

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ZrMoN POR MAGNETRON SPUTTERING

A. S., Fontes Jr.^{1*}; L. C., Felix¹; G. B., De Oliveira¹; D. R., Fernandez¹; R., Hubler²; A. H., Da Silva Junior³; R. G., Carvalho¹; E. K., Tentardini¹.

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: alberto_junior@hotmail.com

RESUMO

Filmes finos de ZrMoN foram depositados utilizando a técnica de magnetron sputtering reativo com objetivo de estudar a influência do teor de Mo nas propriedades mecânicas e a resistência à oxidação destes revestimentos. Para tal, foram selecionados três filmes finos de ZrMoN com concentrações de Mo entre 25 a 40 at.%. Análises por GIXRD identificaram que houve um deslocamento dos picos característicos do ZrN à medida em que maiores teores de Mo foram adicionados, efeito provocado pela acomodação do Mo no reticulado cristalino do ZrN. Análises de dureza demonstraram resultados com valores de até 33 GPa, para o filme com menor concentração de Mo. Os ensaios de oxidação demonstraram que o ZrN oxida a 500 °C com a formação de ZrO₂ monoclínico e tetragonal, entretanto nos filmes com adição de Mo houve a inibição da fase ZrO₂ monoclínica, acompanhado da oxidação quase completa dos filmes.

Palavras-chave: Filmes finos, magnetron sputtering, ZrMoN, oxidação.

INTRODUÇÃO

Os fatores físico-químicos presentes na natureza, a exemplo da oxidação, são os principais responsáveis pela diminuição da vida útil dos revestimentos utilizados nos mais diversos setores industriais. Tal circunstância estimulou a comunidade científica na busca por novos materiais que proponham, ao mesmo tempo, características diferenciadas e muitas vezes conflitantes ^(1,2).

Filmes finos de nitreto de zircônio (ZrN) possuem grande interesse industrial e são citados em diversos estudos por apresentarem elevada dureza, resistência ao desgaste, estabilidade térmica e alto ponto de fusão. Ainda se mostram inertes quimicamente e são utilizados com frequência em ferramentas de corte e moldagem ⁽³⁾. Porém, o crescimento colunar, a formação de micro-trincas e a porosidade do ZrN comprometem as propriedades mecânicas destes e limitam sua resistência à oxidação ⁽⁴⁾.

Uma alternativa possível para otimizar essas propriedades no ZrN seria a adição de um terceiro elemento químico, como o molibdênio, o qual já foi utilizado em filmes finos de nitreto de titânio (TiN), proporcionando a este maior dureza, resistência ao desgaste e menor coeficiente de atrito ⁽⁵⁾. Mesmo o TiMoN apresentando bons resultados, estudos a respeito da adição de Mo em filmes finos de ZrN ainda são escassos, sendo mais comum pesquisas referentes a revestimentos de ZrSiN⁽⁶⁾, ZrNbN⁽⁷⁾ e ZrAlN⁽⁸⁾, os quais demonstraram uma melhora nas propriedades mecânicas e na resistência à oxidação comparando com o ZrN puro.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo estudar a influência da adição do molibdênio em filmes de ZrN. Para tanto, filmes finos de ZrMoN foram depositados através da técnica *magnetron sputtering* reativo (RMS), modificando somente a quantidade de molibdênio presente nos revestimentos. Por conseguinte, esses revestimentos foram caracterizados por espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), difração de raios X de ângulo rasante (GIXRD), nanodureza e ensaios de oxidação a elevadas temperaturas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes finos utilizados neste trabalho foram depositados através da técnica de *magnetron sputtering* reativo, fazendo uso do equipamento da marca AJA, modelo *Orion 5-HV Sputtering Systems*. Foram empregados dois alvos simultaneamente, zircônio e molibdênio; o primeiro conectado a uma fonte de corrente contínua (DC) e o segundo, a uma fonte de rádio frequência (RF).

Em um processo prévio à deposição, foi realizada uma limpeza das linhas dos gases (argônio e nitrogênio) e dos alvos através do bombardeamento iônico com argônio sobre as superfícies dos mesmos. A escolha do tipo de substrato seguiu o critério dos ensaios de caracterização executados nas análises dos filmes finos, dessa forma foram utilizados substratos de polietileno para RBS e silício monocristalino para GIXRD, nanodureza e nos ensaios de oxidação.

