

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

LUCAS JORGE AFFONÇO

INVESTIGAÇÃO DAS CORRELAÇÕES ENTRE PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE FILMES DE TiN
PREPARADOS POR SPUTTERING REATIVO.

Bauru

2018

LUCAS JORGE AFFONCO

INVESTIGAÇÃO DAS CORRELAÇÕES ENTRE PARÂMETRO DE DEPOSIÇÃO E
PROPRIEDADES ESTRUTURAS E MECÂNICAS DE FILMES DE TIN
PREPARADOS POR SPUTTERING REATIVO.

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais, ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", sob orientação do prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Bauru

2018

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

UNESP – Bauru

Affonço, Lucas Jorge.

Investigação das correlações entre parâmetro de deposição e propriedades estruturais e mecânicas de filmes de TiN preparados por sputtering reativo / Lucas Jorge Affonço, 2018

66f.

Orientador: José Humberto Dias da Silva

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018

1. Nitreto de titânio. 2. Sputtering. 3. Propriedades estruturais. 4. Propriedades mecânicas I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciência. II. Título.

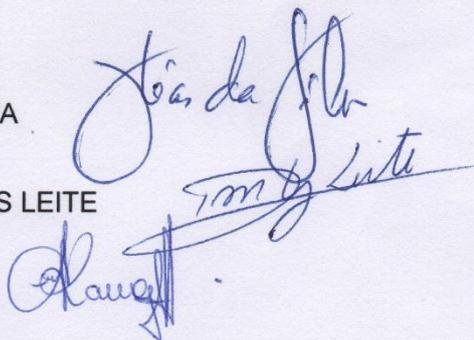
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCAS JORGE AFFONÇO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS , DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de julho do ano de 2018, às 13:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós Graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/ Bauru, Prof. Dr. DOUGLAS MARCEL GONÇALVES LEITE do(a) Departamento de Física / Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA/São José dos Campos, Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP/Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUCAS JORGE AFFONÇO, intitulada **Investigação das correlações entre parâmetros de deposição e propriedades estruturais e mecânicas de filmes de TiN preparados por sputtering reativo..** Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

Prof. Dr. DOUGLAS MARCEL GONÇALVES LEITE

Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL



AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus por me fazer capaz de superar as dificuldades da vida e seguir trilhando meu caminho.

Agradeço aos meus pais, sem o amor e apoio deles nunca teria chego tão longe. Graças e eles posso sempre fazer o meu melhor.

Agradeço ao meu orientador pelo grande exemplo profissional, por mostrar tanta paixão pela profissão de educador e físico. Por ser mais que um orientador, ser um grande amigo.

Agradeço aos professores e profissionais que contribuíram para minha formação e para o sucesso do meu mestrado. Em especial gostaria de agradecer ao prof. Dr. Alexys Bruno Alfonso, pelo apoio em diversos momentos e principalmente pelas reflexões e experiencias divididas, sempre incentivando a pensar além.

Agradeço aos membros da banca por se dedicarem a correção do meu trabalho, dividindo assim conhecimento e experiência, visando sempre o melhor.

Agradeço a profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel pelas medidas de nanoindentação e por toda ajuda, paciência, atenção e contribuição para o entendimento das medidas.

Agradeço ao prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho por todo apoio prestado ao longo da pesquisa de mestrado e por fornecer os substratos de titânio.

Agradeço ao prof. Dr. Luís Augusto Sousa Marques da Rocha pela atenção e ajuda e principalmente pelas produtivas discussões, proporcionando melhoras e um grande avanço no entendimento a respeito da pesquisa de mestrado.

Agradeço ao prof. Dr. Fénelon Martinho Lima Pontes pelas medidas de difração de raios X.

Agradeço a minha namorada Beatriz pelo companheirismo e aos meus amigos Roberto e Nilton por todo apoio e troca de experiências, os quais foram essenciais para mim.

Agradeço a todos meus amigos pelos bons momentos compartilhados que renovaram minhas forças para continuar me dedicando ao mestrado.

Agradeço aos colegas de trabalho que contribuíram para o desenvolvimento do meu trabalho de mestrado.

Agradeço a CAPES pelo auxílio financeiro, ao POSMAT e a UNESP por disponibilizas a estrutura necessária para o desenvolvimento do meu mestrado.

Toda experiência, seja ela boa ou ruim, é sagrada e poderá fornecer a chave para a iluminação.

- Masaaki Hatsumi

AFFONÇO, L. J. “Investigação das correlações entre parâmetro de deposição e propriedades estruturais e mecânicas de filmes de TiN preparados por sputtering reativo. 2018. 66f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

Resumo

O nitreto de titânio apresenta uma vasta gama de aplicações. Entre elas destacam-se as aplicações em recobrimento de superfícies que exploram características mecânicas tais como dureza e módulo de elasticidade do material para aplicações em biomateriais. Essas características e suas correlações com a microestrutura são investigadas, nesse trabalho, em função dos parâmetros de deposição de filmes de TiN. Os filmes foram depositados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo em rádio frequência, sobre substratos de titânio, de sílica, de silício e de uma liga de titânio-nióbio. Nas deposições, foi utilizado um alvo de titânio puro e misturas gasosas de argônio e nitrogênio, com diferentes fluxos de nitrogênio. As potências empregadas foram de 240 W e 300 W, com diferentes tempos de deposição. Medidas de taxa de deposição e emissão óptica do plasma auxiliaram na escolha dos parâmetros de deposição. As análises das difrações de raios X mostraram que com o aumento do fluxo de nitrogênio os cristalitos tendem a apresentar uma orientação preferencial com os planos (200) do TiN paralelos à superfície do substrato, além de indicar a presença de *strain* nos filmes. Medidas de nanoindentação foram realizadas nas amostras, com o intuito de obter a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes depositados com diferentes fluxos de nitrogênio. Buscando assim determinar a influência do fluxo sobre as propriedades mecânicas e a microestrutura dos filmes. Verificou-se que a dureza nas amostras depositadas a 10 sccm foi a maior, variando de 10 a 18 GPa de acordo com a profundidade de penetração, sendo essa amostra a que apresentou maior textura de orientação favorecendo os planos (200). O módulo de elasticidade foi maior para a amostra de 8 sccm, em torno de 140 GPa, sendo essa a amostra que apresentou maior *strain* compressivo. Verificou-se que a técnica de *sputtering* reativo é versátil para o crescimento dos filmes de nitreto de titânio, e que o fluxo de nitrogênio usado nas deposições é um parâmetro de grande impacto nas características mecânicas e estruturais dos filmes obtidos.

Palavras-chave: Nitreto de titânio, Sputtering, Raios X, Dureza, Módulo de elasticidade, microestrutura.

AFFONÇO, L. J. “Investigation on the correlations of deposition parameters, structure and properties of TiN films deposited by reactive sputtering”. 2018. 66f. Dissertation (Graduate Program in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2018.

Abstract

The titanium nitride (TiN) has mechanical properties that are useful in a wide range of applications. In special, it is being investigated to improve the surfaces of bone implants. The mechanical properties of TiN films deposited by reactive magnetron sputtering and their correlations with microstructure will be investigated in this dissertation as a function of the deposition parameters. The films were deposited in titanium, silica, silicon and titanium-niobium substrates. A pure titanium target and a mix of argon and nitrogen gases were used in the depositions. The influence of the variation of the reactive gas fluxes on the mechanical properties and in the microstructure of the films were investigated, for applied powers of 240 W and 300 W at 13.6 MHz. Deposition rate and plasma optical emission measurements helped to control the deposition parameters. X ray diffraction analysis show that all films present compressive strain and, at high nitrogen fluxes, a preferred crystallite orientation of planes (200) parallel to the substrate surface occurs. Nanoindentation measurements were performed, for different nitrogen fluxes, to obtain the hardness and elastic modulus of TiN films. The hardness of films deposited at 10 sccm, varied between 10 and 18 GPa, as a function of the penetration depth, and is higher than the observed in other samples. These films also showed the higher (200) plane texture. The elastic modulus is higher on films deposited at 8 sccm N₂ flow (around 140 GPa). These films also showed the higher compressive strain. It was checked that the reactive sputtering is a resourceful technique for titanium nitride deposition, and nitrogen flux present a high impact in the structure and mechanical properties of the deposited films.

Keywords: Titanium Nitride, Sputtering, X Ray, Hardness, Elastic Modulus, Microstructure.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – Absorção

a – Parâmetro de rede

a_c – Parâmetro de rede calculado

ALD – Atomic layer deposition – Deposição de camada atômica

B – Largura à meia altura

cfc – Rede cúbica de face centrada

cp – comercialmente puro

CVD – Chemical vapor deposition – Deposição química de vapor

DC – Direct current – Corrente contínua

d_0 – Distância planar dos planos sem deformações.

d_{hkl} – Distância entre os planos de índice hkl

D_c – Distância planar calculada

D_r – Distância planar da referência

DRX – Difração de raios X

FWHM – Full width at half maximum – Largura a meia altura

$I(200)$ – Intensidade do pico de difração (200)

$I(111)$ – Intensidade do pico de difração (111)

I_0 - Intensidade do feixe de luz incidente

I_A – Intensidade da absorção

I_R – Intensidade da reflexão

I_T – Intensidade da transmissão

N_2 – Nitrogênio

NaCl – Cloreto de sódio – Estrutura rocksalt

P - Potência de deposição

Pot. – Potência de deposição

PVD – Physical vapor deposition – Deposição física de vapor

R – Refletância

RF – Radio frequency – Rádio frequência

RGA – Residual gas analyser – Analizador de gases residuais

sccm – Standart centimeter cubic per minute – Centímetro cúbico por minuto –

Unidade de vazão

T – Transmitância

t – Tamanho do cristalito

t_c – Tamanho estimado do cristalito

Ti – Titânio

TiN – Nitreto de titânio

TiNb – Liga de titânio e nióbio

$\epsilon(200)$ – Strain no plano (200)

$\epsilon(111)$ – Strain no plano (111)

λ - Comprimento de onda

θ – Ângulo de Bragg

Θ_r – Ângulo de difração da referência

Θ_e – Ângulo de difração da medida experimental

μ – micron, unidade de comprimento equivale a 10^{-6} metros.

Ω - Ohm, unidade de resistência elétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. FUNDAMENTAÇÃO E PRINCÍPIOS BÁSICOS UTILIZADOS	13
2.1 O Nitreto de Titânio	13
2.2 Revisão Bibliográfica	14
2.3 Técnicas Utilizadas	17
2.3.1 Sputtering	17
2.3.2 Difração de raios X	19
2.3.3 Transmitância e refletância UV/VIS	23
2.3.4 Microscopia óptica confocal	24
2.3.5 Nanoindentação	25
4. DETALHAMENTO EXPERIMENTAL	27
4.1 Preparação dos Substratos	27
4.2 Equipamentos e Procedimentos para Deposição	28
4.3 Taxa de Deposição	31
4.4 Emissões do Plasma	32
4.5 Microscopia Óptica Confocal	33
4.6 Transmitância e Refletância	34
4.7 Difração de Raios X	34
4.8 Nanoindentação	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 Taxa de Deposição	36
5.2 Emissão do Plasma	38
5.3 Análises Superficiais e Estruturais	40
5.3.1 Rugosidade	40
5.3.2 Medidas de difração de raios X	42
5.4 Análises Ópticas	50
5.4.1 Refletância	50
5.4.2 Transmitância	52
5.5 Medidas de Nanoindentação	53
6. CONCLUSÕES	56
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
8. REFERÊNCIAS	59
9. Anexos	66
9.1 Fichas cristalográficas	66

1. INTRODUÇÃO

O nitreto de titânio apresenta um comportamento intermediário entre metal e cerâmico, e tem ganhado um grande espaço em várias áreas de estudo. Por causa de suas propriedades, tais como: excepcional dureza, alta estabilidade térmica e química, baixa resistividade elétrica e alta resistência à corrosão e desgaste, o nitreto de titânio tem sido um material amplamente aplicado para as mais diversas finalidades (POPOVIC et al., 2015; WU et al., 2008).

O interesse para aplicações do TiN é destacado em relação às suas propriedades mecânicas. Devido à sua alta dureza e resistência a desgastes, por muito tempo tem sido utilizado para revestimento em ferramentas de corte e peças para aplicações industriais. Outra aplicação que tem sido estudada atualmente é na indústria aeroespacial para recobrimento de peças que necessitam de alta resistência mecânica e térmica. Além disso é aplicado como alternativa para materiais decorativos devido à sua coloração dourada (DINIZ, 2015; MIYAMOTO et al., 1995).

Na indústria da microeletrônica o TiN também tem sido empregado, graças às suas características elétricas. Entre suas aplicações estão o uso em células solares, em barreira de difusão e *gates* metálicos em circuitos integrados e em outros componentes microeletrônicos e optoeletrônicos (CHEN; PENG; CHANG, 2014; SAIT; CROSS, 2017; SHAPOVALOV et al., 2017).

O TiN também tem ganhado espaço dentro das aplicações médicas, tais como em ferramentas cirúrgicas, recobrimento de implantes dentários, próteses e outros dispositivos médicos devido às suas propriedades biológicas (VAN HOVE et al., 2015).

Muitos implantes são compostos por titânio, com isso o nitreto de titânio tem se apresentado como uma boa alternativa para o recobrimento dessas superfícies, promovendo o aumento da dureza superficial e fornecendo maior proteção contra corrosão e desgaste, prolongando a vida útil dos implantes. Além disso o nitreto de titânio apresenta boa biocompatibilidade com o sangue e ossos, e tem sido apresentado como uma alternativa de material para estimulação neural e como revestimento para eletrodos neurais (MEZGER; CREUGERS, 1992; SAIT; CROSS, 2017; SUBRAMANIAN et al., 2011).

As técnicas utilizadas para síntese do TiN têm grande influência em suas propriedades. Os métodos mais comuns de obtenção do nitreto de titânio são os métodos de deposição química de vapor (CVD), deposição por camada atômica (ALD)

e deposição física de vapor (PVD) sendo este o mais acessível e que apresenta melhor aderência a substratos metálicos e cerâmicos. Dentre as técnicas de PVD, o *sputtering* tem importância destacada sendo a mais comum de ser utilizada pois apresenta grande importância industrial e por sua versatilidade (CHEN; PENG; CHANG, 2014; JEYACHANDRAN et al., 2007; MIYAMOTO et al., 1995; POPOVIC et al., 2015).

Com o aumento na utilização e o grande progresso nos tratamentos de superfície e na tecnologia de filmes finos, é de fundamental importância entender a relação entre os parâmetros de deposição e a microestrutura desses materiais, condições que estão intimamente ligadas às propriedades requeridas para as suas aplicações.

Para tanto o estudo da estrutura cristalina e o entendimento de como os parâmetros de deposição a afeta, é imprescindível para estabelecer as relações entre composição, estrutura e propriedades (SHAPOVALOV et al., 2017; VAZ et al., 2005).

Os parâmetros de deposição de principal importância para a deposição de TiN pelo método de *sputtering*, são a potência de deposição e a pressão parcial de nitrogênio.

A potência de deposição, além de influenciar na taxa de deposição e conseqüentemente no tempo, fato de importância para indústria, gera influências na energia dos átomos causando assim impacto no crescimento e estrutura devido a defeitos no filme. Já a pressão parcial de nitrogênio altera o conteúdo de nitrogênio no filme. A ausência ou excesso de nitrogênio no sistema causa mudanças tanto na estrutura cristalina quanto na estrutura eletrônica do composto e com isso altera fundamentalmente suas propriedades (ABADIAS et al., 2013; PATSALAS; CHARITIDIS; LOGOTHETIDIS, 2000, VAZ et al., 2005).

O presente trabalho tem o intuito de investigar diferentes condições de deposição buscando melhoras nas propriedades mecânicas dos filmes de TiN depositados por *magnetron sputtering* reativo. Foram depositadas amostras usando diferentes fluxos de nitrogênio, com duas potências de deposição, e diferentes espessuras, visando alcançar melhoras na dureza e no módulo de elasticidade.

Por meio de medidas de difração de raios X, buscou-se relacionar a estrutura formada nos filmes de nitreto de titânio com a mudança das propriedades dos filmes

(preferencialmente em substrato de titânio), devido as diferentes condições de deposição, principalmente em relação ao fluxo de nitrogênio.

2. FUNDAMENTAÇÃO E PRINCÍPIOS BÁSICOS UTILIZADOS

2.1 O Nitreto de Titânio.

O nitreto de titânio, quando apresenta sua composição estequiométrica (TiN), possui uma geometria cúbica de face centrada (cfc). Devido aos seus íons de nitrogênio e titânio sua estrutura é considerada uma estrutura cristalina do tipo *rocksalt* (NaCl), observada na figura 1. O TiN estequiométrico pertence ao grupo Fm-3m (225) com parâmetro de rede de 0,424 nm, densidade de 5,40 g/cm³ e peso molecular de 65,94 g/mol (DAUDT, 2012).

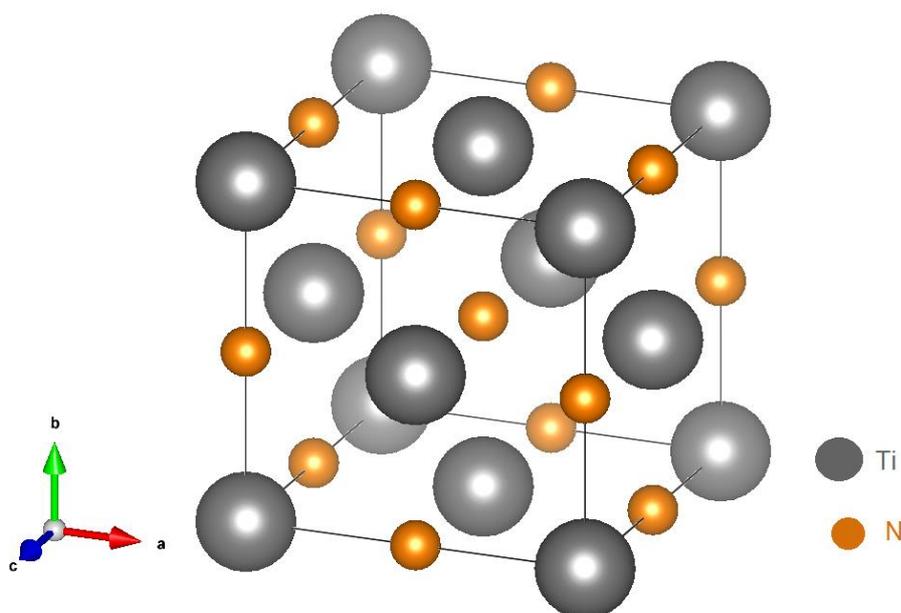


Figura 1: Célula unitária da estrutura cristalina do nitreto de titânio (TiN). As esferas em cinza representam os átomos de titânio e as esferas em laranja representam os átomos de nitrogênio. Tamanho representativo do raio atômico (MOMMA; IZUMI, 2017).

