

# Caracterização físico-química de filmes finos de nitreto de zircônio depositados por magnetron sputtering reativo

Ana Elisa Dotta Maddalozzo<sup>1</sup>, Tatiana Pacheco Soares<sup>2</sup>, Caren Machado Menezes<sup>2</sup>, Carlos Alejandro Figueroa<sup>2</sup>, Jadna Catafesta<sup>2</sup>, Cesar Aguzzoli<sup>2</sup>

## Resumo

Neste trabalho, foram depositados filmes finos de nitreto de zircônio sobre substratos de carbono e silício. O nitreto de zircônio ocupa lugar de destaque como revestimento, pois possui dureza elevada, estabilidade química e térmica admiráveis, além de possuir baixa resistividade elétrica. Devido a essas características, o mesmo vem sendo amplamente aplicado como revestimento decorativo e protetor, sendo também utilizado em implantes e outros artefatos médicos devido à sua biocompatibilidade. O objetivo principal desse estudo é realizar a caracterização físico-química dos filmes finos de ZrN utilizando uma tensão de BIAS para aumentar a densidade dos mesmos, a fim de evitar a incorporação de contaminantes. Os resultados obtidos por RBS mostram que os filmes são estequiométricos (condição na qual possuem as melhores propriedades tribológicas) e possuem baixa quantidade de inclusão de impurezas, o que os caracteriza como sendo de boa qualidade. Além disso, a análise por espectroscopia Raman comprova a formação efetiva do nitreto de zircônio, e sua dureza de 15,15 GPa medida por nanoindentação encontra-se de acordo com os valores encontrados na literatura.

## Palavras-chave

Nitreto de zircônio, magnetron sputtering, filmes finos

# Physical-chemical characterization of zirconium nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering

## Abstract

In this work, thin films of zirconium nitride were deposited on carbon and silicon substrates. The zirconium nitride occupies a prominent place as a coating, since it has high hardness, admirable chemical and thermal stability, besides having low electrical resistivity. Due to these characteristics, it is widely applied as a decorative and protective coating, and it is also used in implants and other medical devices due to its biocompatibility. The main objective of this study is to perform the physical-chemical characterization of the ZrN thin films using a BIAS voltage to increase its density in order to avoid the incorporation of contaminants. It is shown in results obtained by RBS that the films are stoichiometric (condition in which they have the best tribological properties) and contain a low amount of impurities, which characterizes them as being of good quality. In addition, the Raman spectroscopy analysis proves the effective formation of zirconium nitride, and its hardness of 15,15 GPa measured by nanoindentation is in accordance with the values found in the literature.

## Keywords

Zirconium nitride, magnetron sputtering, thin films

## I. INTRODUÇÃO

Devido a sua diversificada gama de aplicações, filmes finos como revestimentos protetores vêm ganhando espaço na ciência e na indústria. Revestimentos cerâmicos, como nitretos metálicos, carbonetos e óxidos vêm sendo utilizados na indústria metal-mecânica a fim de prolongar a vida útil frente ao desgaste das peças [1,2], e também como fins

decorativos em diversos objetos [3,2]. Além disso, filmes finos estão sendo aplicados como barreiras de difusão em semicondutores [4,2], além de possibilitarem aumentar o desempenho frente à corrosão, desgaste e abrasão, melhorando propriedades como dureza, adesão e atrito [5]. Entre os processos de deposição, destacam-se técnicas como deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor

<sup>1</sup>Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil;

<sup>2</sup>Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais

E-mails: aedmaddalozzo@ucs.br, tatiana.enq@gmail.com, engcaren@hotmail.com, carlos.cafiguera@gmail.com, jcatafes@ucs.br, caguzzoli@ucs.br

Data de envio: 23/11/2017

Data de aceite: 22/01/2018

<http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v6iss1p181>

(PVD), implantação iônica e deposição por descarga luminescente [6,5].

Foi utilizada a técnica de magnetron sputtering (processo PVD) para a deposição dos filmes finos deste trabalho. Esse processo ocorre com a remoção de átomos ou moléculas que estão presentes na superfície de um alvo sólido, que serão conduzidos até o substrato. Nele, ocorrerá a nucleação, coalescência e formação do filme fino [7]. O gás responsável por fazer essa remoção é o argônio, por ser um gás nobre e de alto valor de massa atômica. Nesse trabalho, utilizamos o alvo puro de zircônio que, combinado ao gás nitrogênio inserido na câmara, dará origem ao nitreto de zircônio, no que chamamos de sputtering reativo [8]. Esta técnica apresenta muitas vantagens em relação a outros métodos: simplicidade do equipamento, baixo custo de manutenção, fácil manuseio e possibilidade de obtenção de altas taxas de deposição [9,10]. Controlando-se os parâmetros, é possível a obtenção de filmes finos com características idênticas, havendo a possibilidade de depositarem-se filmes bastante uniformes sobre áreas relativamente grandes. Essa técnica possibilita boa adesão do filme sobre o substrato e, com o procedimento de limpeza física, é possível eliminar camadas de óxidos prejudiciais à adesão dos filmes. O controle dos parâmetros, como a temperatura do substrato, pressão de base, potência, fluxo de gases e tempo de deposição são os responsáveis pela produção de filmes de boa qualidade, além de possibilitarem sua reprodutibilidade.

