



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS (P2CEM)**

Dissertação de mestrado

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE Hf EM FILMES FINOS DE Zr e ZrN
DEPOSITADOS POR *MAGNETRON SPUTTERING***

Ikaro Arthur Dantas Santos

São Cristóvão/SE
2018

Ikaro Arthur Dantas Santos

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE Hf EM FILMES FINOS DE Zr e ZrN
DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING**

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

São Cristóvão/SE - Brasil
Outubro de 2018

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S237i	Santos, Ikaro Arthur Dantas Influência do teor de Hf em filmes finos de Zr e ZrN depositados por magnetron sputtering / Ikaro Arthur Dantas Santos ; orientador Eduardo Kirinus Tentardini. - São Cristóvão, 2018. 61 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2018. 1. Ciência dos materiais. 2. Filmes finos. 3. Zircônio. 4. <i>Magnetrons</i>. I. Tentardini, Eduardo Kirinus orient. II. Título. CDU 66.017
-------	---

“INFLUÊNCIA DO TEOR DE Hf EM FILMES FINOS DE Zr e ZrN
DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING”.

IKARO ARTHUR DANTAS SANTOS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini



Prof. Dr. Frederico Guilherme de Carvalho Cunha



Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Outubro/2018

Dedico este trabalho à minha família, principalmente aos meus avós (José dos Santos e Maria de Lourdes), aos meus pais (José Augustiniany e Vera Lucia) e ao meu cachorro (Ikinho), pelo apoio e amor dedicados a mim em todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado, nos bons e maus momentos, dando força, guiando e sempre colocando pessoas especiais na minha vida;

A meu orientador Eduardo Kirinus Tentardini pela dedicação e paciência. Por todos os ensinamentos e experiências que tive no mestrado e que serão sempre lembrados, pois fazem parte de quem eu sou hoje e de quem serei no futuro. Obrigado por tudo;

Ao Prof. Dr. Roberto Hübler, ao André Vargas e ao GEPSI – PUCRS, pelas análises de nanodureza e por toda ajuda com RBS e Rump. Agradeço também ao Agenor Hentz e ao Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS pelas análises de RBS;

A todos do DCEM e P2CEM, em especial aos professores Marcelo Ueki, Euler e Sandro, os quais tanto contribuíram para meu crescimento com as disciplinas do mestrado e de pesquisa;

Ao grupo de engenharia de superfície, em especial aos meus amigos, André, Givanilson, Renata, Vagner, Alberto, Daniel, Lucas, Pedro, Ediomar e Matheus;

Aos amigos do P2CEM: Ivus, Diego, Mário, Victor, Juliana e Keyte;

Agradeço a CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro que contribuíram para realização deste trabalho;

Aos meus queridos amigos que tanto me aguentaram falando desse mestrado, Tiago, Raíssa, Ammy, Camila, Matheus, Renan, Elisiane, Igor, Luciel, Fernando, Ytallo, Thiga, amo vocês.

Aos meu amados e numerosos familiares, meus pais, avós, tios e primos, nunca saberei expressar o tamanho do meu amor e gratidão por todos. Vocês só me fortalecem e me fazem seguir adiante, obrigado por tudo!

E por fim, a todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para realização desse trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao P2CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.).

INFLUÊNCIA DO TEOR DE Hf EM FILMES FINOS DE Zr e ZrN DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING

Ikaro Arthur Dantas Santos

Outubro/2018

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Filmes finos de Zr-Hf-N e Zr-Hf foram depositados por *magnetron sputtering* reativo com o intuito de verificar a influência de pequenos teores de háfnio que estão presentes como contaminantes nos alvos de deposição de zircônio. Para isto foram adicionados intencionalmente diferentes teores de háfnio nos filmes através da variação da potência de deposição. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), espectroscopia por retroespalhamento Rutherford (RBS) e análises de nanodureza. Os filmes finos de ZrHfN foram depositados e apresentaram concentração em at.% de Hf de 0,49; 0,56; 0,80; 1,87 e 2,70. As ligas Zr-Hf depositadas apresentaram teores de háfnio em at.% de 1,21; 1,24; 4,35; 7,94 e 11,49. A fase cristalina obtida para os filmes os nitretos tinha estrutura cúbica de face centrada (CFC) e não foi modificada pelo aumento do teor de háfnio. As ligas se apresentaram amorfas com algumas regiões cristalinas de estrutura hexagonal. Os valores de dureza variaram de 21,4 a 25,1 GPa para os nitretos e de 6,1 a 8,4 GPa para as ligas de zircônio.

Palavras-chave: filmes finos; ZrHfN; ZrHf; *magnetron sputtering* reativo;

Abstract of Dissertation presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc.)

INFLUENCE OF HF CONTENT IN THIN FILMS OF Zr AND ZrN DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING

Ikaro Arthur Dantas Santos

October/2018

Advisor: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Department: Materials Science and Engineering

Zr-Hf-N and Zr-Hf thin films were deposited by reactive magnetron sputtering in order to verify the influence of small hafnium contents that are present as contaminants on zirconium deposition targets. For this purpose different hafnium contents in the films were intentionally added by varying the deposition power. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), dispersive energy X-ray spectroscopy (EDS), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and nanohardness analyzes. The ZrHfN thin films were deposited and had a concentration of at% Hf of 0.49; 0.56; 0.80; 1.87 and 2.70. The deposited Zr-Hf alloys exhibited hafnium contents at up to 1.21%; 1.24; 4.35; 7.94 and 11.49. The crystalline phase obtained for the nitride films had a cubic face centered structure (FCC) and was not modified by the increase in hafnium content. The alloys presented amorphous with some crystalline regions of hexagonal structure. The hardness values ranged from 21.4 to 25.1 GPa for nitrides and from 6.1 to 8.4 GPa for zirconium alloys.

Keywords: Thin films, ZrHfN, ZrHf, reactive magnetron sputtering

Sumário

Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Geral	3
2.2. Específicos.....	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1. Zircônio e háfnio	4
3.2. Nitretos do grupo IVB.....	5
3.3. Filmes Finos	6
3.4. <i>Sputtering</i>	7
3.4.1. <i>Sputtering</i> reativo.....	9
3.4.2. <i>Magnetron sputtering</i>	10
3.5. Filmes Finos de Zr e ZrN	11
3.6. Influência do Teor de Háfnio.....	13
3.7. Técnicas de Caracterização	14
3.7.1. Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS).....	14
3.7.2. Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS)	15
3.7.3. DRX.....	18
3.7.4. Nanodureza.....	19
4. METODOLOGIA.....	20
4.1. Limpeza da Câmara de Deposição, Vácuo e Condicionamento.....	20
4.2. Preparação das Amostras.....	20
4.3. Deposição dos filmes finos de Zr e ZrN.....	21
4.4. Caracterização das amostras	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
5.1. Nitretos.....	25
5.2. Ligas.....	35
6. CONCLUSÃO	43
7. REFERÊNCIAS	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases do sistema Zr-Hf (BITTERMAN et al. 2002).....	4
Figura 2. Classificação dos nitretos quanto aos elementos formadores. (Adaptado de PIERSON, 1996).....	5
Figura 3. Esquema de filme depositado sobre um substrato.....	6
Figura 4. Etapas da formação de um filme fino (AGUZZOLI, 2008).....	7
Figura 5. Efeitos resultantes do bombardeamento de partículas energéticas na superfície de um sólido (TENTARDINI, 2004).....	8
Figura 6. Esquema de deposição via magnetron sputtering (Adaptado de ADNANO-TEK, 2017).....	10
Figura 7. Análise de RBS do filme de nitreto de zircônio (FREITAS et al. 2015).....	14
Figura 8. Esquema ilustrativo da colisão e espalhamento da partícula incidente em diferentes átomos (CHU, 1978).....	16
Figura 9. Simulação realizada no programa Rump para uma amostra de ZrN.....	17
Figura 10. Ensaio de dureza.....	19
Figura 11. Procedimento de limpeza dos substratos de silício e polietileno.....	21
Figura 12. Equipamento utilizado para a deposição por magnetron sputtering, modelo AJA, modelo Orion 5-HV (UFS).....	22
Figura 13. Espectros de EDS para as amostras do grupo 1 (nitretos).....	25
Figura 14. Pico de háfnio nos filmes de nitretos de zircônio obtidos pela análise de RBS.....	26
Figura 15. Espectros de RBS das amostras ZrN e ZrHfN_4.....	27
Figura 16. Filmes depositados. a) Amostra ZrN; b) Amostra ZrHfN_4; c) Amostra HfN.....	28
Figura 17. Difratoograma de raio X para os nitretos.....	29
Figura 18. Picos ampliados da análise de DRX dos nitretos.....	31
Figura 19. Gráfico de dureza para as amostras do grupo 1 (nitretos).....	32
Figura 20. Gráfico H^3/E^2 do grupo 1 (nitretos).....	34

Figura 21. Espectros de EDS para as amostras do grupo 2 (Ligas).....	35
Figura 22. Pico de háfnio nas curvas de RBS das ligas.....	36
Figura 23. Espectros de RBS para as amostras Zr e ZrHf_4.....	37
Figura 24. Difrátogramas de raios X das amostras do grupo 2 (ligas).....	38
Figura 25. Gráfico de dureza para as amostras do grupo 2 (ligas).....	40
Figura 26. Gráfico de módulo de elasticidade do grupo 2 (ligas).....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de deposição dos filmes depositados sem silício.....	23
Tabela 2. Concentrações dos elementos presentes nos nitretos depositados no substrato em polietileno.....	28
Tabela 3. Valores de módulo de elasticidade para os nitretos.....	33
Tabela 4. Teores de Zircônio e háfnio para as ligas depositadas.....	37
Tabela 5. Valores de módulo de elasticidade para as ligas.....	41

LISTA DE SÍMBOLOS

Å: angstrom

Ar: argônio

at%: átomo por cento

C: carbono

DC: corrente contínua

eV: elétron-volt

He⁺⁺: íonshélio

mN: milinewton

nm: nanometro

Pa: Pascal

RF: radiofrequência

sscm: *standart cubic centimeters per minute*

1. INTRODUÇÃO

Os estudos na área de filmes finos avançaram muito nas últimas décadas e este desenvolvimento se deu devido à necessidade de novos produtos e dispositivos nas indústrias metal-mecânica, eletrônica, óptica, aeronáutica, nuclear e também na área de biotecnologia. Essas áreas exigem cada vez mais dos materiais, submetendo-os a condições mais severas de trabalho. O que justifica a necessidade de um estudo contínuo para o aprimoramento dos materiais já existentes, bem como o desenvolvimento de novos materiais. No caso de filmes finos, estes podem atuar como barreiras de difusão, contato elétrico, ou ainda para melhorar as propriedades de superfície de peças, que quando não revestidas apresentam desempenho inferior ou tempo de vida muito curto. (BENOUARETH et al., 2016; SESHAN, 2002; WASA, 2004).

Nesse contexto, o zircônio tem recebido bastante atenção, pois seus filmes apresentam excelentes propriedades como alta resistência a corrosão e desgaste e alto ponto de fusão (1850° C). Pode ser utilizado de forma pura ou ainda com a adição de outros elementos químicos, sendo empregado nas indústrias de energia nuclear, na indústria biomédica e como revestimento para o armazenamento de hidrogênio (DAI et al., 2013; ETIEMBLE et al., 2017; ZHAO et al., 2015). Na forma de nitreto (ZrN), este material também é empregado na indústria metal-mecânica, pois possui alta dureza e alta resistência ao desgaste, garantindo um aumento de vida útil a peças de usinagem e corte (HAN et al., 2017; WANG et al., 2015).

Estudos recentes de filmes de zircônio e nitreto de zircônio depositados por *magnetron sputtering* apresentaram em suas análises de composição um pequeno teor de háfnio (FREITAS, et al., 2015; JUNIOR, 2017; NJOROGE, et al., 2014). Sabe-se que os alvos utilizados para a produção destes filmes, pela técnica de *sputtering* não são 100% puros, contendo sempre algum pequeno teor de impureza associada a um ou mais elementos químicos. Por ser um teor muito baixo, nenhum estudo mostra a influência (positiva ou negativa) que o Hf pode ter nas propriedades do Zr e do ZrN e sabe-se que, mesmo em pequenas concentrações, alguns elementos como o alumínio, cromo e cobre modificam as propriedades e microestrutura dos filmes de Zr e ZrN (BRAECKMAN et al., 2016; ROGSTRÖM et al., 2012; ZEMAN, et al., 2017).

Diante disso, este estudo buscou avaliar se a presença de háfnio presente nos alvos de zircônio produz alguma alteração na estrutura cristalina e nas propriedades mecânicas de filmes de zircônio e nitreto de zircônio. Os filmes finos foram depositados pela técnica de *magnetron sputtering*, onde foi adicionado intencionalmente háfnio em diferentes teores. Os revestimentos foram caracterizados por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), difração de raios-X (DRX) e nanodureza.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

- Estudar a influência do teor contaminante de háfnio presente nos alvos de zircônio, na estrutura cristalina e propriedades mecânicas de filmes de Zr e ZrN depositados por *magnetron sputtering*.

2.2. Específicos

- Depositar filmes finos de Zr e ZrN por *magnetron sputtering* e *magnetron sputtering* reativo, respectivamente, adicionando pequenos teores de háfnio utilizando baixas potências na deposição
- Caracterizar os filmes produzidos com as técnicas de EDS, RBS, DRX e nanodureza.
- Comparar os resultados obtidos neste trabalho com os de outros revestimentos depositados anteriormente pelo grupo de pesquisa.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Zircônio e háfnio

O zircônio (Zr) e o háfnio (Hf) são elementos que pertencem ao grupo IV dos metais de transição e que têm atraído bastante atenção devido aos seus grandes usos em diversas aplicações, se destacando o uso em indústrias de energia nuclear, além de agirem como excelentes revestimentos para o armazenamento de hidrogênio e apresentarem alta resistência à corrosão (DAI et al., 2013; ZHAO et al., 2015).

Devido a grande afinidade entre esses metais, alguns estudos já foram realizados a fim de investigar a microestrutura e propriedades de ligas baseadas em Zr e Hf. No trabalho de BITTERMANN et al. (2002) foi estudado o sistema C-Zr-Hf e através de dados experimentais termoquímicos e modelos computacionais foi possível a construção do diagrama de fases para o sistema Zr-Hf, apresentado na Figura 1. Neste diagrama é possível observar que um elemento químico é completamente solúvel no outro e que existem duas fases para uma liga composta por estes dois elementos. A fase de baixas temperaturas, que foi denominada fase α e tem estrutura hexagonal compacta (HC) e uma fase que ocorre em altas temperaturas, chamada de fase β e possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), em ambas as fases é permitida uma variação do teor de Hf de 0 a 100%.