O nitreto de titânio pode apresentar diferentes composições de acordo com a quantidade de nitrogênio, ou seja, diferentes estequiometrias, o que pode causar desde algumas pequenas variações em suas propriedades até a formação de outras fases com diferentes estruturas cristalinas.

A variação no conteúdo de nitrogênio altera primariamente a coloração do filme podendo mudar de cores mais douradas para colorações marrons e avermelhadas, o que se torna de grande importância para aplicações decorativas.

Também de grande importância para as aplicações de filmes de TiN, e que será um dos objetos de estudo desse trabalho, são suas propriedades mecânicas. Entre

elas destacam-se elevada dureza, na ordem de 20 GPa, e alto módulo de elasticidade, na ordem de 250 GPa (CORREDOR, 2011; PATSALAS; CHARITIDIS; LOGOTHETIDIS, 2000).

Algumas outras características que contribuem para a vasta gama de aplicações do TiN, são seu alto ponto de fusão de 2950°C, alta estabilidade térmica e química, boa resistência a corrosão, resistividade elétrica do *bulk* em torno de 20 $\mu\Omega$.cm, entre outras (LECLAIR, 1998; TALU et al., 2015).

2.2 Revisão Bibliográfica.

Na literatura o nitreto de titânio aparece em diversas áreas de pesquisa, e suas propriedades estruturais, ópticas, mecânicas e elétricas são responsáveis por lhe conferirem essa vasta aplicabilidade. Com isso é possível encontrar trabalhos que estudam as diversas propriedades desse material (JEYACHANDRAN et al., 2007; KAPCZINSKI et al., 2003; POPOVIC et al., 2015) e como os parâmetros e tipo de técnicas de deposição, influenciam em suas propriedades (ABADIAS et al., 2013; KÖNIGER et al., 1996; SUNDGREN; JOHANSSON; KARLSSON, 1983; ZHECHEVA et al., 2005).

A quantidade de nitrogênio no filme de TiN pode influenciar na estrutura, devido a seu excesso ou ausência, e é apresentada como fator de impacto em suas propriedades. Para o controle desses fatores as técnicas que se destacam, são o *sputtering* reativo e a nitretação a plasma.

As propriedades do nitreto de titânio obtido a partir do processo de nitretação a plasma, se mostram dependentes principalmente da atmosfera de gases, da temperatura e da profundidade de penetração dos íons (KAPCZINSKI et al., 2003).

Filmes de TiN obtidos por nitretação a plasma (DE SOUZA et al., 2005) podem apresentar dureza de 25 GPa e módulo de elasticidade de 450 GPa.

Essas propriedades mecânicas variam com a profundidade pois o conteúdo de nitrogênio também decai a partir da superfície. Além disso a superfície tende a apresentar um grau de oxidação que também afeta as propriedades superficiais (KÖNIGER et al., 1996; WU et al., 2008).

Para a técnica de *sputtering*, a relação entre o fluxo de gás reativo (nitrogênio) e gás inerte (argônio), mostra-se como parâmetro determinante para os resultados,

apesar da potência aplicada também influenciar (ABADIAS et al., 2013; SHAPOVALOV et al., 2017; VAZ et al., 2005).

Para os filmes depositados pela técnica de *sputtering*, a orientação de crescimento, o *stress* e as deformações presentes no filme, são os fatores que apresentam o maior impacto nas propriedades mecânicas (ABADIAS et al., 2013; ARIF et al., 2017; ELSTNER et al., 1994; VAZ et al., 2005).

Dessa forma valores de dureza na ordem de 27 GPa e de módulo de elasticidade de 350 GPa, são alcançados de acordo com a otimização dos parâmetros de deposição para a técnica de *sputtering* (PATASALAS; CHARITIDIS; LOGOTHETIDIS, 2000; VAZ et al., 2005).

Relatos mostram que o conteúdo de nitrogênio afeta a orientação do crescimento, entretanto existe uma divergência no que tange à orientação preferencial devido ao aumento do conteúdo de nitrogênio. Alguns autores (ABADIAS et al., 2013; PATASALAS; CHARITIDIS; LOGOTHETIDIS, 2000) indicam orientação preferencial para os planos (200) outros (SHAPOVALOV et al., 2017) apontam a textura preferencial dos planos (111).

Usando a técnica de *sputtering*, já foram inclusive obtidos filmes epitaxiais de TiN (CHEN; PENG; CHANG, 2014). Assim a técnica se mostra de grande importância para produção desses filmes visando as mais diversas aplicações, uma vez que distintas propriedades e estequiometrias, podem ser obtidas pelo controle dos parâmetros de deposição nessa técnica.

Os filmes de TiN podem ser explorados para aplicações em dispositivos plasmonicos, devido as suas propriedades ópticas como, por exemplo, a refletância (ZGRABIK; HU, 2015). Suas características ópticas, como a coloração, também o tornam atrativo para substituição do ouro em aplicações decorativas (LAIN, 2014; MÜLLER; FROMM, 1995). Estudos de sua refletividade e o impacto da quantidade de nitrogênio em sua estrutura de bandas, se mostram promissores (ALVES et al., 2015; PERRY, 1986).

Mas o grande interesse do recobrimento de TiN, está em suas aplicações biológicas. Sua resistividade o torna uma alternativa viável para substituição da platina em implantes neurais (SAIT; CROSS, 2017). A possibilidade de seu uso para o recobrimento de titânio e outras ligas o torna uma boa alternativa para aplicação em

próteses, principalmente por aumentar a dureza superficial desses compostos (VAN HOVE et al., 2015).

A literatura mostra que o titânio utilizado em aplicações biológicas possui dureza de 4 GPa e módulo de elasticidade de 100 GPa (ELIAS et al., 2015; SUBRAMANIAN et al., 2011), assim os filmes de TiN tendem a conferir um aumento da dureza, do módulo de elasticidade e da resistência a corrosão na superfície (KIM ; CHOE, 2012; SUBRAMANIAN et al., 2011).

Apesar de suas qualidades, o uso do recobrimento de TiN em ligas de titânio ainda pode apresentar problemas na prática. Sendo o módulo de elasticidade do osso de 30 GPa, a diferença entre esses valores, pode ocasionar atrofia do osso na interface com o implante (ELIAS et al., 2015). Para resolver tal problema é proposto o uso de outros elementos para composição de ligas com titânio, como por exemplo o nióbio. A liga de titânio-nióbio, produz uma redução no módulo de elasticidade, podendo chegar a 57 GPa e promove maior resistência a corrosão (HON; WANG; PAN, 2003; METIKOS-HUKOVIĆ; KWOKAL; PILJAC, 2003).

Outro ponto negativo, no que se refere a aplicações em biomateriais, é referente as propriedades tribológicas do titânio e seus compostos. Assim a otimização das propriedades mecânicas dos filmes é necessária para levar a um estudo mais aprofundados das propriedades tribológicas (SHOESMITH; NOEL, 2010; RUNA; MATHEW; ROCHA, 2013).

Poucos estudos também constam em relação a diferentes substratos (GU, et al, 2018). Além disso as propriedades dos filmes de nitreto de titânio mostram grande dependências da relação entre titânio e nitrogênio no filme. Assim a técnica de *magnetron sputtering* reativo é promissora uma vez que os filmes depositados por essa técnica geralmente apresentam boa aderência, além de permitir o uso de diferentes substratos e grande área de deposição.

Na literatura também consta-se o uso de camadas mais finas de titânio, intercaladas com a de nitreto de titânio. Os estudos da utilização de multicamadas mostram que a dureza e o módulo de elasticidade são influenciados de acordo com a espessura e a quantidade de camadas (FARHAT et al., 1997; JIANG et al., 2017; LI; LI; PAN, 2001). Nesses estudos, os filmes unicamente de TiN apresentam a dureza de 15 GPa enquanto nas multicamadas varia entre 20 e 30 GPa (KUSANO et al., 1998; MORI; FUKUDA; TAKEMURA, 2001).

2.3 Técnicas Utilizadas

2.3.1 Sputtering

O processo de *sputtering* consiste basicamente em remover átomos de um alvo, devido ao bombardeamento com íons de alta energia cinética (SMITH, 1995). O alvo geralmente é sólido e é composto por, pelo menos, um dos componentes que se deseja depositar, na superfície do substrato.

Esse processo ocorre dentro de uma câmara em vácuo onde um gás inerte é injetado (geralmente argônio). A câmara conta com a presença de dois eletrodos aos quais uma tensão é aplicada.

A tensão aplicada por meio do eletrodo gera uma diferença de potencial entre o catodo (alvo) e o anodo (porta substratos) e conseqüentemente um campo elétrico. Devido a colisões aleatórias dos átomos do gás, elétrons são emitidos e acelerados devido ao campo elétrico. Esses elétrons quando acelerados com energia suficiente, por meio de colisões inelásticas com os átomos do gás podem ioniza-los, gerando íons positivos (BOGAERTS, 2009; OHRING, 2002; SMITH, 1995).

O alvo compõe o eletrodo negativo e a região dos substratos e paredes da câmara correspondem ao eletrodo positivo. Dessa forma os íons positivos, que possuem alta energia cinética, são acelerados em direção ao alvo e, ao colidirem com sua superfície, transmitem momento linear para seus átomos, arrancando-os. Juntamente com isso, existe uma pequena chance de elétrons serem arrancados com o material do alvo. Esses eletros são chamados de elétrons secundários e auxiliam na sustentação do plasma (SMITH, 1995).

Durante o processo de *sputtering* também pode ser injetado na câmara um gás reativo, como no caso desse trabalho o nitrogênio, tornando o processo um *sputtering* reativo. Nesse caso o gás reage quimicamente com os átomos ejetados do alvo, formando então o composto a ser depositado no substrato. Tal processo pode apresentar desvantagens, como por exemplo, a contaminação do alvo pelo gás reativo (OHRING, 2002; SCHIABER, 2012).

Um metal, em uma atmosfera predominante de gás inerte, quando submetido ao processo de *sputtering*, apresenta uma alta taxa de ejeção de seus átomos do alvo (alto *sputtering yield*). Quando o processo de *sputtering* se encontra nessas condições, é chamado de regime metálico de deposição (OHRING, 2002; SMITH, 1995).

Com o aumento da pressão parcial de gás reativo na câmara, a adsorção dos átomos desse gás no alvo vai se tornando maior do que a taxa com que os átomos são ejetados, até que a formação de composto no alvo predomina. O processo de sputtering, estando nessas condições onde, na superfície do alvo, se forma uma camada com composição diferente do material original, é chamada de regime envenenado de deposição (OHRING, 2002; SMITH, 1995).

Se a partir desse regime envenenado, o fluxo de gás reativo for reduzido. Para que o alvo fique livre do composto é necessário, em geral, que a redução seja a valores inferiores ao qual ocorre a transição de regimes durante o aumento do fluxo. Essa divergência se mostra com o aparecimento da histerese.

A histerese pode ser observada como um deslocamento da curva de taxa de deposição, ou seja, uma mudança no valor do fluxo em que a taxa de deposição se altera bruscamente, passando do regime metálico para o envenenado e vice-versa. (BERG; NYBERG, 2005; SMITH, 1995). A figura 2 adaptada (SPROUL, 1987), exemplifica o efeito de histerese.

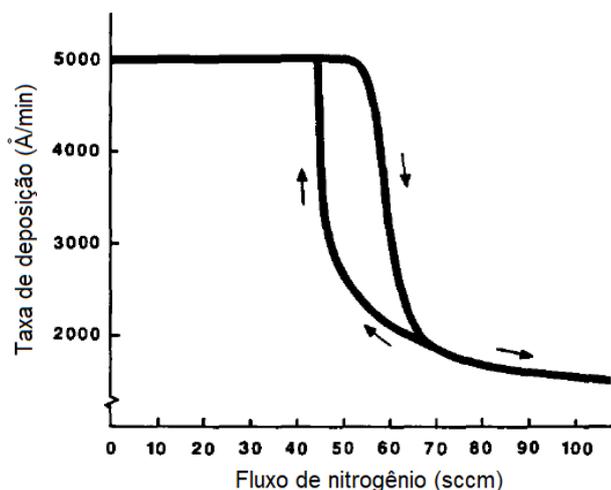


Figura 2. Efeito de histerese da taxa de deposição em função do fluxo de nitrogênio para o nitreto de titânio. Adaptado (SPROUL, 1987).

Já o *sputtering yield*, pode ser entendido como a eficiência com que os átomos são ejetados da superfície do alvo para cada íon energético incidente. Em geral o *sputtering yield* do alvo metálico é maior do que o do composto que se forma no processo de *sputtering* reativo (SMITH, 1995; VAZ et al., 2005).

Para alvos metálicos pode ser aplicado entre os eletrodos uma tensão contínua, caracterizando o processo como um *DC sputtering* que se mostra muito eficaz. Porém

para alvos semicondutores ou isolantes a tensão contínua pode causar um carregamento do alvo por conta do acúmulo de cargas em sua superfície, dificultando a chegada de íons no alvo e prejudicando o processo de *sputtering*.

Para contornar tal problema pode-se utilizar o processo de *RF sputtering* que consiste em utilizar uma fonte de rádio frequência (13,6 MHz), o que causa uma alternância na polaridade do alvo evitando seu carregamento. Esse procedimento torna a técnica de *sputtering* mais versátil, pois permite a deposição em qualquer tipo de alvo (NETO, 2014; OHRING, 2002).

Uma outra forma de otimizar a técnica de *sputtering* é com a utilização de ímãs permanentes próximos ao alvo, de forma que esses ímãs geram um campo magnético que aumenta o grau de ionização do plasma próximo ao alvo e assim aumenta a eficiência da deposição. Ao usar essa técnica em alvos sólidos, uma trilha de corrosão tende a se formar no alvo, pois a ejeção dos átomos se torna mais concentrada, gerando assim um desgaste maior em uma região do alvo determinada pelo campo magnético. Tal processo leva o nome de *magnetron sputtering*.

2.3.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma importante ferramenta para a ciências dos materiais. Esta técnica permite realizar o estudo sobre os arranjos atômicos e moleculares. A difração de raios X também se mostra importante pois não é uma técnica destrutiva e é relativamente simples de se empregar para o estudo da estrutura atômica dos materiais.

Essa técnica é comumente utilizada para se estudar a estrutura cristalina dos materiais. Um material é considerado cristalino quando seus átomos estão arranjados em formas específicas (cristais) que se repetem ao longo de grandes distâncias atômicas. A estrutura cristalina é a forma com que esses átomos estão espacialmente arranjados. Quando um material não apresenta esse ordenamento, ele é chamado de amorfo.

Os materiais cristalinos podem ser monocristalinos, quando são compostos por um único cristal ou podem ser policristalinos, quando composto por regiões com orientações espaciais diferentes. Cada região, com uma dada orientação, é chamada de cristalito.

Para um material policristalino, os cristalitos normalmente estão aleatoriamente ordenados, ou seja, estão em arranjos que apresentam diferentes orientações cristalográficas. Porém em alguns casos, esses cristalitos podem estar majoritariamente ordenados em uma orientação cristalográfica preferencial.

Quando a maioria dos cristalitos se encontram distribuídos de forma não aleatória, é dito que eles possuem uma orientação preferencial ou textura de orientação. A textura depende de quantos e como os cristalitos estão orientados. Isso influencia na intensidade do pico de difração e podem conferir ao material propriedades físicas e mecânicas que se alteram, em relação aos materiais sem textura. Quando o material apresenta propriedades diferentes de acordo com a orientação do cristalito, é dito como anisotrópico (CULLITY B.D. ; STOCK S.R., 2001; KLUG H.P.; ALEXANDER L.E., 1974).

Para realizar a difração e assim analisar a estrutura do material é incidido sobre a amostra um feixe de raios X, que possui alta energia e comprimento de onda curto, na ordem do espaçamento atômico dos sólidos (aproximadamente 1Å). Quando esse feixe de raios X com um comprimento de onda bem definido interage com um material uma parte desse feixe é espalhado em direções aleatórias.

Os feixes quando espalhados por diferentes átomos, tem grande parte de sua radiação cancelada. Porém alguns desses feixes atingem planos cristalográficos em ângulos bem definidos e em vez de se anularem interferem-se de maneira construtiva produzindo os picos de difração (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2010). Esses planos são representados pelos índices de Miller h , k e l que definem as famílias de planos cristalográficos de uma estrutura cristalina.

Quando um feixe de raios X incide em uma família de planos paralelos, separados por uma distância interplanar d_{hkl} , para que se tenha a interferência construtiva a diferença de caminho entre os raios X refletidos deve ser um número inteiro de comprimento de onda, e satisfazer a equação 1, chamada lei de Bragg (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2010).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{equação (1)}$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda incidente, d_{hkl} é a distância planar e θ é o ângulo de incidência. Tais condições de reflexão são representadas na figura 3.

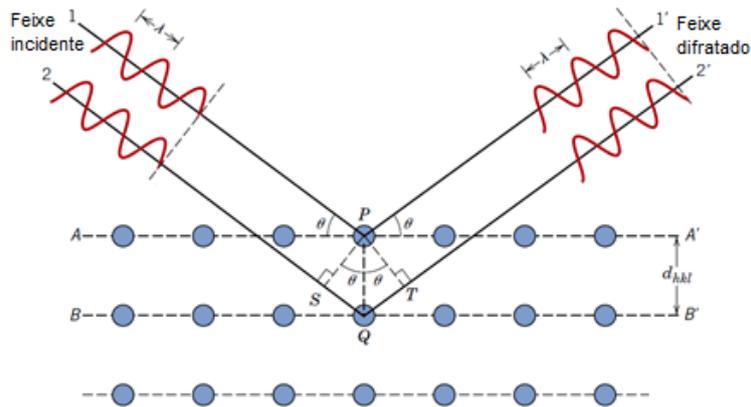


Figura 3. Representação da difração de raios X pelos planos de átomos, onde 1 e 2 representam os raios incidentes a um ângulo θ , 1' e 2' os raios difratados, A-A' e B-B' os planos de difração que são separados por uma distância d (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2010).

