



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 DA ADIÇÃO DE ZIRCÔNIO NA DUREZA E
RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DE
REVESTIMENTOS DE Ta_{1-x}Zr_xN DEPOSITADOS POR
MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

Jonh Yago Erikson Santos

São Cristovão/SE

2022

JONH YAGO ERIKSON SANTOS

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ZIRCÔNIO NA DUREZA E
RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DE
REVESTIMENTOS DE $Ta_{1-x}Zr_xN$ DEPOSITADOS POR
MAGNETRON SPUTTERING REATIVO**

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

São Cristóvão/SE - Brasil

Fevereiro de 2022

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

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ZIRCÔNIO NA DUREZA E
RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DE
REVESTIMENTOS DE $Ta_{1-x}Zr_xN$ DEPOSITADOS POR MAGNETRON
SPUTTERING REATIVO

Jonh Yago Erikson 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. Rogerio Machado

Prof. Dr. Wilton Walter Batista

São Cristóvão/SE - Brasil

Fevereiro de 2022

Dedicatória

*Dedico este trabalho aos meus pais
Francina Bonina dos Santos (in memorian)
e José Bispo dos Santos (in memorian),
que foram morar nos braços do pai
no decorrer deste mestrado.*

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade de cursar o Mestrado e mais ainda pela possibilidade de terminá-lo com saúde em meio a uma pandemia. Só ele sabe o quanto foi difícil chegar até aqui.

Gostaria de agradecer a minha mãe Francina Bonina dos Santos (in memoriam) que sempre me apoiou em todos os meus sonhos e objetivos, e que sempre me ensinou o valor que a educação traz para a vida das pessoas. A meu pai José Bispo dos Santos (in memoriam) por sempre estar ao meu lado e me apoiando. Sei que de onde estiverem estarão felizes com essa conquista.

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Eduardo Tentardini, por todos os ensinamentos e paciência.

A minha família, em especial as minhas tias Fátima e Cristina por todo apoio desde sempre.

A todos os meus amigos que estiveram ao meu lado nos momentos de alegrias, angústias e tristezas. Em especial Paulo, Carol, Diele, Juliana, Luana, Laine, Mara, Marília, Di e Sandrinha, vocês sabem que foram essenciais.

Aos professores e equipe técnica/administrativa do P²CEM.

Ao CNPq/CAPES, pelo suporte através da bolsa de mestrado.

Gratidão!

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 DA ADIÇÃO DE ZIRCÔNIO NA DUREZA E RESISTÊNCIA À
OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DE REVESTIMENTOS DE $Ta_{1-x}Zr_xN$
DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

Jonh Yago Erikson Santos

Fevereiro/2022

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Neste trabalho foi estudado filmes finos de $Ta_{1-x}Zr_xN$ com intuito de avaliar a influência da adição de diferentes quantidades de zircônio na estrutura, dureza e resistência à oxidação em altas temperaturas destes revestimentos. Os filmes finos foram depositados por *magnetron sputtering* reativo e caracterizados por Difração de Raios X em Ângulo Rasante (GAXRD), Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS), análises de nanodureza e testes de oxidação a altas temperaturas. Primeiramente foi necessário definir os parâmetros de deposição de filmes finos de TaN que apresentassem uma estrutura amorfa. A partir disso, filmes finos de $Ta_{1-x}Zr_xN$ foram depositados com diferentes concentrações de Zr: 26, 52 e 77 at.%. Os resultados de GAXRD mostraram que todos os filmes finos de $Ta_{1-x}Zr_xN$ mantiveram a estrutura cristalina do ZrN com a formação de uma solução sólida TaZrN. A adição de Zr não alterou a dureza dos revestimentos de $Ta_{1-x}Zr_xN$, mas promoveu ganhos significativos na resistência à oxidação em comparação com os revestimentos de TaN puros.

Palavras-Chave: Nitreto de tântalo; Nitreto de zircônio; Nanodureza, Oxidação a altas temperaturas.

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 ZIRCONIUM ADDITION ON THE HARDNESS AND HIGH
TEMPERATURE OXIDATION RESISTANCE OF Ta_{1-x}Zr_xN COATINGS
DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Jonh Yago Erikson Santos

February/2022

Advisor: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Department: Materials Science and Engineering

In this work was studied Ta_{1-x}Zr_xN thin films aiming to investigate the influence of zirconium addition on the microstructure, hardness and high temperature oxidation resistance of the coatings. The thin films were deposited by reactive magnetron sputtering and characterized by Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), nanohardness analysis and oxidation tests at high temperatures. It was first necessary to define the deposition parameters of TaN thin films with that had the amorphous structure. From this, Ta_{1-x}Zr_xN thin films were deposited with different concentrations of Zr: 26, 52 e 77 at.%. GAXRD showed that all Ta_{1-x}Zr_xN thin films maintained ZrN crystalline structure, forming a TaZrN solid solution. Zr incorporation did not alter hardness values of Ta_{1-x}Zr_xN coatings, however, promoted significant improvements in the oxidation resistance when compared to pure TaN thin films.

Keywords: Tantalum nitride; Zirconium nitride; Nanohardness; High temperature oxidation.

Sumário

Resumo	vii
Abstract.....	viii
Lista de figuras.....	xi
Lista de tabelas	xiii
1 – Introdução	14
2- Objetivos.....	16
2.1- Geral.....	16
2.2- Específicos.....	16
3– Revisão da literatura	17
3.1 – Filmes finos	17
3.2 – Técnica de deposição física a vapor.....	18
3.3 – <i>Sputtering</i>	18
3.3.1 – <i>Magnetron Sputtering</i>	19
3.3.2 – <i>Magnetron sputtering</i> reativo	20
3.4 – Nitretos.....	21
3.5 – Nitreto de tântalo	21
3.6- Relação Ar/N ₂ em filmes finos de TaN.....	22
3.7 - Sistemas ternários formados por TaN.....	23
3.8- Influencia do Zr na resistência à oxidação de filmes finos.....	24
4 – Metodologia.....	27
4.1 – Equipamento dedeposição.....	27
4.2–Preparação das amostras.....	28
4.3– Condicionamento e limpeza das linhas de gases e do alvo	29
4.4– Caracterização das amostras.....	29

4.5– Parâmetros de deposição.....	30
5 – Resultados e discussões	34
5.1–Filmes finos de TaN com adição de Zr	34
5.2 – Análise elementar e estrutural.....	34
5.3 –Nanodureza.....	37
5.4 –Oxidação em altas temperaturas.....	39
6 –Conclusões.....	44
7 – Referências bibliográficas	45

Lista de figuras

Figura 1: Visão transversal de um filme fino de TiN obtido por microscopia eletrônica de varredura (PILLIS <i>et al.</i> 2009).....	17
Figura 2: Sequência de passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme (TENTARDINI, 2004).....	19
Figura 3: Esquematização dos fenômenos que ocorrem na superfície de um sólido bombardeado por partículas energéticas (JACOBSEN,2007).....	20
Figura 4: Sputtering reativo.....	23
Figura 5: Esquema do equipamento utilizado para deposição dos filmes finos de TaZrN.....	27
Figura 6: Sequência de limpeza das amostras.....	26
Figura 7: GAXRD com contagens normalizadas para as amostras TaN com alteração no fluxo Ar/N ₂;	31
Figura 8: Valores de dureza das amostras de TaN variando o fluxo Ar/N ₂	32
Figura 9: Análise de EDS dos filmes de Ta _{1-x} Zr _x N depositados com a potência aplicada ao alvo de zircônio em a) 20W ; b) 50W e c) 100W.....	34
Figura 10: Padrões de difração para as amostras de ZrN, TaN e Ta _{1-x} ZrxN como depositadas.....	36
Figura 11: Valores de dureza de todas as amostras obtidas a partir de ensaio de nanodureza.....	38
Figura 12: Padrões de difração para os filmes finos de ZrN CD e oxidados à 500 °C, 600 °C e 700 °C.....	39

Figura 13: Padrões de difração para os filmes finos de TaN CD e oxidados à 500 °C, 600 °C e 700 °C.....	40
Figura 14: Padrões de difração para os filmes finos de TaZrN contendo 26 at.% de Zr, como depositado e oxidados à 500 °C, 600 °C e 700 °C.....	41
Figura 15: Padrões de difração para os filmes finos de TaZrN contendo 52 at.% de Zr, como depositado e oxidados à 500 °C, 600 °C e 700 °C.....	42
Figura 16: Padrões de difração para os filmes finos de TaZrN contendo 77 at.% de Zr, como depositado e oxidados à 500 °C, 600 °C e 700 °C.....	42

Lista de tabelas

Tabela 1: Parâmetros de deposição para os filmes TaN.....	30
Tabela 2: Teores relativos em at.% de Ta/Zr obtidos por EDS.....	35
Tabela 3: Deslocamentos dos picos de difração do Ta _{1-x} Zr _x N em comparação com o ZrN.....	37

1. INTRODUÇÃO

Alterações nas propriedades superficiais de materiais por meio dos filmes finos tem se tornado cada vez mais importante na indústria metal mecânica, uma vez que a utilização destes oferecem melhorias nas propriedades de ferramentas, tais como dureza, resistência à abrasão e à corrosão, entre outras (FREY e KHAN, 2015; SERRA *et al.*, 2019; HUDEC *et al.*, 2019).

Nesta área de estudo, uma categoria de filmes finos que tem sido amplamente utilizada são os nitretos de metais de transição, uma vez que estes possuem a combinação de excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica e inércia química (XU *et al.*, 2016), sendo candidatos atraentes para um grande número de aplicações industriais (KOLLER *et al.*, 2018).

Um tipo de nitreto que vem obtendo destaque é o nitreto de tântalo (TaN), uma vez que este possui propriedades promissoras, como resistência ao desgaste e à corrosão, sendo usado com sucesso nas indústrias mecânicas por apresentarem um ótimo desempenho no campo de ferramentas, melhorando as propriedades mecânicas e tribológicas destes materiais (FIROUZABADI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2011; LIU, X. *et al.*, 2013).

O TaN exibe diferentes fases estáveis podendo formar uma variedade de compostos estequiométricos e não estequiométricos, amorfos ou em diferentes estruturas tais como CCC-TaN, hexagonal-Ta₂N, CFC-TaN, hexagonal-TaN, sendo a estrutura amorfa a mais estudada, pois possui as melhores propriedades mecânicas (FIROUZABADI *et al.*, 2017; ALISHAHI *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2016; LIU, E. *et al.*, 2013; TSUKIMOTO, MORIYAMA e MURAKAMI, 2004).

Apesar destas boas propriedades, os filmes finos de TaN possuem valores de resistência à oxidação inferiores quando comparados a nitretos refratários usualmente utilizados na indústria metal mecânica, tornando sua aplicação bastante limitada para aplicações em ferramentas de corte (LI *et al.*, 2021; PIERSON, 1996; TSENG *et al.*, 2009 ; XU *et al.* 2016; XU *et al.* 2017). Estudos tem mostrado que revestimentos de TaN formam Ta₂O₅ quando expostos a temperaturas acima de 600° C (CHEN, GAO e CHANG, 2017; CHEN, Y. I. *et al.*, 2014).

Uma das linhas de pesquisa estudadas recentemente para melhorar as propriedades dos filmes finos é da incorporação de um terceiro elemento químico ao nitreto binário. Filmes como, TaSiN, TaAlN, ZrHfN , TiZrN, possuem propriedades de

resistência à oxidação em altas temperaturas superiores aos seus nitretos binários (CHEN, Y.-I. *et al.*, 2014; CHEN, GAO e CHANG, 2017; CHEN, LIN E CHOU, 2016; FERNANDEZ *et al.*, 2020; TUNG *et al.*, 2015).

