

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TaAIN DEPOSITADOS POR *MAGNETRON SPUTTERING*

Oliveira, G. B^{1*}; Fernandez, D.R¹; Fontes Jr, A. S¹; Felix, L.C¹; , Da Silva
Junior, A. H³; Hubler, R²; Tentardini, E.K¹.

¹Universidade Federal de Sergipe. Departamento de Ciência e Engenharia de
Materiais, Av. Marechal Rondon, S/N, São Cristóvão-SE, Brasil;

²Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUC-RS;

³Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

*e-mail: brito-g@hotmail.com

RESUMO

Estabilidade de fase, resistência à oxidação e boas propriedades mecânicas são os principais objetivos quando se sintetiza revestimentos protetores. O nitreto de tântalo (TaN) tem despertado interesse devido à sua estabilidade em altas temperaturas, inércia química e condutividade térmica. Porém, possui baixo valor de dureza quando comparado a outros revestimentos. Pesquisas comprovam que uma maneira de promover melhorias nas propriedades de um filme fino é através da adição de outros elementos no processo de deposição. Portanto, o objetivo deste trabalho foi depositar filmes finos de TaAIN por magnetron sputtering, variando a concentração de alumínio entre 2, 5, 7, e 14 at.%. Em seguida, os revestimentos foram caracterizados por EDS, RBS, GIXRD e nanodureza. Neste estudo foi possível verificar que o alumínio nas concentrações depositadas não alterou a resistência à oxidação deste revestimento, e o maior valor de dureza foi de 28 GPa para a amostra contendo 14 at.%.

Palavras-chave: Filmes finos, *magnetron sputtering*, nitreto de tântalo, oxidação.

INTRODUÇÃO

Dentre vários revestimentos de nitretos de metais de transição, o nitreto de tântalo (TaN) tem atraído atenção considerável nos últimos anos devido a sua

estabilidade em altas temperaturas, inércia química e condutividade térmica ^(11,13, 15). Um estudo realizado por CHEN *et al.* ⁽⁴⁾ propôs o uso do TaN como um revestimento protetor por inibir a difusão de oxigênio a 600 °C, no entanto os revestimentos falharam. Do mesmo modo, em aplicações que demandem alta dureza, o TaN que possui uma dureza de 11 GPa, perde espaço quando comparados com outros nitretos refratários, como por exemplo, TiN (18 – 21 GPa) e HfN (nitreto de háfnio - 16,3 GPa) ⁽¹¹⁾.

Uma opção para a melhoria das propriedades dos filmes finos, como dureza e resistência à oxidação, é a adição de alumínio (Al) na estrutura dos mesmos. Os nitretos ternários como o TiAlN e CrAlN vêm apresentando ótimos resultados no aperfeiçoamento de tais propriedades. ^(1, 12, 13).

Investigações sobre a adição de alumínio no TaN vêm se desenvolvendo ^(5, 6, 9), contudo ainda existem lacunas e divergências quanto ao mecanismo de formação da estrutura dos filmes do sistema Ta-Al-N, assim como da influência do teor de Al (composição ótima) e dos parâmetros de deposição sobre as propriedades físicas e químicas do revestimento.

Novos estudos estão em andamento a fim de melhor compreender os fenômenos envolvidos no intuito de obter revestimentos com propriedades frente à oxidação, corrosão e ao desgaste cada vez melhores. Este estudo centra-se nas propriedades mecânicas e resistência à oxidação de revestimentos protetores $Ta_{(1-x)}Al_xN$, e principalmente, na influência da variação de concentração de Al.

Para tanto, filmes finos do sistema TaAlN foram depositados por *magnetron sputtering reativo* (RMS), variando o teor de concentração de alumínio em cada deposição. Estes filmes foram caracterizados por difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS), nanodureza e testes de oxidação com o intuito verificar possíveis mudanças morfológicas, químicas e mecânicas do revestimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes finos apresentados neste trabalho foram depositados utilizando o equipamento AJA *Orion 5-HV Sputtering Systems*. Dois alvos foram empregados

simultaneamente, o alvo de tântalo conectado a fonte de rádio frequência (RF) e outro de alumínio em uma fonte de corrente contínua (DC).

