

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS METÁLICOS VÍTREOS E NANOCRISTALINOS DE LIGAS À BASE DE Ti, Si, Zr E Cu OBTIDOS POR MAGNETRON SPUTTERING

M.F. de Carvalho¹, M.S.R. Peticarrari¹, E. Joanni ², C.S. Kiminami¹, C.R.M. Afonso^{1,*}

¹ Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP, Brasil

² Centro de Tecnologia de Informação Renato Archer (CTI), Campinas – SP, Brasil

*Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, Km 235, SP 310 – São Carlos/SP, CP: 676. E-mail: conrado@ufscar.br

RESUMO

Filmes finos metálicos (FMs), vítreos e nanocristalinos, com espessura micro ou nanométrica podem ser obtidos por pulverização catódica por magneto (“magnetron sputtering”). Estes FMs apresentam boa resistência à corrosão e propriedades mecânicas, em comparação com filmes cristalinos convencionais. FMs foram depositados para as ligas de $Si_{86}Ti_{14}$ e $Ti_{86}Si_{14}$ e $Cu_{50}Zr_{50}$, $Cu_{64}Zr_{36}$ e $Zr_{64}Cu_{36}$ (at%), com espessura de 30nm e 1 μ m, respectivamente, sobre substrato de Si. A caracterização dos FMs por difração de raios-X (DRX) mostrou que os mesmos apresentaram apenas um halo típico de estrutura amorfa, exceto para o filme de $Si_{86}Ti_{14}$ (at%) onde se observaram picos alargados (baixa cristalinidade) indexados como a fase nanocristalina de Ti_5Si_3 . A morfologia, determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrou-se, em todos os casos, lisa e homogênea com alguns grãos nanocristalinos dispersos sobre a superfície. Medidas de rugosidade, realizadas por microscopia de força atômica (AFM) mostraram, em geral, valores menores que 2,01 nm.

Palavras-chave: filmes finos, *magnetron sputtering*, nanoestruturas, caracterização microestrutura, rugosidade.

INTRODUÇÃO

O processo de pulverização catódica por magneto (“*magnetron sputtering*”) é uma técnica de deposição física a vapor (PVD) através da qual se produz filmes finos para o recobrimento de superfícies⁽¹⁾, os quais podem melhorar as propriedades da superfície dos materiais e a resistência à corrosão através de melhorias significativas em suas propriedades. A técnica de pulverização catódica por magneto pode se dar tanto por corrente contínua (DC) como por radiofrequência (RF) e é usada para aumentar a energia e a densidade dos íons incidentes sobre os alvos⁽²⁾. Os filmes finos metálicos (FMs) produzidos por meio desta técnica são amplamente utilizados hoje em dia para recobrimento de discos rígidos para computadores. Este processo apresenta uma série de vantagens em relação aos outros métodos de deposição, dentre as mais importantes podem-se destacar a capacidade de se obter inúmeros revestimentos utilizando qualquer material como substrato, rapidez de processo, e propriedades mecânicas superiores, mesmo se comparado entre os variantes da família de processos de metalização à vácuo⁽³⁾. É um processo com baixo grau de agressão ao meio ambiente⁽¹⁾.

FMs de espessura nano e micrométrica podem ser obtidos por meio de técnicas tais como co-condensação por meio de evaporação térmica sob atmosfera de alto vácuo ou pulverização catódica por magneto. FMs vítreos e nanocristalinos podem ser produzidos pelo processo de pulverização catódica por magneto, a partir de diferentes sistemas de ligas metálicas com uma grande diversidade de composições.

Ligas binárias à base de Cu e Zr apresentam boa tendência de formação amorfa (TFA), em uma faixa ampla de composições⁽⁴⁾, além de ser um sistema com excelentes propriedades e boa estabilidade estrutural. Ligas binárias amorfas à base de Ti e Si despertam interesse devido a aplicação dessas ligas como parte integrante de circuitos e também devido a formação de fases amorfas metaestáveis⁽⁵⁾.

