

INFLUÊNCIA DO TEOR DE HÁFNIO EM FILMES FINOS DE NITRETO DE ZIRCÔNIO DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING

Ikaro Arthur Dantas Santos, ikaro.dantas@hotmail.com¹
Givanilson Brito de Oliveira, brito-g@hotmail.com¹
Vagner Fontes Dória Soares, eng.vagsoares@gmail.com¹
Matheus Vinícius Linhares Barbosa, matheusvini94@gmail.com¹
Roberto Hubler, hubler@pucrs.br²
AndréLuiz Marin Vargas, andremarinv@gmail.com²
Agenor Hentz da Silva Junior, agenor@ifufrgs.br³
Eduardo Kirinus Tentardini, etentardini@gmail.com¹

¹Universidade Federal de Sergipe, Avenida Marechal Rondon, s/n, CEP 49100-000, São Cristóvão, SE, Brasil,

²Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Avenida Ipiranga, 6681, CEP 90619-900, Porto Alegre, RS, Brasil,

³Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Paulo Gama, 110, CEP 90040-060, Porto Alegre, RS, Brasil

Resumo: Filmes finos de ZrN foram produzidos a partir da técnica de magnetron sputtering reativo adicionando diferentes teores de háfnio. Os filmes produzidos foram caracterizados por difração de raios X, RBS e nanodureza. Os resultados dos padrões de raios X mostraram deslocamentos dos picos provocados pelo aumento do teor de háfnio nos filmes. Os ensaios de nanodureza mostraram que os filmes com maiores concentrações de háfnio apresentaram maiores valores de dureza e módulo de elasticidade.

Palavras-chave: filmes finos, nitreto de zircônio, magnetron sputtering

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de nitreto de zircônio (ZrN) têm sido amplamente utilizados na indústria metal mecânica como revestimento de peças de cortes e de forjamento, proporcionando um aumento de dureza superficial e, consequentemente, um aumento da vida útil destas (Han, 2017; Singh, 2013; Musil, 2016).

Pesquisas recentes mostraram que filmes de ZrN depositados pela técnica de *magnetron sputtering* apresentam algum teor de háfnio em sua composição, isso ocorre devido a uma inerente contaminação deste elemento químico (aproximadamente 0,5%at) nos alvos zircônio utilizados para a deposição (Freitas, 2015; Njoroge, 2014). Sabe-se que os alvos utilizados para a produção destes filmes, pela técnica de sputtering não são 100% puros, normalmente os alvos utilizados na literatura apresentam pureza que varia de 99,5 a 99,9%. Atribui-se a contaminação dos alvos ao háfnio que não é totalmente removido na fabricação dos alvos. Por ser um teor muito baixo, nenhum estudo mostra a influência (positiva ou negativa) que o Hf pode ter nas propriedades do ZrN, uma vez que é sabido que mesmo em pequenas concentrações alguns elementos químicos como o alumínio, cromo e cobre modificam as propriedades e microestrutura dos filmes de Zr e ZrN (Braeckman, 2016; Rogström, 2012; Zeman, 2017).

Diante disso, este trabalho teve como objetivo depositar e caracterizar filmes de nitreto de zircônio com adição de pequenos teores de háfnio e estudar a influência do háfnio nas propriedades estruturais e mecânicas do ZrN.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes de ZrN foram depositados por *magnetron sputtering* em um equipamento da marca AJA, modelo Orion 5-HV. Foram utilizados substratos de silício e polietileno para o estudo, dependendo da técnica de caracterização que foi utilizada. Para uma melhor adesão do revestimento, foi realizada uma limpeza na superfície destes antes da deposição. Este procedimento consistiu em imersão dos substratos em água e detergente neutro e logo após água e acetona num banho ultrassônico utilizando uma lavadora digital modelo Soniclean 2PS –Sanders do Brasil. Posteriormente, apenas os substratos de silício foram imersos em ácido fluorídrico dissolvido para remoção de qualquer gordura restante e depois imersos novamente em água para retirada do ácido, por fim secos com soprador de ar.

Para a produção dos filmes foram utilizados alvos de Zr e Hf com pureza de 99,95% e 99,99% respectivamente. Os parâmetros utilizados para a deposição são mostrados na Tabela 1. Um filme puro de nitreto de háfnio também foi depositado para comparar as propriedades deste com as apresentadas pelo ZrN com adição de háfnio.

Tabela 1. Parâmetros de deposição.