O material depositado foi o nitreto de zircônio, sendo esse refratário, possuindo dureza elevada [11,12] e excelente resistência química, além de possuir baixa resistividade elétrica [13] e apresentar coloração dourada [14]. Recentemente, o nitreto de zircônio passou a chamar mais atenção por sua elevada resistência à corrosão, biocompatibilidade [15] e ductibilidade, comparado a outros nitretos. Essas propriedades fazem com que esse material torne-se atraente como revestimento na área biomédica.

O objetivo desse estudo foi a obtenção de filmes finos de nitreto de zircônio estequiométricos (pela literatura sabe-se que nessa proporção os filmes apresentam as melhores propriedades tribológicas [5]) para uso biomédico. Os filmes estequiométricos são obtidos variando-se parâmetros como pressão, temperatura, tensão de BIAS e fluxo de gases. A caracterização dos filmes foi realizada utilizando-se as técnicas espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), nanoindentação e espectroscopia Raman.

## II. MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes finos de nitreto de zircônio foram depositados sobre carbono (Carbono Lorena Ltda) e silício (wafers com pureza para uso em semicondutores). Os substratos de silício foram deixados em ácido fluorídrico (50%, Fmaia) durante dez minutos para ocorrer a dissolução das camadas de óxido, enquanto as amostras de carbono foram limpas usando-se acetona P.A. As deposições dos filmes de nitreto de zircônio foram realizadas em uma câmara de vácuo, cuja pressão de base foi de  $5 \times 10^{-7}$  mbar. Utilizou-se um alvo de zircônio (zirconium ef Hf, Williams Advanced Materials, Thin Film Products, 99,5%) situado a 6,0 cm da mostra. As amostras foram polarizadas (tensão de BIAS) para diminuir a porosidade dos filmes, aumentando sua densidade [16] e evitando a incorporação de contaminantes (oxigênio, principalmente). A Tabela 1 mostra os parâmetros utilizados

na deposição dos filmes finos.

Tabela 1: Parâmetros de deposição no processo de magnetron sputtering.

Pressão de trabalho	$4 \times 10^{-3}$ mbar
Fluxo de argônio	6,37 sccm
Fluxo de nitrogênio	0,91 sccm
Temperatura	400 °C
Tempo de deposição	5 min
Tensão de BIAS	50 – 100 – 150 – 200 V

Posteriormente às deposições, as amostras foram analisadas por espectroscopia Raman, utilizando-se um equipamento da marca Horiba, modelo LabRAM HR Evolution, com comprimento de onda do laser de 632,8 nm. Para a análise elementar quantitativa, foi utilizada a técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), empregando-se um acelerador Tandem, com íons de  $\text{He}^+$  a energia de 2,0 MeV com íons de  $\text{He}^+$  e ângulo de detecção de retroespalhamento de  $165^\circ$ . A nanoindentação de um filme fino de espessura micrométrica sobre substrato de silício e sem o uso de BIAS foi realizada em um equipamento marca MicroMaterialsLtda, modelo NanoTest-600 a fim de corroborar com a análise da formação efetiva do nitreto de zircônio. O substrato utilizado não implicará em nenhuma interferência na medida, pois a espessura analisada é menor do que 10% da espessura total do filme [17]. O objetivo dessa análise foi avaliar se o valor de dureza encontrado encontra-se na faixa proposta pela literatura, não havendo grandes divergências. Para a realização dessas medidas, uma força é aplicada a uma ponteira de diamante, chamada indentador, que será posto em contato com a superfície da amostra. Os dados gerados pela técnica são apresentados na forma de um diagrama força-deslocamento, que descreve uma curva conhecida como carga-descarga. Essa curva possibilita a leitura de informações sobre as propriedades mecânicas do material, como a dureza. A Tabela 2 mostra os parâmetros utilizados para a análise de dureza.

Tabela 2: Parâmetros utilizados durante a nanoindentação.

