociedade
- 3.2. A linguagem e a sociedade brasileira
- 3.3. A linguagem e a sociedade portuguesa

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Descarga em Arco no Vácuo	2
1.2	Algumas Aplicações de Descargas em Arco no Vácuo	7
1.3	Descrição dos Capítulos	9
2	DESCRIÇÃO DA MÁQUINA	11
2.1	Introdução	11
2.2	Sistema de Vácuo	13
2.3	Sistema de Geração de Campo Magnético	14
2.4	Sistema de Produção do Plasma	18
2.5	Sistema de Controle, Aquisição e Tratamento de Dados	21
3	EROSÃO E TRANSMISSÃO DE MATERIAL ATRAVÉS DO ANODO	24
3.1	Introdução	24
3.2	Erosão para diversos materiais	25
3.3	Dependência da Erosão em Função da Corrente de Arco e do Campo Magnético	27
3.4	Material Transmitido Através do Anodo Semi-transparente	29
3.5	Erosão para Diferentes Dimensões do Catodo	30
3.6	Conclusão	31
4	INFLUÊNCIA DA DIMENSÃO DO CATODO NA COLUNA DE PLAS-	
MA		32
4.1	Introdução	32
4.2	Determinação da Temperatura e Densidade	32
4.3	Resultados e Análises	36
4.3.1	Temperatura Eletrônica e Corrente de Saturação de Íons em Função da Distância ao Anodo	39
4.3.2	Perfis Radiais da Temperatura Eletrônica e Corrente de Saturação de Íons	44
4.3.3	Catodo de Alumínio com Cerâmica no Centro	49
4.3.4	Perfis Radiais de Densidade	52
4.4	Conclusão	55
5	DEPOSIÇÃO DE FILMES METÁLICOS	56
5.1	Introdução	56
5.2	Procedimento Experimental	58
5.2.1	Deposição de Filmes Metálicos de Cobre e de Titânio em Cerâmicas de Alumina	58



5.2.2	Caracterização Química e Física dos Filmes Metálicos Depositados .	59
5.3	Resultados Experimentais e Discussão	62
5.3.1	Deposição de Filmes Metálicos de Cobre em Cerâmica de Alumina .	62
5.3.2	Deposição de Filmes Metálicos de Titânio em Cerâmica de Alumina	67
5.4	Conclusão	73
6	DEPOSIÇÃO REATIVA DE FILMES DE TiN	74
6.1	Introdução	74
6.1.1	Deposição Reativa	74
6.1.2	Resistência ao Desgaste	76
6.2	Procedimento Experimental	78
6.2.1	Deposição Reativa de Filmes de TiN em Substratos Metálicos . . .	78
6.2.2	Caracterização Química e Física dos Filmes de TiN	81
6.3	Resultados Experimentais e Discussão	84
6.3.1	Características Químicas	85
6.3.2	Características Microestruturais e Topográficas	89
6.3.3	Microdureza Superficial	96
6.3.4	Aderência do Filme	97
6.4	Conclusão	97
7	CONCLUSÃO	99
A	Trabalho apresentado no 2º Encontro Brasileiro de Física dos Plasmas	101
B	Trabalho apresentado no 15º Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência	106
C	Trabalho apresentado no 1994 ICCP - Internacional Conference on Plasma Physics	108
D	Trabalho submetido para o 16º Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência	113



Lista de Figuras

1.1	Classificação aproximada das descargas elétricas (curva tensão versus corrente	3
1.2	Distribuição típica de potencial ao longo de um arco	5
1.3	Diagrama esquemático de uma descarga em arco	7
2.1	Esquema da centrífuga de plasma utilizada para os experimentos deste trabalho	12
2.2	Esquema do sistema de vácuo	14
2.3	Esquema do circuito para geração do campo magnético	15
2.4	Perfil da componente axial do campo magnético, medido no eixo da câmara de vácuo	16
2.5	Corrente elétrica nas bobinas que geram o campo magnético (traço superior) e perfil temporal do campo magnético no centro do conjunto de bobinas magnéticas (traço inferior): (a) 10ms/div e (b) 50ms/div.	17
2.6	Esquema do banco de capacitores do circuito formador de pulso	18
2.7	Diagrama esquemático dos eletrodos na câmara de vácuo	19
2.8	Pulso típico de corrente de arco obtido na PCEN	20
2.9	Vista geral da PCEN (câmara de vácuo e bancos de capacitores)	22
2.10	Vista geral da área de controle da PCEN (fontes, painel de controle, laser, osciloscópios e micro computador)	23
3.1	Corrente e tensão de arco obtidos na descarga de arco no vácuo da PCEN .	25
3.2	Corrente de arco para um catodo de alumínio de 22mm de diâmetro	26
3.3	Dependência da taxa de erosão do catodo de magnésio com a corrente de arco para $B = 0,1T$	28
3.4	Influência do campo magnético na taxa de erosão, para um catodo de magnésio com $I = 1,5kA$	29
3.5	Material coletado no alvo em função do campo magnético aplicado para um plasma de magnésio com $I = 1,5kA$	30
4.1	Curva característica (corrente versus tensão) de uma sonda de Langmuir . .	33
4.2	Diagrama esquemático do circuito elétrico da sonda de Langmuir	34
4.3	Formato do catodo de alumínio utilizado no experimento	36
4.4	Esquema utilizado para medir os parâmetros do plasma em função da distância ao anodo	37
4.5	Marcador utilizado para definir os valores do raio da coluna de plasma . . .	38
4.6	Temperatura eletrônica ao longo da coluna de plasma ($r=0$), com campo magnético	40
4.7	Temperatura eletrônica ao longo da coluna de plasma ($r=0$), na ausência de campo magnético	41



4.8	Corrente de saturação de íons ao longo da coluna de plasma ($r=0$), com campo magnético	42
4.9	Corrente de saturação de íons ao longo da coluna de plasma ($r=0$), na ausência de campo magnético	43
4.10	Perfil radial da temperatura eletrônica com campo magnético, em $z = 40\text{cm}$	45
4.11	Perfil radial da temperatura eletrônica sem campo magnético, em $z = 40\text{ cm}$	46
4.12	Perfil radial da corrente de saturação de íons com campo magnético aplicado externamente, medido em $z = 40\text{cm}$	47
4.13	Perfil radial da corrente de saturação de íons sem campo magnético aplicado externamente, medido em $z = 40\text{cm}$	48
4.14	Catodo de alumínio não semi-esférico com cerâmica no centro	49
4.15	Perfil radial da temperatura eletrônica, medido em $z = 20\text{cm}$	50
4.16	Perfil radial da corrente de saturação de íons, medido em $z = 20\text{cm}$	51
4.17	Perfil radial típico da corrente de saturação de íons	53
4.18	Largura total a meia altura (LTMA) da coluna de plasma em função do diâmetro do catodo	54
4.19	Largura total a meia altura (LTMA) da coluna de plasma em função da distância ao anodo	54
5.1	Diagrama de EDX mostrando a presença dos elementos químicos alumínio e cobre, na amostra de alumina com filme de cobre	63
5.2	Difratograma de raios X da amostra de alumina com filme de cobre	64
5.3	Fotomicrografia obtida em MEV da superfície do filme de cobre depositado em alumina, ampliação de 900X (amostra 4)	66
5.4	Detalhe de uma região mostrada na Fig.5.3, ampliação de 3.000X (amostra 4)	66
5.5	Diagrama obtido por EDX da amostra de alumina com filme de titânio	67
5.6	Difratograma de raios X da amostra de alumina com filme de titânio	68
5.7	Fotomicrografia obtida com MEV, mostrando as características dos grãos no filme de titânio depositado em cerâmica de alumina, sem aquecimento do substrato, ampliação de 900X (tamanho médio de partículas $\sim 5\ \mu\text{m}$)(amostra 5)	69
5.8	Detalhe de uma região da Fig.5.8, mostrando a forma das partículas do filme de titânio (em flocos) com ampliação de 3.000X,(amostra 5)	70
5.9	Características dos grãos na borda do filme de titânio depositado em alumina, sem aquecimento do substrato, e com ampliação de 3.000X, (amostra 5)	70
5.10	Fotomicrografia mostrando as características (tamanho e forma) dos grãos no filme de titânio depositado em cerâmica de alumina, com aquecimento do substrato (tamanho médio das partículas $\sim 5\ \mu\text{m}$), e com ampliação de 900X (amostra 6)	72
5.11	Detalhe da região apresentada na Fig.5.10, mostrando a forma dos grãos do filme de titânio da amostra 6 com ampliação de 3.000X	72
6.1	Variação da vida útil de ferramentas de furação em função da taxa de remoção do metal	78
6.2	Esquema das ligações para a situação em que o substrato foi polarizado negativamente, $R = 30\ \Omega$ e $V = 50\text{V}$	80
6.3	Técnica de determinação de microdureza a partir de uma impressão provocada por um penetrador Vickers na superfície de um material: i) seção transversal e ii) vista da marca da indentação na superfície da amostra.	83



6.4	Espectro de EDX obtido para a amostra 8	86
6.5	Difratograma de raios X do aço inoxidável 304 usado como substrato para a deposição de TiN	88
6.6	Micrografia obtida em MEV para o filme de TiN depositado em aço inoxidável 304, ampliação de 1.000X (amostra 3)	90
6.7	Características da superfície do filme de TiN depositado em aço inoxidável 304, ampliação de 1.000X (amostra 4)	90
6.8	Características microestruturais do filme de TiN depositado na superfície do aço inoxidável 304, ampliação de 1.000X (amostra 5)	91
6.9	Fotomicrografia obtida por MEV do filme de TiN depositado na superfície de um substrato de aço inoxidável 304, ampliação de 1.000X (amostra 6)	92
6.10	Características microestruturais da superfície do filme de TiN, ampliação de 1.000X (amostra 7)	93
6.11	Características da microestrutura na superfície de um filme de TiN depositado em aço inoxidável 304, ampliação de 900X (amostra 8 - região central)	95
6.12	Vista em detalhe da microestrutura superficial da amostra 8 (região central) com ampliação de 2.000X	95
6.13	Características microestruturais na região da borda da amostra 8 com ampliação de 900X	96



Lista de Tabelas

3.1	Taxa de erosão para vários materiais obtidos na descarga de arco no vácuo da PCEN	27
3.2	Taxa de erosão do catodo de alumínio de diferentes diâmetros	31
5.1	Parâmetros experimentais usados para a deposição de filmes metálicos de cobre em alumina	58
5.2	Parâmetros experimentais utilizados para a deposição de filmes metálicos de titânio em alumina	59
6.1	Dureza superficial de alguns aços, ligas metálicas e cerâmicas ²²	77
6.2	Parâmetros que podem ser variados	79
6.3	Parâmetros usados nos experimentos de deposição reativa de TiN	81
6.4	Resultados experimentais de microdureza superficial Vickers obtidos para substratos de aço inoxidável 304 com filmes de TiN depositados (média de 10 medidas)	97



Resumo

Neste trabalho utilizou-se uma descarga elétrica em arco no vácuo, produzida em uma máquina denominada PCEN, do Laboratório Associado de Plasma do INPE, para o estudo da viabilidade de deposição de filmes metálicos e deposição reativa, neste aparato. Foram feitos os seguintes experimentos: erosão do catodo para diversos materiais como alumínio, magnésio, titânio e outros; estudo da dependência da taxa de erosão com a corrente de arco, com o campo magnético e com a dimensão do catodo; verificação da porcentagem de material transmitido através do anodo; estudos experimentais da influência da dimensão do catodo na coluna de plasma; deposição de filmes metálicos de cobre e titânio em cerâmica, e deposição reativa de TiN em aço inoxidável. O principal objetivo, que era a comprovação da viabilidade da deposição de filmes finos metálicos e reativos com a máquina PCEN foi alcançado. Os resultados parciais obtidos com os experimentos realizados foram apresentados em três conferências brasileiras e em uma conferência internacional.

Abstract

This work used a vacuum arc plasma source, produced at PCEN, in the Laboratório Associado de Plasma, LAP/INPE, to investigate the feasibility of producing thin metallic films and reactive films in this apparatus. Several experiments were done in order to understand the behaviour of the discharge and to optimize the film deposition, among them, it is point out: cathode erosion for different materials; study of the erosion rate dependence on the arc current, magnetic field strength and cathode size; measurement of the amount of material transmitted through the anode mesh; study of the behaviour of the plasma column with the cathode size; thin copper and titanium film deposition on alumina substrate, and reactive deposition of TiN on stainless steel substrate. The main objective, was achieved, which was the realization of film deposition using PCEN apparatus. The partial results obtained during this work were presented and published in the proceedings of three Brazilian conferences and one international conference.



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Neste trabalho utilizou-se uma descarga elétrica pulsada de alta corrente em arco e no vácuo entre um catodo semi-esférico e um anodo semi-transparente para estudos experimentais da erosão e transmissão de material (diversos elementos) do catodo através do anodo, da influência da dimensão do catodo na coluna de plasma, da deposição metálica de filmes finos de cobre e de titânio em cerâmicas (alumina) e da deposição reativa de filmes finos de nitreto de titânio (TiN) em aço inoxidável. Os experimentos foram realizados no Laboratório Associado de Plasma do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAP/INPE), num dispositivo já existente, que vem sendo utilizado para o estudo de separação de isótopos de elementos metálicos estáveis, PCEN (Centrífuga de Plasma).

O tratamento de superfícies pela deposição de filmes finos é uma técnica amplamente utilizada nos mais diversos setores da indústria e da pesquisa. Os principais objetivos destes tratamentos tem sido: aumentar a resistência ao desgaste, diminuir o atrito, aumentar a proteção contra a corrosão, produzir interface entre materiais diferentes, modificar as propriedades físico-químicas da superfície e etc. O emprego de uma determinada técnica de deposição depende da finalidade do filme a ser produzido. Por outro lado, devido ao contínuo avanço tecnológico novas técnicas são constantemente concebidas, fazendo surgir novos processos e/ou permitindo a otimização de processos já existentes.



Por causa de sua aplicação industrial o processo de deposição reativa de nitretos em geral é de grande interesse. Filmes de nitretos podem duplicar a dureza das superfícies de ferramentas de corte. Particularmente, os nitretos de titânio (TiN) e de zircônio (ZrN) têm sido empregados com esta finalidade e são efetivos no aumento da vida útil de ferramentas de corte em geral.

A técnica de plasma por descarga elétrica em arco no vácuo tem se mostrado um dos processos mais eficazes para a deposição reativa de filmes, pois, o plasma gerado é altamente ionizado, com íons de elevada energia cinética, possibilitando em princípio, uma alta taxa de formação do filme, uma boa adesão do filme ao substrato, boa uniformidade do filme, formação do filme com o substrato à baixa temperatura, etc.

Neste trabalho de dissertação de mestrado propõe-se estudar a viabilidade técnica da utilização de uma descarga em arco pulsada de alta corrente no vácuo com anodo metálico semi-transparente na deposição de filmes metálicos e na deposição reativa de TiN.

1.1 Descarga em Arco no Vácuo

A definição exata do que vem a ser uma descarga em arco no vácuo é algo relativamente complexo pois as palavras: arco e vácuo tem sido utilizadas em situações diversas que acabam por confundir o que realmente se quer definir. De uma maneira geral, admite-se que uma descarga elétrica pode ser caracterizada pela relação tensão versus corrente.

Existem vários tipos de descargas elétricas, cada qual com suas propriedades características. A Fig.1.1¹ mostra esquematicamente os vários tipos de descargas, definindo as regiões de operação de cada uma delas. Embora não exista um ponto estabelecido que defina a transição entre uma descarga em arco de outra descarga, existe um grande número de características que



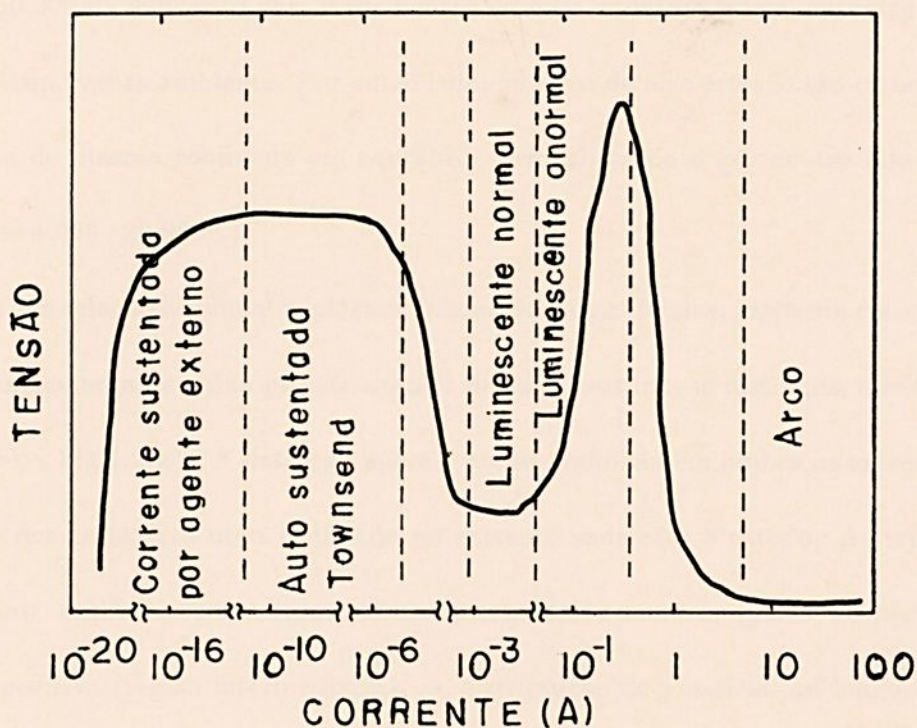


Figura 1.1. Classificação aproximada das descargas elétricas (curva tensão versus corrente)

distinguem uma descarga em arco: alta corrente, baixa tensão de sustentação, relativamente alta densidade de corrente, alta taxa de ionização do plasma e etc.

Basicamente as descargas em arco podem ser divididas em dois grandes grupos determinados pela pressão atmosférica ambiente. Existem os arcos de altas pressões os quais ocorrem em gás ou vapor em uma densidade próxima ou superior à pressão atmosférica (o arco elétrico a pressão atmosférica é um exemplo) e os arcos de baixas pressões, os quais ocorrem em um ambiente de gás ou vapor bem abaixo da pressão atmosférica, nestes casos o livre caminho médio é grande (descarga em um retificador de arco de mercúrio é um exemplo). Esta divisão é bastante arbitrária e depende da corrente de arco, assim como, do material dos eletrodos. Usualmente um arco de baixa pressão é caracterizado por uma coluna de plasma

fora do equilíbrio térmico e difusiva. Os elétrons apresentam, relativamente, altas temperaturas (10.000 - 50.000K), enquanto que, o gás neutro no qual o plasma existe, encontra-se um pouco acima da temperatura ambiente. Por outro lado, os arcos de alta pressão são caracterizados por uma coluna de plasma confinada em equilíbrio térmico, tendo o gás neutro alta temperatura (usualmente 4.000 - 20.000K).²

Com relação à coluna de plasma de uma descarga elétrica, existente entre os eletrodos, seja de uma descarga de baixa pressão ou alta pressão, costuma-se distinguir três regiões, como é mostrado na Fig.1.2(a).³ A descarga aparece como confinada em ambos os extremos, embora, na maioria dos casos está mais confinada no extremo onde está o catodo. As três regiões são denominadas: região catódica (perto do catodo); região anódica (perto do anodo) e região de coluna positiva (região intermediária). A distribuição de potencial ao longo da coluna de plasma possui um comportamento peculiar conforme mostrado na Fig.1.2(b). O potencial varia abruptamente na frente dos eletrodos, formando a chamada queda de potencial do catodo (V_c), e do anodo (V_a). Na descarga em arco a queda de tensão no catodo é pequena, da ordem de 10-30V. Esta baixa queda de tensão no catodo está associada com um processo muito eficiente de emissão de elétrons e outras partículas pelos "pontos quentes" do catodo. A distância mostrada na Fig.1.2(b), na qual ocorre a queda de tensão nos eletrodos, não está em escala, ela é muito menor do que a mostrada. Embora a queda de tensão no catodo em uma descarga em arco seja pequena, isto não significa que a queda de tensão total seja também pequena. Dependendo do comprimento do arco e do balanço de energia da coluna de plasma a queda de tensão total pode chegar a vários kilovolts, como é o caso de aquecedores à arco de alta pressão.



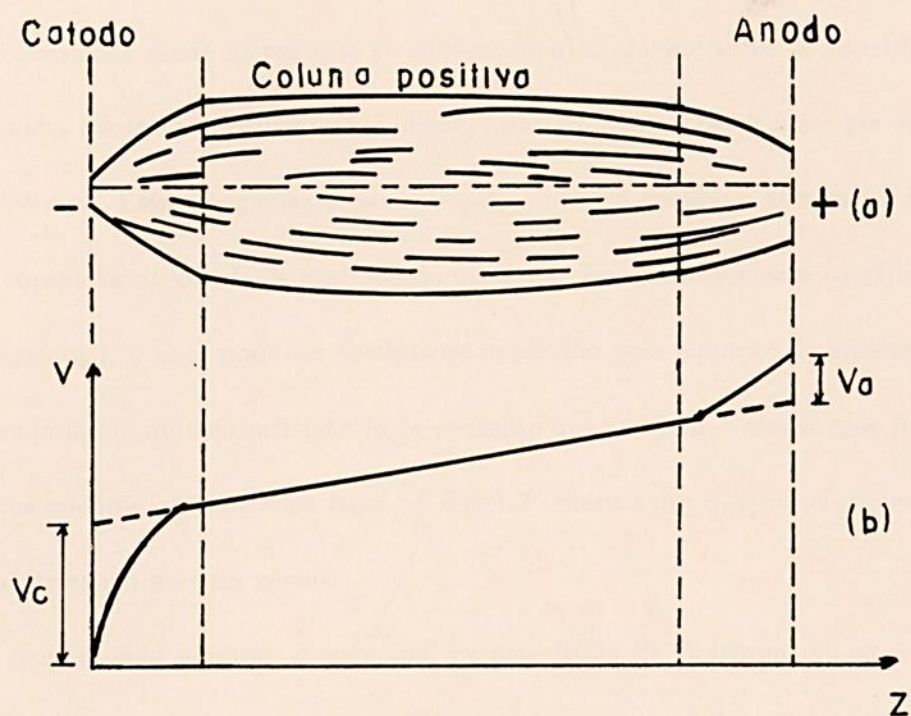


Figura 1.2. Distribuição típica de potencial ao longo de um arco

Usualmente os arcos são também classificados como sendo de catodo quente ou de catodo frio.¹ Os arcos de catodo quente operam devido ao efeito termoiônico e são normalmente alimentados por fontes externas, como um filamento aquecido em uma lâmpada de arco de vapor de alta pressão ou um retificador de mercúrio de baixa pressão. Arcos de catodo quente são também observados quando materiais refratários são usados para contatos em um comutador de vácuo. Neste caso, o eletrodo é localmente aquecido por efeitos de superfície e o catodo atinge altas temperaturas, suficientes para que elétrons termoiônicos sejam emitidos para transportar a corrente de arco.

Já os arcos de catodo frio ocorrem usualmente em metais não refratários, tais como o ferro, o cobre e o mercúrio e são principalmente encontrados nos comutadores à vácuo.

Os fenômenos encontrados na superfície dos catodos frios são totalmente diferentes do efeito termoiônico dos catodos quentes. Nestes casos, aparecem os denominados "pontos quentes" que são minúsculas áreas ativas que se movem aleatoriamente sobre a superfície do catodo, e, pelas quais, ocorrem a emissão de elétrons, partículas neutras e íons que vão sustentar a descarga elétrica. Essas pequenas áreas ativas ou "pontos quentes", são na verdade regiões de intensa e complexa atividade de emissão de material. Em contraste com os arcos termoiônicos (catodos quentes), o qual pode ser facilmente explicado pela equação de emissão termoiônica, não existe ainda um modelo satisfatório de consenso que explique o mecanismo físico que ocorre nos "pontos quentes" dos catodos frios. A Fig.1.3² mostra um diagrama esquemático de uma descarga elétrica em arco no vácuo.

Sem duvida alguma, a principal característica da descarga em arco no vácuo é a presença dos "pontos quentes". Dependendo do material do catodo cada ponto quente é capaz de suportar um valor máximo de corrente. Como por exemplo, o cádmio possui um valor máximo de $\sim 10A$, enquanto que, o tungstênio apresenta $\sim 300A$ por cada "ponto quente". Grandes valores de densidades de corrente são atingidos ($\sim 10^4 A/mm^2$) devido ao reduzido diâmetro (dezenas de microns) dos "pontos quentes".

As partículas emitidas possuem altas velocidades, e neste processo, ocorre a remoção de um átomo para aproximadamente 10 elétrons emitidos. Na região entre catodo e anodo ocorre a ionização da maior parte dos átomos emitidos por colisões com os elétrons, sendo que os íons formados atingem o anodo por serem altamente energéticos.²

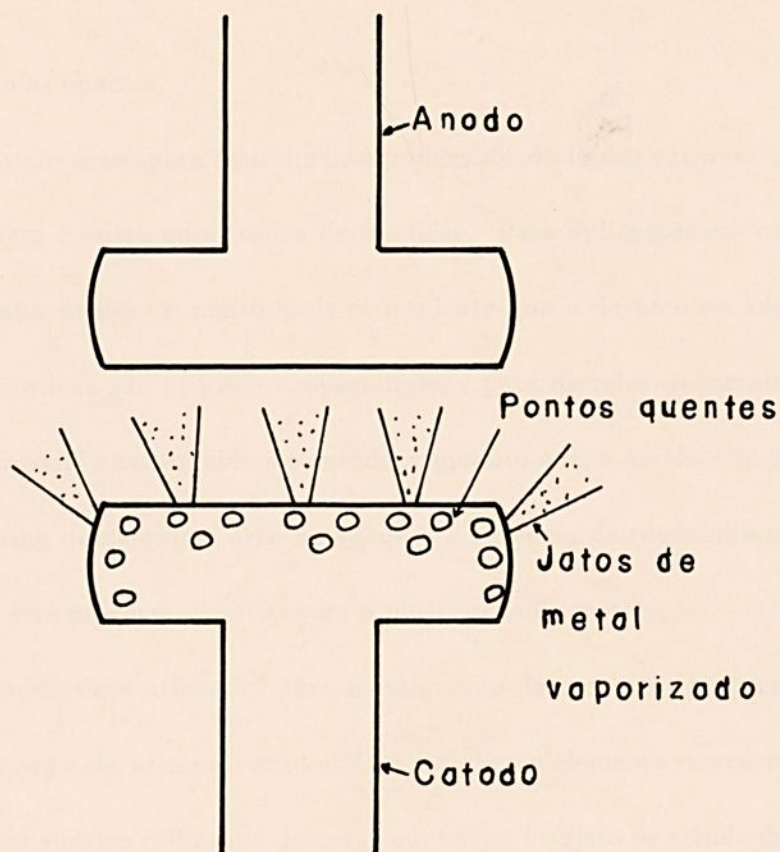


Figura 1.3. Diagrama esquemático de uma descarga em arco

1.2 Algumas Aplicações de Descargas em Arco no Vácuo

Descargas elétricas em arco tem sido utilizadas para realizar diversas funções como: iluminação, aquecimento, retificadores, interruptores de circuito, deposição de filmes e etc. Lâmpadas de arco foram as primeiras formas de iluminação elétrica. Consistiam de um arco de combustão livre entre eletrodos de carbono, que ainda é usado como fontes de luz intensa. Fontes de luz mais sofisticadas foram desenvolvidas com outros gases além do ar. O uso de descarga em arco no vácuo para iluminação nunca foi considerado seriamente porque a erosão do eletrodo é muito grande e as paredes da lâmpada rapidamente ficam revestidas com metal

do catodo, tornando-as opacas.

Descargas em arcos para aquecimento podem ser divididas em duas categorias: uma para corte e soldagem e outra para fornos de fundição. Para aplicações em corte e soldagem o uso de arco em alta pressão é muito mais conveniente que o de arco no vácuo. Fornos de fundição de arco no vácuo são utilizados especialmente para derreter os metais mais exóticos. De forma geral o material a ser fundido é o catodo, enquanto que, o anodo é de grafite. O maior atrativo de fornos com descarga em arco no vácuo é a ausência de contaminação por gases de trabalho, tornando este processo atrativo para a purificação de metais.

As chaves elétricas utilizadas para a retificação de corrente são normalmente feitas através de uma descarga em arco no vácuo onde o catodo é o elemento mercúrio.

Interruptor elétrico utilizando descarga em vácuo é objeto de estudo desde os anos 20. Entretanto, somente no início dos anos 60 é que foram desenvolvidos circuitos interruptores a vácuo com potência elevada, bastante utilizados comercialmente.

As descargas em arco no vácuo também podem ser usadas em processos de deposição de filmes finos. A maioria destas aplicações está em fase inicial e apenas algumas delas estão totalmente implementadas. Uma das aplicações é a utilização para o revestimento decorativo. Encontra-se em avançado estudo e desenvolvimento o processo de aplicação para proteção contra corrosão e erosão, enquanto que, as aplicações ópticas e eletrônicas estão em fase de estudos iniciais. Um fator limitante no método de arco é a deposição de macropartículas. No caso de ferramentas de corte, estas macropartículas não têm muita importância sempre que seu tamanho e concentração não sejam excessivos. Não obstante, para muitas aplicações a presença de macropartículas não é aceita.

Boxman¹ apresenta uma revisão bibliográfica sobre vários experimentos com aplicações tecnológicas para descargas em arco no vácuo. Entre elas destaca-se: Heisinger,¹ descreveu

um experimento de evaporação por descarga no vácuo e notou que a vantagem de seu experimento sobre o processo de evaporação térmica convencional residia na produção de íons que podem ser acelerados por um campo elétrico, proporcionando um processo de deposição com maior controle dos parâmetros; Vodar,¹ descreveu um aparato no qual os eletrodos são comandados com uma bobina de relé para fazer contato intermitente repetidamente e notou que a maior parte do vapor de metal foi emitido do catodo, e Kikuchi,⁴ que foi um dos primeiros a estudar intensivamente as propriedades de revestimento por arco no vácuo nos anos 60, utilizou um aparato de arco AC intermitente obtendo taxas de deposição da ordem de $0,1\mu\text{m/s}$. Também, foi destacado que obteve filmes amorfos à baixas temperaturas e filmes de metal cristalino foram formados em altas temperaturas.

Revestimentos em arco no vácuo podem ser considerados como um processo de deposição física de vapor(PVD). Nestes revestimentos a deposição de vapor precisa primeiro ser gerada, a seguir transportada até o substrato e finalmente condensada de tal maneira a formar a fase desejada com as propriedades relevantes exigidas para sua aplicação.

1.3 Descrição dos Capítulos

A apresentação deste trabalho de dissertação de mestrado está assim dividida:

No capítulo 2, faz-se a descrição da máquina, PCEN, onde foram realizados os experimentos com vários detalhes de projeto e construção.

No capítulo 3, apresentam-se os resultados do estudo da erosão do catodo e transmissão de material através do anodo para vários materiais do catodo e para diferentes condições de operação.

No capítulo 4, apresentam-se os resultados do estudo da influência da dimensão do

catodo na coluna de plasma produzida na PCEN.

No capítulo 5, apresentam-se os resultados de deposição de filmes metálicos de cobre e titânio em cerâmica (alumina).

No capítulo 6, apresentam-se os resultados experimentais da deposição reativa de TiN por descarga elétrica em arco no vácuo em substratos de aço inoxidável.

Finalmente, no capítulo 7, apresentam-se as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.



CAPÍTULO 2

DESCRIÇÃO DA MÁQUINA

2.1 Introdução

Os experimentos descritos neste trabalho foram realizados numa máquina que utiliza uma descarga elétrica em forma de arco no vácuo como fonte de plasma. Esta máquina denominada: centrífuga de plasma, PCEN, foi projetada e construída no Laboratório Associado de Plasma do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, inicialmente para o estudo de separação de isótopos de elementos estáveis.^{5,6} Com praticamente nenhuma adaptação significativa esta máquina presta-se ao estudo de deposição de filmes finos metálicos e reativos.

A centrífuga de plasma consiste basicamente: de um sistema de vácuo; de um sistema de produção do plasma; de um sistema de geração do campo magnético, e de um sistema de controle e aquisição de dados. Estes sistemas serão descritos com detalhes nas secções que se seguem neste capítulo.

A coluna de plasma produzida na PCEN é gerada por uma descarga elétrica em arco no vácuo. Esta descarga é pulsada, de alta corrente e produzida entre um catodo semi-esférico axial e um anodo semi-transparente. O plasma gerado é guiado até o substrado, localizado atrás do anodo, por um campo magnético axial aplicado externamente.

Inicialmente, uma câmara de vácuo de geometria cilíndrica, feita de aço inoxidável, é evacuada por um conjunto de bombas difusora e mecânica. O disparo da máquina é iniciado



pela geração do campo magnético axial pulsado, que é produzido pela descarga de um banco de capacitores num conjunto de bobinas que envolve a câmara de vácuo. O campo magnético máximo é de $\sim 1,1\text{T}$, obtido no centro do conjunto das bobinas. Posteriormente, no pico de campo magnético, inicia-se a geração do arco que é produzido pelo chaveamento de um banco de capacitores (circuito formador de pulsos). Forma-se um pulso de corrente que pode chegar até $\sim 5\text{kA}$, com duração da ordem de 16ms. O arco é chaveado por um pulso de laser de alta potência focalizado sobre o catodo. A Fig.2.1 mostra um diagrama esquemático da PCEN, inclusive, com uma representação da coluna de plasma atingindo o substrato. A corrente proveniente do catodo divide-se entre o anodo (tela metálica) e a câmara de vácuo.