Amostra	Potência no alvo de Zr (W)	Potência no alvo de Hf (W)	Razão Ar/N (sscm)	Tempo de deposição (min)
ZrN	150	-	19/2	60
HfN	-	150	19/2	60
ZrHfN_1	150	5	19/2	60
ZrHfN_2	150	15	19/2	60
ZrHfN_3	150	25	19/2	60
ZrHfN_4	150	35	19/2	60

A técnica Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) foi empregada para avaliar a composição química dos filmes, para tal foi utilizado um equipamento 3 MV Tandemtron, com partículas alfas (He^{++}) aceleradas até 1,8 MeV. Os resultados obtidos com o RBS foram tratados com o software RUMP, que é um programa projetado especificamente para análise e simulação de dados de RBS. Para caracterização da estrutura e identificação das fases presentes foi empregada a técnica de difração de raios X de ângulo rasante (GIXRD). O equipamento utilizado foi um Shimadzu XRD 7000. A análise foi feita com um ângulo de incidência de 5° , expondo as amostras à radiação Cu-K α de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, com as seguintes especificações: passo de $0,02^\circ$, tempo por passo de 0,06 segundos e varredura 2θ de 20° a 80° .

As amostras foram caracterizadas mecanicamente pelo ensaio de nanodureza utilizando um nanodurômetro Fisherscope HV 100 com indentador Berkovich. Foi utilizada uma carga de 5mN na indentação das amostras e obtidos os valores de dureza e módulo de elasticidade.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

O filme de nitreto de zircônio depositado apresentou coloração dourada, que segundo FREITAS et al. (2015) é característica do ZrN estequiométrico. Esta coloração se manteve para os filmes nos quais foi adicionado háfnio intencionalmente. Todas as amostras foram analisadas por RBS, onde foi verificado a presença do carbono do substrato e de zircônio, háfnio, nitrogênio e oxigênio proveniente do revestimento. O oxigênio encontrado nos filmes finos é devido a contaminações durante a deposição, uma vez que o zircônio é um elemento químico bastante reativo, sendo os valores encontrados neste trabalho semelhantes à de outros trabalhos anteriores de deposição de filmes finos de ZrN, não sendo suficiente para a formação de novos compostos (Junior, 2017; Signore, 2007). A Tabela 2 mostra o percentual total encontrado para nitrogênio, zircônio e háfnio e a relação de zircônio para háfnio para todos os revestimentos depositados. A espessura dos revestimentos também foi determinada por RBS, com todos os revestimentos obtendo uma espessura de aproximadamente 400 nm.

Tabela 2. Concentração de háfnio em relação ao zircônio

Amostra	N (at.%)	Zr (at.%)	Hf (at.%)	Hf/(Zr+Hf) (at%)
ZrN	49,75	49,75	0,49	0,97
ZrHfN_1	51,02	48,42	0,56	1,14
ZrHfN_2	55,62	43,58	0,80	1,80
ZrHfN_3	51,19	46,94	1,87	3,83
ZrHfN_4	51,36	45,94	2,70	5,55

Como os resultados de RBS das amostras de ZrN e ZrHfN foram muito semelhantes, são mostradas na Fig. 1 somente os resultados das amostras ZrN e ZrHfN_4. Pode-se observar que o pico de Hf está presente na amostra de ZrN puro. Isso ocorre, como mencionando anteriormente, devido a uma contaminação de Hf inerente ao alvo de zircônio, que no caso deste trabalho foi de 0,49at%. Cabe salientar que, por melhor que seja o processo de fabricação de um alvo ou peça de zircônio puro, esta sempre conterá pelo menos algum percentual de háfnio. O pico de háfnio na amostra ZrHfN_4 é maior que da amostra de ZrN puro devido a adição intencional de Hf, aumentando de 0,49 at% para 2,70at% o percentual de Hf no revestimento.