Profundidade	50 nm
Carga inicial	0,02 mN
Taxa de carga	0,03 mN/s
Repetições	20
Tempo de permanência	5 s

## III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de obterem-se filmes finos de ZrN com estequiometria controlada (1:1), realizaram-se diversas deposições alterando o valor da tensão de BIAS aplicada no substrato, a qual variou de 50 à 200 V. A Figura 1 mostra os espectros obtidos para os filmes finos de ZrN depositados com diferentes tensões de BIAS. Na Tabela 3 são mostradas as estequiometrias e espessuras dos filmes obtidas pela análise dos resultados de RBS. O erro associado é em torno de 5%.

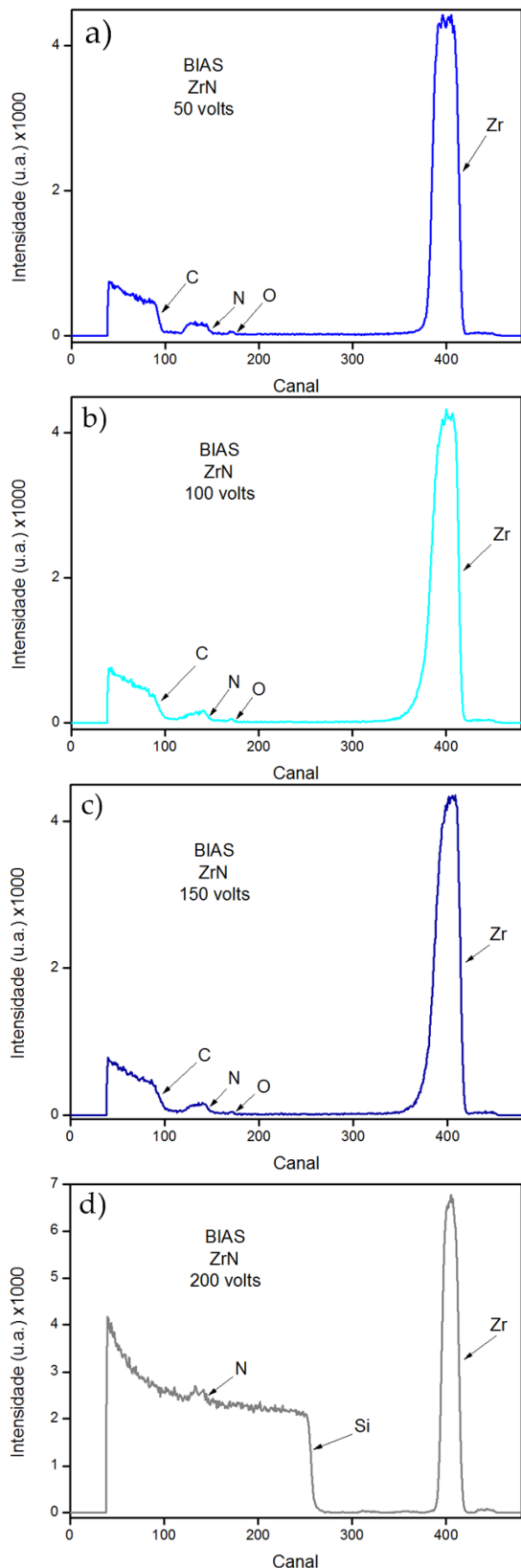


Fig. 1: Espectros das amostras de ZrN com diferentes tensões de BIAS: (a) 50 volts, (b) 100 volts, (c) 150 volts e (d) 200 volts.

Observou-se que conforme o aumento da tensão de BIAS, a espessura tende a diminuir [18], pois o filme fica mais denso. Nos espectros, notam-se os picos de carbono (substrato), zircônio e nitrogênio. Além disso, observa-se pequena quantidade de oxigênio, proveniente da interface

filme/substrato, bem como oxigênio que provém da superfície devido a exposição ao ar quando as amostras são retiradas do processo de deposição.

Tabela 3: Espessura e estequiometria dos filmes finos de ZrN.