Frente ao que foi exposto, o objetivo deste trabalho é a obtenção de FMs dos sistemas $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at) produzidos

por pulverização catódica por magneto, sobre substrato de silício, e a caracterização dos mesmos por difração de raios-X (DRX), microscopia de força atômica (AFM) e eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX).

MATERIAIS E MÉTODOS

A deposição dos FMs ocorreu em atmosfera de argônio sob pressão de 5×10^{-3} mbar e foram utilizados como alvos placas dos elementos puros de titânio, silício, zircônio e cobre, adquiridas comercialmente, com 2 polegadas. Foram depositados FMs de $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ (%at), com 30nm de espessura, e de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at), com $1\mu\text{m}$ de espessura. Antes de se iniciar o processo de deposição é necessário fazer a retirada da camada de óxido formada sobre os alvos. No processo de pulverização catódica por magneto (“*magnetron sputtering*”) ocorre a remoção dos átomos do material dos alvos através do choque, em ambiente de baixa pressão, de íons altamente energizados por auxílio de um campo elétrico e magnético. Os átomos dos alvos são ejetados e então migram até se depararem com o substrato de Si ($5 \times 5 \times 1 \text{mm}^3$), depositando-se sobre o mesmo e formando o filme fino com a composição e a espessura desejadas, através do controle dos parâmetros de deposição como a taxa de deposição de cada metal, potência, tempo de deposição, etc.

Em seguida, os FMs obtidos $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$, $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at) foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) utilizado um difratômetro Siemens D5000 com radiação Cu-K α ; microscopia de força atômica (AFM) utilizando um microscópio Bruker Nanoscope V e microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico Philips FEG XL 30kV, acoplada a espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX), para determinar a composição de fases, a rugosidade, a microestrutura e a composição química, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição química dos filmes finos obtidos por pulverização catódica por magneto

FMs dos sistemas $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ (%at) e $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at) foram obtidos por pulverização catódica por magneto RF (rádiofrequência) e DC (corrente contínua), com espessuras de 30nm e 1 μm , respectivamente, sobre substrato de Si. Para se determinar a composição química de cada FMs produzido pelo processo de pulverização catódica por magneto, os mesmos foram submetidos à análise de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX).

A Tabela 1 mostra a composição química (porcentagem atômica – %at), obtida por EDX, dos FMs de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$, produzidos por pulverização catódica por magneto, com espessura de 1 μm , sobre substrato de Si.

Tabela 1. Composição química, obtida por EDX, dos filmes finos metálicos de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at) produzidos por pulverização catódica por magneto, com espessura de 1 μm , sobre substrato de Si.

Composição química (%at)			
	$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	$\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$	$\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$
O	-	21,8	-
Cu	48,6	47,3	33,8
Zr	51,4	30,9	66,2

Como pode ser visto na Tab. 1, os FMs obtidos a partir das ligas $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at) apresentaram uma composição química bem próxima daquela prevista teoricamente, considerando o erro da análise de EDX (± 2.0). Ao contrário, a liga $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ (at%) apresentou um alto conteúdo de oxigênio, o que indica que o FM formado por pulverização catódica por magneto pode estar contaminado por óxidos de Cu, indicando que talvez a camada de óxido existente sobre o alvo não tenha sido removida satisfatoriamente.

A Tabela 2 mostra a composição química (%at), obtida por EDX, dos FMs de $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ preparados por pulverização catódica por magneto, com espessura de 30nm, sobre substrato de Si.

Tabela 2. Composição química, obtida por EDX, dos filmes finos de $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ (%at) produzidos por pulverização catódica por magneto, com espessura de 30nm, sobre substrato de Si.