Dentre as possibilidades existentes, a adição do zircônio (Zr) se mostra promissora a ser incluída no TaN, pois este já foi utilizado em outros sistemas como TiZrN (TUNG *et al.*, 2015) e CrZrN (KHAMSEH e ARAGHI, 2016) promovendo melhora na propriedade de resistência à oxidação em altas temperaturas destes materiais quando comparado aos nitretos binários puros.

A adição de Zr ao TaN para formação do sistema $Ta_{1-x}Zr_xN$, apresentou consideráveis incrementos na dureza e resistência ao desgaste, permitindo assim sua aplicação em implantes biomédicos e camadas de barreira à difusão na metalização do cobre (ABADIAS *et al.*, 2014; AOUADI, FILIP e DEBESSAI, 2004; RUAN *et al.*, 2011; TANG, 2012), entretanto, pouca atenção tem sido dada à resistência à oxidação em altas temperaturas dos revestimentos TaZrN.

Com base no que foi exposto, este trabalho tem como objetivo principal adicionar diferentes quantidades de Zr em filmes finos de TaN e avaliar as modificações na microestrutura, dureza e resistência à oxidação destes filmes finos de $Ta_{1-x}Zr_xN$. Para tanto, revestimentos de TaN, ZrN e $Ta_{1-x}Zr_xN$ foram depositados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo e caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-x com ângulo de incidência rasante (GAXRD), nanodureza e ensaios de oxidação em altas temperaturas.

2. OBJETIVOS

2.1.GERAL

Adicionar Zr na matriz TaN e estudar a influência do teor de Zr adicionado na matriz de TaN na microestrutura, dureza e resistência à oxidação em altas temperaturas de filmes finos de $Ta_{1-x}Zr_xN$ depositados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo.

2.2.ESPECÍFICOS

- Depositar filmes finos de TaN, ZrN e TaZrN com teores de 26, 52 e 77 at. % de Zr;
- Caracterizar os filmes finos:
 - (a) Quanto a sua composição;
 - (b) Quanto a sua estrutura cristalina;
 - (c) Quanto as suas propriedades mecânicas;
 - (d) Quanto a sua resistência à oxidação nas temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Filmes Finos

Filmes finos são comumente definidos como uma camada fina de um ou mais materiais, depositados sobre um substrato, em que normalmente sua espessura varia desde poucos angstroms até alguns micrômetros (JACOBSEN, 2007; TENTARDINI, 2004). São geralmente usados para melhorar as propriedades de superfície de sólidos (FREY e KHAN, 2015).

A indústria metal mecânica vem utilizando cada vez mais os filmes finos, pois estes apresentam excelente combinação de propriedades químicas, tribológicas e mecânicas, como elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, elevada resistência ao desgaste mecânico e corrosivo além da inércia química, aumentando assim vida útil da peça revestida (ŁĘPICKA *et al.*, 2019; LIN, Y. W. *et al.*, 2018; ZENG *et al.*, 2020). A Figura 1 mostra uma micrografia de um filme fino de nitreto de titânio (TiN) depositado sobre substrato de silício.

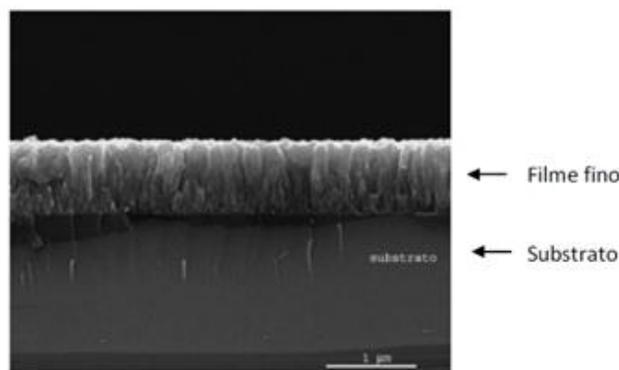


Figura 1. Visão transversal de um filme fino de TiN obtido por microscopia eletrônica de varredura (PILLIS *et al.* 2009).

Os filmes finos podem ser depositados através de técnicas que são classificadas de acordo com suas características como, por exemplo, as técnicas que utilizam deposição física de vapor (PVD).

3.2. Técnica de deposição física a vapor

No processo de deposição física a vapor (PVD), a deposição do material inicia na fase sólida, obtido por meio de evaporação e subsequente condensação sobre um substrato para formação de um filme utilizando câmaras de alto vácuo (JACOBSEN 2007; TENTARDINI, 2000).

Dentre diversas técnicas de PVD, destaca-se o processo de pulverização catódica (*sputtering*) que será explicado a seguir.

3.3. Sputtering

Sputtering é definido como um fenômeno físico no qual os átomos de uma superfície são ejetados no momento linear de íons de gás energético. No momento das colisões os átomos da superfície transmitem a energia recebida para os átomos vizinhos fazendo com que estes sejam movidos para posições adjacentes empurrando assim os átomos vizinhos, gerando colisões em efeito cascata (SESHAN, 2002).

Neste processo, a partícula incidente impacta a superfície ou átomos perto da superfície do sólido com energia suficiente para quebrar as ligações e desalojar átomos, por isso a energia cinética das partículas incidentes deve ser maior ou igual a energia de ligação dos átomos da superfície do sólido para que o *sputtering* ocorra. Esta energia geralmente varia de 10 a 100 eV (BUBERT & JENETT, 2002; MATTOX, 2009; SESHAN, 2002).

Vários fenômenos podem ser provocados através do choque entre os átomos acelerados contra superfície. Alguns fatores são levados em consideração para que esses fenômenos ocorram, entre eles é possível citar a natureza dos átomos do sólido e da partícula incidente, a massa e carga desses átomos e partículas e suas respectivas energias cinéticas, esta última será quem geralmente ditará que fenômeno irá ocorrer (SESHAN, 2002; TENTARDINI, 2004).

A Figura 2 mostra a esquematização de alguns efeitos que ocorrem durante o choque entre as partículas incidentes e a superfície do material.

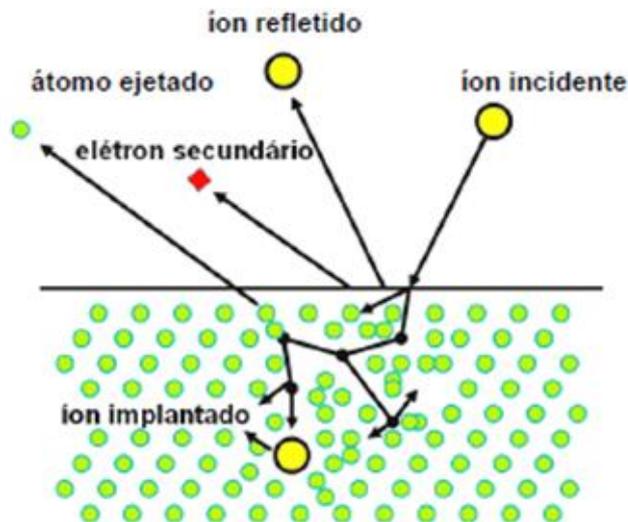


Figura 2. Esquematização dos fenômenos que ocorrem na superfície de um sólido bombardeado por partículas energéticas (JACOBSEN, 2007).

As partículas incidentes utilizadas no processo são íons, pois serão mais facilmente acelerados com aplicação de um campo elétrico até uma dada energia cinética. Geralmente utilizam-se íons de um gás nobre, a exemplo do argônio, para que não haja nenhuma reação química entre a partícula incidente e o material do alvo e para causar *sputtering* (OHRING, 1992; SERRA, 2019; TENTARDINI, 2000).

Nesta técnica de deposição, ocorre uma remoção dos átomos de um alvo e deposição destes em um substrato. O processo ocorre utilizando-se uma câmara de vácuo com gás de baixa pressão. O vácuo da câmara é importante, pois assim haverá um favorecimento do aumento da distância entre colisões entre duas partículas, conhecido como livre caminho médio, fazendo com que a maioria dos átomos removidos do alvo cheguem até a superfície do substrato. Através deste processo é possível obter filmes finos uniformes e com boa adesão além de um controle dos parâmetros de crescimento e reprodutibilidade dos filmes (SESHAN, 2002; TENTARDINI, 2004).

Existe um grande número de técnicas de *sputtering* utilizadas para depositar filmes finos, *Magnetron Sputtering* e *Sputtering* reativo são exemplos das variações dessa técnica.

3.3.1. Magnetron Sputtering

Neste processo um campo magnético é aplicado na direção perpendicular à tensão aplicada ao alvo. Dessa forma, o produto vetorial entre o campo magnético e

elétrico presentes no processo e o cruzamento entre esses campos vai produzir o confinamento dos elétrons secundários emitidos em uma região próxima ao alvo. O aumento da densidade do plasma se dará através do acúmulo desses elétrons que irão colidir com os átomos do gás (ADAM, 2013; SESHAN, 2002).

Diferentemente das outras técnicas de *sputtering* a maior parte do plasma é confinada a uma região próxima da superfície do alvo pelo uso de um campo magnético forte. Confinar o plasma irá apresentar algumas vantagens tais como: aumento da velocidade de deposição (maior velocidade de *sputtering*); redução do *sputtering* do substrato e paredes da câmara; redução do aquecimento durante a deposição; e redução do trabalho de pressão de gás necessário (RICKERBY & MATTHEWS, 1991).

Outro fator relevante é que o sistema pode operar com tensões e pressões mais baixas, onde através da diminuição da pressão e do aumento da temperatura do substrato, a estrutura do filme resultante será mais compacta e dessa forma a adesão ao sistema é melhorada. Além disso, o aumento da temperatura aumentará também a mobilidade dos átomos, produzindo filmes com densidade elevada e melhores propriedades físico-químicas (FILHO, 2011).

3.3.2. Magnetron sputtering reativo

São os processos de deposição nos quais ocorre a formação de compostos através da adição de um gás reativo, como nitrogênio, oxigênio ou metano, além do argônio. A Figura 3 mostra uma ilustração deste processo, onde o gás reativo juntamente com o átomo ejetado da superfície irão formar o filme fino.

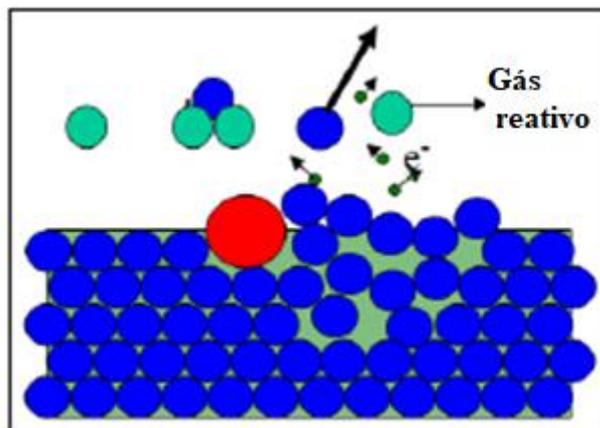


Figura 3. Sputtering reativo (ANDERS, 2017).

Esta técnica, apesar de simples pode apresentar um problema comum que é o envenenamento do alvo. A presença do gás reativo pode reagir não só com os átomos depositados no substrato, mas também na superfície do alvo causando uma redução no rendimento do *sputtering* levando a uma menor taxa de deposição (ANDERS, 2017). Por meio desta técnica de deposição é possível formar filmes finos de nitretos.

3.4.Nitretos

São compostos formados pela ligação do nitrogênio com elementos de valores de eletronegatividade menores ou iguais a ele. Eles são duros e resistentes ao desgaste, com altos pontos de fusão e boa resistência química. Por este motivo, são materiais industriais importantes e têm um número significativo de aplicações em ferramentas de corte, isolantes, superfícies de desgaste, semicondutores entre outros (PIERSON, 1996).