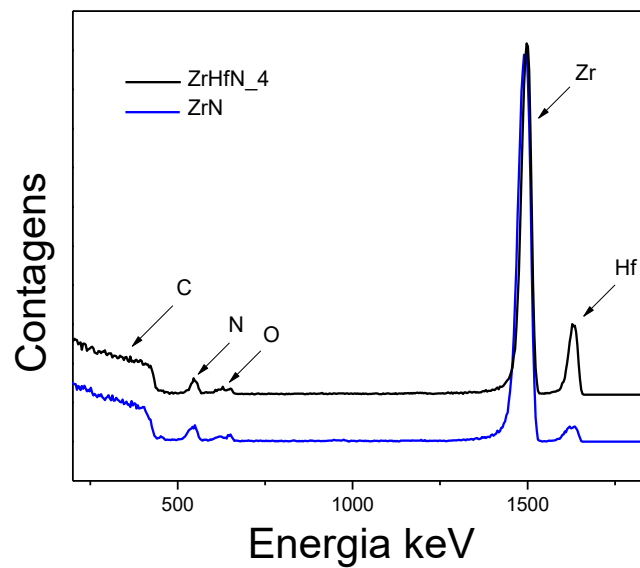


Figura 1. Espectros de RBS das amostras ZrN e ZrHfN₄

Os padrões de difração de raios X de todas as amostras são mostrados na Fig. 2. É possível observar que os filmes de nitreto de zircônio depositados com diferentes potências para o háfnio seguiram o padrão apresentado pelo filme matriz de nitreto de zircônio. Os picos do nitreto de háfnio também são apresentados e são semelhantes ao do nitreto de zircônio, mas deslocados para a esquerda.

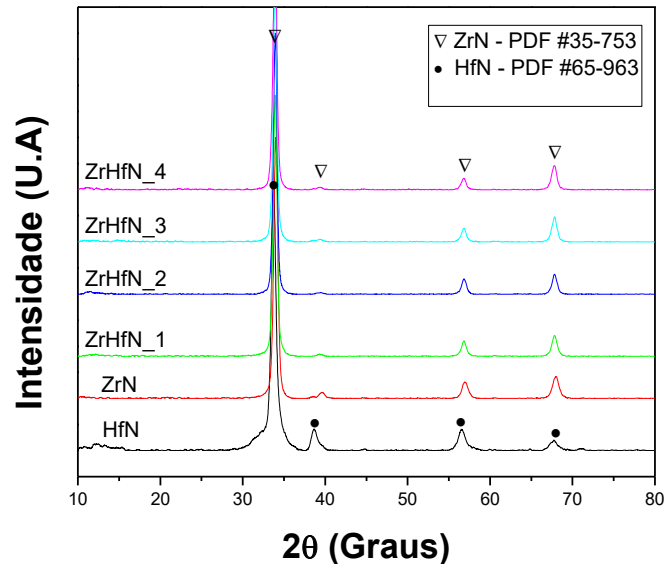


Figura 2. Difratoograma de raios X dos filmes depositados.

À medida que a potência de deposição do háfnio aumenta os picos do nitreto de zircônio tendem a ser deslocados na direção dos picos do nitreto de háfnio, pois com o aumento da potência na deposição, a concentração de háfnio nos filmes também aumenta, provocando pequenas distorções no reticulado cristalino. A Figura 3 apresenta os picos ampliados comprovando o deslocamento destes para a esquerda, isso é mais evidenciado para a amostra ZrHfN₄ que apresenta uma maior concentração de háfnio. Este deslocamento dos picos foi observado em trabalhos anteriores de ZrN com adição de elementos como Nb e W (Wu, 2014; Dubey, 2013).

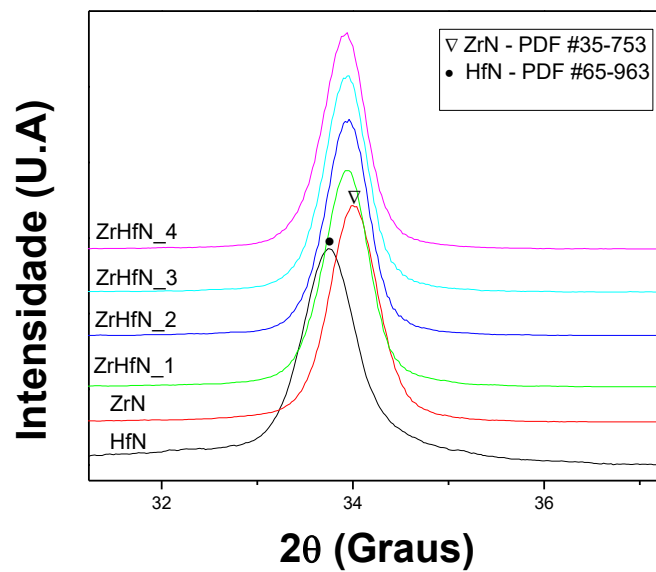


Figura 3. Picos ampliados do difratograma de raios X para todos os filmes como depositados.