Tendo o conhecimento da distância interplanar e do plano cristalográfico ao qual o pico de difração está relacionado, também se torna possível estimar o parâmetro de rede a de uma rede cúbica, de acordo com a relação:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2} \quad \text{equação (2)}$$

Além das informações das distâncias interplanares e do parâmetro de rede, que estão intimamente ligadas com a estrutura cristalina, é possível fazer uma estimativa aproximada do tamanho médio de cristalitos, com a utilização da fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_b} \quad \text{equação (3)}$$

onde t é o tamanho médio do cristalito, 0,9 é uma aproximação para cálculo de um cristalito na forma esférica, λ é o comprimento de onda do raio X, B é a largura à meia altura do pico de difração e θ_b é o ângulo de Bragg da posição do pico de difração. Esse tamanho de cristalito é uma estimativa pois não leva em consideração a presença das deformações do cristalito devido a tensões, e considera como se todos os cristalitos fossem esféricos (CULLITY B.D. ; STOCK S.R., 2001).

O pó tende a possuir cristais do material com as mais diversas orientações, fornecendo assim um padrão de difração usado para identificação dos picos dos materiais. Dessa forma, se o pico de uma orientação cristalográfica se encontra mais

intenso no filme, os cristalitos tendem a apresentarem uma textura para aquela orientação (CULLITY B.D. ; STOCK S.R., 2001; KLUG H.P.; ALEXANDER L.E., 1974).

A partir dos picos de difração também é possível estimar defeitos na rede cristalina, que produzem deslocamentos na rede em relação a sua posição normal, chamados de *strain*.

Ao comparar o resultado experimental do filme com um padrão de difração, como por exemplo o de um pó livre de defeitos, de acordo com a diferença que existem entre esses picos do pó (relaxados) e os picos com deformações do filme depositado, é possível estimar o *strain* presente no filme.

Se o pico de difração da amostra apresenta deslocamentos em relação ao ângulo do pico padrão de difração do pó, o filme apresenta um *strain* uniforme. Para esse *strain* uniforme se o pico está deslocado para valores menores do ângulo 2θ de difração, o *strain* presente no grão é associado a uma força de tensão. Já se o deslocamento é para valores maiores de 2θ , esse *strain* é associado a uma compressão dos planos de difração em relação à distância d_0 dos planos relaxados.

Caso ocorra uma mudança no formato do pico (alargamento) e não só a diferença na posição, pode significar que o *strain* é não uniforme. Tais mudanças em relação aos picos estão exemplificadas na figura 4 (CULLITY B.D. ; STOCK S.R., 2001; KALITA; KALITA, 2017).

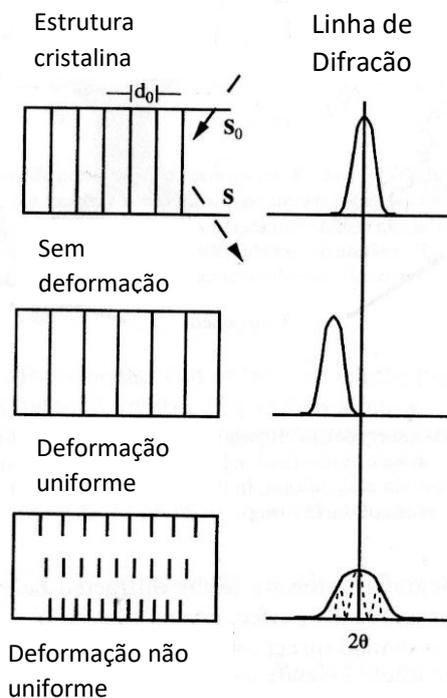


Figura 4: Representação figurativa do efeito de deformação no plano cristalino a esquerda. Efeito produzido pela deformação no pico de difração a direita (CULLITY B.D. ; STOCK S.R., 2001).

Nesse trabalho a análise por difração de raios X será de extrema importância, pois por meio dela será possível fazer uma análise da estrutura. Com essas medidas de difração de raios X será possível realizar a estimativa do tamanho do cristalito e o cálculo da distância dos planos atômicos do filme, ter uma ideia das deformações e defeitos que a rede cristalina está sob influência, bem como calcular o *strain* de acordo com o fluxo de nitrogênio.

2.3.3 Transmitância e refletância UV/VIS

A espectrofotometria permite a realização de medidas de transmitância e refletância em materiais e filmes finos. A partir dessas medidas pode-se extrair as constantes ópticas dos materiais dos filmes em uma faixa espectral.

Quando a radiação incide na superfície de um meio material, ela pode ser transmitida através daquele meio, pode sofrer reflexão ou ser absorvida. Supondo que não haja espalhamento, a intensidade do feixe incidente (I_0) deve ser a somatória da intensidade desses fenômenos de transmissão (I_T), reflexão (I_R) e absorção (I_A).

$$I_0 = I_T + I_R + I_A \quad \text{equação (4)}$$

Alternativamente pode-se definir a intensidade relativa desses termos, sendo a transmitância T (I_T / I_0), refletância R (I_R / I_0) e absorção A (I_A / I_0), que são respectivamente as frações transmitida, refletida e absorvida do feixe de luz incidente pelo material, e esses termos devem ter a somatória igual a um, pois toda a luz incidente sofre parte desses fenômenos (CISNEROS, 2001), assim:

$$T + R + A = 1 \quad \text{equação (5)}$$

Materiais metálicos geralmente são opacos para todo o espectro visível, ou seja, tendem a não apresentar transmitância. Apesar disso apresentam boa porcentagem de absorção e refletância. A coloração dos materiais metálicos, geralmente é determinada de acordo com o comprimento de onda refletido pelo mesmo (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2010).

Metais como o cobre e o ouro apresentam cores características. O primeiro quando livre de impurezas e contaminações superficiais é avermelhado, enquanto o

segundo apresenta o dourado como cor característica. As cores dos metais são devidas às faixas de energia em que a luz visível é refletida, em maior ou menor intensidade, pela interação da luz com sua estrutura eletrônica.

O TiN pode apresentar uma variação entre colorações de acordo sua estequiometria, ou seja, a fração de nitrogênio na estrutura também se mostra importante para o controle da coloração do material (ALVES et al., 2015).

Essa variação ocorre de forma que o TiN, em sua fase estequiométrica, apresenta coloração dourada e o TiN com maior conteúdo de nitrogênio apresenta coloração avermelhada. Tais características podem ser exploradas em aplicações decorativas e optoeletrônicas (LAIN, 2014; PERRY; GEORGSON; SPROUL, 1988, SHAPOVALOV et al., 2017).

A refletividade do TiN pode ser alterada prioritariamente com a quantidade de nitrogênio, devido a mudança promovida em sua estrutura eletrônica e na estrutura cristalina. As medidas de transmitância e refletância se mostram assim relevantes para avaliar o impacto do quantidade de nitrogênio nas características do filme de TiN (CISNEROS, 2001; PERRY; GEORGSON; RIBBING, 1986; POPOVIC et al.; 2015).

2.3.4 Microscopia óptica confocal

A microscopia óptica confocal é uma técnica muito empregada para se obter as características da superfície dos materiais, principalmente para materiais opacos. A partir dessa técnica, é possível obter informações e imagens da superfície e assim estimar a rugosidade e a morfologia de regiões da superfície de amostras.

No microscópio óptico confocal as imagens são formadas devido a uma focalização de feixes de luz por um conjunto de lentes. Os feixes formam um cone que incide em uma região da amostra e penetra uma determinada profundidade. Fixando a profundidade, o ponto focal é alterado de forma que o plano a ser analisado, é iluminado ponto a ponto, para se obter as informações do mesmo (FELLERS; DAVIDSON, 2012; TRINO, 2014).

A luz que incide nos planos e é refletida por eles e retorna por seu caminho óptico, atingindo a abertura de um orifício (chamada *pinhole*) que separa a luz do ponto focal e elimina a luz emitida pelos outros pontos fora de foco.

Essa luz proveniente dos pontos em foco, é registrada por tubos fotomultiplicadores e os sinais gerados por eles são transmitidos e processados por

computador formando assim as imagens bidimensionais da região analisada (FELLERS; DAVIDSON, 2012). Também é possível obter imagens tridimensionais com a unificação de imagens formadas de diferentes planos sucessivos (TRINO, 2014).

Nesse trabalho, a microscopia óptica confocal foi utilizada com o intuito de realizar uma estimativa de espessura dos filmes, para obter um maior controle do processo de deposição. E de analisar a rugosidade da superfície das amostras, fator importante para a correta obtenção dos resultados das medidas de propriedades mecânicas.

2.3.5 Nanoindentação

Para muitas aplicações mecânicas onde o material utilizado estará sobre efeito de diferentes tipos de forças e cargas repetitivas essas propriedades precisam ser bem conhecidas para que não ocorra fratura do mesmo. As características mecânicas como dureza, resistência, rigidez, entre outras, são de fundamental importância para escolha correta de um material e sua aplicação.

Dentre as propriedades mecânicas as duas que mais se destacam para esse trabalho são a dureza e o módulo de elasticidade. Essas propriedades nos filmes finos ou em camadas da superfície de um sólido podem ser obtidas por meio de medidas de nanoindentação.

Na nanoindentação a carga é aplicada gradativamente até um valor máximo. Ao atingir seu valor máximo essa carga é mantida constante por um tempo, para que o material se acomode, e subsequentemente a carga é retirada de forma controlada. Durante esse processo é monitorada a profundidade de penetração em função da carga. Com isso é possível obter as informações de dureza e do módulo de elasticidade (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2010).

A dureza é a resistência que um material apresenta a uma deformação plástica em uma dada região. Quanto menor a dureza do material maior e mais profunda é a penetração da ponta de prova utilizada na medida. Para a medida de dureza utilizando a técnica de nanoindentação é aplicada uma carga em uma ponta geralmente de diamante, chamada indentador, que fica em contato com a superfície da amostra.

Por sua vez, o módulo de elasticidade pode ser considerado como a resistência que um material apresenta à deformação elástica. Quanto maior o módulo de

elasticidade mais rígido é o material, ou seja, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de um determinado *stress* (WILLIAM D. CALLISTER; DAVID G. RETHWISCH, 2010).

A nanoindentação será utilizada para obter a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes de TiN depositados com diferentes fluxos de nitrogênio. Com isso busca-se relacionar quais são as implicações do fluxo nessas propriedades.

4. DETALHAMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação dos Substratos

Para as deposições foram usados diferentes tipos de substratos, foram eles: titânio comercialmente puro grau 4 (Ti cp 4), sílica, silício (100) e liga de titânio nióbio, com 6% em massa de nióbio (Ti6Nb).

Os substratos de silício e sílica, são usados com o intuito de investigar as propriedades ópticas dos filmes. E o substrato de titânio, juntamente com a liga titânio-nióbio, são utilizados para a investigação das propriedades mecânicas, dado sua destacada importância na aplicação em biomateriais (ELIAS et al., 2015; SUBRAMANIAN et al., 2011; VAN HOVE et al., 2015).

Inicialmente os substratos metálicos foram lixados usando uma politriz metalográfica Arotec modelo Aropol, com a utilização de lixas d'água com granulações de 120, 320, 400, 600 e 800 mesh, por aproximadamente 10 minutos em cada lixa (ou até que a superfície apresentasse melhoras visuais). Para esse procedimento ser realizado os substratos foram embutidos a quente em molde de baquelite com a utilização de uma embutidora Arotec modelo PRE 300, em cada molde eram colocados 3 substratos, e a politriz comportava 6 moldes em cada vez.

Antes das deposições os substratos passam por um processo de limpeza. Esse processo consiste em banho ultrassônico em solução de água deionizada e detergente neutro (EXTRAN MA 02, Merck), por 10 minutos. Em seguida é feito o enxague com água deionizada. Os substratos são então recolocados durante 10 minutos em banhos ultrassônicos de álcool isopropílico, de acetona, novamente de álcool isopropílico e por fim, de água deionizada.

Os substratos são secos e fixados no porta-substrato, no qual são presos com a utilização de garras e parafusos de molibdênio, dispostos da melhor forma possível em torno do centro, sendo assim colocado em média de 8 substratos por deposição. Estando assim prontos para serem colocados na câmara de deposição.

Em certas amostras são colocados pequenos pedaços de substratos quebrados (em geral silício ou sílica), na região que a garra os prende. Criando uma diferença de altura (degrau) e com isso medir a espessura do filme. A figura 5 mostra a posição dos substratos.



Figura 5: Substratos de titânio, sílica, silício e titânio nióbio presos no porta-substratos, prontos para deposição.

O porta-substrato é então fixado no sistema de *sputtering*, para ser feito vácuo e ser aquecido para degasagem antes dos procedimentos de deposição serem iniciados.

4.2 Equipamentos e Procedimentos para Deposição

O sistema de *RF magnetron sputtering* usado para deposição, conta com uma câmara principal de aço inox, modelo comercial Kurt J. Lesker, com modificações conforme apresentado a esquerda na figura 6. A direita da figura 6 apresenta-se um esquema simplificado da câmara de deposição (DEPLA, 2013).

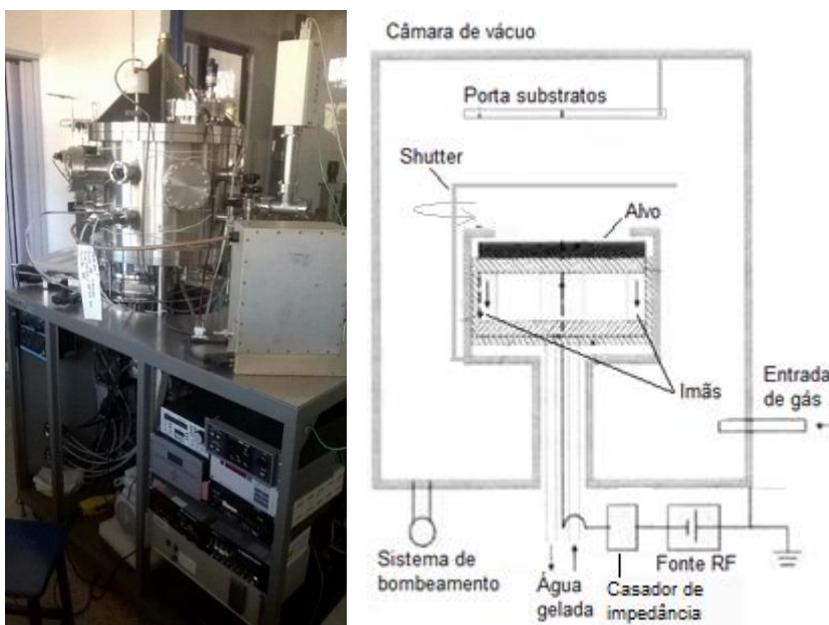


Figura 6: A esquerda foto do sistema de sputtering Kurt J. Lesker do laboratório de filmes semicondutores. A direita esquema simplificado do sistema de sputtering, adaptado (DEPLA, 2013).

A câmara conta com dois eletrodos para deposição, que permitem trabalhar com o sistema em *sputtering* RF ou DC, outra vantagem é a possibilidade de usar dois alvos diferentes em uma mesma deposição, sendo que o esquema apresentado na figura 6 é a simplificação de apenas um eletrodo.

Para esse trabalho o porta-substrato estava posicionado paralelamente a um dos eletrodos que conta com um alvo metálico AJA de titânio (99.999% de pureza) com 75 mm de diâmetro. Cada alvo possui um *shutter* pneumático para um melhor controle do início e fim da deposição.

A deposição é realizada em vácuo. Para atingir as devidas condições de deposição o sistema conta com uma bomba mecânica acoplada a uma bomba turbo molecular (790 - 1050 l/s), com essa configuração é possível alcançar pressões da ordem de 8.10^{-7} Torr.

A pressão é monitorada com o auxílio de um manômetro Pirani e um Baratron. A regulagem da pressão é feita alterando a abertura da válvula gaveta que separa a bomba de vácuo da câmara de deposição. Os gases utilizados são o argônio como gás inerte, e o nitrogênio como gás reativo. Os fluxos de ambos são mantidos constantes durante a deposição. O sistema conta com uma entrada para a admissão do argônio próxima a superfície alvo em quanto a linha para admissão de nitrogênio é diretamente na câmara de deposição.

O controle dos gases é feito por um controlador de fluxo de gases automático, que permite o ajuste de cada gás separadamente. Nessas deposições o fluxo utilizado de argônio foi de 40 sccm e o de nitrogênio foi variado, até 10 sccm, que é o máximo permitido pelo controlador, para analisar a influência de diferentes fluxos nas amostras.

Os substratos são aquecidos por meio de um sistema resistivo que é controlado por um sistema eletrônico de aquecimento. Nas deposições foram usadas temperaturas de 100 °C, com a potência de 300 W e 400 °C para potência de 240 W. Por conta desse aquecimento, os eletrodos contam com refrigeração para evitar danos nos ímãs do sistema de *magnetron*. Por segurança, se houver falta de refrigeração o sistema de aquecimento desliga devido a ação de um pressostato.

A temperatura do substrato pode influenciar na energia térmica dos átomos na superfície de crescimento e assim alterar a estrutura obtida do filme. A temperatura homologa, que é a razão entre a temperatura do substrato e temperatura de fusão do

material, estabelece a influência da temperatura na energia térmica para a alteração das zonas de crescimento (MAHIEU et al., 2006; SMITH, 1995).

Para ambas as temperaturas escolhidas não espera-se grandes mudanças na zona de crescimento, uma vez que a temperatura de fusão do TiN é alta quando compara a temperatura da superfície do substrato. Assim a influência maior da temperatura se dá na degasagem do sistema e conseqüentemente, na redução das impurezas, sendo que a água é a principal impureza desse sistema.

De um modo geral, para o nitreto de titânio, devido à sua alta temperatura de fusão, a energia térmica não apresenta uma influência tão significativa no processo de *sputtering*, quanto a potência aplicada na deposição (PATASALAS; CHARITIDIS; LOGOTHETIDIS, 2000).

Para as deposições foram utilizadas a pressão de trabalho (gases de argônio e nitrogênio admitidos) de 5.10^{-3} Torr. Para poder iniciar as deposições o ideal é que a pressão residual atinja valores inferiores a 5.10^{-6} Torr, minimizando assim a ação de contaminantes. Estes contaminantes podem ser estimados utilizando um sistema de analisador de gases residuais (RGA) que também permite a verificação de vazamento do sistema.

Antes do início de cada deposição (com o *shutter* fechado) é feito um plasma de limpeza utilizando potência de 120 W durante 7 minutos somente com argônio e por 3 minutos com mistura argônio e nitrogênio. (PEREIRA et. al., 2012)

As deposições foram realizadas em duas condições principais de potência. Foi feito um conjunto de amostras com a potência de 300 W e outro de 240 W com variações no fluxo de nitrogênio. O tempo foi alterado para se obter espessuras similares.