De acordo com suas características e propriedades, os nitretos podem ser classificados em grupos, a exemplo dos nitretos refratários que são materiais com ponto de fusão acima de 1800 °C e com alto grau de estabilidade química. Os elementos de transição como: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al e Si, formam este tipo de nitreto (CARVALHO, 2016; PIERSON, 1996).

Dentro dessa classificação de nitretos, o nitreto de tântalo tem mostrado excelentes resultados quando se trata de propriedades mecânicas.

3.5.Nitreto de tântalo

Nitreto de tântalo (TaN) apresenta excelentes propriedades mecânicas e térmicas, sendo portanto, um material com um enorme potencial para aplicações mecânicas. O ponto de fusão do nitreto de tântalo é 3093 °C contra 2950 °C do nitreto de titânio (TiN) (PIERSON, 1996). No que se refere à dureza dos filmes de TaN, WESTERGARD *et al.* (1997) verificou que estes apresentam dureza de ~ 33 GPa contra 24 GPa do TiN, mostrando que o TaN possui algumas propriedades equivalentes e até superiores as do TiN. Além disso, o TaN é completamente solúvel com os nitretos e carbetos de titânio, zircônio, háfnio e nióbio, facilitando a formação de uma solução sólida com melhores propriedades (PIERSON, 1996).

3.6. Relação Ar/N₂ em filmes finos de TaN

O processo de *sputtering* é controlado por muitos parâmetros que afetam as propriedades do filme depositado, sendo o fluxo de gás introduzido no sistema um dos fatores mais importantes que controla a estrutura do revestimento (VARGAS *et al.*, 2013).

Alguns trabalhos demonstram alterações na microestrutura, estequiometria, propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de TiN e CrN quando modificado o fluxo Ar/N₂ introduzido no processo de deposição (AISSANI *et al.*, 2021; GUI *et al.*, 2021; SCHILLER *et al.*, 1984; SHAN *et al.*, 2014).

Do mesmo modo, a composição química, a estrutura cristalina formada e consequentemente a propriedades mecânicas dos filmes de TaN depositados por *sputtering* dependem fortemente dos parâmetros empregados no processo de deposição, sendo um deles a relação de fluxo Ar/N₂ (ALISHAHI *et al.*, 2016; KOLLER *et al.*, 2018; VALDEZ *et al.*, 2015).

Neste sentido, o nitreto de tântalo exibe diferentes fases estáveis, com diferentes propriedades físicas, químicas e mecânicas que dependem do fluxo Ar e N₂ (ALISHAHI *et al.*, 2016; ELANGO VAN *et al.*, 2011; FIROUZABADI *et al.*, 2017; VALDEZ *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2016). A evolução de fases do TaN ocorre pela deformação da estrutura de Ta por meio da substituição intersticial de átomos mais leves de nitrogênio (ZHOU *et al.*, 2014).

O TaN hexagonal é a fase estável que normalmente pode ser obtida por sinterização em alta temperatura de 1300 °C a 1400 °C. Em microeletrônica, a fase cúbica metaestável TaN é preferida como barreira de difusão para o cobre (ZAMAN, 2014).

Por outro lado, a fase amorfa é considerada por alguns autores a estrutura que apresenta melhores propriedades mecânicas (FIROUZABADI *et al.*, 2017; VALDEZ *et al.*, 2015).

ARSHI *et al.* (2015) caracterizaram filmes TaN com base na quantidade de nitrogênio (N₂). Observaram a formação de diferentes fases de TaN em consequência do aumento da quantidade de nitrogênio. Foram observadas as fases hexagonal-Ta₂N, TaN-CFC e Ta₄N₅.

ZAMAN (2014) observou um aumento na dureza dos filmes com a diminuição do N₂. Como pode ser observado na Figura 4.

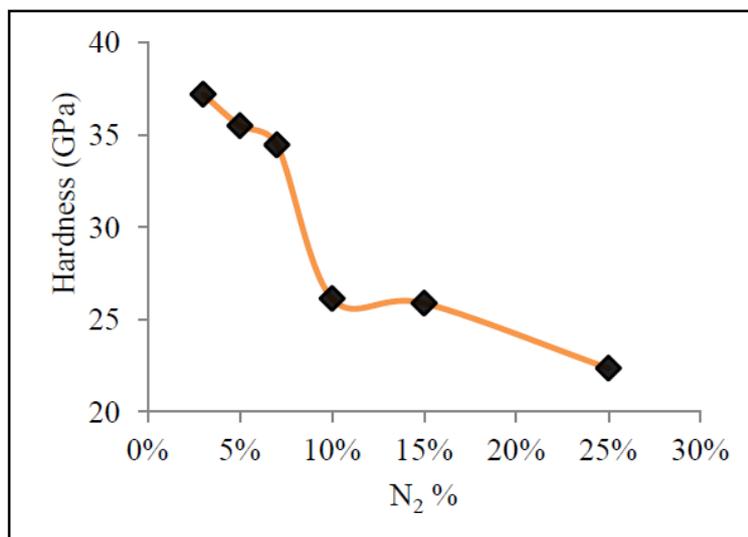


Figura 4. Variação na dureza dos filmes TaN com a alteração da porcentagem de N₂ ZAMAN (2014).

De acordo com o trabalho, menores concentrações de N₂ contribuíram para a dureza do filme (ZAMAN, 2014). Resultado semelhante também foi mostrado por ZEMAN (2006).

VALDEZ *et al.* (2015), analisaram a variação da dureza de amostras de TaN variando o fluxo N₂/Ar de 0,1 a 0,5. Foi observado uma dureza de 21,8 GPa para os filmes contendo razão N₂/Ar = 0,2, sendo esta a maior dureza encontrada. Em todas as análises foi identificado o TaN amorfo.

Por outro lado, para aplicações na indústria metal mecânica se faz necessário uma combinação de boas propriedades de dureza e de resistência à oxidação, para tal são realizadas co-deposição com outros elementos formando um sistema ternário.

3.7.Sistemas ternários formados por TaN

Uma alternativa para a melhoria das propriedades de dureza e oxidação dos filmes finos é a adição de um terceiro elemento químico para formar um nitreto ternário. (ASEMPAH *et al.*, 2019; CHEN, Y. I. *et al.*, 2014; DEBESSAI, FILIP e AOUADI, 2004, SILVA NETO *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2017).

Diversos estudos têm mostrado que a adição de um terceiro elemento ao TaN promove melhores propriedades quando comparado ao nitreto binário. Filmes finos de TaHfN foram estudados por ZHAO *et al.* (2020), onde o nitreto ternário apresentou melhores propriedades de dureza e de desgaste quando comparados aos seus nitretos binários. A dureza foi influenciada pela estrutura cristalina, tamanho do grão e tensão residual.

ZAOUI e FERHAT (2020) analisaram o efeito da adição de molibdênio em filmes finos de TaN. Os filmes formados pelo nitreto ternário TaMoN apresentaram melhor dureza quando comparados ao nitreto binário TaN.

LIU *et al.* (2012) observaram o efeito da adição de titânio em filmes finos de TaN. Quando o teor de Ti foi de 22 at.%, menor tamanho de grão e parâmetro de rede resultaram em melhores propriedades mecânicas. Os filmes de TaTiN apresentaram uma dureza de 33 GPa, enquanto os filmes de TaN apresentaram dureza de 17 GPa, indicando que a inserção de Ti em filmes de TaN é muito eficaz para melhorar as propriedades mecânicas.

XU *et al.* (2017), estudaram o efeito da concentração de tungstênio nas propriedades mecânicas e tribológicas de filmes finos de TaN. Foi observado que a adição de diferentes concentrações de W em filmes finos de TaN, promoveu uma melhora significativa na dureza destes revestimentos, atingindo o valor máximo de 32 GPa quando a concentração de W foi de 16,2 at.%. Esse aumento na dureza foi explicado pela substituição dos átomos de Ta por átomos de W, formando uma solução sólida substitucional. O coeficiente de atrito médio dos filmes TaWN diminuiu gradualmente de 0,72 no filme de TaN para 0,44 no filme de TaWN com concentração de 22,8 at.% W.

KUMAR *et al.* (2018), analisaram as propriedades tribológicas de filmes de TaN com a adição de Al. Foi observado menor coeficiente de atrito (0,25) contra o aço e alta resistência ao desgaste em temperatura ambiente. A forte formação de solução sólida substitucional de Al no TaN e a orientação (200) com maior cristalinidade, foi responsável pelo aumento das propriedades tribológicas do revestimento TaAlN.

XU *et al.* (2013), produziram filmes de TaVN, adicionando vanádio (V) ao TaN, observando que com aumento da quantidade de V ocorreu um aumento na dureza e uma diminuição significativa dos coeficientes de atrito dos filmes TaVN quando comparados ao nitreto binário.

Em seu trabalho, HIESH *et al.* (2008), estudaram a influência da quantidade de cobre (Cu) nas propriedades mecânicas de filmes finos de TaN. Foi observada melhoria nas propriedades mecânicas destes filmes para amostras com 1,4 at.% Cu, onde a dureza aumentou de 25,7 GPa para 28 GPa.

Outros autores também observaram uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas e tribológicas de filmes finos de TaN quando adicionados carbono (C) (YU *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2014) e boro (B) (ASEMPAH *et al.*, 2019).

Como observado, as propriedades mecânicas e tribológicas dos nitretos ternários formados a partir do TaN têm sido bastante discutidas na literatura. Poucos são os estudos que associam esta propriedade com a de resistência à oxidação em altas temperaturas, ambas as propriedades muito importantes para aplicação em ferramentas de corte.

CHEN, GAO e CHANG (2017), analisaram a adição de silício (Si) em revestimentos de TaN. Foi observado uma melhora nas propriedades de resistência à oxidação em altas temperaturas nos filmes de TaSiN quando comparados ao nitreto binário. O revestimento de TaN oxidou a 600 °C, já os revestimentos formado pelo nitreto ternário obtiveram resistência à oxidação de 800 °C. Todas a amostras apresentaram uma estrutura amorfa.

A introdução de Si na matriz TaN aumentou resistência à oxidação porque levou à formação de um silício amorfo responsável pela incrustação de óxido nas superfícies dos revestimentos de TaSiN (CHEN, Y.-I. *et al.*, 2014). A formação de uma incrustação de óxido amorfo pode aumentar a resistência à oxidação dos revestimentos (CABRAL *et al.*, 2000).

CHEN, LIN e CHOU (2016), estudaram a resistência à oxidação em filmes de TaN com adição de alumínio (Al). Foi observado um aumento da resistência à oxidação a 700 °C com a introdução de Al na matriz TaN.

3.8. Influência do Zr na resistência à oxidação de filmes finos

A adição de Zr em nitretos binários de metais de transição vem apresentando ótimos resultados na melhoria da resistência à oxidação em altas temperaturas de filmes finos (CHANTHARANGSI *et al.*, 2015; CUI, CHENG e LIU, 2019; TUNG *et al.*, 2015).

Em seu trabalho KHAMSEH *et al.* (2016), observaram uma melhoria das propriedades mecânicas e de resistência à oxidação de filmes finos de CrN quando adicionado zircônio. A temperatura da resistência à oxidação aumentou de 600°C para 800°C para os filmes quando formado o nitreto ternário, mostrando que o filme de CrZrN é um atraente candidato para aplicações em altas temperaturas.

TUNG *et al.* (2015) estudaram a influência do Zr em filmes finos de TiN. Os filmes de TiZrN foram oxidados em 700-900 °C, enquanto o TiN oxida em 600 °C. Todos os filmes formados pelo nitreto ternário apresentaram boa resistência à oxidação.