Composição química (%at)		
	Ti ₈₆ Si ₁₄	Si ₈₆ Ti ₁₄
Ti	0,7	0,2
Si	99,3	99,8

Como pode ser visto na Tab. 2, não foi possível determinar por análise de EDX a composição química dos FMs das ligas de Si₈₆Ti₁₄ e Ti₈₆Si₁₄ (%at), provavelmente devido à pequena espessura das amostras (30 nm). Mesmo para o filme fino com menor conteúdo de Si (Ti₈₆Si₁₄ (%at)) foi observado uma composição química composta quase 100% pelo elemento Si, tal resultado foi devido a profundidade de penetração do feixe de EDX, determinando praticamente o elemento predominante no substrato, ou seja, o Si.

Difração de raios-X dos filmes finos obtidos por pulverização catódica por magneto

Os FMs à base de Ti e Si e Zr e Cu, produzidos por pulverização catódica por magneto, foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) para determinação da composição de fases, observando se os mesmos tem caráter amorfo ou nanocristalino.

Figura 1(a) mostra os difratogramas dos FMs de Cu₅₀Zr₅₀, Cu₆₄Zr₃₆ e Zr₆₄Cu₃₆ (%at) produzidos por pulverização catódica por magneto, com 1µm de espessura, sobre substrato de Si. Pode ser observado que, independente da composição do FM, os difratogramas apresentam um halo, entre 2θ = 30° e 45°, o qual é característico de uma estrutura completamente amorfa. Além disso, pode ser observado um pico alargado em torno de 2θ = 70°, indexado como uma fase de Si, devido ao substrato sobre o qual o FM foi depositado.

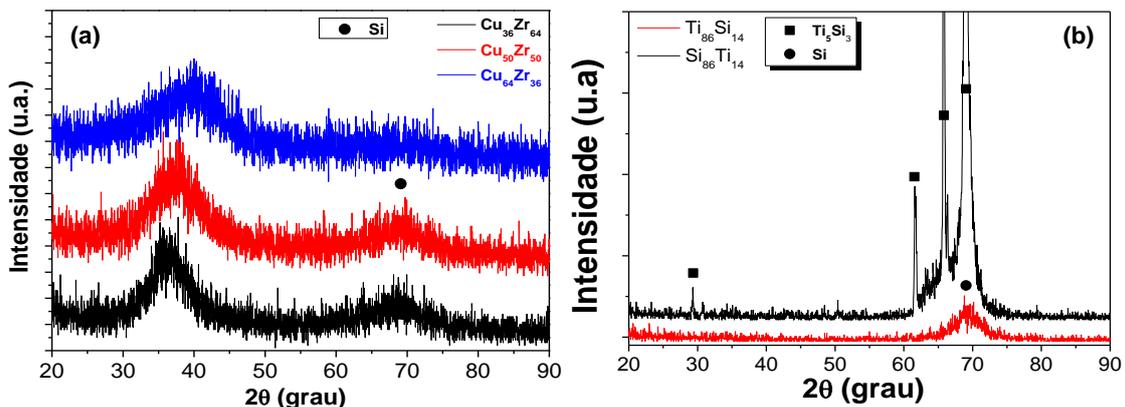


Figura 1. Padrão de difração de raios-X (DRX) dos filmes finos metálicos de (a) $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at), com espessura de $1\mu\text{m}$, e (b) $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ (%at), com espessura de 30nm , produzidos por pulverização catódica por magneto sobre substrato de Si.

Os resultados obtidos acima mostram que após a deposição através do processo de pulverização catódica por magneto, FMs à base de Cu e Zr podem ser obtidos satisfatoriamente com composição variando entre 36 e 64 %at Cu.

Figura 1(b) mostra os difratogramas dos FMs de $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ (%at) produzidos por pulverização catódica por magneto, com 30nm de espessura, sobre substrato de Si.