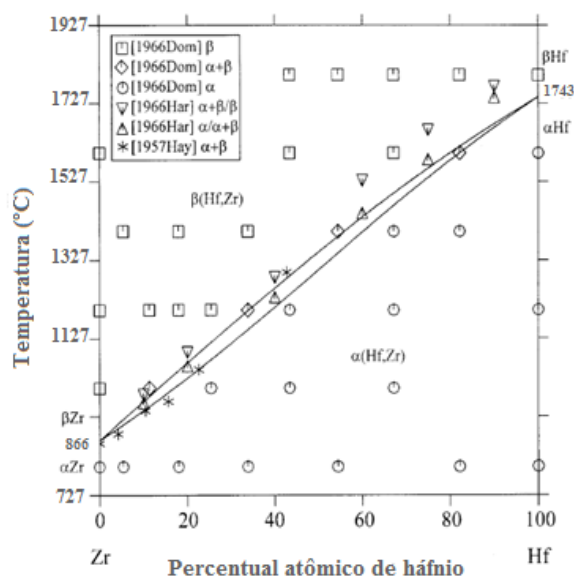


Figura 1. Diagrama de fases do sistema Zr-Hf (BITTERMANN et al. 2002).

LIU et al. (2013) avaliou a presença de fases amorfas em ligas Zr-Hf. Foram utilizados cálculos de primeiros princípios para modelar a fase desordenada como uma única célula unitária. E os resultados mostraram que tanto as fases ordenadas quanto desordenadas das ligas ZrHf são estruturalmente estáveis.

3.2. Nitretos do grupo IVB

Nitretos são compostos formados pela combinação do nitrogênio com outros elementos que apresentam eletronegatividade diferente da apresentada por este. A partir do elemento ao qual o nitrogênio está ligado, a estrutura eletrônica e o tipo de ligação, os nitretos podem ser classificados em cinco grupos os quais são apresentados na Figura 2 (PIERSON, 1996).

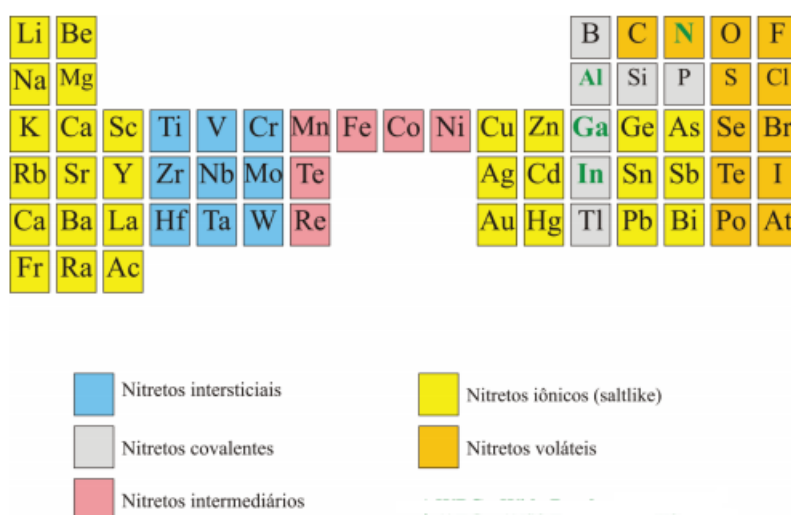


Figure 2. Classificação dos nitretos quanto aos elementos formadores. (Adaptado de PIERSON, 1996).

Esses diferentes grupos formam nitretos com variadas características e propriedades, que os permitem ser utilizados em diversas aplicações. Alguns elementos como titânio, zircônio, háfnio, que se encaixam nos grupos dos intersticiais, formam nitretos que são classificados como nitretos refratários, pois são materiais que apresentam alto ponto de fusão, elevada dureza e resistência química (PIERSON, 1996).

Esses nitretos intersticiais apresentam uma grande diferença de eletronegatividade entre o nitrogênio e os outros elementos que os compõem, o mesmo ocorre com os raios atômicos, o que permite com que o nitrogênio ocupe os interstícios

da estrutura cristalina formada pelo metal. A maioria das ligações nesses nitretos são metálicas, com algumas poucas iônicas e covalente, dessa forma esses nitretos apresentam características metálicas, como alta condutividade térmica e elétrica. Além de propriedades como dureza elevada e alto ponto de fusão. São refratários os nitretos intersticiais que pertencem aos grupos IV e V da tabela periódica. (PIERSON, 1996).

3.3. Filmes Finos

Filmes finos são materiais de baixa dimensão variando numa escala de nanômetros a micrômetros e são criados pela condensação de espécies atômicas, moleculares ou iônicas. São utilizados como revestimento de diversos materiais para otimizar propriedades como resistência a corrosão e ao desgaste, dureza e estabilidade térmica (WASA, 2004). A Figura 3 mostra um esquema de um filme fino depositado sobre um substrato.



Figura 3 Esquema de filme depositado sobre um substrato

Existem diversos métodos de deposição para se obter um filme fino, estes são agrupados de acordo com as características de seus processos. A deposição que ocorre numa câmara de alto vácuo onde há o desprendimento de átomos de um sólido (alvo) e depois estes são transportados para a superfície de um substrato é chamada de deposição física de vapor (PVD). Todas as técnicas de deposição, mesmo aquelas que não se classificam como PVD, tem em comum a presença de duas etapas para a formação dos filmes que são a nucleação e o crescimento. (BUNSHAH, 1994; MATTOX, 1998).

Para que ocorram estas duas etapas os átomos que são desprendidos do alvo devem colidir com a superfície de um substrato (material sobre o qual o filme será formado) perdendo energia para esta e sendo adsorvidos. Nesse momento estes átomos podem se difundir pelo substrato e interagir com outros átomos adsorvidos

ou serem novamente evaporados. Se houver interação entre os átomos adsorvidos haverá a formação dos núcleos, que são pequenos aglomerados denominados clusters. Esses núcleos crescem em ilhas com uma mobilidade que depende da energia cinética dos átomos que foram adsorvidos. Com o passar do tempo essas ilhas crescem e coalescem formando canais e buracos na superfície, que são preenchidos até a formação de um filme contínuo, como mostrado na Figura 4 (BUNSHAH, 1994; TENTARDINI, 2004).

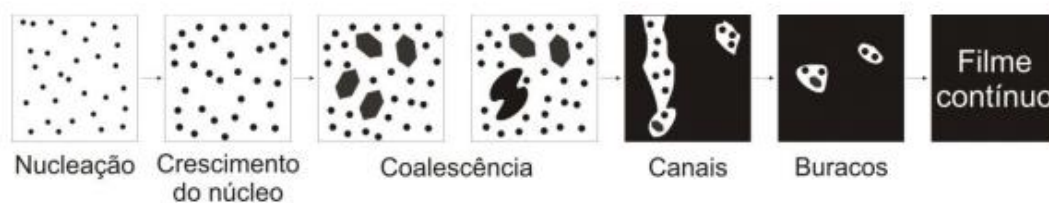


Figura 4. Etapas da formação de um filme fino (AGUZZOLI, 2008).

3.4. *Sputtering*

Os átomos acelerados que colidem com o substrato são originados de um fenômeno denominado *sputtering*, onde ao bombardear a superfície de um sólido (alvo) com partículas energéticas, átomos podem ser removidos e provocar alterações na morfologia da superfície (BEHRISCH, 2007).

O fenômeno de *sputtering* depende de fatores como a natureza da partícula incidente e dos átomos do sólido, energia cinética, carga e massa dessas partículas. Mas esse não é o único fenômeno observado ao se colidir espécies aceleradas contra uma superfície. Partículas com energia abaixo de 5 eV serão retroespalhadas e sofrerão transferência de momento linear, se a energia for maior que 10 eV as partículas incidem e são implantadas ao material. Na Figura 5 são mostrados os fenômenos que ocorrem na superfície de um sólido bombardeado por partículas (BEHRISCH, 2007; BUNSHAH, 1994).

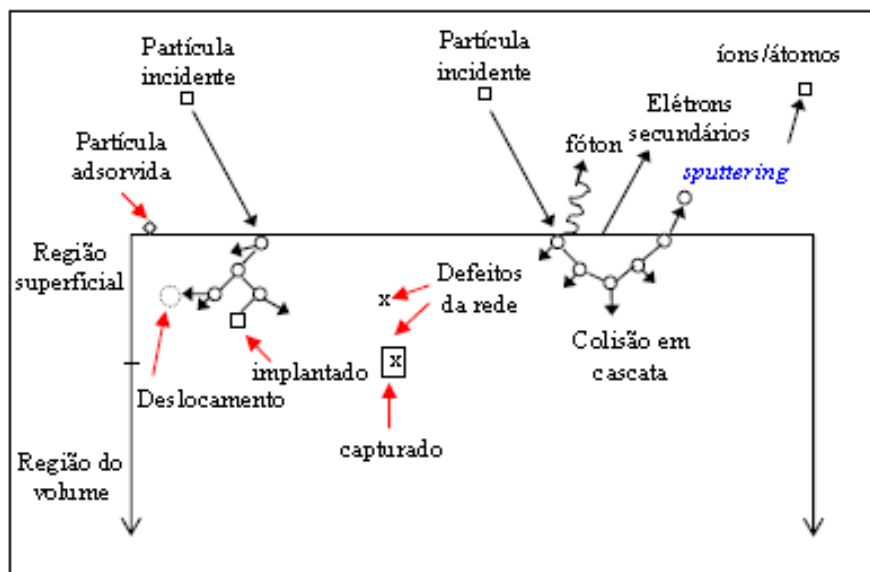


Figura 5. Efeitos resultantes do bombardeamento de partículas energéticas na superfície de um sólido (TENTARDINI, 2004).

É possível que as partículas incidentes se acumulem no sólido e se difundam para a superfície ou para o interior do sólido (bulk), dependerá da reatividade química e da temperatura do sólido. Outro fenômeno que pode ocorrer é a emissão de elétrons e fótons.

A energia da partícula incidente é transferida aos átomos da rede do sólido, sendo estes então deslocados, criando um efeito em cascata que pode levar a ejeção de átomos pela superfície, esse é o efeito chamado *sputtering* (SESHAN, 2002; TENTARDINI, 2004).

Para maior eficiência do *sputtering* deve-se levar em consideração o tamanho das partículas incidentes que devem ser de ordem atômica. Se muito pequenas não serão suficientes para arrancar átomos do sólido, se muito grandes irão promover a retirada de aglomerados e não de átomos, por isso é importante que tenham dimensões equivalentes a um átomo. Normalmente os gases nobres são os escolhidos por serem inertes quimicamente. Dentre eles destaca-se o argônio pois este apresenta dimensões satisfatórias para promover a remoção de átomos, além de ser obtido facilmente na forma pura (WASA, 2004; SESHAN, 2002).

A deposição de filmes finos por *sputtering* consiste na retirada de átomos do alvo pelo bombardeamento de íons de gás argônio na superfície deste em uma

câmara de vácuo em baixa pressão. Na câmara de vácuo há um fluxo do gás de trabalho (argônio) que é ionizado por uma diferença de potencial aplicada entre o alvo e o substrato, criando uma descarga elétrica luminosa denominada plasma, que é uma região eletricamente neutra formada pelos íons de argônio e pelos elétrons. Os íons do gás de trabalho presentes no plasma são orientados por um campo elétrico em direção ao alvo, enquanto os elétrons seguem em direção ao substrato, ionizando átomos de argônio nas eventuais colisões que ocorrem entre eles. Quando os íons de Ar se chocam com o alvo promovem o arrancamento de átomos que seguem em direções aleatórias, sendo que parte destes segue para o substrato levando a formação do filme. (BUNSHAH, 1994; MATTOX, 1998; OHRING, 2002).

Existe uma variável de fundamental importância no processo de *sputtering*, esta é denominada *sputtering yield* (Y) e representa o rendimento do processo, ou seja, a eficiência de arrancamento de átomos do alvo. Depende diretamente da energia de ligação e massa dos átomos, do gás de trabalho, pressão e da temperatura do processo. (MOURA 2010).

3.4.1. *Sputtering* reativo

Existem algumas técnicas de deposição de filmes finos que são baseadas no fenômeno de sputtering, uma delas é o *sputtering* reativo. Nessa técnica, filmes finos são depositados em substratos por *sputtering* de alvos metálicos com a presença de um gás reativo como nitrogênio, normalmente misturado com um gás de trabalho inerte. O filme resultante será uma solução sólida do alvo metálico com o elemento reativo do gás. Porém os átomos desse gás não inerte podem reagir não somente com os átomos depositados no substrato como também se dissociam ao colidir com elétrons secundários formando íons que são acelerados contra o alvo, provocando contaminação deste. Um dos efeitos negativos associados é a diminuição do *sputtering yield*. Diversos tipos de filmes podem ser depositados por *sputtering* reativos, como óxidos (Al_2O_3 , SnO_2), nitretos (TaN, TiN, Si_3N_4) e carbetos (TiC, WC, SiC) (OHRING, 2002; FREITAS, 2016).

3.4.2. Magnetron sputtering

Outra técnica importante de deposição por sputtering é a *magnetron sputtering* que tem como objetivo otimizar o processo de deposição com a instalação de imã atrás dos alvos com a intenção de aplicar um campo magnético numa direção perpendicular à tensão aplicada ao alvo, resultando no confinamento dos elétrons do plasma numa região próxima ao alvo. Isso evita dispersões a altas pressões que podem tornar o aleatório o caráter direcional dos átomos pulverizados e diminuir a deposição. Como os elétrons emitidos da superfície do alvo são orientados pelo campo magnético há um aumento na probabilidade de colisões entre os elétrons e os átomos do gás tornando o plasma mais denso pelo aumento da ionização (ADAM, 2013; MOURA, 2010; OHRING, 2002). A Figura 6 apresenta um esquema da técnica de *magnetron sputtering*.

