

## INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE TiN DEPOSITADOS POR *BIASED MAGNETRON SPUTTERING*

A.F. Feil; M.V. da Costa; A. Krelling; S.D. Jacobsen; J. Fernandes; A.M. Vargas; E. Blando; R. Hübler\*  
PUCRS - Faculdade de Física, GEPSI – Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces, C.P. 1429,  
90619-900, Porto Alegre, RS

Recebido: 31 de Julho, 2005; Revisado: 26 de Agosto, 2006

Palavras-chave: TiN, corrosão, *magnetron sputtering*.

### RESUMO

Filmes finos de nitreto de titânio (TiN) foram depositados sobre substratos de silício (111) e aço ABNT 1020 através da técnica de *magnetron sputtering* reativo variando a razão Ar/N<sub>2</sub> de 11 até 13. Polarização de substratos (*Bias Voltage*) foi utilizada a fim de analisar a dinâmica do processo de formação dos filmes e o comportamento dos mesmos frente a ataques corrosivos. A estrutura cristalina das amostras de TiN foi analisada por XRD e a estequiometria por NRA. Os testes de resistência à corrosão foram realizados pela técnica de Voltametria Cíclica, mantendo constante a velocidade de varredura em 10 mV.s<sup>-1</sup> em uma solução tampão com pH 5,6. Os resultados são discutidos em função dos parâmetros de deposição dos filmes finos, mostrando uma forte dependência da dinâmica dos ataques corrosivos com o tipo de polarização aplicada.

### ABSTRACT

Titanium nitride (TiN) thin films were deposited on Si (111) and ABNT 1020 steel substrates by reactive *magnetron sputtering* with an Ar/N<sub>2</sub> ratio ranging 11 to 13. Bias voltage was applied on the substrates in order to study the dynamical process for thin films deposition and its behaviour front corrosion attacks. The TiN samples crystalline structure was analysed by XRD and its stechiometry by NRA. The corrosion resistance tests were evaluated by cyclic voltametry, keeping the scan rates constant in 10 mV.s<sup>-1</sup> in a buffer solution of pH 5,6. The results are discussed in function of the thin films deposition parameters, showing a strong dependence between the corrosion attacks dynamic and the applied polarization.

### 1. INTRODUÇÃO

A busca por materiais que resistam a meios agressivos e possuam longo tempo de vida útil é um dos temas de grande investigação nas ultimas décadas. Estudos com revestimentos de TiN mostraram que este material apresenta propriedades diferenciadas como; alta dureza, estabilidade química, resistência ao desgaste mecânico e corrosivo [1]. Trabalhos da década de 80 e 90, estudaram a utilização de filmes finos de TiN como agente protetor contra corrosão

[1,2,3]. Devido a sua estrutura colunar e a presença de micro-poros formados durante a deposição, o poder de proteção do TiN frente a ataques corrosivos diminui, acelerando o processo de corrosão na área destes poros. No entanto, para minimizar este efeito, iniciaram-se estudos de multicamadas do tipo metal / nitreto que apresentaram menor porosidade e um conseqüente aumento na efetividade da proteção contra corrosão [3].

A técnica de *magnetron sputtering* reativo é uma das mais utilizadas para deposição de revestimentos de nitretos de metais de transição [4]. A variação dos parâmetros (utilização de tensão de *Bias*) permite modificar a taxa de deposição, bem como alterar as propriedades físicas dos filmes, como, por exemplo, estrutura cristalina [5]. A estrutura do revestimento esta fortemente relacionada com a energia com que os ions chegam ao substrato. O controle adequado deste parâmetro poderá auxiliar na formação de revestimentos menos porosos, e por conseqüência menos vulneráveis a ataques corrosivos.

Neste trabalho, foram depositados filmes finos de TiN pela técnica de *magnetron sputtering* reativo com alterações na razão de Ar/N<sub>2</sub> e aplicação de tensão de *Bias* de - 100 V e + 100 V para estudar a relação entre a proteção contra corrosão e a variação na dinâmica de formação dos filmes depositados.