A potência de 300 W foi escolhida com o objetivo de otimizar o tempo de deposição e, os diferentes fluxos com o intuito de abranger diferentes regimes de deposição, conforme será apresentado nas seções mais adiante. Já a potência de 240 W e seus respectivos fluxos foram utilizados devido relação do mesmo com um projeto FAPESP (M ERA-NET Proc. 2015/50.280-5).

As amostras que foram obtidas das deposições são retratadas na tabela 1 a seguir, juntamente os parâmetros de deposição que foram variados. Para as futuras análises, as amostras serão separadas de acordo com a potência e serão referidas apenas pelos seus respectivos fluxos de nitrogênio.

Tabela 1: Nome e as condições de deposição que foram variadas durante as deposições nesse trabalho. As condições que não se alteraram foram: Fluxo de Argônio de 40 sccm e pressão de trabalho de $5 \cdot 10^{-3}$ Torr. Os números das amostras mencionadas no texto correspondem todos a nomenclatura mostrada nessa tabela.

Amostra	Potência (W)	Tempo (min)	Fluxo de N₂ (sccm)	Substratos
KL293	300	65	0,8	Ti, Ti6Nb
KL260	300	105	1,5	Ti e Sílica
KL292	300	270	6,0	Ti e Ti6Nb
KL296	240	30	4,0	Ti e Si(100)
KL297	240	60	8,0	Ti e Si(100)
KL295	240	80	10,0	Ti e Si(100)

4.3 Taxa de Deposição

Com as medidas de taxa de deposição, é possível otimizar o tempo de deposição e ter um maior controle da espessura do filme a ser produzido.

Essas medidas fornecem uma boa base para guiar as deposições iniciais em termos de tempo e potência a serem utilizados, pois essas medidas permitem um melhor conhecimento acerca desses parâmetros.

As medidas de taxa de deposição foram realizadas utilizando uma microbalança de cristal de quartzo da Kurt J. Lesker, modelo Inficon FTM-2400. As medidas são feitas separadamente das deposições, pois para que a medida seja efetiva, a balança deve estar posicionada no local onde ficariam os substratos. Sendo assim o porta-substrato é deslocado para que a balança possa assumir sua posição.

A medida é realizada durante um processo que simula a deposição. Procedimento e condições da deposição similares aos da deposição são reproduzidos para a tomada dessas medidas.

Para as medidas de taxa é possível ajustar no controlador digital a densidade do material a ser depositado, o próprio manual do equipamento fornece esse valor, sendo de $4,50 \text{ g/cm}^3$ para o titânio e $5,43 \text{ g/cm}^3$ para o nitreto de titânio.

Em uma mesma configuração de posicionamento foram feitas medidas de taxa de deposição para potências de 100 W, 200 W e 300 W com a variação do fluxo de

nitrogênio. Posteriormente foram feitas medidas usando a potência de 240 W, completando assim o conjunto de caracterizações de taxa de deposição.

Durante as medidas, o fluxo de argônio foi mantido constante, a pressão foi controlada a partir da abertura de uma válvula gaveta para se manter em $5 \cdot 10^{-3}$ Torr independente do fluxo de nitrogênio. O aquecimento do sistema foi de 100 °C para minimizar a variação da temperatura em função do plasma.

Essas medidas foram feitas variando o fluxo de nitrogênio em quanto a taxa era monitorada, com o intuito de estimar, com mais precisão, o tempo de deposição para se alcançar a espessura desejada (1 μm para os filmes a 300 W). O procedimento adotado para medir foi de iniciar a medida com argônio a 40 sccm e sem fluxo de nitrogênio. Nessa situação a deposição é prioritariamente de titânio assim, para estimar a taxa, a balança foi regulada com a densidade do titânio.

Após a primeira medida foi iniciado a adição de 0,2 sccm de nitrogênio, nesse momento a densidade foi alterada para a do nitreto de titânio, e assim após cada medida o fluxo de nitrogênio foi aumentado até 10 sccm. Para fluxos mais baixos foram usados intervalos menores, e à medida que o fluxo de nitrogênio aumentava e a taxa não sofria grande variação, esses intervalos foram se tornando maiores.

Entre cada medida era esperado um tempo de aproximadamente 10 min para que o equipamento estabilizasse na medida, em seguida, media-se a taxa a cada um minuto durante 4 minutos, tendo assim quatro medidas para se obter uma média dos valores.

Ao se chegar nos 10 sccm as medidas eram repetidas para a redução do fluxo de nitrogênio, buscando-se analisar o efeito de histerese. Esse efeito de histerese depende da pressão dos gases no sistema e da razão entre o *sputtering yield* do metal e do composto. Podendo ser controlada e até eliminada dependendo da pressão parcial de argônio (BERG; NYBERG, 2005; SÄRHAMMAR et al, 2013).

4.4 Emissões do Plasma

Com as medidas de emissão do plasma pode-se analisar como se altera a emissão de nitrogênio e de titânio conforme o fluxo de nitrogênio é alterado. E assim se ter uma estimativa das alterações das espécies ativas no plasma (SAIKIA; KAKATI, 2013; BOGAERTS, 2009).

As medidas de emissão do plasma foram feitas utilizando um espectrômetro multicanais de fibra óptica da Avantes, com três canais operando nas faixas de comprimento de 257,65 até 375,65 nm, 367,91 até 520,73 nm e 489,02 até 1012 nm.

As linhas de emissão de 398,97 nm para o titânio e 391,38 nm para o nitrogênio foram escolhidas para terem o comportamento analisado conforme a variação do fluxo de nitrogênio. Essa escolha foi feita em consulta ao banco de dados do NIST (KRAMIDA, A., RALCHENKO, Y.U., READER, J. AND N. A. T.).

As medidas de emissão foram feitas em conjunto com as medidas de taxa de deposição, sendo a fibra optica responsável utilizada para medir posicionada em uma janela do equipamento pelo lado de fora.

Ao mesmo momento que eram registradas as medidas de taxa, também eram registradas as medidas de emissão do plasma. Essas medidas acompanharam os procedimentos e condições de uma deposição normal, assim como as medidas de taxa, complementando assim as medidas de taxa ao evidenciar as espécies químicas ativas na emissão do plasma de acordo com a variação do fluxo de nitrogênio.

As medidas de taxa e de emissão podem colaborar para um entendimento da quantidade de nitrogênio no sistema e assim da estrutura e estequiometria da formação do TiN, de acordo com o regime de deposição.

4.5 Microscopia Óptica Confocal

Para a medida de rugosidade do filme, utilizou-se o modo padrão de topografia, na qual a área de análise foi de 636,61x477,25 μm^2 com uma lente de 20x de aumento. Essa medida foi feita em duas regiões de cada amostra, sendo uma mais central e outra mais da extremidade.

Também com a medida de microscopia foi possível medir uma diferença de altura (degrau) entre uma região somente do substrato (sem filme) e a região onde o filme foi depositado, assim podendo estimar uma espessura do filme, com o intuito de comprovar os cálculos feitos com a medida de taxa de deposição

O modo utilizado foi o de topografia estendida, em uma região de 1,18x0,88 mm^2 , a amostra foi alinhada de forma que a medida ficasse entre a interface do filme e do substrato devido ao degrau. Nessa região foram realizadas três medidas para posteriormente calcular a média aritmética simples entre elas para estimar a altura.

O equipamento utilizado para essas medidas é da marca Leica, modelo DCM 3D, que fornece imagens tridimensionais, bidimensionais e um gráfico de rugosidade superficial da amostra. Fornecendo também o valor médio da rugosidade na área analisada, além disso a partir do próprio programa do equipamento é possível traçar uma diferença de altura ao selecionar um pico e um vale com o gráfico de rugosidade superficial.

4.6 Transmitância e Refletância

As medidas de transmitância e refletância foram realizadas em um espectrofotômetro da Perkin Elmer Lambda 1050 UV/VIS/NIR com feixe e monocromador duplos, sendo os parâmetros e as medidas controladas por computador.

As transmitâncias e refletâncias foram realizadas variando o comprimento de onda incidente de 1800 até 250 nm. Em ambos os casos é feito o ajuste e calibrações para garantir que o feixe incida corretamente na amostra. Após isso é realizado uma medida de referência (com o suporte de amostras) e as medidas do substrato, para posteriormente serem iniciadas as medidas das amostras.

Para a transmitância é importante a ação do feixe duplo, pois enquanto um deles interage com a amostra, outro feixe é captado sem que ocorra interação com a amostra, e assim de acordo com a razão entre eles a medida é fornecida.

A medida de refletância segue com o mesmo princípio do feixe duplo e em adição a isso a medida é feita utilizando um sistema de esfera integradora, cuja função é captar a luz refletida especularmente e a espalhada por reflexão.

4.7 Difração de Raios X

A difração de raios X foi realizada na UNESP de Bauru, pelo professor Dr. Fénélon Martinho Lima Pontes, no difratômetro da Rigaku, modelo MiniFlex 60, com radiação Cu K α de comprimento de onda de 1,5405 Å, com potencial de aceleração de 40 kV e corrente de 15 mA. A configuração de medida utilizada foi do tipo Bragg-Brentano no intervalo de detecção de 20 ° a 80 °, com passo de 0,04 °. Posteriormente as medidas foram comparadas com as fichas cristalográficas, sendo utilizada a ficha o padrão de difração do pó, PCPDF 65-0965 para o TiN (AIGNER et al., 1994) e PCPDF 44-1294 para o Ti (SAILER; MCCARTHY, 1993), em anexo.

Os valores de FWHM, da intensidade do pico de difração e do ângulo 2θ de difração, foram obtidos por meio de um ajuste Gaussiano de curvas (CULLITY B.D. ; STOCK S.R., 2001) realizado em cada pico de interesse no difratograma, permitindo assim que os valores fossem obtidos de uma forma mais precisa.

4.8 Nanoindentação

As medidas de nanoindentação foram feitas em um nanoindentador Hysitron Tribolenter, no Laboratório de Plasma Tecnológicos da Unesp de Sorocaba, pela professora Dra. Elidiane Cipriano Rangel.

A medida foi feita aprofundando uma ponta de prova no filme de acordo com uma determinada carga, de forma a ter diferentes profundidades de acordo com o aumento da carga em determinado ponto da amostra e repetida em 20 pontos diferentes da superfície. A carga era variada de 498 até 10000 μN e a penetração se dava na ordem dos nanômetros.

Por meio das medidas de nanoindentação, é possível obter o módulo de elasticidade e a dureza, de acordo com a profundidade do contato. As medidas foram realizadas nas amostras depositadas a 240 W com fluxos de 4 sccm, 8 sccm e 10 sccm de N_2 .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo será avaliada a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades dos filmes de TiN obtidos, sendo principalmente, a influência do fluxo de nitrogênio sobre a estrutura, a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes de nitreto de titânio depositados por sputtering reativo.

5.1 Taxa de Deposição

Na figura 7 pode ser observado o comportamento da curva de taxa deposição em função do fluxo de nitrogênio, para a potência de 300 W. A variação do fluxo de nitrogênio é feita aumentando e reduzindo o mesmo.

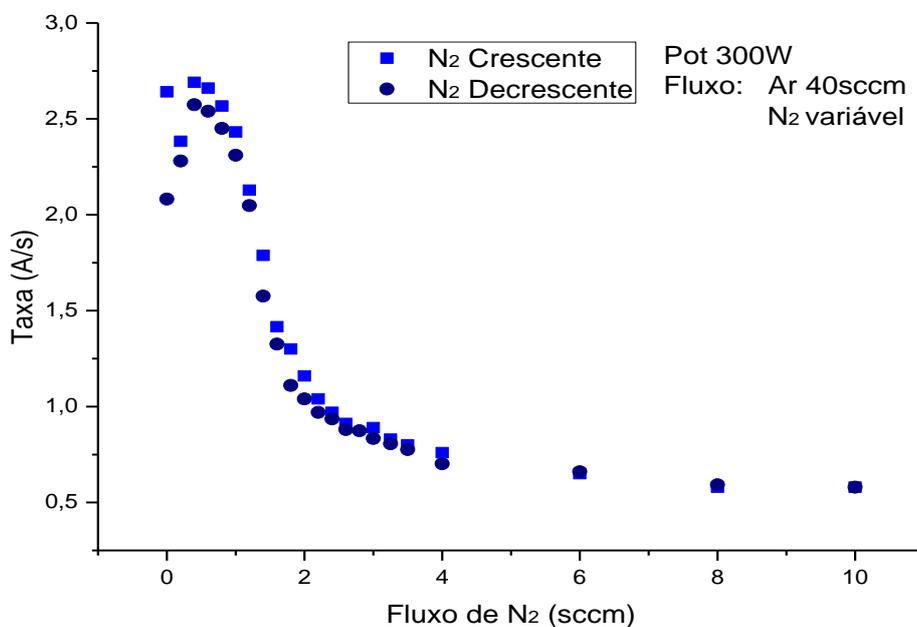


Figura 7: Taxa de deposição de acordo o aumento e posteriormente redução do fluxo de nitrogênio, entre 0 e 10 sccm para potência de 300 W, pressão constante de trabalho de $5 \cdot 10^{-3}$ Torr e fluxo de argônio de 40 sccm. Tanto para o aumento quanto para a redução do fluxo de nitrogênio o comportamento é o mesmo.

Pode-se notar que a taxa de deposição no início, somente com argônio gasoso adicionado no sistema, apresenta um valor elevado. Quando inicia-se a admissão de nitrogênio gasoso, a taxa apresenta um leve aumento seguido de uma queda significativa, até atingir um valor praticamente constante.

O valor elevado da taxa para a região com baixo ou nenhum fluxo de nitrogênio, representa um regime chamado de metálico. Esse regime é caracterizado pelo valor

superior da taxa atribuída a grande quantidade de átomos de titânio que é ejetada do alvo, devido ao alto *sputtering yield* ($Y_{Ti}=0,13$ Atoms/lon) do titânio (VAZ et al., 2005).

Ao aumentar o fluxo de nitrogênio é notado que a taxa de deposição diminui, o que pode ser associado à formação de composto (nitreto de titânio) na superfície do alvo. O envenenamento, geralmente faz com que o *sputtering yield* do alvo ($Y_{TiN}=0,09$ Atoms/lon) diminua. Com isso ocorre a redução na taxa de deposição (ARIF et al., 2017).

Esse comportamento da curva de taxa de deposição pelo fluxo de nitrogênio, independente do fluxo estar aumentando ou diminuindo, é equivalente. O não aparecimento da histerese pode ser associado a alta pressão parcial de argônio (BERG; NYBERG, 2005; SÄRHAMMAR et al, 2013). O fluxo de argônio é fixo em 40 sccm, valor 4x maior quando em relação ao máximo do fluxo de nitrogênio.

A potência de 300 W, apresentou os valores mais altos de taxa e assim os mesmos, foram selecionados para os fluxos de 0,8, 1,5 e 6 sccm de nitrogênio, conforme segue na tabela 2. Com esses valores foi calculado o tempo de deposição necessário para atingir uma espessura de 1 μm , otimizando assim a duração do processo.

Tabela 2: Valores experimentais da taxa de deposição para seus respectivos fluxo e do tempo correspondentes para deposição de um filme de 1 μm com potência de 300 W.

Fluxo (sccm)	Taxa (Å/s)	Tempo (min)
0,8	2,57	65
1,5	1,57	106
6,0	0,65	256

Medidas de taxas de deposição também foram realizadas com outras potências. A figura 8 reúne medidas para as potências de 100, 200, 240 e 300 W, e suas respectivas barras de erros.

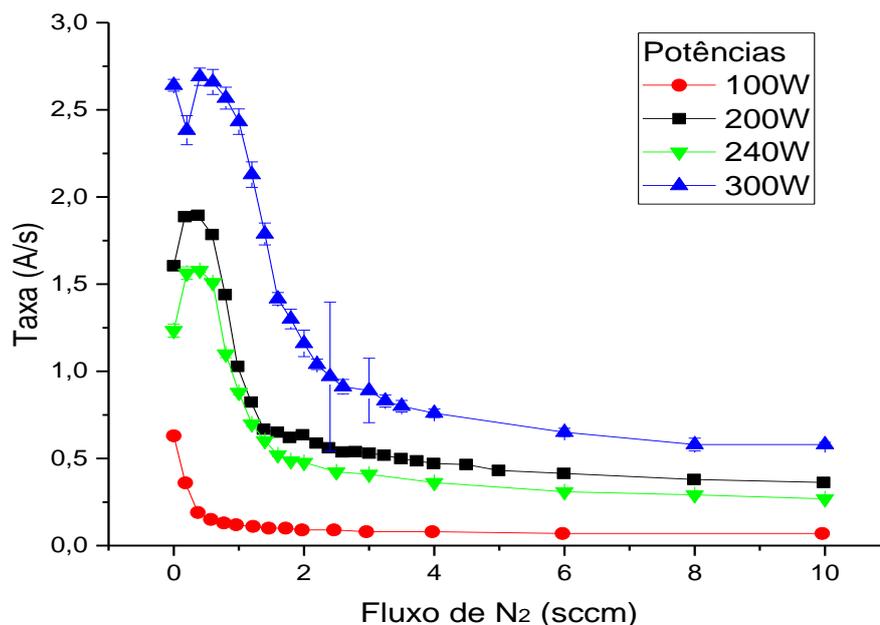


Figura 8: Taxa de deposição em função do fluxo de nitrogênio para diferentes potências, com o aumento da potência ocorre o aumento da taxa de deposição, porém a forma geral da curva se mantém.

Pela figura 8, pode-se observar que, em geral, o comportamento das medidas se mostra similar para todas as potências trabalhadas. As principais mudanças estão relacionadas com o valor da taxa, que aumenta de acordo com o aumento da potência.

Também é perceptível que a taxa de deposição para potência de 100 W, diferente das demais, não apresenta um aumento repentino ao inserir nitrogênio no sistema (figura 8).

Pode-se notar que o valor de taxa de deposição para a potência de 240 W, é inferior ao obtido para potência de 200 W. Essa diferença ocorreu, pois, posterior as medidas de potência de 100, 200 e 300 W, a balança foi movida, para ser realizada uma série de deposições. Após as deposições, a balança foi novamente posicionada com o intuito de medir a taxa de deposição para potência de 240 W, e ao realizar esse reposicionamento, pequenas diferenças podem ocorrer, causando alterações no valor da taxa devido a diferentes distancias entre a balança e o alvo.

5.2 Emissão do Plasma

A seguir tem-se a figura 9, a qual apresenta as medidas de emissão do titânio e do nitrogênio no plasma, em função do fluxo de nitrogênio. Na figura constam os

resultados para as potências de 100, 200 e 300 W, com fluxo de N₂ sendo aumentado e reduzido.