Antes da deposição foram realizados dois processos de limpeza, sendo a primeira limpeza das linhas dos gases (argônio e nitrogênio) e em seguida a dos alvos. Foram utilizados substratos de polietileno, para as amostras que seguiram para as análises de EDS e RBS, e silício monocristalino para GIXRD, nanodureza e ensaios de oxidação.

A deposição ocorreu na seguinte sequência: obtenção do filme fino puro de TaN – CFC variando a razão Ar/N₂, em seguida, usando os mesmos parâmetros de pressão de trabalho e fluxo de gás, foram depositados o AlN puro e as amostras de TaAlN variando a potência no alvo de Al. Os principais parâmetros de deposição destes revestimentos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de deposição dos filmes finos

Nomeclatura	Potência nos Alvos		Pressão de Trabalho	Fluxo (Ar/N ₂)	Rotação do Substrato
	Ta	Al			
TaN	200 W	0 W	3 mTorr	19/2 sccm	10 rpm
AlN	0 W	200W			
TaAlN (7W)	30 W	7 W			
TaAlN (10W)	60 W	10 W			
TaAlN (25W)	90 W	25 W			
TaAlN (38W)	200 W	38 W			

Os filmes finos foram caracterizados por: GIXRD, antes e após a oxidação, em um equipamento da marca *Shimadzu*, expostas a uma radiação CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com ângulo de incidência de 1°, passo de 0,02°, tempo por passo de 2 segundo e varredura 2 θ de 20 a 80°; RBS em um acelerador de íons 3 MV Tandetron, utilizando partículas alfas aceleradas a 1.2 MeV com detector a base de silício posicionado a um ângulo de 165° em relação ao feixe incidente; ensaios de nanodureza em um nanodurômetro *Fisherscope HV 100* com indentador Berkovich para os filmes como depositados (C.D). E por fim foram realizados os ensaios de oxidação, em um forno JUNG-7013 sob temperaturas de 600°C e 700°C por 60 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram realizadas as deposições variando a razão Ar/N_2 para determinar os parâmetros para a obtenção do TaN estequiométrico na fase cúbica de face centrada. Os filmes obtidos foram submetidos a análises de GIXRD para verificação das fases presentes e constatou-se que a razão 19/2 apresentou melhor resultado. Na Figura 1 é apresentado o padrão de difração para a razão 19/2 com os quatro picos característicos desta fase.

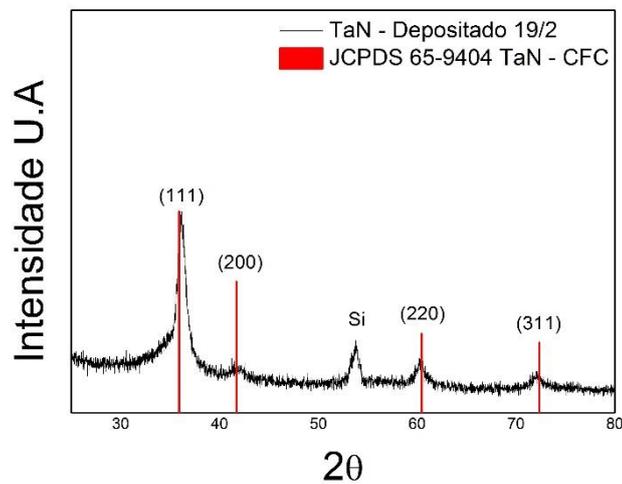


Figura 1: Padrão de difração para a amostra TaN com razão 19/2.

Para verificação da estequiometria dos revestimentos de TaN, as amostras foram submetidas a análises de RBS. Na Figura 2 é apresentado o espectro de RBS obtido para a amostra TaN com razão de gases 19/2, e também o espectro simulado através do Rump para este filme fino.