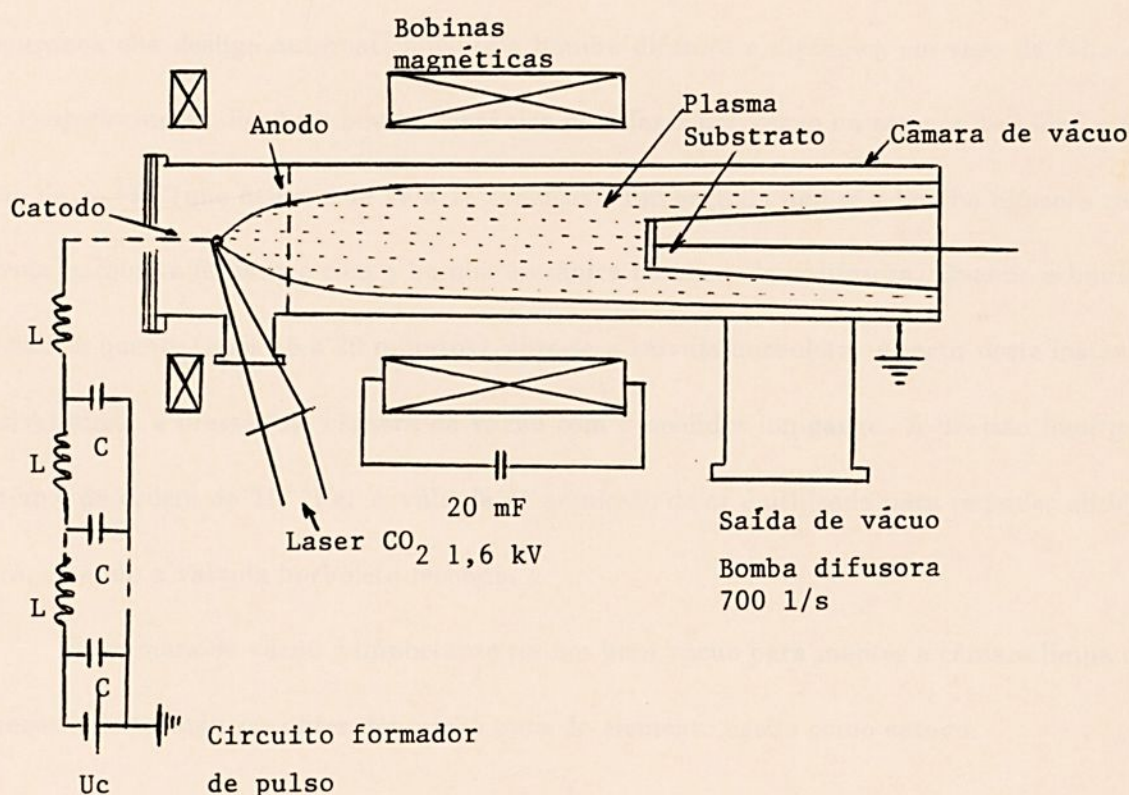


Figura 2.1. Esquema da centrífuga de plasma utilizada para os experimentos deste trabalho

2.2 Sistema de Vácuo

O sistema de vácuo da PCEN é composto basicamente por uma câmara de vácuo e por equipamentos de vácuo. A Fig.2.2 mostra o esquema do sistema de vácuo. A câmara é um tubo cilíndrico de aço inoxidável (316 L) com 1,05m de comprimento por 0,22m de diâmetro. Os equipamentos de vácuo utilizados são: uma bomba mecânica de $12m^3/h$; uma bomba difusora de 700l/s; dois medidores de vácuo (um medidor tipo Pirani para pré-vácuo e um tipo ion-gauge para alto vácuo), e três válvulas de vácuo (uma tipo borboleta para isolação da câmara, uma tipo diafragma para pré-vácuo da difusora ou câmara e uma de admissão de gás).

O primeiro passo para fazer vácuo na câmara é abrir a torneira para circular água de refrigeração da carcaça da bomba difusora. Na torneira está incorporado um sistema elétrico de segurança que desliga automaticamente a bomba difusora e mecânica em caso de falta de água. Posteriormente, liga-se a bomba mecânica para fazer pré-vácuo na câmara de vácuo até a pressão de $\sim 1Pa$ (que demora de 10 a 15 minutos). Em seguida liga-se a bomba difusora com a válvula borboleta fechada e com a bomba mecânica bombeando a difusora. Quando a bomba difusora fica quente (após 15 a 20 minutos), abre-se a válvula borboleta. Apartir deste instante é possível medir a pressão na câmara de vácuo com o medidor ion-gauge. A pressão final que se obtém é da ordem de $10^{-4}Pa$. A válvula de admissão de ar é utilizada para se poder abrir a câmara, estando a válvula borboleta fechada.

Na câmara de vácuo é importante ter um bom vácuo para manter a câmara limpa de impurezas e desta maneira obter deposição pura do elemento usado como catodo.



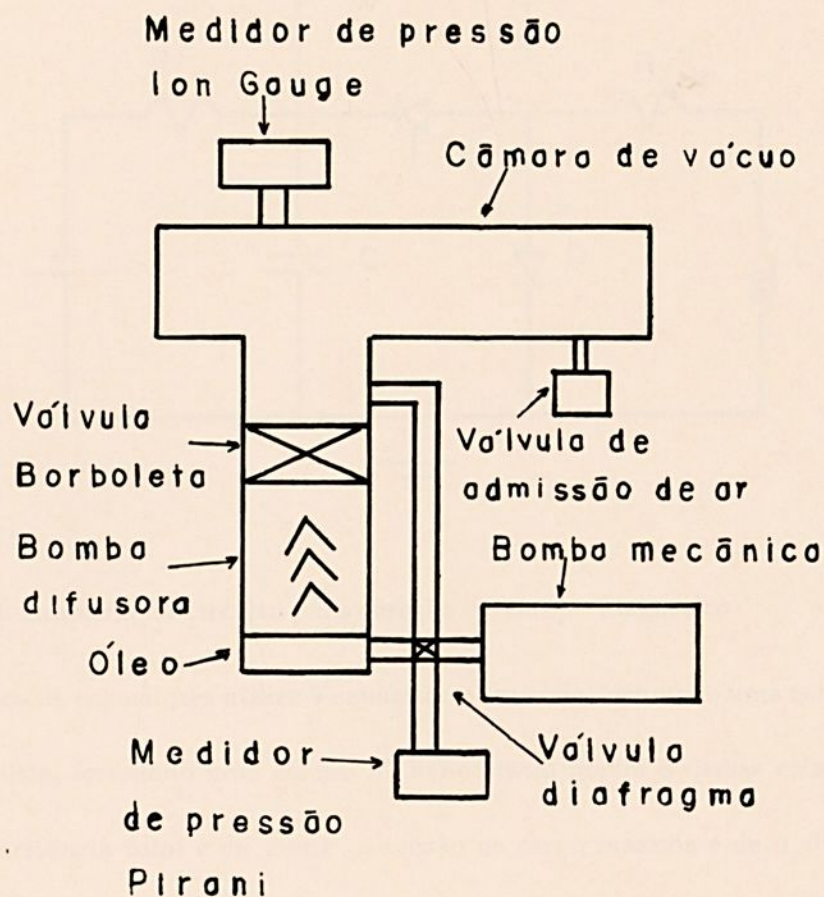


Figura 2.2. Esquema do sistema de vácuo

2.3 Sistema de Geração de Campo Magnético

A Fig.2.3 mostra o diagrama esquemático do circuito utilizado para a geração do campo magnético axial externo. O banco de capacitores C é energizado pela fonte de tensão V , através do resistor de carga R_L . A descarga do banco de capacitores no conjunto de bobinas, representado pelo indutor L e pelo resistor R , é iniciada pelo tiristor T_i . O diodo D é utilizado como chave de curto, quando a corrente nas espiras atinge o valor máximo. A chave Ch é utilizada para o aterramento do banco de capacitores, através do resistor de aterramento R_a .



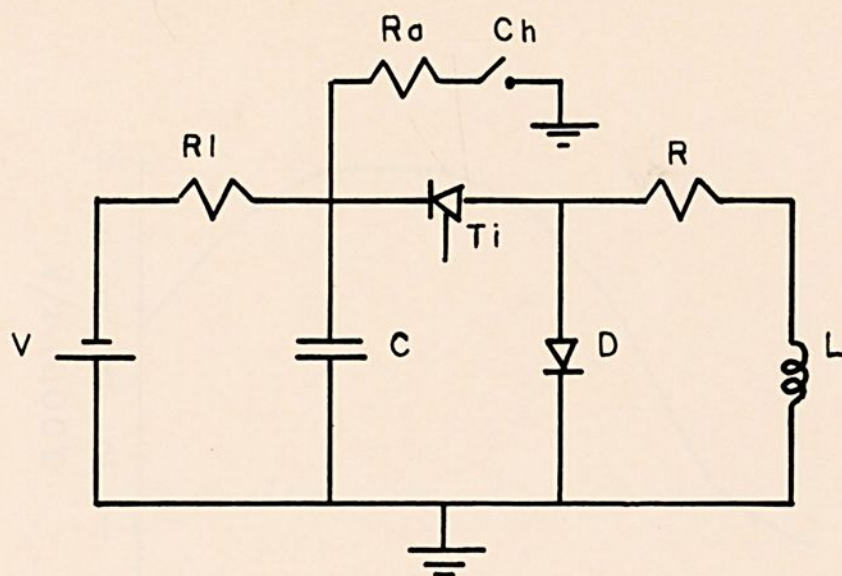


Figura 2.3. Esquema do circuito para geração do campo magnético

O banco de capacitores utiliza 5 capacitores em série, formando uma coluna, e 5 destas colunas em paralelo, formando uma célula. O banco total possui 8 dessas células ligadas em paralelo. A capacitância total é de 20mF, a tensão de carga máxima é de 1,6kV e a energia máxima armazenada é de 25,6kJ. O valor da resistência de aterramento é de 236 Ω .

O conjunto de bobinas é formado por 8 espiras idênticas em forma de panqueca com 40 voltas cada. Sete espiras são igualmente espaçadas (~ 4 cm), uma delas (a primeira), na região do catodo é espaçada de ~ 12 cm. A Fig.2.4 mostra o perfil do componente axial do campo magnético, medido ao longo do eixo da câmara de vácuo. O anodo semi-transparente está localizado em $z = 0$. Nota-se que o campo magnético axial não é uniforme, apresentando um valor máximo ao redor de 20 – 30cm do anodo.

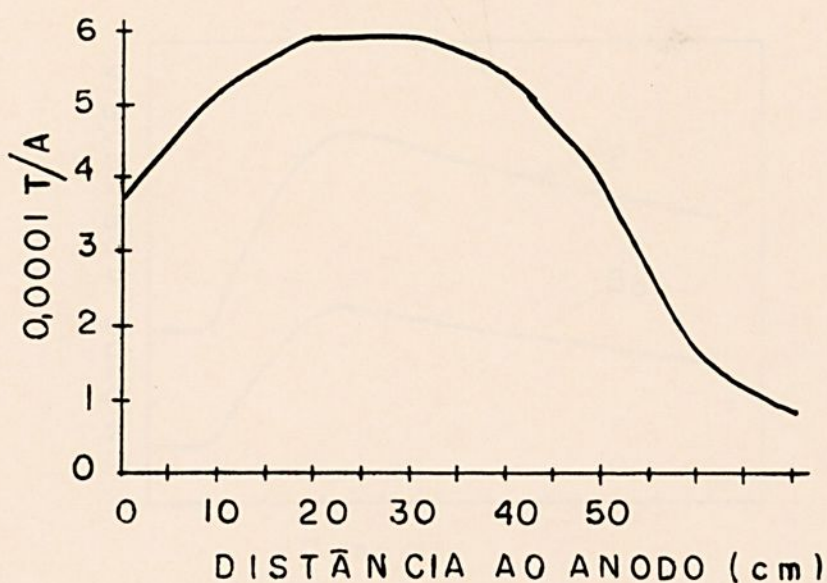


Figura 2.4. Perfil da componente axial do campo magnético, medido no eixo da câmara de vácuo

O conjunto de bobinas magnéticas produz um campo magnético máximo da ordem de 1,1T. Durante a existência do arco de plasma (16ms), o campo magnético não varia no tempo. As Figs.2.5(a) e 2.5(b) mostram os perfis temporais da corrente elétrica nas bobinas que geram o campo magnético (traço superior) e do campo magnético no centro do conjunto de bobinas magnéticas (traço inferior), para uma tensão inicial de 300V: em (a) tem-se uma escala de tempo de 10ms/div, e em (b) tem-se uma escala de tempo de 50ms/div.

A Fig.2.5(a) com escala de tempo de 10ms/div, permite medir o intervalo de tempo para o campo magnético atingir o valor máximo, que é da ordem de 24ms. A Fig.2.5(b) com escala de tempo de 50ms/div, permite observar o decaimento exponencial, de onde se infere o valor da constante de decaimento igual 110ms.

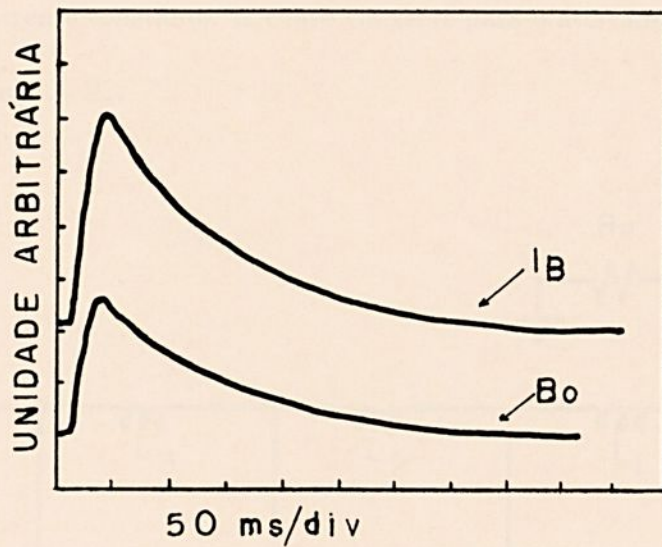
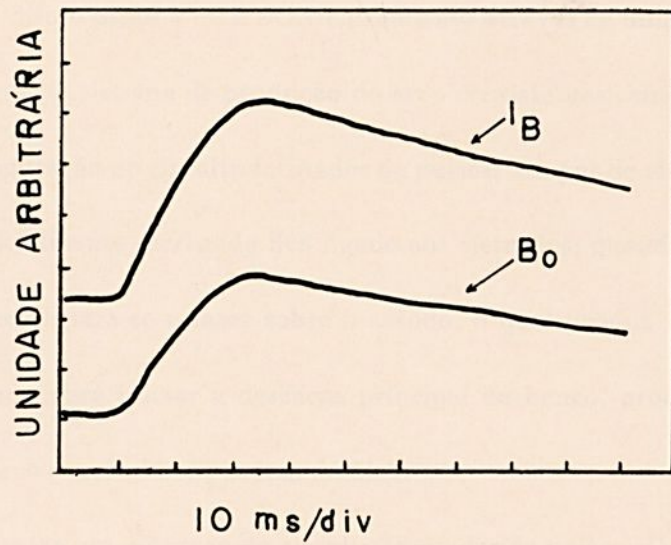


Figura 2.5. Corrente elétrica nas bobinas que geram o campo magnético (traço superior) e perfil temporal do campo magnético no centro do conjunto de bobinas magnéticas (traço inferior): (a) 10ms/div e (b) 50ms/div.

2.4 Sistema de Produção do Plasma

Como já foi dito o plasma na PECN é produzido através de uma descarga elétrica em forma de arco no vácuo. O sistema de produção do arco consiste basicamente de: um banco de capacitores, com configuração de circuito formador de pulsos; um par de eletrodos, e um laser de potência. O banco inicialmente carregado fica ligado aos eletrodos, quando o campo magnético atinge o valor máximo dispara-se o laser sobre o catodo, o qual produz um plasma de alguns nanosegundos, suficiente para iniciar a descarga principal do banco, produzindo o plasma. A máxima corrente de arco possível é da ordem de 5kA.

A Fig.2.6 mostra um esquema do circuito formador de pulsos. O banco de capacitores é alimentado pela fonte de tensão V , através do resistor de carga R_c . A disposição das células $L_i C_i$ formam uma linha de transmissão com impedância casada com a do plasma, de modo a se obter um pulso de corrente constante. A chave Ch serve para o aterramento do banco, através do resistor de aterramento R_a .

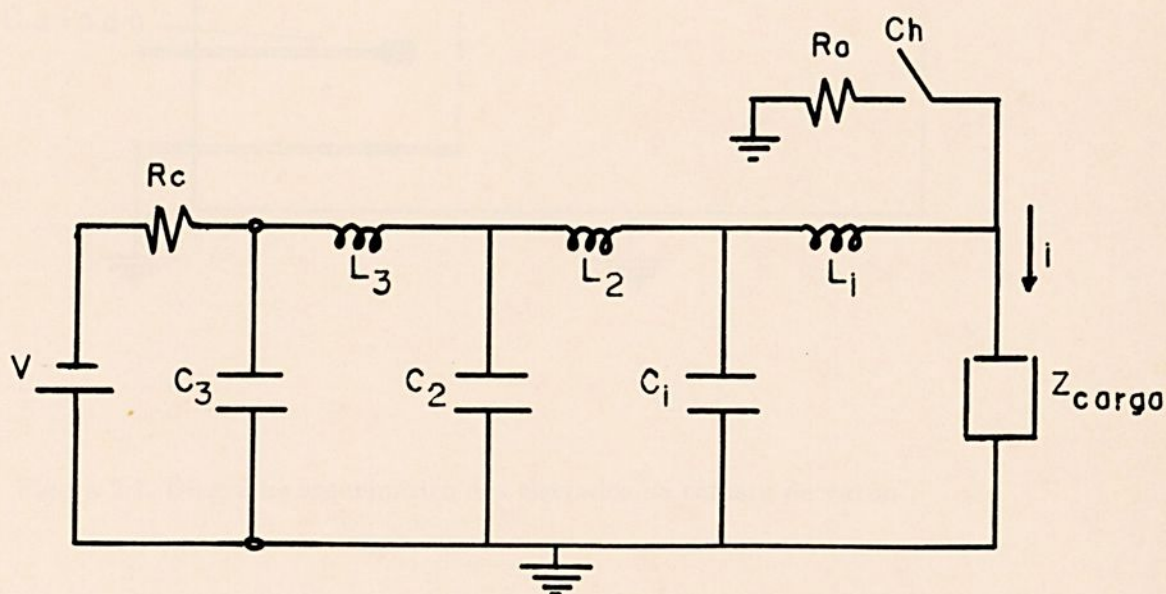


Figura 2.6. Esquema do banco de capacitores do circuito formador de pulso

O catodo localiza-se sobre o eixo da câmara de vácuo e o anodo é disposto perpendicularmente ao eixo da câmara a exatamente 5,5cm de distância do catodo. O catodo é formado por um condutor de cobre, com passador de vácuo, possuindo uma extremidade removível, que é o catodo propriamente dito. O plasma formado através da descarga em arco é constituído do material do catodo. Tem-se utilizado catodos de Ti, C, Mg, Al, Ni, Zn, Cd, Cu e Pb com geometria cilíndrica e com extremidade esférica. Para garantir que o plasma seja formado somente do material do catodo, o restante do condutor é envolvido em tubo de vidro. O anodo é formado por dois condutores de cobre paralelos (recobertos por tubos de vidro) e uma tela metálica semi-transparente de tungstênio. A Fig.2.7 mostra esquematicamente um diagrama dos eletrodos.

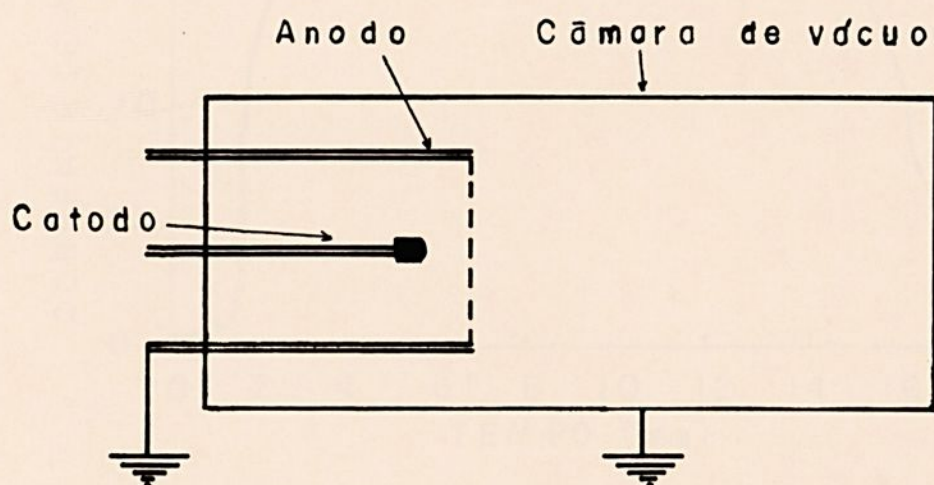


Figura 2.7. Diagrama esquemático dos eletrodos na câmara de vácuo

O laser cria um plasma inicial que fecha o circuito entre catodo e anodo. O laser utilizado neste trabalho é de CO_2 com 4J de energia e largura de pulso da ordem de 100 ns. Possui $\sim 40\text{MW}$ de potência.

A Fig.2.8 mostra o perfil temporal típico da corrente de arco obtida na PCEN. O valor da corrente de arco é determinado pelo circuito formador de pulso, e é função da geometria dos eletrodos, do material utilizado no catodo e do valor do campo magnético aplicado externamente. Para as condições da PCEN o circuito formador de pulso possibilita a obtenção de um pulso de $\sim 16\text{ms}$ e praticamente constante por $\sim 14\text{ms}$.

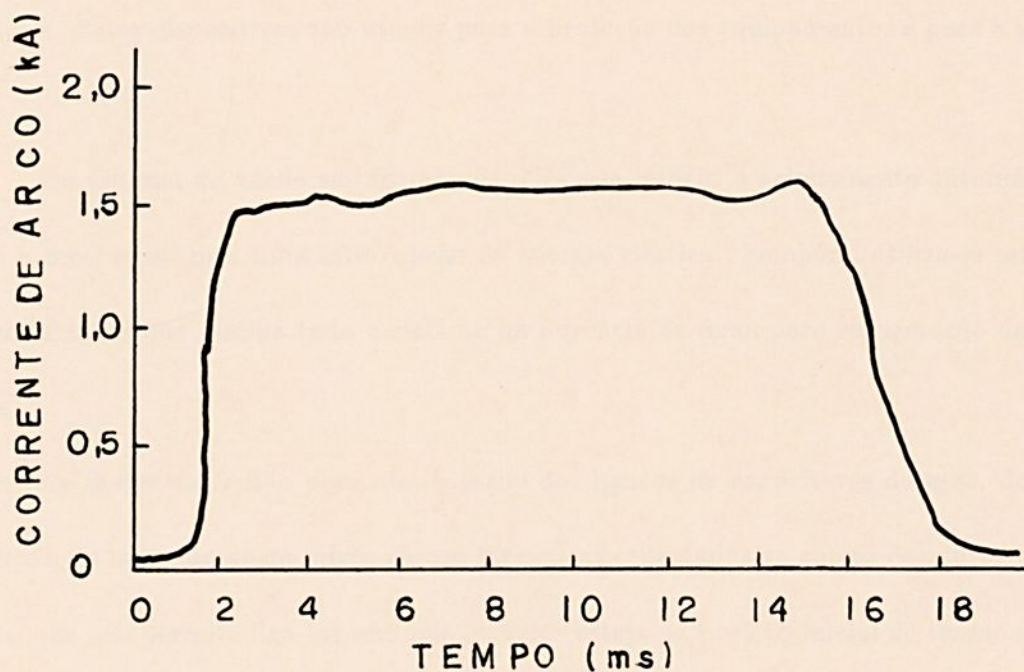


Figura 2.8. Pulso típico de corrente de arco obtido na PCEN

2.5 Sistema de Controle, Aquisição e Tratamento de Dados

Utilizou-se um gerador de pulsos de 4 canais de saída, com atrasos ajustáveis por intermédio de potenciômetros de precisão de dez voltas. Cada canal fornece pulsos com amplitude de 15V, largura a meia altura de $50\mu\text{s}$ e tempo de subida de $0,7\mu\text{s}$. O intervalo de tempo máximo de atraso de cada canal é de 100 ms e dois canais possuem um ajuste fino em série de 1ms.

O sistema de proteção utilizado no experimento consiste de vários dispositivos distribuídos pelo sistema de vácuo, fontes de alimentação, bancos de capacitores, laser e painel de controle. Estes dispositivos são usados para a proteção dos equipamentos e para a proteção pessoal.

No sistema de vácuo são instalados relés que inibem o acionamento automático das bombas e medidores após uma interrupção de energia elétrica. Também, utiliza-se um sensor de fluxo de água, que desliga todo o sistema na ausência de água para refrigeração da bomba difusora.

As fontes de tensão para alimentação dos bancos de capacitores do arco, do campo magnético e do laser, possuem micro-chaves mecânicas conectadas ao cursor dos autos-transformadores, que não permite ligá-las sem que o cursor esteja na posição inicial de tensão zero.

Tanto o banco de capacitores do campo magnético como o banco de formação do plasma, possuem chaves eletromagnéticas que aterram os capacitores, através dos resistores de aterramento, quando se desligam as fontes, quando ocorre uma interrupção de energia elétrica ou quando um cordão de isolamento que separa a área de alta tensão da área de controle é removido de sua posição original.

Todo o sistema de segurança é centralizado numa chave geral, colocada no painel de



controle. Nenhum sistema de alta tensão pode ser ativado sem antes ligar a chave geral.

Os sinais medidos pelos instrumentos de diagnósticos do plasma são armazenados em dois osciloscópios digitais, ambos com dois canais de aquisição cada. Os sinais são previamente observados na tela do osciloscópio e caso sejam corretos são armazenados em disquetes, através de um micro computador, para análise posterior.

A fotografia da Fig.2.9 mostra uma vista geral da PCEN, onde pode-se ver a câmara de vácuo envolta pelas bobinas magnéticas (à direita), o banco de capacitores de geração do campo magnético (no centro ao fundo) e o banco de capacitores de formação do plasma (à esquerda).



Figura 2.9. Vista geral da PCEN (câmara de vácuo e bancos de capacitores)

A fotografia da Fig.2.10 mostra uma vista geral da área de controle da PCEN, onde pode-se ver as fontes de carregamento dos bancos e o painel de disparo e controle de vácuo (à direita), o laser de CO_2 e os osciloscópios de aquisição e dados (ao centro) e o micro computador de controle e tratamento de dados (à esquerda).

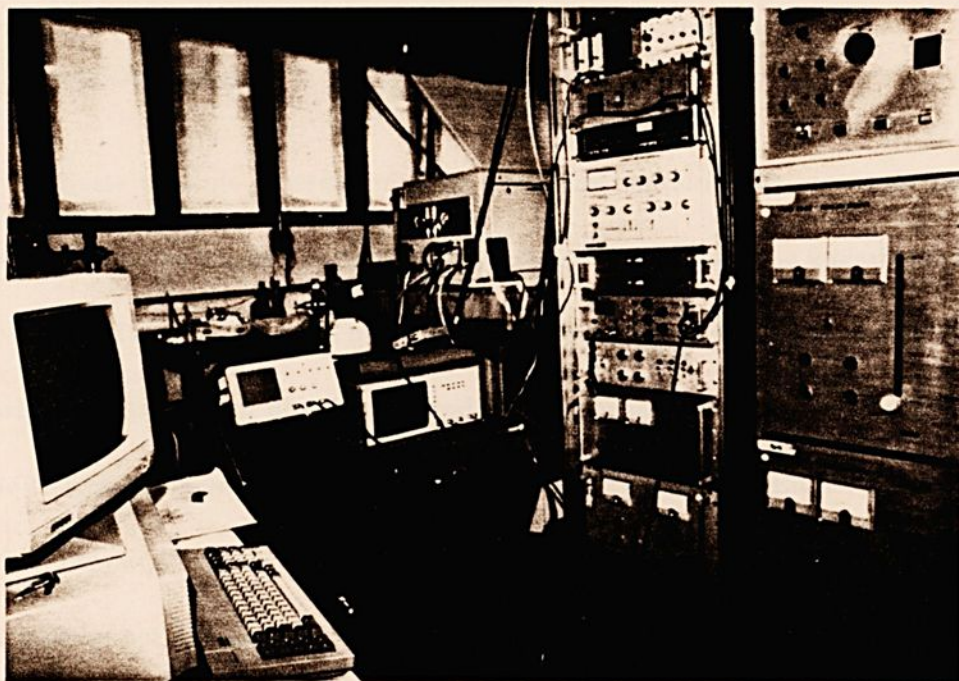


Figura 2.10. Vista geral da área de controle da PCEN (fontes, painel de controle, laser, osciloscópios e micro computador)

CAPÍTULO 3

EROSÃO E TRANSMISSÃO DE MATERIAL ATRAVÉS DO ANODO

3.1 Introdução

Neste capítulo apresentam-se os resultados do estudo da erosão do catodo. Em uma descarga em arco no vácuo a corrente é basicamente sustentada pela emissão de material proveniente do catodo, o que significa que o plasma é formado por elementos constituintes do catodo. O plasma se expande em direção ao anodo, preenchendo o volume entre ambos. A coluna de plasma é constituída basicamente pelos íons extraídos do catodo. Então, é importante conhecer a taxa de erosão do catodo ou seja quanto material é retirado do catodo por disparo, ou mais genericamente por Coulomb.

Em princípio, a taxa de erosão depende do material do catodo, da geometria dos eletrodos, do valor da corrente de arco e o valor do campo magnético aplicado externamente. A literatura pesquisada revela pouquíssimos casos de erosão de carbono e de magnésio em descargas com valores altos de corrente de arco no vácuo. Kimblin⁷ mediu a taxa de erosão dos seguintes elementos, Cd, Zn, Ti e C na ausência de campos magnéticos aplicados externamente. A distância entre eletrodos para Cd, Zn e C foi de 1,7 cm e para o Ti foi de 0,2 cm. As taxas de erosão obtidas por Kimblin foram: Cd(655 $\mu\text{g}/\text{C}$); Zn(215 $\mu\text{g}/\text{C}$); Ti(52 $\mu\text{g}/\text{C}$), e C(17 $\mu\text{g}/\text{C}$).



3.2 Erosão para diversos materiais

Um pulso típico de corrente e tensão de arco obtidos na PCEN é mostrado na Fig.3.1.

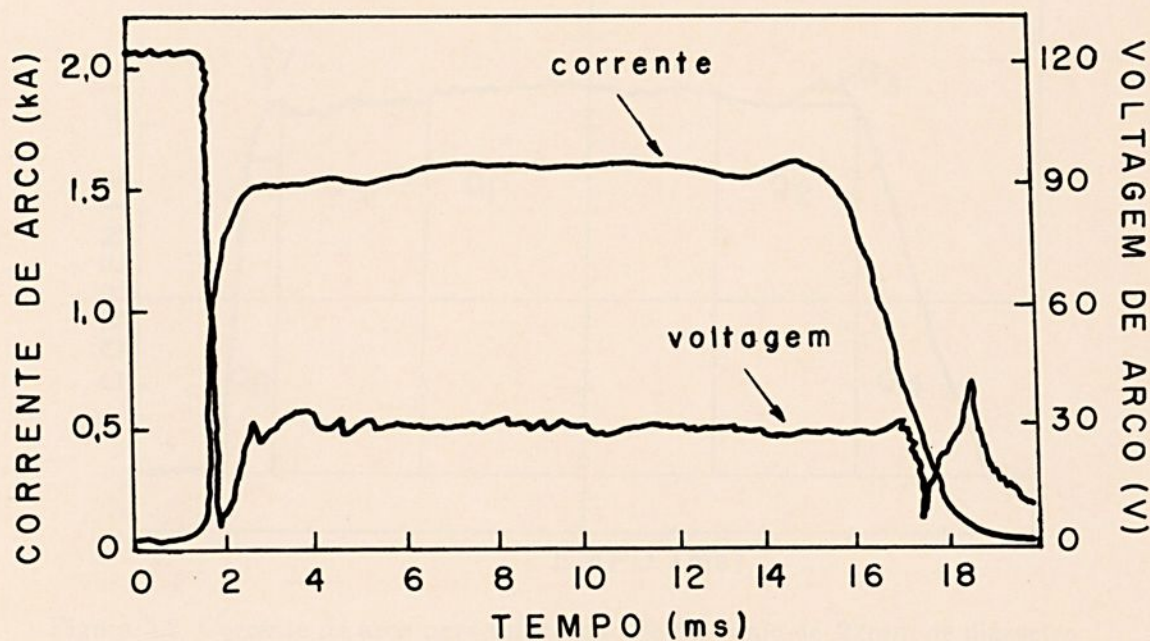


Figura 3.1. Corrente e tensão de arco obtidos na descarga de arco no vácuo da PCEN

Inicialmente a tensão entre os eletrodos, que é a tensão do banco de capacitores, é de $\sim 120\text{V}$. Quando o laser CO_2 é disparado, inicia-se a descarga principal. O tempo de subida da corrente de arco é de $\sim 0,5\text{ms}$, permanecendo constante em $\sim 1,5\text{kA}$, por $\sim 14\text{ms}$. O tempo de decaimento é $\sim 2\text{ms}$. Durante a fase constante a tensão do arco é baixa (30V), um aspecto característico de uma descarga de arco no vácuo.

As medições da taxa de erosão foram feitas para no mínimo 50 disparos realizados nas mesmas condições iniciais. O catodo é cuidadosamente pesado, em uma balança analítica, antes e depois da série de disparos. A diferença de massa dividida pelo número de disparos fornece a taxa de erosão em massa/disparo (g/disparo).

Um parâmetro mais significativo é a taxa de erosão em massa/carga elétrica (g/C), que é obtido tomando em consideração a quantidade de Coulomb em cada disparo, a qual pode ser estimada calculando-se a área total sob a curva da corrente de arco, como mostra a Fig.3.2.