Pode ser observado que o filme fino rico em Ti (traço vermelho), $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ (%at), apresenta um halo em torno de $2\theta = 70^\circ$, o qual é característico de uma estrutura completamente amorfa. Ao contrário, pode ser observado que a diminuição do conteúdo de Ti e consequente aumento do conteúdo de Si (linha preta), faz com que o filme fino produzido por pulverização catódica por magneto tenha seu caráter amorfo reduzido. Ao invés da formação de um halo amorfo pode ser observada uma elevação da linha de base em torno de $2\theta = 70^\circ$ (indicativo da presença de uma fração amorfa no filme) além de picos alargados (baixa cristalinidade), os quais podem ser indexados a fase nanocristalina de Ti_5Si_3 ⁽⁶⁾, embebida em uma matriz amorfa. Através dos resultados obtidos, fica evidente a maior tendência de formação amorfa (TFA) para o filme fino de $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ (%at) em relação ao filme fino de $\text{Ti}_{14}\text{Si}_{86}$ (%at) mostrando que filmes finos produzidos por pulverização catódica por magneto com maior conteúdo de Ti são mais propícios à amorfização.

Caracterização morfológica dos filmes finos obtidos por pulverização catódica por magneto

Após a identificação do caráter amorfo e/ou nanocristalino dos FMs a base de Ti e Si e Zr e Cu, produzidos por pulverização catódica por magneto, por DRX, estes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinação da microestrutura predominante em cada filme fino.

Figuras 2(a)-(c) mostram as micrografias dos FMs de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at), respectivamente, produzidos por pulverização catódica por

magneto, com 1µm de espessura, sobre substrato de Si. As Figs. 2(a) e 2(c) mostram que os FMs de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at) apresentam uma microestrutura predominantemente lisa e homogênea (pouco rugosa), a qual é característica de estrutura amorfa, com algumas fases nanocristalinas (grãos claros) dispersas sobre a superfície dos filmes. Tais fases nanocristalinas podem não ter sido detectadas através da análise de DRX devido à baixa cristalinidade (Fig. 1(a)).