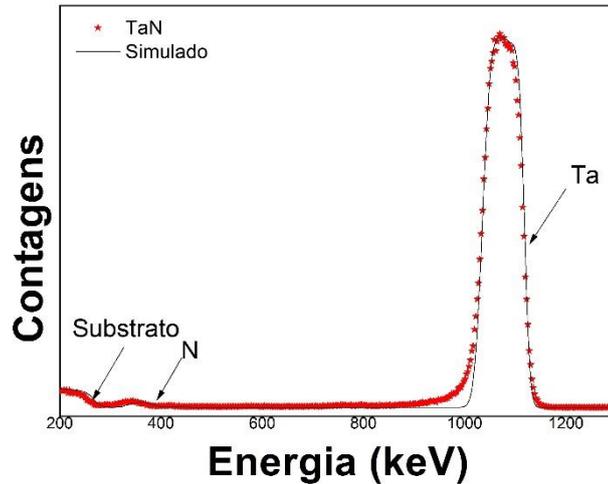


Figura 2: Espectro obtido por RBS e simulado através do Rump da amostra TaN

Após a obtenção dos parâmetros de deposição para o TaN – CFC, os filmes finos com adição de alumínio foram depositados e submetidos a caracterização química por EDS. Na Tabela 2 é possível observar a concentração de Ta-Al obtida nos filmes finos depositados, sendo o erro das análises estimado em 4%. Nitrogênio e oxigênio, que são elementos químicos leves, não podem ser quantificados com precisão nesse tipo de análise. Para as análises de RBS os resultados foram os mesmos.

Tabela 2: Concentração de Ta/Al nos filmes TaAlN (% átomos).

AMOSTRAS	Ta (at%)	Al (at%)
TaAlN (7W)	98	2
TaAlN (10W)	95	5
TaAlN (25W)	93	7
TaAlN (38W)	86	14

Na Figura 3 são apresentados os padrões de difração obtidos a partir das análises realizadas nas amostras de TaN, AlN, 7 W, 10 W, 25 W e 38W como depositadas. Os filmes 7 W e 10 W exibiram uma estrutura do tipo cúbica de face centrada (cfc), enquanto que a do revestimento de 25 W e 38 W exibiram uma estrutura com tendência a ser amorfa, provavelmente formada por cristais de nitreto de alumínio hexagonal, comportamentos semelhantes foram obtidos por Chen *et al.*⁽⁵⁾ e Koller *et al.*⁽⁹⁾. Além disso, Chen *et al.* verificaram que houve uma expansão

no parâmetro de rede dos filmes finos de TaN, o que sugere que átomos de Al estão localizados em posições intersticiais e não de forma substitucional aos átomos de Ta na estrutura.

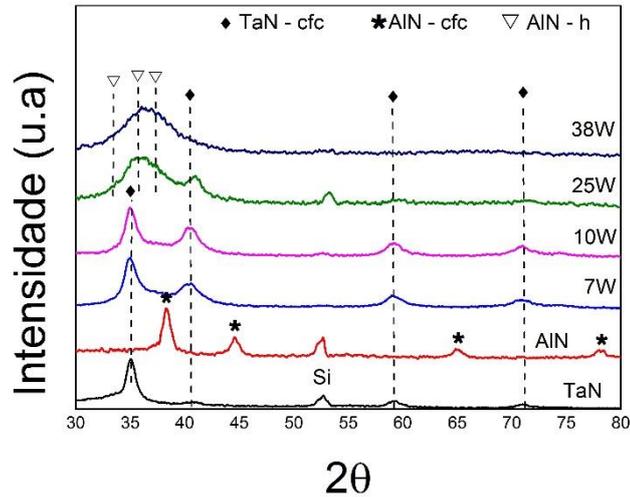


Figura 3: Padrão de difração dos filmes finos de TaN, AlN, 7 W, 10 W, 25 W e 38 W (TaN – PDF 65-9404 e AlN cfc – PDF 46-1200 e AlN hexagonal – PDF 25 -1133)

Após a verificação das fases presentes nos revestimentos como depositados, as amostras seguiram para os testes de oxidação nas temperaturas de 600°C e 700°C. Os padrões de difração nos filmes finos de AlN como depositado (C.D.) e após oxidação nas duas temperaturas é exibido na Figura 4.