Em um estudo anterior deste grupo de pesquisa ⁽⁹⁾, foi obtida a razão ideal do fluxo de Ar/N₂ em 19/2 sccm para formação do ZrN estequiométrico empregada neste trabalho. Assim, foi realizada a deposição dos filmes de ZrN e MoN puros e ZrMoN mantendo todos os parâmetros de deposição constantes, com exceção da potência utilizada no alvo de Mo. Os principais parâmetros de deposição destes revestimentos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de deposição dos filmes finos

Nomenclatura	Potência nos Alvos		Pressão de Trabalho	Fluxo (Ar/N ₂)	Rotação do Substrato
	Mo	Zr			
ZrN	0 W	150 W	3 mTorr	19/2 sccm	10 rpm
MoN	90 W	0W			
ZrMoN_1	30 W	150 W			
ZrMoN_2	60 W	150 W			
ZrMoN_3	90 W	150 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 0,03°, tempo por passo de 1 segundo e varredura 2 θ de 20 a 80°; RBS em um acelerador de íons 3 MV Tandetron,

utilizando partículas alfas aceleradas até 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 oxidados. E por fim foram realizados os ensaios de oxidação, em um forno tradicional, sob temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C por 60 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a obtenção dos filmes finos de ZrMoN, deu-se início ao processo de caracterização destes. A composição química foi obtida através de análises por RBS, onde foi verificado a presença de háfnio, zircônio, molibdênio, oxigênio, nitrogênio e carbono do substrato. Todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, por este motivo é apresentado somente a análise da amostra ZrMoN_1, mostrado na Figura 1.

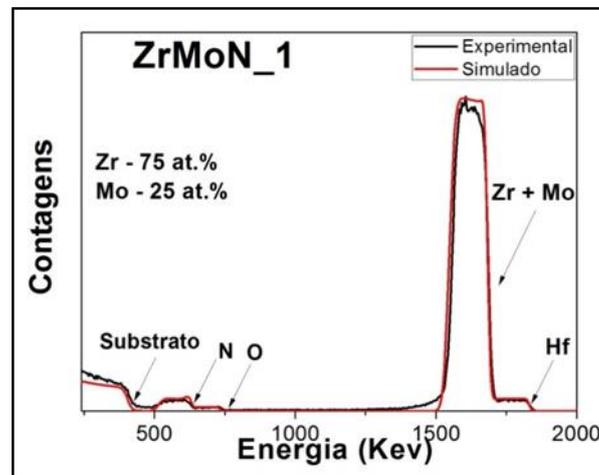


Figura 1: Espectro de RBS da amostra ZrMoN_1.

A presença do Hf é justificada pela contaminação do alvo de Zr (0,3 at.%) previamente indicada pelo fabricante. O oxigênio encontrado na análise está em baixas concentrações, similar às encontradas previamente na literatura ⁽¹⁰⁾.

Foi constatado que houve uma sobreposição dos picos referentes ao Zr e Mo devido à similaridade de suas massas moleculares. Dessa forma, utilizou-se o pico referente ao Zr no filme fino de ZrN puro para estimar os teores de Mo, uma vez que a potência no alvo de Zr foi sempre mantida constante em 150W, modificando-se somente a potência no alvo de Mo e, conseqüentemente, a largura do pico. A quantificação dos elementos foi obtida com o auxílio do programa *X-rump*, o qual possibilitou a constatação do teor de molibdênio (Mo/Zr+Mo) com valores de 25, 32 e 40 at.% para as amostras ZrMoN_1, ZrMoN_2 e ZrMoN_3, respectivamente.

Os padrões de GIXRD dos filmes finos depositados são apresentados na Figura 2. As amostras de ZrN e MoN apresentaram uma estrutura do tipo sal-gema, característica destes materiais, sendo que os picos de difração dos revestimentos de ZrMoN seguiram os padrões da matriz ZrN, porém houve deslocamentos para ângulos maiores com a adição de Mo, conduzindo para uma diminuição do parâmetro de rede do ZrN. Deve-se notar ainda que não foi observado nenhum pico referente ao Mo_xN em nenhum dos revestimentos de ZrMoN.