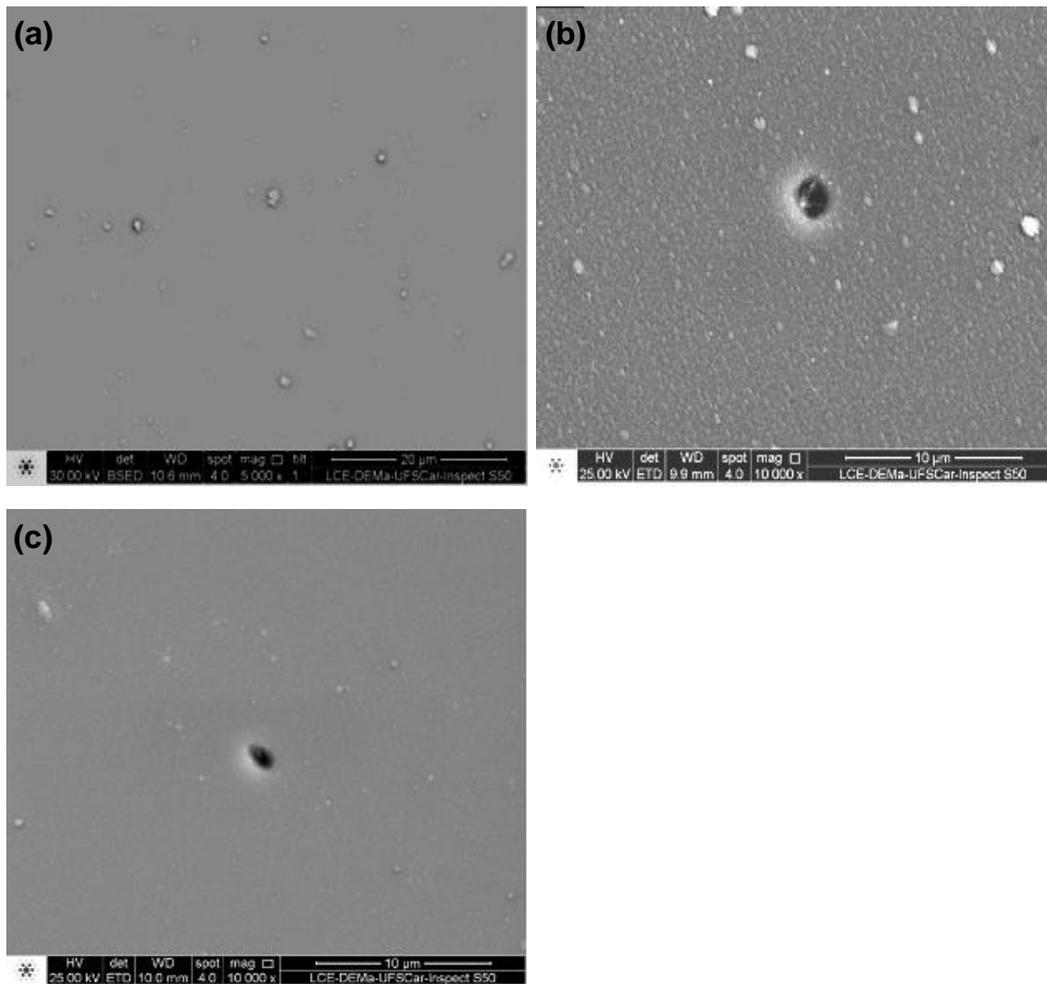


Figura 2. Imagens de MEV dos filmes finos metálicos de (a) $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, (b) $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e (c) $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at) produzidos por pulverização catódica por magneto, com espessura de 1µm, sobre substrato de Si.

Ao contrário, pode ser observado na Fig. 2(b), que o FM de $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ (%at) mostra uma microestrutura granular (rugosa), com algumas fases nanocristalinas (grãos claros) dispersas sobre a superfície do filme, as quais podem não ter sido detectadas através da análise de DRX, devido à baixa cristalinidade (Fig. 1(a)).

A rugosidade média (R_a) dos FMs de Cu-Zr foi determinada através da análise de microscopia de força atômica (AFM), Figs. 3(a)-(c). Os valores de R_a obtidos foram 1,39, 20,13 e 1,93 nm, respectivamente, para os FMs de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at) e estavam de acordo com as micrografias obtidas pela análise de MEV, mostrando que para os FMs o aumento no conteúdo de Cu e a diminuição no conteúdo de Zr levam a filmes finos metálicos com elevada R_a .