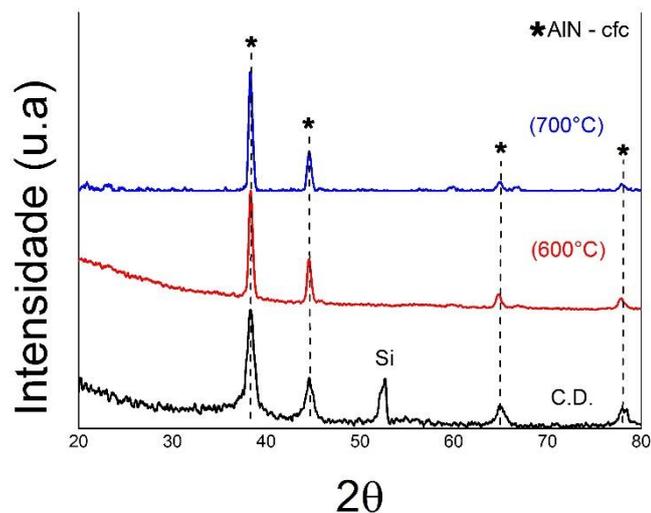


Figura 4: Padrões de difração para os filmes finos de AlN como depositado (CD), oxidado à 600°C e 700°C (AlN – PDF 46-1200).

A resistência à oxidação do AlN nas temperaturas de 600°C e 700°C já era prevista, uma vez em que trabalhos anteriores já comprovaram que esse tipo de revestimento oxida em temperaturas acima de 1000°C ⁽⁸⁾. Na Figura 5 são estão expostos os padrões de difração para os filmes finos de TaN (C.D.) e oxidados a 600°C e 700°C.

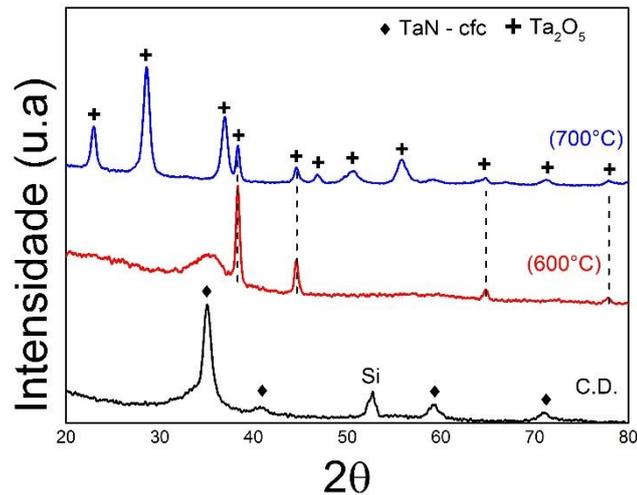


Figura 5: Padrões de difração para os filmes finos de TaN como depositado, oxidado à 600°C e 700°C (TaN – PDF 71-0162 e Ta₂O₅ – PDF 71-0336).

A partir das análises de difração de raios X com incidência rasante é possível observar que a 600°C houve uma redução da intensidade do pico principal referente à fase CFC do TaN, enquanto todos os demais picos referentes a essa fase não foram detectados, esse comportamento indica que a temperatura utilizada promoveu alterações no revestimento, comprovadas pelo surgimento dos picos referente ao óxido Ta₂O₅. Em um estudo anterior ⁽⁴⁾ foi relatado que os revestimentos de TaN quando aquecidos por 600°C durante 4h apresentam a formação do composto (Ta₂O₅) onde o oxigênio substitui o nitrogênio ao longo de todo o revestimento. Para os revestimentos aquecidos a 700°C somente os picos referentes ao óxido são identificados.

Os padrões de difração dos filmes finos com adição de 2 e 5 at.% de Al, oxidados a 600°C e 700°C são apresentados na Figura 6. Ambas as amostras, 7W e 10W respectivamente, apresentam comportamento semelhante frente a oxidação. Para a temperatura de 600°C as amostras apresentam redução dos picos referente a fase CFC do TaN, acompanhadas de um deslocamento dos picos remanescentes

e início dos picos do óxido Ta₂O₅. Para a temperatura de 700°C há um aumento na quantidade e na intensidade de picos do óxido e nenhum pico do TaN é identificado, constatando assim que a adição de alumínio nessas concentrações não alterou a resistência a oxidação deste material, o que contradiz o trabalho de Chen *et al.* ⁽⁵⁾ que apresenta uma resistência a oxidação à 600°C.