MA e GUO (2021) observaram que a adição de Zr em filmes finos de NbSi, aumentaram a resistência à oxidação a 1250 °C. Enquanto filmes formados pelo nitreto binário oxidavam nesta temperatura.

Filmes finos de nitreto de tântalo com adição de zircônio (TaZrN) vêm obtendo destaque na literatura devido ao tântalo, zircônio e seus nitretos serem materiais biocompatíveis e apresentarem excelentes resistência à corrosão além de estabilidade química (ABADIAS *et al.*, 2014; CHANG, CHANG e YOU, 2017; TANG, 2012).

Além disso, nitreto de tântalo e nitreto de zircônio são miscíveis o que facilita a formação de uma solução sólida formando nitretos muito estáveis (AOUADI, FILIP e DEBESSAI, 2004 ; AOUADI, 2006).

O Zr é usado como um material para remover o oxigênio de Ta (KIRCHHEIM, 1979). Por este motivo os revestimentos de TaZrN têm sido empregados como revestimentos de proteção em implantes biomédicos (AOUADI, FILIP e DEBESSAI, 2004; AOUADI, 2006) e como camadas de barreira de difusão na metalização do cobre (RUAN *et al.*, 2011).

4. METODOLOGIA

4.1. Equipamento de deposição

Os filmes finos de TaN, ZrN e $Ta_{1-x}Zr_xN$ foram depositados através da técnica de *magnetron sputtering* reativo, utilizando o equipamento AJA, modelo Orion 5-HV Sputtering Systems. Foram utilizados simultaneamente alvos de tântalo com pureza de 99,99% e zircônio com pureza de 99,7% conectados a uma fonte de potência RF e DC, respectivamente.

As fontes de potência foram conectadas aos alvos dentro de uma câmara de vácuo onde ocorrem as deposições, podendo atingir pressões de até $9,0 \times 10^{-6}$ Pa. A câmara de vácuo tem conectadas bombas mecânicas e turbomoleculares, responsáveis por evacuar a câmara até o nível de vácuo desejado.

O equipamento conta com um sistema de injeção de gases capaz de controlar os fluxos de passagem de argônio e nitrogênio. Com esse conjunto de mecanismos é possível realizar as deposições dos filmes TaN, ZrN e a co-deposição de filmes TaZrN. As amostras foram instaladas em um porta-amostras giratório localizado a 120 mm dos alvos. Um esquema do sistema de deposição utilizado nesse trabalho é mostrado na Figura 5.

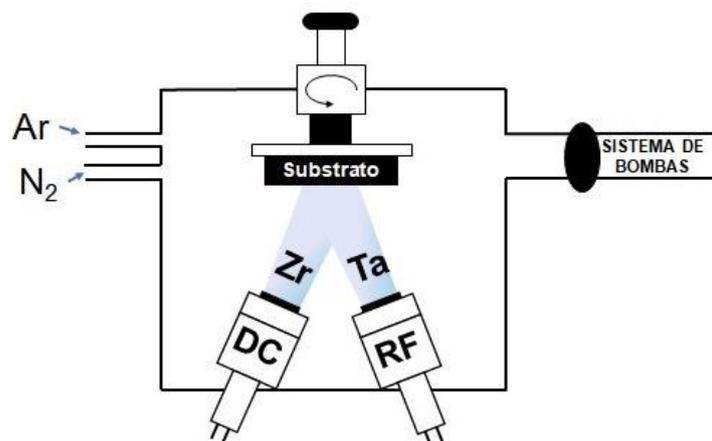


Figura 5. Esquema do equipamento utilizado para deposição dos filmes finos de TaZrN.

4.2. Preparação das amostras

O substrato escolhido foi o silício monocristalino para as análises de EDS, difração de raios X de ângulo rasante, (GAXRD), nanodureza e testes de oxidação.

Este substrato passou por procedimentos de limpeza com o intuito de gerar filmes com o máximo de pureza. As limpezas foram realizadas através de um banho ultrassônico, em uma lavadora digital modelo *Soniclean 2PS - Sanders* do Brasil.

A Figura 6 mostra a sequência utilizada para limpeza das amostras.

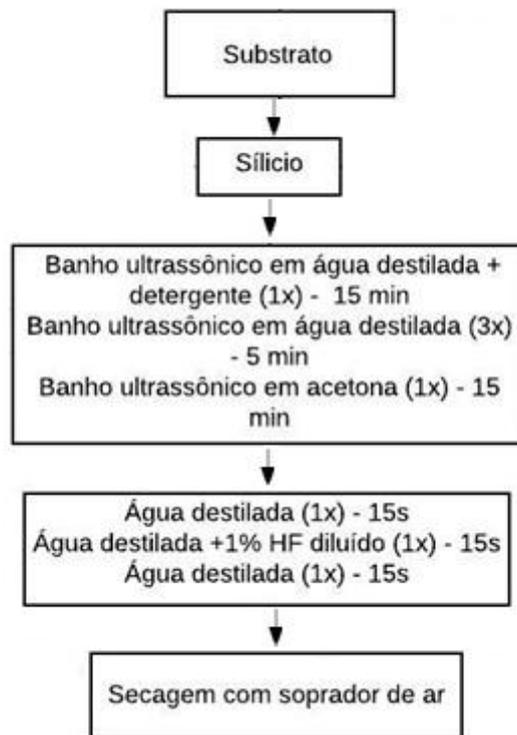


Figura 6. Sequência de limpeza das amostras.

Após ser realizada a limpeza das amostras, estas foram fixadas no porta amostras e colocadas imediatamente dentro da pré-câmara para em seguida serem inseridas na câmara de deposição.

4.3. Condicionamento e limpeza das linhas de gases e do alvo

Antes da deposição, se faz necessário seguir alguns procedimentos para que o sistema de deposição tenha o mínimo de contaminações possível, sendo eles a limpeza e preparo da câmara de deposição para eliminação de possíveis contaminantes e resíduos de deposições anteriores por meio do lixamento de todo o interior da câmara e seus componentes com o objetivo de remover filmes que foram depositados anteriormente. Após a limpeza ocorreu à instalação dos alvos e em seguida o sistema de bombas de vácuo foi ligado a fim de ser atingido um valor de pressão de base próximo a 1×10^{-5} Pa.

Posteriormente foi realizado um condicionamento da câmara de deposição por meio de ciclos de aquecimento de toda câmara a 200 °C por uma hora e posterior resfriamento com o mesmo intervalo de tempo, com o objetivo de remover o máximo de impurezas, tipo moléculas de água e oxigênio presentes no interior da câmara.

Antes da deposição de cada filme foi realizada a limpeza das linhas de gases abrindo-se o fluxo do Ar e N₂, por 5 min, para que impurezas fossem eliminadas e expelidas por meio da bomba de vácuo.

A limpeza dos alvos ocorreu através do bombardeamento iônico com argônio durante cinco minutos, sendo realizado com o obturador fechado. Este procedimento tem como objetivo eliminar as camadas de óxidos e impurezas presentes na superfície do alvo, obtendo assim filmes com maior pureza.

4.4. Caracterização das amostras

Os filmes finos de TaN foram submetidos a técnica de difração de raios X de ângulo rasante (GAXRD) em um equipamento *Shimadzu*, modelo XRD-6000 com radiação Cu- α ($\lambda = 1,54$ Å), ângulo de incidência de 1°, passo de 0,02°, tempo por passo de 2 segundos e varredura 2θ de 20 a 80°.

Os ensaios de nanodureza realizados em um nanodurômetro *Fisherscope HV 100* pertencente ao Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI), na PUC/RS com indentador *Berkovich*, carga de 10 mN (Norma ISO 14577).

A fim de quantificar o tântalo e zircônio presentes, os revestimentos foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando um equipamento JCM 5700 da JEOL.

Para estudo da resistência à oxidação dos filmes, as amostras foram submetidas a ensaios de oxidação em três temperaturas distintas: 500 °C, 600 °C e 700 °C. Observando a norma ASTM G 54-84 106, as amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente, utilizando um forno do tipo mufla, modelo JUNG-7013, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e mantidas na temperatura de teste por 30 minutos. Após serem oxidados, os revestimentos foram avaliados novamente por GAXRD com os mesmos parâmetros mencionados anteriormente.

4.5. Parâmetros de deposição

Antes da deposição dos filmes finos de $Ta_{1-x}Zr_xN$, fez-se necessário conhecer os parâmetros de deposição para obter o filme de TaN que apresentasse a estrutura amorfa. Para tal, foram depositados filmes finos de TaN mantendo constantes todos os parâmetros de deposição, exceto o fluxo de N_2 , que foi variado em 2, 4 e 8 sccm a fim de variar a concentração de nitrogênio dentro dos filmes finos. Os principais parâmetros de deposição são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de deposição para os filmes TaN.

Amostras	Pressão de trabalho (Pa)	Potência do alvo de Ta (W)	Fluxo dos gases (Ar / N_2 sccm)
TaN13_8	4×10^{-1}	200	13/8
TaN17_4			17/4
TaN19_2			19/2

As amostras foram submetidas a ensaios GAXRD com o intuito de verificar as fases presentes à medida que o fluxo de Ar/N₂ foi alterado. Na Figura 7 são apresentados os padrões de difração obtidos a partir das análises realizadas nas amostras TaN13_8, TaN17_4 e TaN19_2.

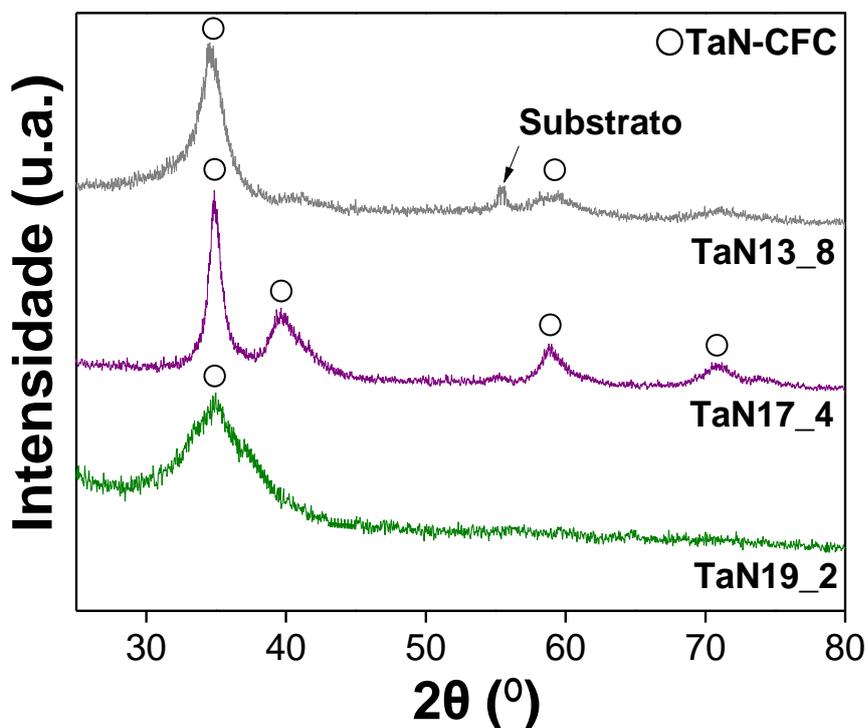


Figura 7. GAXRD para as amostras TaN com alteração no fluxo Ar/N₂.

Os resultados de GAXRD mostraram que, embora seja possível observar um pico de difração em aproximadamente 35° para a amostra TaN19_2, sugerindo uma tendência deste material em cristalizar na fase cúbica de face centrada (CFC) do TaN de acordo com o padrão (PDF 49-1283), o revestimento possui uma estrutura mais amorfa quando comparada com as demais. Comportamento semelhante foi observado também por outros autores (ARYASOMAYAJULA *et al.*, 2006; TSUKIMOTO, MORIYAMA e MURAKAMI, 2004; WANG *et al.*, 2016).