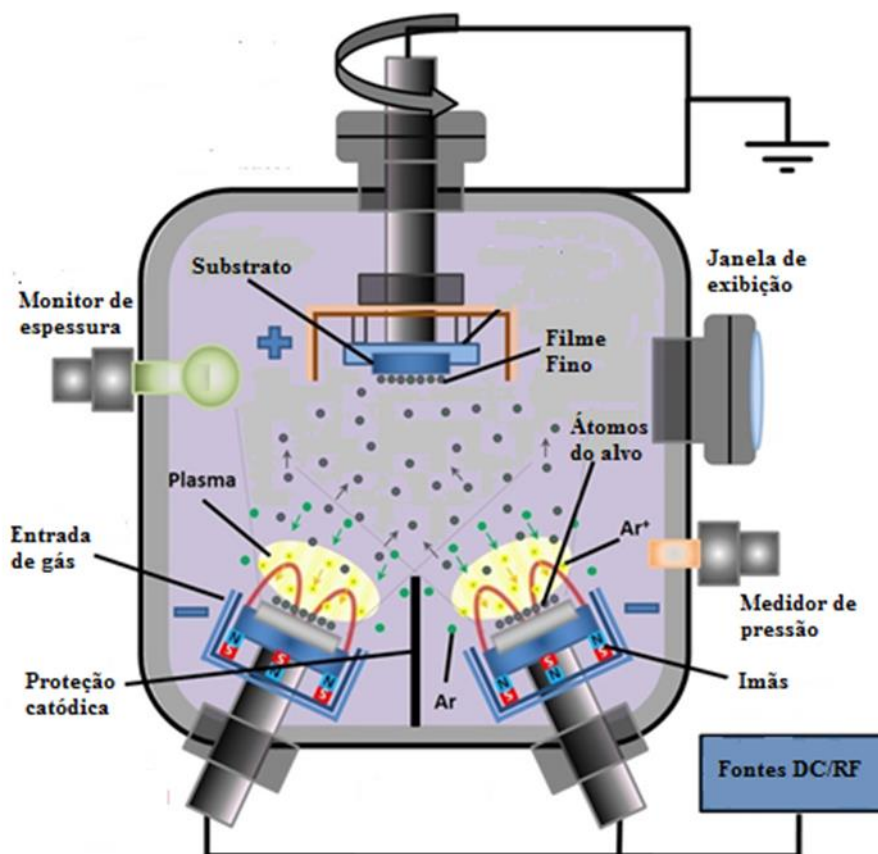


Figura 6. Esquema de deposição via *magnetron sputtering* (Adaptado de ADNANO-TEK, 2017).

3.5. Filmes Finos de Zr e ZrN

Os filmes finos de zircônio e nitreto de zircônio apresentam excelente desempenho como revestimento em diversos ramos industriais como, por exemplo, na área de biomateriais, eletrônicos e metal-mecânica, nessa última como revestimento de peças de usinagem e corte. Estes tipos de filmes têm sido alvo de diversos estudos a fim de verificar a possibilidade de uso em novas aplicações como na produção de energia nuclear como mencionado no trabalho de NJORGE et al. (2014). Esses novos estudos são importantes, pois mesmo que o conhecimento sobre as ligas de zircônio e sua estrutura como material *bulk* esteja bastante avançado, deve-se levar em consideração que como filme fino o material está sujeito a tensões inerentes aos filmes que podem provocar mudanças consideráveis em sua microestrutura.

ETIEMBLE et al. (2017) depositou filmes finos amorfos baseados em Zr, por magnetron *sputtering*. Neste trabalho, um filme fino de Zr-Cu-Ag foi avaliado para aplicações antibacterianas, também foram avaliadas as propriedades mecânicas, eletroquímicas e estabilidade térmica. O filme amorfo se mostrou uniformemente espesso e quimicamente homogêneo. A estrutura amorfa se manteve estável até cerca de 250° C, havendo oxidação de zircônio em temperaturas superiores.

ZEMAN et al. (2017) depositou filmes binários de Zr e cobre (Cu) em uma ampla gama de composição elementar (~10 a 90 at.%) e investigou a evolução da estrutura, as propriedades mecânicas, elétricas, superficiais e o comportamento térmico, a partir da variação do teor de Cu. Para todos os teores de Cu os filmes foram amorfos quando a potência aplicada nos alvos durante a deposição foi baixa. Em maiores potências os filmes continuaram totalmente amorfos para teores até 65% de cobre. Observou-se uma correlação entre a evolução da temperatura de cristalização e as propriedades mecânicas com o aumento do teor de Cu.

NAYEBOSADRI et al. (2015) produziu filmes amorfos baseados em zircônio através da técnica de *magnetron sputtering*. Este trabalho foi motivado pela alta resistência que estes filmes apresentam à fragilização por hidrogênio. As medidas de DRX mostraram apenas um pico amplo para cada liga, indicando que os filmes eram amorfos. Durante os testes de deposição para a determinação dos melhores parâmetros de deposição, foi observado que era necessário aplicar correntes relativamente baixas ao alvo, para evitar a cristalização dos filmes.

É possível observar na literatura que apesar do zircônio existir tanto na forma hexagonal quanto cúbica, quando é mostrado como filme fino costuma apresentar uma estrutura amorfa, ou com algumas regiões cristalinas, definidas pelos parâmetros de deposição e composição dos filmes.

Assim como os filmes de zircônio, os filmes de nitreto de zircônio também são o foco de muitas pesquisas recentes devido as excelentes propriedades desse material como revestimento. Por ser um material cerâmico estes filmes costumam apresentar alta resistência à corrosão, elevada dureza e resistência ao desgaste, sendo de grande uso para a indústria metal-mecânica.

A fim de melhorar as propriedades dos filmes finos de ZrN, elementos químicos como Nb, W, Al e Si são adicionados em diversos estudos como será mostrado e alguns deles mesmo em pequenas quantidades são capazes de promover mudanças nas propriedades destes filmes.

SINGH et al. (2013) depositou filmes de ZrN em substratos de silício com a técnica *magnetron sputtering* reativo. Foi observado que os filmes depositados a 500° C e 1sccm de fluxo de nitrogênio apresentaram única fase ZrN cúbica de face centrada (CFC). Para os filmes depositados com fluxo de nitrogênio superior a 1sccm além da fase CFC-ZrN apresentaram uma outra fase ortorrômbica-Zr₃N₄. Além disso, a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes também variaram em função do fluxo de nitrogênio.

ROGSTRÖM et al. (2012) produziram filmes de nitreto de zircônio e alumínio e observaram a evolução da estrutura após recozimento. Após o recozimento em temperaturas de 1050-1400° C, houve nucleação e o crescimento de grãos de ZrN cúbico e algumas partes do filme permaneceram amorfas. Acima de 1300 °C ocorre o crescimento de grãos da fase hexagonal AlN. Dessa forma se concluiu que os filmes produzidos consistiam de grãos nanométricos de ZrN cúbico e AlN hexagonal dispersos numa matriz amorfa ZrAlN.

WU et al. (2014) utilizaram a técnica de *magnetron sputtering* para depositar filmes de ZrN com adição de Nb em até 3,8 at%. Os resultados mostraram que os átomos de Nb substituíam os átomos de Zr na rede do ZrN se incorporando de forma substitucional formando uma solução sólida. A orientação dos grãos não foi afetada pela inserção do Nb na rede, mas os picos mostrados na análise de DRX se apresentaram

levemente deslocados a medida que se aumentava o teor de Nb. A estrutura apresentada pelos filmes foi cúbica de face centrada. E valores de dureza variaram com o teor de Nb adicionado.

MUSIL et al. (2016) depositaram filmes de ZrN hidrofóbicos e flexíveis com maior resistência a fraturas com a técnica *magnetron sputtering* reativo. Os resultados mostraram que a hidrofobicidade é uma propriedade intrínseca desse tipo de nitreto e que todos os filmes produzidos neste estudo eram hidrofóbicos e que a flexibilidade dos filmes ZrN com resistência a fratura aprimorada é obtida apenas pela otimização de suas propriedades mecânicas pois a flexibilidade nesse tipo de filme é comum devido a baixa eletronegatividade do composto metálico e pela ausência de carbono.

No trabalho de ROMAN et al. (2011) filmes de nitreto de zircônio foram depositadas em substratos diferentes por *magnetron sputtering* reativo, variando o tempo de deposição, a razão de fluxo de gás Ar/N₂ e a temperatura do substrato. As amostras depositadas em maiores temperaturas apresentaram maior resistência à corrosão e análise XPS mostrou que além da presença de ZrN, os filmes apresentaram espécies de óxidos (ZrN_xO_y e ZrO₂) na superfície, com estados químicos mudando com a variação da temperatura de deposição.

3.6. Influência do Teor de Háfio

Alguns trabalhos recentes mostraram que filmes de zircônio e nitreto de zircônio apresentaram pequenos teores de háfnio atribuídos a uma quantidade inerente de háfnio nos alvos de zircônio. Isso foi provado no trabalho do NJORGE et al. (2014) que estudou a cinética das reações de estado sólido entre um filme fino de Zr e um substrato de carbetto de silício (SiC) em temperaturas de 600°C e 850 °C para durações de 30, 60 e 120 minutos em alto vácuo. O filme depositado e as zonas de reação foram investigados por DRX e RBS. As análises de DRX mostraram os filmes produzidos eram amorfos e a análise de RBS mostrou um pequeno teor de háfnio nos filmes de Zr. A partir de simulações com o software RUMP foi determinada que a concentração de Hf na camada depositada era de cerca de 0,2%.

Um trabalho anterior do Grupo de deposição de filmes finos da UFS, ao qual este projeto está inserido, também identificou um teor de háfnio nos filmes onde o alvo

de zircônio foi utilizado. FREITAS et al. (2015) depositaram filmes fino de Zr-Si-N por *magnetron sputtering* reativo a fim de investigar a influência do teor de silício na microestrutura, propriedades mecânicas e resistência a oxidação do filme de nitreto de zircônio. A Figura 7 mostra a análise de RBS onde é possível observar um pico de háfnio nas amostras devido a uma contaminação do alvo de zircônio por háfnio, segundo informações do fabricante, o alvo utilizado tem pureza de 99,7%, sendo 0,3% atribuído ao háfnio.

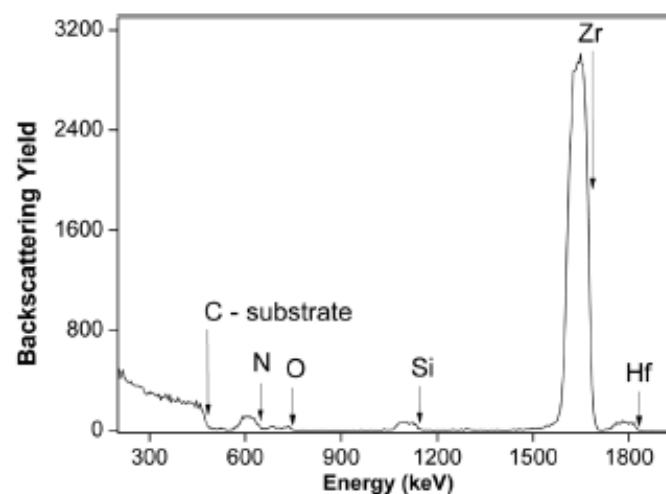


Figura 7. Análise de RBS do filme de nitreto de zircônio (FREITAS et al. 2015).

3.7. Técnicas de Caracterização

3.7.1. Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) é uma técnica de caracterização que identifica e quantifica os elementos químicos que constituem uma amostra. O princípio desta técnica consiste na excitação dos átomos da amostra através de um feixe de elétrons de alta energia sendo o resultado desta interação a emissão de raios X com energia e comprimentos de onda característicos de cada átomo (MARTIN, 2010; KODIGALA 2014; SIBILIA, 1996).

Quando os elétrons do feixe de alta energia colidem com os átomos da amostra ocorre a ejeção de elétrons de camadas mais internas do átomo e como consequência um elétron de uma camada mais energética migra para ocupar a vacância da camada mais interna. Essa migração promove a emissão de um fóton de raio X característico de cada elemento químico (MARTIN, 2010; KODIGALA, 2014; SIBILIA, 1996).

Um detector coleta os raios X e os separa de acordo com o respectivo nível de energia, construindo assim um espectro de intensidade versus nível de energia. Os elementos químicos podem então ser identificados através do seu nível de energia. A intensidade dos picos permite quantificar a composição química da amostra, pois a altura do pico é proporcional a concentração de cada elemento químico presente (MARTIN, 2010; LENG, 2008).

O EDS é recomendado para identificar elementos químicos de número atômico maior que 6 e para quantificar composições com elementos químicos de número atômico maior que 11, sendo bastante limitada para identificar elementos leves (MARTIN, 2010; KODIGALA, 2014; SIBILIA, 1996).

3.7.2. Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS) é uma técnica de caracterização empregada para identificar elementos químicos e quantificar a composição química de filmes finos, permitindo também que a concentração dos elementos seja mensurada em função da profundidade dos filmes (LENG, 2008; FREITAS, 2016).

A técnica consiste na incidência de um feixe de íons de alta energia (1 a 3 MeV) sob corpo de prova. Íons He^{++} são normalmente empregados como partícula incidente, interagindo com os átomos da amostra através de colisões elásticas sendo espalhadas com uma energia inferior a de incidência. A Figura 8 ilustra esquematicamente a colisão elástica entre a partícula incidente e os átomos do alvo (LENG, 2008; CHU, 1978).

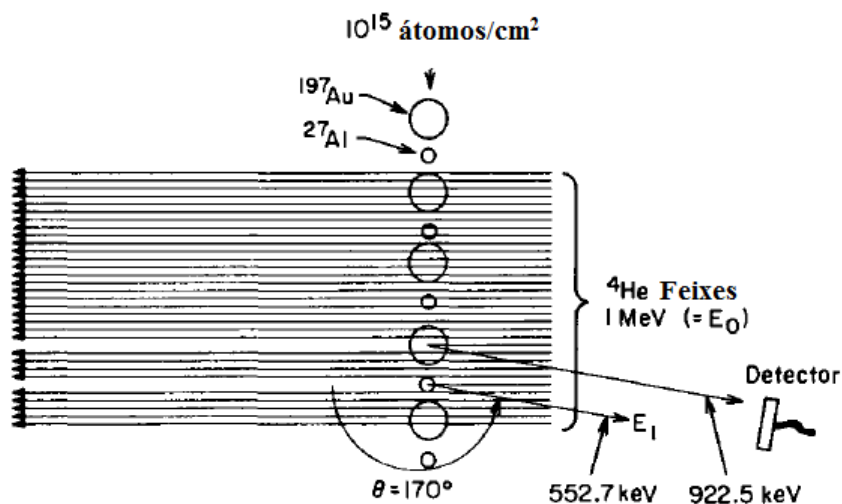


Figura 8. Esquema ilustrativo da colisão e espalhamento da partícula incidente em diferentes átomos (CHU, 1978).