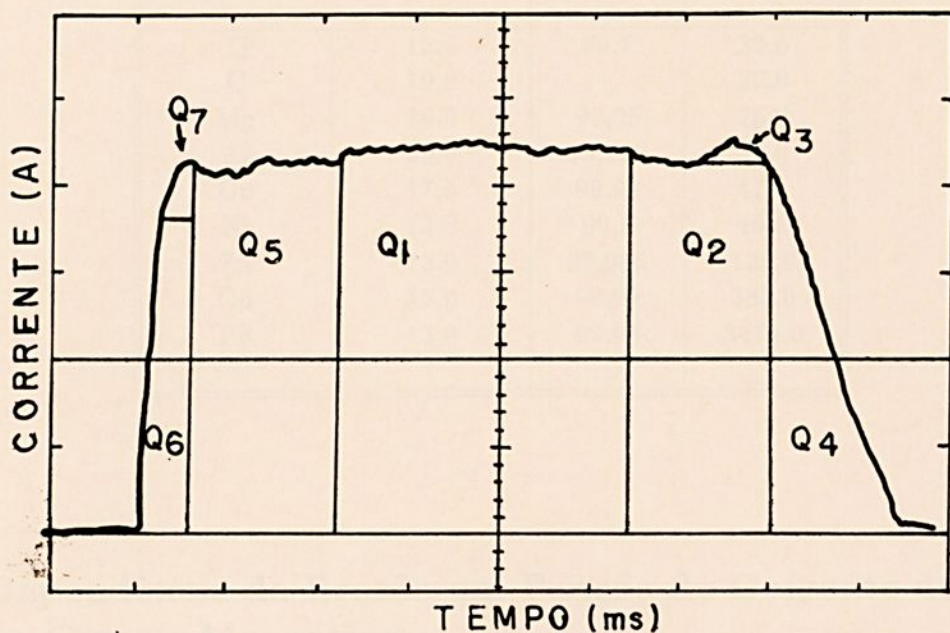


Figura 3.2. Corrente de arco para um catodo de alumínio de 22mm de diâmetro

As medidas de erosão para diversos materiais foram obtidas fixando-se a corrente de arco em 1,5kA e o campo magnético em 0,1T. A distância entre os eletrodos foi mantida constante em $\sim 5,5$ cm, a pressão de operação foi da ordem de 10^{-4} Pa e foram dados 50 disparos para cada material.

Os resultados obtidos são apresentados na Tab.3.1, que também mostra o diâmetro e o grau de pureza dos catodos utilizados.

Verifica-se da tabela que elemento titânio apresenta a menor taxa de erosão entre todos os elementos utilizados. Este dado é importante por que este elemento foi utilizado para deposição em cerâmica (capítulo 5) e também em deposição reativa de nitreto de titânio (capítulo 6).

Tabela 3.1. Taxa de erosão para vários materiais obtidos na descarga de arco no vácuo da PCEN

MATERIAL	DIÂMETRO (mm)	PUREZA	EROSÃO ($\mu\text{g}/\text{C}$)
Ti	12,6	99,7	22,5
C	19,0	-	26,0
Mg	16,0	99,95	26,0
Al	22,0	99,999	37,0
Cu	17,5	99,99	41,1
Ni	13,0	99,5	49,0
Zn	13,0	99,995	125,0
Cd	13,0	99,99	380,0
Pb	13,0	99,95	3474,0

3.3 Dependência da Erosão em Função da Corrente de Arco e do Campo Magnético

Utilizando-se correntes de arco no intervalo de 0,5 – 3,0kA foi feito um estudo da dependência da erosão do catodo em função da corrente de arco para um campo magnético fixo de 0,15T. A Fig.3.3 mostra a dependência da taxa de erosão com a corrente de arco para o elemento magnésio.

Verifica-se que para os valores de corrente de arco utilizados a taxa de erosão do catodo de magnésio não apresenta variação apreciável, estando na faixa de ($18\mu\text{g}/\text{C} - 22\mu\text{g}/\text{C}$). Estes resultados estão coerentes com os resultados obtidos por Prasad⁸ em um experimento semelhante à PCEN. Outros elementos devem apresentar o mesmo comportamento obtido para o magnésio.

Utilizando-se campo magnético no intervalo de 0 a 0,25T, foi estudado a influência do campo magnético na taxa de erosão para uma corrente de arco fixa em 1,5kA.



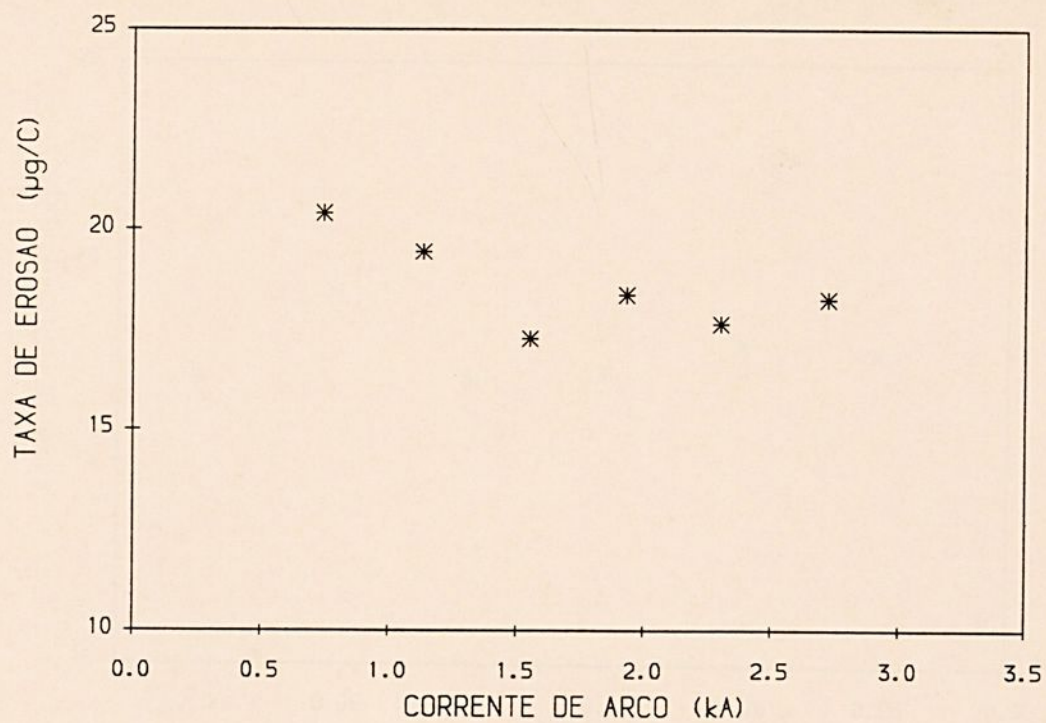


Figura 3.3. Dependência da taxa de erosão do catodo de magnésio com a corrente de arco para $B = 0,1T$

A Fig.3.4 mostra a dependência da taxa de erosão em função do campo magnético, para um catodo de magnésio. Pode-se observar que a taxa de erosão é praticamente constante ($18\mu\text{g}/C$) no intervalo de valores do campo magnético utilizado. Comportamento semelhante é esperado para outros elementos.

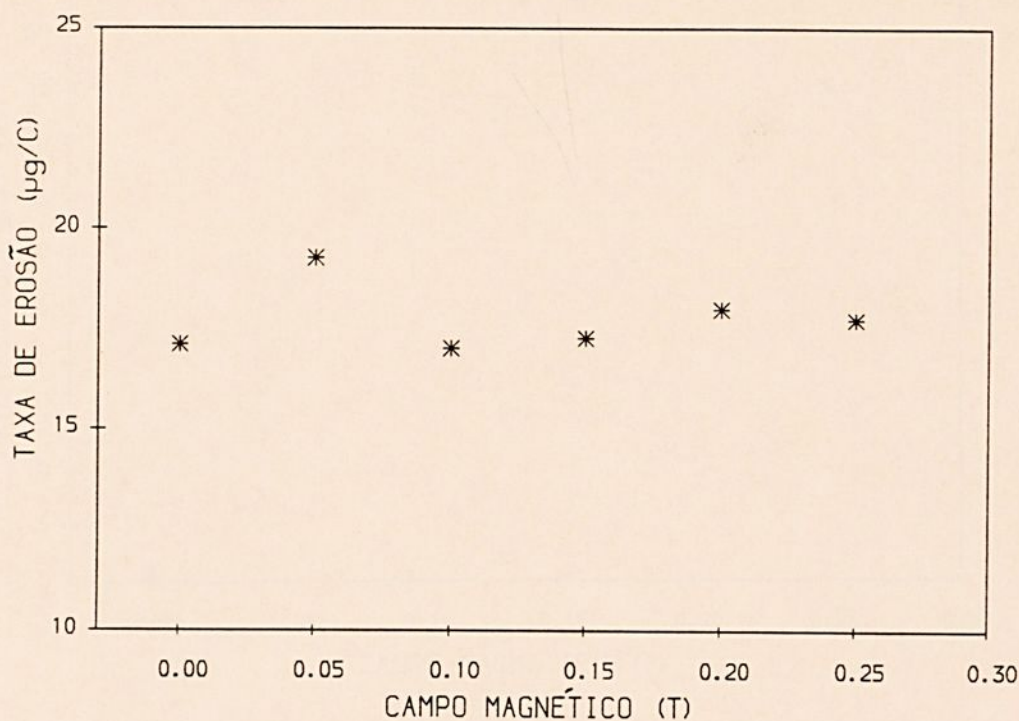


Figura 3.4. Influência do campo magnético na taxa de erosão, para um catodo de magnésio com $I = 1,5\text{kA}$

3.4 Material Transmitido Através do Anodo Semi-transparente

Uma das características da PCEN é a utilização de um anodo semi-transparente e a coluna de plasma é formada atrás do anodo. Desta forma, é importante conhecer experimentalmente a fração de material que é transmitido através do anodo. Utilizou-se um substrato (alvo) metálico com um diâmetro de 7cm, localizado a 30cm do anodo. O procedimento utilizado para a determinação da porcentagem de material transmitido foi o da pesagem do catodo e do substrato antes e depois de uma série de 50 disparos nas mesmas condições ($I = 1,5\text{kA}$). A Fig.3.5 mostra a porcentagem do material arrancado do catodo de magnésio que alcança o alvo em função do campo magnético aplicado.

Observa-se que no máximo 50% do material arrancado do catodo atinge o alvo, portanto, tem-se uma perda da ordem de 50%. Esta perda é devido principalmente à reflexão de

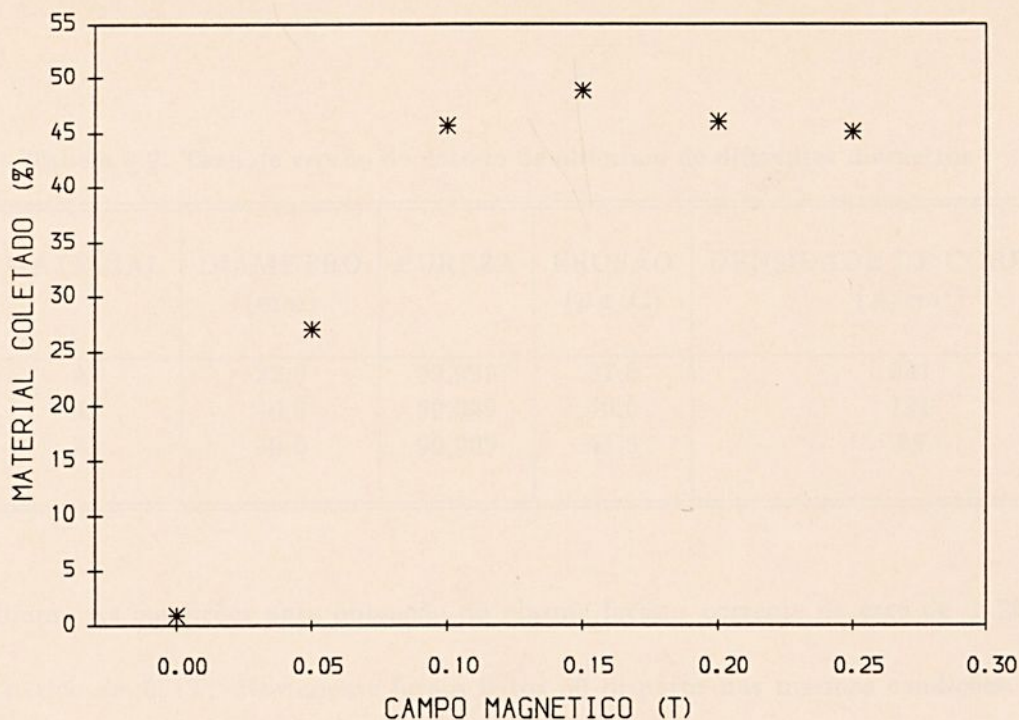


Figura 3.5. Material coletado no alvo em função do campo magnético aplicado para um plasma de magnésio com $I = 1,5\text{kA}$

material ionizado nas linhas de campo magnético (efeito espelho) e na deposição de material na tela metálica do anodo, que tem transparência da ordem de 70 – 80%. Acredita-se que, para $B > 0,1\text{T}$, todo o magnésio transmitido através do anodo é depositado no alvo. Medidas anteriores realizadas por Del Bosco⁹ na PCEN mostram que o raio da coluna de plasma de magnésio é menor do que 3cm para $B = 0,1\text{T}$ e decresce para campos magnéticos mais intensos. Pode também ser observado na Fig.3.5 que para campos $B < 0,1\text{T}$ a perda de material é maior que 50%, pois a coluna de plasma apresenta dimensões (raio) maior que a do substrato.

3.5 Erosão para Diferentes Dimensões do Catodo

O objetivo deste experimento é verificar a influência do tamanho do catodo na taxa de erosão. Foram utilizados catodos de alumínio com 3 diâmetros diferentes: 22mm, 40mm

Tabela 3.2. Taxa de erosão do catodo de alumínio de diferentes diâmetros

MATERIAL	DIÂMETRO (mm)	PUREZA	EROSÃO ($\mu\text{g/C}$)	DENSIDADE DE CORRENTE (A/cm^2)
Al	22,0	99,999	37,0	631
Al	40,0	99,999	40,0	191
Al	60,0	99,999	41,5	85

e 60mm. As condições para obtenção do plasma foram: corrente de arco de 1,2kA e campo magnético de 0,1T. Novamente foram feitos 50 disparos nas mesmas condições. A Tab.3.2 mostra os resultados obtidos.

Verifica-se da tabela, que a taxa de erosão apresenta um pequeno aumento com o aumento do diâmetro do catodo, embora a densidade de corrente na superfície do catodo diminua.

3.6 Conclusão

A taxa de erosão medida ($\sim 18\mu\text{g/C}$) para um catodo de magnésio não é afetada apreciavelmente pela magnitude da corrente de arco e do campo magnético, dentro intervalo dos valores utilizados. A relativamente baixa quantidade do material transmitido ($\sim 50\%$) através do anodo e depositado no substrato, pode ser explicado pelo alto gradiente do campo magnético na região entre catodo e anodo.



CAPÍTULO 4

INFLUÊNCIA DA DIMENSÃO DO CATODO NA COLUNA DE PLASMA

4.1 Introdução

Neste capítulo estuda-se a dependência (densidade do plasma, corrente de saturação de íons, temperatura eletrônica) da coluna de plasma com o tamanho do catodo. O perfil radial da temperatura eletrônica e da densidade do plasma são medidos para diferentes posições axiais em relação à tela metálica do anodo. A temperatura eletrônica é obtida da curva característica da sonda de Langmuir no intervalo dominado por efeitos térmicos. A densidade de plasma é proporcional à corrente de saturação de íons coletada pela sonda de Langmuir. Para nosso objetivo, somente são importantes os perfis axial e radial, desta forma, somente a corrente de saturação de íons é suficiente para mostrar o comportamento da coluna de plasma. Também, estuda-se o comportamento da temperatura eletrônica e densidade do plasma na ausência de campo magnético externo.

4.2 Determinação da Temperatura e Densidade

Para a determinação da temperatura eletrônica e densidade do plasma utilizou-se uma sonda de Langmuir cilíndrica.

A teoria de sondas foi desenvolvida por Langmuir e Matt-Smith que mostraram que as



sondas podem ser usadas para medir entre outras coisas a densidade de elétrons n_e , a densidade de íons n_i , a temperatura de elétrons T_e , o potencial de plasma V_p e o potencial flutuante do plasma V_f

Uma sonda de Langmuir é um filamento de material refratário, normalmente de tungstênio, de diâmetro pequeno com uma pequena região exposta com a finalidade de coletar elétrons e íons do plasma, dependendo do potencial da sonda relativo ao plasma. A Fig.4.1 mostra uma curva característica típica, corrente versus tensão, obtida com uma sonda de Langmuir em um plasma e a Fig.4.2 mostra o diagrama esquemático do circuito elétrico da sonda utilizado neste trabalho.

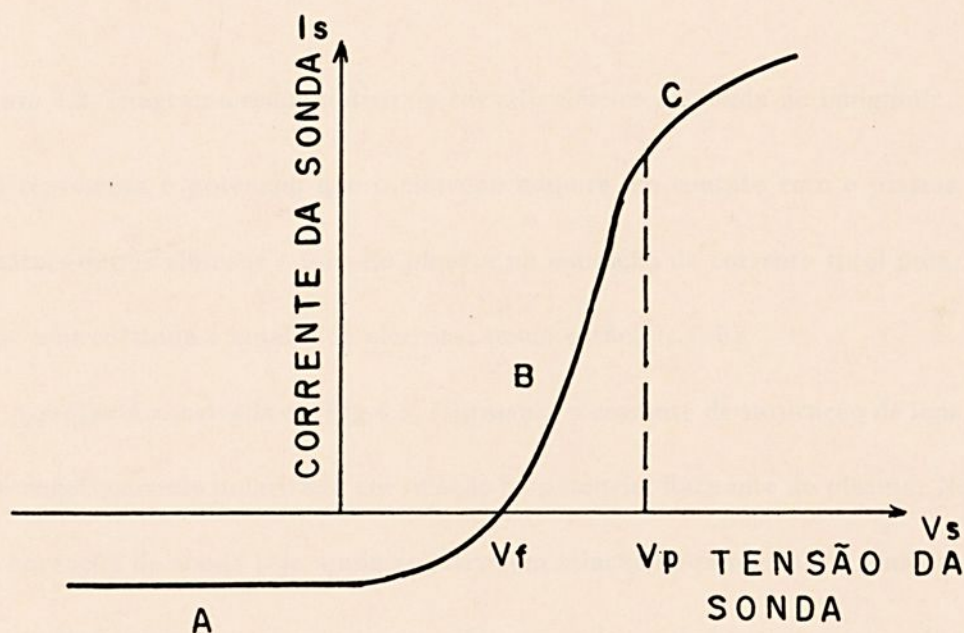


Figura 4.1. Curva característica (corrente versus tensão) de uma sonda de Langmuir

Na curva característica tem-se que: V_p (potencial do plasma) representa o ponto no qual a sonda está no mesmo potencial que o plasma, isto é, o campo elétrico sobre as partículas é nulo e as partículas atingem a sonda devido ao movimento térmico, e V_f (potencial

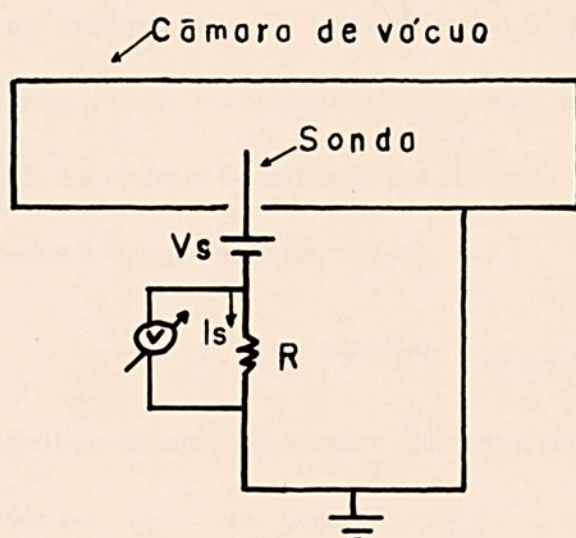


Figura 4.2. Diagrama esquemático do circuito elétrico da sonda de Langmuir

flutuante) representa o potencial que o eletrodo adquire em contato com o plasma devido ao bombardeamento por elétrons e íons do plasma na condição de corrente total nula, ou seja, a corrente de íons coletada é igual à de elétrons, sendo então, $I_s = 0$).

A região A mostrada na Fig.4.1, representa a corrente de saturação de íons, quando a sonda está negativamente polarizada em relação ao potencial flutuante do plasma. Na região B, embora o potencial da sonda seja ainda negativo em relação ao potencial do plasma, a corrente elétrica é predominantemente formada por elétrons, embora ainda possua íons. A corrente de elétrons que alcança a sonda é devido à energia térmica dos mesmos. A região C representa a saturação da corrente de elétrons; a partir do potencial de plasma a sonda repele os íons e a corrente coletada de elétrons tende a um valor de saturação, que é função da geometria do sonda e das condições do plasma.

A temperatura de elétrons, T_e , é calculada da seguinte expressão:

$$I_s = I_0 \exp\left(\frac{eV}{kT_e}\right) + I_i,$$

onde: I_s é a corrente total coletada pela sonda na região B da curva característica; V é a diferença de potencial entre a sonda e o plasma; k é o constante de Boltzmann; I_i é a corrente de saturação de íons, e I_0 é a corrente de saturação dos elétrons.

Trabalhando com a equação anterior, tem-se:

$$\frac{I_s - I_i}{I_0} = \exp\left(\frac{eV}{kT_e}\right)$$

Tomando-se o logaritmo da expressão anterior, chega-se a equação de uma reta no qual o coeficiente angular é dado por: $\frac{e}{kT_e} = \text{tg}\alpha$. Logo; $T_e = \frac{e}{k\text{tg}\alpha}$

Portanto, a temperatura eletrônica em eV é dada por:

$$T_e(\text{eV}) = \frac{1}{\text{tg}\alpha}$$

Todo o cálculo da temperatura é feito automaticamente por um programa de computador, que transfere os sinais da sonda digitalizados do osciloscópio para o computador. O programa é interativo no sentido em que, escolhe-se os intervalos apropriados para a determinação da corrente de saturação de íons e para a construção da reta para determinar a temperatura eletrônica.

A corrente de saturação de íons é proporcional a densidade do plasma. No caso da PCEN, onde se obtém um plasma com alta velocidade de expansão, a expressão usada para se determinar a densidade do plasma é dada por:

$$I_i = (2er\ell u)n_i$$

onde: r é raio da sonda; e a carga do elétron; ℓ o comprimento da sonda; n_i a densidade do plasma e u a velocidade axial de deriva do plasma medida na PCEN por Dallaqua.⁶

4.3 Resultados e Análises

Todos os resultados mostrados nesta seção foram obtidos com catodo de alumínio.

Foram utilizados catodos semi-esféricos de alumínio com diâmetros de 22, 40 e 60mm, conforme ilustrado na Fig.4.3.

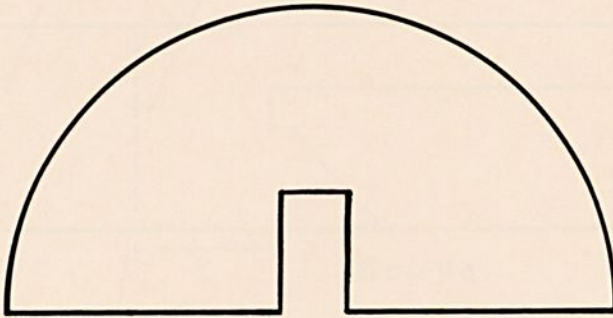


Figura 4.3. Formato do catodo de alumínio utilizado no experimento

A ponta semi-esférica de alumínio é rosqueada no condutor de cobre, formando o catodo propriamente dito. A corrente de arco foi fixada em 1,35kA, o campo magnético em 0,08T e a pressão de fundo em $\sim 7 \times 10^{-4}$ Pa. A sonda utilizada para este experimento tinha as seguintes dimensões: diâmetro de 0,5mm e comprimento de 2mm.

As medidas foram realizadas com uma sonda suportada por uma haste em forma de ℓ maiúsculo, com o passador de vácuo deslocado de 8cm em relação ao eixo da câmara. A variação da distância axial em relação ao anodo é feita através do movimento axial da sonda, conforme esquematizado na Fig.4.4.

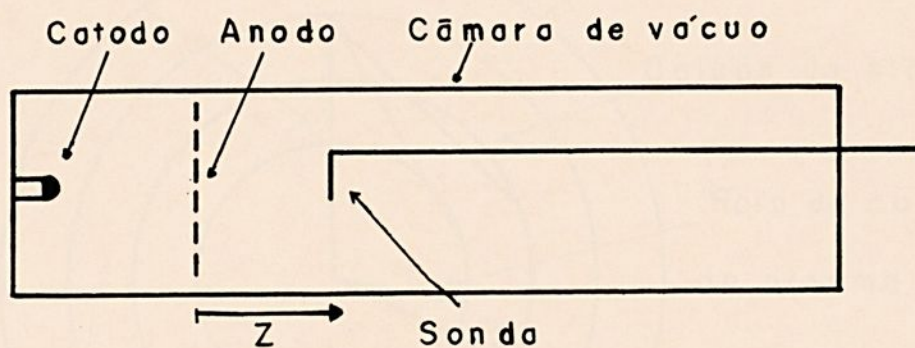


Figura 4.4. Esquema utilizado para medir os parâmetros do plasma em função da distância ao anodo



A variação radial é feita simplesmente girando a sonda em torno do braço maior do suporte. Para a leitura do valor do raio utilizou-se um dispositivo auxiliar constituído por um círculo demarcado com diversos raios, o qual foi fixado em um suporte independente da sonda (Figura 4.5).

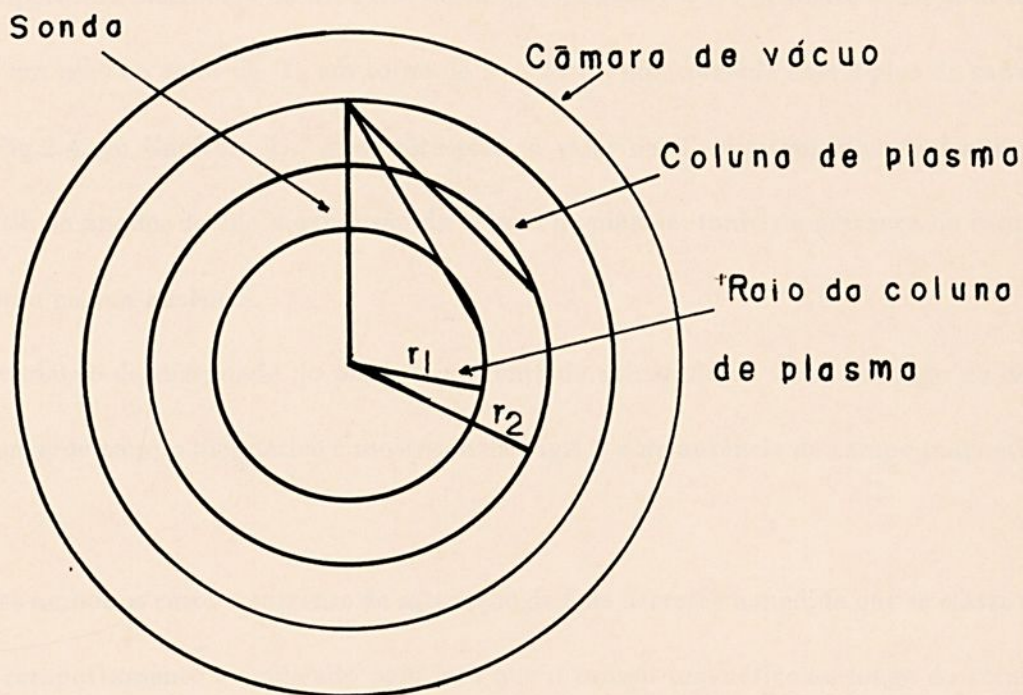


Figura 4.5. Marcador utilizado para definir os valores do raio da coluna de plasma

4.3.1 Temperatura Eletrônica e Corrente de Saturação de Íons em Função da Distância ao Anodo

A Fig.4.6 mostra o comportamento da temperatura eletrônica ao longo da coluna de plasma ($r = 0$) na presença de campo magnético, enquanto que, a Fig.4.7 mostra o comportamento da temperatura eletrônica na ausência de campo magnético. No primeiro caso, nota-se a existência de um pico no valor de T_e em torno de $z \sim 25\text{cm}$, que coincide com o pico de campo magnético (Fig.2.4, do Capítulo 2). Após este pico, o valor de T_e diminui monotonicamente com a distância ao anodo, devido a expansão da coluna de plasma, tanto na presença de campo magnético como na sua ausência.

A variação da densidade do plasma (corrente de saturação de íons) ao longo do eixo axial na presença de campo magnético é mostrado na Fig.4.8 e na ausência de campo magnético na Fig.4.9.

Para ambos os casos a corrente de saturação de íons decresce a medida que se afasta do anodo. Este comportamento é explicado pelo fato que o campo magnético ao longo da coluna de plasma não é uniforme, seu valor decresce para posições maiores que $\sim 20\text{cm}$ do anodo. Nota-se que o valor da corrente de saturação de íons para caso em que existe campo magnético é aproximadamente 50 vezes maior que no caso onde não há campo magnético. Este fato mostra o grande efeito de confinamento do plasma pelo campo magnético.

Usando a expressão que relaciona a corrente de saturação de íons com a densidade do plasma, tem-se para o máximo valor mostrado na Fig.4.8 que: $n_i = 4,6 \times 10^{19}\text{m}^{-3}$, onde foi usado $u = 3 \times 10^4\text{m/s}$.⁶

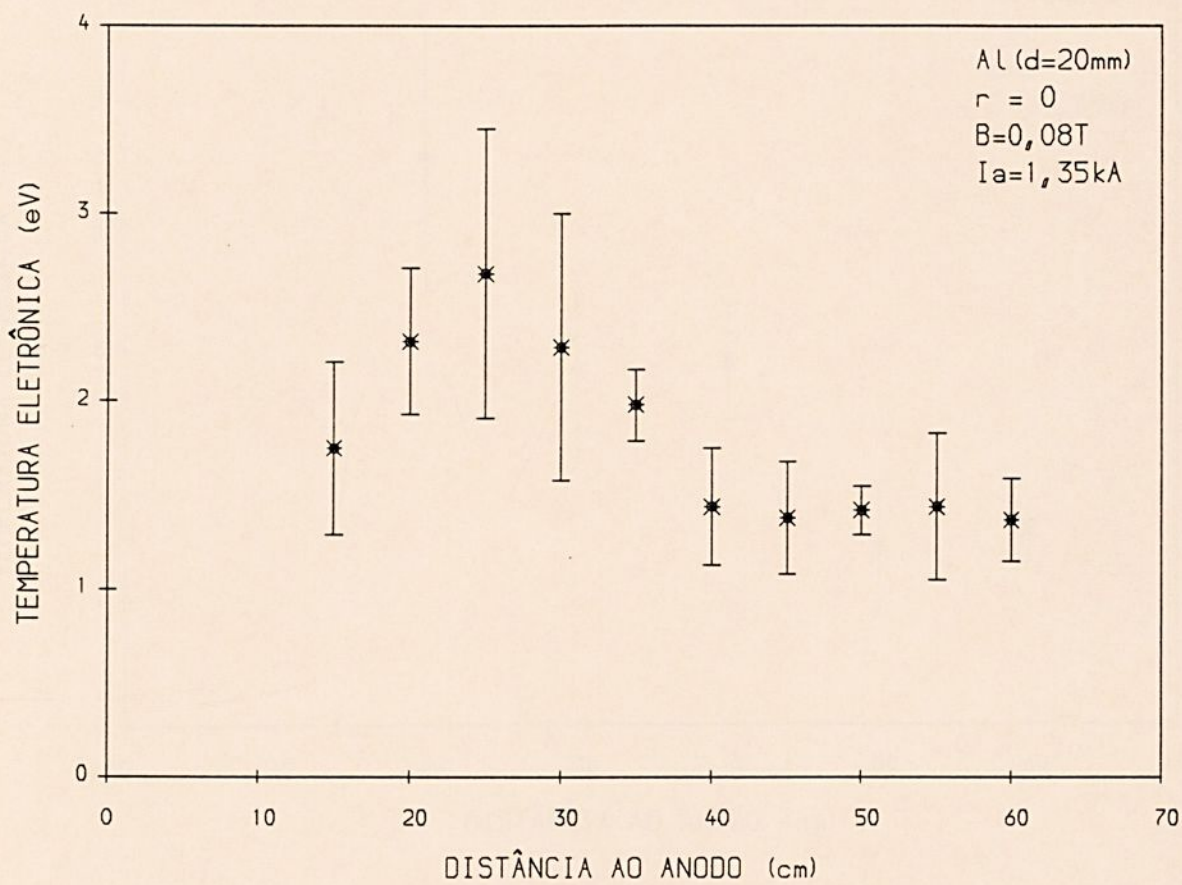


Figura 4.6. Temperatura eletrônica ao longo da coluna de plasma ($r=0$), com campo magnético