A amostra TaN17_4 apresentou picos de difração referentes à sua fase cristalina CFC do TaN. Estes picos são identificados em 2θ igual a 34,9°, 39,7°, 59,09° e 71,2°, que correspondem as direções dos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) do TaN CFC (PDF 49-1283). Estes resultados também foram encontrados por outros autores

(KANG *et al.*, 2008; YANG e WU, 2016; VARGAS *et al.*, 2013; ASEMPAH *et al.*, 2019).

Já os resultados para amostra do filme TaN13_8 mostram uma perda de cristalinidade da fase CFC do TaN sugerindo uma possível mudança de estrutura. Trabalhos semelhantes relataram mudanças de fases quando modificadas as concentrações de N₂. (MENDIZABAL *et al.*, 2016; VALLETI, 2009; FIROUZABADI *et al.*, 2017; RIEKKINEN *et al.*, 2002; KANG *et al.*, 2008; ELANGOVAN *et al.*, 2011).

Os ensaios de nanodureza das amostras de TaN com variação da razão Ar/N₂ são mostrados na Figura 8.

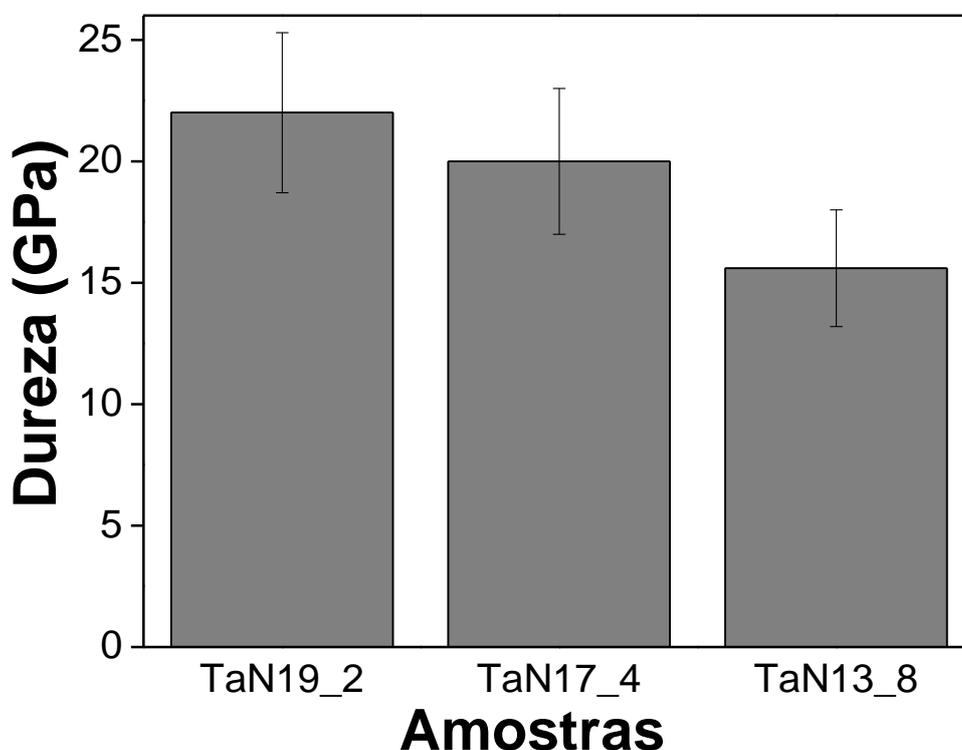


Figura 8. Valores de dureza das amostras de TaN variando o fluxo Ar/N₂.

Os valores de dureza encontrado para as amostras TaN19_2, TaN17_4 e TaN13_8 foram 22,0 GPa, 20,0 GPa e 16,0 GPa, respectivamente. Os valores de dureza de todas as amostras estão dentro do erro das medidas, podendo concluir que as três amostras possuem durezas equivalentes.

Baseando-se preferencialmente na estrutura amorfa encontrada, uma vez que os valores das durezas foram semelhantes, foi escolhida a amostra TaN19_2 como padrão para iniciar os estudos com a adição de zircônio.

Para fins comparativos, além dos filmes finos de $Ta_{1-x}Zr_xN$ e TaN também foram depositados filmes finos de ZrN utilizando os mesmos parâmetros de deposição mencionados anteriormente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Filmes finos de TaN com adição de Zr

Usando os parâmetros de deposição da amostra TaN19_2, foram depositados os filmes de $Ta_{1-x}Zr_xN$. Sendo assim, todos os parâmetros de deposição foram mantidos constantes, como pressão de base de 1×10^{-5} Pa, pressão de trabalho de 4×10^{-1} Pa, fluxo de argônio e nitrogênio igual a 19 e 2 sccm, respectivamente, potência no alvo de Ta de 200 W e tempo de deposição de 60 minutos para todas as amostras. O único parâmetro de deposição variado foi a potência aplicada no alvo de zircônio, onde foram utilizados, 20, 50 e 100 W, modificando-se assim a quantidade de Zr presente no filme fino de TaN.

Com o intuito de verificar a influência da quantidade de zircônio nos filmes finos de TaN foram realizadas análises de EDS.

5.2. Análise elementar e estrutural

Todos os filmes finos de $Ta_{1-x}Zr_xN$ foram analisados por EDS a fim de verificar a concentração de Zr na matriz de TaN. As análises para os filmes de $Ta_{1-x}Zr_xN$ depositados com 20, 50 e 100 W de potência aplicada ao alvo de Zr são mostradas na Figura 9.

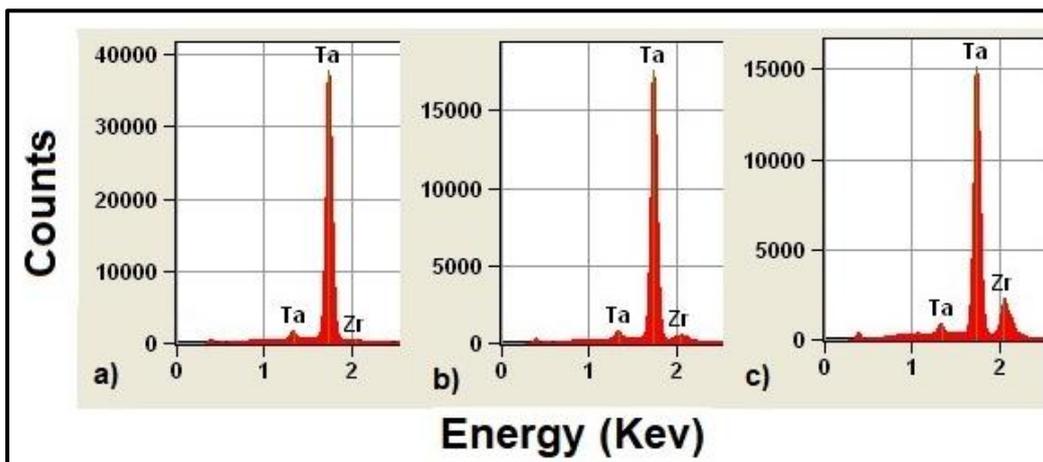


Figura 9. Análise de EDS dos filmes de $Ta_{1-x}Zr_xN$ depositados com a potência aplicada ao alvo de zircônio em a) 20W; b) 50W e c) 100W.

Nas análises mostradas nas Figuras 9a, 9b e 9c é possível constatar, que quanto maior a potência aplicada no alvo de zircônio, maior a concentração deste elemento químico dentro do revestimento, isso pode ser observado devido à diferença do tamanho do pico de Zr entre as análises. Por se tratar de elementos químicos leves, o nitrogênio e oxigênio não foram analisados quantitativamente por EDS.

Sendo assim, os resultados quantitativos em at. % determinados por EDS apresentados neste trabalho se referem somente aos elementos Ta e Zr. Neste sentido, a nomenclatura das amostras carrega uma numeração que se refere ao teor atômico relativo de Ta/Zr, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Teores relativos em at. % de Ta/Zr obtidos por EDS.

Amostra	Potência aplicada ao alvo de Zr (W)	Teor de Ta (at.%)	Teor de Zr (at.%)
TaZrN_26	20	74 ± 7	26 ± 3
TaZrN_52	50	48 ± 5	52 ± 5
TaZrN_77	100	23 ± 3	77 ± 8

Com o intuito de verificar as fases cristalinas, os revestimentos de ZrN, TaN e Ta_{1-x}Zr_xN foram submetidos a ensaios de GAXRD. Os padrões de difração das amostras como depositadas (CD) são mostrados na Figura 10.

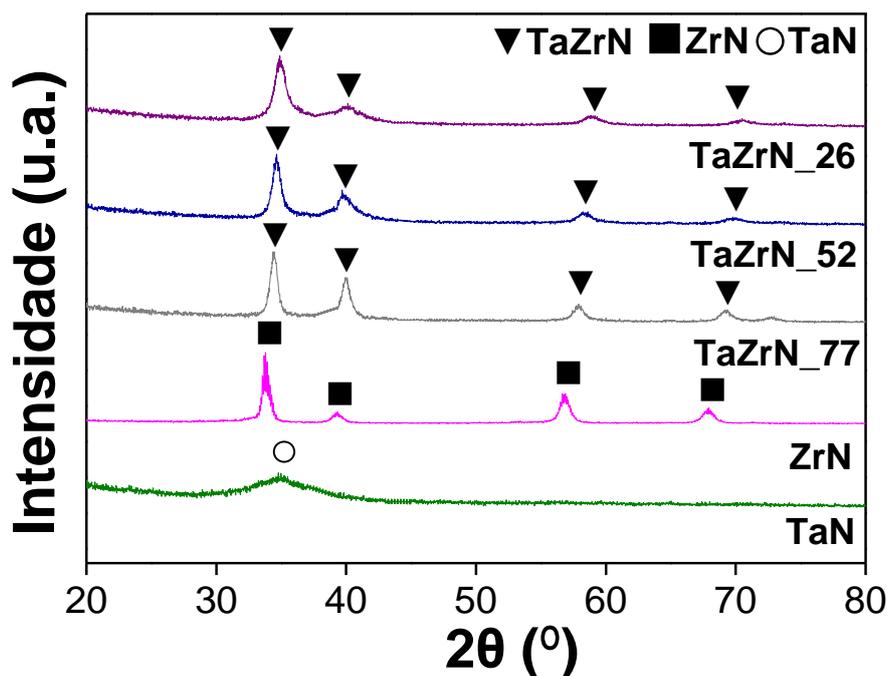


Figura 10. Padrões de difração para as amostras de ZrN, TaN e Ta_{1-x}Zr_xN como depositadas.

O difratograma do TaN apresentando comportamento amorfo é o mesmo apresentado na Figura 7, sendo mostrado aqui apenas para fins comparativos com as outras amostras. A amostra de ZrN apresentou picos de difração referentes à sua fase cristalina CFC características deste material, como esperado para os parâmetros de deposição adotados (FREITAS *et al.*, 2015). Estes picos são identificados em 2θ igual a $33,8^\circ$, $39,3^\circ$, $56,8^\circ$ e $67,9^\circ$, que correspondem às direções dos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) do nitreto de zircônio estequiométrico (PDF 35-753).

Para as amostras de Ta_{1-x}Zr_xN, possivelmente o Zr encontra-se em solução sólida na matriz do TaN, formando uma estrutura de TaZrN (PDF 89-5204). De acordo com MATENOGLOU *et al.* (2009) os nitretos ternários de metais de transição do tipo Ta_{1-x}Me_xN (Me = Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, W) formam soluções sólidas estáveis com estrutura cristalina do tipo sal-gema, independentemente da configuração eletrônica de valência de seus metais constituintes.