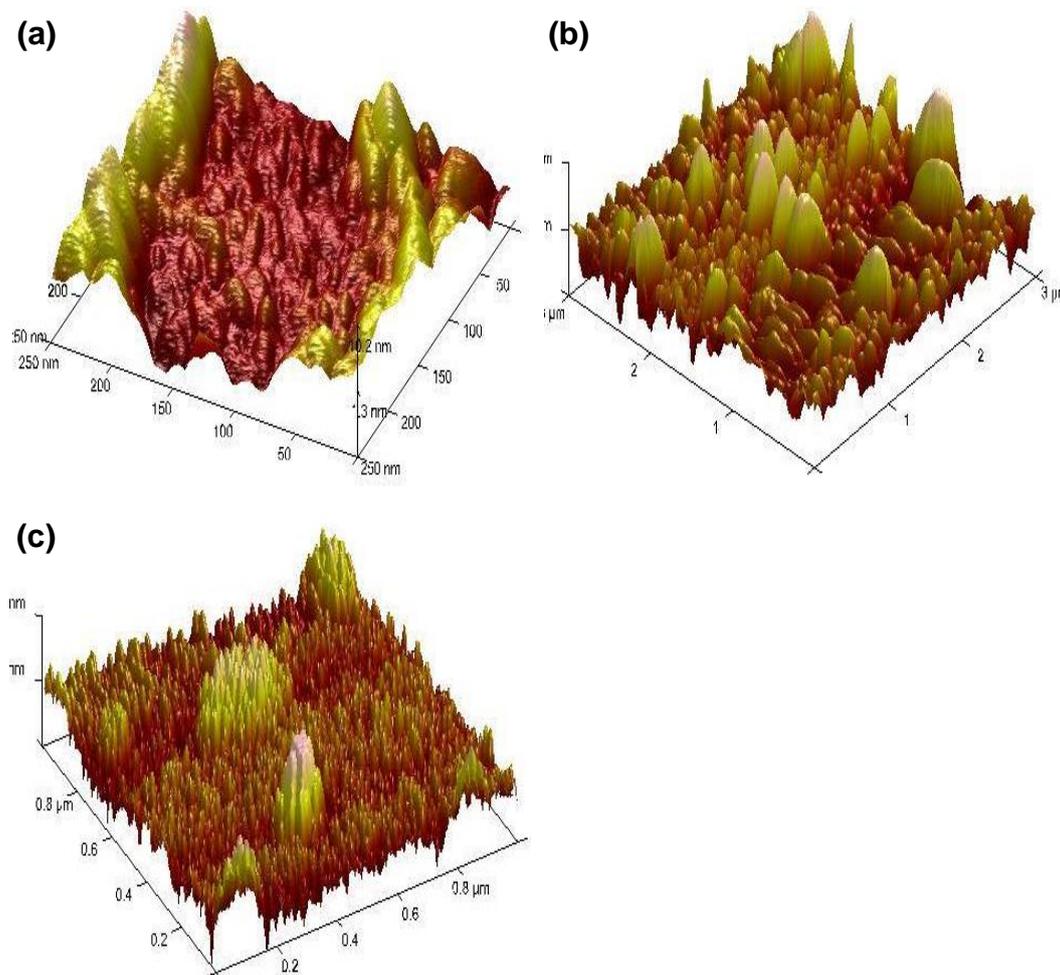


Figura 3. Perfil 3D, obtido por AFM, para os filmes finos metálicos de (a) $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, (b) $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e (c) $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at) produzidos por pulverização catódica por magneto, com espessura de 1 μm, sobre substrato de Si.

Figuras 4(a)-(b) mostram as micrografias dos FMs de $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ (at%), respectivamente, produzidos por pulverização catódica por magneto, com 30nm de espessura, sobre substrato de Si. A Fig. 4(a) mostra que o filme fino de $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ (%at) apresenta uma microestrutura predominantemente lisa e

homogênea, a qual é característica de estrutura amorfa, com algumas fases nanocristalinas de Ti_5Si_3 (grãos claros) dispersas sobre a superfície do filme, concordando com os resultados de DRX (Fig. 1(b)).

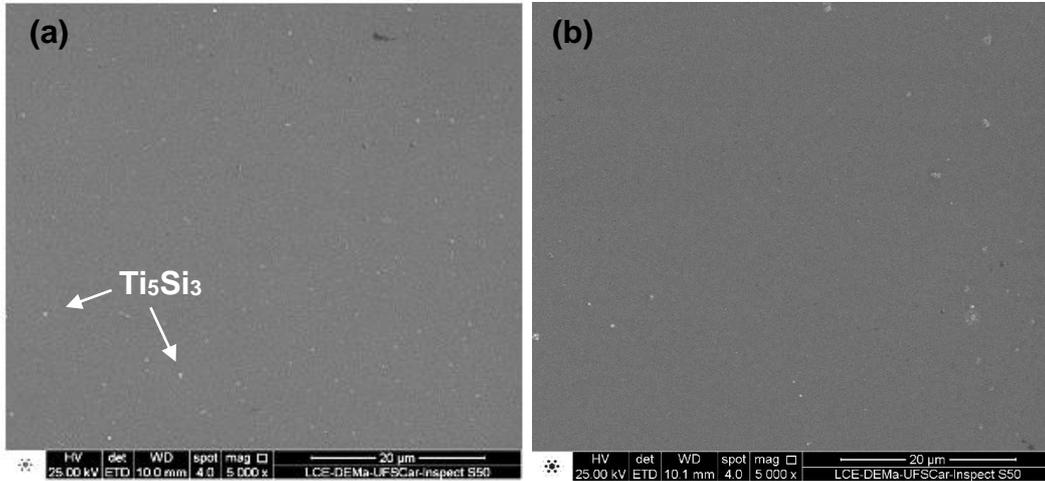


Figura 4. Imagens de MEV dos filmes finos de (a) $Si_{86}Ti_{14}$ e (b) $Ti_{86}Si_{14}$ (%at) produzidos por pulverização catódica por magneto, com espessura de $30\mu m$, sobre substrato de Si.