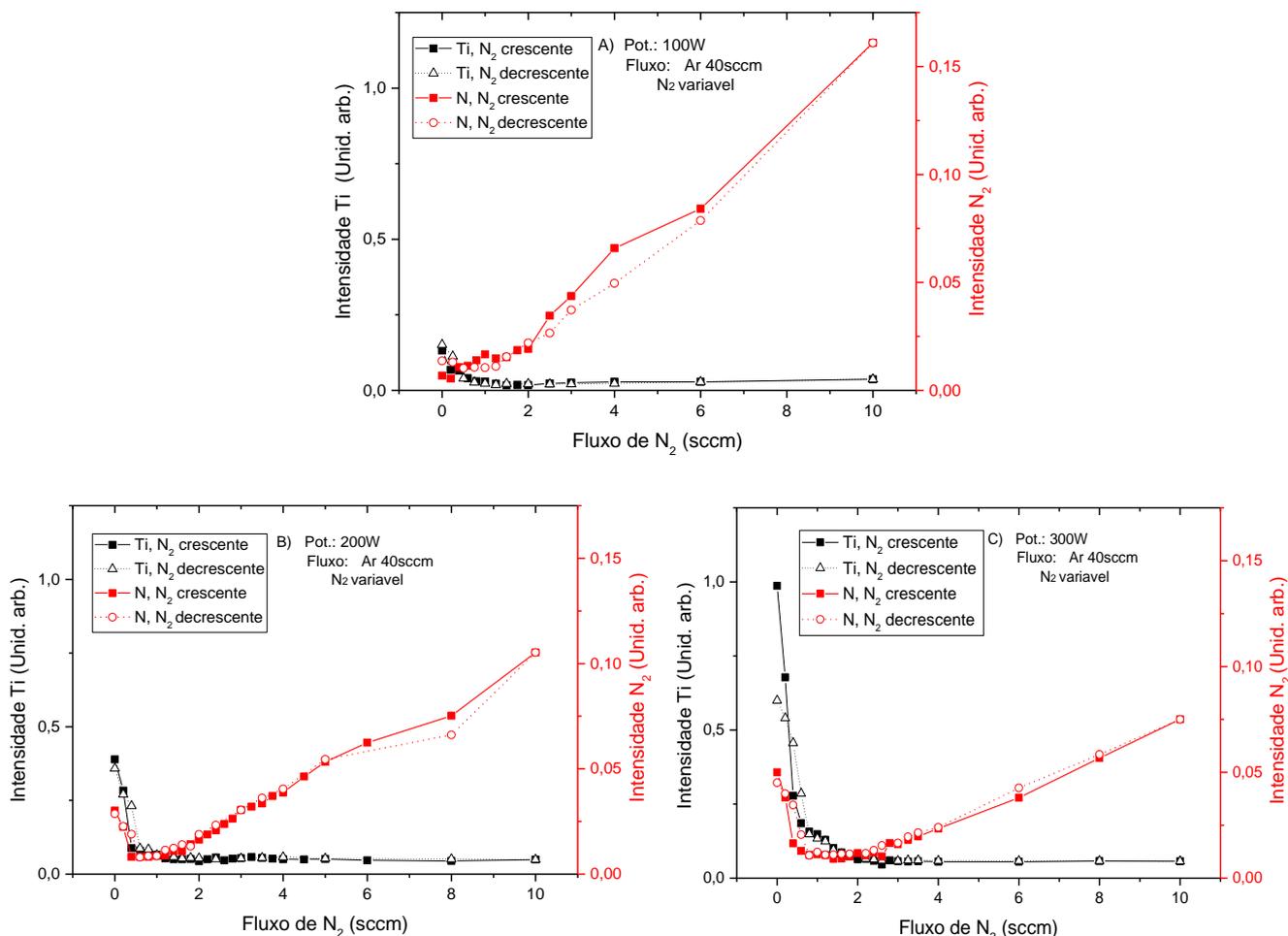


Figura 9. Intensidades das emissões no plasma do titânio em preto e do nitrogênio em vermelho de acordo com o aumento e a redução do fluxo de nitrogênio. A) Para potência de 100 W. B) Potência de 200 W. C) Potência de 300 W.

Pela figura 9 é possível perceber uma semelhança no comportamento das espécies analisadas do plasma, mais uma vez o comportamento se mostra independente do fluxo de nitrogênio estar aumentando ou diminuindo.

A intensidade da linha de emissão do titânio aumenta de acordo com o aumento da potência, porém decai com o aumento do fluxo de nitrogênio, até atingir um valor praticamente constante a partir de 4 sccm de nitrogênio.

Já a intensidade da linha de emissão de nitrogênio aumenta de acordo o aumento do fluxo de nitrogênio. Para a potência de 200 W e 300 W a emissão é inicialmente elevada. Fato que pode ser atribuído a proximidade que essa linha

apresenta com a linha de emissão de um titânio ionizado (KRAMIDA, RALCHENKO, READER, 2018).

De um modo geral, para os fluxos mais altos, a intensidade de emissão do N₂, diminui com o aumento da potência. Esse comportamento se deve ao fato de que durante o processo de deposição existem três fontes principais competindo no consumo do nitrogênio. São elas: a incorporação nas paredes da câmara e nos substratos, a bomba de vácuo e o alvo. Dessa forma o aumento do fluxo faz que o nitrogênio seja consumido mais por essas fontes, principalmente a bomba de vácuo para manter a pressão constante, do que para a ionização da molécula de N₂ (BERG, NYBERG, 2005; DEPLA et al, 2007; DEPLA et al, 2010).

A queda na intensidade de emissão do titânio e o aumento na emissão do nitrogênio pode evidenciar também a mudança de regime metálico para envenenado. Comparando a emissão do plasma, com a taxa de deposição, ambas apresentam mudanças em uma faixa de fluxo de nitrogênio similar.

Emissões do plasma dependem de outras reações durante o processo de deposição, porém a quantidade de espécies de cada elemento no plasma desempenha grande influência na emissão (SAIKIA; KAKATI, 2013; BOGAERTS, 2009).

Para tais medidas as variações nas emissões do titânio e do nitrogênio podem ser seguramente relacionadas com a presença desses elementos durante a deposição, em concordância com a medida de taxa de deposição.

A quantidade desses elementos e a transição de regime podem ser relacionadas, uma vez que no regime metálico é esperado que mais titânio esteja presente na deposição devido a ejeção do material do alvo, do que no regime envenenado, onde se forma o composto na superfície do alvo (ARIF et al., 2017).

Além disso aumentando o fluxo de nitrogênio e mantendo a pressão de trabalho constante, implica em um aumento na pressão parcial de nitrogênio, ou seja, ocorre um aumento na quantidade do mesmo no sistema.

5.3 Análises Superficiais e Estruturais

5.3.1 Rugosidade

Uma das medidas de microscopia confocal feitas nas amostras depositadas com fluxo de 1,5 sccm de N₂ em substrato de sílica, está presente na figura 10 a

seguir. A figura mostra a imagem 3D de topografia, obtida de uma região plana do filme, utilizada para medida de rugosidade e uma região com degrau, utilizada para medida de espessura.

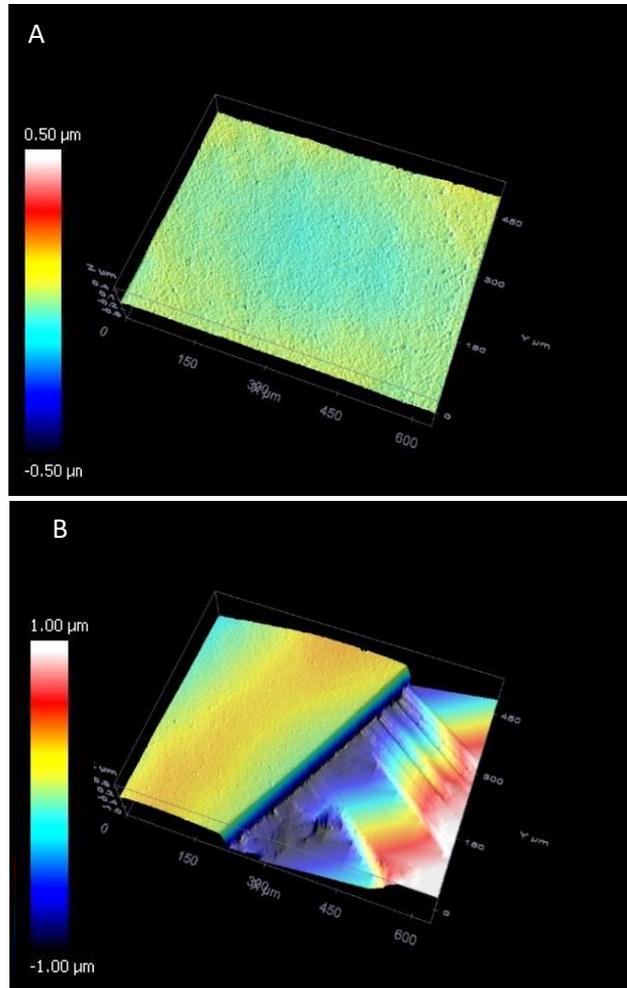


Figura 10. Imagem 3D de microscopia confocal da amostra depositada com potência de 300 W, fluxo de Ar de 40 sccm e fluxo de N₂ de 1,5 sccm em substrato de sílica. A) Superfície. B) Região com degrau.

A rugosidade e a altura do degrau foram, respectivamente de 82 ± 15 nm e de $1,1 \pm 0,1$ μm.

A altura do degrau, corresponde a espessura do filme. Seu valor de 1,1 μm apresentou uma variação de 0,1 μm. Essa pequena variação indica que a espessura final obtida para as amostras está de acordo com a desejada pelo cálculo do tempo de deposição realizado com os dados da medida de taxa de deposição. Além disso indicam também uniformidade entre as amostras.

Amostras com o filme depositado a potência de 240 W e fluxos de 4, 8 e 10 sccm de nitrogênio, também foram medidas e a figura 11 apresenta a imagem 3D da região com degraus dessas amostras.

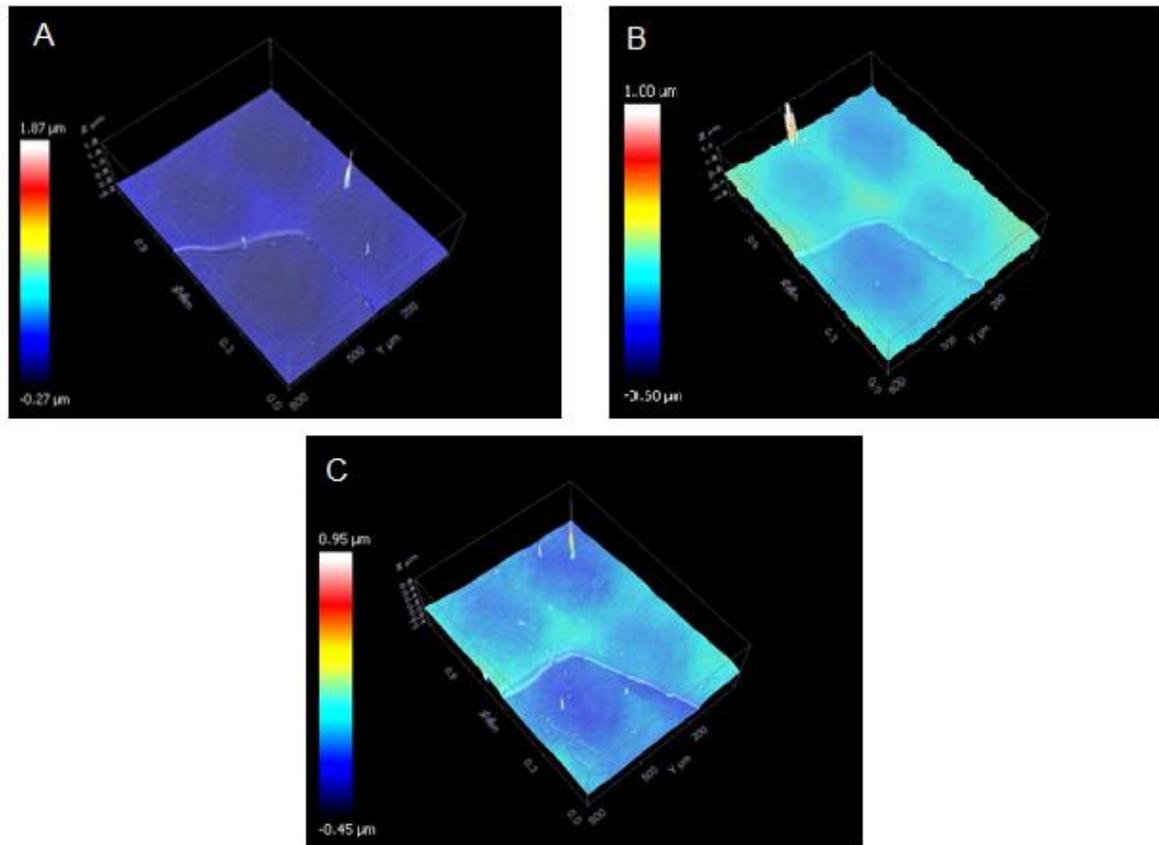


Figura 11: Imagens 3D da topografia de microscopia confocal da região de degrau das amostras com filmes de TiN depositadas a 240 W de potência, com fluxos de nitrogênio de 4, 8 e 10 sccm, em substrato de sílica

Os resultados de altura do degrau obtidos para a região analisada, mostrada na figura 11, para os filmes com fluxo de 4, 8 e 10 sccm foram respectivamente, 223 ± 13 nm, 230 ± 15 nm e 197 ± 10 nm. Sendo as espessuras dessas amostras depositadas com 240 W de potência, menores do que as depositadas com 300 W.

5.3.2 Medidas de difração de raios X

A figura 12 a seguir reúne os resultados das medidas de difração de raios X realizadas nas amostras depositadas com potência de 300 W e diferentes fluxos de nitrogênio. Na figura é possível observar picos do titânio e do nitreto de titânio, sendo estes identificados de acordo com os respectivos planos de difração.

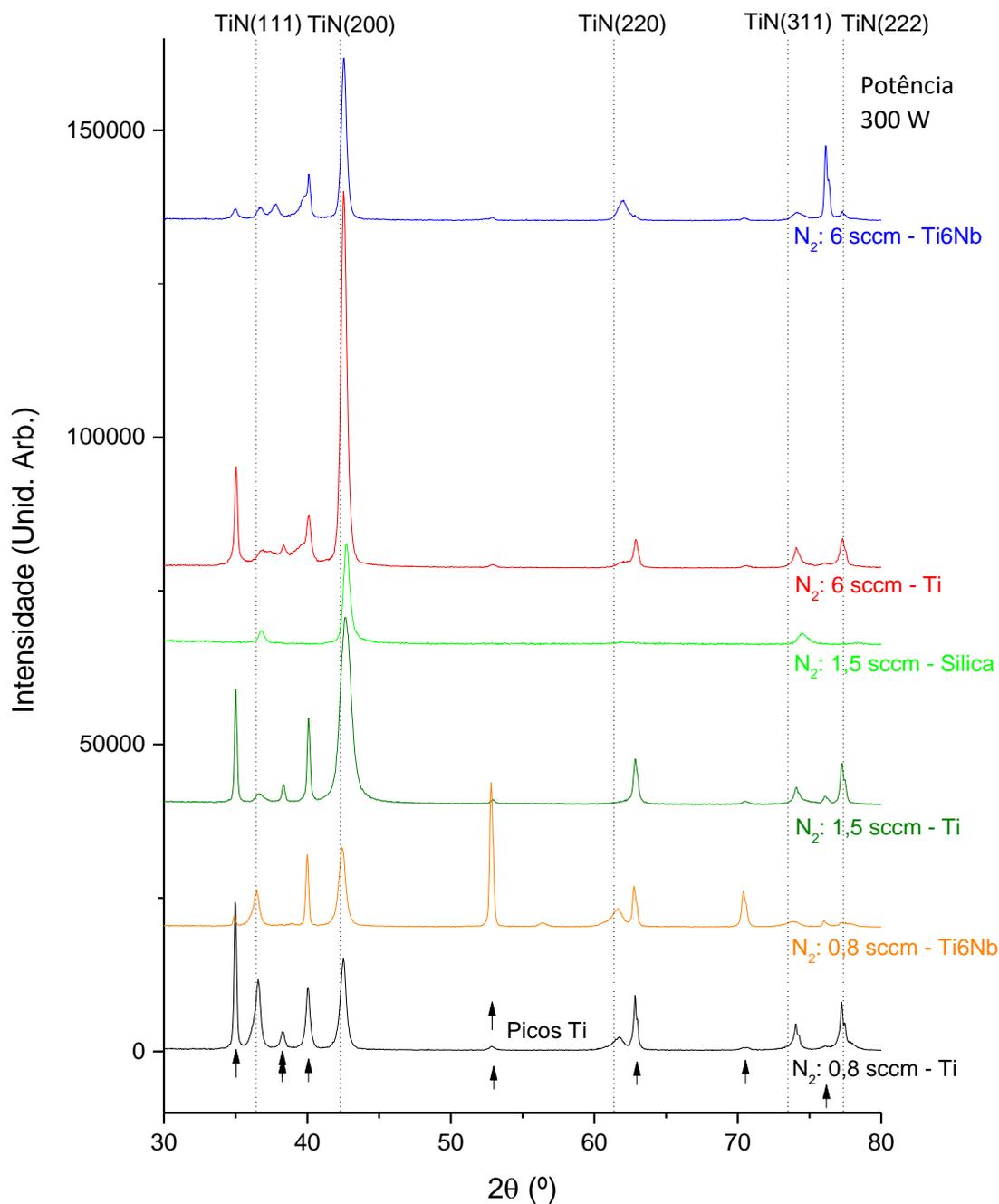


Figura 12. Difratograma das amostras depositadas a 300 W, ordenados de baixo para cima de acordo com o aumento do fluxo de nitrogênio. As linhas tracejadas representam a posição do padrão de difração do pó de TiN e as setas do Ti.

As medidas indicam a obtenção de filmes policristalinos. A estrutura rocksalt apresenta picos referentes aos planos (200), (111) e (311) de difração. Esses picos estando presentes nos resultados é um indicativo da formação da estrutura rocksalt nos filmes. Desses planos, para a maioria dos fluxos, o mais intenso foi o (200) assim como no padrão de difração do pó, utilizado para comparação (AIGNER et al., 1994).

Os picos apresentaram um deslocamento para valores maiores de 2θ em relação ao pico do padrão de difração do pó, o que indica a presença de deformações compressivas na rede (CULLITY B.D. ; STOCK S.R., 2001).