É possível observar que os feixes espalhados pelos átomos de ouro e alumínio na Figura 8 têm energias diferentes e essa variação de energia está relacionada com a massa dos átomos o que permite a diferenciação e identificação destes átomos. Além disso a partícula pode ter sido espalhada por átomos mais internos da matéria e a partícula exibirá menores energia ao ser espalhada do que aquelas espalhada na superfície, uma vez que percorreu distâncias maiores dentro da matéria. Dessa forma é possível estabelecer uma escala de profundidade com a energia das partículas espalhadas e através disso se obter a espessura de filmes (LENG 2008; CHU 1978; FREITAS, 2016).

A energia da partícula incidente (E_0) e a energia da partícula espalhada (E_1) estão relacionadas através de um fator cinemático (K) conforme a equação 1

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (1)$$

O fator cinemático (K) é a representação da variação de energia que a partícula incidente sofre após a colisão. Este fator pode ser calculado considerando as conservações de energia e momento na colisão elástica entre a partícula incidente e os átomos da amostra. Se M_1 é a massa da partícula incidente, M_2 a massa do núcleo do átomo da amostra e θ o ângulo de espalhamento, o fator cinemático (K) também pode ser expresso a partir da equação 2 (LENG 2008; CHU 1978; FREITAS 2016)

$$K = \left[\frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2)$$

A partir dos parâmetros conhecidos, M_1 , ângulo de espalhamento (θ), E_0 e E_1), a única incógnita será M_2 , que corresponderá à massa atômica dos elementos presentes na amostra. (CHU, 1978, FREITAS, 2016).

Os dados da análise de RBS costumam ser tratados através de um *software* de simulação, chamado de *Rump*. A simulação é feita usando o método de tentativa e erro, onde o valor de energia dos íons incidentes é configurado e os demais valores, como concentração de elementos e espessura do filme, são testados até que o gráfico simulado se sobreponha ao espectro obtido na análise. Na Figura 9 é mostrada uma simulação para o filme de ZrN onde, a linha vermelha representa o espectro experimental e a preta representa o simulado.

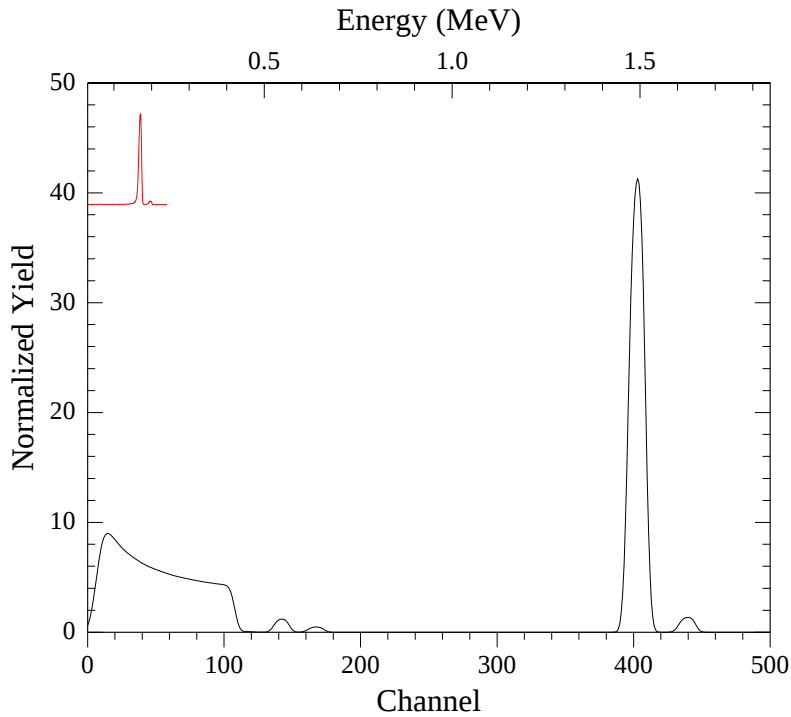


Figura 9. Simulação realizada no programa Rump para uma amostra de ZrN

3.7.3. DRX

A difração de raios X é uma técnica empregada para analisar a estrutura cristalina dos materiais, identificando as fases presentes e a orientação preferencial da amostra, além disso permite calcular o valor do parâmetro de rede do retículo cristalino e analisar os defeitos presentes na estrutura (MARTIN, 2010; FREITAS, 2016; ROMAN, 2010).

A estrutura dos materiais pode ser estudada através dessa técnica de caracterização devido ao fato de que os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 0,5 a 2 Å, que são valores próximos aos apresentados pelas distancias interplanares (MARTIN, 2010; FREITAS, 2016).

Para que ocorra o fenômeno da difração além da dependência de parâmetros como a estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente, deve-se atender a condição de interferência construtiva de acordo com a Lei de Bragg. Esta condição é expressa por, $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde “ n ” a um número inteiro (ordem de difração), “ λ ” é o valor do comprimento de onda da radiação incidente, “ d ” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) e θ o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe e os planos cristalinos) (SKOOG, 2002, FREITAS, 2016).

Quando a interferência construtiva acontece, surgem os picos do espectro de raios X que são característicos do material e de sua estrutura cristalina. Então se compara os picos apresentados pelas amostras com os de fichas cristalográficas de referência, que apresentam dados catalogados com a posição dos picos de difração de diversos tipos de materiais (TENTARDINI, 2000, MARTIN, 2010, FREITAS, 2016).

Além da lei de Bragg, a posição dos átomos no reticulado cristalino também interfere nas condições para que ocorra a difração e, portanto, cada sistema cristalino terá condições de contorno extras para que a difração ocorra (TENTARDINI, 2000).

3.7.4. Nanodureza

Ensaio de dureza são empregados a fim de avaliar a resistência mecânica de um material a deformação plástica por meio da penetração de um indentador. Durante o teste de dureza de dureza, a carga aplicada no indentador é gradualmente aumentada na penetração da amostra até atingir um valor máximo antes definido. Então essa carga máxima é mantida por tempo determinada e depois removida de forma gradual. A área indentada, ou seja, a área deformada plasticamente é medida e valor de dureza é calculado como a máxima carga aplicada dividida pela área projetada da indentação (FREITAS, 2016; TENTARDINI, 2000).

A Figura 10 apresenta um esquema do procedimento adotado para determinar a dureza de um material. No caso de filmes finos, que são materiais com espessura da ordem de nanômetros ou poucos micrômetros, a profundidade da indentação não pode ser muito grande, para que a dureza do substrato não interfira nos resultados obtidos. Recomenda-se que a profundidade de indentação não ultrapasse 20% da espessura do filme fino, para isso são utilizados indentadores com dimensões reduzidas e menores cargas. (FREITAS, 2016; TENTARDINI, 2000; JINDAL & QUINTO, 1988).

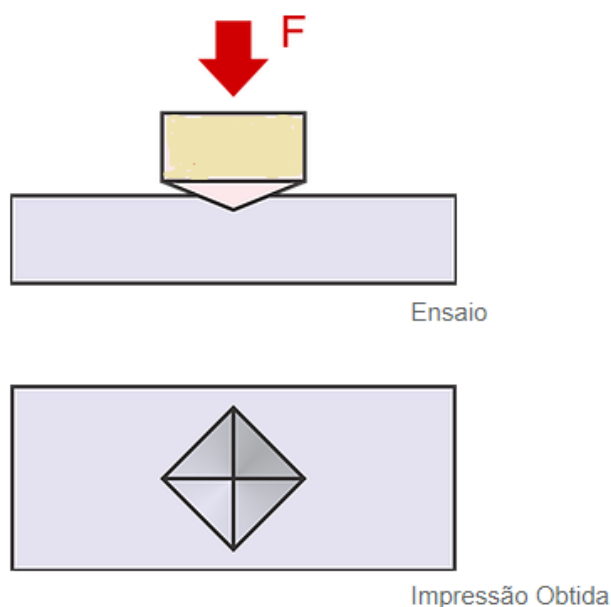


Figura 10. Ensaio de dureza

4. METODOLOGIA

4.1. Limpeza da Câmara de Deposição, Vácuo e Condicionamento

Antes de se iniciar as deposições foi realizada a limpeza da câmara de deposição para remover resíduos de deposições anteriores que possam contaminar os novos filmes. Dessa forma, as paredes da câmara foram lixadas e aspiradas garantindo a eliminação de possíveis contaminantes. Após a limpeza foi feita a instalação dos alvos de zircônio e háfnio nas fontes DCE RF, respectivamente. Feita a instalação dos alvos iniciou-se o vácuo na câmara para eliminação de qualquer impureza da atmosfera ambiente. O tempo de vácuo antes da primeira deposição foi de aproximadamente 48h, durante esse tempo a câmara foi submetida a um condicionamento, que consiste num aquecimento a 200° C por 1h e depois resfriamento até a temperatura ambiente. Esta etapa é importante para a eliminação de vapor de água e oxigênio nas paredes da câmara, sendo que este procedimento foi realizado três vezes durante as 48 horas de vácuo.

4.2. Preparação das Amostras

Para escolha dos substratos utilizados foi levado em consideração as caracterizações que seriam realizadas, substratos de silício para as técnicas de DRX, EDS e nanodureza e substratos de polietileno para o RBS.

Para garantir uma boa adesão entre filme e substrato foi feita uma limpeza nas superfícies dos substratos antes da deposição. Este procedimento consiste em imersão destes em água e acetona num banho ultrassônico utilizando uma lavadora digital modelo Soniclean 2PS –Sanders do Brasil. Para os substratos de silício a limpeza teve uma etapa adicional com imersão em ácido fluorídrico dissolvido. A Figura 11 apresenta uma sequência mais detalhada do procedimento de limpeza.

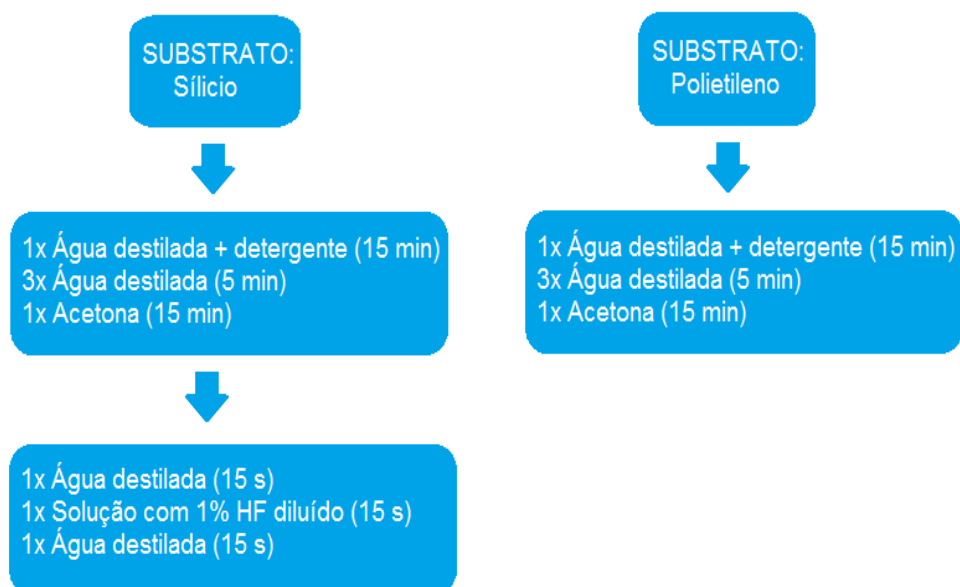


Figura 11. Procedimento de limpeza dos substratos de silício e polietileno.

4.3. Deposição dos filmes finos de Zr e ZrN

Para a deposição dos filmes de Zr e ZrN foi utilizado um equipamento da marca AJA, modelo Orion 5-HV, pertencente a Universidade Federal de Sergipe (UFS), conforme mostra a Figura 12. Os filmes de zircônio com adição de háfnio foram depositados por *magnetron sputtering*, com fluxo de argônio de 20 sscm, pressão de trabalho de 3mTorr e a potência aplicada no alvo de Zr de 150W. No alvo de háfnio utilizou-se a potência mínima suficiente que mantivesse o plasma estável e depositasse apenas pequenos teores do háfnio. Para os revestimentos de nitreto de zircônio foi utilizada a técnica *magnetron sputtering* reativo, com uma mistura de gases argônio e nitrogênio, numa razão de fluxo de 19/2 e pressão de trabalho de 3mTorr.

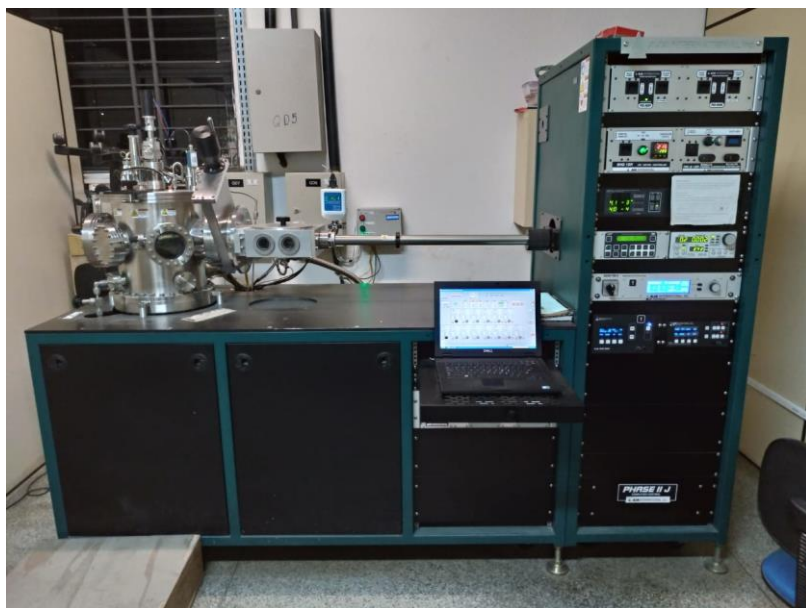


Figura 12. Equipamento utilizado para a deposição por magnetron sputtering, modelo AJA, modelo Orion 5-HV (UFS).