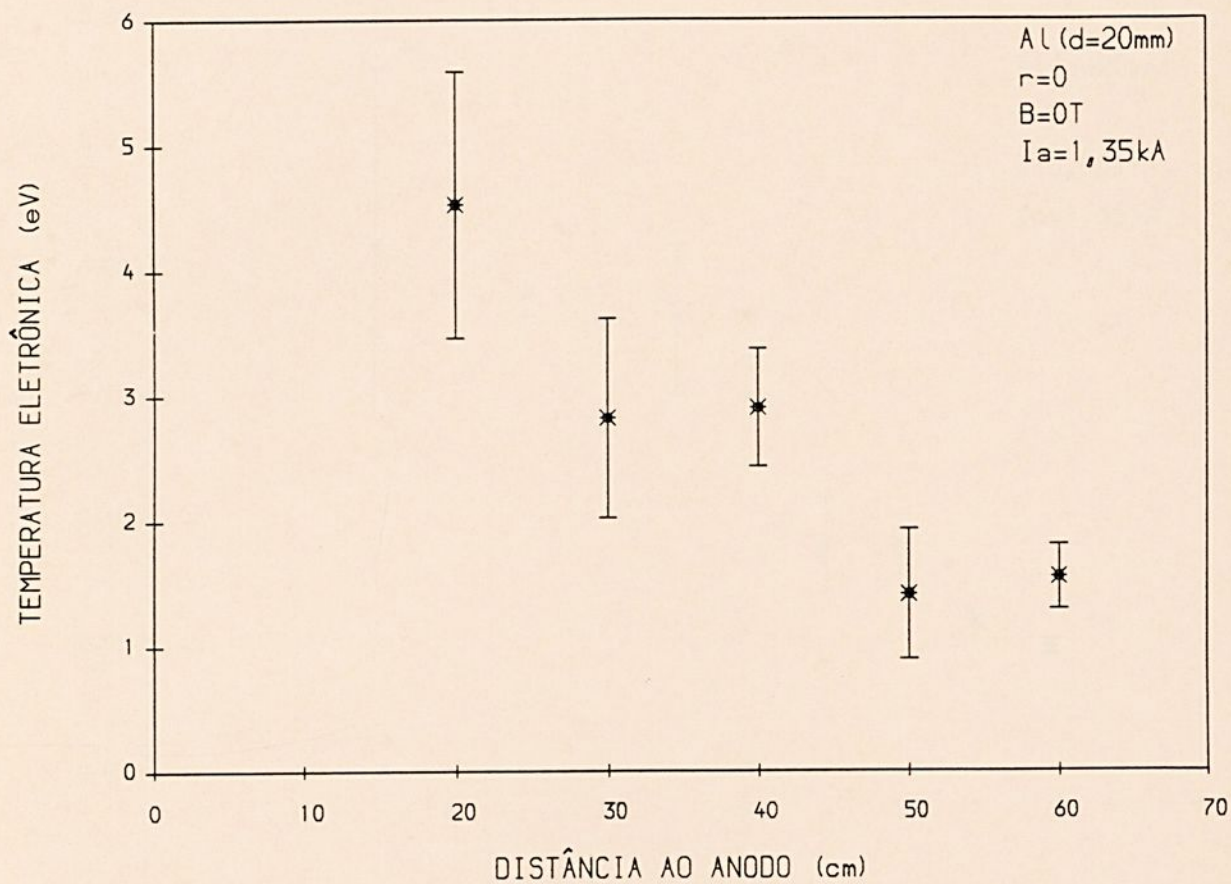


Figura 4.7. Temperatura eletrônica ao longo da coluna de plasma ($r=0$), na ausência de campo magnético



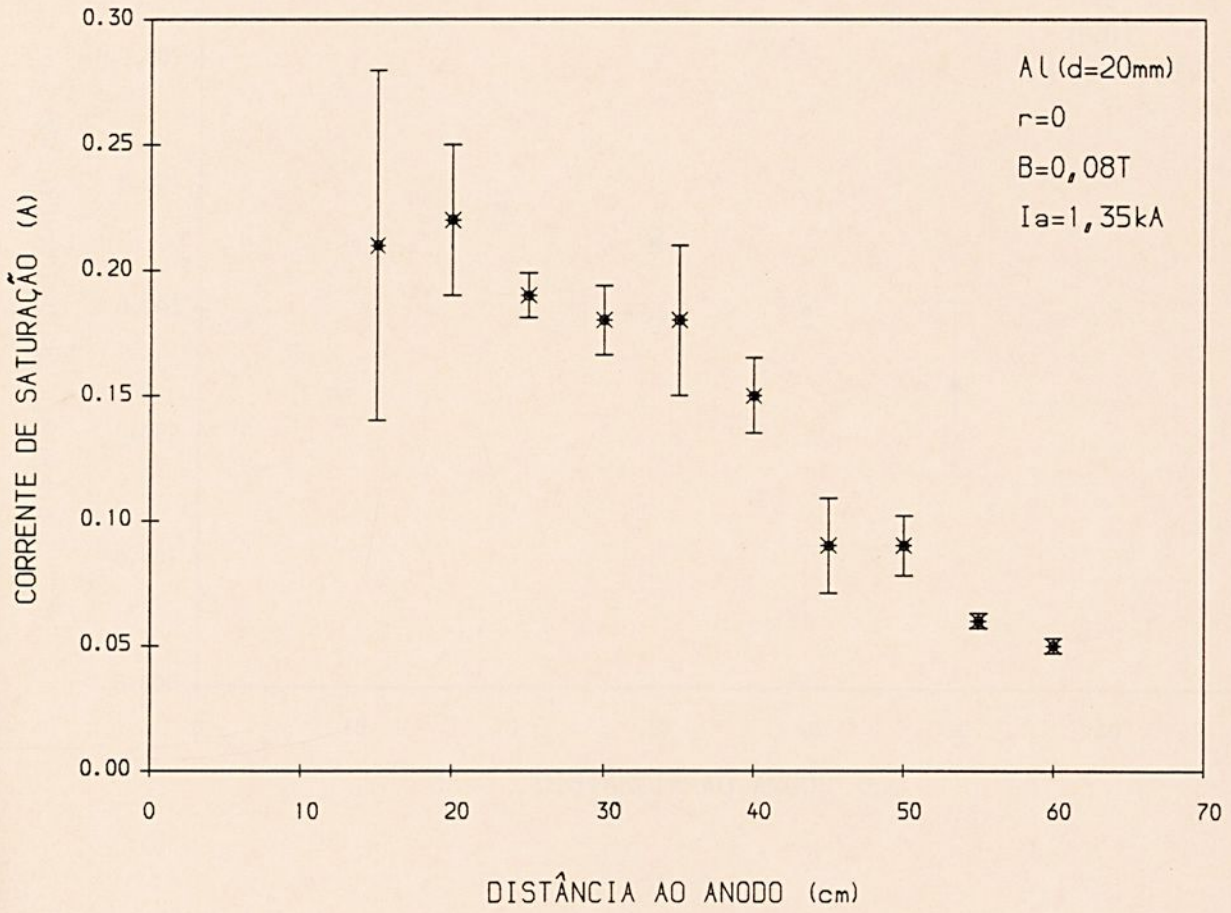


Figura 4.8. Corrente de saturação de íons ao longo da coluna de plasma ($r=0$), com campo magnético



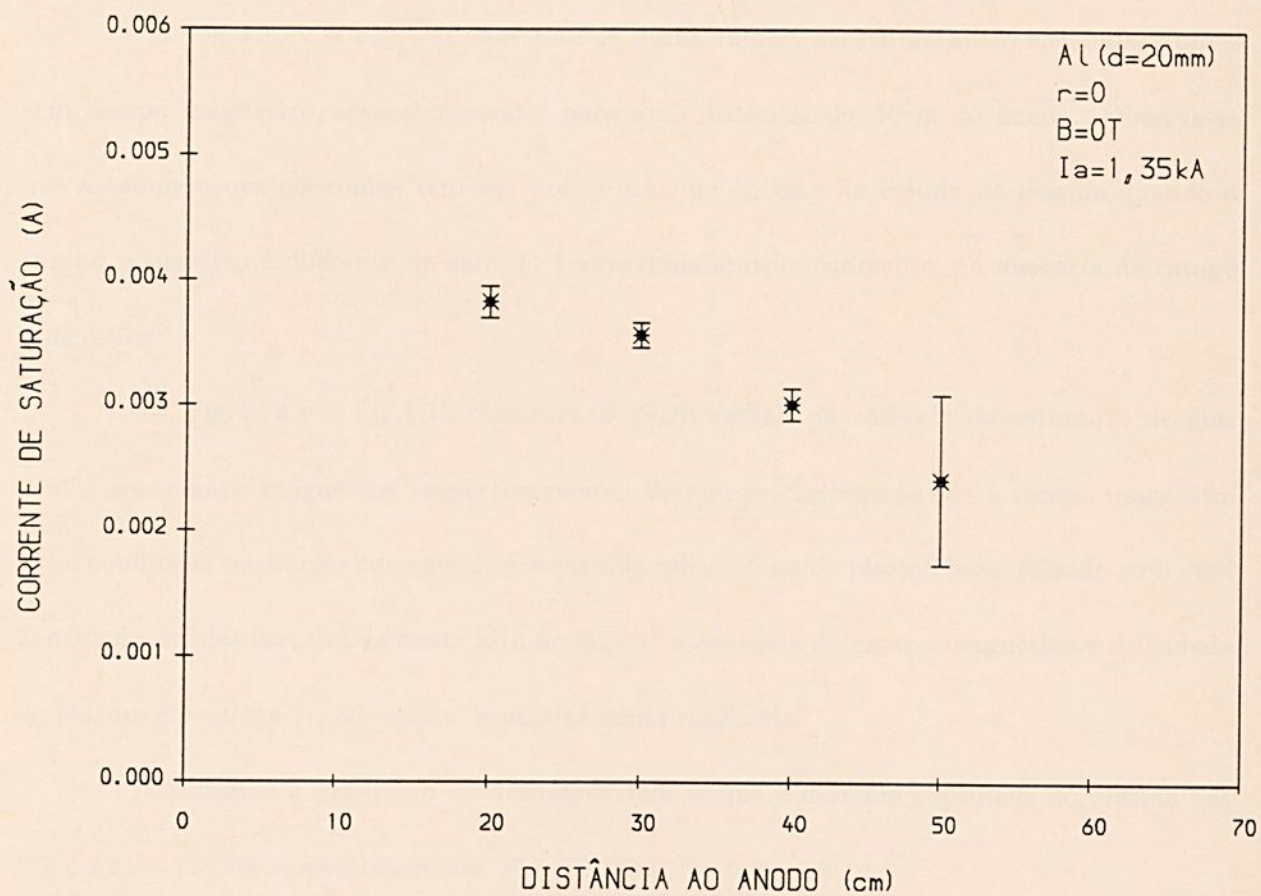


Figura 4.9. Corrente de saturação de íons ao longo da coluna de plasma ($r=0$), na ausência de campo magnético



4.3.2 Perfis Radiais da Temperatura Eletrônica e Corrente de Saturação de Íons

A Fig.4.10 e a Fig.4.11 mostram os perfis radiais da temperatura eletrônica com e sem campo magnético, respectivamente, para uma distância de 40cm do anodo. Observa-se que a temperatura eletrônica tem seu ponto máximo no eixo da coluna de plasma quando o campo magnético é diferente de zero, e, é aproximadamente constante, na ausência de campo magnético.

A Fig.4.12 e a Fig.4.13 mostram os perfis radiais da corrente da saturação de íons com e sem campo magnético, respectivamente. Verifica-se claramente que o campo magnético axial confina as partículas carregadas produzindo uma coluna de plasma bem definida com uma densidade de plasma relativamente alta no eixo. Na ausência de campo magnético a densidade de plasma é pequena (~ 50 menor) e praticamente constante.

Utilizando a expressão da densidade tem-se que a máxima densidade do plasma nas Fig.4.12 e 4.13 são, respectivamente: $3,1 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ e $6,8 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$.



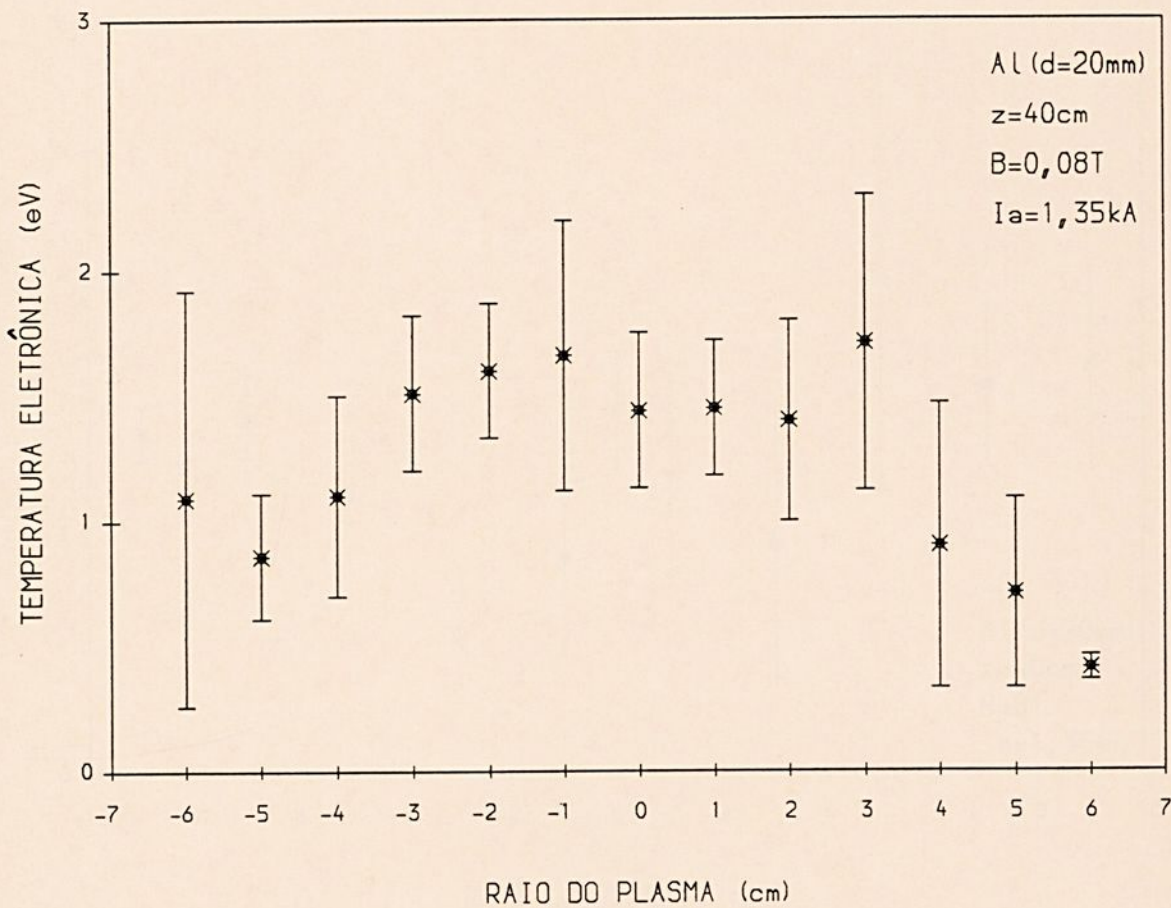


Figura 4.10. Perfil radial da temperatura eletrônica com campo magnético, em $z = 40\text{cm}$



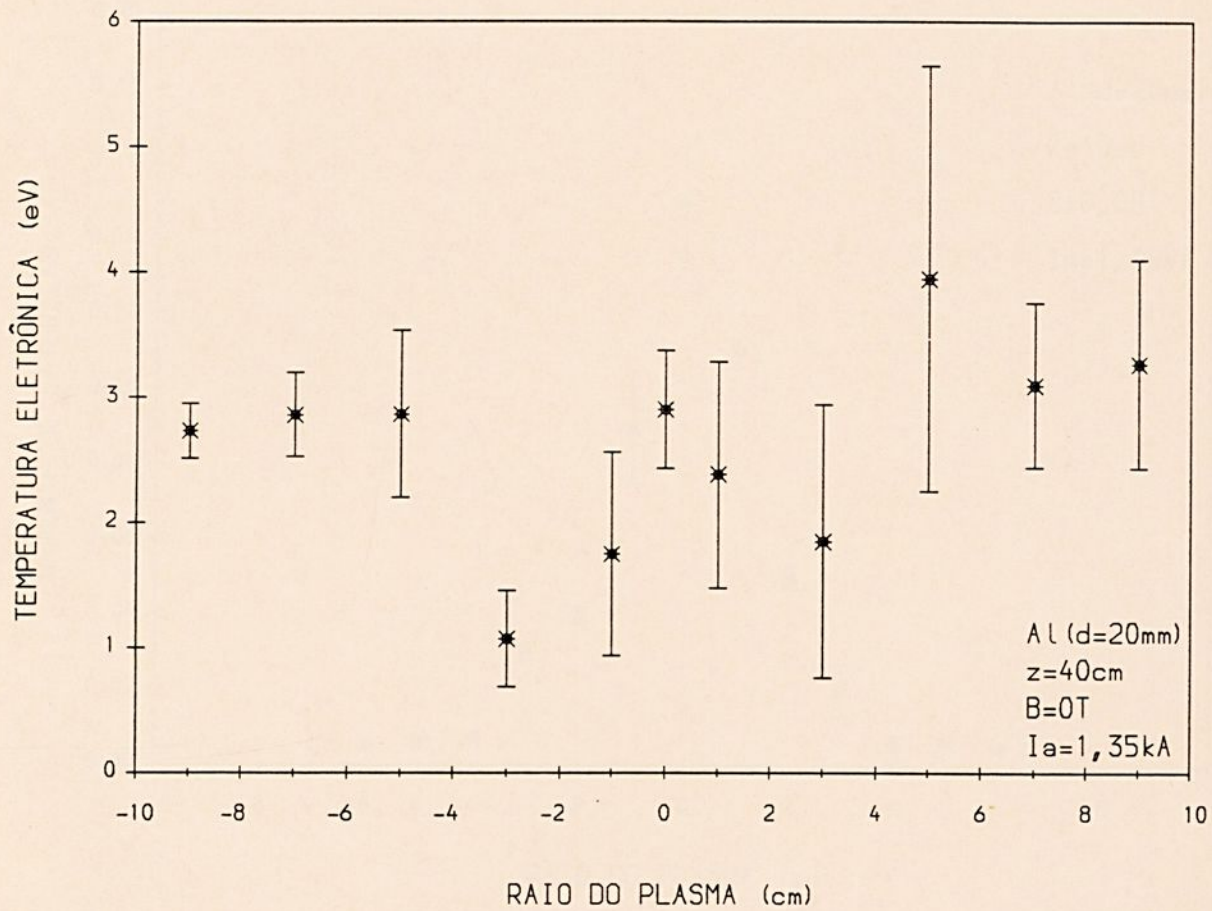


Figura 4.11. Perfil radial da temperatura eletrônica sem campo magnético, em $z = 40$ cm



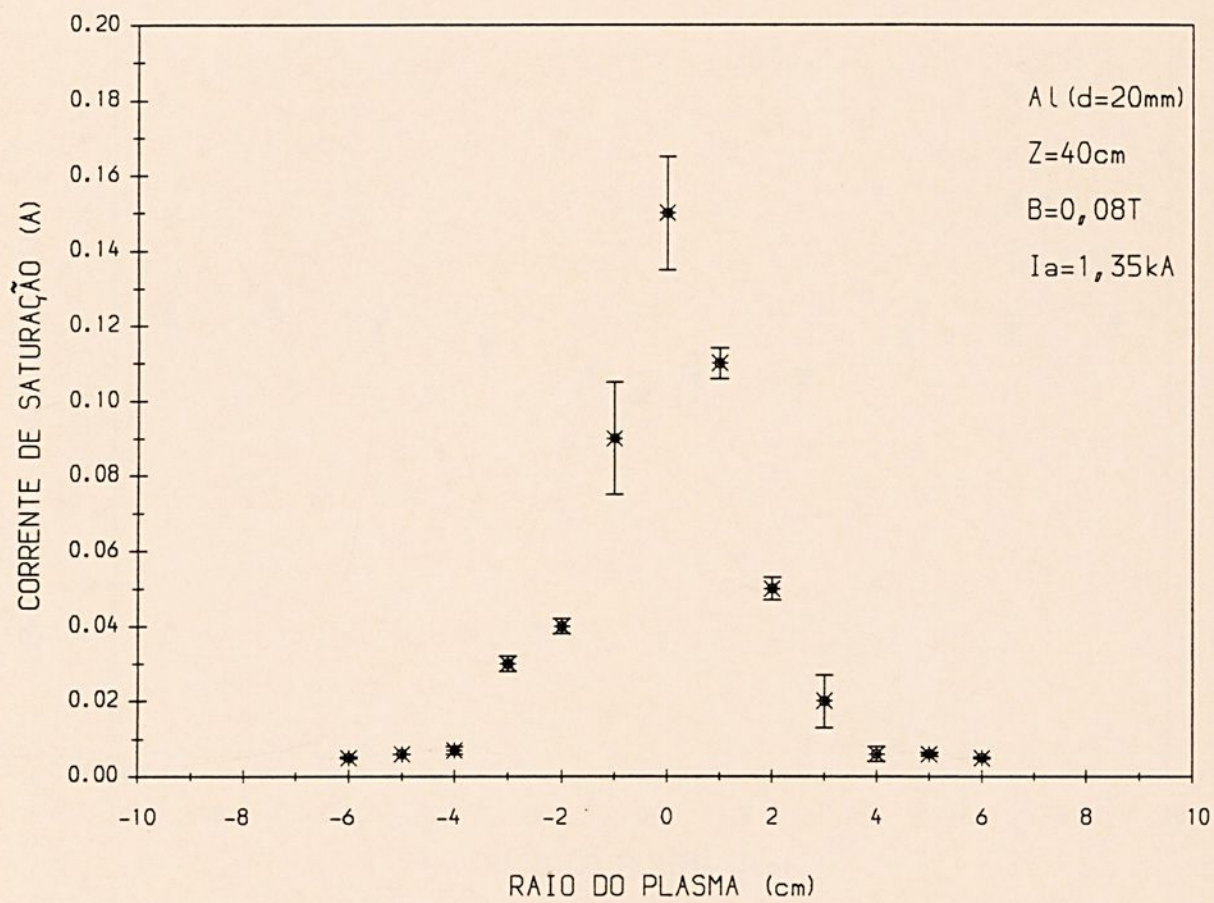


Figura 4.12. Perfil radial da corrente de saturação de íons com campo magnético aplicado externamente, medido em $z = 40\text{cm}$

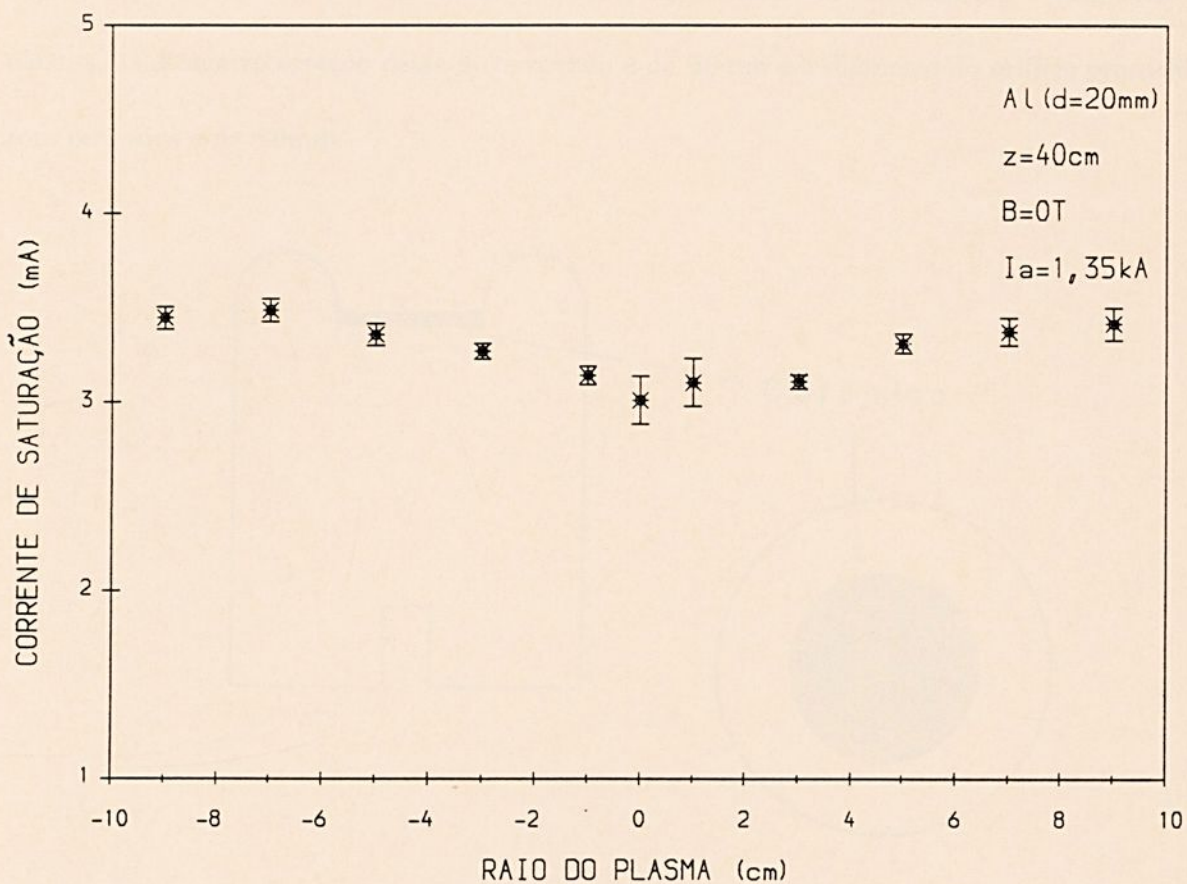


Figura 4.13. Perfil radial da corrente de saturação de íons sem campo magnético aplicado externamente, medido em $z = 40\text{cm}$

4.3.3 Catodo de Alumínio com Cerâmica no Centro

Utilizou-se um catodo de alumínio não semi-esférico, conforme esquematizado na Fig.4.14, para verificar o comportamento dos perfis radiais da temperatura e densidade do plasma. O diâmetro externo desse novo catodo é de 40mm e o diâmetro do orifício preenchido com cerâmica é de 20mm.

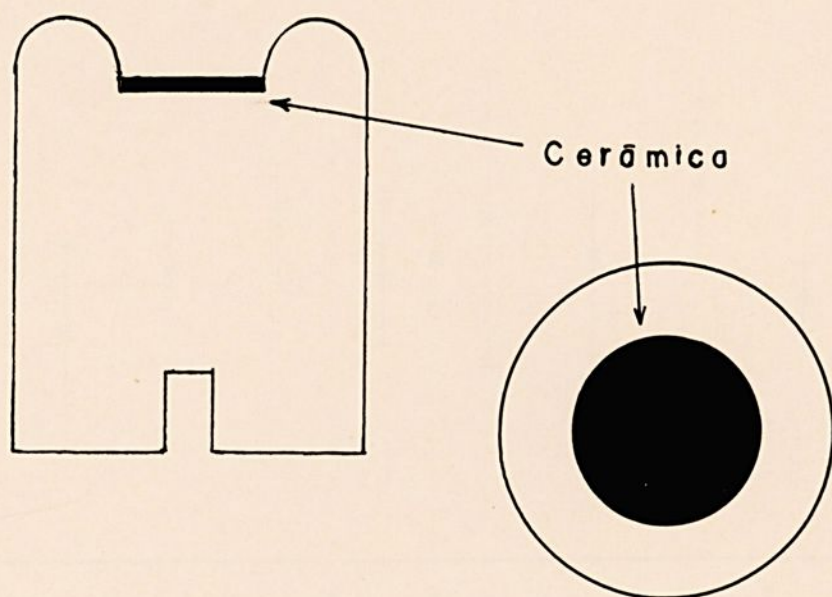


Figura 4.14. Catodo de alumínio não semi-esférico com cerâmica no centro

A Fig.4.15 e a Fig.4.16 mostram o perfis radiais da temperatura de elétrons e da corrente de saturação de íons, respectivamente, para o catodo especial não semi-esférico.

Comparando os resultados obtidos com os perfis obtidos com os catodos semi-esféricos de 40mm de diâmetro, nota-se que a intensidade de corrente de íons no centro é menor para o catodo com cerâmica, enquanto que, a densidade nas extremidades é maior, sugerindo que a coluna de plasma tem uma seção transversal maior. Este efeito é muito bom para aplicações de deposição de filmes em superfícies maiores.

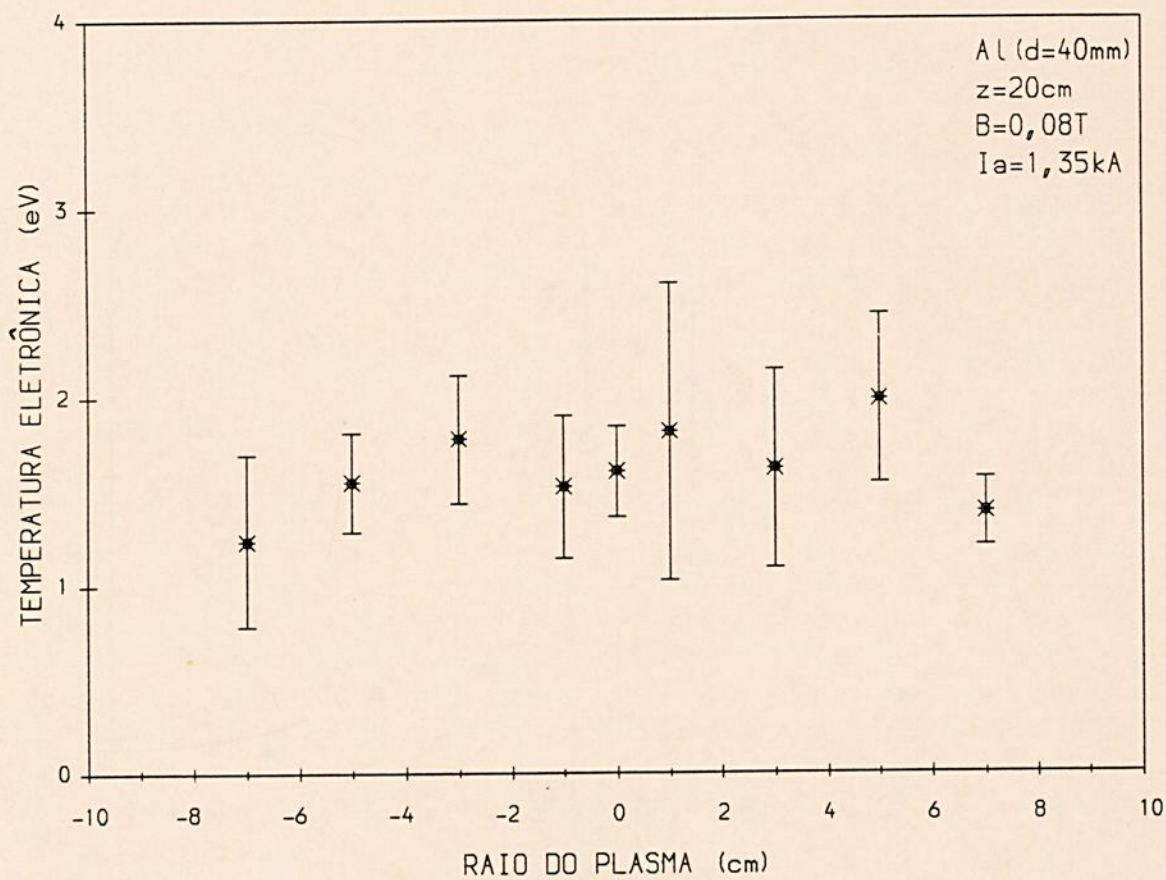


Figura 4.15. Perfil radial da temperatura eletrônica, medido em $z = 20\text{cm}$

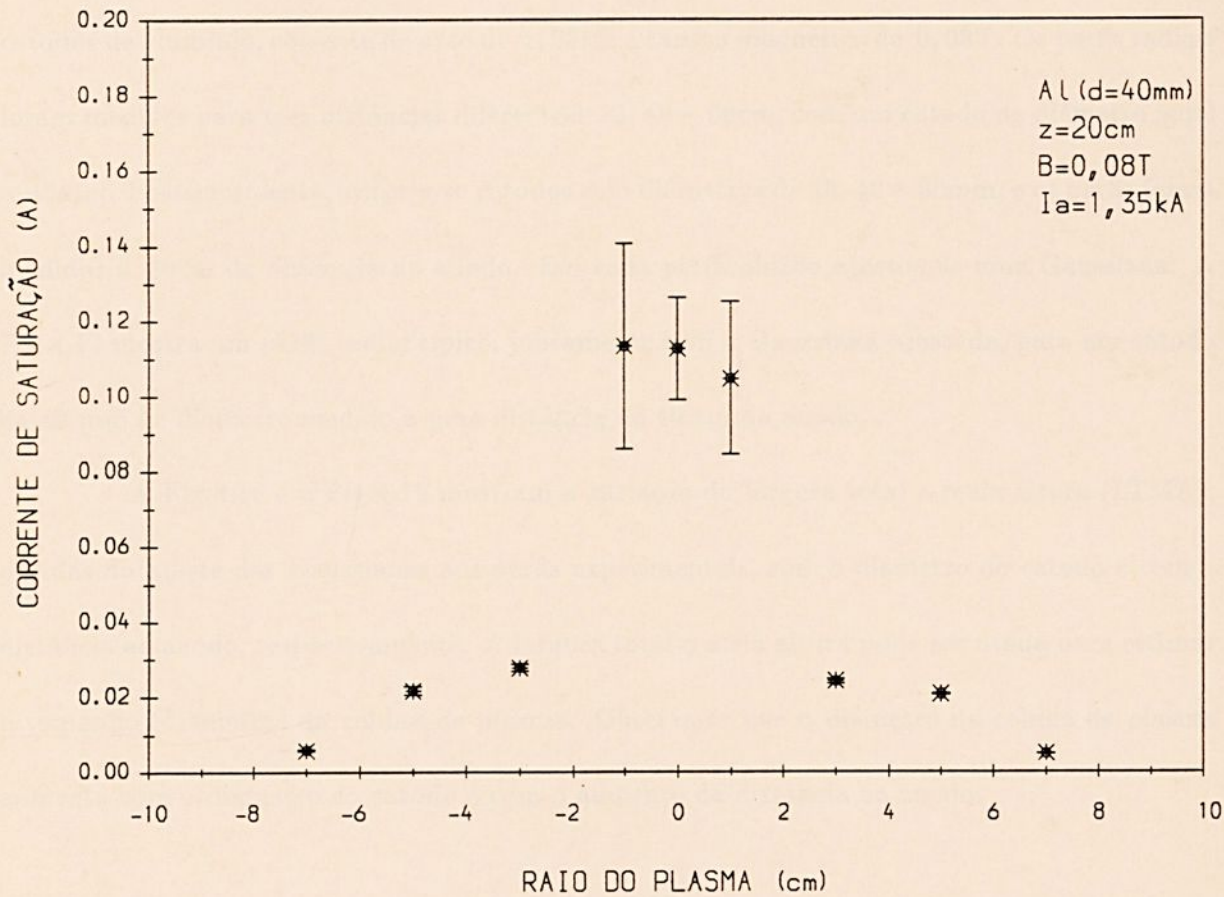


Figura 4.16. Perfil radial da corrente de saturação de íons, medido em $z = 20\text{cm}$



4.3.4 Perfis Radiais de Densidade

Nesta seção mediu-se o comportamento do perfil radial da densidade do plasma em função da distância ao anodo e em função do diâmetro do catodo semi-esférico. Utilizou-se catodos de alumínio, corrente de arco de 1,35kA e campo magnético de 0,08T. Os perfis radiais foram medidos para três distâncias diferentes: 20, 40 e 60cm, com um catodo de diâmetro igual a 40mm. Posteriormente, utilizou-se catodos com diâmetros de 20, 40 e 60mm, e os perfis foram medidos a 40cm de distância do anodo. Em cada perfil obtido ajustou-se uma Gaussiana. A Fig.4.17 mostra um perfil radial típico, juntamente com a Gaussiana ajustada, para um catodo de 40 mm de diâmetro medido a uma distância de 40 cm do anodo.