Nas análises de GAXRD das amostras de Ta_{1-x}Zr_xN observados na Figura 10, é possível observar a presença dos picos de difração característicos do ZrN, entretanto existe um deslocamento destes picos quando comparado com o ZrN puro. Provavelmente este fenômeno ocorre devido à diferença entre os raios atômicos dos

átomos de tântalo (0,15 nm) e zircônio (0,16 nm), sendo assim, quando átomos de Zr substituem átomos Ta na estrutura cristalina, formando uma solução sólida, há uma diminuição na distância interplanar e, conseqüentemente, um deslocamento dos picos para ângulos maiores. Este fenômeno fica mais evidente com o gradual deslocamento destes picos em função da quantidade de Zr existente nas amostras de ZrN, TaZrN_77, TaZrN_52 e TaZrN_26, como mostrado na Tabela 3.

Pode ser observado um alargamento dos picos de difração das amostras de Ta_{1-x}Zr_xN em relação ao ZrN que, provavelmente, ocorre devido à presença de dois átomos de tamanho diferentes na mesma estrutura, causando uma distorção no reticulado cristalino, com uma conseqüente perda de cristalinidade do material.

Tabela 3 - Deslocamentos dos picos de difração do Ta_{1-x}Zr_xN em comparação com o ZrN.

Amostra	Posição dos picos de difração em 2θ (°)			
	(111)	(200)	(220)	(311)
ZrN	33,8	39,3	56,8	67,9
TaZrN_77	34,4	39,9	57,9	69,1
TaZrN_52	34,6	40,0	58,3	69,8
TaZrN_26	34,9	40,1	58,9	70,4

5.3. Nanodureza

Após as análises por GAXRD, as amostras foram submetidas a ensaios de nanodureza para avaliar o comportamento desta propriedade dos filmes finos de ZrN, TaN e Ta_{1-x}Zr_xN com diferentes teores de zircônio. Os valores de dureza foram obtidos de acordo com a norma ISO 14577 e são mostradas na Figura 11.

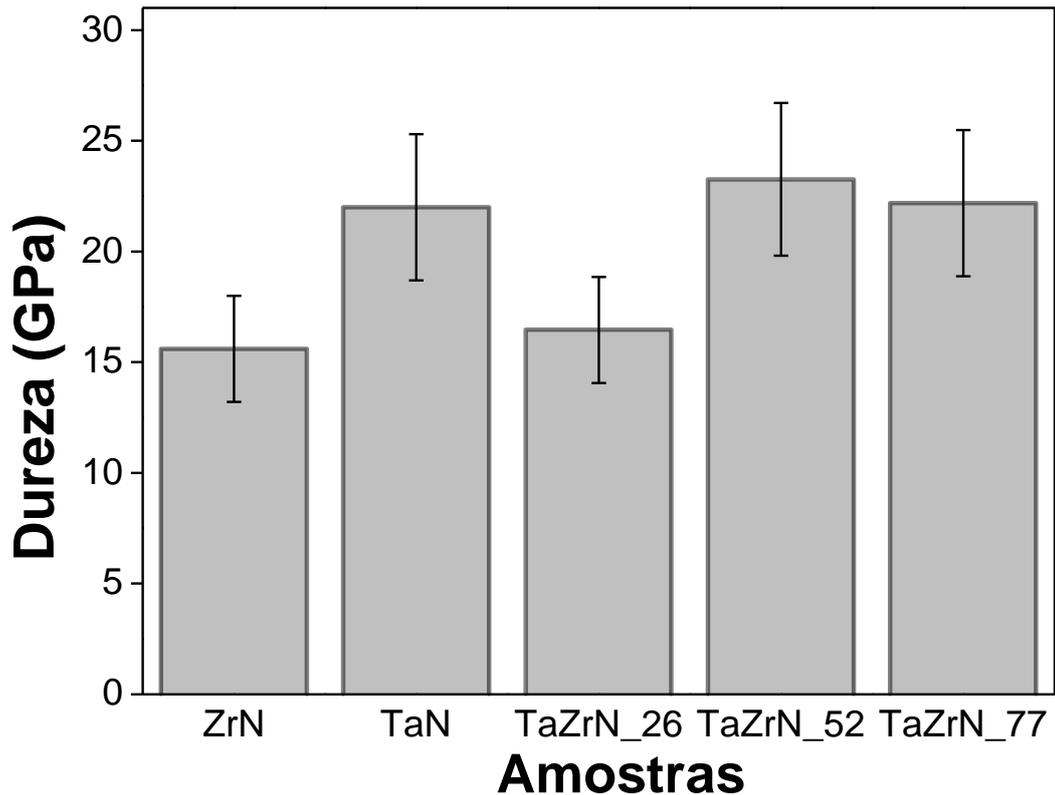


Figura 11. Valores de dureza de todas as amostras obtidas a partir de ensaio de nanodureza.

O valor de dureza observado para o ZrN foi de 15,6 GPa, resultado similar ao obtido no estudo desenvolvido por MUSIL *et al.* (2012), no qual foi depositado ZrN estequiométrico com estrutura CFC. O valor de dureza do TaN é o mesmo mostrado na Figura 8, apresentando valor de 22,0 GPa sendo mostrado aqui somente para fins comparativos com outras amostras.

A amostras TaZrN_26, TaZrN_52 e TaZrN_77 apresentaram valores de dureza de 16,0, 23,0 e 22,0 GPa respectivamente, estando todos estes valores dentro da margem de erro das medidas, mostrando que não houve mudança significativa nos valores de dureza para os nitretos ternários quando comparados ao binário TaN.

Como mostrado nos resultados apresentados na Figura 10 em todas as amostras de $Ta_{1-x}Zr_xN$ houve a formação de solução sólida em uma estrutura tipo TaZrN. Mesmo havendo a substituição de átomos de Ta por Zr e vice-versa no reticulado cristalino, esta distorção não foi suficiente para gerar um aumento de dureza destes revestimentos em

comparação ao TaN puro. Este fenômeno pode ser explicado devido aos átomos de Zr e Ta possuírem raios atômicos semelhantes, o que causou um deslocamento dos picos de difração, mas não foi eficiente para distorcer de maneira eficiente o reticulado cristalino, não gerando um aumento considerável nas tensões residuais nos filmes finos, o que poderia gerar um ganho efetivo na dureza dos revestimentos.

5.4. Oxidação em altas temperaturas

As amostras ZrN, TaN e $Ta_{1-x}Zr_xN$ foram submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C. Após os ensaios, todas as amostras foram analisadas por GAXRD para verificar as fases cristalinas formadas a partir dos processos de oxidação dos revestimentos.

A Figura 12 mostra os padrões de difração dos filmes finos de nitreto de zircônio após os ensaios de oxidação. Para fins de comparação o padrão de difração da amostra CD também é mostrado na figura.

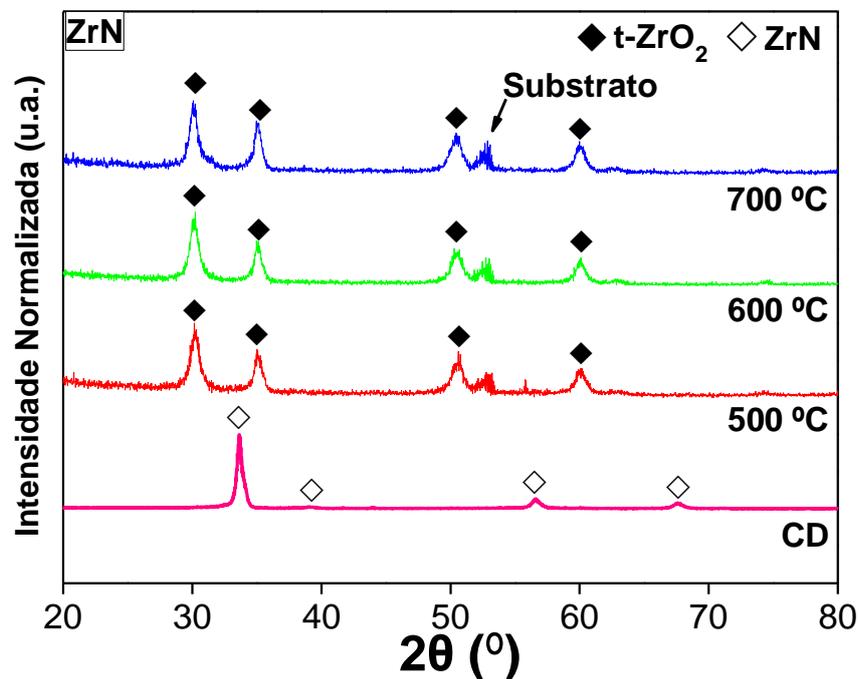


Figura 12. Padrões de difração para os filmes finos de ZrN CD e oxidados à 500 °C, 600 °C e 700 °C.

Os resultados apresentados na Figura 12 mostram que o filme de ZrN não resistiu sequer ao teste na temperatura mais baixa de 500 °C, não sendo possível verificar os picos referente ao ZrN CFC da amostra como depositada, somente picos referentes ao óxido de zircônio na sua fase tetragonal (t-ZrO₂) foram identificados de acordo com o padrão PDF 50-1089. O mesmo comportamento é observado para os ensaios de oxidação em 600 °C e 700 °C.

Na Figura 13 são apresentados os resultados de GAXRD para amostras de TaN.

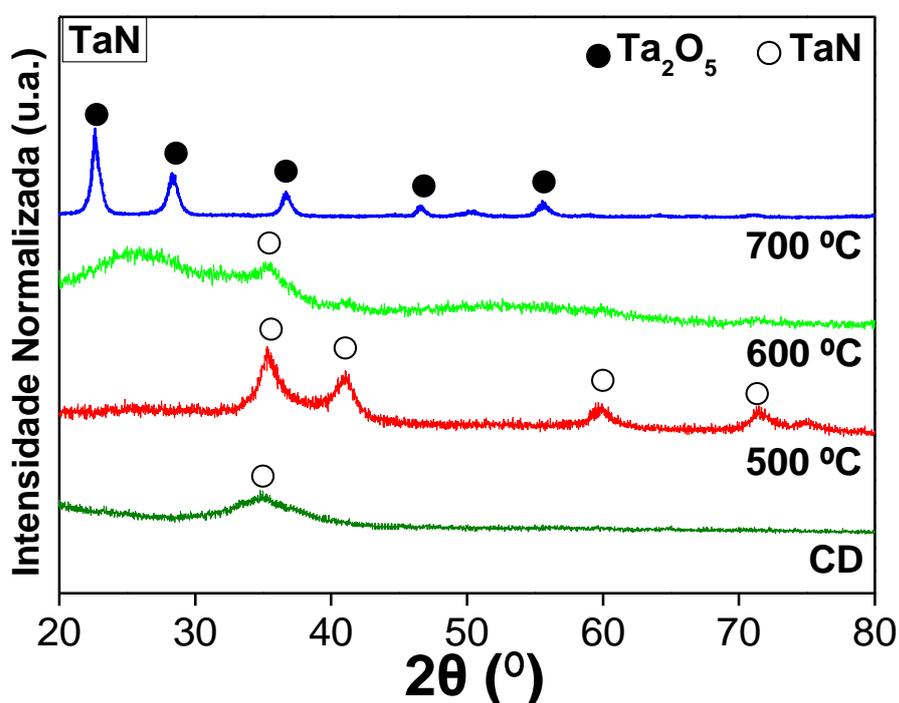


Figura 13. Padrões de difração para os filmes finos de TaN CD e oxidados à 500 °C, 600 °C e 700 °C.