### 2. METODOLOGIA

Foram utilizados substratos de silício (111) e vidro tipo soda-cal para as caracterizações estruturais e composicionais dos revestimentos e Aço ABNT 1020 para estudar a eficácia da proteção frente à corrosão dos filmes finos. Os substratos metálicos foram polidos mecanicamente até a pasta de diamante de 1 µm e posteriormente foi realizado um acabamento final utilizando uma solução de sílica coloidal (SiC).

A limpeza dos substratos metálicos foi realizada com ultrassom em acetona PA durante 10 minutos, para a remoção de gorduras e partículas adsorvidas no substrato. As lâminas de silício e vidro tipo soda - cal foram limpas inicialmente com água e sabão e rinsadas com água comum. Em uma segunda etapa as lâminas foram colocadas em uma solução nitrocromica (HNO<sub>3</sub> + KCr<sub>2</sub>) e levadas ao ultra-som com água deionizada por 10 minutos em temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada corren-

\* gepsi@puccrs.br

te, e passaram por ataque químico com ácido fluorídrico (HF) diluído a 5% com intuito de criar sítios de nucleação no vidro. Como processo final de limpeza foi utilizado ultra-

som com água deionizada e com acetona PA durante 10 minutos cada.

Tabela A - Parâmetros de deposição dos filmes de TiN depositados por *magnetron sputtering* reativo

Amostra	Espessura [nm]	Taxa de deposição [nm.s <sup>-1</sup> ]	Tensão de Polarização [V]	Potência [W]	Tempo [min]	Pressões no QMG	
						Ar [10 <sup>-4</sup> Pa]	N <sub>2</sub> [10 <sup>-5</sup> Pa]
R11	530	0,37	0	100	24	3,95	3,58
R12	550	0,38	0	100	24	4,09	3,33
R13	520	0,35	0	100	25	4,33	3,28
R11(-)	520	0,49	-100	100	18	5,52	5,09
R12(-)	410	0,40	-100	100	17	5,88	4,87
R13(-)	450	0,47	-100	100	16	5,60	4,27
R11(+)	330	0,12	100	100	45	5,60	5,12
R12(+)	330	0,14	100	100	40	5,36	4,45
R13(+)	280	0,13	100	100	36	5,32	4,10

As amostras de TiN foram depositadas pela técnica de *magnetron sputtering* reativo utilizando um alvo de titânio (99,995%) e uma atmosfera de argônio (99,9999%) e nitrogênio (99,9999%). Foram depositados filmes com três diferentes razões de Ar/N<sub>2</sub> (11, 12 e 13) juntamente com utilização de tensão de polarização (*Bias*) para alterar a dinâmica de deposição e estudar o processo de formação dos filmes. O sistema de deposição foi evacuado até uma pressão de base de  $8,5 \times 10^{-5}$  Pa, posteriormente preenchido com os gases ultra-puros até obter uma pressão de trabalho de 0,3 Pa. A pressão parcial dos gases foi controlada por um sistema composto por um analisador de massa MKS-QMG 200 que está acoplado a câmara de deposição por meio de uma câmara de vácuo diferencial como descrito na referência [3]. Foi realizado no início de cada deposição um pré-*sputtering* com duração de 5 minutos utilizando uma atmosfera com argônio e nitrogênio nas mesmas condições de deposição com intuito de formar uma camada de TiN no alvo de titânio. A Tabela A apresenta detalhadamente os parâmetros de deposição dos filmes e a nomenclatura usada para as amostras.

A espessura e a composição dos filmes foi obtida pela técnica de Espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (RBS), utilizando partículas  $\alpha$  com energia de 2 MeV. Os resultados experimentais foram comparados com simulações obtidas pelo programa RUMP [6]. A relação N/Ti foi obtida através da técnica de reação nuclear (NRA) utilizando uma reação de  $N^{15}(p,\alpha\gamma)C^{12}$  com um feixe de prótons de energia de 898 KeV em função de um padrão de TiN. A fase cristalográfica dos filmes depositados foi obtida através da técnica de difração de raios X (XRD) utilizando radiação Cu K $\alpha$  com 50 kV e 20 mA.