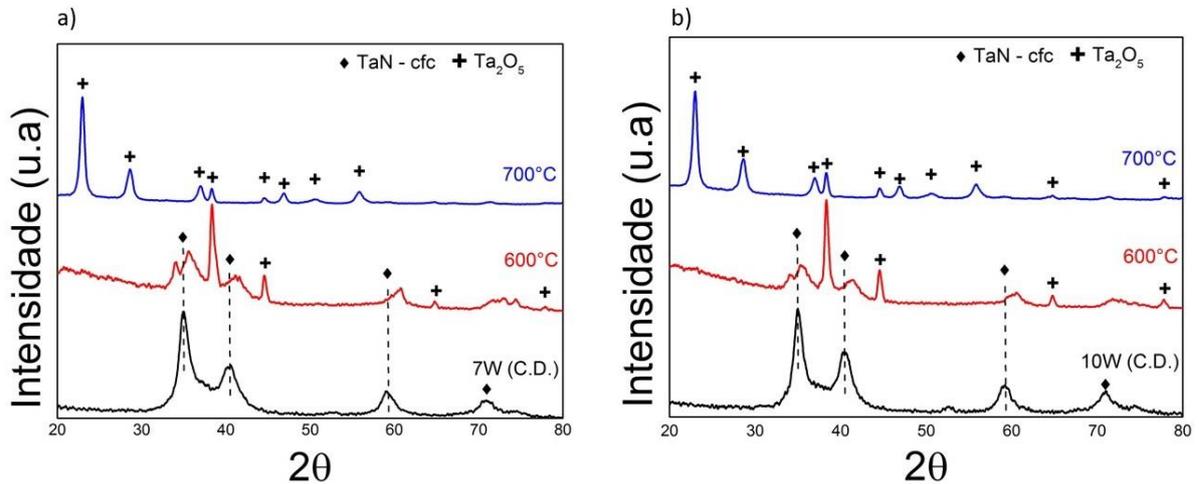


Figura 6. Padrão de difração das amostras oxidadas a 600°C e 700°C durante 1h.

Para as amostras com 7 e 14 at.% de alumínio na sua composição também houve semelhança de comportamento, como visto na Figura 7, ambas apresentam características amorfas nas amostras como depositadas, causadas por nitreto alumínio na estrutura hexagonal ⁽⁵⁾. A medida que são submetidas a temperatura de 600°C a influência dos cristais de AlN-h diminui e os picos referentes ao óxido Ta₂O₅ se sobressaem, comprovando a oxidação deste revestimento. No ensaio à 700°C ocorre assim como nas demais amostras a intensificação dos picos do óxido e a eliminação por completa da influência dos cristais de AlN-h. Esse comportamento também é contrário a literatura visto que em um estudo anterior ⁽⁵⁾ o filme fino composto por aproximadamente 14 at.% de Al, resistiu a ensaios de oxidação à 700°C durante 4h.