Conforme discutido anteriormente, a amostra de TaN CD apresenta caráter praticamente amorfo, sugerindo uma possível cristalização na estrutura cristalina CFC na amostra CD. Esta tendência fica evidente quando a amostra de TaN foi exposta a 500 °C, onde a maior energia disponível no sistema promove uma maior cristalização do revestimento de TaN, favorecendo a formação da fase CFC do TaN, com seus picos característicos na direção dos planos (111), (200), (220) e (311), segundo o padrão PDF 49-1283. Para esta temperatura não é possível observar picos provenientes de óxido de tântalo, somente o aumento da cristalinidade do material.

No ensaio a 600 °C para a amostra de TaN é possível observar somente o pico de TaN em 35° mostrando uma perda significativa de cristalinidade em relação à amostra oxidada a 500 °C e o surgimento de um amplo pico entre 20° e 30° o que sugere que o revestimento está mudando sua estrutura cristalina. Provavelmente esteja havendo o início da formação do óxido, mas ainda com a coexistência do nitreto.

O processo de oxidação do TaN se completa quando foi utilizada a temperatura de oxidação 700 °C, com a formação do óxido de tântalo. A esta temperatura os resultados mostram picos de difração intensos e bem definidos referentes ao Ta₂O₅, segundo padrão PDF 25-922. Nenhum pico referente ao TaN é observado, portanto, é possível concluir que a 700 °C o nitreto de tântalo oxida completamente na forma de Ta₂O₅.

Nas Figuras 14, 15 e 16 são mostrados os resultados de GAXRD para as amostras TaZrN_26, TaZrN_52 e TaZrN_77, respectivamente.

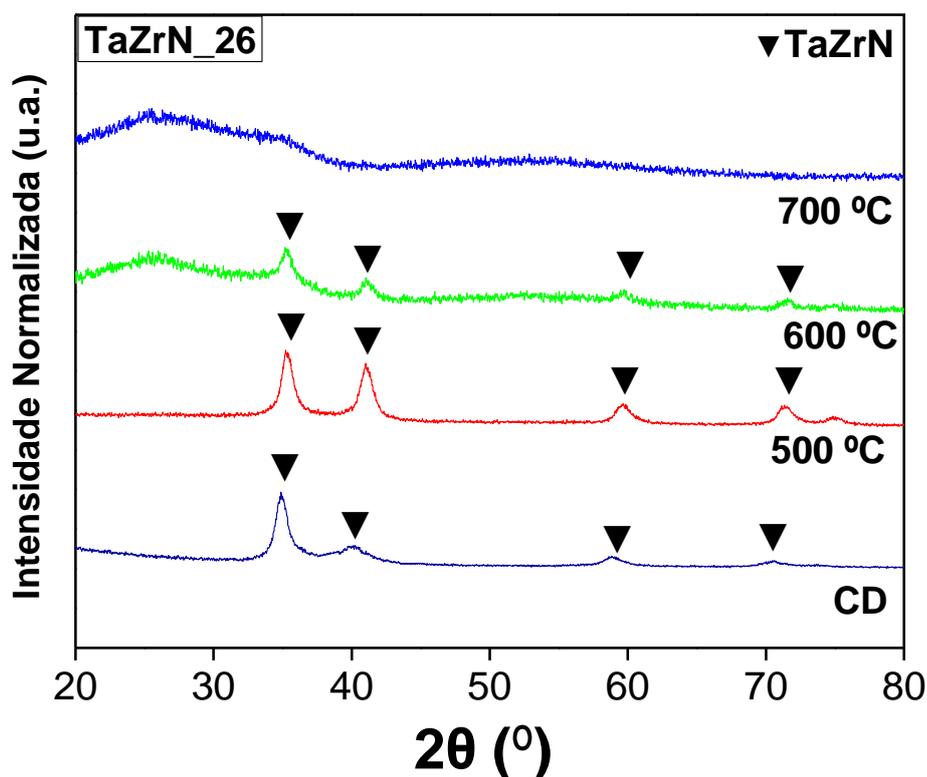


Figura 14. Padrões de difração para os filmes finos de TaZrN contendo 26 at. % de Zr, como depositado e oxidados à 500 °C, 600 °C e 700 °C.

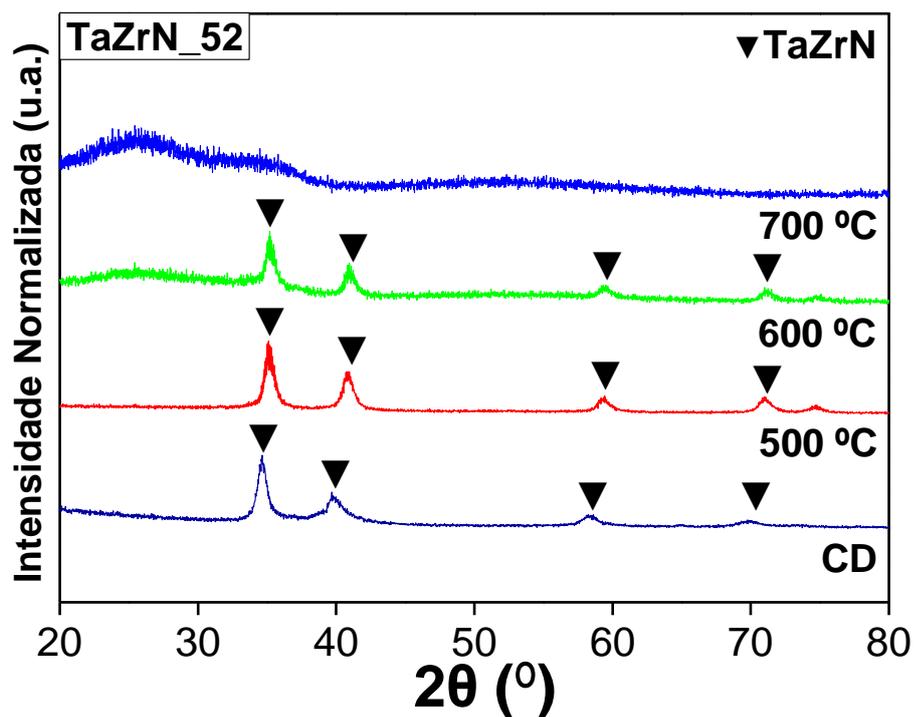


Figura 15. Padrões de difração para os filmes finos de TaZrN contendo 52 at. % de Zr, como depositado e oxidados à 500 °C, 600 °C e 700 °C

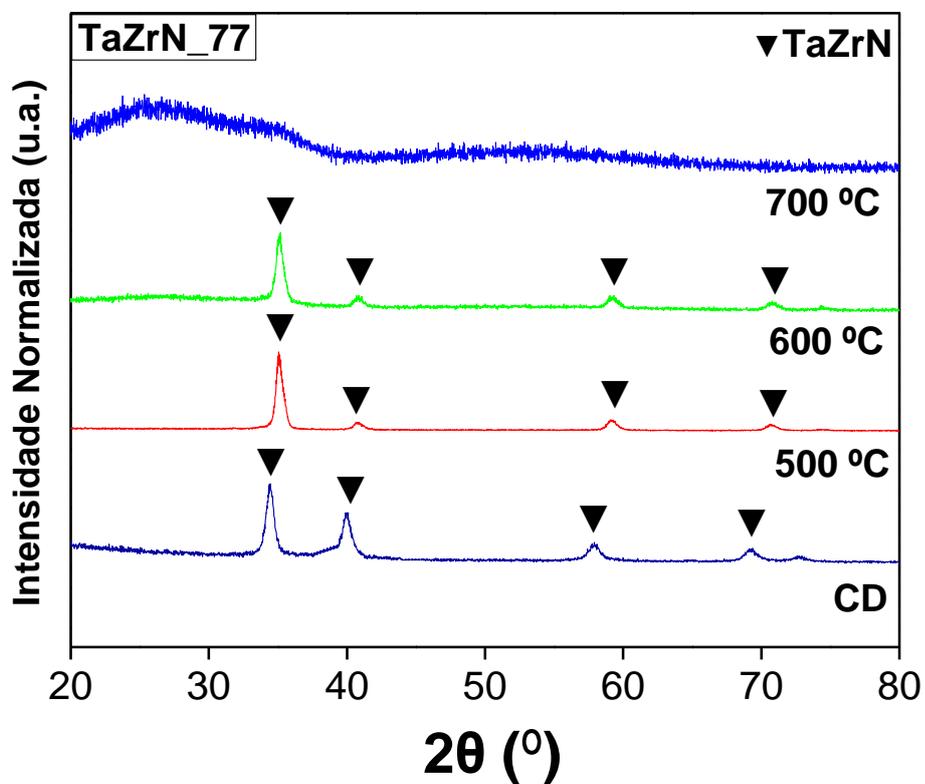


Figura 16. Padrões de difração para os filmes finos de TaZrN contendo 77 at. % de Zr, como depositado e oxidados à 500 °C, 600 °C e 700 °C.

Os resultados para as amostras $Ta_{x-1}Zr_xN$ apresentaram comportamento bastante semelhante em todas as temperaturas de oxidação estudadas como mostrado nas Figuras 14, 15 e 16. A adição de 26 at. %, 52 at. % ou 77 at. % de Zr no TaN promoveu uma melhora significativa na resistência à oxidação dos revestimentos em comparação com os filmes finos de ZrN puros, uma vez que a estrutura de TaZrN identificada na amostra como depositada permanece inalterada até 600 °C.

Em 700 °C todos os filmes finos de $Ta_{x-1}Zr_xN$ apresentaram comportamento amorfo, sugerindo que a estrutura de nitreto começou a oxidar, mas não por completo, uma vez que não é possível observar picos intensos provenientes de óxidos de tântalo ou de zircônio. No entanto, à 700 °C já existe uma mistura de óxidos e nitretos e que, aumentando a temperatura do ensaio, as amostras provavelmente irão se oxidar por completo.

6. CONCLUSÃO

Filmes finos de TaN, ZrN e $Ta_{1-x}Zr_xN$ foram depositados com sucesso por *magnetron sputtering* reativo. As análises de GAXRD das amostras CD mostraram que o TaN possui caráter amorfo, já a amostra ZrN possui estrutura cristalina CFC. Nas amostras $Ta_{1-x}Zr_xN$ não houve formação de uma estrutura bifásica TaN/ZrN, mas a formação de solução sólida em uma estrutura TaZrN com os picos do ZrN CFC, que apresentou deslocamento dos picos devido à substituição dos átomos de Zr e Ta na estrutura.

Os valores de dureza obtidos para o TaN e ZrN foram semelhantes aos encontrados na literatura, já as amostras de $Ta_{1-x}Zr_xN$ obtiveram valores de dureza bastante similares as encontradas para o TaN puro, não sendo a adição de Zr no TaN eficiente para ganho na dureza do material.

Os ensaios de oxidação em altas temperaturas mostraram que os revestimentos de ZrN puro oxidaram completamente a 500 °C. Nas amostras de TaN houve um aumento da cristalinidade da estrutura do nitreto a 500 °C e a formação de Ta_2O_5 ocorreu somente em 700 °C.

A adição do Zr promoveu uma melhora significativa na resistência à oxidação dos filmes finos de $Ta_{1-x}Zr_xN$ em comparação com os revestimentos puros de ZrN e TaN. Os resultados de GAXRD mostraram uma estrutura cristalina $Ta_{1-x}Zr_xN$ inalterada até 600 °C. Em 700 °C todas as amostras de $Ta_{1-x}Zr_xN$ apresentaram comportamento amorfo, entretanto, não foi observado a presença de óxidos nesta temperatura de oxidação, sendo assim, a adição de 26 at.%, 52 at.% ou 55 at.% de zircônio nos filme finos não alterou significativamente a dureza do filme fino ternário, mas foi eficiente na melhora à oxidação em altas temperaturas em comparação ao nitreto binário TaN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIAS, G.; KANOUN, M. B.; GOUMRI-SAID, S.; KOUTSOKERAS, L.; DUB, S. N.; DJEMIA, P. Electronic structure and mechanical properties of ternary ZrTaN alloys studied by ab initio calculations and thin-film growth experiments. **Physical Review B**, v. 90, n. 14, p. 144107, out. 2014.