Os gases que serão utilizados neste trabalho têm pureza de 99,999% e o alvode zircônio têm pureza de 99.7%. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de deposição incluindo as potências para os alvos de háfnio e os tempos de deposição para os nitretos e ligas depositados em substratos de silício. Para os filmes depositados em polietileno também foram utilizados os parâmetros de deposição da Tabela 1, exceto o tempo de deposição, que foi de 6 minutos para o grupo dos nitretos e 3 minutos para o grupo das ligas.

Tabela 1. Parâmetros de deposição dos filmes depositados sem silício

Identificação		Potência no alvo de Zr (W)	Potência no alvo de Hf (W)	Razão Ar/N (sscm/ssc m)	Tempo de deposição (Substrato de silício) (min)	Tempo de deposição (Substrato de polietileno) (min)
Grupo 1 (Nitretos)	ZrN	150	-	19/2	60	6
	HfN	-	150	19/2	60	6
	ZrHfN_1	150	5	19/2	60	6
	ZrHfN_2	150	15	19/2	60	6
	ZrHfN_3	150	25	19/2	60	5
	ZrHfN_4	150	35	19/2	60	5
Grupo 2 (Ligas)	Zr	150	-	20/0	30	3
	Hf	-	150	20/0	30	3
	ZrHf_1	150	5	20/0	30	3
	ZrHf_2	150	15	20/0	30	3
	ZrHf_3	150	25	20/0	30	3
	ZrHf_4	150	35	20/0	30	3

4.4. Caracterização das amostras

Os filmes foram caracterizados por EDS, num equipamento Phillips XL30, do Laboratório de Microscopia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS).

As análises de RBS dos filmes foram realizadas em um 3 MV Tandetron do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando partículas alfas (He^{++}) aceleradas até 1,8MeV. Esta técnica foi realizada para obtenção de uma composição mais precisa para os filmes.

Foi empregada a técnica de difração de raios X de ângulo rasante (GIXRD) para análise da estrutura e identificação das fases presentes. 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° . Os resultados obtidos foram tratados utilizando o software CrystallographicaSearch-Match para identificação das fases presentes no filmes.

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. As análises de difração de raios X e nanodureza foram realizadas no Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Nitretos

A análise de EDS foi empregada a fim de verificar a presença de háfnio e qual a variação no teor deste com o aumento da potência de deposição. Na Figura 13 estão apresentados os espectros de EDS para os filmes de nitreto de zircônio com adição de háfnio e o espectro de EDS da amostra de nitreto de háfnio.

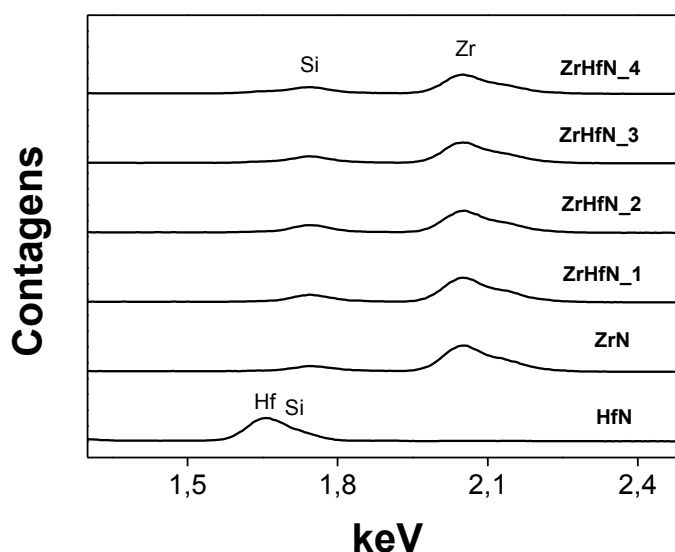


Figura 13. Espectros de EDS para as amostras do grupo 1 (nitretos).

A técnica de EDS não foi precisa o suficiente para identificar a presença de háfnio nos filmes, o que pode ser observado pela ausência de picos de háfnio nos filmes de ZrN, para estes, apenas é possível a visualização de um pico de mais alta intensidade para o Zr e um pico a esquerda referente ao silício uma vez que os filmes utilizados para esta técnica foram os depositados em silício.

Apenas na amostra de HfN é possível verificar a presença de um pico de háfnio em uma energia levemente inferior a qual aparece o pico do silício nas amostras de ZrN. A ausência de picos de Hf nos filmes é devido às baixas potências utilizadas para a deposição do háfnio mantendo uma baixa concentração deste nos filmes, sendo necessária uma técnica de maior precisão para determinar a composição real dos filmes.

A partir da análise de RBS foi possível determinar a concentração de háfnio nos filmes de forma mais precisa que o EDS. Os filmes analisados foram os depositados em polietileno, com tempos curtos de deposição para evitar a sobreposição dos picos de Zr e Hf, conforme observado no trabalho de JUNIOR (2017).

Essa sobreposição ocorre devido ao fato das energias onde são identificadas estes dois elementos serem próximas entre si. Uma vez que a largura dos picos no RBS está associada à espessura dos filmes, quanto maior o tempo de deposição, mais facilmente os picos ficarão sobrepostos, dificultando a quantificação dos elementos, uma vez que o RUMP utiliza da área sob a curva para o cálculo de concentração dos elementos.

Dessa forma esse efeito de sobreposição dos picos de Zr e Hf no RBS, foi evitado depositando filmes de baixa espessura para garantir uma quantificação mais precisa a partir do pico de háfnio nas análises de RBS. Na Figura 14 é apresentado o pico de háfnio da análise de RBS dos filmes de nitreto de zircônio.

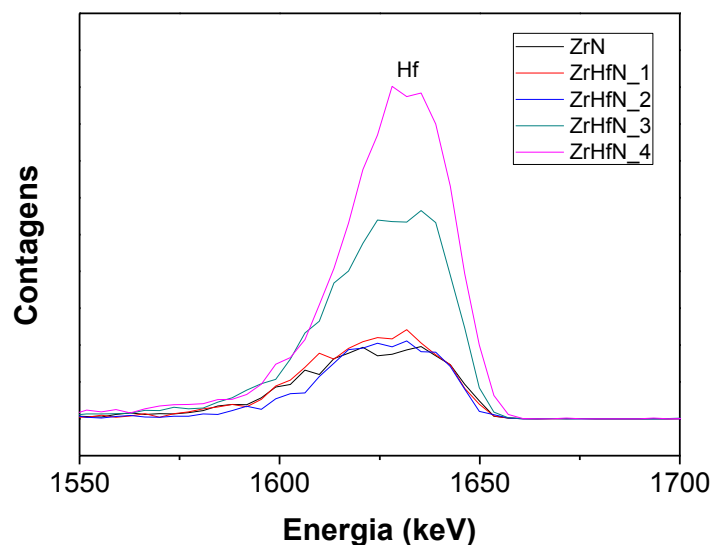


Figura 14. Pico de háfnio nos filmes de nitretos de zircônio obtidos pela análise de RBS.

Observa-se uma variação na altura dos picos de háfnio causada pelo aumento da potência de deposição. A amostra ZrHfN_4 foi a que apresentou o pico de maior intensidade, sendo esta amostra a que possui o maior teor de háfnio se comparada aos outros filmes de nitreto de zircônio depositados. A amostra de ZrN apresentou o pico de menor intensidade, pois nesta não foi utilizada potência de deposição para o háfnio, o

teor identificado e quantificado para esta amostra é oriundo do alvo de deposição de zircônio. Como todas as curvas de RBS foram semelhantes, variando apenas a altura do pico de háfnio, na Figura 15 são apresentados os espectros completos de RBS apenas para as amostras ZrN e ZrHfN_4.

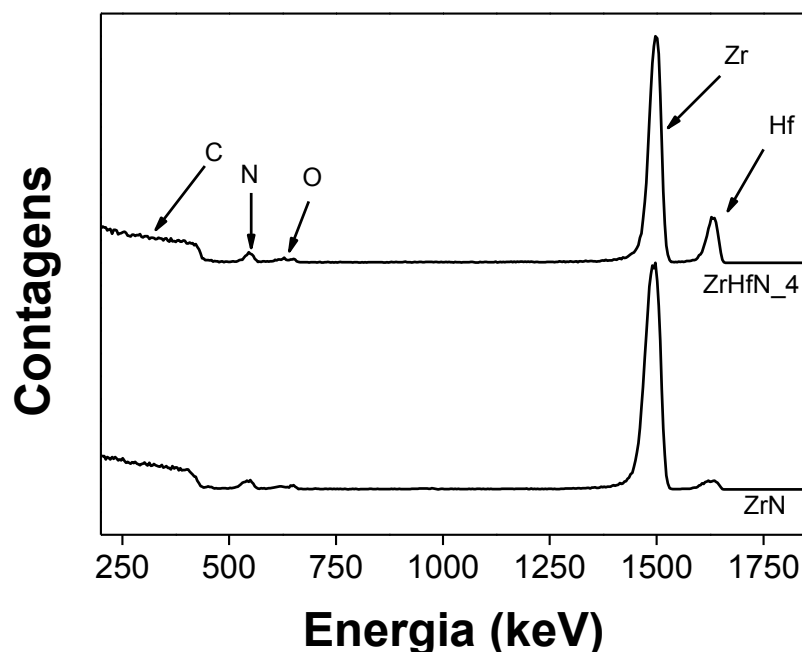


Figura 15. Espectros de RBS das amostras ZrN e ZrHfN₄.

Os picos de carbono e oxigênio apresentados na Figura 15 correspondem ao substrato de polietileno e a contaminação de O₂ presente na câmara de deposição, respectivamente. De acordo com SIGNORE *et al.* (2007) baixas concentrações de oxigênio em filmes de ZrN não formam óxidos durante a deposição, pois o oxigênio substitui os átomos de nitrogênio na rede do ZrN, não havendo formação de novos compostos nem alteração da estrutura do ZrN.

Nessa análise a intensidade dos picos está ligada a concentração, mas não é o único fator utilizado nesse cálculo, pois apesar do pico do nitrogênio ser baixo, a concentração deste elemento é alta uma vez que o nitreto depositado é estequiométrico (razão de 1:1 entre zircônio e nitrogênio), isso é comprovado na Tabela 2 que apresenta os teores dos elementos encontrados nos filmes. Neste caso a baixa altura do pico de nitrogênio se deve ao baixo raio atômico que este elemento apresenta, diminuindo a probabilidade de serem atingidos pelos feixes de íons utilizados na técnica de RBS.

Tabela 2. Concentrações dos elementos presentes nos nitretos depositados no substrato em polietileno.

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

Apesar da diferença de teor de háfnio medida pelo RBS os filmes de ZrN apresentaram uma variação de espessura menor que 10% com valores de aproximadamente 400 Å e a partir deste valor foi estimado que os filmes depositados por 1 hora em silício apresentaram uma espessura de 400 nm. Além disso, todos os filmes mantiveram a cor dourada que, segundo FREITAS et al. (2015), é característica do nitreto de zircônio estequiométrico. A permanência da coloração dourada com a variação do teor de háfnio pode ser observada nas Figuras 16.a e 16.b que apresentam as amostras ZrN e ZrHfN_4 depositadas em substrato de silício, respectivamente.

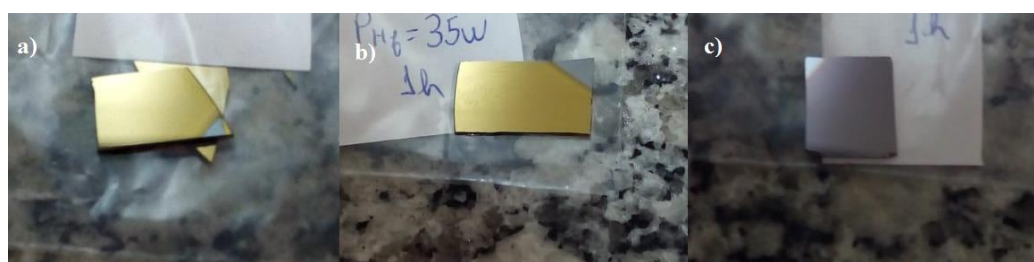


Figura 16. Filmes depositados. a) Amostra ZrN; b) Amostra ZrHfN_4; c) Amostra HfN

Apenas a amostra HfN apresentou uma coloração diferente das demais, amarronzada, como mostrado na Figura 16.c, semelhante ao apresentado no trabalho de ANDO et al. (1999) que depositaram HfN e TiN, variando a pressão no momento de deposição e obtiveram filmes marrons.

Os padrões de DRX dos filmes de ZrN, bem como do filme de nitreto de háfnio são apresentados na Figura 17.

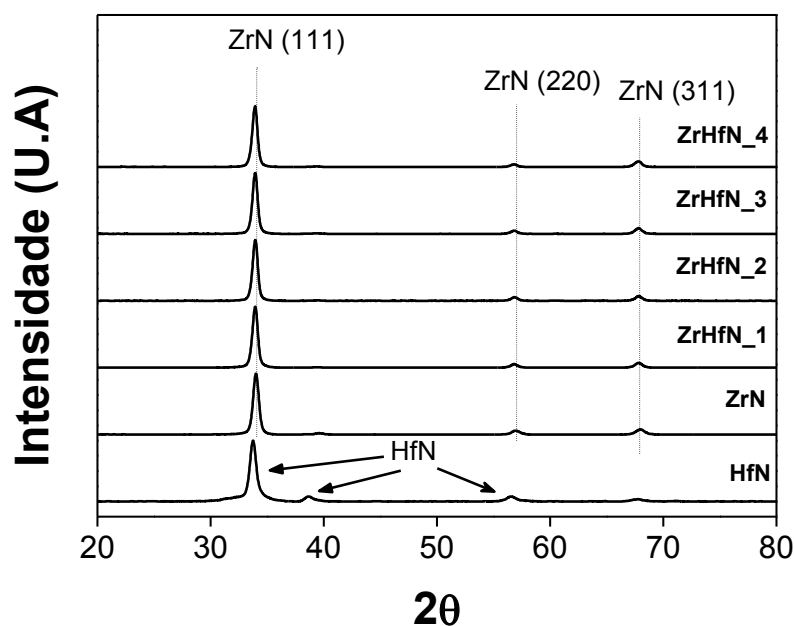


Figura 17. Difratoograma de raio X para os nitretos.