A Fig.4.18 e a Fig.4.19 mostram a variação da largura total a meia altura (LTMA), obtidas do ajuste das Gaussianas aos perfis experimentais, com o diâmetro do catodo e com a distância ao anodo, respectivamente. A largura total a meia altura pode ser usada para estimar o tamanho (diâmetro) da coluna de plasma. Observa-se que o diâmetro da coluna de plasma aumenta com o diâmetro do catodo e com o aumento da distância ao anodo.



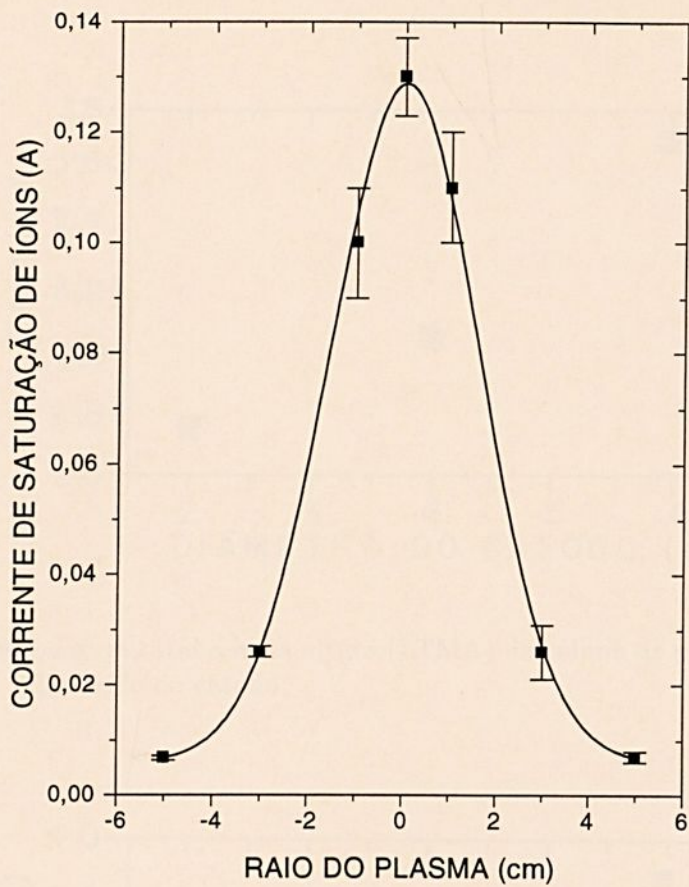


Figura 4.17. Perfil radial típico da corrente de saturação de íons

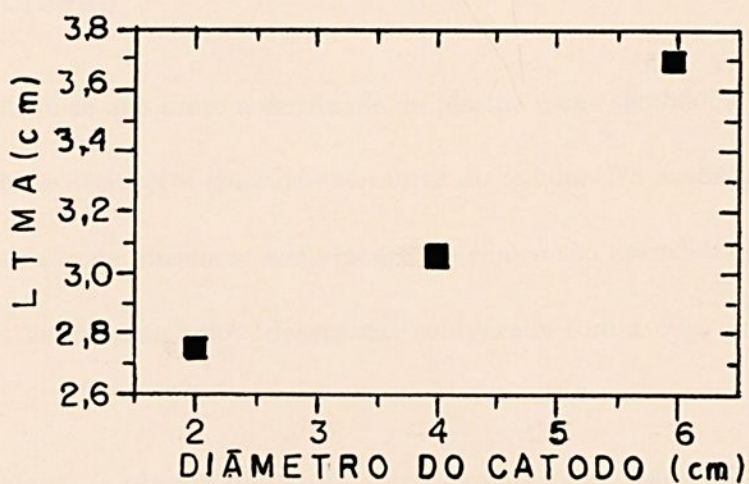


Figura 4.18. Largura total a meia altura (LTMA) da coluna de plasma em função do diâmetro do catodo

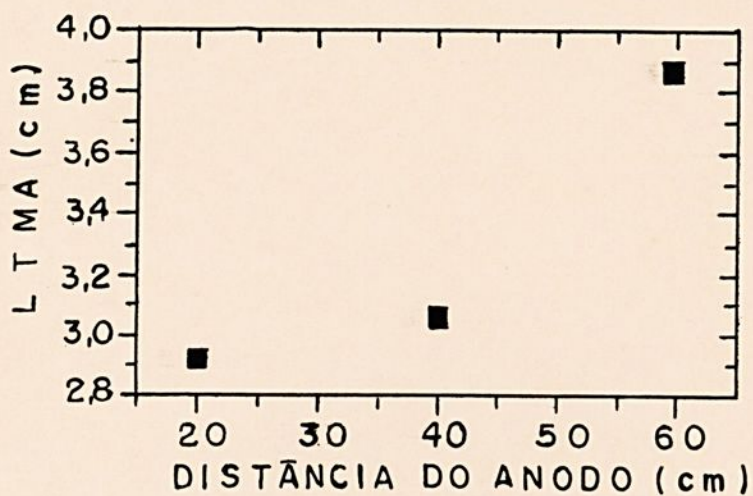


Figura 4.19. Largura total a meia altura (LTMA) da coluna de plasma em função da distância ao anodo

4.4 Conclusão

Verificou-se que tanto a densidade do plasma como também a temperatura eletrônica no eixo da coluna decrescem conforme se afasta do anodo. Na ausência de campo magnético externo a densidade do plasma e temperatura eletrônica são aproximadamente constantes com o raio, apresentando baixo valor (densidade) comparado com o caso onde o campo magnético está presente.

A coluna de plasma obtida na descarga de arco no vácuo, PCEN, é dependente do tamanho do catodo, e, também, da distância ao anodo. O perfil radial da densidade de plasma, na presença de campo magnético, pode ser ajustado por uma Gaussiana. A largura total à meia altura cresce com a distância ao anodo, e, também, com o diâmetro dos catodos.



CAPÍTULO 5

DEPOSIÇÃO DE FILMES METÁLICOS

5.1 Introdução

Alguns pesquisadores estudaram deposição de filmes metálicos refratários (vanádio e tântalo) de alta pureza em arco no vácuo, uma vez que deposições por evaporação convencional destes materiais não produzem filmes de boa qualidade.¹⁰ Em outro trabalho utilizou-se um sistema de arco no alto vácuo para depositar filmes policristalinos com alta pureza de nióbio e de tântalo para estudos de supercondutividade.¹⁰ Nestes trabalhos foram obtidos filmes de alta qualidade com orientações cristalinas uniformes, alta pureza química e superfícies planas.

Outros pesquisadores estudaram distribuição de plasma gerado por um catodo de cromo.¹⁰ Neste caso a taxa de deposição observada na ausência de um campo magnético foi dependente da distância catodo-substrato (triplicando a distância a taxa de deposição foi reduzida em 66%). Observaram também que a taxa de deposição aumentou com o aumento do campo magnético e, em um campo suficientemente alto, ela se tornou independente da distância catodo-substrato. A razão entre as taxas de deposição na presença e na ausência de campo magnético conduziu à conclusão de que o grau de ionização do plasma neste experimento excedeu 85%. Os autores concluíram que os campos magnéticos podem ser adequadamente utilizados para melhorar a taxa de deposição de filme e aumentar a uniformidade de espessura. Também, foi feito por outros pesquisadores, o estudo da deposição de alumínio e molibidênio sobre pequenas



áreas (12 - 14 mm de diâmetro) utilizando uma pequena fonte de arco e operando com uma corrente muito alta (1 kA).¹⁰ Devido as altas energias e temperatura gerada no processo ocorreu a fusão do filme de alumínio e a reação deste com o substrato, formando uma liga na superfície.

A deposição de filmes metálicos de cobre em cerâmicas, especialmente aluminas, tem sido usada na indústria microeletrônica para a confecção de microlinhas eletricamente condutoras.¹¹

A técnica de brazagem de cerâmicas com ligas metálicas e metais refratários é muito comum para a fabricação de isoladores térmicos e elétricos, para uso principalmente em equipamentos e dispositivos de vácuo (como fornos de tratamento térmicos de metais e de processamento na indústria de metalurgia de pó).¹² Existem várias técnicas para se promover junção alumina-metal, sendo que as técnicas mais usadas são: o método moli-manganês (em altas temperaturas, aproximadamente 1450°C e em atmosfera de N₂ e H₂), e metal ativo (em temperaturas intermediárias, aproximadamente 990°C, em vácuo).¹² A brazagem com metal ativo mais comum utiliza o hidreto de titânio (TiH₄), que durante o processo de soldagem é reduzido para titânio metálico. Este metal apresenta uma difusão considerável em muitos aços, em metais refratários e suas ligas, além de reagir com a alumina.^{12,13} Estes processos são responsáveis pela formação de interfaces mecanicamente muito resistentes. No entanto, a decomposição de TiH₄ pode dar origem à formação de microporos que podem prejudicar consideravelmente a qualidade da selagem e as propriedades mecânicas da junção alumina-metal.¹³ Pelo processo de deposição direta do titânio metálico na superfície de aluminas, acredita-se ser possível eliminar a microporosidade e diminuir a temperatura de brazagem.

Neste trabalho, propõe-se recobrir algumas amostras de cerâmica de alumina com filmes de cobre e de titânio, com o objetivo de mostrar as potencialidades do dispositivo desenvolvido, para aplicação em metalização de superfícies cerâmicas.



5.2 Procedimento Experimental

5.2.1 Deposição de Filmes Metálicos de Cobre e de Titânio em Cerâmicas de Alumina

Para a obtenção dos filmes finos metálicos depositados nas superfícies dos substratos cerâmicos, o procedimento foi realizado em vácuo (sem a presença de gás de reação). Os metais utilizados como catodos foram o cobre (99,99% de pureza) e o titânio (99,7% de pureza) e o material utilizado como substrato foi a alumina sinterizada (com 99% de Al_2O_3 , produzido pela Coors, EUA). O substrato cerâmico utilizado possuía geometria quadrado com dimensões de $15 \times 15 \times 5$ mm. Para a obtenção destes filmes metálicos, foi utilizado uma distância entre o anodo e o catodo de 55 mm e entre o anodo e o substrato de 300 mm. Para obter as condições mais adequadas de deposição, foram variados os parâmetros: intensidade do campo magnético; corrente de arco, e número de disparos, conforme resumidos na Tab.5.1 para o cobre, e na Tab.5.2 para o titânio.

Tabela 5.1. Parâmetros experimentais usados para a deposição de filmes metálicos de cobre em alumina

Amostra	Parâmetros de deposição (cobre)			
	Pressão (Pa)	Campo magnético (T)	Corrente de arco (kA)	Número de disparos
1	10^{-4}	0,1	1,8	37
2	10^{-4}	0,05	1,5	50
3	10^{-4}	0,05	1,5	29
4	10^{-4}	0,05	1,5	100

Tabela 5.2. Parâmetros experimentais utilizados para a deposição de filmes metálicos de titânio em alumina

Amostra	Parâmetros de deposição (titânio)			
	Pressão (Pa)	Campo magnético (T)	Corrente de arco (kA)	Número de disparos
5	10^{-4}	0,04	1,7	50
6(*)	10^{-4}	0,04	1,7	50

(*) A amostra 6 foi mantida aquecida em uma temperatura de $\sim 320^{\circ}\text{C}$ durante a deposição.

5.2.2 Caracterização Química e Física dos Filmes Metálicos Depositados

a) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROANÁLISE

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a obtenção de imagens da microestrutura do material, com aparência tridimensional, pela análise de feixe de elétrons secundários refletidos pela superfície da amostra. Neste dispositivo um pequeno feixe de elétrons (diâmetro de $\sim 1 \mu\text{m}$) varre repetidamente a superfície da amostra. Pequenas variações na topografia da superfície produzem consideráveis variações na força com que os elétrons secundários irão ser ejetados a partir da superfície da amostra. O sinal do feixe de elétrons secundários é coletado e transmitido para a tela de uma monitor de forma simultânea à varredura. A magnificação da imagem é limitada pelo diâmetro do feixe de elétrons, no entanto, é consideravelmente melhor do que a imagem obtida em microscopia ótica. Isto é possível devido a natureza do comprimento de onda do elétron utilizado neste tipo de dispositivo, ou seja, para uma voltagem típica de operação de 30 kV o feixe de elétrons tem um comprimento de onda monocromático da ordem de 0,4 a 0,7 nm. Este valor representa 3 ordens de magnitude menor que o comprimento



de onda da luz visível (400 a 700 nm) usada em microscopia óptica. Na prática, com lentes especiais é possível obter aumentos de até 2.000X em microscopia ótica (correspondendo a uma resolução das dimensões estruturais de até 0,25 μm); na microscopia eletrônica de varredura atinge-se aumentos de até 30.000X, correspondendo a uma resolução de cerca de 100 nm. O MEV produz imagens com aparência tridimensional, devido às diferentes intensidades dos feixes difratados (tonalidades entre o preto e o branco).^{14,15} O microscópio eletrônico de varredura foi usada para observação do tamanho e da forma de grãos, micro-irregularidades e estado de cristalinidade do filme depositado.

b) ANÁLISE QUÍMICA QUALITATIVA

A técnica utilizada foi a microanálise por "Electron Diffraction X-Ray Analysis" (EDX),¹⁶ acoplado em um microscópio eletrônico de varredura (modelo DSM 950, marca Carl Zeiss, ambos alocados no AMR/CTA). Este método consiste na monitoração das variações na composição química em escala microestrutural, devido às variações no comprimento de onda do feixe de elétrons refletido que são diferentes daquela do feixe incidente e que é característico para cada elemento químico da tabela periódica. O feixe de elétrons (com comprimento de onda de 0,37 nm) penetra até 1 μm , a partir da superfície do material. Se o filme a ser analisado é mais espesso e composto de elementos com peso atômico maior que o do magnésio, é possível obter resultados de análises químicas semiquantitativas. Para filmes mais finos, o feixe penetra no substrato e o resultado da análise obtida é qualitativa. Nesta técnica o grau de cristalinidade do material analisado não influencia nos resultados.

c) ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

O análise inicial da superfície do filme foi feita usando microscópio ótico de reflexão (microscópio da marca Carl Zeiss, modelo Fotomicroscópio III, alocado no LAS/INPE). O objetivo foi avaliar as macro-irregularidades do depósito em aumentos de até 500X.



d) DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é uma ferramenta muito útil para a análise da estrutura cristalina dos materiais.^{14,17} O arranjo tri-dimensional e regular de átomos característico das estruturas cristalinas serve como uma grade de difração de raios X em uma escala sub-nanométrica. Cada material cristalino possui distâncias entre seus átomos que lhes são características, ocorrendo o mesmo com as distâncias entre seus planos de empacotamento de átomos (distâncias interplanares). A técnica de difração de raios X consiste em incidir um feixe na superfície plana da amostra e coletar os dados referentes aos ângulos do feixe difratado pelos planos atômicos cristalinos e a intensidade de cada feixe difratado. Com a utilização da equação de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$, é possível determinar as distâncias interplanares do material em estudo. Nesta equação d é o espaçamento interplanar entre os planos paralelos do cristal, θ é o ângulo de difração, n é a ordem de reflexão e λ é o comprimento de onda dos raios X do feixe incidente.

Conhecendo-se os valores de d e das intensidades relativas dos picos difratados, é possível identificar o elemento ou composto químico em estudo, comparando estes valores com tabelas de padrões de difração do raios X.

Os difratômetros de raios X comerciais possuem um feixe com seção transversal da ordem de 1 cm^2 . É possível, com uso de colimadores especiais reduzir esta área para cerca de $30\ \mu\text{m}^2$ (ou $3 \times 10^{-5}\text{ cm}^2$). Em um difratômetro convencional (1 cm^2 de área de feixe) é possível se detectar fases em quantidades acima de 3% em volume. Deve-se levar em consideração que o feixe de raios X penetra cerca de $1\ \mu\text{m}$ na superfície da amostra o que pode dificultar a análise de filmes muito finos, pois aumenta a quantidade relativa de fase do substrato.



5.3 Resultados Experimentais e Discussão

5.3.1 Deposição de Filmes Metálicos de Cobre em Cerâmica de Alumina

A primeira verificação da deposição de cobre sobre cerâmica foi a inspeção visual, que pela cor característica confirmou-se que era deposição de cobre.

Inicialmente foi feita uma estimativa da espessura do filme de cobre depositado na cerâmica. Para tanto, pesou-se o catodo de cobre antes e depois dos disparos. Peso antes: 33,5848 g, peso depois: 33,5264 g. Portanto, o material retirado do catodo foi de 0,0584 g. A porcentagem de material transmitido através do anodo é de $\sim 50\%$, conforme descrito no capítulo 3. Supondo que 60% deste material é depositado no substrato, já que a área do substrato é menor que a seção transversal da coluna de plasma, tem-se que apenas ($m = 0,0175\text{g}$) de cobre estão depositados no substrato. A área de substrato depositado é de $A = 1,77\text{cm}^2$. Utilizando a expressão da densidade ($\rho = m/V$), onde ρ é a densidade, m a massa e V o volume, e considerando que o filme é uniforme, então a espessura do filme, t , pode ser escrita por $t = V/A$, onde V é o volume e A a área do filme depositado. Substituindo na expressão da densidade tem-se: $t = m/(\rho A)$. Para o cobre tem-se que $\rho = 8,96\text{g/cm}^3$. Portanto, a espessura estimada é de $t \sim 11 \mu\text{m}$.

As medidas de espessura feitas com um micrômetro, com resolução de $1\mu\text{m}$ forneceu como resultado uma espessura de $t \sim 6 \mu\text{m}$ no centro da amostra. A diferença nos valores da espessura do filme de cobre deve-se aos seguintes fatos: o micrômetro utilizado não é um instrumento muito exato; a cerâmica utilizada não tinha espessura uniforme, e a estimativa da quantidade de material depositado é bastante imprecisa, principalmente com relação a porcentagem de material depositada.



Os resultados obtidos em EDX revelaram a presença do elemento cobre o que confirma a inspeção visual e a reatividade do material com solução própria para corrosão deste metal. A

Fig.5.1 mostra um espectro obtido com EDX, evidenciando a presença de cobre.

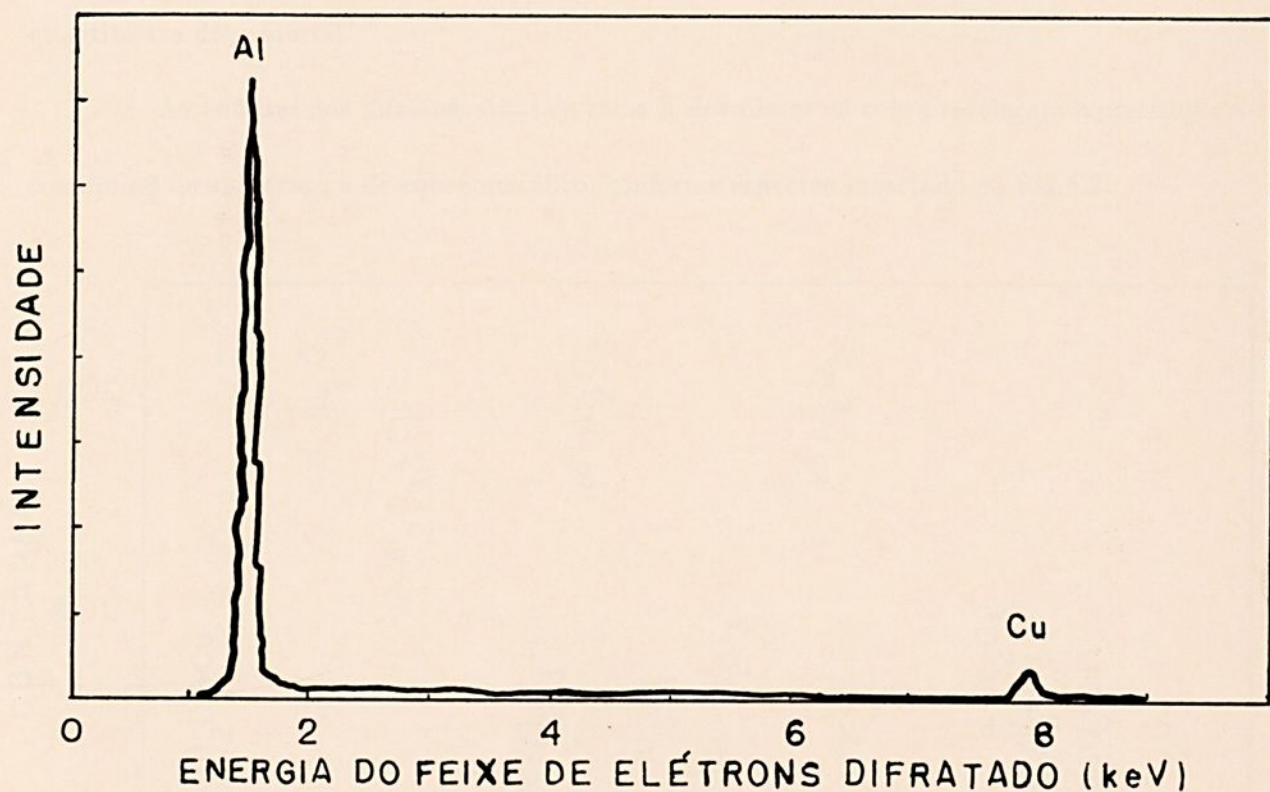


Figura 5.1. Diagrama de EDX mostrando a presença dos elementos químicos alumínio e cobre, na amostra de alumina com filme de cobre

Embora o substrato tenha sido de Al_2O_3 a análise por EDX detectou apenas a presença do alumínio e não a de oxigênio. Este sistema para análises químicas pode detectar a presença de elementos com peso atômico a partir de 12 (Mg). O oxigênio com peso atômico 8 está incluído entre os elementos não detectáveis. Este fato, inviabiliza uma análise química quantitativa do material.

As análises dos difratogramas de raios X dos filmes de cobre revelaram a presença de α -alumina do substrato e de cobre metálico, conforme espectro mostrado na Fig.5.2.

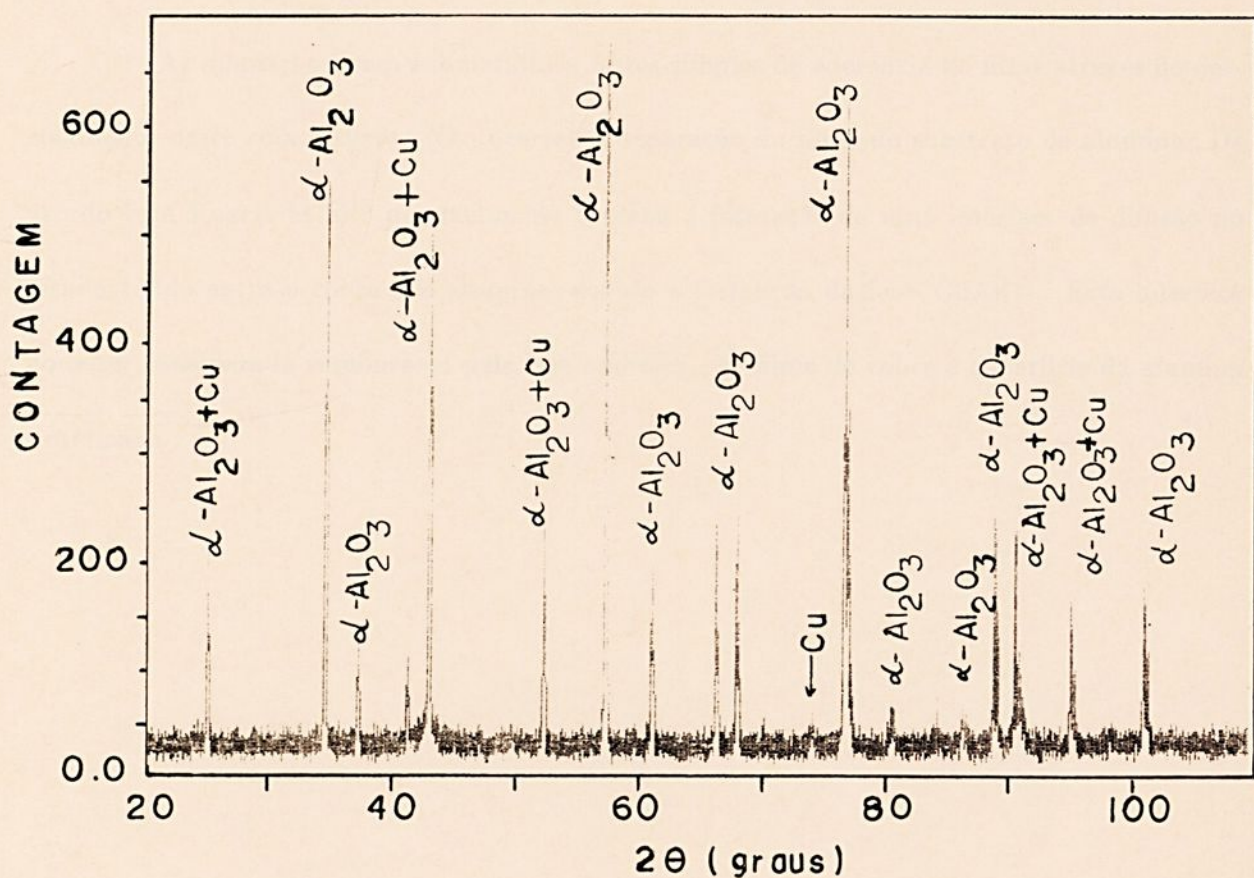


Figura 5.2. Difratograma de raios X da amostra de alumina com filme de cobre



As observações realizadas com o microscópio eletrônico permitiram avaliar a topografia da superfície. O filme apresenta região de deposição homogênea, separadas por muitos sulcos, cuja origem não foi possível se determinar. A Fig.5.3 e a Fig.5.4 mostram as características topográficas da região homogênea do filme de cobre referente à amostra 4, em duas ampliações diferentes, 900X e 3.000X, respectivamente. Observa-se que existem partículas de $15 \mu\text{m}$, mas a maioria tem dimensões menores do que $1 \mu\text{m}$, em uma distribuição bastante homogênea. Existem evidências de coalescimento das partículas menores. Não é possível avaliar a cristalinidade do filme nestas micrografias.

As amostras foram submetidas a testes simples de aderência do filme através do descolamento deste com estilete. Não ocorreu a separação do filme do substrato de alumina. De acordo com Rogers et al¹⁸ possivelmente ocorreu a formação de uma interface de difusão no estado sólido entre o cobre e a alumina, devido à formação da fase CuAlO_2 . Esta interface pode ser considerada responsável pela boa aderência do filme de cobre à superfície da alumina sinterizada.



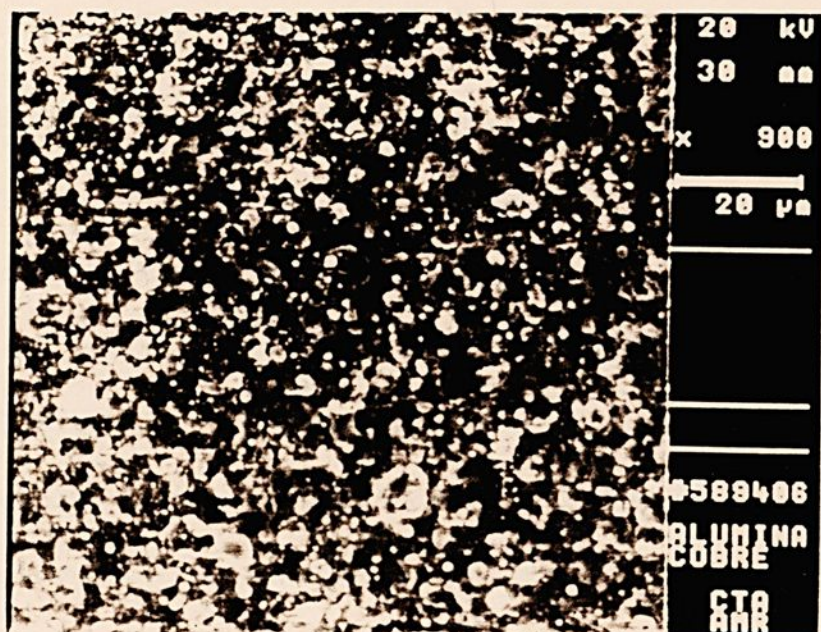


Figura 5.3. Fotomicrografia obtida em MEV da superfície do filme de cobre depositado em alumina, ampliação de 900X (amostra 4)

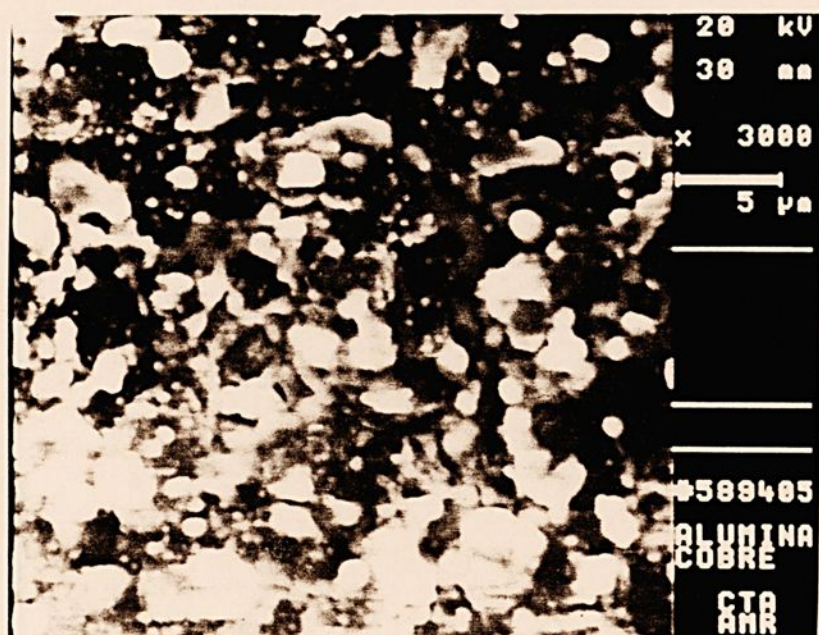


Figura 5.4. Detalhe de uma região mostrada na Fig.5.3, ampliação de 3.000X (amostra 4)

5.3.2 Deposição de Filmes Metálicos de Titânio em Cerâmica de Alumina

A primeira verificação da deposição do titânio sobre cerâmica foi a inspeção visual, que pela cor característica confirmou-se que era deposição de titânio.

Da mesma maneira que foi feito para o filme de cobre, estimou-se a espessura do filme de titânio pelo cálculo da quantidade de material retirado do catodo pela erosão. Neste caso, obteve-se uma espessura de $t \sim 10 \mu\text{m}$. As medidas feitas com o micrômetro deram uma espessura da ordem de $t \sim 3 \mu\text{m}$ no centro da amostra. A diferença nos valores obtidos da espessura esta relacionada ao mesmos fatores comentados para o filme de cobre.

As análises realizadas por EDX (Fig.5.5), revelaram a presença de titânio na superfície da amostra, confirmando a inspeção visual e o ataque seletivo com ácidos.