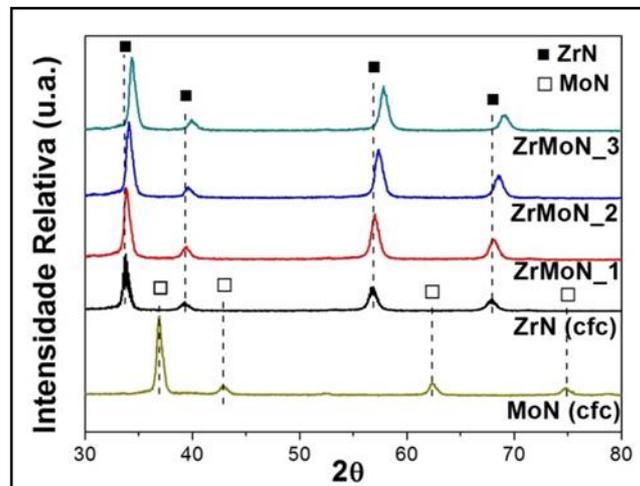


Figura 2: Análises por GIXRD dos filmes finos de (Zr,Mo)N.

Outra característica observada nos padrões de raios X, de todos os filmes depositados, foi o fato da orientação cristalográfica mais intensa ser a do plano (111). Fato comum para filmes de metais de transição depositados através da

técnica *magnetron sputtering* e está associada aos defeitos provocados por poros e micro-trincas advindos do processo de crescimento do filme ⁽¹¹⁾.

Wu et al. ⁽⁷⁾, depositaram revestimentos de ZrNbN e, pelas técnicas de GIXRD, observaram os picos característicos de ZrN sem a presença do NbN, mas com deslocamento dos picos de ZrN para ângulos maiores, de forma similar aos resultados obtidos neste trabalho. Este comportamento foi explicado através da total solubilização do Nb na solução ZrNbN. Tal fato também foi observado em um estudo de Qi et al. ⁽¹²⁾, ao depositarem CrAlN com adição de Y justificando os deslocamentos pelo aumento da tensão residual nos filmes e pela substituição do átomos de Cr e/ou Al no ternário CrAlN por Y para formar a solução sólida CrAlYN.

Sendo assim, revestimentos de ZrMoN provavelmente tiveram seus picos deslocados devido a substituição parcial do Zr na rede de ZrN por Mo que tem menor raio atômico, concordando com resultados obtidos por Kimura ⁽¹³⁾ e Barshilia ⁽¹⁴⁾ ao depositar o revestimento de TiAlN. Logo, houve uma acomodação do Mo inserido na solução ZrMoN no reticulado formando uma solução sólida cristalina do tipo substitucional. Ainda foi possível notar que a adição de Mo, nas proporções adotadas neste trabalho, não prejudicou a cristalização dos filmes, apesar da matriz está sendo perturbada com a codeposição do MoN.

A adição de Mo para formação de revestimentos de TiMoN ⁽⁵⁾ e CrMoN ⁽¹⁵⁾ não provocou o surgimento de fases referentes ao Mo_xN, mas sim influências nas fases referentes a matriz depositada, como deslocamentos de picos e até surgimento de novas fases antes não existentes a medida em que mais Mo era adicionado.

Após observar as fases presentes nos filmes finos de ZrN, MoN e (ZrMo)N, foram realizados os testes de oxidação destes em diversas temperaturas. A Figura 3 mostra os resultados referentes às amostras de MoN.

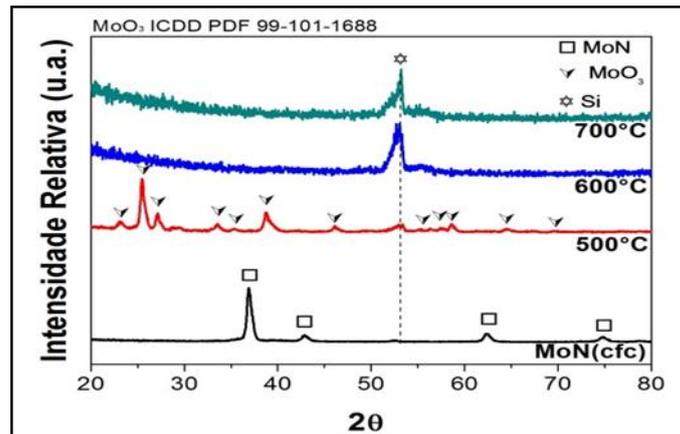


Figura 3: Padrão de raios X do MoN como depositado e após a oxidação.

As amostras de MoN ao serem aquecidas demonstraram uma baixa resistência a oxidação com o surgimento de picos relativos aos óxidos MoO₃ à 500 °C, além da formação de um filme amorfo quando submetidas a temperaturas superiores com a presença do pico referente ao Si do substrato, sugerindo que houve degradação do revestimento.