A Fig. 4(b) mostra que o filme fino de $Ti_{86}Si_{14}$ (%at) apresenta uma microestrutura predominantemente lisa e homogênea, a qual é característica de estrutura amorfa, com algumas fases nanocristalinas (grãos claros) dispersas sobre a superfície do filme, as quais podem não ter sido detectadas através da análise de DRX, devido à baixa cristalinidade (Fig. 1(a)).

A R_a dos FMs de Ti-Si também foi determinada através da análise de AFM. Figs. 5(a)-(b). Os valores de R_a obtidos foram 2,01 e 1,02nm, respectivamente, para os filmes finos de $Si_{86}Ti_{14}$ e $Ti_{86}Si_{14}$ (%at) e estavam de acordo com as micrografias obtidas pela análise de MEV, mostrando que o filme com maior volume de fração amorfa apresenta menor rugosidade.

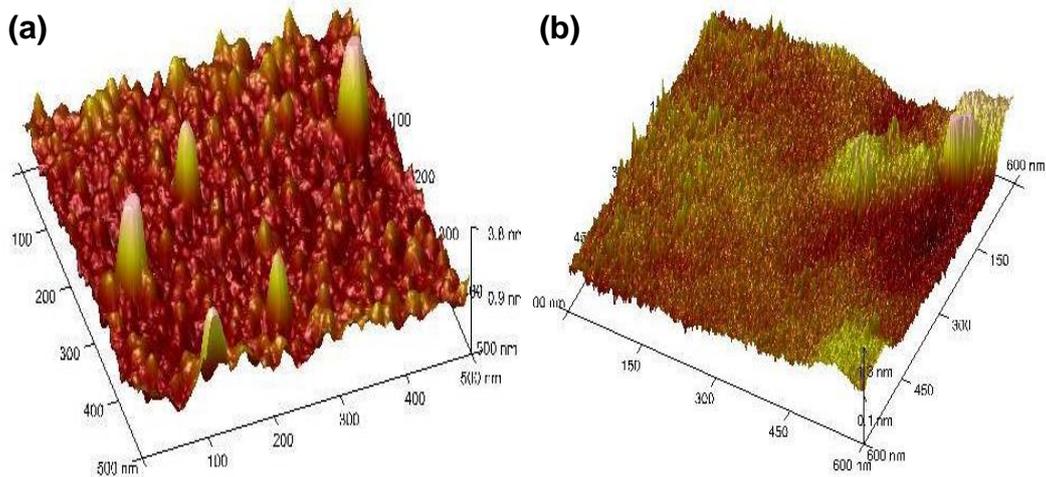


Figura 5. Perfil 3D, obtido por AFM, para os filmes finos de (a) $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e (b) $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ (%at) produzidos por pulverização catódica por magneto, com espessura de 30nm, sobre substrato de Si.

CONCLUSÕES

Foi possível concluir que a técnica de pulverização catódica por magneto (“*magnetron sputtering*”) foi eficaz na produção dos filmes finos metálicos (FMs) de $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ e $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ (%at), com 30nm de espessura, e FMs de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at), com 1µm de espessura, sobre substrato de Si.