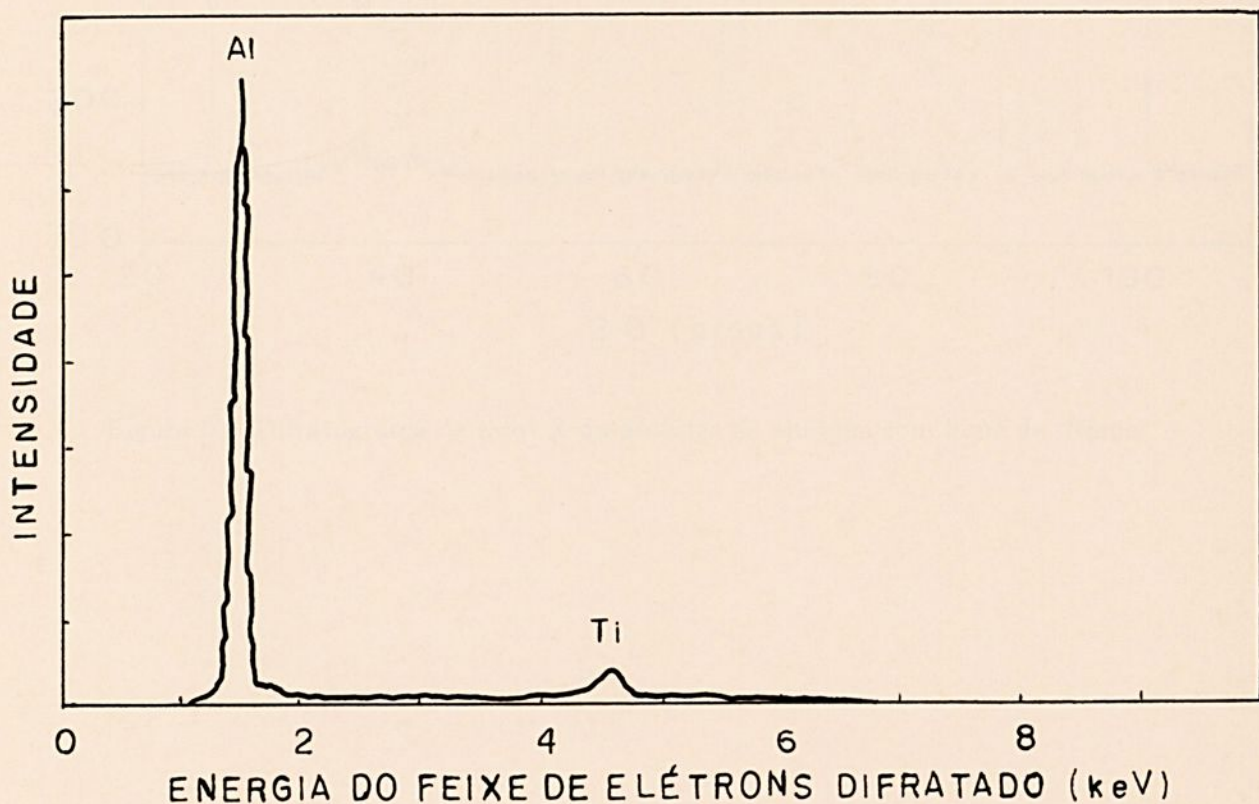


Figura 5.5. Diagrama obtido por EDX da amostra de alumina com filme de titânio

Os resultados de difração de raios X mostraram a presença da fase α da alumina e de titânio, confirmando o filme metálico depositado como sendo deste metal, conforme mostra o espectro da Fig.5.6

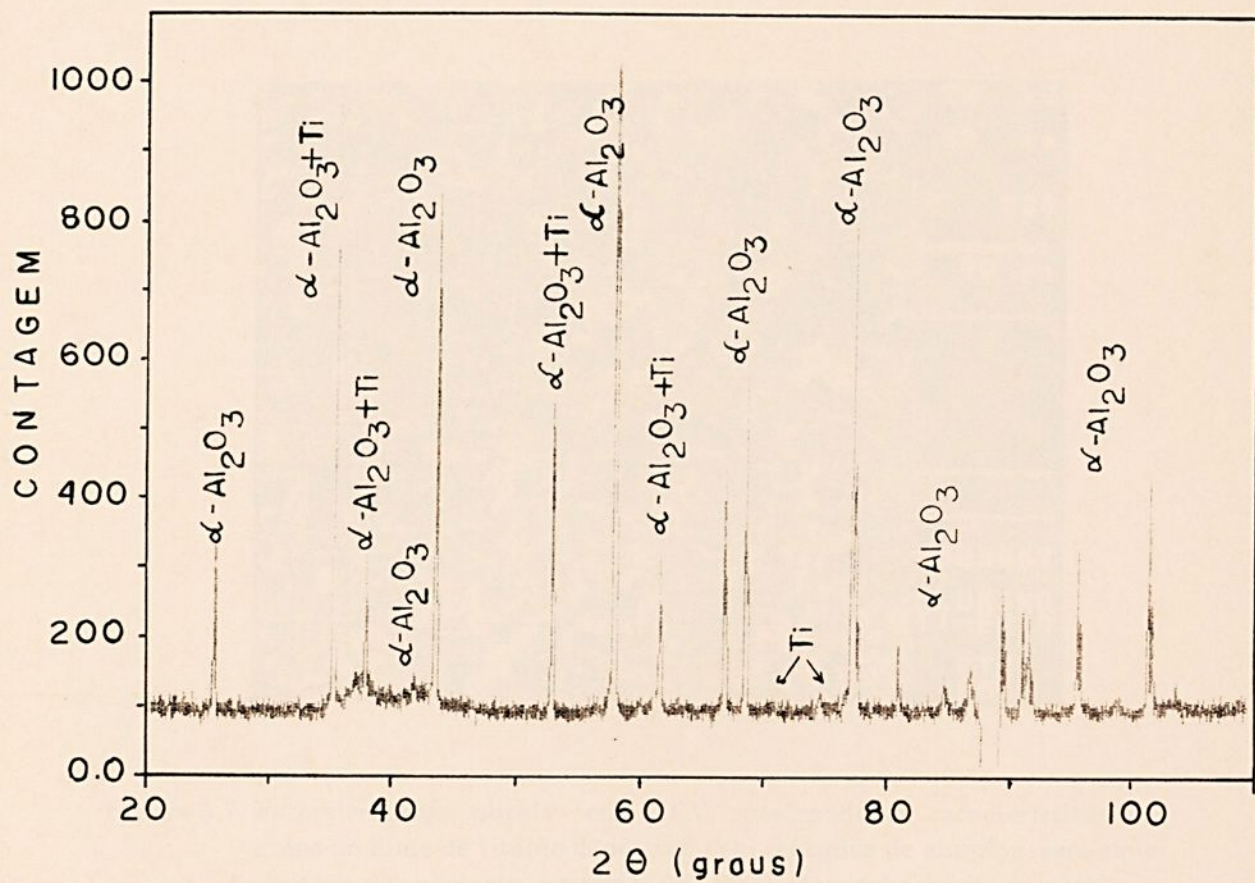


Figura 5.6. Difratoograma de raios X da amostra de alumina com filme de titânio



As observações feitas com microscópio eletrônico mostraram que ambas as amostras apresentaram deposição bastante homogênea do ponto de vista topográfico. A Fig.5.7, a Fig.5.8 e a Fig.5.9 mostram as fotografias da superfície do filme obtidas com o MEV, para a amostra número 5 (sem aquecimento durante a deposição).



Figura 5.7. Fotomicrografia obtida com MEV, mostrando as características dos grãos no filme de titânio depositado em cerâmica de alumina, sem aquecimento do substrato, ampliação de 900X (tamanho médio de partículas $\sim 5 \mu m$)(amostra 5)

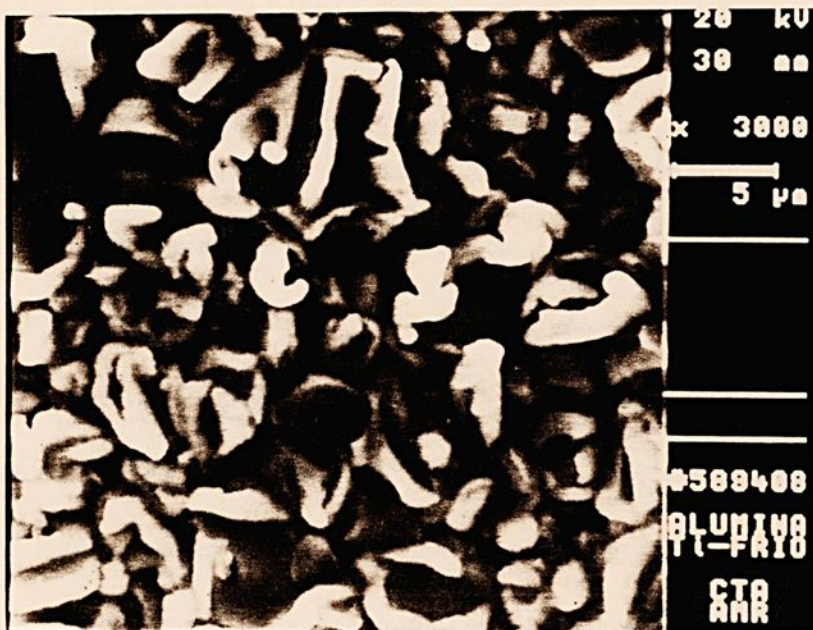


Figura 5.8. Detalhe de uma região da Fig.5.8, mostrando a forma das partículas do filme de titânio (em flocos) com ampliação de 3.000X,(amostra 5)

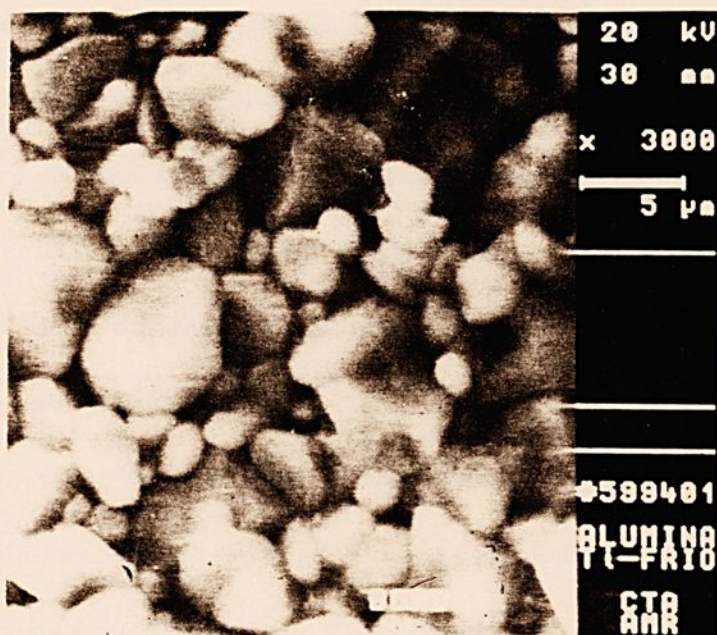


Figura 5.9. Características dos grãos na borda do filme de titânio depositado em alumina, sem aquecimento do substrato, e com ampliação de 3.000X, (amostra 5)

A Fig.5.10 e a Fig.5.11 mostram a superfície do filme para a amostra número 6 (com aquecimento durante a deposição).

Observa-se que as amostras submetidas à deposição sem aquecimento do substrato cerâmico apresentam partículas bastante regulares em tamanho, porém irregulares na forma (semelhantes a flocos) na região central (Fig.5.7 e Fig.5.8). Nas proximidades da borda do filme depositado, observam-se grãos com tamanhos irregulares e com formas bem definidas (característica de material cristalino) (Fig.5.9). A amostra que foi aquecida durante a deposição (amostra 6) apresentou características homogêneas em todas as regiões da superfície do filme de titânio, com uma distribuição de tamanhos de partículas (ou grãos) estreita e com formas bem definidas (Fig.5.10 e Fig.5.11)

Existe uma vasta literatura dedicada à brazagem de cerâmicas de alumina com metal, usando titânio metálico reduzido a partir de TiH_4 , para formar as interfaces com o metal e a cerâmica.^{12, 13} Na interface aço-titânio ocorre a formação de uma solução sólida substitucional, formado pela difusão de titânio, com alta resistência mecânica.¹³ Na interface alumina-titânio ocorre a formação de dois tipos de adesão: a) mecânica, devido à penetração do titânio nos poros e nas irregularidades superficiais da alumina e b) química, devido a formação de vários compostos de Al_2O_3 com titânio.¹³

No entanto, os processos de brazagem são realizados em temperaturas de 800 a 1000° C (para promover a difusão no estado sólido, do titânio na alumina e no aço). Nesta faixa de temperatura ocorre também a recristalização do titânio. Desta forma, para aplicações em brazagem do tipo cerâmica-metal não é necessário realizar a deposição do filme com substrato aquecido, uma vez que os processos que conduzirão à formação da interface ocorrerão durante a etapa de brazagem.



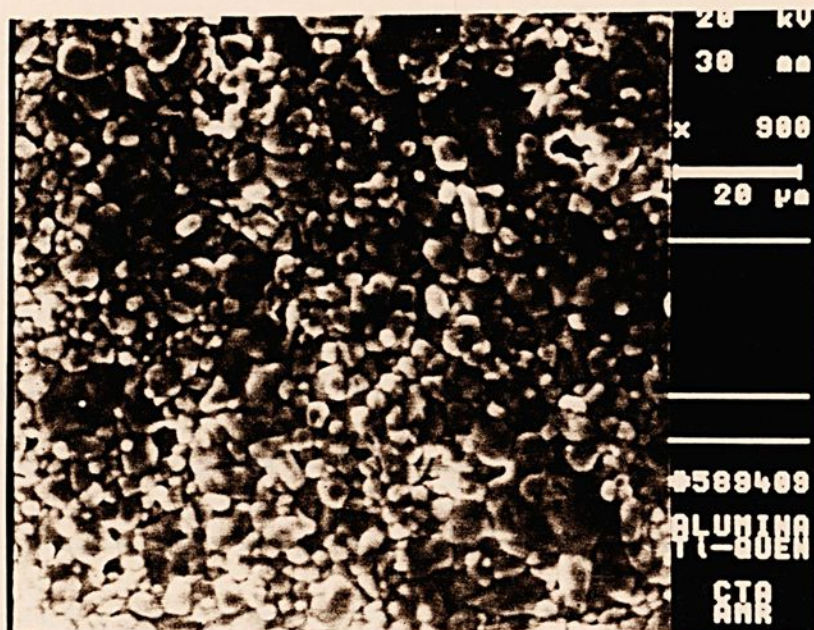


Figura 5.10. Fotomicrografia mostrando as características (tamanho e forma) dos grãos no filme de titânio depositado em cerâmica de alumina, com aquecimento do substrato (tamanho médio das partículas $\sim 5 \mu\text{m}$), e com ampliação de 900X (amostra 6)

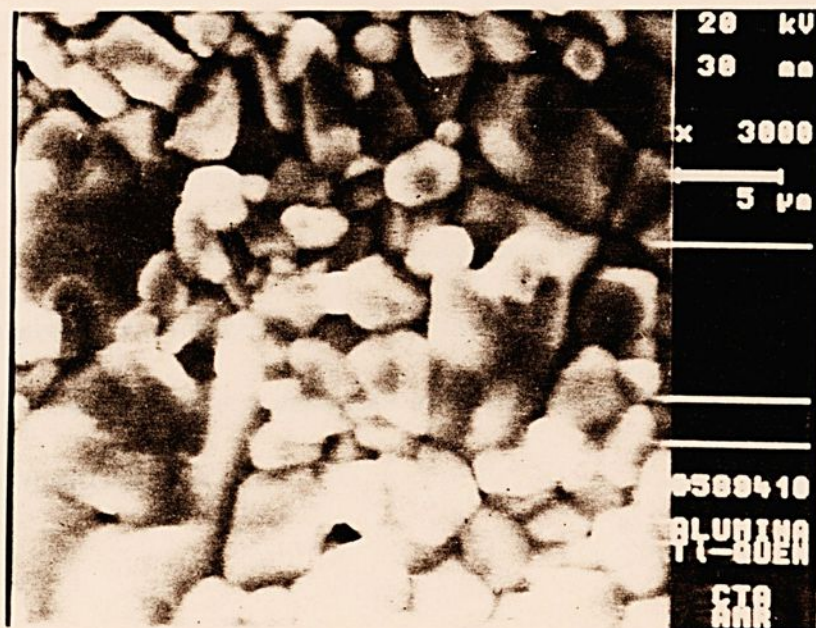


Figura 5.11. Detalhe da região apresentada na Fig.5.10, mostrando a forma dos grãos do filme de titânio da amostra 6 com ampliação de 3.000X

5.4 Conclusão

As características dos filmes de cobre depositados em alumina mostraram-se, em princípio, adequadas para a metalização deste tipo de substrato cerâmico para utilização em microeletrônica. Os depósitos apresentaram excelente homogeneidade microestrutural de cobre metálico policristalino. No entanto, é necessário um tratamento térmico a vácuo em cerca de 500° C, para garantir a formação da interface química, CuAlO_2 , e aumentar a aderência do filme de cobre na alumina. Neste caso, seria aconselhável aquecer o substrato de alumina nesta temperatura, durante a deposição para evitar a necessidade do tratamento térmico posterior para a formação da interface.

Apesar da diferença microestrutural entre as amostras tratadas sem e com aquecimento (a região central e as bordas da amostra), o filme metálico de titânio pode ser considerado adequado para metalização de aluminas para utilização em brazagem cerâmica-metal. Neste caso não é necessário uma boa aderência do filme metálico ao substrato. O processo de brazagem é realizado em temperaturas entre 800 e 1000° C, resultando em uma alta taxa de difusão de titânio em Al_2O_3 promovendo a formação de solução sólida na interface entre o filme metálico e o substrato. Esta interface é a responsável pela alta aderência do filme de titânio à superfície da alumina. Portanto, a deposição de titânio em alumina pode ser realizada sem o aquecimento do substrato.



CAPÍTULO 6

DEPOSIÇÃO REATIVA DE FILMES DE TiN

6.1 Introdução

A deposição de filmes de nitreto de titânio (TiN) em superfícies metálicas tem interesse comercial por vários motivos: a) utilização como superfícies decorativas, devido a sua cor dourada; b) possuem alta resistência à corrosão devido a sua inércia química, e c) aplicação em superfícies de aços-ferramenta, para aumentar sua dureza superficial e diminuir o coeficiente de atrito.^{19,20,21}

Os filmes de nitretos, carbetos e óxidos formados pela maioria dos metais refratários como (Zr, Mo, Nb e Ta) apresentam alta dureza e são empregados principalmente como revestimento de superfícies de ferramentas de corte e de matrizes para conformação de metais, polímeros e cerâmicas, com o objetivo de aumentar a durabilidade destas peças.^{20,21} Particularmente, o nitreto de titânio tem sido empregado com estas finalidades e tem demonstrado ser muito efetivo no aumento da vida útil destas ferramentas.²¹

6.1.1 Deposição Reativa

Deposição reativa significa a preparação de filmes (finos ou espessos) a partir de íons de um metal (ou liga) na presença de um gás. Filmes de óxidos, nitretos e carbetos têm sido

produzidos com sucesso, usando os princípios de deposição reativa.¹⁹

Existem várias técnicas de preparação de filmes por deposição reativa, sendo que os processos CVD (Chemical Vapor Deposition) e PVD (Physical Vapor Deposition) são os mais desenvolvidos e utilizados comercialmente. O processo PVD é o mais utilizado industrialmente devido, principalmente, à temperatura de tratamento ser mais baixa do que no processo CVD, isto é, da ordem de 230 a 430° C. Esta faixa de temperatura é menor do que aquelas usadas para tratamento de revenimento (tratamento térmico para alívio de tensões na microestrutura dos substratos) da grande maioria dos aços e ligas. Desta forma, o revestimento de TiN pode ser aplicado à ferramenta tratada e acabada, sem a perda da tenacidade do interior da peça e sem que ocorram distorções dimensionais.^{21,22}

A técnica de deposição reativa de nitretos e carbetos de metais usando descarga em arco no vácuo como fonte de plasma tem sido muito investigada.²¹ Em um arco no vácuo, a descarga é, basicamente, sustentada pela emissão dos íons provenientes do catodo, gerando um plasma composto essencialmente pelos íons constituintes do catodo. O plasma é altamente ionizado, com múltiplas cargas de íons e com alta energia cinética. Estas características são fundamentais para a produção de filmes finos com alta taxa de deposição.²¹ Os efeitos do campo magnético e o aumento da energia dos elétrons na síntese de TiN foram estudadas por Aksenow et al, (referência citada por Johnson).¹⁰ O aumento da energia dos elétrons incrementa o número de colisão elétron-átomo do gás, conseqüentemente, aumentando o grau de ionização do nitrogênio. Desta forma, ocorre um aumento no coeficiente de reação, que está diretamente relacionado com o aumento da concentração de nitrogênio do filme depositado. Estes autores observaram, também, que a microdureza do filme depositado aumentava com o aumento da intensidade do campo magnético. Boxman et al (referência citada por Johnson)¹⁰ obtiveram uma alta taxa de deposição de TiN, usando pulsos de arcos de alta corrente e curta duração, produzindo



filmes espessos em áreas relativamente pequenas. Andrev et al (referência citada por Johnson)¹⁰ fizeram a síntese de TiN e estudaram o efeito da pressão do nitrogênio na microestrutura do filme. Foram obtidos filmes mais densos com pressão de nitrogênio de aproximadamente $1,3 \times 10^{-2}$ Pa. A relação entre a microestrutura do filme depositado e as propriedades intrínsecas da emissão proveniente de uma fonte de arco foi investigada por Lekow e Mularie (referência citada por Johnson),¹⁰ que depositaram filmes de TiN variando a tensão de polarização e a temperatura do substrato metálico usado. Demonstraram que, enquanto para outras técnicas, como "ion plating", a tensão de polarização do substrato é da ordem de -500 V (que é necessária para evitar que a deposição ocorra em forma de estrutura colunar), na deposição de arco catódico poderiam ser obtidos filmes amorfos densos usando uma tensão de polarização do substrato tão baixas quanto -50 V. O aquecimento do substrato é importante para aumentar a adesão do filme, através de processos de difusão e reação no estado sólido-gás. As ferramentas de aço-ferramenta do tipo HSS podem tolerar temperaturas de até $\sim 450^\circ$ C durante o depósito sem que se verifiquem efeitos desfavoráveis. No entanto, existem muitas aplicações para materiais recobertos com filmes de TiN, nas quais a temperatura do substrato está limitada dentro da faixa de temperatura de 100 a 200° C.

6.1.2 Resistência ao Desgaste

O desempenho de ferramentas de corte e de matrizes para a conformação de materias pode ser significativamente melhorada, quando são depositadas filmes de TiN em suas superfícies de trabalho. Estes filmes apresentam altíssima dureza e a sua resistência ao desgaste é aumentada devido à diminuição do coeficiente de atrito.^{22,23}



Na Tab.6.1 são mostrados alguns valores de dureza de materiais e filmes depositados por outras técnicas, atualmente em uso industrial. Como pode ser observado o TiN é um material bastante duro, apresentando uma dureza que corresponde à metade do valor do diamante.

Tabela 6.1. Dureza superficial de alguns aços, ligas metálicas e cerâmicas²²

MATERIAL	DUREZA VICKERS (MPa)
Buchas de bronze fosforoso	138
Aço com superfície cementada	700
Aço carbono temperado	800
Aço rápido temperado	860
Aço rápido nitretado	960
Carbeto de tungstênio	2800
Nitreto de titânio	3000
Carbeto de titânio	3200 (Estimado)
Óxido de alumínio	3100 (Estimado)
Carboneto de silício	3300 (Estimado)
Diamante	6000 (Estimado)

Do ponto de vista prático, o aumento médio na vida útil de uma ferramenta com filme de TiN é de 2 a 3 vezes.²² A Fig.6.1¹⁰ mostra curvas comparativas para a vida útil de duas brocas para furação de materiais, sendo que uma delas é recoberta com um filme de TiN. Observa-se que a ferramenta com filme de nitreto de titânio apresenta uma capacidade de efetuar um número bem maior de furos para cada velocidade de remoção do metal durante o processo de furação.

Neste trabalho pretende-se demonstrar a possibilidade de utilização da centrífuga de plasma, montada no LAP, para se fazer deposições reativas de TiN por descarga elétrica em arco no vácuo e caracterizar estes filmes.



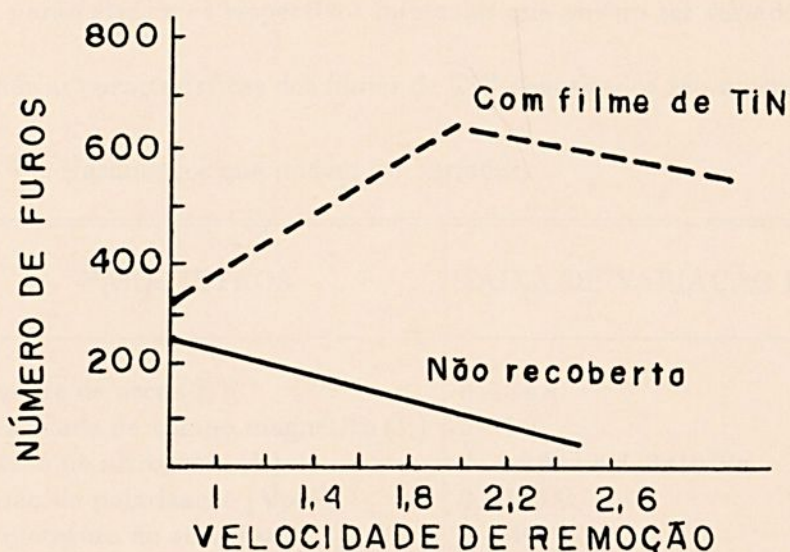


Figura 6.1. Variação da vida útil de ferramentas de furação em função da taxa de remoção do metal

6.2 Procedimento Experimental

6.2.1 Deposição Reativa de Filmes de TiN em Substratos Metálicos

Para a deposição reativa de filmes de TiN o sistema foi preparado usando um catodo de titânio metálico com grau de pureza de 99,7%. O anodo utilizado consistiu de uma tela metálica de tungstênio. Foram aplicados pulsos de corrente de até 1,6 kA, com duração de aproximadamente 15ms. O metal utilizado como substrato neste trabalho foi o aço inoxidável 304 comercial, colocado em uma distância de 300 mm em relação ao anodo. A limpeza da superfície do substrato, para a deposição de TiN, foi realizada com acetona em ultrasom, para retirada de partículas sólidas e materiais orgânicos aderentes.

Os parâmetros e os respectivos intervalos que podem ser variados neste experimento visando estudar as características dos filmes de TiN depositados são mostrados na Tab.6.2.

Tabela 6.2. Parâmetros que podem ser variados

PARÂMETROS	FAIXA DE VARIAÇÃO POSSÍVEL
Corrente de arco (I_a)	0 - 3 kA
Intensidade de campo magnético (B)	0 - 1 T
Pressão de nitrogênio (P)	$1,3 \times 10^{-3} - 1,3 \times 10^3$ Pa
Tensão de polarização (V_{pol})	0 - 100 V
Temperatura do substrato (T)	0 - 400°C
Distância substrato-anodo (d)	0 - 600 mm

Inicialmente foram realizados vários experimentos, variando as condições do substrato, com o objetivo de se obter uma melhor deposição do filme. As superfícies dos substratos após o tratamento foram inspecionadas visualmente (quanto a cor, dourada para o TiN) e por microscopia ótica de reflexão.

a) SUBSTRATO FLUTUANTE

O substrato estava isolado eletricamente do restante da máquina. Os parâmetros usados foram: $I_a = 1$ kA; $B = 0,05$ T; $P(N_2) = 10,7$ Pa; $T = 300^\circ$ C; 20 disparos

RESULTADO: Não houve deposição de TiN no substrato. Entretanto, verificou-se que houve deposição em vários outros lugares da câmara, principalmente na tela do anodo.

b) SUBSTRATO ATERRADO

O substrato foi ligado diretamente ao ponto de terra da máquina, que coincide com o potencial do anodo. Os parâmetros utilizados foram: $I_a = 1$ kA; $B = 0,05$ T; $P(N_2) = 1,3 \times 10^3$ Pa; $T = 410^\circ$ C; 30 disparos

RESULTADO: Obteve-se uma deposição razoável de TiN no substrato de aço.

c) SUBSTRATO POLARIZADO

Neste caso o substrato foi polarizado em relação ao terra (câmara de vácuo), para isto foi montado um circuito elétrico composto de uma resistência de 30Ω e de uma fonte de $100V$ (conforme mostrado na Fig.6.2).

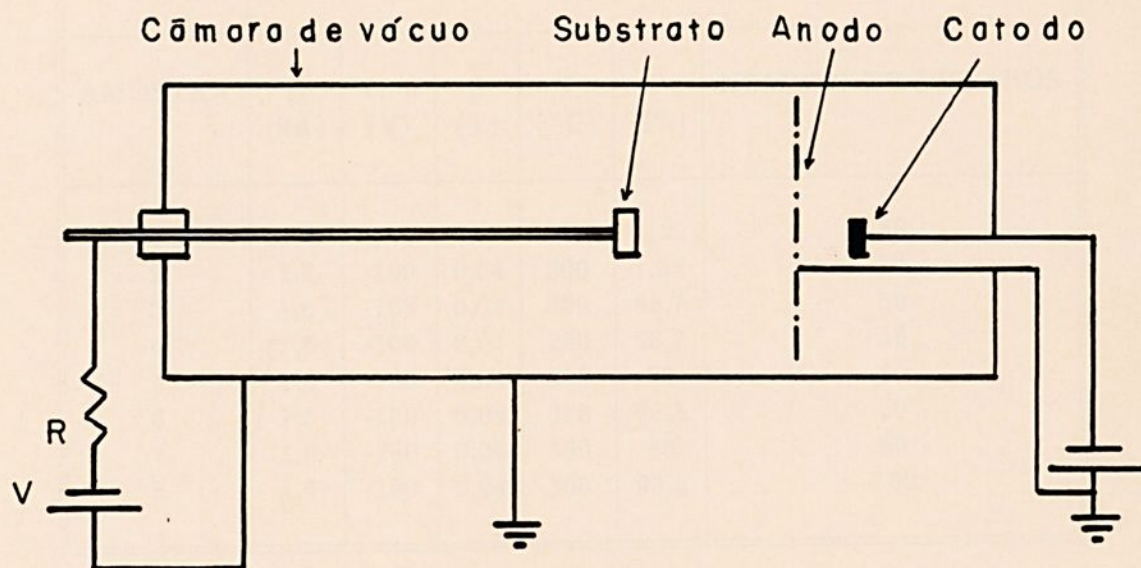


Figura 6.2. Esquema das ligações para a situação em que o substrato foi polarizado negativamente, $R = 30\Omega$ e $V = 50V$

Os parâmetros usados neste experimento foram: $I_a = 1kA$; $B = 0,05T$; $P(N_2) = 12Pa$; $T = 320^\circ C$; 30 disparos; $V_{pol} = -50V$

RESULTADO: Obteve-se uma deposição aparentemente semelhante ao caso anterior.

Considerando os resultados obtidos nestes testes e aqueles obtidos por outros autores, foi adotado como condição básica os seguintes parâmetros: $I_a = 1kA$; $V_{pol} = -100V$; $B = 0,04T$. Nestas condições estudou-se a influência da pressão de nitrogênio e da temperatura do substrato na deposição de TiN.

Na Tab.6.3 são mostrados os parâmetros usados nos experimentos de deposição reativa de TiN.

Tabela 6.3. Parâmetros usados nos experimentos de deposição reativa de TiN

AMOSTRA	PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO					NÚMERO DE DISPAROS
	I_a (kA)	V_{pol} (V)	B (T)	T (°C)	P (Pa)	
1	1,6	-100	0,04	300	12	50
2	1,6	-100	0,04	300	1,33	50
3	1,6	-100	0,04	300	66,7	50
4	1,6	-100	0,04	200	66,7	50
5	1,6	-100	0,04	380	80	50
6	1,6	-100	0,04	300	93,3	50
7	1,6	-100	0,04	300	80	50
8	1,6	-100	0,04	300	93,3	100

6.2.2 Caracterização Química e Física dos Filmes de TiN

a) CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A análise química qualitativa foi realizada usando a técnica de EDX de forma semelhante à aquela utilizada para caracterização de filmes metálicos depositados em alumina.(descrita no Cap.5).^{14,15,16}

b) CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE FASES CRISTALINAS PRESENTES

As técnicas utilizadas para a caracterização microestrutural dos filmes de TiN (MEV), identificação das fases presentes e grau de cristalinidade (difração de raios X), também foram descritas no Cap.5.^{14,17}



c) AVALIAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES

Foi utilizada a técnica de MEV para estimar as espessuras dos filmes de TiN.

d) MICRODUREZA SUPERFICIAL

O teste de dureza superficial permite uma avaliação qualitativa da resistência do material. Nesta técnica uma ponta de diamante é pressionada sobre a superfície do material, com uma carga conhecida, até provocar uma deformação permanente. As dimensões desta região deformada são medidas com o uso de um microscópio ótico de luz refletida. Existem várias técnicas de medida de dureza superficial de materiais diretamente relacionadas às características geométricas da ponta de diamante (penetrador). As técnicas mais usuais para a determinação de microdureza de filmes depositados são: i) Rockwell (penetradores em forma de cone de diamante para medida de dureza em materiais frágeis e na forma de esfera de aço para materiais dúteis; ii) Vickers (penetrador de diamante em forma de pirâmide tetraédrica), e iii) Knoop (penetrador em forma de pirâmide tetraédrica, produzindo impressões alongadas).¹⁴

A escolha do tipo de penetrador é função da dureza superficial do material e do tipo de informação que se deseja. Quando o objetivo é também avaliar a tenacidade à fratura, utiliza-se Vickers ou Knoop; para avaliações da resistência mecânica de filmes finos e de interfaces, a técnica mais indicada é a Knoop (devido à forma alongada da impressão).¹⁴

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de medidas de microdureza superficial Vickers e Knoop.¹⁴ No entanto, os resultados mais reprodutíveis foram aqueles obtidos pela técnica Vickers, utilizando uma carga de 50 g e aumento de 200 X ao microscópio ótico de reflexão.



A Fig.6.3 mostra, esquematicamente, o teste utilizado.

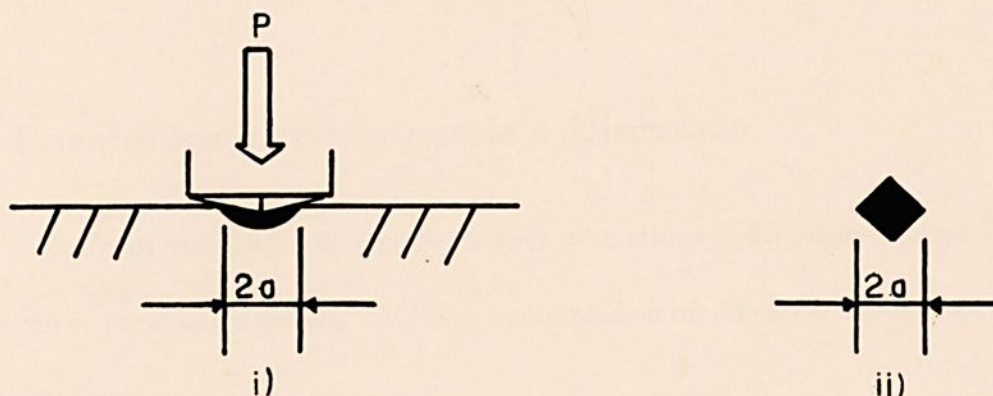


Figura 6.3. Técnica de determinação de microdureza a partir de uma impressão provocada por um penetrador Vickers na superfície de um material: i) seção transversal e ii) vista da marca da indentação na superfície da amostra.

Os dados obtidos a partir das impressões Vickers, são relacionadas aos valores de microdureza pela equação abaixo:

$$H_v = 2P \operatorname{sen}(\theta/2) / a^2 f$$

onde: H_v é a dureza Vickers (MPa), P a carga aplicada pelo penetrador Vickers (kgf), θ o ângulo de inclinação da pirâmide Vickers (igual a 136°), a o comprimento médio da diagonal da impressão (cm), e f o fator de aumento.

e) ADERÊNCIA DO FILME AO SUBSTRATO

Muitas pesquisas têm sido feitas com o objetivo de se determinar a aderência de filmes (a resistência da interface filme-substrato), no entanto, os valores não são absolutos e sim comparativos. Uma das técnicas mais usadas atualmente consiste no uso de penetradores de diamante (usados para determinação de microdureza). Estes penetradores são inseridos na interface filme-substrato e é aplicado uma carga até que inicie uma trinca. Através da medida do

tamanho de trinca e da carga aplicada é possível determinar a resistência mecânica da interface.