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando a técnica de Voltametria Cíclica com uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio com pH 5,6 a uma temperatura de 22°C. O potencial aplicado foi variado de -1,2 V à +1,2 V (SCE) com uma velocidade de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup>. Para cada tipo de amostra, foram analisadas três amostras para

permitir uma estatística mínima dos resultados de cada condição de deposição. Maiores detalhes da técnica de Voltametria Cíclica e da montagem experimental utilizada podem ser obtidos nos trabalhos [7,8].

A superfície e a morfologia dos filmes de TiN foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento Philips XL 30.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Estrutura e Estequiometria

A Figura 1 apresenta espectros de XRD dos filmes R11, R11(+) e R11(-), depositados sobre vidro tipo soda-cal onde podemos observar diferenças nos picos de difração em função da polarização. Os picos dos filmes R11(+) e R11 estão localizados em 36,805°, 42,611°, 74,198°, 78,075° e 125,87°, que correspondem aos planos de crescimento (111), (200), (311), (222) e (422). Com a utilização de *Bias* (-), ocorre um deslocamento dos picos de difração para 36,152° e 77,041° a qual pode estar relacionada com o aumento na taxa de deposição dos filmes depositados, implicando em uma maior energia dos íons em direção ao substrato e, conseqüentemente, um maior *stress* intrínseco.

A estequiometria dos filmes foi avaliada por NRA, comparando com um padrão de TiN com razão de N/Ti = 0,98, como pode ser observado na Tabela B.

Os revestimentos depositados com aplicação de *Bias* (-) apresentaram razões N/Ti de 0,81, 0,89 e 0,83 referente as amostras R11(-), R12(-) e R13(-) respectivamente, representando uma formação de TiN muito próxima da estequiometria de 1:1. Com a aplicação de *Bias* (+), ocorre uma diminuição da razão N / Ti, indicando a formação de filmes finos com maior quantidade de ligações metálicas do tipo Ti-Ti, em vez de ligações covalentes típicas da estrutura do TiN estequiométrico.

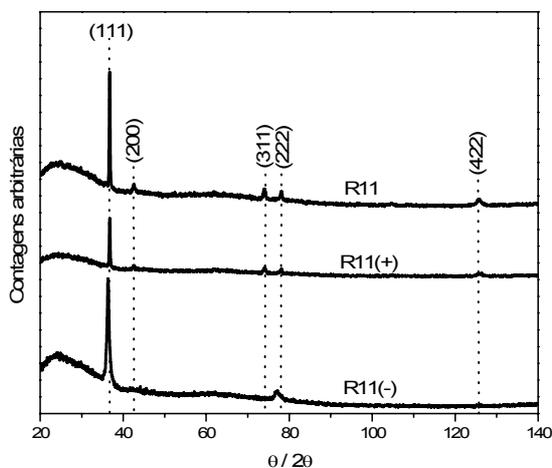


Figura 1 - Espectros de XRD de TiN depositados com e sem aplicação de *Bias* para a razão  $Ar/N_2 = 11$ .

Tabela B - Reação Nuclear das amostras de TiN depositadas com diferentes parâmetros de deposição

Amostras	N / Ti
R11	0,82
R12	0,64
R13	0,81
R11(-)	0,81
R12(-)	0,89
R13(-)	0,83
R11(+)	0,67
R12(+)	0,77
R13(+)	0,70

A Figura 2 (A,B,C) apresenta espectros de RBS, revelando alterações nas espessuras das amostras de TiN com diferentes aplicações de polarização no substrato. O espectro simulado pelo programa RUMP e os pontos experimentais da amostra R11(+) apresentam diferenças em relação às amostras R11 e R11(-). A diminuição na razão  $N/Ti = 0,67$  (analisada por NRA), e a menor densidade atômica desta amostra verificada pela diminuição da altura do pico de Ti em relação às amostras R11 e R11(-), indicam que as características estruturais do filme formado pelo processo de *sputtering* está fortemente relacionada com a energia fornecida aos íons durante a deposição. O espectro de RBS da amostra R11(-) (Figura 2c) revela que ocorreu a difusão do titânio no silício e a formação de uma região de mistura (*mixing*) na interface filme/substrato, possivelmente devido à alta energia que é entregue aos íons metálicos ejetados do alvo pela aplicação de um potencial negativo empregado durante a deposição, fenômeno não observado nas amostras R11(+) e R11.