Testes de nanodureza foram realizados nos filmes finos de ZrN, HfN e dos filmes de ZrN com adição de háfnio ($\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$), para avaliar o comportamento das propriedades mecânicas de acordo com o aumento do teor de Hf. Na Figura 4 são mostrados os valores de dureza para todos os nitretos depositados, com e sem adição intencional de háfnio. É possível observar que há uma tendência no aumento de dureza com o aumento do teor de háfnio nos nitretos, mas ao atingir a maior concentração esses valores diminuem e tendem a se aproximar aos apresentados pelas amostras ZrN e HfN.

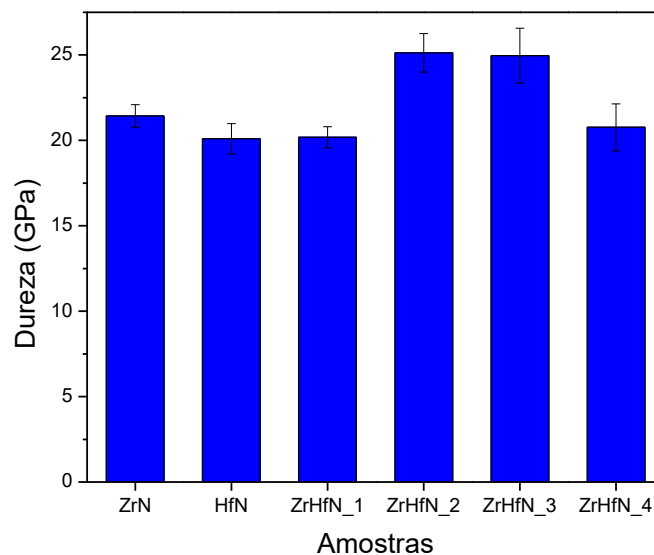


Figura 4. Gráfico de dureza para os nitretos depositados

Um comportamento semelhante ocorre com o módulo de elasticidade como pode ser observado na Figura 5. Os valores tendem a aumentar com o aumento do teor de háfnio nos filmes e depois tem um decaimento. Isto pode ter ocorrido porque o háfnio em pequenas concentrações pode estar reforçando a estrutura do ZrN aumentando a dureza ao se inserir na rede. À medida que o teor aumenta, grãos de háfnio ou nitreto de háfnio podem estar se formando e os valores de dureza e módulo diminuem.

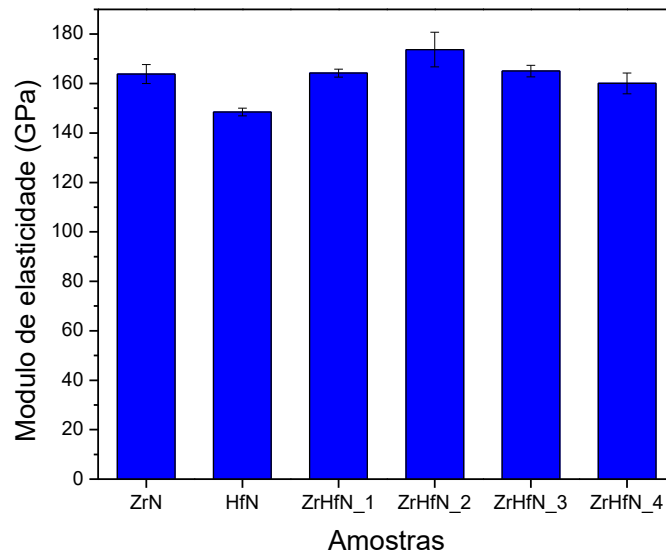


Figura 5. Gráfico de módulo de elasticidade para os nitretos depositados.

4. CONCLUSÃO

Foram depositados filmes de nitreto de zircônio com adição de baixas concentrações de háfnio. O teor de háfnio variou de 0,49 a 2,70at% e essa variação de concentração influenciou no resultados de drx e nanodureza. O aumento do teor de Hf gerou deslocamentos dos picos para a esquerda, indicando que mesmo em baixas concentrações o hafnio gerou tensões residuais na rede do ZrN. Isso foi comprovado com os resultados de dureza que variaram com o aumento no teor de háfnio. Dessa forma é possível observar que baixos teores de háfnio adicionados intencionalmente em filmes de nitreto de zircônio provocam pequenas distorções na rede e variação das propriedades mecânicas do ZrN.