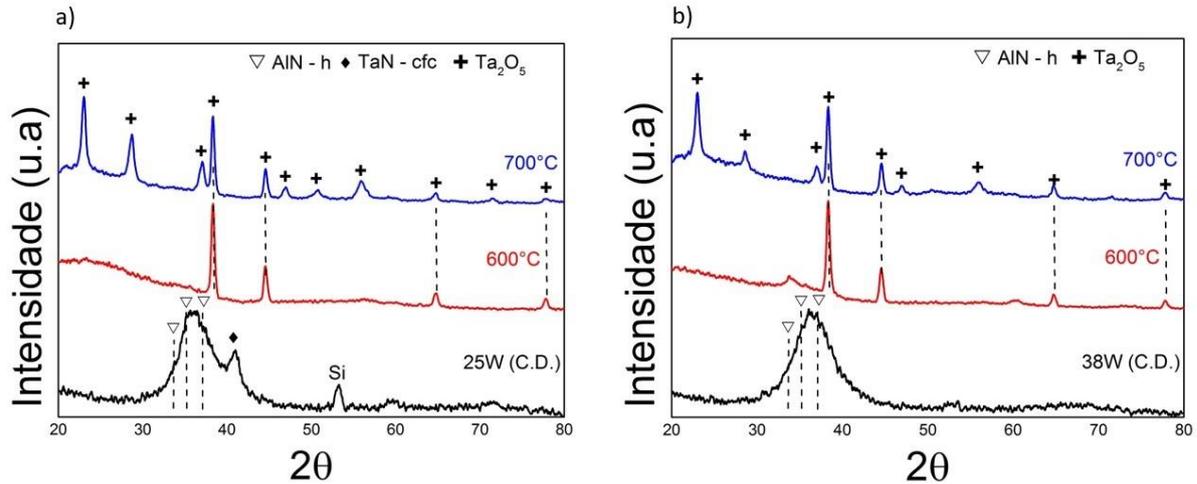


Figura 7. Padrão de difração dos filmes de TaAlN oxidados a 600°C e 700°C durante 1h.

Além dos ensaios de oxidação, foi verificado através de testes de nanodureza o comportamento mecânico dos filmes finos utilizados neste trabalho como depositados. Na Figura 8 são apresentados os valores de dureza obtidos para as amostras de AlN, TaN e para as amostras de TaAlN com variação da concentração de alumínio.

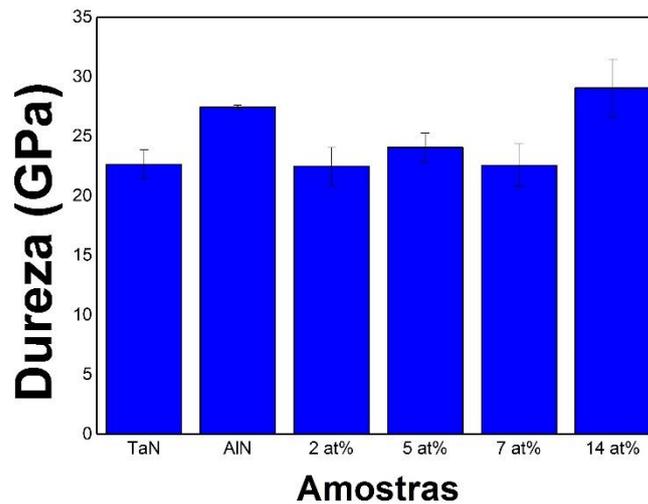


Figura 8: Resultados de dureza para os filmes de TaN, AlN e TaAlN.

Para a amostra de AlN – CFC o valor de dureza obtido foi de 27 GPa, diferente do encontrado para o AlN na estrutura *wurtzita* (18 GPa) ⁽¹⁴⁾. O valor de dureza observado para a amostra de TaN puro foi de 22 GPa. Entre as amostras com adição de alumínio não houve mudança significativa entre os valores quando comparados ao TaN puro, com exceção da amostra 38W, levando em consideração

a margem de erro nas medidas os valores médios obtidos para estes filmes foram de 22, 24, 22 e 28 GPa para as amostras 7W, 10W, 25W e 38W, respectivamente. O aumento do valor de dureza para a amostra com 14 at.% de Al foi atribuído à distorção da estrutura cristalina ⁽⁵⁾.

CONCLUSÕES

A partir da variação da concentração de nitrogênio foi possível obter filmes finos de TaN com estrutura cúbica de face centrada e estequiométrico como foi comprovado pelo resultado do RBS. Os resultados de EDS confirmaram a deposição de filmes finos de TaAlN com teores de 2, 5, 7 e 14 at.%. Análises de GIXRD demonstraram que a adição do Al a partir de 7 at.% no TaN gera interferência na estrutura cristalina do TaN-CFC. Através de ensaios de oxidação foi observado que o revestimento formado é ineficaz em temperatura de 600°C com poucos indícios da fase TaN-CFC e para a temperatura de 700°C apenas o óxido Ta₂O₅ se faz presente. Análises de dureza apresentam bons resultados, porém são necessárias novas análises para confirmar e então explicar esse fenômeno.

AGRADECIMENTOS

À FAPITEC, CAPES, CNPq e a UFS pelo suporte financeiro e toda infraestrutura disponível.