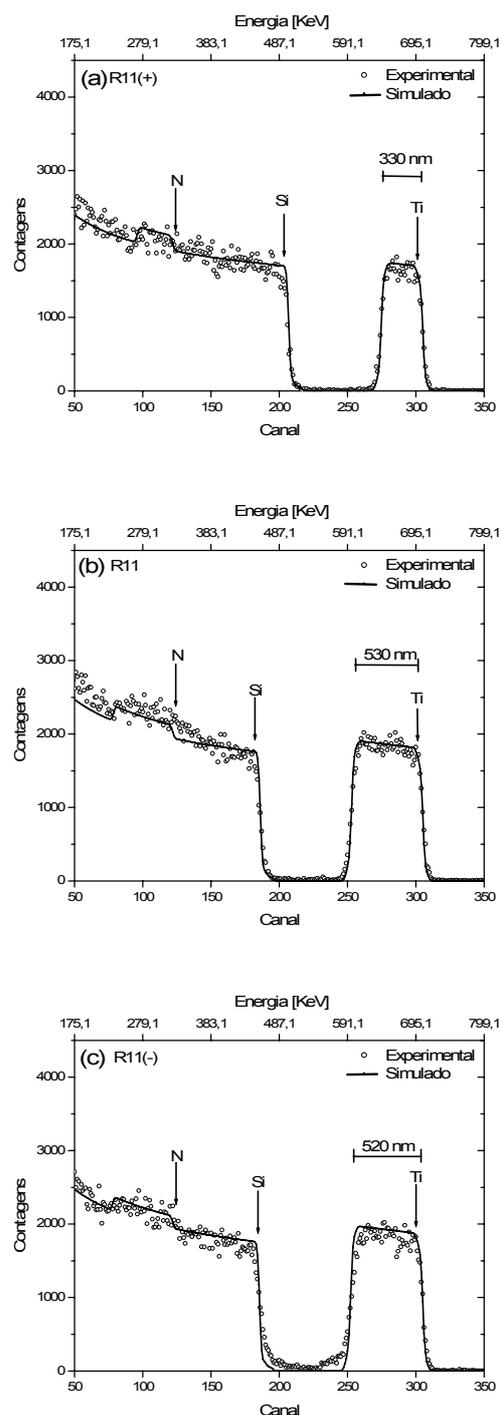


Figura 2 - Espectros de RBS dos filmes de TiN, onde (a) corresponde a amostra R11(+), (b) a R11 e (c) a R11(-).

### 3.2 Testes de Corrosão

A Figura 3 mostra os gráficos da densidade de corrente crítica de dissolução de ferro na solução tampão ( $I_{crit}$ ) durante os 30 primeiros ciclos de corrosão para as amostras de Aço ABNT 1020 revestidas com TiN. O comportamento da  $I_{crit}$  ao longo dos ciclos sugere uma melhor resistência dos fil-

mes depositados com aplicação de polarização positiva no substrato (*Bias* (+)), pois a taxa de aumento da corrente de corrosão ocorre com derivada segunda negativa, o que indica uma tendência de estabilização do processo, como pode ser observado na Figura 3 (d,e,f) referente as amostras R11(+), R12(+), e R13(+) respectivamente. Observa-se nas amostras R11, R12, R13, referentes à Figura 3 (a,b,c) respectivamente, um comportamento onde a  $I_{crit}$  cresce de ma-

neira rápida no início do processo até atingir um patamar onde os valores de corrente crítica são bem superiores ao apresentado pelas amostras com polarização positiva com exceção da amostra R11. Para as amostras com polarização negativa R11(-), R12(-) e R13(-), a derivada segunda é positiva atingindo rapidamente valores elevados para  $I_{crit}$  mostrando que estes revestimentos não são indicados para proteção em eventos de longa duração.