O teste mais usado é a microdureza Knoop.²⁰

6.3 Resultados Experimentais e Discussão

Todos os substratos de aço inoxidável submetidos à deposição reativa de TiN, de acordo com os parâmetros listados na Tab.4, apresentaram modificações superficiais detectáveis a inspeção visual.

As amostras 1 e 2, cuja deposição reativa foi feita em pressões de $P = 12\text{Pa}$ e $P = 1,3\text{Pa}$, respectivamente, apresentaram um filme superficial com coloração azulada. Esta cor é característica do composto $\text{Ti}_x\text{O}_{2-x}$, onde $x \leq 1$, tendendo para o valor 1 à medida que aumenta a quantidade de O_2 no ambiente de reação. A amostra 2 apresentou uma auréola levemente dourada, sugerindo a presença de TiN, devido à diminuição da quantidade de O_2 presente na câmara ocasionado pelo aumento da pressão de N_2 .

Todas as outras amostras (de 3 a 8) apresentaram superfícies de coloração dourada com intensidades variadas, sendo a amostra 8 a mais intensa.

As observações superficiais feitas em microscópio ótico de reflexão, não permitiram detectar variação nas características microestruturais das superfícies dos filmes depositados em relação à microestrutura superficial do substrato de aço inoxidável inicial. Em todas as amostras foram observadas os contornos de grãos característicos do material do substrato, exceto na amostra 7. Este substrato recebeu um tratamento diferenciado dos demais, pois durante o processo de limpeza superficial foi submetido a um banho em ácido nítrico e após em ácido sulfúrico. Estes ácidos provocaram corrosão localizada nos contornos e interior dos grãos, gerando uma superfície extremamente irregular, em dimensões microscópicas e submicroscópicas.



Aparentemente, todos os filmes depositados copiaram as irregularidades microestruturais das superfícies dos substratos.

6.3.1 Características Químicas

As medidas de EDX foram realizadas em áreas de cerca de $3 \mu\text{m}^2$ e revelaram a presença dos elementos presentes na composição do aço inoxidável 304 (Fe, Ni e Cr) e a presença de titânio. Como comentado anteriormente, esta técnica permite a detecção de elementos químicos (com peso atômico maior do que o do magnésio) e não de compostos químicos. No entanto, o relacionamento destes resultados com a coloração superficial características das amostras (de 3 a 8), reforça a evidência de que os filmes presentes devem ser de TiN. A Fig.6.4 mostra o espectro de EDX característico obtido para estes materiais.



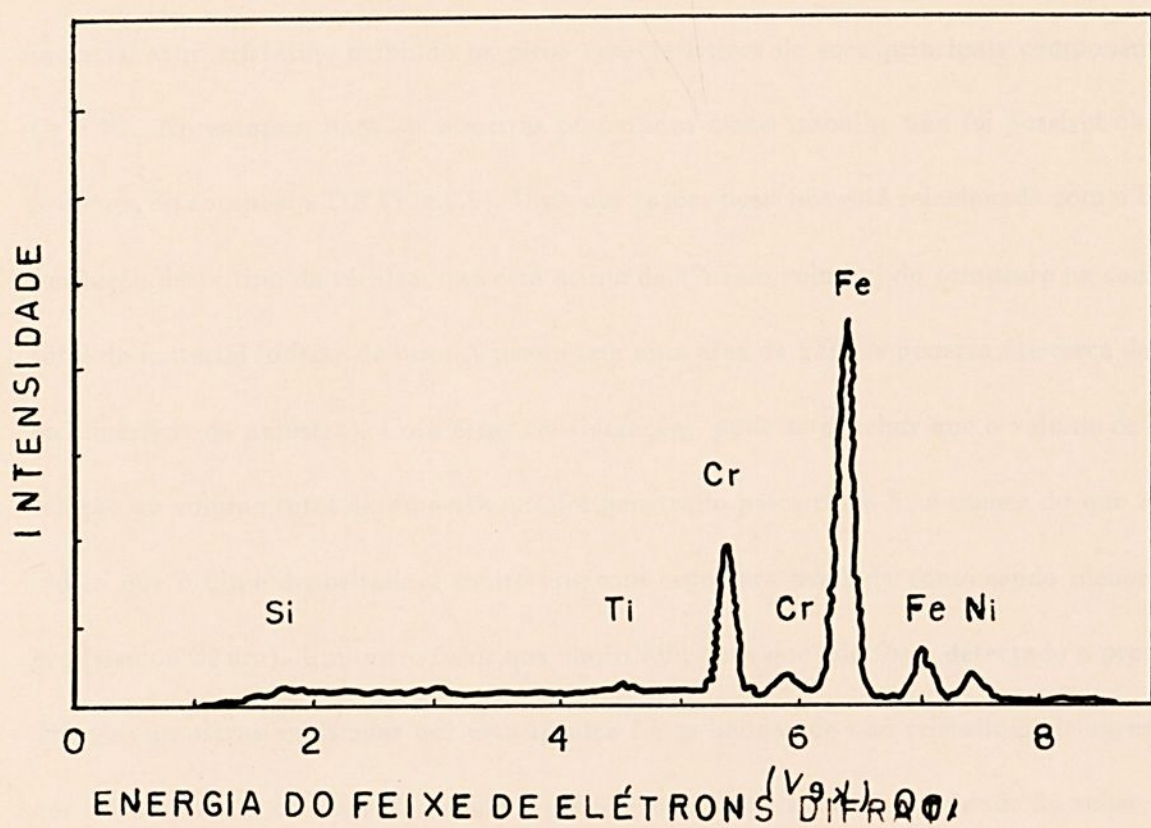


Figura 6.4. Espectro de EDX obtido para a amostra 8

O aço inoxidável 304 apresentou um difratograma de raios X característico de um material semi-cristalino exibindo os picos característicos de seus principais componentes: Fe, Cr e Ni. No entanto, para as amostras preparadas neste trabalho não foi possível observar a presença do composto TiN (Fig.6.5). Uma das razões possíveis está relacionada com o limite de resolução deste tipo de técnica, que está acima de 3% (em volume) do composto na composição total do material (o feixe de raios X usado tem uma área de 1 cm^2 e penetra até cerca de $1 \mu\text{m}$ na superfície da amostra). Com estas considerações, pode se concluir que o volume de TiN em relação ao volume total da amostra que foi penetrado pelos raios X, é menor do que 3%. Isto indica que o filme depositado é muito fino, com espessura avaliada como sendo menor do que $0,03 \mu\text{m}$ ou 30 nm). Um outro fator que contribuiu para que não fosse detectado a presença de TiN nas amostras analisadas por esta técnica foi as bandas de não cristalinidade apresentadas nos difratogramas de raios X, devido à grande interferência da cristalinidade do substrato. Os substratos usados para os depósitos de TiN foram aço inoxidável laminado, que apresentou uma perda razoável de cristalinidade e picos de difração largos e irregulares.



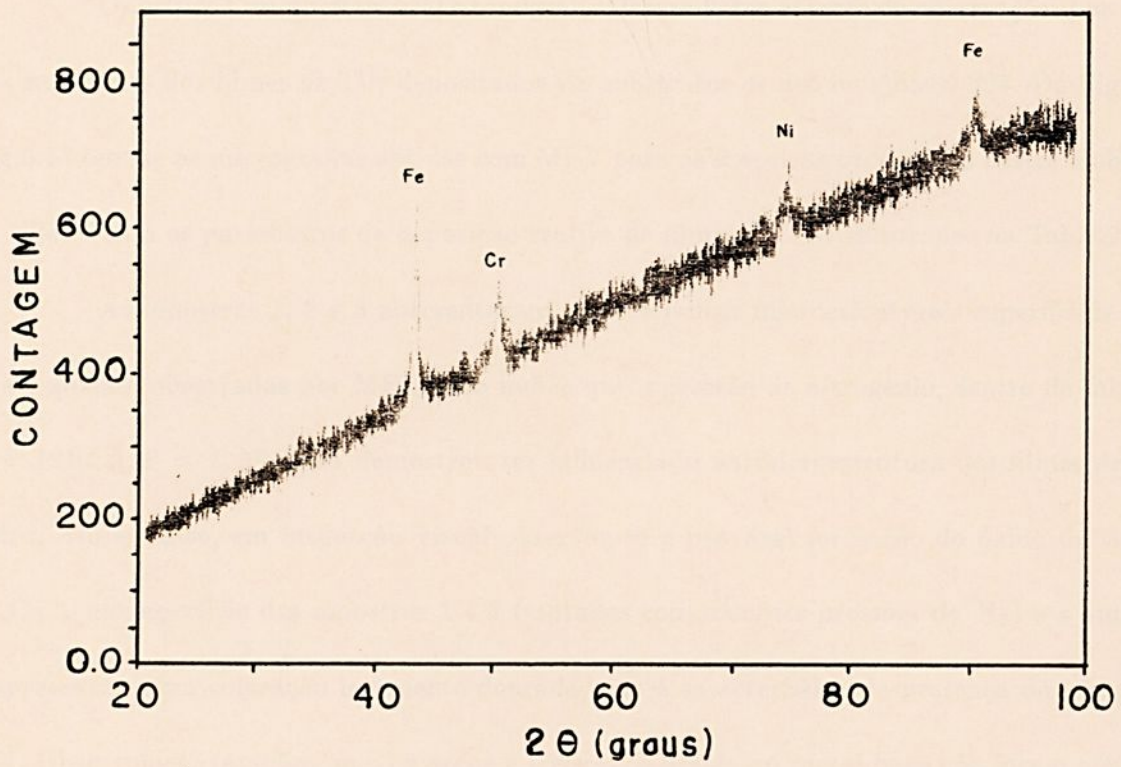


Figura 6.5. Difratoograma de raios X do aço inoxidável 304 usado como substrato para a deposição de TiN

6.3.2 Características Microestruturais e Topográficas

Os estudos microestrutural e topográfico foram feitos através de observações por MEV das superfícies dos filmes de TiN depositados em substratos de aço inoxidável 304. Da Fig.6.6 a Fig.6.13 tem-se as micrografias obtidas com MEV para as amostras produzidas nestes trabalhos de acordo com os parâmetros de deposição reativa de filmes de TiN mostrados na Tab.6.2

As amostras 1, 2 e 3 apresentaram características microestruturais superficiais idênticas, quando observadas por MEV. Isto indica que a pressão de nitrogênio, dentro da faixa de $P = 12\text{Pa}$ a $P = 1,3\text{Pa}$ não demonstrou ter influenciado na microestrutura dos filmes depositados. No entanto, em inspeção visual observou-se a provável formação do óxido de titânio $\text{Ti}_x\text{O}_{2-x}$ na superfície das amostras 1 e 2 (tratadas com menores pressões de N_2) e a amostra 3 apresentou uma coloração levemente dourada, que é característica da presença do composto TiN. Observou-se, também, que os grãos e contornos destes no metal-base não foram afetados pelo depósito, indicando que a deposição de TiN ocorreu apenas na superfície dos grãos e não nos seus contornos. As superfícies dos grãos apresentam vários poros. (Fig.6.6)

Na superfície da amostra 4 (Fig.6.7) observou-se grãos com pouca porosidade superficial, porém, com contornos de grãos muito acentuados. Isto indica que pode ter ocorrido um aumento na espessura do depósito na superfície dos grãos.

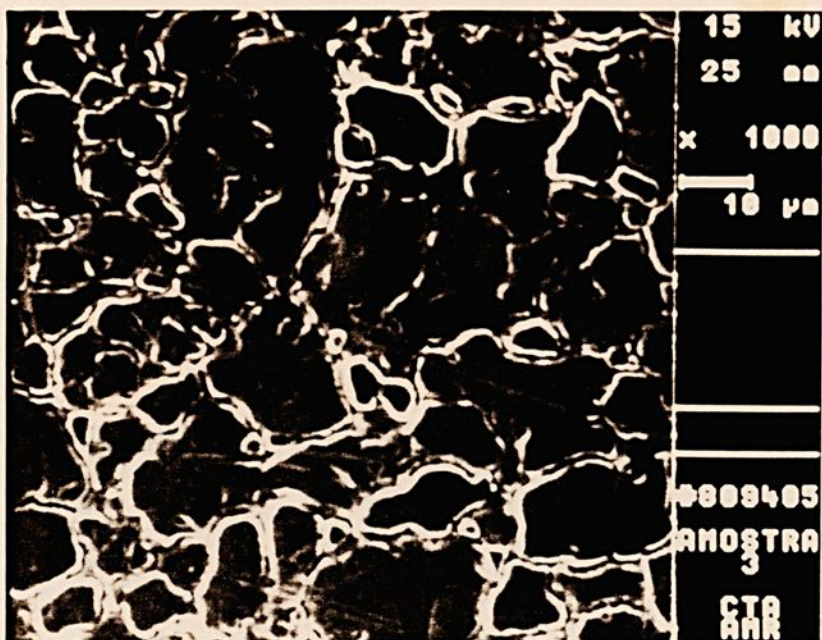


Figura 6.6. Micrografia obtida em MEV para o filme de TiN depositado em aço inoxidável 304, ampliação de 1.000X (amostra 3)

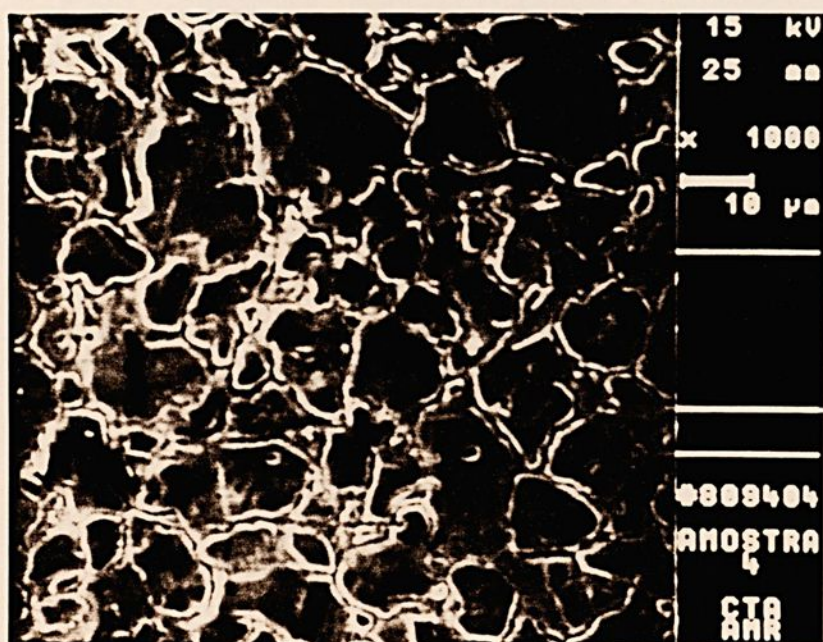


Figura 6.7. Características da superfície do filme de TiN depositado em aço inoxidável 304, ampliação de 1.000X (amostra 4)

A amostra 5 (Fig.6.8) apresentou grãos com muitas irregularidades superficiais e contornos de grãos semelhantes a da amostra anterior. Em inspecção visual, observou-se um aumento na intensidade da coloração dourada.

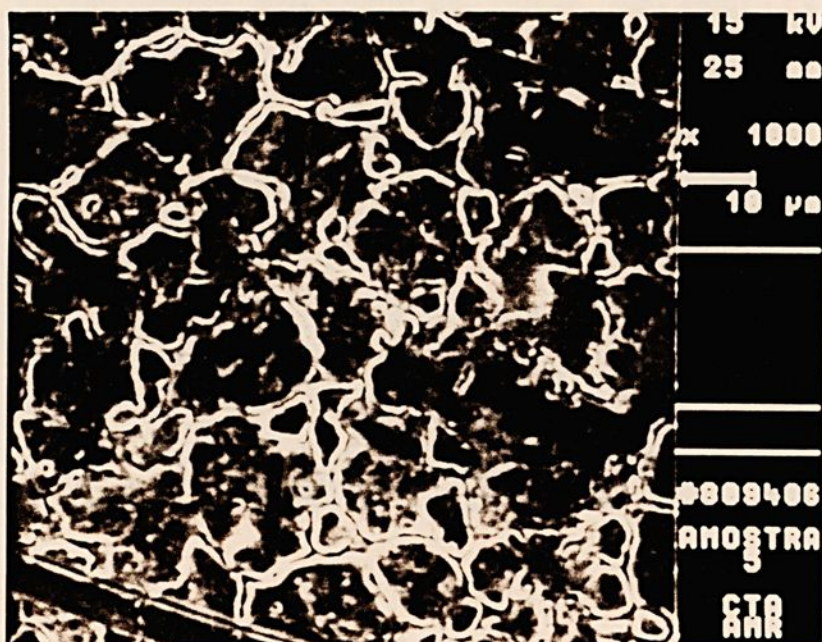


Figura 6.8. Características microestruturais do filme de TiN depositado na superfície do aço inoxidável 304, ampliação de 1.000X (amostra 5)

As características superficiais da amostra 6 (Fig.6.9) foram semelhantes aquelas apresentadas pela amostra 4.

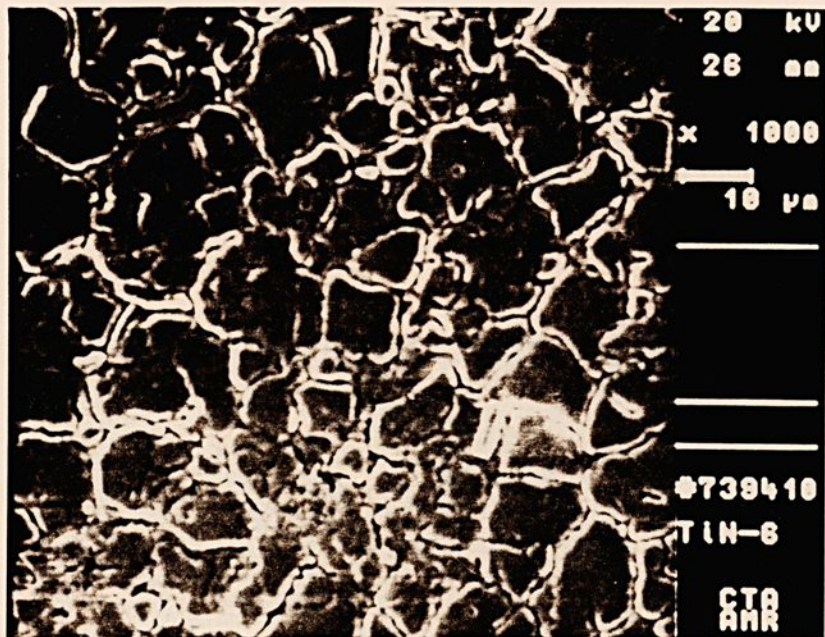


Figura 6.9. Fotomicrografia obtida por MEV do filme de TiN depositado na superfície de um substrato de aço inoxidável 304, ampliação de 1.000X (amostra 6)

A amostra 7 (Fig.6.10) apresentou características microestruturais completamente diferentes dos filmes anteriores. A superfície é completamente irregular, mostrando crescimentos fibrosos e organizados em pequenas regiões. Os contornos de grãos não são visíveis. Isto deve ser resultante do tratamento superficial a que foi submetido o substrato de aço inoxidável antes da deposição. Como foi observado anteriormente, o tratamento superficial prévio com ácidos provocou corrosões localizadas, gerando muitas irregularidades nas superfícies dos grãos.

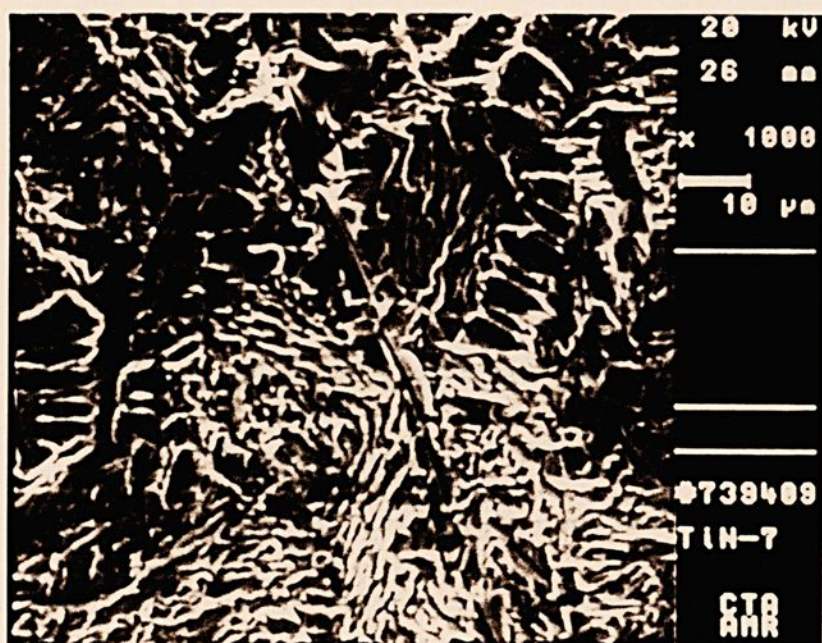


Figura 6.10. Características microestruturais da superfície do filme de TiN, ampliação de 1.000X (amostra 7)

A amostra 8 (Fig.6.11 e 6.12) apresenta bastante poros na superfície dos grãos e região onde se observa o desaparecimento dos contornos de grãos. Por outro lado, pela inspeção visual observou-se um grande aumento de intensidade da cor dourada na superfície desta amostra. Correlacionando estas evidências, o resultado conduz a um aumento na camada de filme de TiN depositado. Por comparação com superfície do aço inoxidável sem filme, a amostra 8 mostrou que a superfície do filme conserva as mesmas características do substrato. Isto é uma evidência de que o filme de TiN depositado é muito fino.

A Fig.6.13 mostra a microestrutura característica na região próxima à borda do depósito da amostra 8, indicando uma melhoria nas características microestruturais em relação à região central.

Todas as microestruturas analisadas, exceto para a amostra 7, apresentaram características de forma, tamanho e distribuição de grãos e poros idênticas às do substrato de aço inoxidável 304. Esta é mais uma evidência de que o filme possui uma espessura muito pequena, insuficiente inclusive para mascarar a microestrutura do substrato.

A análise das características microestruturais das amostras com filmes de TiN depositados em aço inoxidável 304 revelou que os parâmetros de depósito utilizados para preparar a amostra 8 foram os mais adequados. O número de disparos mostrou ser um parâmetro que exerceu influência no aumento da espessura do filme.

Não foi possível medir a espessura do filme depositado usando a técnica do MEV. A resolução deste equipamento é $\geq 0,01\mu\text{m}$ ($\geq 100\text{nm}$), o que conduz à evidência de que as espessuras dos filmes analisados são menores que 100 nm.





Figura 6.11. Características da microestrutura na superfície de um filme de TiN depositado em aço inoxidável 304, ampliação de 900X (amostra 8 - região central)

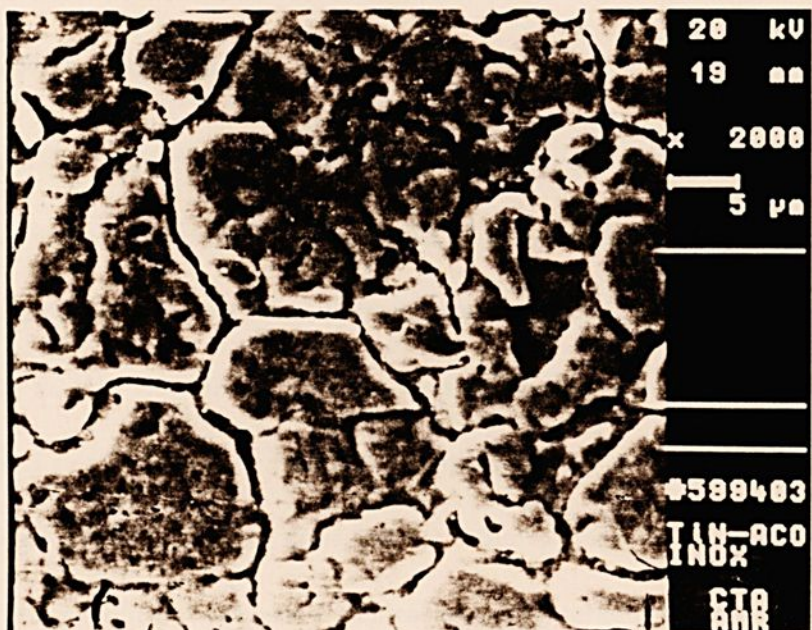


Figura 6.12. Vista em detalhe da microestrutura superficial da amostra 8 (região central) com ampliação de 2.000X

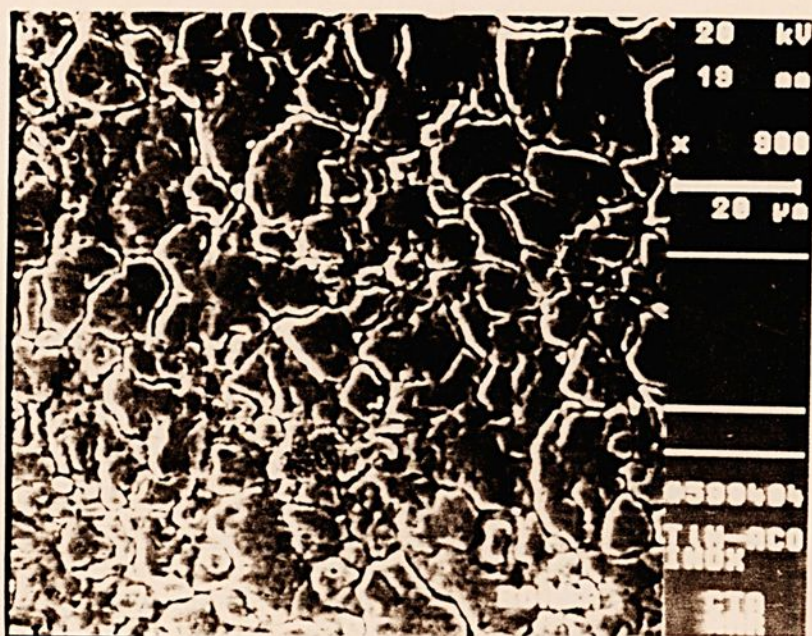


Figura 6.13. Características microestruturais na região da borda da amostra 8 com ampliação de 900X

6.3.3 Microdureza Superficial

Os resultados de microdureza superficial obtidos pela técnica Vickers (Tab.6.4) revelaram que ocorreu um aumento muito pequeno na dureza das superfícies das amostras 3 a 7. A amostra 8 apresentou um aumento na microdureza superficial, confirmando um aumento na espessura do filme de TiN depositado. As técnicas utilizadas para medidas de dureza superficial de filmes finos por micropenetração não permitem evitar a interferência do material do substrato nos valores obtidos. Quanto mais fino for o filme, maior deverá ser a interferência do substrato. Os resultados obtidos por estas técnicas são considerados representativos para filmes com espessuras maiores do que $1 \mu\text{m}$.

As evidências experimentais mostraram que os filmes produzidos neste trabalho apresentaram espessuras menores do que 100 nm. Desta forma, pode-se considerar que os valores de microdureza superficial obtidos têm uma grande contribuição na dureza do material do substrato.

Tabela 6.4. Resultados experimentais de microdureza superficial Vickers obtidos para substratos de aço inoxidável 304 com filmes de TiN depositados (média de 10 medidas)

MATERIAIS	MICRODUREZA VICKERS (MPa)
Substrato de aço 304	148 ± 6
Amostra 1	194 ± 4
Amostra 2	193 ± 3
Amostra 3	232 ± 4
Amostra 4	227 ± 5
Amostra 5	215 ± 9
Amostra 6	248 ± 6
Amostra 7	294 ± 5
Amostra 8	509 ± 5

6.3.4 Aderência do Filme

Não foi possível utilizar a técnica de micropenetração Knoop para medir a resistência das interfaces, uma vez que os filmes obtidos eram muito finos e não foi possível detectar interfaces.

6.4 Conclusão

Uma análise global dos resultados e evidências experimentais apresentados neste trabalho permitem concluir que ocorreu a deposição reativa de filmes de TiN em aço inoxidável 304 por descarga elétrica em arco no vácuo. No entanto, para aumentar a eficiência do depósito, a

qualidade e espessura dos filmes de TiN é necessário que seja realizado um estudo detalhado da influência de cada parâmetro utilizado neste trabalho.

Um parâmetro importante de acordo com os resultados deste trabalho, é o número de disparos. Um outro parâmetro é a polarização do substrato. De acordo com Johansen et al¹⁹ usando um substrato polarizado negativamente com 10 a 400 V é possível obter filmes de TiN com 2 a 12 μm de espessura e com estrutura completamente cristalina. Neste trabalho, a polarização máxima utilizada foi de -100 V , o que poderia resultar em filmes com espessura de cerca de 5 μm . No entanto, as outras condições de depósito usadas não contribuíram para se obter espessuras maiores de filmes de TiN.



CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO

Os objetivos propostos para este trabalho foram plenamente alcançados. A PCEN demonstrou ser um dispositivo relativamente eficaz para a deposição de filmes metálicos e reativos. Entretanto, para sua utilização comercial vários aspectos devem ser ainda explorados e posteriormente modificados.

As conclusões dos diversos experimentos realizados foram apresentadas no final de cada capítulo. A seguir é feito um resumo dos principais resultados.

A taxa de erosão para diversos materiais foi medida. Verificou-se que a taxa de erosão não é influenciada pela magnitude da corrente de arco e do campo magnético externo, pelo menos para os valores dos parâmetros utilizados. Verificou-se que, na geometria atual da PCEN, pelo menos 50% do material que é retirado do catodo é perdido tanto nas paredes do vaso como na tela metálica do anodo.

O tamanho do catodo tem influência na coluna de plasma. A seção transversal da coluna aumenta com o aumento do catodo. Devido ao reduzido tamanho do conjunto de bobinas magnéticas, existe um forte gradiente no campo magnético axial, desta forma, a coluna de plasma apresenta tamanhos radiais diferentes: aumentando seu diâmetro a medida que se afasta do anodo. Assim, dependendo da área a ser depositada deve-se escolher uma posição axial apropriada para o substrato.



A metalização da alumina com cobre metálico mostrou uma excelente homogeneidade química e microestrutural. No entanto, para aplicações em microeletrônica é necessário um tratamento térmico para garantir a formação da interface e, com isso, melhorar a aderência do filme.

A metalização de alumina com titânio metálico também mostrou excelentes características física e química, adequadas para a brazagem cerâmica-metal. Para melhorar este tipo de deposição a sugestão é fazer um estudo de brazagem e formação de interfaces nas aluminas metalizadas com titânio.

A deposição reativa de TiN em aço inoxidável 304 foi bem sucedida. No entanto, os filmes depositados foram muito finos, o que dificultou a caracterização química, física e mecânica. É necessário realizar um estudo detalhado da influência de cada parâmetro e escolher os que oferecem as melhores condições com o objetivo de aumentar a eficiência do depósito, a qualidade e espessura dos filmes de TiN. Como sugestão também poderiam ser utilizados como substrato: aço rápido e carbetos para deposição de TiN.

00272

Apêndice A

Trabalho apresentado no 2º Encontro Brasileiro de Física dos Plasmas

NEQUIZ, H.S.; DEL BOSCO, E.; DALLAQUA, R.S., Preliminary results of cathode erosion in a vacuum arc discharge. In: 2º ENCONTRO BRASILEIRO DE FÍSICA DOS PLASMAS, Serra Negra, SP, Proceedings, p. 5 - 8, 1993.



PRELIMINARY RESULTS OF CATHODE EROSION IN A VACUUM ARC DISCHARGE

H.S. Nequiz¹, E. Del Bosco, R.S. Dallaqua
Laboratório Associado de Plasma - LAP
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
C.P. 515, São José dos Campos, CEP 12201-970, SP, Brasil

Abstract

Preliminary results of cathode erosion in a vacuum arc discharge are presented. The apparatus is intended to be used for thin film deposition of metallic elements and for reactive deposition. Emphasis is given on the dependence of the erosion rate on the arc current and the external axial magnetic field. The transmission of the eroded material (Mg) through the anode mesh is also reported.

Introduction

Thin film deposition of metallic elements and also reactive deposition, using vacuum arc discharge as a plasma source, are techniques that have been investigated in several laboratories [1,2]. In a vacuum arc the discharge is basically sustained by the emission of material from the cathode which means that the plasma is composed by the cathode constituents. The plasma is highly ionized, with multiply charged ions and with high kinetic energy. These characteristics are explored to produce coating with good adhesion, high deposition rate, low thermal stresses and retention of alloy composition from the cathode to the deposited film[3].

Although the physical principles of the process are established, a lots of uncertainties remain to be investigated. Preliminary results of the erosion and deposition measurements in a vacuum arc discharge apparatus with new features (electrode geometry) are presented.

Experimental Device

The measurements were taken in the apparatus that has also been used for isotope enrichment studies [4]. Basically it consists of a cylindrical vacuum vessel with length of 1.0m and diameter of 0.22m. The electrodes are placed inside the vessel close to one of its ends. The cathode is an axial copper rod with a removable rounded tip, that can be easily changed in order to produce plasmas with different materials. The anode is a movable tungsten mesh with high transparency ($\geq 90\%$) and placed in front of the cathode.

The arc current is produced by the discharge of a capacitor bank between the electrodes. The current pulse reaches values as high as 3kA and has a float top of about 15ms [5]. The plasma produced between the electrodes expands through the anode reaching the substrate. An axial magnetic field of about 1T can be applied by external coils, in order to confine the charge particles and guide them to the substrate. A high power CO₂ laser focused on the cathode surface triggers the discharge.

¹FEG/UNESP, Guaratinguetá, SP - bolsa Capes



Results and Analysis

A typical arc current and voltage pulse obtained in the vacuum arc apparatus is shown in Figure 1. Initially the voltage between the electrodes, which is the voltage of the capacitor bank, is about 120V. At ~ 1.8 ms the CO₂ laser is fired, triggering the discharge. The arc current rapidly (~ 0.5 ms) reaches the maximum value of about 1.5kA, remains approximately constant for ~ 14 ms and then goes to zero in ~ 2 ms. During the flat top phase the arc voltage is low (30V), a characteristic feature of vacuum arc discharges.