A Figura 4 mostra o espectro de GIXRD do revestimento de ZrN após oxidação a 500°C, 600°C e 700 °C. Por se tratar de um material que possui Zr na sua base já era esperado a formação do óxido de zircônio monoclinico (m-ZrO₂) e tetragonal (t-ZrO₂). O t-ZrO₂ que emerge inicial e gradativamente é transformado para sua fase termodinamicamente mais estável que é a do m-ZrO₂, com o aumento da temperatura de oxidação ⁽¹⁶⁾. Notou-se ainda, a permanência de duas fases referentes ao ZrN a 500°C, indicando assim que o filme não oxidou completamente.

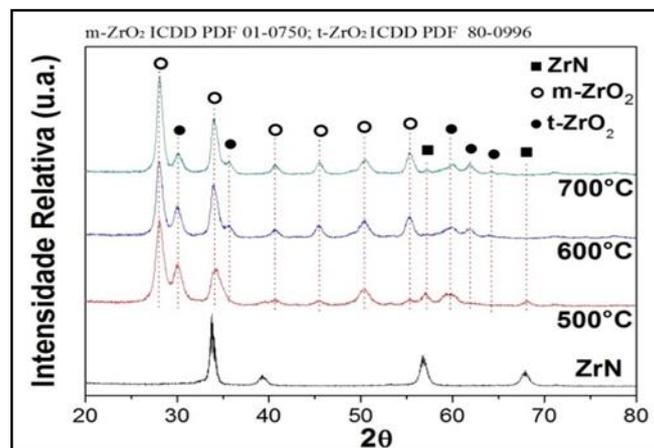


Figura 4: Padrão de GIXRD do revestimento de ZrN como depositado após oxidação.

Os padrões de GIXRD dos filmes com adição de Mo oxidados a 500°C e 600°C são mostrados na Figura 5a e 5b respectivamente. As amostras oxidadas a 700°C tiveram comportamento idêntico a das amostras oxidadas a 600°C e por este motivo não foi apresentada. É notado que não houve um ganho na resistência a oxidação dos filmes formados, com desaparecimento das suas principais orientações cristalográficas a 500°C. Tais resultados mostram a baixa resistência a oxidação dos revestimentos de (ZrMo)N, mostrando que estes não melhoraram a resistência a oxidação em comparação ao ZrN puro.

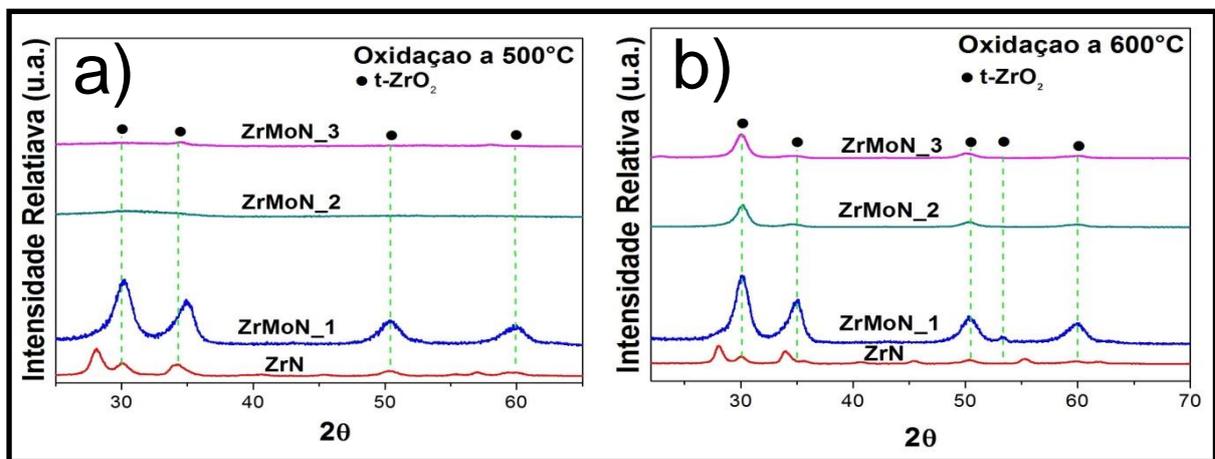


Figura 5. GIXRD dos filmes de ZrN e ZrMoN oxidadas: a) 500°C e b) 600°C.

Foi observado ainda que a inserção do Mo nos filmes provocou a inibição do m-ZrO₂ característico na oxidação de materiais que contem Zr. Assim concluiu-se que nas temperaturas de oxidação utilizadas neste trabalho (500°C, 600°C e 700°C) não foram suficientes para formar os óxidos termodinamicamente mais estáveis nos filmes de (ZrMo)N depositados.