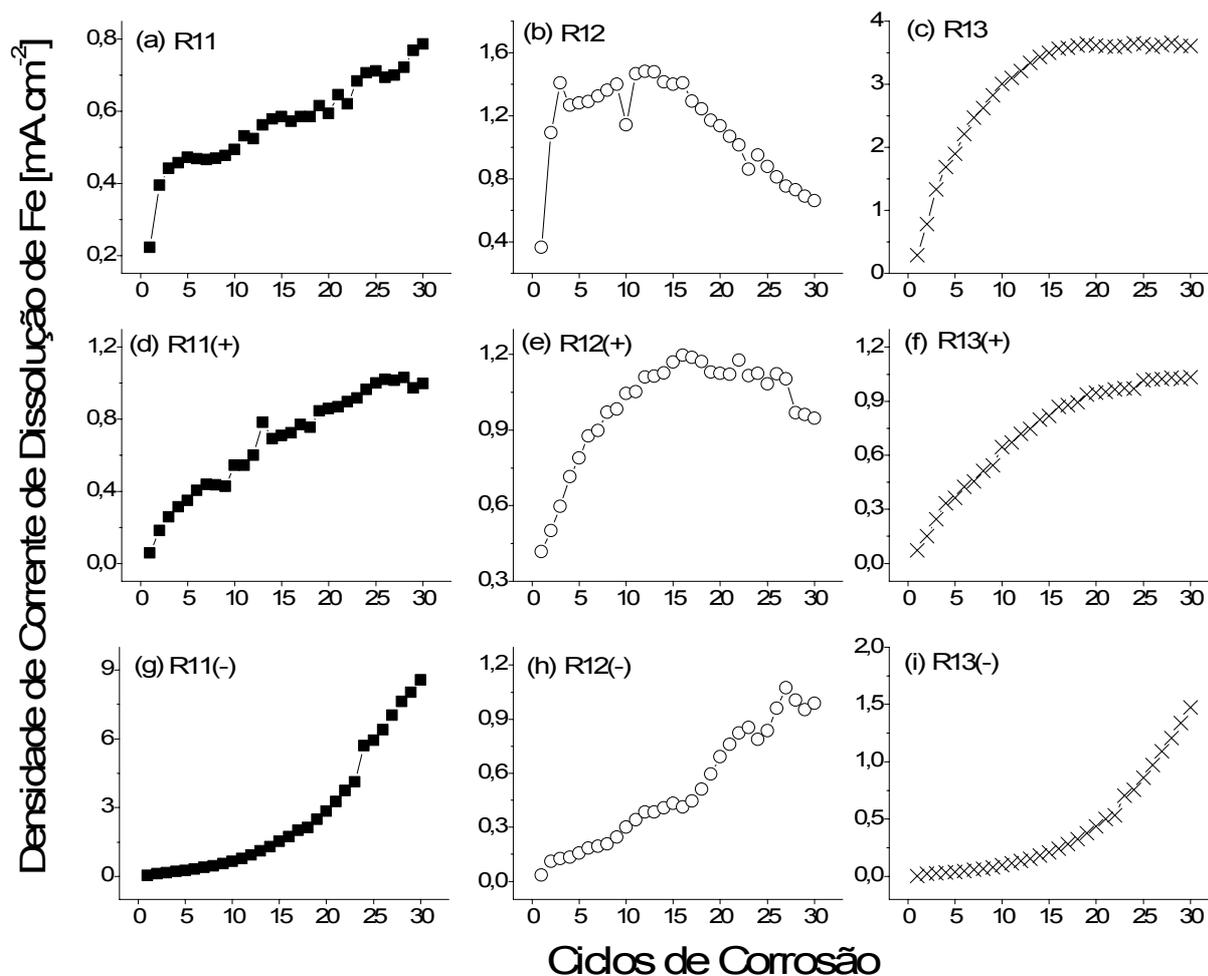


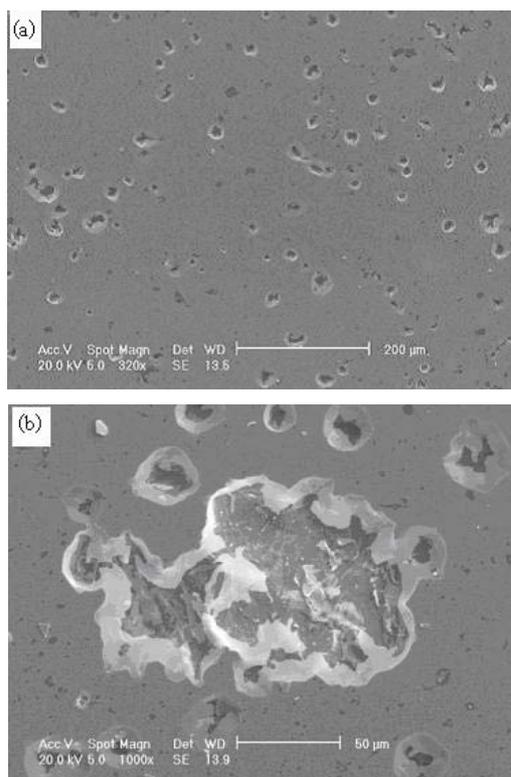
Figura 3 - Análises dos 30 primeiros ciclos de voltametria cíclica das amostras de Aço ABNT 1020 com revestimentos de TiN. (■) Referem-se a razão  $Ar/N_2 = 11$ , (○) razão  $Ar/N_2 = 12$  e (×) razão  $Ar/N_2 = 13$ . (a), (b) e (c) são revestimentos de TiN com *Bias* de 0 V. (d), (e) e (f) aplicação de *Bias* de + 100 V enquanto que, (g), (h) e (i) correspondem a aplicação de *Bias* de - 100 V.

A amostra R12, na Figura 3(b), mostra um comportamento diferente em relação às outras amostras. A evolução da  $I_{crit}$  em função dos ciclos tende a diminuir com o passar do tempo. Este fato pode estar relacionado ao fato da amostra R12 apresentar a menor quantidade de nitrogênio ( $N/Ti = 0,64$ ) resultando em um maior número de ligações metálicas e uma diminuição nas ligações do tipo covalente, possibilitando a formação de  $TiO_2$  com o passar dos ciclos de corrosão.

A amostra R11(-) apresentou uma resposta diferente em relação a sua dinâmica de proteção frente à corrosão. No vigésimo quinto ciclo de corrosão ocorreu o rompimento do filme em uma das três amostras avaliadas, elevando o valor da  $I_{crit}$  do filme ao  $I_{crit}$  do Ferro ( $6 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). A formação de *mixing* na interface filme/substrato gerou uma estrutura diferenciada em relação aos demais filmes, sendo eficiente na proteção contra corrosão inicial, mas sem eficácia para a proteção de longa duração. Uma possibilidade futura seria

compor uma estrutura do tipo multicamada usando camadas de TiN com polarização negativa nas camadas iniciais e TiN com polarização positiva nas camadas finais, procurando obter um equilíbrio entre os regimes de curta e longa duração.

A Figura 4 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os filmes de TiN com polarização negativa e razão Ar/N<sub>2</sub> igual a 11 após 30 ciclos de corrosão. A Figura 4 (a) mostra a formação de canais de corrosão, os quais se originam nos locais onde o filme oferecia menor proteção inicial, provavelmente onde os canais da estrutura colunar ligavam diretamente a superfície ao substrato. As bolhas observadas são geradas devido à formação de óxido de ferro na interface que possui um volume maior que o aço 1020, gerando tensões de dentro para fora, as quais acabam por remover o filme ou devido à formação de TiO<sub>2</sub> no interior dos canais junto aos sítios de titânio não ligados que geraria as mesmas tensões [9]. A Figura 4 (b) mostra o detalhe de uma das bolhas do filme de TiN mostrando a total remoção do revestimento e expondo a superfície do substrato, o que explicaria os altos valores de I<sub>crit</sub> desta amostra após o vigésimo quinto ciclo de corrosão.