Os filmes de nitreto de zircônio depositados com diferentes potências para o háfnio seguiram o padrão apresentado pelo filme matriz de nitreto de zircônio, pode-se dizer que praticamente não houve alteração da estrutura cristalina com a adição de háfnio nos nitretos, pois não houve aparecimento de novas fases. Esse mesmo comportamento foi observado no trabalho de WU et al. (2014) que adicionaram baixos teores de nióbio no ZrN, e este se insere na rede do ZrN de forma substitucional sem alterar a orientação dos grãos do nitreto. De acordo com a ficha cristalográfica padrão ICDD PDF 35-0753 os filmes de ZrN depositados apresentam três picos de difração característicos do nitreto e os planos cristalográficos identificados são os (111), (220) e (311).

No difratograma do ZrN também pode ser observado que há uma forte orientação preferencial no plano (111), sendo esta uma característica de filmes de nitreto de metais de transição depositados por *magnetron sputtering*. Essa condição está associada aos defeitos gerados pelo bombardeamento atômico do *sputtering* e pelo processo de crescimento do filme em condições cinéticas desfavoráveis. Estes defeitos como poros ou micro-trincas causam uma distorção no reticulado favorecendo a orientação (111), pois, este é o plano que termodinamicamente melhor acolhe os defeitos estruturais (ABADIAS, 2008; FREITAS, 2016; NANERJEE et al., 2002).

Os picos do nitreto de háfnio também são apresentados na Figura 17. A ficha cristalográfica utilizada para comparação foi a ICDD PDF 65-0963e se observa que os picos de difração são semelhantes ao do nitreto de zircônio, mas deslocados levemente para a esquerda. Assim como o ZrN o pico de maior intensidade para o HfN é o (111), todos os picos apresentados possuem a mesma orientação que os do ZrN, com a adição de um pico em 38,65° com orientação (200). Os resultados estão de acordo com os apresentados por ESCOBAR et al. (2013) e por ANDO et al. (1999).

Os picos de difração apresentados neste trabalho estão de acordo com os apresentados na literatura. FREITAS et al. (2017) que depositou ZrN com adição de silício em pequenos teores e observou em sua análise de DRX a presença dos mesmos picos de difração apresentados, demonstrando que só há formação de novos compostos ao atingir o valor limite de substituições que a rede do ZrN suporta. Os resultados de WU et al.(2014), DUBEY et al.(2013)e JUNIOR (2017) também confirmam que o ZrN consegue incorporar pequenos teores de metais de transição sem modificar sua estrutura cristalina inserindo estes átomos de forma substitucional em sua rede.

Nos trabalhos mencionados anteriormente se observa que com o aumento do teor do novo elemento que é inserido na rede, os picos de DRX apresentam pequenos deslocamentos em sua maioria para a direita, causados pela diferença de raio atômico entre os elementos. Nos trabalhos onde se adicionou Mo, Nb, Si ao ZrN, JUNIOR (2017), WU et al. (2014), FREITAS et al. (2017), respectivamente, observa-se um deslocamento para ângulos maiores, uma vez que o raio iônico destes elementos é menor que o do zircônio.

Este comportamento obedece a lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) que para menores distâncias interplanares se tem maiores ângulos de difração. Contudo apesar do raio iônico do háfnio ser ligeiramente menor que o do zircônio ($r_{\text{iônico do Hf}} = 0,71 \text{ \AA}$ e $r_{\text{iônico do Zr}} = 0,72 \text{ \AA}$) os resultados neste trabalho mostraram um leve deslocamento dos picos de ZrN para a esquerda a medida que o teor de háfnio aumentava nos filmes.

A Figura 18 apresenta uma ampliação do pico (111) do padrão de DRX dos nitretos, nela é possível observar que com o aumento da potência de deposição do háfnio,ou seja, com o aumento do teor de háfnio, os picos do nitreto de zircônio tendem a ser deslocados para a esquerda na direção do pico do nitreto de háfnio, pois com o aumento da potência na deposição, a concentração de háfnio nos filmes também

aumenta, provocando pequenas distorções na rede e consequentemente tensões residuais nos filmes que modificam os parâmetros de rede e distâncias interplanares. Isso é mais evidenciado para a amostra ZrHfN_4 que apresenta maior concentração de háfnio.

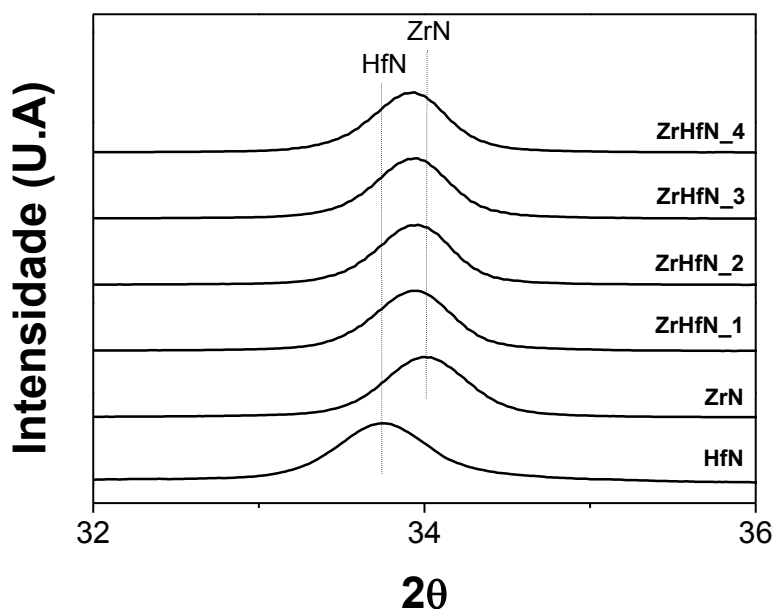


Figura 18. Picos ampliados da análise de DRX dos nitretos.

TILLMANN et al. (2018) adicionaram diferentes teores de háfnio em filmes do tipo CrAlNe em seus resultados de DRX também foi observado o deslocamento do pico de maior intensidade (111) para a esquerda, sendo este deslocamento mais expressivo para a amostra que continha o maior teor de háfnio. Este resultado foi atribuído as grandes dimensões do átomo de háfnio que aumentam os parâmetros de rede e então os ângulos de difração mudam para valores menores.

A lei de Bragg foi utilizada para o cálculo do parâmetro de rede (d) e foi observado que este valor para o ZrN foi de 2,63 Å e para as amostras ZrHfN_3 e ZrHfN_4 foram de 2,64 Å. FREITAS et al. (2015) observaram deslocamentos para a esquerda no momento em que se alcançou o limite de solubilidade do silício em filmes de ZrN e essa redução do ângulo de difração foi atribuída a segregação do nitreto de silício nos contornos de grão do ZrN que provocou um aumento da tensão residual compressiva nos grãos, favorecendo o deslocamento dos picos de difração para a esquerda ou ainda o aumento do valor do parâmetro de rede (d).

Todos os filmes foram caracterizados mecanicamente através do ensaio de nanodureza. Devido à baixa penetração que este ensaio permite é possível se obter valores de módulo de elasticidade e dureza sem influência do substrato. A Figura 19 apresenta um gráfico de dureza para os filmes do grupo 1 (nitretos).

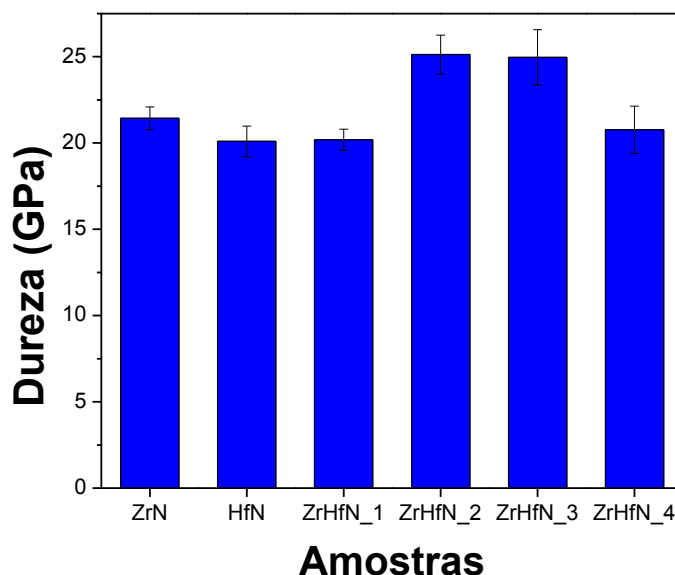


Figura 19. Gráfico de dureza para as amostras do grupo 1 (nitretos).

É possível observar no gráfico acima que há uma tendência no aumento de dureza com o aumento no teor de háfnio. A amostra ZrHfN_1 que possui um teor de 0,56 at% de háfnio apresentou uma dureza de 20,2 GPa, enquanto as amostras ZrHfN_2 (0,80 at% de Hf) e ZrHfN_3 (1,87 at% de Hf) foram as que apresentaram maiores valores, 25,1 GPa e 25 GPa, respectivamente.

Com o contínuo aumento da concentração de háfnio nos filmes os valores de dureza tendem a diminuir como ocorreu para a amostra ZrHfN_4 com teor de háfnio de 2,70 at% e dureza de 20,7 GPa, se aproximando do valor medido para as amostras ZrN e HfN, cujas durezas foram de 21,4 GPa e 20,1 GPa. Essa tendência no aumento e depois redução dos valores de dureza ao se atingir determinada concentração pode ter ocorrido porque o háfnio, em pequenas concentrações, pode estar reforçando a estrutura do ZrN, aumentando a dureza ao se inserir na rede pelo aumento de tensões residuais.

À medida que o teor aumenta, grãos de háfnio ou nitreto de háfnio podem estar se formando e os valores de dureza diminuem. O mesmo efeito foi verificado no

trabalho de WU et al. (2014) onde a dureza dos filmes aumenta ao adicionar até 2,8 at% de nióbio e diminui com um contínuo aumento do teor. Contudo os valores de dureza medidos estão de acordo com o apresentado na literatura que variam entre 15-25 GPa, dependendo dos parâmetros de deposição (FREITAS et al., 2015; WU et al., 2014). Dessa forma é seguro afirmar que o teor de háfnio contaminante presente no alvo de zircônio, não afeta de forma negativa a propriedade de dureza dos filmes finos de nitreto de zircônio, pois foi observado que com a adição intencional de até 2,7% de háfnio não houve perda significados valores de dureza medidos quando comparados com os da literatura.

Além dos valores de dureza o ensaio também permitiu a obtenção de valores de módulo de elasticidade em GPa para os nitretos. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de módulo de elasticidade para os nitretos

Amostras	Módulo de Elasticidade (GPa)
ZrN	163,86
ZrHfN_1	164,24
ZrHfN_2	173,76
ZrHfN_3	165,07
ZrHfN_4	160,07
HfN	148,48

Utilizando os resultados de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) é possível avaliar a resistência do material quanto ao desgaste através da relação H^3/E^2 . Um material que apresenta um baixo módulo de elasticidade pode deformar elasticamente e distribuir uma carga em contato com sua superfície ao longo de uma área maior, reduzindo a pressão de contato sofrida por este material. Este princípio permite que o fator H^3/E^2 possa ser utilizado para avaliar a resistência à deformação plástica em um evento de contato, ou em outras palavras a resistência ao desgaste de filmes finos (TSUI et al., 1995; LEYLAND et al., 2000).

Na Figura 20 é mostrado um gráfico com os valores da razão H^3/E^2 obtidos nas amostras de ZrN, HfN e ZrHfN.

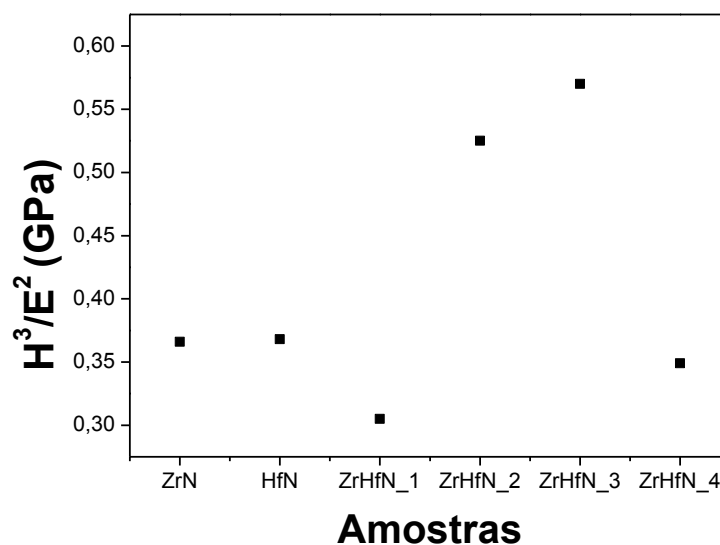


Figura 20. Gráfico H^3/E^2 do grupo 1 (nitretos).

Os maiores valores de H^3/E^2 obtidos foram das amostras ZrHfN_2 e ZrHfN_3 com 0,52 e 0,57 GPa, respectivamente. A amostra ZrN apresentou um valor de 0,36, o que indica que o aumento do teor de háfnio nos filmes promoveu uma melhora na resistência ao desgaste dos filmes, porém a amostra ZrHfN_4, que possui o maior teor de háfnio dentre os filmes do tipo ZrHfN, apresentou um valor de 0,34 GPa o que indica que o nível de tensões gerado pelo aumento do teor de háfnio já não está favorecendo as propriedades mecânicas do ZrN. DUBEY et al. depositaram filmes ZrWN e variando o fluxo de nitrogênio entre as deposições e obtiveram valores H^3/E^2 que variaram de 0,42 a 0,87 GPa, confirmando a alta resistência ao desgaste de filmes de nitretos de metais de transição. No trabalho de MUSIL et al. (2013) foram depositados filmes de ZrN variando a tensão *bias* aplicada ao substrato. Apesar de o fator H^3/E^2 não ter sido discutido em seus resultados, foi possível calculá-lo com os resultados de dureza e módulo de elasticidade disponíveis. Os valores variaram entre 0,14 e 0,32 GPa.

A literatura apresenta uma ampla faixa de valores para o fator H^3/E^2 na qual se encaixam os valores encontrados neste trabalho. Isso permite deduzir que o teor de háfnio presente nos filmes de nitreto de zircônio também não afeta de forma negativa a resistência ao desgaste do material. Contudo se percebe que com a adição de até 1,87 at% de háfnio há um ganho sutil nas propriedades mecânicas aqui estudadas. Este ganho está associado às tensões residuais impostas à rede do ZrN pelo háfnio ao substituir o

átomo de zircônio na rede do nitreto. Como a perda de dureza e de resistência ao desgaste só foram observadas para teores acima de 2%, é seguro afirmar que o háfnio presente no alvo de zircônio não afeta as propriedades mecânicas dos filmes de ZrN, pois os valores medidos estão de acordo com a literatura.