5. REFERÊNCIAS

- Braeckman, B.R.; Depla, D., 2016, "On the amorphous nature of sputtered thin film alloys". *Acta Materialia*, v. 109, p. 323-329.
- Dubey, P., Arya, V. S., Srivastava, D., 2013, "Effect of nitrogen flow rate on structural and mechanical properties of Zirconium Tungsten Nitride (Zr-W-N) coatings deposited by magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology*, v. 236, pp. 182-187.
- Freitas, F. G. R., Hübler, R., Soares, G., Conceição, A. G. S., Vitória, E. R., Carvalho, R. G., Tentardini, E. K., 2015, "Structural and Mechanical Properties of Zr-Si-N Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering". *Materials Research*, v. 18(Suppl 2), p. 30-34.
- Han, K., Lin, G., Dong, C., Tai, K., Jiang, X., 2017, "Experimental study on atomic-scale strengthening mechanism of the IVB transition-metal nitrides". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 696, p. 572-579.
- Junior, A. S. F., 2017, "Deposição e caracterização de filmes finos de ZrMoN por magnetron sputtering reativo". *Dissertação (Mestrado)*. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.
- Musil, J., Zenkin, S., Kos, Š., Čerstvý, R., Haviar, S., 2016, "Flexible hydrophobic ZrN nitride films". *Vacuum*, v. 131, p. 34-38.
- Njoroge, E.G., Theron, C.C., Malherbe, J.B., Ndwandwe, O.M., 2014, "Kinetics of solid-state reactions between zirconium thin film and silicon carbide at elevated temperatures". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 332, p. 138-142.
- Rogström, L.; Ahlgren, M.; Almer, J.; Hultman, L.; Odén, M., 2012, "Phase transformations in nanocomposite ZrAlN thin films during annealing". *Journal of Materials Research*, v. 27, i. 13, p. 1716-1724.
- Signore, M.A., Rizzo, A., Mirengi, L., Tagliente, M.A., Cappello, A., 2007, "Characterization of zirconium oxynitride films obtained by radio frequency magnetron reactive sputtering", *Thin Solid Films*, v. 515, pp. 6798-6804.
- Singh, A., Kuppusami, P., Khan, S., Sudha, C., Thirumurugesan, R., Ramaseshan, R., Divakar, R., Mohandas, E., Dash, S., 2013, "Influence of nitrogen flow rate on microstructural and nanomechanical properties of Zr-N thin films prepared by pulsed DC magnetron sputtering". *Applied Surface Science*, v. 280, p. 117-123.
- Wu, Z.T., Qi, Z.B., Jiang, W.F., 2014, "Influence of niobium addition on microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of ZrN coatings", *Thin Solid Films*, v. 570, pp. 256-261.
- Zeman, P.; Zitek, M.; Zuzjaková, S.; Čerstvý, R., 2017, "Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 696, p. 1298-1306.

6. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

INFLUENCE OF THE HAFNIUM CONTENT IN THIN FILMS OF ZIRCONIUM NITRIDE (ZrN) DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING

Ikaro Arthur Dantas Santos, ikaro.dantas@hotmail.com¹

Givanilson Brito de Oliveira, brito-g@hotmail.com¹

Vagner Fontes Dória Soares, eng.vagsoares@gmail.com¹

Matheus Vinícius Linhares Barbosa, matheusvini94@gmail.com¹

Roberto Hubler, hubler@puccs.br²

André Luiz Marin Vargas, andremarinv@gmail.com²

Agenor Hentz da Silva Junior, agenor@if.ufrgs.br³

Eduardo Kirinus Tentardini, etentardini@gmail.com¹

¹Universidade Federal de Sergipe, Avenida Marechal Rondon, s/n, CEP 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil

²Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Avenida Ipiranga, 6681, CEP 90619-900, Porto Alegre, RS, Brazil

³Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Paulo Gama, 110, CEP 90040-060, Porto Alegre, RS, Brazil

Abstract. ZrN films were produced from the magnetron reactive sputtering technique adding different hafnium contents. The films produced were characterized by X-ray diffraction, RBS and nanohardness. The results of the X-ray patterns showed displacements of the peaks caused by the increase of the hafnium content in the films. The nanohardness tests showed that the films with higher concentrations of hafnium presented higher values of hardness and modulus of elasticity.

Keywords: thin films, zirconium nitride, magnetron sputtering