Com a equação de Scherrer foi feita uma estimativa do tamanho do cristalito. Utilizando a Lei de Bragg foi determinado o parâmetro de rede. Esses valores calculados podem ser comparados com os da ficha cristalográfica do padrão de difração do pó e assim estimar as deformações da estrutura cristalina do filme. Alguns desses valores encontram-se na tabela 3 a seguir.

Tabela 3. Dados referentes as informações da difração de raios X das amostras depositadas a 300 W para cada pico de difração (hkl). a_c é o parâmetro de rede e t_c o tamanho estimado dos cristalitos.

Amostra	Pico (hkl)	a_c (Å)	t_c (nm)	Amostra	Pico (hkl)	a_c (Å)	t_c (nm)
N₂: 0,8 – Ti	(200)	4,25	14	N₂: 1,5 - Sílica	(200)	4,23	14
	(111)	4,26	16		(111)	4,23	17
N₂: 0,8 - Ti6Nb	(200)	4,26	13	N₂: 6 - Ti	(200)	4,25	15
	(111)	4,27	16		(111)	4,23	15
N₂: 1,5 – Ti	(200)	4,27	9	N₂: 6 - Ti6Nb	(200)	4,25	17
	(111)	4,25	16		(111)	4,24	18

Para os filmes depositados em substrato de titânio, em geral, o tamanho estimado dos cristalitos com orientação (200) foi menor do que o tamanho de cristalitos orientados nos planos (111).

Para a amostra com fluxo de nitrogênio de 1,5 sccm, depositada em sílica pode-se observar uma maior uniformidade tanto do tamanho do cristalito quanto do parâmetro de rede, em comparação com o filme depositado em substrato de Ti. Isso indica uma maior uniformidade dos cristais nas diferentes orientações.

Quando comparados os filmes depositados em substratos de sílica e de titânio, a diferença no tamanho dos cristalitos pode indicar uma preferência de orientação dos cristalitos dos filmes em substrato de Ti, tendendo ao plano (200). Já a sílica não favorece o crescimento dos cristalitos em uma direção específica.

Na amostra em sílica não é possível notar a presença de picos do titânio, podemos assim atribuir os picos referentes ao titânio das demais figuras à difração de raios X no substrato e não a alguma estrutura do Ti no filme.

Com o fluxo de nitrogênio observa-se um aumento na intensidade do pico (200) o que pode indicar uma tendência de textura de orientação nesse plano. O tamanho do cristalito orientado na direção (200), também se altera de acordo com o fluxo, sendo que o fluxo de 1,5 sccm de nitrogênio apresenta a menor estimativa de tamanho, e o fluxo de 6 sccm a maior.

Vale ressaltar que o fluxo de 1,5 sccm de nitrogênio, quando visto na medida de taxa de deposição, está em uma região de transição entre regime metálico e envenenado. Essa transição pode estar ocasionando maior quantidade de defeitos no filme, consequentemente impedindo o cristalito “cresça” de forma similar aos demais.

Apesar do aumento do tamanho do cristalito na amostra depositada com 6 sccm de N₂, o deslocamento do ângulo 2θ de difração do plano (200) foi menor em comparação ao fluxo de 1,5 sccm. Isso pode estar relacionado ao fato relatado na literatura (ABADIAS et al., 2013) de que em menores fluxos existe uma tendência a um *stress* compreensivo e quando o fluxo aumenta esse *stress* tende a ser tensivo. Fato atribuído a quantidade de nitrogênio na estrutura e as colisões energéticas dos átomos na superfície do filme.

Para a liga de titânio-nióbio os picos de difração também sofrem um deslocamento para ângulos e o comportamento referente a estimativa do tamanho do cristalito e do parâmetro de rede são similares ao do titânio. Indicando que a mudança entre esses substratos não altera de forma impactante a estrutura dos filmes.

Já os resultados das medidas de difração de raios X, para as amostras depositadas com potência de 240 W e fluxos de 4, 8 e 10 scc de N₂, em substrato de titânio, estão reunidos na figura 13 a seguir. Os picos do titânio são indicados e os picos do nitrato de titânio devidamente identificado, de acordo com suas respectivas referências (AIGNER et al., 1994; SAILER; MCCARTHY, 1993).

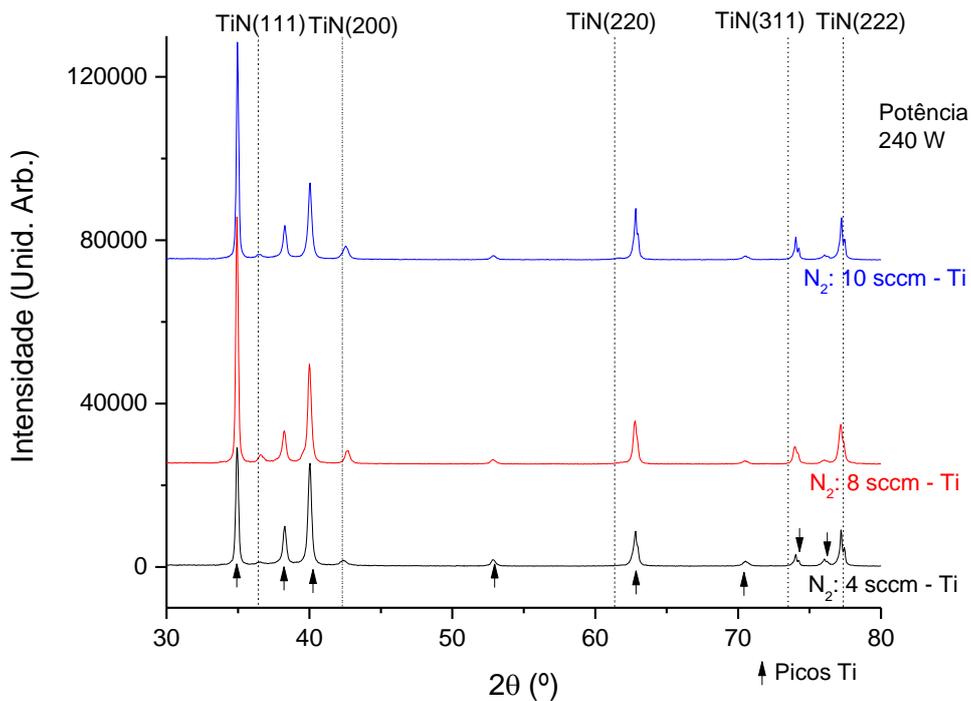


Figura 13. Difratograma das amostras depositadas a 240 W, ordenados de baixo para cima de acordo com o aumento do fluxo de nitrogênio. As linhas tracejadas representam a posição do padrão de difração do pó de TiN e as setas do Ti.

Quando comparadas as intensidades dos picos de difração correspondentes ao TiN, das amostras depositadas com potência de 300 W e 240 W (figuras 12 e 13), observa-se que as amostras depositadas com 240 W possuem picos do TiN com menor intensidade em relação aos picos do titânio.

Pode-se atribuir a maior intensidade dos picos de titânio, nos filmes de 240 W, a três fatores: i) Como os filmes são menos espessos, existe menos filme para os raios X difratar, ii) uma forte influência da estrutura do titânio devido a penetração dos raios X ser maior no substrato, iii) baixa cristalização do filme. Sendo provavelmente o primeiro fator mais impactante.

Os resultados dos cálculos referentes ao parâmetro de rede e a estimativa do tamanho de cristalito, dessas amostras depositadas com 240 W encontram-se na tabela 4, a seguir.

Tabela 4. Dados referentes as informações da difração de raios X das amostras depositadas a 240 W para cada pico de difração (hkl). a_c é o parâmetro de rede e t_c o tamanho estimado dos cristalitos.

Amostra	Pico (hkl)	a_c (Å)	t_c (nm)
N₂: 4 – Ti	(200)	4,26	15
	(111)	4,26	20
N₂: 8 – Ti	(200)	4,24	19
	(111)	4,25	20
N₂: 10 – Ti	(200)	4,25	16
	(111)	4,26	22

De um modo geral para as potências mais baixas o tamanho dos cristalitos é maior o que pode levar a indicação de um filme mais cristalizado. Para as amostras depositadas com 240 W, no geral, o valor da estimativa do tamanho de cristalito (tabela 4) foi maior do que o estimado para as amostras depositadas com 300 W.

Este fato pode ser atribuído tanto à incidência menos energética dos átomos no substrato quanto para uma maior incorporação de nitrogênio no filme, minimizando assim os efeitos dos defeitos de vacâncias de nitrogênio (ABADIAS et al., 2013; DEPLA, 2013; SARAQUINOS et al., 2007; SMITH, 1995).

Para essas amostras depositadas com 240 W, o tamanho estimado dos cristalitos orientados no plano (200) é menor do que o tamanho dos cristalitos com orientação (111). Sendo esse um aspecto similar ao da potência de 300 W.

Nas amostras depositadas a 240 W a variação do parâmetro de rede também é menor. A distância dos planos se mostra mais similar ao padrão de difração do pó. Isso pode indicar que estão sofrendo menos tensão.

Comparando a difração de raios X dos diferentes fluxos de nitrogênio, observa-se uma mudança na intensidade dos picos (200) e (111). Conforme o fluxo de nitrogênio aumenta, ocorre o aumento na intensidade do pico (200) e a redução do

pico (111). A figura 14, a seguir, evidencia esse fato, apresentando em destaque esses dois picos.

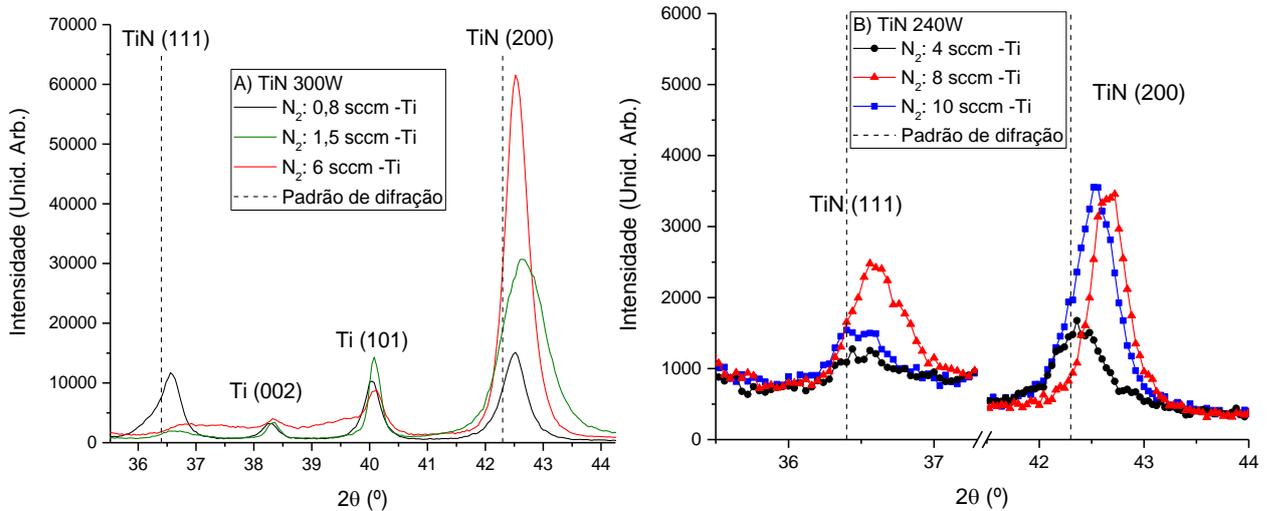


Figura 14. A) O gráfico representa a comparação entre os picos (111) e (200) do nitreto de titânio para as amostras em 300 W. B) O gráfico representa esses mesmos picos para as amostras a 240 W. A linha tracejada representa o valor do padrão de difração do pó.

A mudança nas intensidades desses picos, indica que baixos fluxos de nitrogênio podem resultar tanto em uma tendência a ausência de orientação, quanto a textura na orientação (111) e, conforme o fluxo de nitrogênio aumenta, a tendência de textura passa ser para a orientação (200), resultado que se encontra de acordo com a literatura (ABADIAS et al., 2013; PATSALAS; CHARITIDIS; LOGOTHETIDIS, 2000).

Outro aspecto que é possível observar na figura 14 com mais detalhes, é o deslocamento que os picos sofrem para maiores valores do ângulo de difração 2θ , evidenciando assim a presença de *strain* compressivo nos filmes (CULLITY B.D. ; STOCK S.R., 2001).

Na figura 15 tem-se a intensidade relativa entre o pico (200) e (111), que aumenta de acordo com o fluxo de nitrogênio, devido a tendência de texturização, para o plano (200). O *strain* também é apresentado e seu valor negativo reforça o fato de ser compressivo (CULLITY B.D. ; STOCK S.R., 2001).

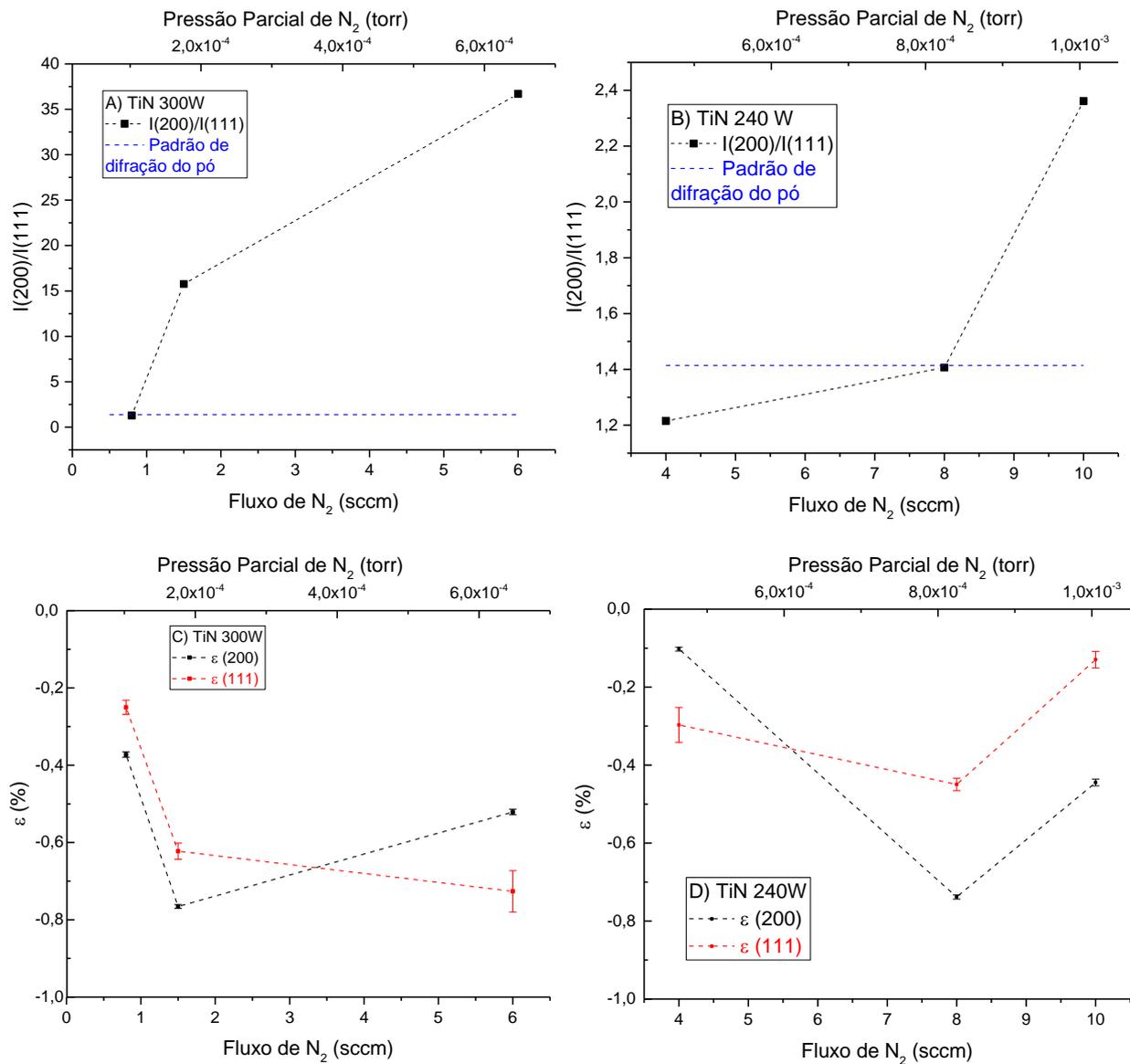


Figura 15. Intensidade relativa entre o pico (200) e (100) pelo fluxo e pressão parcial de N_2 , a linha pontilhada horizontal corresponde ao valor da relação de intensidade dos picos do padrão de difração do pó, A) Potência de 300 W. B) Potência de 240 W. E *strain* em função do fluxo e da pressão parcial de N_2 , o *strain* foi calculado usando a distância planar, os valores usados como base de comparação foram retirados do padrão de difração de raios X. C) Potência de 300 W. D) Potência de 240 W.

Posteriormente a texturização de orientação (200) e o maior fluxo de nitrogênio serão relacionados com a dureza. E o *strain* com uma alteração no módulo de elasticidade. Conforme também relatado na literatura (ABADIAS et al., 2013).

5.4 Análises Ópticas

5.4.1 Refletância

As amostras apresentaram uma diferença em suas colorações, sendo que as com menos nitrogênio apresentaram uma coloração dourada e conforme o fluxo de nitrogênio aumenta a coloração passava a se tornar avermelhada. A diferença de coloração de acordo com o fluxo de nitrogênio pode ser observada na figura 16.

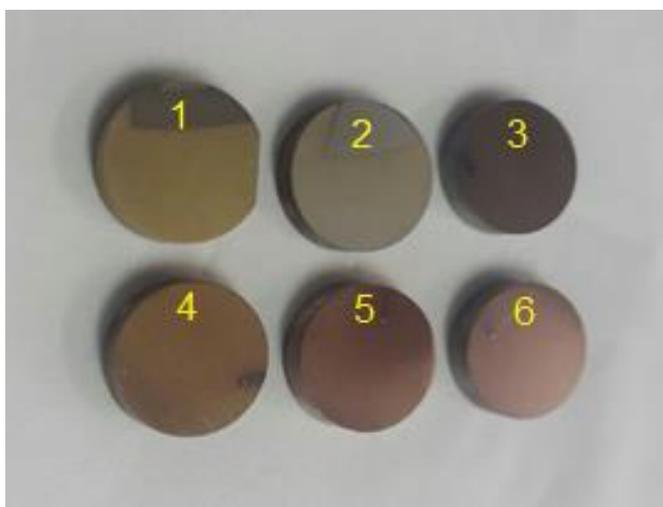


Figura 16: Coloração das amostras de TiN de acordo com a mudança do fluxo. 1) 0,8 sccm. 2) 1,5 sccm. 3) 4 sccm 4) 6 sccm. 5) 8 sccm. 6) 10 sccm

A coloração dourada é justificada pelo caráter metálico das ligações entre átomos de titânio. Para menor pressão parcial de nitrogênio, o nitreto de titânio tende para a coloração similar a do ouro, resultado de acordo com a literatura (ALVES, et. al. 2014) e justificado por quantidades inferiores das ligações entre titânio e nitrogênio. Com o aumento da pressão parcial de nitrogênio, as ligações entre titânio e nitrogênio aumentam, resultando em uma maior diferença de coloração em relação ao ouro, ou seja, se tornando mais avermelhado.