Através da análise de DRX concluiu-se que FMs de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ e $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{36}$ (%at), produzidos sobre substrato de Si e com 1µm de espessura, independente da composição, apresentaram apenas um halo típico de estrutura amorfa, a qual foi confirmada pelos resultados de MEV, onde se observou uma microestrutura predominantemente lisa e homogênea com algumas fases nanocristalinas dispersas sobre a superfície dos filmes finos. Além disso, concluiu-se que a R_a dos FMs de Cu e Zr produzidos com 1µm de espessura aumentou à medida que o conteúdo de Cu aumentou e consequentemente o conteúdo de Zr diminuiu.

Concluiu-se através da análise de DRX que o filme fino de $\text{Ti}_{86}\text{Si}_{14}$ (%at), produzido sobre substrato de Si e com 30nm de espessura, apresentou apenas um halo típico de estrutura amorfa, enquanto o filme fino de $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ (%at) apresentou picos alargados, os quais foram indexados como a fase nanocristalina de Ti_5Si_3 , embebida em uma matriz amorfa. Tais resultados estavam de acordo com a análise de MEV onde uma microestrutura predominantemente lisa e homogênea, com algumas fases nanocristalinas

dispersas na superfície dos filmes finos, foi observada. No caso do filme fino de $\text{Si}_{86}\text{Ti}_{14}$ (%at) as fases nanocristalinas estavam relacionadas à fase de Ti_5Si_3 . Além disso concluiu-se que a R_a dos FMs de Ti e Si produzidos com 30nm de espessura foi menor para o filme rico em Ti devido a maior fração de fase amorfa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP pelos projetos: Projeto Temático #2013/05987-8 e Projeto de Pós-doutorado #2014/13432-9 e do CNPq pela bolsa de iniciação científica #101385/2015-3.

REFERÊNCIAS

- [1] KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, v.56, n.3, p.159-172, 2000.
- [2] ALENCASTRO, F. S. Filmes finos de TiC/Al produzidos por magnetron sputtering para aplicação em coletores solares. 2012, 60p. Projeto de graduação (Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro.
- [3] OHRING, M. *The Materials Science of Thin Films*. Academic press Inc., San Diego, 1992.
- [4] WANG, W. H.; LEWANDOWSKI, J. J.; GREER, A. L. Understanding the Glass-forming Ability of Cu50Zr50 Alloys in Terms of a Metastable Eutectic. *J. Mater. Res.*, v.20, n.9, p.2307-2313, 2005.
- [5] DE AVILLES, R. R.; CLEVINGER, L. A.; THOMPSON, C. V. Quantitative investigation of titanium/amorphous-silicon multilayer thin film reactions. *J. Mater. Res.*, v.5, n.3, p.593-600, 1990.
- [6] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS, Powder Diffraction File – PDF-2. Database Sets 1–49, ICDD, Pennsylvania, 2000 (CDROM).

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF GLASSY AND NANOCRYSTALLINE THIN FILMS OF Ti, Si, Zr AND Cu BASED ALLOYS OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING

ABSTRACT

Mettalic thin films (MFs), glassy and nanocrystalline, with tickness micro or nanometric can be obtained by magnetron sputtering. These MFs present good corrosion resistance and mechanical properties, comparing to conventional crystalline films. MFs were deposited for the $Si_{86}Ti_{14}$ e $Ti_{86}Si_{14}$ (at%) and $Cu_{50}Zr_{50}$, $Cu_{64}Zr_{36}$ e $Zr_{64}Cu_{36}$ (at%) alloys, with tickness of 30nm and 1 μ m, respectivelly, on to Si substrate. The characterization of the MFs by X-ray diffraction (XRD) showed that the films presented only a tipical halo of amorphous structure, except for the $Si_{86}Ti_{14}$ (at%) film, where, it can be observed broad peaks (low crystallinity) indexed as Ti_5Si_3 nanocrystalline phase. The morphology, determined by scanning electron microscopy (SEM), showed, in all cases, smooth and homogeneous microstructure with some nanocrystalline grains dispersed on the surface. Roughness measurements, realized by microscopy atomic force (AFM), showed, generally, values less than 2.0 nm.

Key-words: thin films, margnetron sputtering, nanostrcutures, microstructural characterization, roughness.