5.2. Ligas

Na análise de EDS do grupo 2 (ligas de zircônio e háfnio) apresentada na Figura 21 observou-se que a técnica também não foi suficientemente precisa para quantificar o háfnio na maioria das amostras sendo apenas possível o cálculo para a amostra ZrHf_4 na qual foi utilizada maior potência de deposições dentre as ligas de Zr e Hf. O teor de háfnio apresentado por esta amostra foi de 17,91 at%. Para todas as outras apesar de o háfnio ter sido identificado, foi atribuído um valor de 0 at% para este elemento pela técnica de EDS.

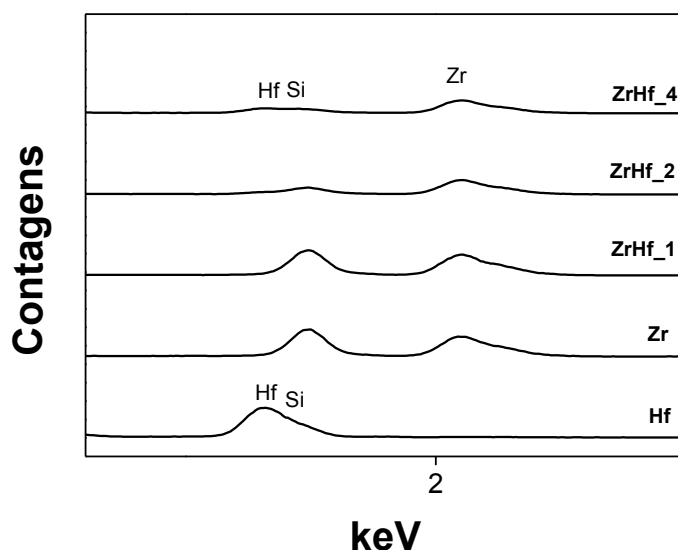


Figura 21. Espectros de EDS para as amostras do grupo 2 (Ligas).

Assim como para os nitretos, se observa a presença de dois picos de maior intensidade, um para o zircônio e outro para o substrato de silício. A altura do pico referente ao silício varia entre as amostras devido a diferença de espessura entre os filmes. A amostra com maior espessura (ZrHf_4) é a que apresenta o pico de menor intensidade para o substrato.

A espessura dos filmes foi obtida a partir da técnica de RBS. Os filmes de 3 minutos depositados em polietileno apresentaram uma espessura média de 200 Å. A partir desse valor foi calculado por regra de 3 que os filmes de 30 minutos depositados em silício apresentaram espessura de 200 nm. Assim como para os nitretos a análise de RBS permitiu avaliar a variação do teor de háfnio presente nos filmes. A Figura 22 apresenta o espectro de RBS de todas as amostras do grupo 2 para o háfnio. A variação na altura do pico de Hf entre as ligas Zr-Hf é muito mais intensa que para os nitretos, pois, os teores de háfnio encontrados nessas amostras são maiores que para os nitretos.

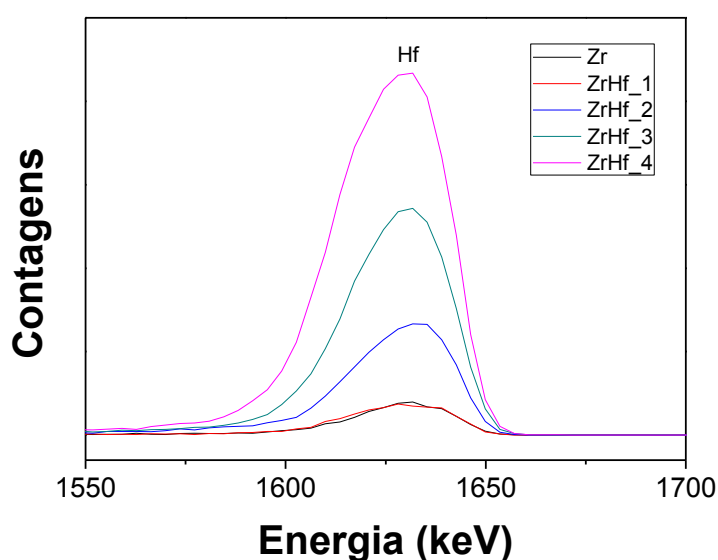


Figura 22. Pico de háfnio nas curvas de RBS das ligas

Os picos da análise de RBS apresentados pelas ligas seguiram um mesmo padrão variando apenas a intensidade do pico de háfnio, sendo este mais intenso para a amostra ZrHf_4 que contém o maior teor de háfnio dentre todas as amostras depositadas, dessa forma a Figura 23 apresenta apenas os espectros de RBS completos das amostras Zr e ZrHf_4.

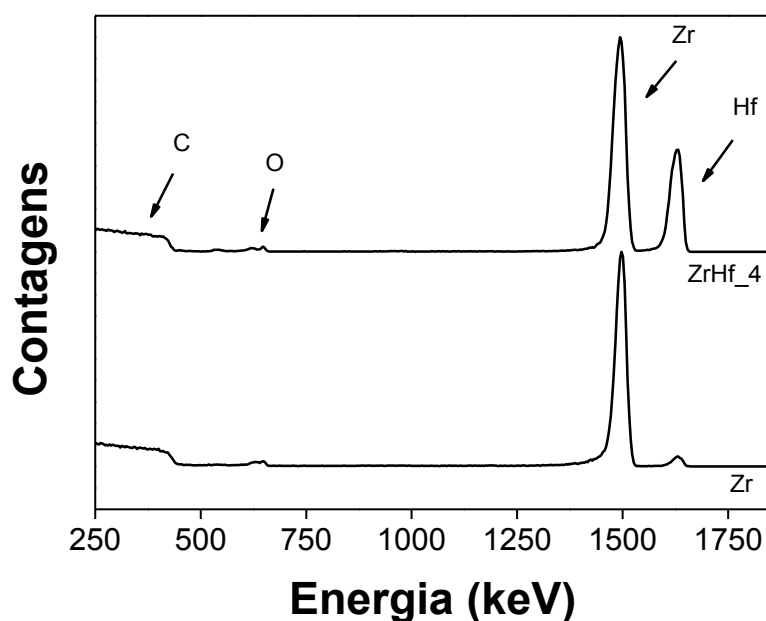


Figura 23. Espectros de RBS para as amostras Zr e ZrHf_4.

Os filmes metálicos de zircônio com adição de háfnio apresentaram teores de zircônio, háfnio e oxigênio, diferenciando-se dos nitretos apenas pela ausência de nitrogênio, pois, na deposição de filmes metálicos não se utiliza gases reativos, somente argônio. O oxigênio presente em baixas concentrações é um contaminante presente na câmara de deposição. As concentrações de zircônio e háfnio nos filmes são apresentadas na Tabela 4. Foram consideradas apenas a razão de Zr e Hf para o cálculo de concentração, desconsiderando o valor da concentração de oxigênio contaminante.

Tabela 4. Teores de Zircônio e háfnio para as ligas depositadas.

Amostra	Zr (at.%)	Hf (at.%)
Zr	98,79	1,21
ZrHf_1	98,76	1,24
ZrHf_2	95,65	4,35
ZrHf_3	92,06	7,94
ZrHf_4	88,51	11,49

Para as ligas foi possível obter teores maiores de háfnio uma vez que o *sputtering yield* de materiais metálicos é maior que para os nitretos, ou seja, é necessária uma menor energia para arrancar átomos metálicos da superfície do alvo do que para arrancar uma molécula de nitreto.

Os padrões de DRX para as amostras do grupo 2 estão apresentados na Figura 24. É possível observar que os filmes são amorfos com algumas regiões cristalinas. Segundo BITTERMANN et al. (2002) que estudou o diagrama de fases Zr-Hf tanto as fases cristalinas quanto a fase amorfa são termodinamicamente estáveis. No caso de filmes finos serão os parâmetros de deposição como a pressão de trabalho, potência, fluxo de gases e temperatura que definirão que tipo de estrutura o filme terá.

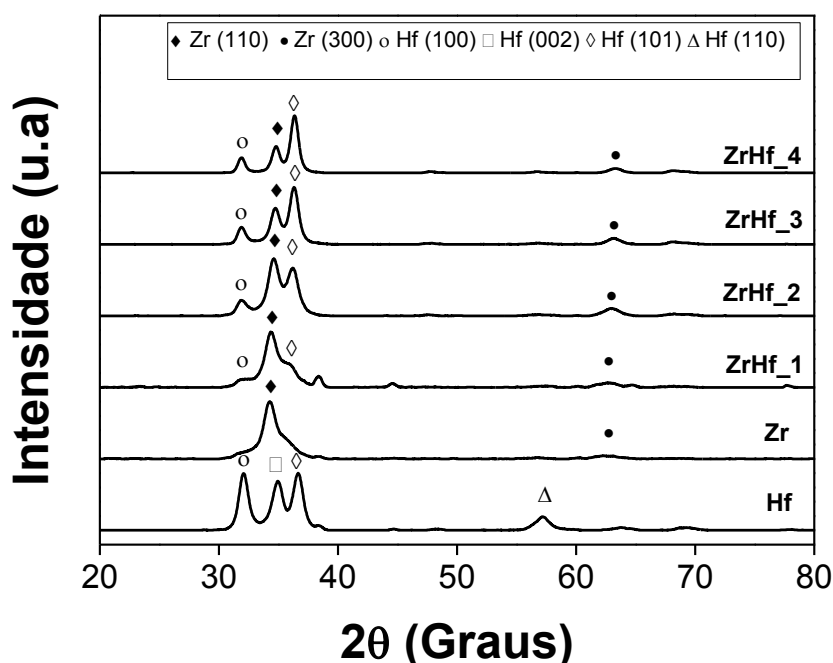


Figura 24. Difratomogramas de raios X das amostras do grupo 2 (ligas).

A amostra Zr apresentou um único pico largo, o que caracteriza como um filme em sua maioria amorfo com algumas regiões cristalinas de estrutura hexagonal. De acordo com a ficha cristalográfica PDF 26-1399 o pico de difração tem orientação (110). O filme de háfnio também se apresenta como amorfo com algumas regiões cristalinas e possui quatropicos de difração com as orientações (110), (002), (101) e (110) segundo a ficha cristalográfica PDF 38-1478 a ficha.

Apesar de materiais metálicos apresentarem uma tendência a se cristalizar, os filmes finos de zircônio são mostrados na literatura como possuindo uma tendência em ficarem amorfos (NAYEBOSSADRI et al.,2015; NJOROGÉ et al.,2014; ZEMAN et al., 2017). NJOROGÉ et al. (2014) avaliaram a cinética de reação na interface entre filme

um filme de zircônio e um substrato de carbetto de silício, submetendo os filmes a recozimentos de 600 a 850° C, ou seja em seu trabalho NJOROGE alcançou as altas temperaturas que favorecem a formação de fase hexagonal mostrada no diagrama do trabalho de BITTERMANN (2002), porém suas análises de DRX mostraram que os filmes eram amorfos com algumas regiões cristalina formada na interface. ETIEMBLE et al. (2016) em seu trabalho adicionou cobre e prata a filmes finos de zircônio e sua análise de DRX mostrou que os filmes eram amorfos apresentando apenas um único pico largo, regiões foram apenas identificadas ao realizar o processo de oxidação dos filmes.

Ao se inserir háfnio intencionalmente no zircônio, o pico (110) tende a perder intensidade em detrimento do crescimento das fases de háfnio. Esse crescimento das fases do háfnio é mais intenso para a orientação (101) sendo que este pico se torna o de maior intensidade para as amostras ZrHf_3 e ZrHf_4 que são as que apresentam os maiores teores de háfnio entre as ligas de zircônio. O pico (100) do háfnio também cresce em intensidade, mas o padrão de DRX indica que após ao teor de 7,94 at% de háfnio apresentado pela amostra ZrHf_3 o crescimento nesta orientação é estabilizado. Enquanto isso uma fase do zircônio (300) tem seu crescimento favorecido com o aumento do teor de háfnio, porém a redução do pico de maior intensidade do zircônio indica que ao inserir háfnio no zircônio, a estrutura tende a se amorfizar causando mudança nas orientações principais.

A literatura mostra que a adição de outros metais em filmes de zircônio resulta em filmes amorfos. NAYEBOSSADRI et al. (2015) depositaram filmes do tipo Zr-Ni, Zr-Cu, Zr-Cu-Y e seus resultados de DRX apresentaram um pico de difração mais largo que o apresentado neste trabalho.

ZEMAN et al. (2017) depositou filmes de Zr variando o teor de cobre adicionado de 0 a 100%. Sua análise de DRX para o filme de zircônio puro mostrou a presença de dois picos próximos ao pico principal do Zr, semelhante ao padrão do háfnio deste trabalho, além de vários outros picos com orientações diferentes. A ausência destes dois picos próximos ao principal pode estar sendo causada pelo teor de háfnio contaminante presente no alvo de zircônio. Pela análise de RBS o teor de háfnio presente no filme de Zr depositado é de 1 at% e este teor foi suficiente para causar uma

maior amorfização, ou seja, um alargamento da base do pico de difração, impedindo o crescimento das fases observada no trabalho do ZEMAN et al. (2017).

A Figura 25 apresenta um gráfico com os resultados de dureza para as amostras do grupo 2. As ligas apresentaram um comportamento semelhante aos nitretos, mas com valores de dureza bem inferiores se comparados aos nitretos, que são materiais cerâmicos e tem alta dureza inerente.