Tensão de BIAS (volts)	Estequiometria	Espessura (nm)
50	1,1 ± 0,055	122 ± 6,10
100	1,1 ± 0,055	115 ± 5,75
150	1,0 ± 0,050	113 ± 5,65
200	1,1 ± 0,055	74 ± 3,70

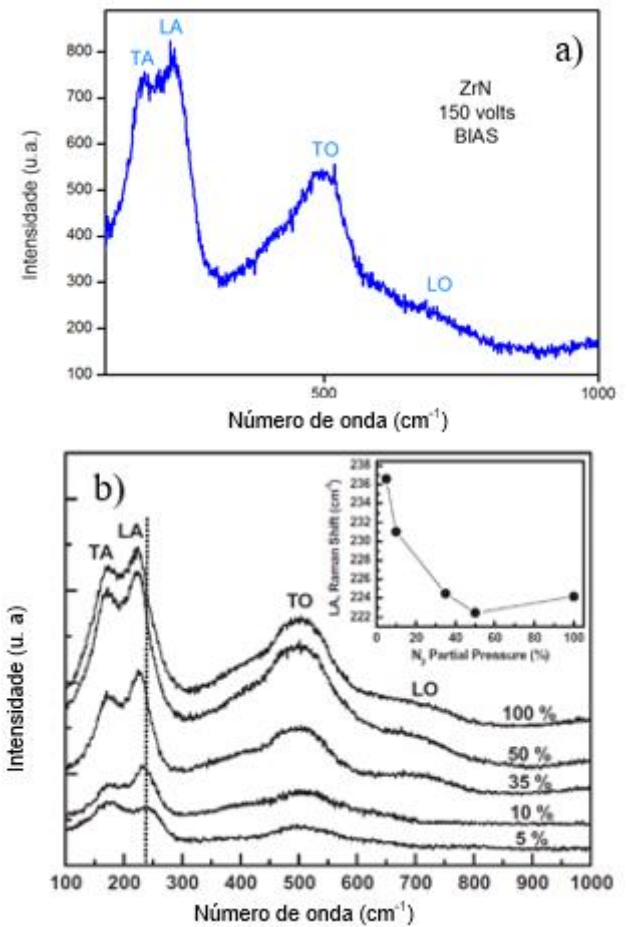


Fig. 2: (a) Espectro da amostra de ZrN (BIAS 150 volts) e (b) Espectro da amostra de ZrN encontrado na literatura [19].

Para confirmar a presença efetiva do nitreto de zircônio nas amostras, foi realizada análise de espectroscopia Raman das mesmas. O espectro obtido corresponde ao encontrado na literatura, sendo as bandas de Raman observadas na região de baixa frequência oriundas de modos de transição acústicos: TA (Acústico Transversal) e LA (Acústico Longitudinal). A banda assimétrica entre 300–600  $\text{cm}^{-1}$  é devida ao fônon TO (Óptico Transversal). A dispersão de baixa frequência é atribuída a transtorno de fônons individuais e processos de segunda ordem e adispersão de alta frequência é devida às contribuições sobrepostas de transtorno de fônons ópticos e combinação de segunda ordem dos processos acústicos e ópticos. As bandas devidas aos modos acústicos aparentam

ser mais intensas do que aquelas derivadas de modos ópticos, o que sugere que os íons de nitrogênio devam estar contribuindo na gama acústica dos modos acústicos. Além disso, os filmes depositados com pressões parciais de nitrogênio acima de 10% exibem uma banda assimétrica adicional centrada em torno de  $700\text{cm}^{-1}$ , que é devida ao modo LO (Óptico Longitudinal) [19]. A Figura 2 mostra um espectro Raman da amostra de 150 volts e o espectro encontrado na literatura.

A dureza de um filme fino de ZrN (espessura micrométrica) sem o uso de BIAS sobre um substrato de silício foi medida através da nanoindentação. Pela literatura, sabe-se que a dureza média do ZrN é de 15 GPa [14]. Os parâmetros utilizados nas medidas encontram-se na Tabela 2. A dureza média encontrada foi de  $15,15 \pm 1,2$  GPa. A Figura 3 mostra umas das curvas obtidas na respectiva análise.

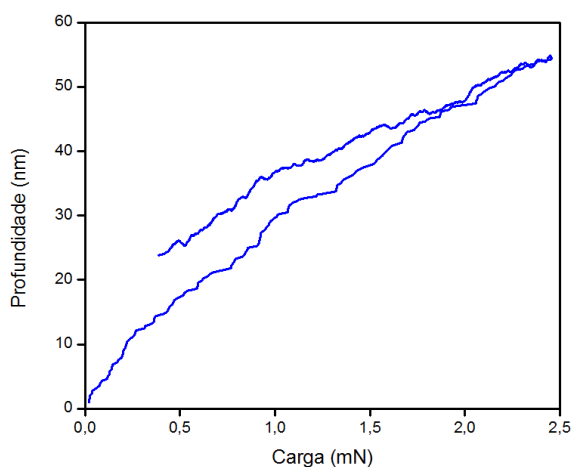


Fig. 3: Gráfico profundidadexcarga obtido pela nanoindentação.