Comparando a mudança de coloração, devido a quantidade de nitrogênio no filme, com os resultados da difração de raios X, observa-se que amostra que apresenta coloração mais dourada (menor quantidade de nitrogênio) possui o menor *strain* compressivo. Dessa forma pode-se supor a presença de vacâncias de nitrogênio e do titânio suprindo essa falta de nitrogênio. Para fluxos mais altos, a presença de nitrogênio começa a ser mais expressiva. Apesar de ainda existir vacâncias influenciando no *strain*, há indicações de que colisões energéticas no filme

durante o crescimento, podem estar desempenhando maior influência no *strain* (ABADIAS, et al. 2012; ALVES, et. al. 2014).

As figuras 17 e 18 apresentam as medidas de refletância das amostras. Nas figuras encontram-se as refletâncias para os diferentes fluxos de nitrogênio de acordo com o substrato e a potência utilizada na deposição.

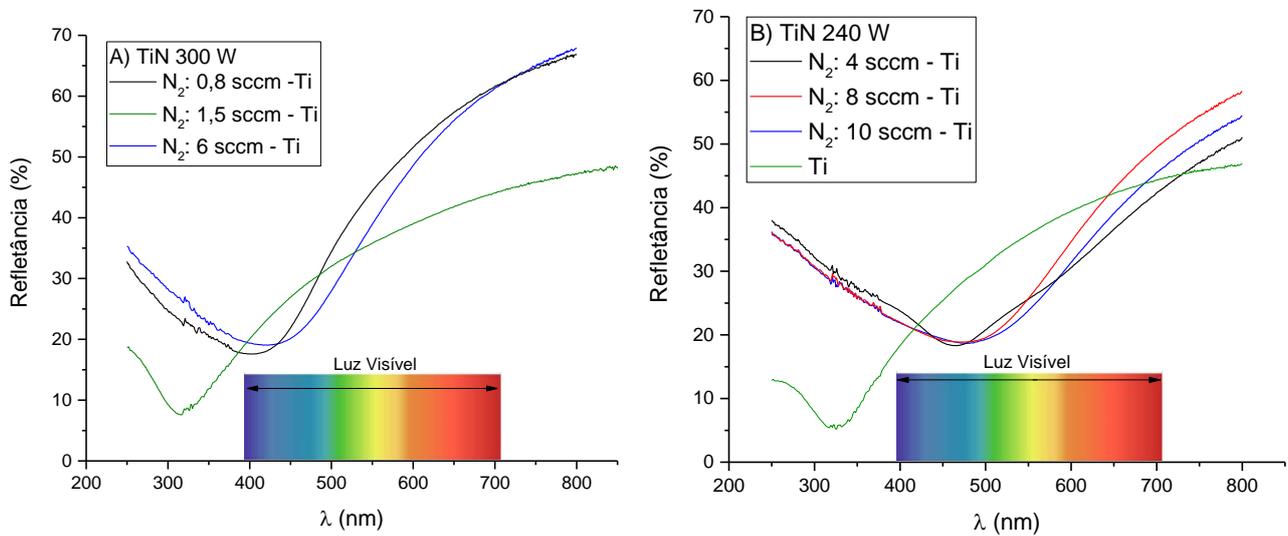


Figura 17. Refletância para as amostras de acordo com o substrato e a potência utilizada. A) Potência de 300 W em substrato de Ti. B) Potência de 240 W em substrato de Ti.

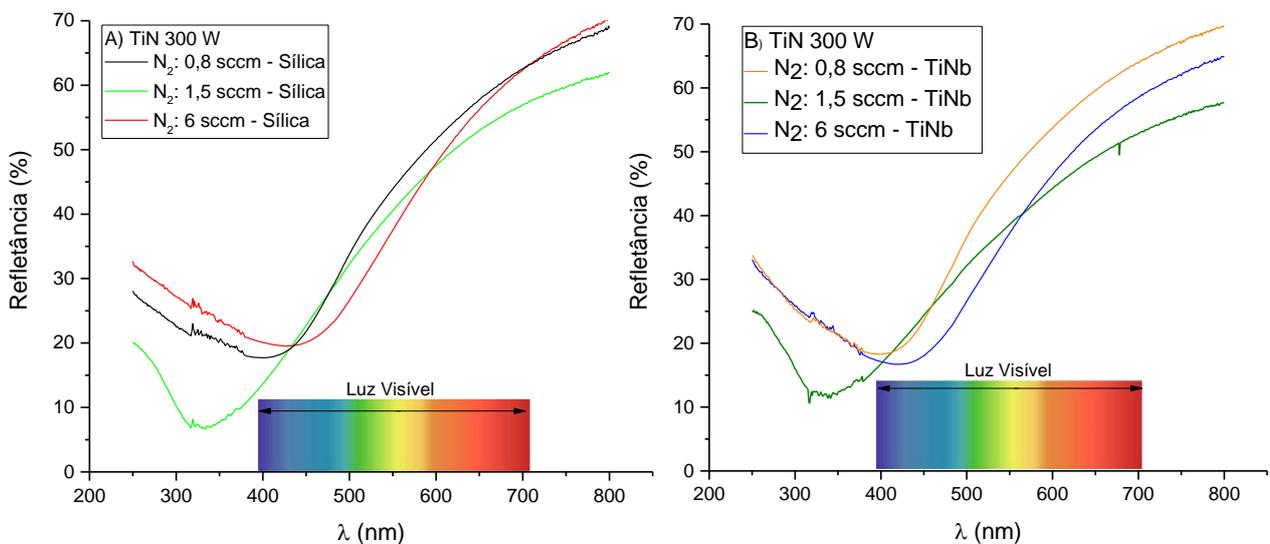


Figura 18: Refletância para as amostras de acordo com o substrato e a potência utilizada. A) Potência de 300 W depositadas em substratos de sílica. B) Potência de 300 W depositadas em substratos de Ti6Nb

As curvas de refletância para as amostras depositadas com fluxo mais alto de nitrogênio, mostraram um deslocamento para comprimento de ondas maiores na região de baixa refletância, em relação as curvas das amostras com baixo fluxo de nitrogênio, o que pode explicar a mudança na cor.

Entre os diferentes substratos a diferença é mais sutil, sendo que apenas houve uma pequena diferença de intensidade da refletância e a atenuação nas regiões da curva de baixa refletância.

Pode-se perceber também uma diferença maior da amostra com fluxo de nitrogênio de 1,5 sccm, em relação as demais. Ao analisar o resultado da difração de raios X, essa amostra apresentou cristalitos maiores e com parâmetro de rede mais próximo do padrão de difração.

Além disso ao comparar a taxa de deposição, tem-se que o fluxo de 1,5 sccm se encontra em uma região de transição onde a taxa começa a cair. Isso pode ser um indicativo de que durante esse regime de transição a dinâmica da deposição gera grandes impactos na presença de nitrogênio no filme, de forma que o nitrogênio é mais consumido no envenenamento do alvo ou em colisões energéticas no plasma do que pela deposição do composto no substrato (ALVES et al., 2015; PERRY; GEORGSON; SPROUL, 1988; SAIKIA; KAKATI, 2013).

Outro ponto a se notar é que as amostras depositadas com potência de 240 W apresentam refletâncias similares entre elas. Essa similaridade pode ser explicada devido ao impacto da espessura na refletância. Pois com a espessura menor, quando comparada com as amostras depositadas com 300 W, a refletância do filme pode apresentar um decaimento e em contrapartida a amostra pode apresentar uma parte maior de transmitância (CISNEROS, 2011).

5.4.2 Transmitância

Apesar das amostras de nitreto de titânio serem no geral metálicas, quando possuem baixa espessura apresentam certa transparência, e estando em substratos transparentes torna-se possível medir a transmitância das mesmas. Assim as amostras depositadas a potência de 240 W com fluxos de 4, 8 e 10 sccm de N₂, depositadas em sílica, apresentaram sinais de transmitância. Tais medidas podem ser observadas na figura 19

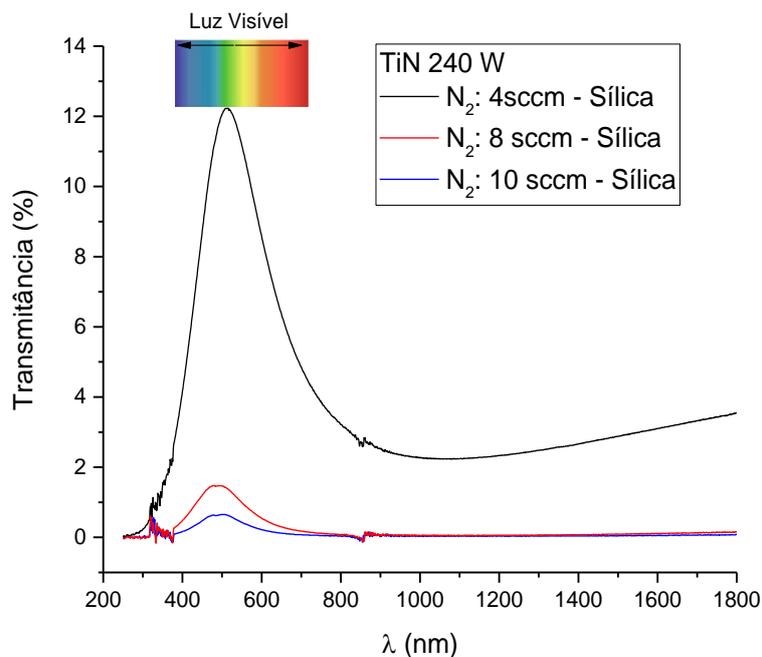


Figura 19: Transmissões das amostras depositadas a 240 W em substrato de sílica, com diferentes fluxos de nitrogênio

Assim como na refletância, as amostras com fluxo de 8 sccm e 10 sccm se mostraram mais próximas. A amostra com 4 sccm, foi a que apresentou maior diferença, principalmente da transmitância, que foi a mais alta. Essas diferenças podem ser atribuídas tanto a uma pequena diferença na espessura, quanto a uma mudança na estrutura eletrônica devido a diferença na quantidade de nitrogênio.

Outra relação que pode-se estabelecer é com a difração de raios X, a amostra com fluxo de 4 sccm apresenta menor *strain* compressivo. Assim sua rede está mais relaxada, o que influencia sua refletância (PERRY; GEORGE; RIBBING, 1986).

5.5 Medidas de Nanoindentação

Os resultados das medidas de nanoindentação podem ser vistos na figura 20, a qual apresenta a dureza e o módulo de elasticidade de acordo com a profundidade de penetração do indentador, para os filmes depositados com 240 W em substrato de titânio, com diferentes fluxos de nitrogênio.

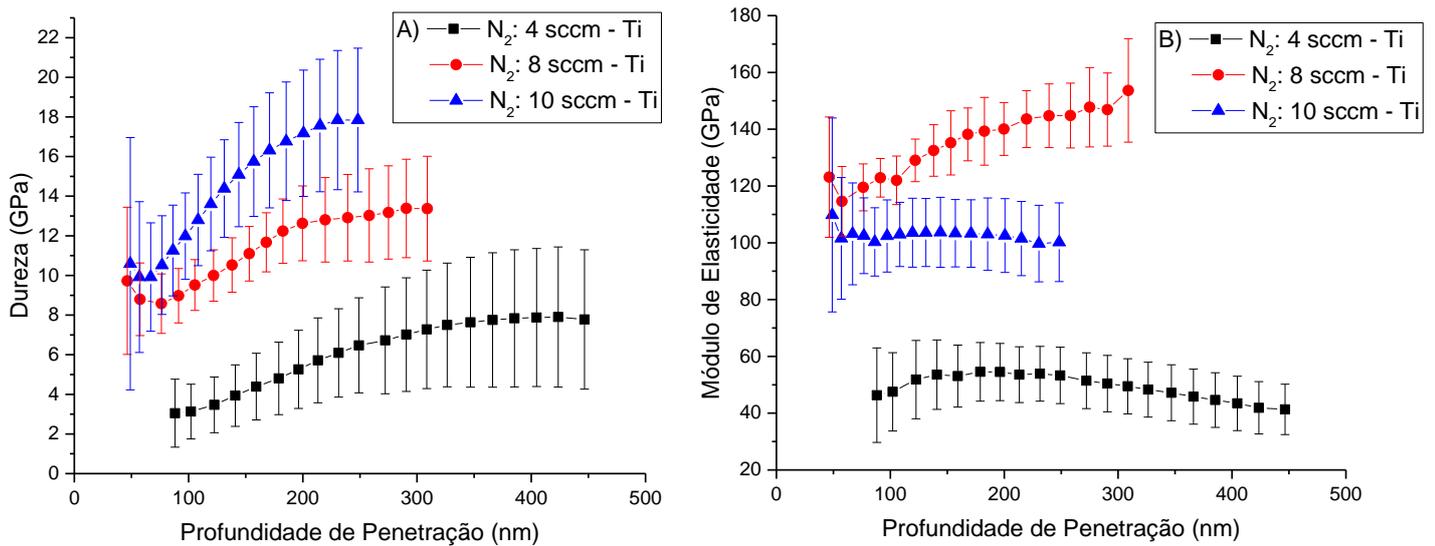


Figura 20: A) Dureza. B) Módulo de elasticidade. Ambos em relação a profundidade de penetração do indentador para as amostras com diferentes fluxos de nitrogênio

A barra de erros apresentada na figura pode ser atribuída a alta rugosidade do substrato de titânio. A baixa espessura dos filmes nessas amostras, a rugosidade e o próprio substrato de titânio geram impacto considerável no resultado das medidas.

Ao comparar as amostras com fluxo de 8 e 10 sccm de N_2 , pode-se observar uma dureza maior na amostra de 10 sccm. A dureza sendo uma propriedade anisotrópica, depende da orientação e do tamanho dos cristalitos (CULLITY, B.D.; STOCK, S.R., 2001; KLUG H.P.; ALEXANDER L.E., 1974). Sendo assim é possível supor que a amostra com 10 sccm de N_2 tem uma dureza maior devido ao fato de ter cristalitos, em geral menores e, um maior número deles estarem orientados no plano (200) paralelo ao substrato.

Ao comparar o deslocamento de ângulo que o pico (200) de difração de raios X sofre, e as medidas de nanoindentação, é observado que a amostra com fluxo de 8 sccm de N_2 , sofreu um maior desvio no seu valor do ângulo e apresenta dureza intermediária e o módulo de elasticidade mais alto. O *strain* apresentado para essa amostra também é maior, em comparação com o fluxo de 4 sccm e 10 sccm.

Em contrapartida a amostra que tem o fluxo de nitrogênio de 10 sccm, apresentou um valor intermediário de desvio no ângulo do pico (200) de difração, a sua dureza foi a mais elevada e seu módulo de elasticidade e o *strain* são menores do que os valores apresentados pela amostra de 8 sccm.

Devido a isso a dureza pode ser atribuída ao conteúdo de nitrogênio e a texturização ao pico (200). Como pode ser observado nas figuras 15A e 20A, a maior dureza é obtida na amostra com fluxo de 10 sscm, tendo maior pressão parcial de nitrogênio, e uma intensidade relativa maior do pico (200).

Já o módulo de elasticidade aparenta apresentar uma relação maior com os defeitos, do que com a orientação dos cristalitos (ABADIAS et al., 2013; FIZANNE-MICHEL et al., 2014). Observa-se que com fluxo de 8 sscm, apresenta o maior valor negativo de *strain*, dado que o mesmo corresponde a uma maior deformação compressiva, e assim maior valor do módulo de elasticidade quando comparada com a amostra de 10 sscm.

De uma maneira geral, os filmes apresentaram mudança na coloração, e nas curvas de refletância, de acordo com o fluxo de nitrogênio. Apesar de ser possível atribuir esses fatores a uma mudança na estrutura eletrônica, devido a quantidade de nitrogênio presente no filme, as medidas de difrações de raios X, ao comparar com diferentes fichas cristalográficas, não apresentaram fases além do TiN estequiométrico, para a sua parte cristalina. Contudo essas medidas de difração indicaram a presença de *strain* compressivo nos filmes, e um aumento da textura de orientação para o plano (200), conforme o aumento do fluxo de nitrogênio. Esses fatores demonstraram influências na dureza e no módulo de elasticidade.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostra resultados da aplicação da técnica de sputtering reativo para deposição de filmes de nitreto de titânio, e permite investigar as propriedades mecânicas e estruturais desses filmes.

As medidas de taxa de deposição permitiram estimar com maior precisão o tempo de deposição e a espessura final desejada para os filmes. Medidas de emissão do plasma, juntamente com medidas de taxa de deposição, mostram mudanças de regimes de deposição entre metálico (superfície do alvo prioritariamente com titânio) e envenenado (formação de composto no alvo devido ao nitrogênio). Essas medidas possibilitaram maior controle na deposição, e uma escolha mais precisa dos parâmetros de deposição em uma parte das amostras depositadas.

A técnica de difração de raios X permitiu identificar a formação do filme de TiN com estrutura *rocksalt*. Com o aumento do fluxo de nitrogênio observou-se o favorecimento de textura de orientação, na qual os planos (200) estão dispostos paralelamente ao substrato.

Ao comparar as medidas de difração de raios X com as medidas de nanoindentação verificou-se que existe uma correlação entre o aumento do fluxo de nitrogênio e a texturização referente ao plano (200) com um aumento significativo na dureza do nitreto de titânio.

O deslocamento dos picos de difração de raios X também indica presença de *strain* compressivo nas amostras. Os valores de *strain* mostraram sua dependência com a variação do fluxo de nitrogênio. O fato da amostra depositada com fluxo de nitrogênio de 8 sccm apresentar o maior valor de *strain* e, também maior valor do módulo de elasticidade, nos possibilita inferir que existe relação direta entre *strain* compressivo e o módulo de elasticidade do nitreto de titânio.