**Figura 4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra R11(-). Onde (a) é imagem com ampliação 320 vezes e (b) com ampliação de 1000 vezes.**

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os revestimentos estudados neste trabalho mostram que pequenas diferenças na razão Ar/N<sub>2</sub>, que não seriam detectadas na maioria dos equipamentos convencionais de *magne-*

*tron sputtering*, são capazes de gerar diferenças em sua estrutura e estequiometria. Os filmes depositados variando a Tensão de Bias mostram alterações ainda mais significativas, indicando que a manipulação deste parâmetro pode ser usada para gerar novos materiais com propriedades distintas. Devido à facilidade de manipulação da polarização do substrato, a construção de sistemas periódicos do tipo de multicamadas se apresenta como uma grande possibilidade de pesquisas futuras.

Com a utilização de polarização no substrato por *Bias* (-) ocorreu um aumento significativo na taxa de deposição dos filmes. O substrato polarizado negativamente aumentou a energia dos íons de Ar<sup>+</sup> em direção ao alvo, aumentando, conseqüentemente, a taxa de deposição dos filmes e modificando as características físicas e químicas deste grupo de amostras em relação às demais. Este aumento na energia dos íons de Ar se reflete em um aumento da energia dos átomos de Ti ejetados em direção ao substrato que pode ser observado pela região de mistura existente na interface filme/substrato. Outra evidência desta modificação pode ser observada pelos espectros de XRD onde os picos de difração da amostra R11(-) aparecem deslocados em relação aos filmes R11(+) e R11, indicando a presença de stress intrínseco.

De maneira geral, todos os revestimentos apresentaram bom desempenho frente à corrosão, mas indicando uma dependência da dinâmica do processo com a polarização utilizada. Os filmes com polarização negativa, apesar de mais espessos e densos que os demais, apresentaram um comportamento ruim frente a corrosão de longa duração. Seu desempenho deve ter sido prejudicado provavelmente pelo elevado stress intrínseco que pode gerar sítios de defeitos com alta energia armazenada. Por este motivo apresentam bons resultados para os ciclos iniciais e perdem desempenho no processo de longo termo. Os revestimentos depositados com polarização neutra ou positiva apresentaram resultados semelhantes entre si, sendo que a amostra R11 foi a que apresentou os menores valores de densidade crítica de dissolução de ferro ao longo do processo. Os resultados de corrosão para as amostras depositadas com polarização positiva apresentaram pouca influência com a razão Ar/N<sub>2</sub> no plasma, podendo ser uma alternativa para sistemas que não possuam controle dinâmico do gases durante todo o processo de deposição.

A investigação da dependência da proteção contra corrosão, da estrutura e composição dos revestimentos em função da tensão de *Bias* durante a deposição de filmes finos envolvendo TiN, NbN e ZrN, bem como sistemas do tipo multicamada alternando apenas a polarização do substrato são alguns dos temas de estudos futuros que emergem dos resultados deste trabalho.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS, ao Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS e ao Laboratório de Materiais do IF-UFRGS pelo apoio concedido.

**REFERÊNCIAS**

1. HÜBLER, R.; ALBERTS, L.; WOLF, G.K., *Surface and Coatings Technology* 60 (1993) 549.
2. ENSINGER, W.; SCHRÖER A.; WOLF, G.K., *Surface and Coatings Technology* 51 (1992) 217.
3. HÜBLER, R.; SCHRÖER, A.; ENSINGER, W.; WOLF, G.K.; SCHREINER, W.H.; BAUMVOL, I.J.R., *Surface and Coatings Technology* 60 (1993) 561.
4. HUA, M.; MA, H.Y.; LI, J.; MOK, C.K., *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 3612.
5. RAUF, S., *Jornal Applied. Physics* 87 (2000) 7647.
6. DOOLITTLE, L.R., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 9 (1985) 344.
7. HÜBLER, R., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 175-177 (2001) 630.
8. ENSINGER, W.; WOLF, G.K., *Materials Science and Engineering A* 116 (1989) 1.
9. JIANMING, X.; WEIJIANG, Z.; WOLF, G.K., *Surface and Coatings Technology* 187 (2004) 194.