#### IV. CONCLUSÕES

Estudaram-se, neste trabalho, as propriedades mecânicas, estruturais e físico-químicas do nitreto de zircônio depositado por magnetron sputtering reativo.

Através de análise de RBS, constatou-se a presença dos elementos nitrogênio e zircônio nas amostras, bem como quantidades não significativas de oxigênio (proveniente de uma camada de oxinitreto de zircônio na superfície). Observou-se que em variadas tensões de BIAS a estequiometria encontrada dos filmes alcançou valores iguais ou muito próximos ao almejado, obtendo-se um melhor resultado na amostra de 150 V.

A formação efetiva de ZrN deu-se pela Espectroscopia Raman, onde os picos encontrados coincidiram com os abordados na literatura. A análise de nanoindentação mostrou que a dureza obtida (15,15 GPa) encontra-se na faixa proposta pela bibliografia.

Observando os resultados, podemos afirmar que a qualidade dos filmes é bastante satisfatória, pois não há grandes quantidades de contaminantes, como o oxigênio. Logo, a utilização dos mesmos engloba áreas decorativas (devido a sua coloração dourada), áreas industriais (a fim de prolongar a vida útil das peças pelo aumento da dureza) e, principalmente, áreas biomédicas.

#### V. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Singh, et al., "Tribological properties of sputter deposited ZrN coatings on titanium modified austenitic stainless steel", *Wear*, pp. 22-27, 2012.
- [2] J.V. Ramana, et al., "Characterisation of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering", *Materials Letters*, no. 423, pp. 73-76, 2000.
- [3] Y. Purandare, et al., "ZrN coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and cathodic arc techniques", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 32, no. 3, 2014.
- [4] A. Singh, et al., "Influence of nitrogen flow rate on microstructural and nanomechanical properties of Zr-N thin films prepared by pulsed DC magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, vol. 280, pp. 117-123, 2013.
- [5] Daiane Roman, *Deposição de filmes finos de nitreto de zircônio para aplicação em biomateriais*. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2010.
- [6] P. Klumdoung, et al., "Variation of color in Zirconium nitride thin films prepared at high Ar flow rates with reactive dc magnetron sputtering", *Procedia Engineering*, vol. 32, pp. 916-921, 2012.
- [7] Wasa, et al., *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*, Norwich: Willian Andrew, pp. 531, 2004
- [8] J. Musil, et al., "Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends", *Thin Solid Films*, pp. 208-218, 2005.
- [9] Moema Martins, *Produção de superfícies seletivas por magnetron sputtering para aplicação em coletores solares*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.
- [10] H. B. Bhuvaneswari, et al., "Studies on zirconium nitride films deposited by reactive magnetron sputtering", *Cryst. Res. Technol*, vol. 38, no. 12, pp. 1047-1051, 2003.
- [11] Z.Z. Tang, "Effect of nitrogen concentration to the structural, chemical and electrical properties of tantalum zirconium nitride films", *Ceramics International*, vol. 38, pp. 2997-3000, 2012.
- [12] M. M. Larijani, et al., "Temperature dependence of the optical properties of ion-beam sputtered ZrN films", *Appl. Phys. A*, vol. 117, pp. 1179-1183, 2014.
- [13] P. Klumdoung, et al., "Deposition of zirconium nitride thin films produced by reactive DC magnetron sputtering", *Asian Journal on Energy and Environment*, vol. 11, no.1, pp. 60-68, 2010.
- [14] T. Delachaux1, et al., "Nitriding of tetragonal zirconia in a high current d.c. plasma source", *Thin Solid Films*, vol.425, no.1-2, pp. 113-116, Feb. 2003.
- [15] Chuan-Han Hsiao, et al., "Formation of zirconia coatings on ZrN-coated substrates by plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, vol. 269, pp. 295-301, 2015.
- [16] E.W. Niu, et al., "Influence of substrate bias on the structure and properties of ZrN films deposited by cathodic vacuum arc", *Materials Science and Engineering A*, vol. 460-461, pp. 135-139, 2007.
- [17] S.H. Jian, et al., "Berkovich Nanoindentation on AlN

Thin Films”, *Nanoscale Research Letters*, pp. 935–940, 2010.

[18] S. Khan, et al., “Structural and electrical resistivity characteristics of vacuum arc ion deposited zirconium nitride thin films”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 30, pp. 486-493, 2015.

[19] B. Abdallah, et al., “Structural, mechanical, electrical and wetting properties of ZrN<sub>x</sub> films deposited by Ar/N<sub>2</sub> vacuum arc discharge: Effect of nitrogen partial pressure”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol 298, pp. 55-60, 2013.