A amostra depositada com 10 sccm de nitrogênio apresentou maior dureza, sendo o valor máximo, 18 GPa, obtido para a maior profundidade. Para amostra de 8 sccm obteve-se o maior módulo de elasticidade, 140 GPa. Com a amostra de 4 sccm os valores foram os menores tanto para a dureza 6 GPa quanto para o módulo de elasticidade 50 GPa. Assim nota-se que a maior presença de nitrogênio causa um aumento no valor dessas propriedades mecânicas.

As refletâncias das amostras apresentaram diferenças de acordo com a mudança do fluxo de nitrogênio usado nas deposições. Com o aumento da presença

de nitrogênio, as amostras passam de uma coloração dourada para uma coloração marrom avermelhada, mostrando assim que a presença de nitrogênio não afeta apenas as propriedades estruturais, mas também as propriedades ópticas.

A técnica de sputtering reativo permitiu um bom controle dos parâmetros de deposição dos filmes de nitreto de titânio, mostrando-se uma técnica versátil para o crescimento desses filmes. O fluxo de nitrogênio na deposição se mostrou um parâmetro de grande impacto nos resultados das amostras obtidas.

A amostra depositada com potência de 240 W e fluxo 10 sccm de N₂, destacou-se quanto a dureza para aplicações em biomateriais. O módulo de elasticidade intermediário em relação as amostras com fluxo de 4 e 8 sccm, ainda se mostra um ponto negativo por estar acima do módulo de elasticidade do osso humano de 30 GPa.

Além disso a amostra com 10 sccm de N₂ também apresentou maior textura para orientação (200) e um valor intermediário para o *strain* compressivo. Indicando assim, principalmente o impacto quantidade de nitrogênio na estrutura formada e suas consequências nas propriedades mecânicas.

Em suma, verificou-se que a técnica de *sputtering* reativo é versátil para o crescimento dos filmes de nitreto de titânio, e que o fluxo de nitrogênio usado nas deposições é um parâmetro de grande impacto nas características mecânicas e estruturais dos filmes obtidos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros é possível explorar mais a fundo o uso dos filmes de TiN em recobrimento de ligas de titânio-nióbio, com diferentes proporções de nióbio.

Estudos mais detalhados sobre a potência de deposição, se fazem necessários, além de medidas de dureza e módulo de elasticidade em outras espessuras.

Outro estudo possível é o de depositar camadas intercaladas de Ti/TiN. Estas podem apresentar uma boa alternativa para aplicações em biomateriais. Visando tal aplicação também se faz necessário estudar a resistência a corrosão e aderência dos filmes.

Como alternativa, é possível desenvolver estudos visando suas propriedades ópticas para outras aplicações como por exemplo os dispositivos plasmonicos.

Estudos sobre de tribocorrosão dos filmes de TiN sobre substratos de Ti e TiNb encontram-se em andamento, sendo que os primeiros resultados referentes a esses estudos possibilitaram a submissão de um artigo, o qual encontra-se em fase de análise na revista até a presente data.

8. REFERÊNCIAS

- ABADIAS, G. et al. Influence of particle and energy flux on stress and texture development in magnetron sputtered TiN films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 5, 2013.
- AIGNER, K. et al. Lattice parameters and thermal expansion of Ti (C_xN_{1-x}), Zr (C_xN_{1-x}), Hf (C_xN_{1-x}) and TiN_{1-x} from 298 to 1473 K as investigated by high-temperature X-ray diffraction. **Journal of alloys and compounds**, v. 215, n. 1-2, p. 121-126, 1994.
- ALU, S. T. et al. Surface morphology of titanium nitride thin films synthesized by DC reactive magnetron sputterin. **Materials Science-Poland**, v. 33, n. 1, p. 137–143, 2015.
- ALVES, L.A. et al. Drude's model optical parameters and the color of TiN_x films obtained trough reflectivity measurements. **Brazilian Journal of Physics**, v. 45, p. 59-63, 2015.
- ARIF, M. et al. Characterization of aluminum and titanium nitride films prepared by reactive sputtering under different poisoning conditions of target. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 35, n. 6, p. 61507, 2017.
- AZEVEDO NETO, N. F. *Deposição e caracterização de filmes de óxido de cobalto por sputtering reativo*. 2014. 73f. Dissertação de Mestrado - UNESP, Bauru, 2014.
- BERG, S.; NYBERG, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. **Thin solid films**, v. 476, n. 2, p. 215-230, 2005.
- BOGAERTS, A. Hybrid Monte Carlo—Fluid model for studying the effects of nitrogen addition to argon glow discharges. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 2, p. 126-140, 2009.
- CHEN, W. C.; PENG, C. Y.; CHANG, L. Heteroepitaxial growth of TiN film on MgO (100) by reactive magnetron sputtering. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–5, 2014.
- CISNEROS, J. I. **Ondas eletromagnéticas: Fundamentos e Aplicações**.

Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

CORREDOR, M. M. *Estudo da influência de substratos de TiN no crescimento de nanotubos de carbono*. 2011. 54f. Dissertação de Mestrado - Unicamp, Campinas, 2011.

CULLITY, B.D. ; STOCK, S.R. **Elements of X-RAY diffraction**. 3ª ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.

DAUDT, N. DE F. *Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica*. 2012. 122f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

DE SOUZA, G. B. et al. Hardness and elastic modulus of ion-nitrided titanium obtained by nanoindentation. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 1, p. 76-82, 2005.

DEPLA, D. **Magnetrons, reactive gases and sputtering**. 1ª ed. Diederik Depla, 2013

DEPLA, Diederik et al. Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 7, p. 1957, 2007.

DEPLA, Diederik et al. Rotating cylindrical magnetron sputtering: Simulation of the reactive process. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 11, p. 113307, 2010.

DINIZ, C. E. *Estudo de revestimentos de TiN em substratos de aço 15-5 PH com interfaces diluídas para aplicações aeroespaciais*. 2015. 75f. Dissertação de Mestrado - INPE, São José dos Campos, 2015.

ELIAS, C. N. et al. Mechanical properties, surface morphology and stability of a modified commercially pure high strength titanium alloy for dental implants. **Dental Materials**, v. 31, n. 2, p. e1-e13, 2015.

ELSTNER, F. et al. Structure and properties of titanium nitride thin films deposited at low temperatures using direct current magnetron sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 12, n. 2, p. 476-483, 1994.

FARHAT, Z. N. et al. Nanoindentation and friction studies on Ti-based nanolaminated

films. **Surface and Coatings Technology**, v. 89, n. 1-2, p. 24-30, 1997.

FELLERS, T. J.; DAVIDSON, M. W. **Introduction to Confocal Microscopy**.

Disponível em:

<<http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/confocal/confocalintro.html>>.

Acesso em: 25 jun. 2018.

FIZANNE-MICHEL, C. et al. Determination of hardness and elastic modulus inverse pole figures of a polycrystalline commercially pure titanium by coupling an indentation and EBSD techniques. **Materials Science and Engineering: A**, v. 613, p. 159-162, 2014.

GU, P. et al. Influence of substrates on the properties of titanium nitride films deposited by DC reaction magnetron sputtering. **Applied Physics A**, v. 124, n. 8, p. 550, 2018.

HON, Y.; WANG, J.; PAN, Y. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys. **Materials Transactions**, v. 44, n. 11, p. 2384-2390, 2003

JEYACHANDRAN, Y. L. et al. Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering. **Materials Science and Engineering A**, v. 445–446, p. 223–236, 2007.

JIANG, C. L. et al. Influence of titanium interlayer thickness distribution on mechanical properties of Ti/TiN multilayer coatings. **Thin Solid Films**, v. 632, p. 97-105, 2017.

KALITA, A.; KALITA, M. P. C. Williamson-Hall analysis and optical properties of small sized ZnO nanocrystals. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 92, n. May, p. 36–40, 2017.

KAPCZINSKI, M. P. et al. Surface modification of titanium by plasma nitriding. **Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 265-271, 2003.

KLUG H.P. ; ALEXANDER L.E. **X-RAY diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2^a ed. Wiley-VHC, 1974

KIM, W.G.; CHOE, H.C. Effects of TiN coating on the corrosion of nanostructured Ti–30Ta–xZr alloys for dental implants. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 6, p. 1929-1934, 2012.

KÖNIGER, A., et al. Mechanical characterisation of titanium nitride films formed by low-energy ion beam assisted deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 84, n. 1-3, p. 439-442, 1996.

KRAMIDA, A., RALCHENKO, Y.U., READER, J. AND N. A. T. **Nist Atomic Spectra Database (version 5.2.2)**. Disponível em: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/Html/verhist.shtml>>. Acesso em: 2 fev. 2018.

KUSANO, E. et al. Hardness enhancement by compositionally modulated structure of Ti/TiN multilayer films. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 16, n. 3, p. 1272-1276, 1998.

LAIN, G. C. *Deposição e caracterização de filmes finos de nitreto de titânio para aplicações decorativas*. 2014. 72f Dissertação de Mestrado – UCS, Caxias do Sul, 2014

LECLAIR, P.R. *Titanium nitride thin films by the electron shower process*. 1998. Tese de Doutorado. Massachusetts Institute of Technology.

LI, T. S.; LI, H.; PAN, F. Microstructure and nanoindentation hardness of Ti/TiN multilayered films. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, n. 2-3, p. 225-229, 2001.

MAHIEU, S. et al. Biaxial alignment in sputter deposited thin films. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 4, p. 1229-1249, 2006.

METIKOS-HUKOVIĆ, M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials**, v. 24, n. 21, p. 3765-3775, 2003.

MEZGER, P. R.; CREUGERS, N. H. Titanium nitride coatings in clinical dentistry. **Journal of dentistry**, v. 20, p. 342–344, 1992.

MIYAMOTO, Y. et al. Properties of thin TiN films deposited onto stainless steel by an in-line dry coating process. **Thin Solid Films**, v. 270, p. 253–259, 1995.

MORI, T.; FUKUDA, S.; TAKEMURA, Y. Improvement of mechanical properties of Ti/TiN multilayer film deposited by sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 140, n. 2, p. 122-127, 2001.

MOMMA, K. ; IZUMI, F. **VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data**, 2017. Disponível em: <<http://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>>

MÜLLER, D.; FROMM, E. Mechanical properties and adhesion strength of TiN and Al coatings on HSS, steel, aluminium and copper characterized by four testing Methods. **Thin solid films**, v. 270, n. 1-2, p. 411-416, 1995.

OHRING, M. **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure**. 2^a ed. Academic Press, 2002.

PATSALAS, P.; CHARITIDIS, C.; LOGOTHETIDIS, S. The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 125, n. 1–3, p. 335–340, 2000.

PEREIRA, A.L. et al. Structural and electronic effects of incorporating Mn in TiO₂ films grown by sputtering: anatase versus rutile. **JPhysChemC**, 116, 8753–62, 2012.

PERRY, A.J. ; GEORGSON M. ; RIBBING C.G. The reflectance and color of titanium nitride. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 4, n. 6, p. 2674, 1986

PERRY, A. J.; GEORGSON, M.; SPROUL, W. D. Variations in the reflectance of TiN, ZrN and HfN. **Thin Solid Films**, v. 157, n. 2, p. 255-265, 1988.

POPOVIC, M. et al. Structural, optical and electrical properties of argon implanted TiN thin films. **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 48, p. 318–323, 2015.

RUNA, M. J.; MATHEW, M. T.; ROCHA, L. A. Tribocorrosion response of the Ti6Al4V alloys commonly used in femoral stems. **Tribology International**, v. 68, p. 85-93, 2013.

SAIKIA, P.; KAKATI, B. Effect of process parameters on properties of argon–nitrogen plasma for titanium nitride film deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 31, n. 6, p. 061307, 2013.

SAILER, R.; MCCARTHY, G. ICDD grant-in-aid. Fargo, North Dakota, USA: North Dakota State university, 1993.

SAIT, R. A.; CROSS, R. B. M. Synthesis and characterization of sputtered titanium nitride as a nucleation layer for novel neural electrode coatings. **Applied Surface Science**, v. 424, p. 290–298, 2017.

SARAKINOS, K. et al. The role of backscattered energetic atoms in film growth in reactive magnetron sputtering of chromium nitride. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 3, p. 778, 2007.

SÄRHAMMAR, E. et al. A study of the process pressure influence in reactive sputtering aiming at hysteresis elimination. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 357-361, 2013.

SCHIABER, Z. DE S. *Influência da temperatura e do tipo de substrato em filmes de GaN depositados por magnetron sputtering reativo*. 2012. 95f. Dissertação de Mestrado - UNESP, Bauru, 2012.

SHAPOVALOV, V. I. et al. Crystal structure and mechanical properties of titanium nitride films synthesized by magnetron sputtering with a hot target. **Glass Physics and Chemistry**, v. 43, n. 5, p. 477–479, 2017.

SHOESMITH, D. W.; NOËL, J. J.; ANNAMALAI, V. E. **Corrosion of titanium and its alloys**. Shreir's Corrosion, p. 2042-2052, 2010.

SMITH, D. L. **Thin-Film Deposition: Principles and Practice**. Boston: McGraw-Hill, 1995.

SOLOVAN, M. M. et al. Structural parameters and polarization properties of TiN thin films prepared by reactive magnetron sputtering. **Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering**, v. 9809, n. November 2015, 2015.

SPROUL, W.D. High rate reactive sputtering process control. **Surface and Coating Technology**, v. 33, p.73-81, 1987.

SUBRAMANIAN, B. et al. A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 21–22, p. 5014–5020, 2011.

SUNDGREN, J.-E.; JOHANSSON, B.-O.; KARLSSON, S.-E. Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide I: Influence of process parameters

TRINO, L. D. *Densenvolvimento e otimização de materiais nanocristalinos para células solares sensibilizadas*. 2014. 105f. Dissertação de Mestrado - UNESP, Bauru, 2014.

VAN HOVE, R. P. et al. Titanium-Nitride Coating of Orthopaedic Implants: A Review of the Literature. **BioMed Research International**, v. 2015, 2015.

VAZ, F. et al. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 2–3, p. 317–323, 2005.

WILLIAM D. CALLISTER, J.; DAVID G. RETHWISCH. **Materials science and engineering: An introduction**. 8^a ed. John Wiley and Sons Inc., 2010.

WU, Y. et al. Microstructure and mechanical properties of reactively sputtered Ti(O,N) coatings. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 26, n. 5, p. 461–464, 2008.

ZGRABIK, C. M.; HU, E. L. Optimization of sputtered titanium nitride as a tunable metal for plasmonic applications. **Optical Materials Express**, v. 5, n. 12, p. 2786-2797, 2015.

ZHECHEVA, A., et al. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. **Surface and Coatings technology**, v. 200, n. 7, p. 2192-2207, 2005.

9. Anexos

9.1 Fichas cristalográficas.

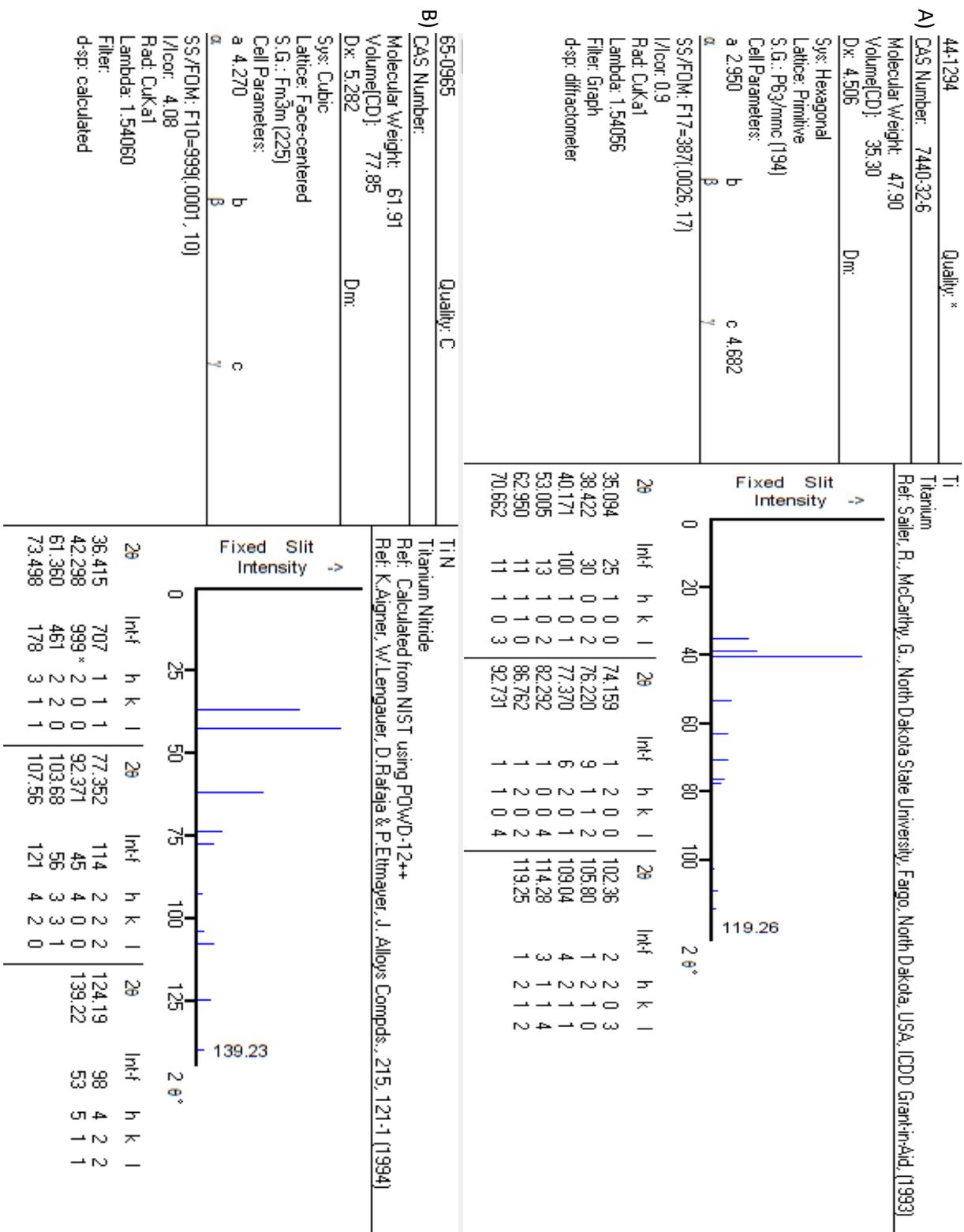


Figura 21. Ficha cristalográfica. A) Ti, PCPDF 44-1294 (SAILER; MCCARTHY, 1993). B) TiN, PCPDF 65-0965 (AIGNER et al., 1994).