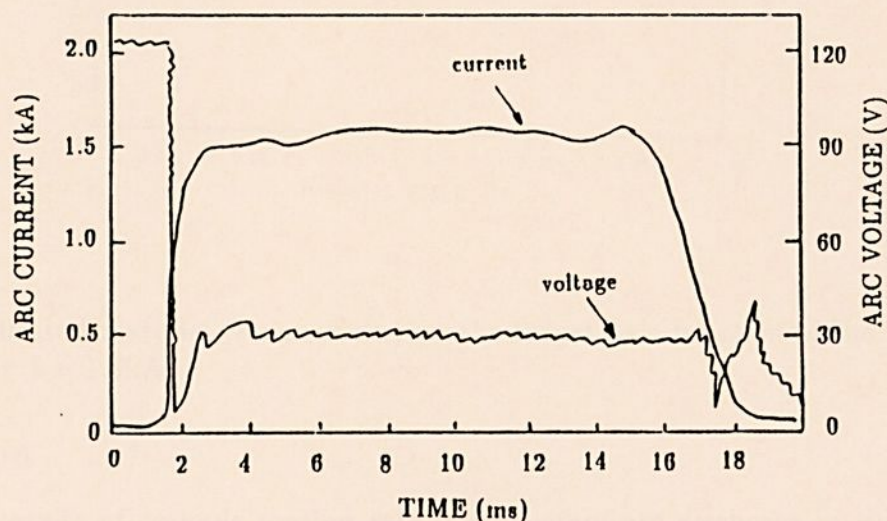


Figure 1: Typical arc current and voltage obtained in the vacuum arc discharge.

The measurements of the erosion rate were made for at least 50 shots taken at the same initial conditions. The cathode is carefully weighted, in an analytical balance, before and after the series of shots. The mass difference divided by the number of shots gives the erosion rate in g/shots. A more meaningful result in g/C is obtained taken in account the amount of Coulombs in each shot, which can be estimated from the arc current curve, as one shown in Figure 1.

For an arc current of 1.5kA and a magnetic field of 0.1T the erosion rate for several different materials were measured. The distance between the electrodes were kept constant at ~ 6 cm and the operation pressure was about 10^{-1} Pa. The results of the measurements are summarized in Table 1, which also shows the diameter and purity of the cathodes.

Table 1: Erosion rate for several materials used in the vacuum arc discharge.

material	diameter [mm]	purity	erosion [$\mu\text{g}/\text{C}$]
C	19	unknown	26
Mg	16	99.95	26
Al	22	99.999	37
Ni	13	99.5	49
Zn	13	99.995	125
Cd	13	99.99	380
Pb	13	99.95	3474

The investigation of the influence of the arc current and magnetic field on the erosion rate

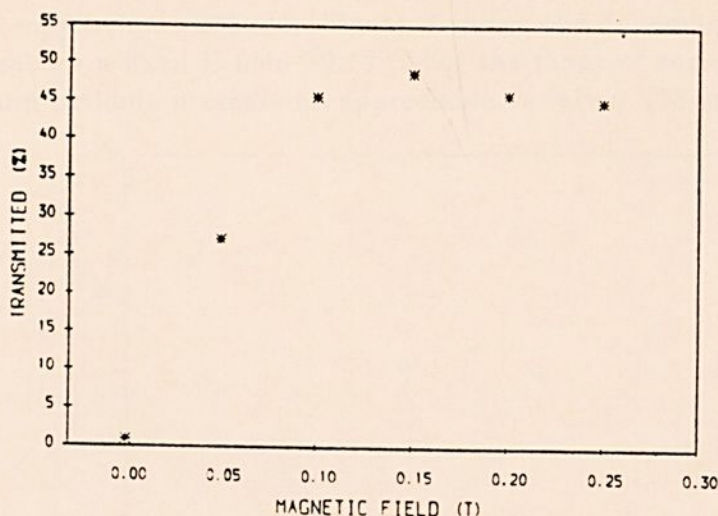


Figure 4: Collected material (magnesium) on the target as a function of the applied magnetic field, for $I = 1.5\text{kA}$.

Conclusion

Preliminary results of cathode erosion rate in a vacuum arc discharge in the presence of a magnetic field are presented. The measured erosion rate ($\sim 18\mu\text{g/C}$) for a magnesium cathode is not appreciably affected by the magnitude of the arc current and magnetic field, at least, for the range of parameters studied. The low value of the transmitted material through the anode ($< 50\%$) is explained by the high gradient in the magnetic field lines in the region between the cathode and anode.

References

1. Sanders, D.M.; Boercker, D.B. and Falabella, S., "Coating technology based on the vacuum arc - A review", *IEEE Trans. Plasma. Sci.*, 18(6), 883-894, 1990.
2. Boxman, R.L.; Goldsmith, S.; Shalev, S.; Yaloz, H. and Brosh, N., "Fast deposition of metallurgical coatings and production of surface alloys using a pulsed high current vacuum arc", *Thin Solid Films*, 139, 41-52, 1986.
3. Johnson, P.C.; "The cathodic arc plasma deposition of thin films", *Physics of Thin Films 14*, Academic Press, 129-199, 1989.
4. Del Bosco, E.; Dallaqua, R.S.; Ludwig, G.O., and Bittencourt, J.A., "Isotopic enrichment in a plasma centrifuge", *Appl. Phys. Lett.*, 50(24), 1716-1718, 1987.
5. Dallaqua, R.S.; Del Bosco, E.; Montes, A. and Ludwig, G.O., "Plasma impedance and matched impedance LC network in a plasma centrifuge", *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, 5(4), 508, 1990.
6. Del Bosco, E.; Simpson, S.W.; Dallaqua, R.S. and Montes, A., "Speed of rotation in a vacuum arc centrifuge", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 24, 2008-2013, 1991.

were done for a magnesium cathode. Figure 2 shows the dependence of the erosion rate on the arc current for a fixed B-field (0.1T). For the range of current studied the erosion rate of magnesium cathode presents no appreciable variation ($18\mu\text{g}/\text{C} - 22\mu\text{g}/\text{C}$).

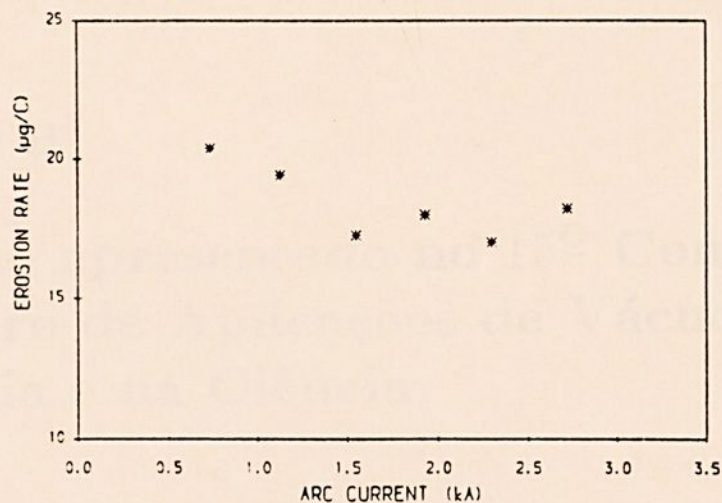


Figure 2: Dependence of the erosion rate on the arc current for magnesium with $B = 0.1\text{T}$.

Figure 3 shows the influence of the applied axial magnetic field on the erosion rate for an arc current of 1.5kA. It can be observed that the erosion rate is practically constant ($18\mu\text{g}/\text{C}$) over the range of B-field studied.

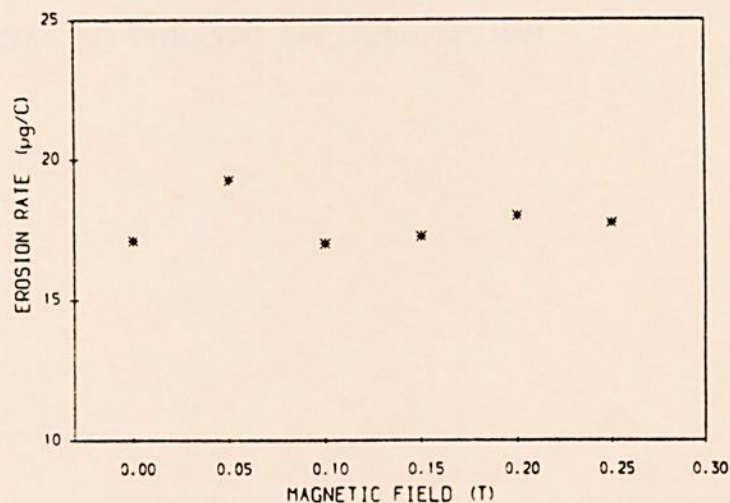


Figure 3: Influence of the B-field on the erosion rate, for magnesium with $I = 1.5\text{kA}$.

In the geometry of the experiment the substrate is placed behind the anode, then it is important to know the fraction of the eroded material that is transmitted through the anode reaching the substrate. A preliminary result is presented in Figure 4, which shows the percentage of the eroded material (magnesium cathode) that reaches the target as a function of the applied magnetic field, for $I \sim 1.5\text{kA}$. The target is a metallic disc with diameter of 7cm, placed at 30cm from the anode. It is believed that, for $B > 0.1\text{T}$ all the magnesium transmitted through the anode is deposited on the target, since from previous measurements [6] the radius of the magnesium plasma column is less than 3cm for $B = 0.1\text{T}$ and decreases for higher B-field. It can be observed from figure 4 that about 50% of the eroded material is lost for $B > 0.1\text{T}$, while for $B < 0.1\text{T}$, this figure decreases drastically.

Apêndice B

Trabalho apresentado no 15^o Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência

NEQUIZ, H.S.; DEL BOSCO, E., Resultados preliminares de deposição de TiN por descarga elétrica. In: 15^o CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA - 15^o CBRAVIC, São Carlos, SP, 1994



XV CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA

26 a 29 de julho de 1994 - São Carlos - SP

Resumo do Trabalho

RESULTADOS PRELIMINARES DE DEPOSIÇÃO DE TiN POR DESCARGA ELÉTRICA. H.S.N. Avalos *, E. Del Bosco - Laboratório Associado de Plasma/LAP. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/INPE. 12201-970-São José dos Campos, SP. * Mestrado da Faculdade de Engenharia de Guaratingueta/UNESP, SP-Bolsa CAPES. Neste trabalho faz-se um estudo preliminar da deposição reativa de filmes de TiN em superfícies metálicas através de descarga elétrica de alta corrente em arco no vácuo. Filmes de nitreto, formados pela maioria dos materiais refratários, apresentam alta dureza e são, principalmente, empregados em superfícies de ferramentas de corte para aumentar a sua durabilidade. Particularmente, o nitreto de titânio tem sido empregado com esta finalidade e é efetivo no aumento da vida útil de ferramentas de corte em geral. Neste experimento utilizou-se Ti como catodo e uma malha de tungstênio como anodo. O material usado como substrato foi aço inoxidável, colocado à aproximadamente 30 cm do anodo e aquecido até 350°C. Foram feitos três tipos de experimentos com diferentes esquemas: 1. O suporte do substrato ficou flutuante (sem conexão à terra). Neste caso não houve deposição de TiN no substrato; 2. Suporte do substrato aterrado. O resultado do experimento foi uma deposição razoável de TiN e 3. Substrato polarizado negativamente com relação à terra. O resultado foi aparentemente igual ao caso anterior.

Área de Classificação do Trabalho:

- Ciência e Tecnologia de Vácuo
- Ciência e Tecnologia de Plasma
- Ciência de Superfícies
- Ciência Atômica e Molecular
- Filmes Finos
- Materiais Eletrônicos
- Caracterização de Materiais
- Aceleradores

Observação: Os trabalhos serão selecionados pela Comissão de Programa, a qual escolherá alguns para serem apresentados na forma oral. Os demais trabalhos aceitos serão apresentados na forma de painéis. A Comissão sugere que os textos sejam escritos em inglês devido a grande participação de estrangeiros.



Apêndice C

Trabalho apresentado no 1994 ICCP - Internacional Conference on Plasma Physics

DEL BOSCO, E.; NEQUIZ, H.S.; DALLAQUA, R.S., Influence of the cathode dimension in the plasma produced by a vacuum arc discharge. In: 1994 ICCP - INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA PHYSICS, Foz do Iguaçu, PR, Proceedings p.426 - 429, 1994



INFLUENCE OF THE CATHODE DIMENSION IN THE PLASMA PRODUCED BY A VACUUM ARC DISCHARGE

E. Del Bosco, H. S. Nequiz¹ and R.S. Dallaqua

Laboratório Associado de Plasma - LAP

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE/MCT

CP 515, São José dos Campos 12201-970, SP, Brasil

ABSTRACT

Results of measurements taken to investigating the dependence of the plasma column on the cathode radius in a magnetized vacuum arc discharge are presented. The arc current was fixed at 1.35 kA with ~ 15 ms of flat region, the external magnetic field was fixed at 0.08T and aluminum was used as the cathode material. The radial profile of the plasma density and electron temperature were measured for different axial positions from the anode mesh. The plasma density and electron temperature decrease along the axis moving away from the anode mesh. The shape of the plasma column shows a Gaussian pattern with its full-width at half maximum increasing with the increase of the cathode radius and also with the distance from the anode mesh. In the absence of external magnetic field the plasma density and electron temperature are fairly constant with radius, having very low values compared with the case where the magnetic field is present.

INTRODUCTION

Vacuum arc discharge has been extensively applied for metallic film deposition and reactive film deposition [1]. This technique has shown a very high deposition rate which is very important for industrial applications [2]. However, different schemes using vacuum arc discharge have been proposed in order to improve some aspects of the deposition as quality, uniformity, adherence, deposition rate and so on.

The vacuum arc discharge facility, PCEN, developed at LAP/INPE, for thin film deposition has a tungsten mesh as anode in front of the cathode as a new feature. The arc discharge established between the electrodes produces a plasma column behind the anode mesh reaching the substrate. The plasma column are dependent upon several parameters. In this paper the influence of the cathode size is investigated.

EXPERIMENT

The measurements were taken in a vacuum arc discharge apparatus, PCEN, that was originally developed for isotope separation [3], and now was adapted for thin film deposition. Figure shows a schematic diagram of the apparatus. It comprises a 1m long and 0.22 m diameter stainless steel cylinder used as vacuum vessel, a set of magnetic coils, a couple of electrodes and all the associate electric and vacuum systems.

¹FEG/UNESP - Guaratinguetá, SP - Capes



The arc discharge is obtained between an axial copper rod, ended by a removable rounded tip, as cathode and a tungsten mesh with transparency higher than 90% as anode, placed ~ 6 cm from the cathode. The main discharge is supplied by a capacitor bank and the arc current can reach values as high as 3 kA with a flat top of about 15 ms. The discharge is triggered by a high power CO₂ laser focused on the cathode surface. An axial magnetic field can be applied by the external coils in order to confine the plasma and concentrate it on the substrate surface.

In vacuum arc discharge the plasma is supplied by the cathode material which is extracted through the hot spots on the surface of the cathode. It is possible to generate plasmas of almost all metallic materials by just replacing the cathode tip.

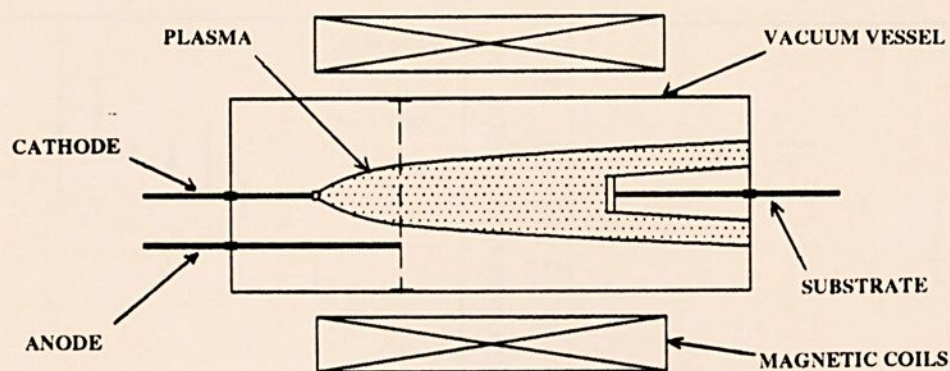


Figure 1. Schematic diagram of the vacuum arc experiment..

RESULTS AND ANALYSIS

For the measurements presented in this work the arc current was fixed at 1.35 kA, the external magnetic field at 0.08T and aluminum was used as cathode. Three rounded aluminum cathode tips were used, having diameter of 2, 4 and 6 cm. The electron temperature was obtained from the slope of the logarithm of the Langmuir characteristic curve, in the interval dominated by thermal effects. The plasma density is proportional to the ion saturation current collected by the Langmuir probe. For the purpose of this work, where only the radial and axial profiles are important, the ion saturation current is enough to show the behavior of the plasma column. Figure 2 shows the axial electron temperature along the aluminum plasma column for $B=0.08$ T and when there is no external magnetic field. In both cases, T_e , decreases as it is moved away from the anode mesh. The peak shown in Figure 2.a at $z \sim 20$ cm is certainly due to the axial magnetic field profile which exhibits a maximum at this position.

The variation of the plasma density along the axis is shown in Figure 3, with B-field and in the absence of external magnetic field. For both cases the density decrease as the distance from the anode increases. This behavior is explained since the magnetic field along the plasma column is divergent, it strength decreases for positions higher than 20 cm from the anode. As expected the plasma density is higher when there is a magnetic field.

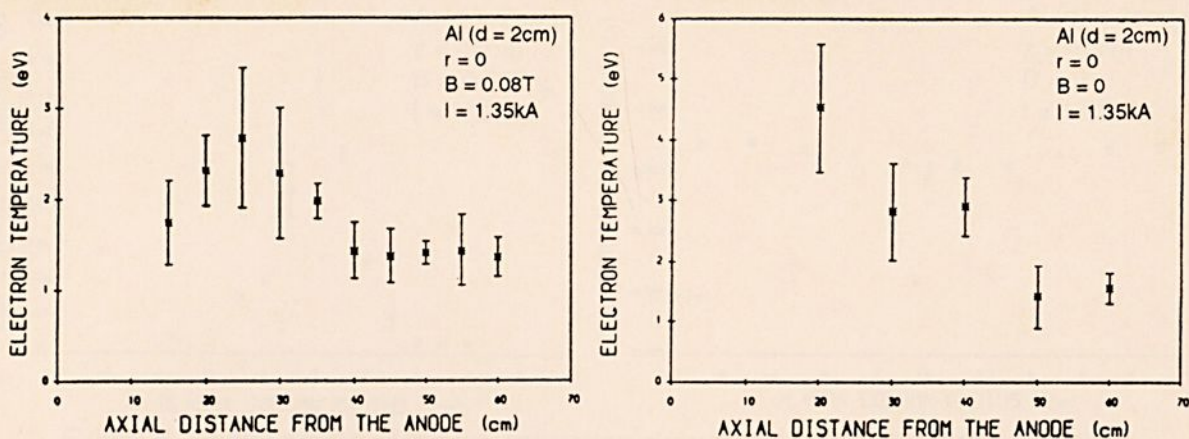


Figure 2. Electron temperature along the plasma column: (a) B=0.08T, (b) B=0

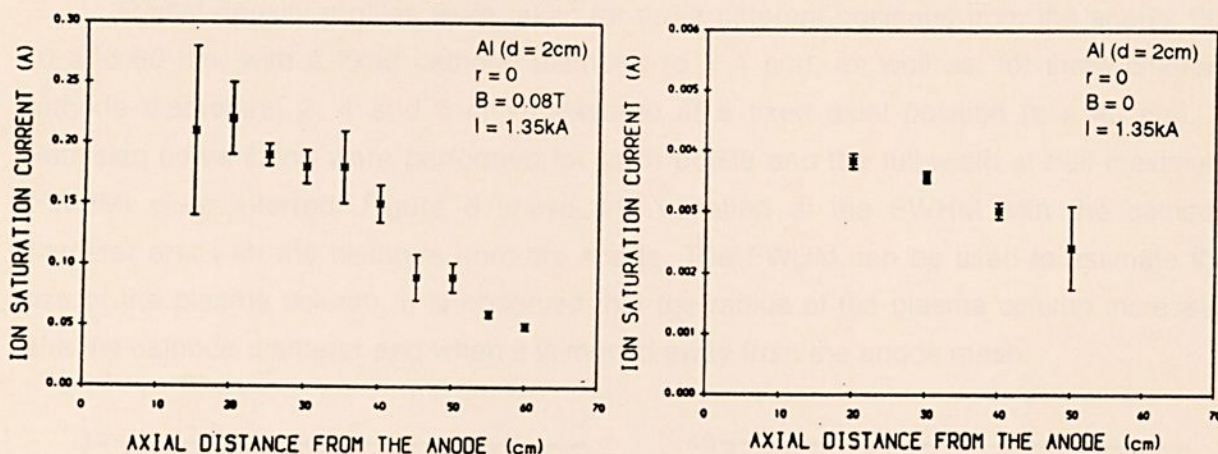


Figure 3. Ion saturation current along the plasma column: (a) B=0.08 T, (b) B = 0

The radial profile of the electron temperature and plasma density with and without B-field, measured at 40 cm from the anode, are shown in Figures 4 and 5, respectively. It can be observed that the T_e profile is peaked at the axis of the plasma column and is fairly constant in the absence of magnetic field. This behavior is more pronounced in the plasma density profiles. The axial magnetic field confines the charged particles, producing a well defined plasma column with a relatively high plasma density at the plasma axis. In the absence of magnetic field the plasma density is very small and fairly constant. These information are very important concerning film deposition.

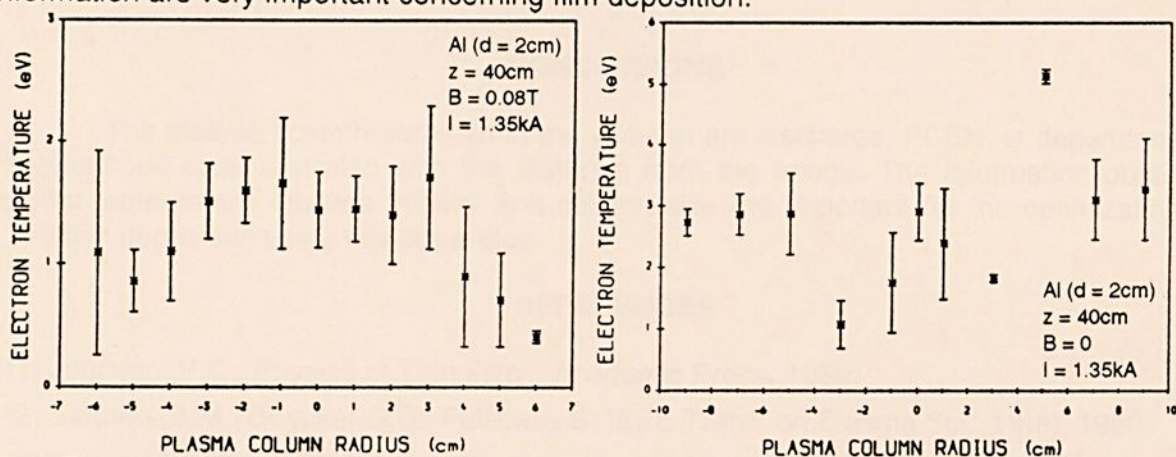


Figure 4. Radial profile of the electron temperature: (a) with B-field, (b) no B-field.



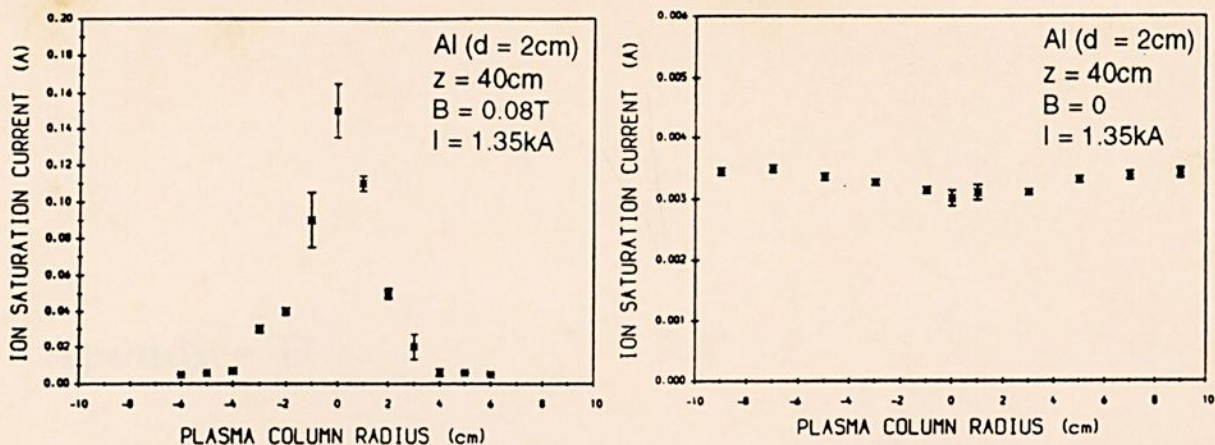


Figure 5. Radial profile of the ion saturation current: (a) with B-field, (b) no B-field.

Radial density profiles were taken for three different positions from the anode: 20, 40 and 60 cm, with a fixed cathode diameter ($d = 4$ cm), as well as, for three different cathode diameters: 2, 4 and 6 cm, measured at a fixed axial position ($z = 40$ cm). A Gaussian curve fitting were performed for each profile and the full-width at half-maximum (FWHM) were inferred. Figure 6 shows the variation of the FWHM with the cathode diameter and with the distance from the anode. The FWHM can be used to estimate the size of the plasma column. It is observed that the radius of the plasma column increases with the cathode diameter and when it is moved away from the anode mesh.

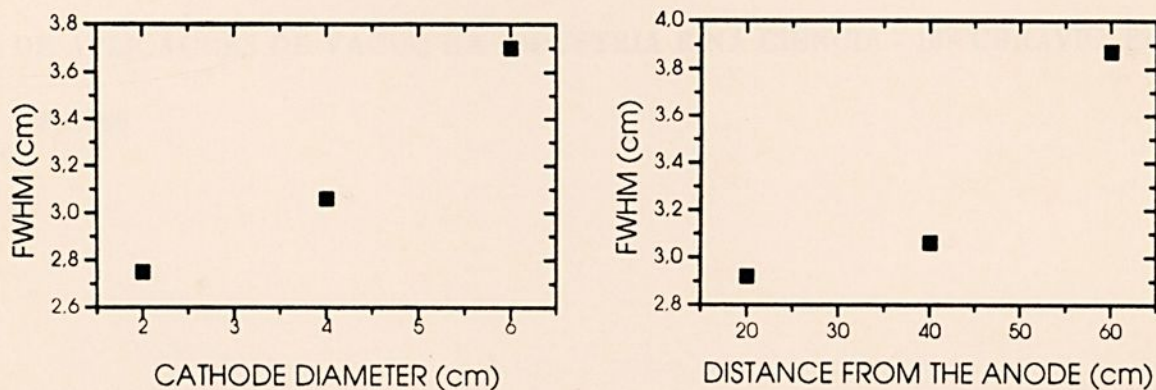


Figure 6. Full-Width at Half-Maximum of the Gaussian curve fitting of the plasma column as a function of : (a) cathode diameter, (b) distance from the anode mesh.

CONCLUSIONS

The plasma column obtained in the vacuum arc discharge, PCEN, is dependent on the cathode size, and also with the distance from the anode. The information obtained about temperature, plasma density and column size are important for the optimization of thin film deposition using this apparatus.

REFERENCES

- [1] Johnson, P.C., Physics of Thin Films, Academic Press, 1989.
- [2] Sanders, D.M., Boecker, D.B., Falabella, S. IEEE Trans. on Plasma Sci., 18(6), 1990.
- [3] Dallaqua, R.S. and Del Bosco, E., In the Proceedings of this Conference.

Apêndice D

Trabalho submetido para o 16^o Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência

NEQUIZ, H.S.; DEL BOSCO, E.; NONO, M.C.A., Thin metallic film and reactive deposition of TiN in a high current pulsed vacuum arc discharge. In: 16^o CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA - 16^o CBRAVIC, Brasília, DF, 1995



XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA

25 a 28 de julho de 1995 - Brasília - DF

Resumo do Trabalho

THIN METALLIC FILM AND REACTIVE DEPOSITION OF TiN IN A HIGH CURRENT PULSED VACUUM ARC DISCHARGE, H.N. Avalos¹, E. Del Bosco, M.C.A. Nono² and R.S. Dallaqua, LAP/INPE - São José dos Campos - SP, ¹Unesp/Guaratinguetá - Capes, ²LAS/INPE,

Vacuum arc discharges have been extensively used for film deposition. This work presents the results of thin metallic film deposition and reactive deposition of titanium nitride (TiN) exploring the new features of a vacuum arc discharge apparatus, PCEN, developed at the Laboratório Associado de Plasma of the Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. PCEN produces a pulsed (~16ms) high current (1 - 3kA) vacuum arc discharge, between a small cathode and a semi-transparent anode. The plasma composed from the cathode material expands through the anode mesh, producing a very high ionized plasma column which is guided to the substrate by an external magnetic field (up to 1T). Copper and titanium films were produced in ceramic (alumina) substrate, as well as, TiN films in stainless steel substrate. The films were analyzed by SEM and EDX showing good quality. Due to the small number of shots (~50) the films were very thin (few microns). Nevertheless, the apparatus has showed its potential to produce metallic and reactive films and an optimization procedure is taking place.

Área de Classificação do Trabalho: PAINEL [] ORAL []

- [] Aceleradores
- [] Caracterização de Materiais
- [] Ciência Atômica e Molecular
- [] Ciência e Tecnologia de Plasma
- [] Ciência de Tecnologia de Vácuo
- Ciência de Superfícies
- [] Filmes Finos
- [] Materiais Eletrônicos

Observação: Os trabalhos serão selecionados pela Comissão de Programa, a qual escolherá alguns para serem apresentados na forma oral, levando-se em conta a preferência do autor e a programação do Congresso. Os demais trabalhos aceitos serão apresentados na forma de painel. A Comissão sugere que os textos sejam escritos em inglês devido a grande participação de estrangeiros.



Referências Bibliográficas

- [1] PFENDER, E., Electric Arcs and Arc Gas Heaters, in *Gaseous Electronics*, ed. by Hirsh, M. N. and Oskam, H. J. Academic Press, New York, 1978
- [2] LAFFERTY, J. M., *Vacuum Arc Theory and Application*, John Wiley Sons, New York, 1979
- [3] HOYAUX, M.F., *Arc Physics - An Introduction*, Springer-Verlac, New York, 1968
- [4] BOXMAN, R.L.; GOLDSMITH, S., Principles and applications of vacuum arc coatings, *IEEE Trans. on Plas. Sci.*, V. 17 (5), p. 705-706, 1989
- [5] DEL BOSCO, E., *Separação de isótopos em uma centrífuga de plasma com descarga em arco no vácuo*, Tese de doutorado, INPE, São José dos Campos, SP, 1989.
- [6] DALLAQUA, R.S., *Estudo experimental em uma centrífuga de plasma iniciada por arco no vácuo*, Tese de doutorado - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, SP, 1994
- [7] KIMBLIN, C.W., Erosion and ionization in the cathode spot regions of vacuum arcs, *J. Appl. Phys.*, V. 44 (7), p. 3074-3078, 1973
- [8] PRASAD, R.R., Scaling of rotation and isotope separation in a vacuum-arc centrifuge, PhD Thesis, Yale University, USA, 1987
- [9] DEL BOSCO, E. et alii., Speed of rotation in a vacuum arc centrifuge, *Journal Physics D. Appl. Phys.* 24, p. 2008-2013, 1991



- [10] JOHNSON, P.C., The cathodic arc plasma deposition of thin films, *Physics of Thin Films* V. 14, p. 129-199, 1989
- [11] BERAUD, C., et alii., Study of copper - alumina bonding, *J. Mater. Sci.*, V. 24 (3), p. 361-376, 1989
- [12] SCHWARTZ, M.M., *Ceramic joining*, ASM International Publ., Ohio, USA, 1990
- [13] SCHWARTZ, M., *Brazing of reactive metals and refractory metals*, Metals Handbook., 9th ed., V. 6, 1983
- [14] SHACKELFORD, J.F., *Introduction to materials science for engineers*, Maxwell MacMillan, Singapore, 1992
- [15] VERHOEVEN, J.D., Scanning electron microscopy, In: *Metals Handbook: Materials Characterization*, ed. by Wang, R.E. et alii., 9th. ed., V.10, American Society for Metal Publ., Ohio, USA, p.491-515, 1986
- [16] HEINRICH, K.F.J., NEWBURY, D.E., Electron probe X-ray microanalysis, in: *Metals Handbook, Materials Characterization* ed. by Wang, R.E. et alii, 9th ed., V.10, American Society for Metal Publ., Ohio, USA, p. 516-545, 1986
- [17] GOEHNER, R.P., X-ray powder diffraction, in: *Metals Handbook: Materials Characterization*, ed. by Wang, R.E. et alii., 9th ed., V.10, American Society for Metal Publ., Ohio, USA, p. 333-343, 1986
- [18] ROGERS, K.A., et alii., Role of oxigen in microstructure development at solid-state diffusion-bonded Cu/ α -Al₂O₃ interfaces, *J. Am. Cer. Soc.*, V.77, (8), p. 2036-2042, 1994



- [19] JOHANSEN, O.A., et alii., Reactive arc vapor ion deposition of TiN, ZrN and HfN, *Thin Solid Films*, 153, p.75-82, 1987
- [20] ERTURK, E.; HEUVEL, H.J., Adhesion and structure of TiN arc coatings, *Thin Solid Films*, V. 153, p. 135-147, 1987
- [21] SANDERS, D.M.; BOERCKER., D.B.; FALABELLA., S., Coating tecnologia based on the vacuum arc, *IEEE Trans. on Plas. Sci.*, V.18 (6), p. 883-894, 1990
- [22] CATÁLOGO DA AÇOS VILLARES, Nitreto de titânio Villares: Processo PVD, São Paulo, Brasil
- [23] CATÁLOGO DA BRASSINTER, Metal duro resistente ao desgaste. São Paulo, Brasil