Ensaio de nanodureza foram utilizados nas amostras de ZrN, MoN e ZrMoN com objetivo de avaliar o comportamento desta propriedade mecânica em função do teor de Mo dos filmes finos de (Zr,Mo)N. Estes resultados estão apresentados na Figura 6, obtendo-se valores de 15,6 GPa para o ZrN e 24,9 GPa para o MoN, coerentes com os valores citados na literatura ^(1,17).

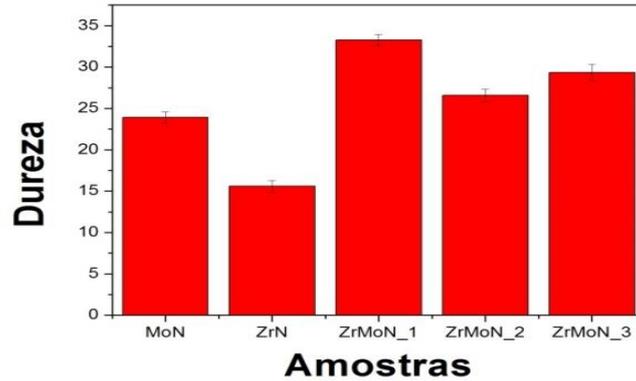


Figura 6: Resultados de dureza para os filmes de ZrN, MoN e ZrMoN.

Foi notado ainda que a adição de Mo nos filmes finos provocou uma variação significativa na dureza. Ou seja, a formação da solução sólida substitucional de molibdênio na matriz de ZrN contribuiu para um incremento nestes valores, principalmente para o ZrMoN_1 com dureza próxima de 35 GPa. Enquanto que as outras amostras também demonstraram aumento de dureza na formação deste nitreto ternário em relação ao ZrN puro.

A estabilidade mecânica dos filmes finos foi comprovada também após os ensaios de oxidação como pode ser observada na Figura 7 através de análises de nanodureza. Estas análises comprovaram a redução do valor de dureza para todos os filmes oxidados com valores expressivos para a amostra com maior teor de Mo (ZrMoN_3) e para o MoN os quais apresentaram resultados semelhantes ao do substrato de Si, que apresenta valores próximos de 7 GPa.

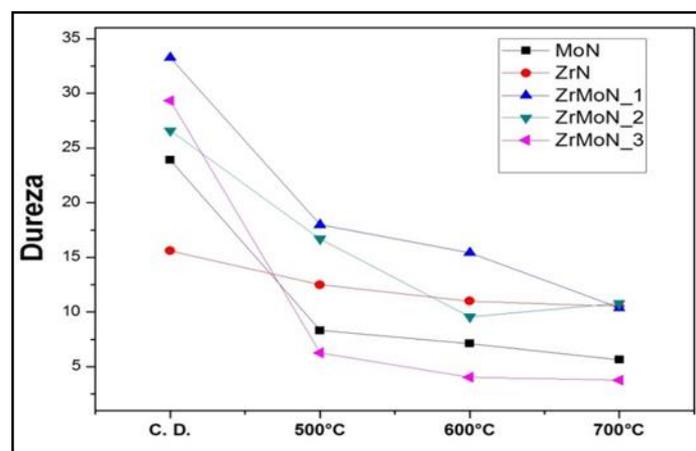


Figura 7: Dureza dos filmes de ZrN, MoN, ZrMoN como depositado e após a oxidação.

CONCLUSÕES

Resultados de RBS comprovaram a deposição de filmes finos de ZrMoN com teor máximo de Mo próximo a 40 at.%. Análises de GIXRD demonstraram que a adição do Mo ao ZrN mantiveram as orientações referentes a matriz com deslocamentos dos picos característicos a medida que maiores teores de Mo eram adicionados, comprovando a total solubilização do Mo no reticulado cristalino. Através de ensaios de oxidação foi observado que o revestimento formado é ineficaz já em temperaturas de 500 °C, ainda foi notado a inibição da fase m-ZrO₂. Entretanto, análises de dureza demonstraram bons resultados com valores de até 33 GPa para amostra ZrMoN_1.