REFERÊNCIAS

- ¹BARSHILIA, H. C. *et al.* A comparative study on the structure and properties of nanolayered TiN/NbN and TiAlN/TiN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. v. 503, p. 158 – 166, jan. 2006.
- ²CHAVDA, M. R. *et al.* Tribological Characterization of TiN Coatings Prepared by Sputtering. *Procedia Technology*, v. 23, p. 36–41, 2016.
- ³CHEN, Y. *et al.* Characterization of Ta – Si – N coatings prepared using direct current magnetron co-sputtering. *Applied Surface Science*. v. 305, p. 805–816, 2014.

- ⁴CHEN, Y. I. *et al.* Preparation and annealing study of CrTaN coatings on WC-Co. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 7, p. 1640–1647, 2011.
- ⁵CHEN, Y.; LIN, J.; CHOU, C. Oxidation resistance and mechanical properties of Ta – Al – N coatings. *Surface & Coatings Technology*. p. 1–7, 2016.
- ⁶CHEVIOT, M.; GOUNÉ, M.; POULON-QUINTIN, A. Monitoring tantalum nitride thin film structure by reactive RF magnetron sputtering: Influence of processing parameters. *Surface & Coatings Technology*. p. 8–13, 2015.
- ⁷HUANG, J.-L.; SHEW, B.-Y. Effects of Aluminum Concentration on the Oxidation Behaviors of Reactively Sputtered TiAlN Films. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 3, p. 696–704, 2004.
- ⁸KAR, J. P.; BOSE, G.; TULI, S. Influence of rapid thermal annealing on morphological and electrical properties of RF sputtered AlN films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 8, n. 6, p. 646–651, 2005.
- ⁹KOLLER, C. M. *et al.* Thermally-induced phase transformation sequence of arc evaporated Ta-Al-N coatings. *Scripta Materialia*, v. 113, p. 75–78, 2016.
- ¹⁰MANAUD, J. P. *et al.* A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC-Co tools. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 2, p. 222–231, 2007.
- ¹¹PIERSON, H. O. *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps.* 5.ed. Noyes Publications, New Jersey, 1996.
- ¹²RAMADOSS, R.; KUMAR, N.; PANDIAN, R. *et al.* Tribological properties and deformation mechanism of TiAlN coating sliding with various counterbodies. *Tribology International*, v. 66, p. 143–149, out. 2013.
- ¹³SHEN, H.; RAMANATHAN, R. Fabrication of a low resistivity tantalum nitride thin film. *Microelectronic Engineering*, v. 83, n. 2, p. 206–212, 2006.
- ¹³WANG, Y. X.; ZHANG, S.; LEE, J.-W.; *et al.* Influence of bias voltage on the hardness and toughness of CrAlN coatings via magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 24, p. 5103–5107, 2012.
- ¹⁴WEI, Q.; ZHANG, X.; LIU, D.; *et al.* Effects of sputtering pressure on nanostructure and nanomechanical properties of AlN films prepared by RF reactive sputtering. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 24, n. 9, p. 2845–2855, 2014.
- ¹⁵ZHOU, Y. *et al.* Tantalum nitride nanowires: Synthesis and characterization. *Materials Letters*, v. 136, p. 168–170, 2014.

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF TaAlN THIN FILMS BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Phase stability, oxidation resistance and great mechanical properties are the main objectives when synthesizing protective coatings. The tantalum nitride (TaN) has aroused interest because of its high temperature stability, chemical inertness and thermal conductivity. However, it has a low hardness value when compared to other coatings. Researches has shown that one way to improvements in the properties of a thin film is by adding other elements in the deposition process. Therefore, the objective of this study was to deposit thin films of TaAlN by magnetron sputtering, changing the aluminum concentration of 2, 5, 7, to 14%. Then the coatings were characterized by EDS, RBS, GIXRD and nanohardness. In this study was found that the aluminum deposited did not change the oxidation resistance of the coating, and the highest value of hardness was 28 GPa for the sample with 14 at.%.

KEYWORDS: Thin films, magnetron sputtering, tantalum nitride, oxidation.