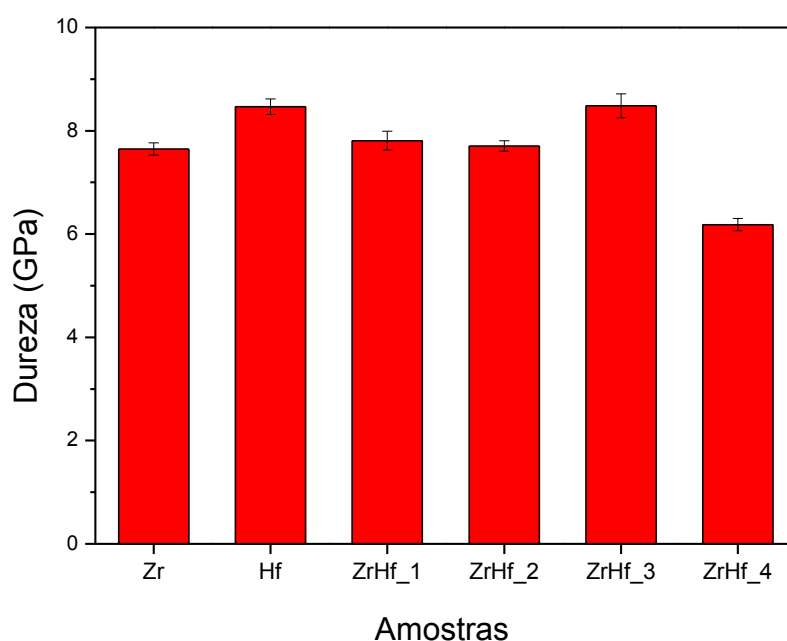


Figura 25. Gráfico de dureza para as amostras do grupo 2 (ligas).

As ligas também apresentaram um aumento da dureza com o aumento do teor de háfnio, mas com uma redução desse valor para a amostra com maior teor de háfnio. A amostra ZrHf_3 foi a que apresentou a maior dureza dentre as ligas (8,48 GPa), valor semelhante aos apresentados no trabalho de ZEMAN et al. (2017) adicionando cobre ao zircônio. Levando em consideração as barras de erro a variação de dureza foi muito baixa com a adição de háfnio, mas ao atingir a concentração de 11,49% de háfnio na amostra ZrHf_4 o valor de dureza cai para 6,2 GPa. Confirmando o resultado de DRX de que o háfnio está tornando o zircônio mais amorfo e consequentemente reduzindo sua propriedade de dureza.

Os valores de módulo de elasticidade para as ligas também foram obtidos a partir do ensaio de nanodureza e são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de módulo de elasticidade das ligas

Amostras	Módulo de Elasticidade (GPa)
Zr	145,89
ZrHf_1	144,96
ZrHf_2	147,21
ZrHf_3	154,53
ZrHf_4	151,92
Hf	156,04

O fator H^3/E^2 também foi calculado para as ligas e seu gráfico é apresentado na Figura 26.

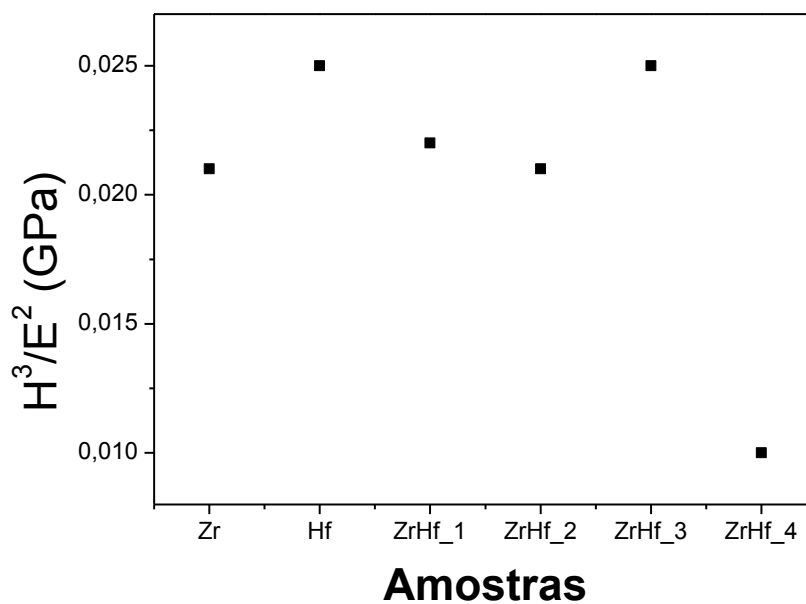


Figura 26. Gráfico de módulo de elasticidade do grupo 2 (ligas).

Aqui novamente se observa que praticamente não há variação da propriedade medida até que se atinja o teor encontrado na amostra ZrHf_3 que há um ganho aparente de resistência ao desgaste, seu fator H^3/E^2 é de 0,025 GPa. Esta amostra juntamente com a ZrHf_4 são as que apresentam o pico mais intenso do zircônio (300) provavelmente está orientação preferencial promove um ganho de dureza e de

resistência ao desgaste, porém para a amostra ZrHf_4, que possui maior teor de háfnio, esta apresenta um valor de 0,01 GPa. Essa diminuição na resistência ao desgaste foi consequência da redução de dureza causada pela diminuição dos grãos (110) do zircônio e aumento da amorfização do filme causado pelo háfnio. O valor de H^3/E^2 apresentado pela amostra ZrHf_4 é o mesmo que o mostrado no trabalho do ZEMAN et al. (2017) para as amostras com maiores teores de cobre.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram avaliar a influência de baixos teores contaminantes háfnio presente em alvos de deposição de filmes de zircônio e nitreto de zircônio através da adição intencional de diferentes teores de Hf nestes filmes.

Os filmes finos de ZrHfN depositados apresentaram teores de háfnio de 0,56 at.%, 0,80 at.%, 1,87 at.%, 2,70 at.% com estruturas cristalinas do tipo CFC. Não houveram formação de novas fases, porém os picos de difração foram levemente deslocados para a esquerda devido as mudanças nos parâmetros de rede, causadas pela substituição do zircônio pelo háfnio na rede do ZrN.

Com a técnica de nanodureza foram obtidos os valores de dureza e módulo de elasticidade e a partir deles foi calculado o fator H^3/E^2 para avaliar a resistência ao desgaste dos filmes. Foi observado que houve um pequeno ganho de propriedade para as amostras com até 1,87 at% de háfnio, porém para maiores teores houve uma redução nos valores medidos. Contudo, a faixa de valores observada para estas propriedades se encaixam com os resultados apresentados na literatura, dessa forma conclui-se que para os nitretos, o teor contaminante de háfnio presente nos alvos de deposição não influencia de forma significativa na estrutura e propriedades mecânicas dos filmes de nitreto de zircônio.

As ligas ZrHf apresentaram teores de háfnio de 1,24 at.%, 4,35 at.%, 7,94 at.% e 11,49 at.%, com estrutura predominantemente amorfa mas com algumas regiões cristalinas de estrutura hexagonal. Foi observado que o aumento do teor de háfnio provoca uma mudança nos picos difração de raios-X devido à formação de novas fases e redução da orientação preferencial do zircônio.

Comparado aos nitretos a adição intencional de háfnio nas ligas provocou mudanças mais efetivas na microestrutura dos filmes e, baseado em dados da literatura, foi possível observar que o teor contaminante de Hf no alvo de zircônio contribuiu para impedir a formação de algumas fases do zircônio nas ligas.

Os valores de dureza também sofreram influência da variação do teor de háfnio devido a mudanças de orientações preferenciais que ocorreram nos filmes. A amostra ZrHf_4, que possuía maior teor de háfnio dentre as ligas, foi a que mostrou o pior comportamento mecânico de dureza e resistência ao desgaste, pois foi o filme que possuía estrutura predominantemente amorfa.

7. REFERÊNCIAS

ABADIAS, G., .Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings.,**Surface and Coatings Technology**. v. 202. pp. 2223-2235, 2008.

ADAM, M. C. **Nitreto de silício depositado por sputtering reativo para a aplicação em memória não volátil**. 2013. 107f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do RioGrande do Sul, Porto Alegre.

ADNANO-TEK. **UHV MAGNETRON SPUTTERING SYSTEM (MDS)**. Disponível em: <<http://www.adnano-tek.com/magnetron-sputtering-deposition-msd.html>>. Acesso em 25 de junho de 2017.

AGUZZOLI, C. **Transporte atômico e reações químicas em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma**. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.

ANDO, Y.; SAKAMOTO, I.; SUZUKI, I.; MARUNO, S. Resistivity and structural defects of reactively sputtered TiN and HfN films. **Thin Solid Films**, v. 343-344, p. 246-249, 1999.

BEHRISCH, R.; ECKSTEIN, W. **Sputtering by Particle Bombardment**. Springer-Verlag, V. 110, Berlin Heidelberg, 2007.

BENOUARETH, K.; TRISTANT, P.; JAOUL, C.; NINIVEN, C. L.; NOUVEAU, C.; TIXIER, C. D.; BOUABELLOU, A. Study of the interaction between a zirconium thin film and an EN C100 steel substrate: Temperature effect. **Vacuum**, v. 125, p. 234-239, 2016.

BITTERMANN, H.; ROGL, P. Critical Assessment and Thermodynamic Calculation of the Ternary System C-Hf-Zr (Carbon-Zirconium-Hafnium). **Journal of Phase Equilibria**, v. 23, n. 3, 2002.

BRAECKMAN, B.R.; DEPLA, D. On the amorphous nature of sputtered thin film alloys. **Acta Materialia**, v. 109, p. 323-329, 2016.

CHU, W. K.; MAYER J. W.; NICOLET, M. A. **Backscattering Spectrometry**. New York, 1978.

DAI, Y.; YANG, L.; NIE, J.; FAN, K.; PENG, S.; LONG, X.; ZHOU, X.; BING, W.; ZU, X.; GAO, F. Mechanical and electronic properties of $A_{1-x}B_xH_y$ (A and B = Ti, Zr, Hf) hydride alloys: A first-principles study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 581, p. 404-412, 2013.

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.

ESCOBAR, C.; VILLARREAL, M.; CAICEDO, J.C.; APERADOR, W.; PRIETO P. Novel performance in physical and corrosion resistance HfN/VN coating system. **Surface & Coatings Technology**, v. 221, p. 182–190, 2013.

ETIEMBLE, A.; LOUGHIAN, C. D.; APREUTESEI, M.; LANGLOIS, C.; CARDINAL, S.; PELLETIER, J.M.; PIERSON, J. F.; STEYER, P. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 707, p. 155-161, 2017.

FREITAS, F. G. R.; HÜBLER, R.; SOARES, G.; CONCEIÇÃO, A. G. S.; VITÓRIA, E. R.; CARVALHO, R. G.; TENTARDINI, E. K. Structural and Mechanical Properties of Zr-Si-N Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. **Materials Research**, v. 18(Suppl 2), p. 30-34 2015.

HAN, K.; LIN, G.; DONG, C.; TAI, K.; JIANG, X. Experimental study on atomic-scale strengthening mechanism of the IVB transition-metal nitrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 572-579, 2017.

JUNIOR, A. S. F. **Deposição e caracterização de filmes finos de ZrMoN por magnetron sputtering reativo**. 2017. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

KODIGALA, S. R., **Thin Film Solar Cells from Earth Abundant Materials**, Elsevier Inc., 2014.

LENG, Y. **Materials Characterization. Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**, John Wiley & Sons, 2008.

LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior. **Wear**, v. 246, n. 1-2, p. 1-11, 2000.

LIU, Y.; WANG, G.; WANG, J.; KANG, Z. Mobilities and diffusivities for bcc Nb–W, Nb–Ta, Zr–Mo and Zr–Hf alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 381–389, 2013.

MARTIN, P.M., **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. 3 ed. United Kingdom, Elsevier Inc., 2010.

MATTOX, D. M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. Elsevier Inc., 2010.

MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. New Mexico: Noyes Publications, 1998.

MOURA, J. A. S. **Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito peltier**. 2010. 147f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MUSIL, J.; ZENKIN, S.; KOS, Š.; ČERSTVÝ, R.; HAVIAR, S. Flexible hydrophobic ZrN nitride films. **Vacuum**, v. 131, p. 34-38, 2016.

NANERJEE, R., CHANDRA, R., AYYUB, P., .Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films., **Thin Solid Films**. v. 405. pp. 64-72, 2002.

NAYEBOSSADRI S.; SMITH D.; SPEIGHT J.; BOOK D. Amorphous Zr-based thin films fabricated by magnetron sputtering for potential application in hydrogen purification. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 645, p. S56–S60, 2015.

NJOROGE, E.G.; THERON, C.C.; MALHERBE, J.B.; NDWANDWE, O.M. 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, 2014.

OHRING, M. **Materials Science of Thin Films – Deposition & Structure**. 2. Ed. Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, 2002.

PIERSON, H. O. **Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps**. 5. ed. Noyes Publications, New Jersey, 1996.

ROGSTRÖM, L.; AHLGREN, M.; ALMER, J.; HULTMAN, L.; ODÉN, M. Phase transformations in nanocomposite ZrAlN thin films during annealing. **Journal of Materials Research**, v. 27, i. 13, p. 1716-1724, 2012.

ROMAN, D., **Deposição de Filmes Finos de Nitreto de Zircônio para Aplicação em Biomateriais**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil, 2010.

ROMAN, D.; BERNARDI, J.; AMORIM, C. L.G. D.; SOUZA, F. S. D; SPINELLI, A.; GIACOMELLI, C.; FIGUEROA, C. A.; BAUMVOL, I. J.R.; BASSO, R. L.O. Effect of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, i. 1–2, p 147-153, 2011.

SESHAN, K. **Handbook of thin film deposition processes and techniques**; William Andrew Publishing, Norwich, EUA, 2002.

SIBILIA, J. P., **A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis**, John Wiley & Sons, 1996.

SIGNORE, M.A., RIZZO, A., MIRENGHI, 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. 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, 2013.

TENTARDINI, E., **Construção de um equipamento de deposição tipo magnetron sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2000.

TENTARDINI, E.K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti,Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**. Tese de D.Sc., UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.

TILLMANN, W.; DIAS, N. F. L.; STANGIER, D. Effect of Hf on the microstructure, mechanical properties, and oxidation behavior of sputtered CrAlN films. *Vacuum*, v. 154, p. 208–213, 2018.

TSUI, T. Y.; PHARR, G. M.; OLIVER, W. C. Nanoindentation and nanoscratching of hard carbonocoatings for magnetic disks. **Mater. Res. Soc.** 1995.

WANG, B.; TOMAR, V.; HAQUE, A. In-situ TEM mechanical testing of nanocrystalline zirconium thin films. **Materials Letters**, v. 152, p. 105-108, 2015.

WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials**. Springer, 2004.

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.; ZÍTEK, M.; ZUZJAKOVÁ, S.; CERSTVÝ, R. Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 1298-1306, 2017.

ZHAO, W.; DONG, Z.; HONG, S. X.; YONG, L.; PING Z. First-principles study of structural, elastic, and thermodynamic properties of ZrHf alloy. **Chin. Phys. B**, v. 24, n. 4, p. 043102.1-6, 2015.