AGRADECIMENTOS

À FAPITEC, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) Veprek, S., Veprek-Heijman, M. G. J., “Industrial applications of superhard nanocomposite coatings”, *Surface and Coatings Technology*, v. 202, pp. 5063-5073, 2008;
- (2) Pilloud, D., Pierson, J. F., Takadoum, J., “Structure and tribological properties of reactively Zr-Si-N films”, *Thin Solid Films*, v. 496, pp. 445-449, 2006;
- (3) Liu, Chuan-Pu, Yang, Heng-Ghieh, “Deposition temperature and thickness effects on the characteristics of dc-sputtered ZrN_x films”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 86, pp. 370-374, 2004;
- (4) Musil, J., “Hard and superhard nanocomposite coatings”. *Surface & Coatings Technology*. v. 125. pp. 322-330, 2000;
- (5) Yang, Q., Zhao, L. R., Patnaik, P. C., Zeng, X. T., “Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron sputtering”. *Wear*, v. 261 pp. 119-125, 2006;

- (6) Pilloud, D., Pierson, J.F., Marco de Lucas, M.C., Alnot, M., “Stabilization of tetragonal zircônia in oxidized Zr-Si-N nanocomposite coatings”, *Applied Surface Science*. v. 229. pp. 132-139, 2004.
- (7) Wu, Z. T.; Qi, Z. B.; Wang, Z. C.; Liu, B.; “Influence of niobium addition on microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of ZrN coatings”. *Thin Solid Films*, v. 570, pp.256-261, 2014;
- (8) Mayrhofer, P.H.; Sonnleitner, D.; Bartosik, M.; Holec, D. “Structural and mechanical evolution of reactively and non-reactively sputtered Zr–Al–N thin films during annealing”. *Surface and Coatings Technology*, v. 244, PP. 52-56, 2014;
- (9) Freitas, F. G. R. Influência do teor de silício em filmes finos de nitreto de zircônio depositados por magnetron sputtering reativo. 2016, 95p. Tese (Doutorado em engenharia de materiais), Universidade Federal de Sergipe, UFS, Sergipe.
- (10) Veprek, S., Veprek-Heijman, M.G.J, “Limits to the preparation of superhard nanocomposites: impurities, deposition and annealing temperature”, *Thin Solid Films*. v. 522. pp. 274-282, 2012.
- (11) Goldfarb, I., Pelleg, J., Zevin, L., Croitoru, N., “Lattice distortion in thin films of IVB metal (Ti, Zr, Hf) Nitrides”, *Thin Solid Films*. v. 200. pp. 117-127, 1991;
- (12) Qi, Z. B., Wu, Z. T., Wang, Z. C., “Improved hardness and oxidation resistance for CrAlN hard coatings with Y addition by magnetron co-sputtering”, *Surface & Coatings Technology*. v. 259. pp. 146–151 , 2014;
- (13) Kimura, A., Hasegawa, H., Yamada, K., Suzuki, T. “Metastable Ti_{1-x}Al_xN films with different Al content”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 19 pp. 601-602, 2000;
- (14) Barshilia, H. C., Prakash, M. S., Jain, A., Rajam, K. S. “Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films”, *Vacuum*, v. 77, pp. 169-179, 2005;
- (15) Kwang, H. K., Choi, E. Y., Hong, S. G., Park, B. G., Yoon, J. H., “Syntheses and mechanical properties of Cr–Mo–N coatings by a hybrid coating system”, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, pp. 4068-4072, 2006;
- (16) Hsiao, C., Teng, H., Lu, F., “Formation of zirconia coatings on ZrN-coated substrates by plasma electrolytic oxidation”, *Surface & Coatings Technology*. v. 269. pp. 295–301, 2015;
- (17) Yang, Z., Kuang, Y., Wang, Zhong, Zhen-Hua, Huang, Ming-Min, Xiao-Fen, “The mechanical properties of MoN under high pressure and effect of metallic bonding on its hardness”, *Solid State Sciences*, v. 28, pp. 20-25, 2014.

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF ZrMoN THIN FILMS BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Thin films of ZrMoN were deposited by magnetron reactive sputtering technique in order to study the molybdenum influence on the mechanical properties and oxidation resistance of these coatings. Three thin films with molybdenum concentrations from 25 to 40 at.% were selected. The displacement of characteristic peaks of ZrN were identified by GIXRD results of films with larger Mo content. This result is indicative of the Mo accommodation in the lattice structure. Hardness tests revealed favorable results with values up to 33 GPa. Oxidation tests showed that ZrN oxidized at 500 °C with a monoclinic ZrO₂ and tetragonal formation; whereas the thin films with Mo addition impeded the formation of the monoclinic ZrO₂ phase at partial oxidation.

KEYWORDS: Thin films, magnetron sputtering, ZrMoN, oxidation.