ALISHAHI, M.; MAHBOUBI, F.; MOUSAVI KHOIE, S. M.; APARICIO, M.; LOPEZ-ELVIRA, E.; MÉNDEZ, J.; GAGO, R. Structural properties and corrosion resistance of tantalum nitride coatings produced by reactive DC magnetron sputtering. **RSC Advances**, v. 6, n. 92, p. 89061–89072, 2016.

AOUADI, S. M. Structural and mechanical properties of TaZrN films: Experimental and ab initio studies. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 5, 2006.

AOUADI, S. M.; FILIP, P.; DEBESSAI, M. Characterization of tantalum zirconium nitride sputter-deposited nanocrystalline coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 187, n. 2–3, p. 177–184, 2004.

ARSHI, N.; LU, J.; JOO, Y. K.; YOON, J. H.; KOO, B. H. Effects of nitrogen composition on the resistivity of reactively sputtered TaN thin films. **Surface and Interface Analysis**, v. 47, n. 1, p. 154–160, 2015.

ARYASOMAYAJULA, A.; VALLETI, K.; ARYASOMAYAJULA, S.; BHAT, D. G. Pulsed DC magnetron sputtered tantalum nitride hard coatings for tribological applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, p. 4401–4405, dez. 2006.

ASEMPAH, I.; XU, J.; YU, L.; WANG, L. Effect of boron concentration on the mechanical, tribological and corrosion properties of Ta–B–N films by reactive magnetron sputtering. **Ceramics International**, v. 45, n. 15, p. 19395–19403, 2019.

CABRAL, C.; SAENGER, K. L.; KOTECKI, D. E.; INTRODUCTION, I. Oxidation-Resistant Diffusion Barriers. p. 8–9, 2000.

CHANTHARANGSI, C.; DENCHITCHAROEN, S.; CHAIYAKUN, S.; LIMSUWAN, P. Structures, morphologies, and chemical states of sputter-deposited CrZrN thin films with various Zr contents. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 613–619, 2015.

CHEN, Y.-I.; LIN, K.-Y.; WANG, H.-H.; CHENG, Y.-R. Characterization of Ta–Si–N coatings prepared using direct current magnetron co-sputtering. **Applied Surface Science**, v. 305, p. 805–816, jun. 2014.

CHEN, Y. I.; GAO, Y. X.; CHANG, L. C. Oxidation behavior of TaSiN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 332, n. March, p. 72–79, 2017.

CHEN, Y. I.; LIN, J. H.; CHOU, C. C. Oxidation resistance and mechanical properties of Ta–Al–N coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, p. 41–47, 2016.

CHEN, Y. I.; LIN, K. Y.; WANG, H. H.; CHENG, Y. R. Characterization of Ta-Si-N coatings prepared using direct current magnetron co-sputtering. **Applied Surface Science**, v. 305, p. 805–816, 2014.

CUI, W.; CHENG, J.; LIU, Z. Bio-tribocorrosion behavior of a nanocrystalline TiZrN coating on biomedical titanium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 369, n. April, p. 79–86, 2019.

DEBESSAI, M.; FILIP, P.; AOUADI, S. M. Niobium zirconium nitride sputter-deposited protective coatings. **Applied Surface Science**, v. 236, n. 1–4, p. 63–70, 2004.

ELANGOVAN, T.; MURUGESHAN, S.; MANGALARAJ, D.; KUPPUSAMI, P.; KHAN, S.; SUDHA, C.; GANESAN, V.; DIVAKAR, R.; MOHANDAS, E. Synthesis and high temperature XRD studies of tantalum nitride thin films prepared by reactive pulsed dc magnetron sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 22, p. 6400–6407, 2011.

FERNANDEZ, D. A. R.; BRITO, B. S. S.; SANTOS, I. A. D.; SOARES, V. F. D.; TERTO, A. R.; OLIVEIRA, G. B. DE; HUBLER, R.; BATISTA, W. W.; TENTARDINI, E. K. Effect of hafnium contaminant present in zirconium targets on sputter deposited ZrN thin films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 462, n. August 2019, p. 90–94, 2020.

FIROUZABADI, S. S.; NADERI, M.; DEGHANI, K.; MAHBOUBI, F. Effect of nitrogen flow ratio on nano-mechanical properties of tantalum nitride thin film. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 719, p. 63–70, 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, n. suppl 2, p. 30–34, out. 2015.

FREY, H.; KHAN, H. R. **Handbook of thin film technology**. Springer, 2015.

HUDEC, T.; MIKULA, M.; SATRAPINSKY, L.; ROCH, T.; TRUHLÝ, M.; ŠVEC, P.; HUMINIUC, T.; POLCAR, T. Structure, mechanical and tribological properties of Mo-S-N solid lubricant coatings. **Applied Surface Science**, v. 486, p. 1–14, 2019.

JACOBSEN, S. D. Propriedades Tribocorrosivas De Multicamadas Ti/Tin: Dependência Do Comprimento De Modulação E Proporção Da Camada Cerâmica. p. 1–111, 2007.

KANG, S. M.; YOON, S. G.; SUH, S. J.; YOON, D. H. Control of electrical resistivity of TaN thin films by reactive sputtering for embedded passive resistors. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 11, p. 3568–3571, 2008.

KHAMSEH, S.; ARAGHI, H. A study of the oxidation behavior of CrN and CrZrN ceramic thin films prepared in a magnetron sputtering system. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 9988–9994, jun. 2016.

KIRCHHEIM, R. Metals as sinks and barriers for interstitial diffusion with examples for oxygen diffusion in copper, niobium and tantalum. **Acta Metallurgica**, v. 27, n. 5, p. 869–878, 1979.

KOLLER, C. M.; MARIHART, H.; BOLVARDI, H.; KOLOZSVÁRI, S.; MAYRHOFER, P. H. Structure, phase evolution, and mechanical properties of DC, pulsed DC, and high power impulse magnetron sputtered Ta–N films. **Surface and Coatings Technology**, v. 347, p. 304–312, ago. 2018.

LI, W.; YUAN, Z.; ZHU, Y.; GUO, W.; WANG, Y.; WANG, H.; LI, J. Influence of nitrogen partial pressure on structure, mechanical and tribological properties of TaCN coatings. **Ceramics International**, v. 47, n. 18, p. 26233–26241, 2021.

LIN, Y. W.; HUANG, J. H.; CHENG, W. J.; YU, G. P. Effect of Ti interlayer on mechanical properties of TiZrN coatings on D2 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 350, n. 2017, p. 745–754, 2018.

LIU, E.; JIN, G.; CUI, X.; XIAO, Q.; SHAO, T. Effect of gas pressure on the mechanical properties of sputtered tan films. **Physics Procedia**, v. 50, n. October 2012, p. 438–441, 2013.

LIU, X.; MA, G. J.; SUN, G.; DUAN, Y. P.; LIU, S. H. Effect of deposition and annealing temperature on mechanical properties of TaN film. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 3, p. 1033–1037, 2011.

_____. The influence of Ti doping on the mechanical properties of TaN film. **Surface and Coatings Technology**, v. 212, p. 128–133, 2012.

LIU, X.; MA, G. J.; SUN, G.; DUAN, Y. P.; LIU, S. H. MoS_x-Ta composite coatings on steel by d.c magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 89, n. 1, p. 203–208, mar. 2013.

MA, R.; GUO, X. Effects of Mo and Zr composite additions on the microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of multi-elemental Nb-Si based ultrahigh temperature alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 870, p. 159437, 2021.

MATENOGLOU, G. M.; KOUTSOKERAS, L. E.; LEKKA, C. E.; ABADIAS, G.; KOSMIDIS, C.; EVANGELAKIS, G. A.; PATSALAS, P. Structure, stability and bonding of ternary transition metal nitrides. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 6–7, p. 911–914, 2009.

MATTOX, D.M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) Processing**, British Library, Boston, William Andrew, 2010.

MENDIZABAL, L.; BAYÓN, R.; G-BERASATEGUI, E.; BARRIGA, J.; GONZALEZ, J. J. Effect of N₂ flow rate on the microstructure and electrochemical behavior of Ta_nx films deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 610, p. 1–9, 2016.

PIERSON, H. O. **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications**. Norwich US: William Andrew

Publishing, 1996.

RIEKKINEN, T.; MOLARIUS, J.; LAURILA, T.; NURMELA, A.; SUNI, I.; KIVILAHTI, J. K. Reactive sputter deposition and properties of Ta_xN thin films. **Microelectronic Engineering**, v. 64, n. 1–4, p. 289–297, 2002.

RUAN, J. L.; HUANG, J. L.; LU, H. H.; CHEN, J. S.; LII, D. F. Effects of the Ta content on the microstructure and electrical property of reactively sputtered $Ta_xZr_{1-x}N$ thin films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 15, p. 4987–4991, 2011.

SERRA, E. C.; SOARES, V. F. D.; FERNANDEZ, D. A. R.; HÜBLER, R.; JUSTE, K. R. C.; LIMA, C. L.; TENTARDINI, E. K. Influence of WS_2 content on high temperature wear performance of magnetron sputtered $TiN-WS_x$ thin films. **Ceramics International**, v. 45, n. 16, p. 19918–19924, 2019.

SILVA NETO, P. C.; FREITAS, F. G. R.; FERNANDEZ, D. A. R.; CARVALHO, R. G.; FELIX, L. C.; TERTO, A. R.; HUBLER, R.; MENDES, F. M. T.; SILVA JUNIOR, A. H.; TENTARDINI, E. K. Investigation of microstructure and properties of magnetron sputtered $Zr-Si-N$ thin films with different Si content. **Surface and Coatings Technology**, v. 353, n. April, p. 355–363, nov. 2018.

TANG, Z. Z. Effect of nitrogen concentration to the structural, chemical and electrical properties of tantalum zirconium nitride films. **Ceramics International**, v. 38, n. 4, p. 2997–3000, 2012.

TENTARDINI, K. E. **Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de (Ti, Al)N do tipo Multicamada para Aplicação em Matrizes**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). UFRGS, Porto Alegre.

TSENG, C. C.; HSIEH, J. H.; JANG, S. C.; CHANG, Y. Y.; WU, W. Microstructural analysis and mechanical properties of $TaN-Ag$ nanocomposite thin films. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 17, p. 4970–4974, jul. 2009.

TSUKIMOTO, S.; MORIYAMA, M.; MURAKAMI, M. Microstructure of amorphous tantalum nitride thin films. **Thin Solid Films**, v. 460, n. 1–2, p. 222–226, 2004.

TUNG, H. M.; WU, P. H.; YU, G. P.; HUANG, J. H. Microstructures, mechanical properties and oxidation behavior of vacuum annealed $TiZrN$ thin films. **Vacuum**, v. 115, p. 12–18, 2015.

VALDEZ, K.; ESPINOSA-ARBELÁEZ, D. G.; GARCÍA-HERRERA, J. E.; MUÑOZ-SALDAÑA, J.; FARIAS, M. H.; LA CRUZ, W. DE. Influence of substrate temperature and N_2/Ar flow ratio on the stoichiometry, structure and hardness of TaN_x coatings deposited by DC reactive sputtering. **Surface and Interface Analysis**, v. 47, n. 11, p. 1015–1019, 2015.

VALLETI, K. Studies on hard TaN thin film deposition by R C-Mag technique. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 27, n. 4, p. 626–630, jul. 2009.

- VARGAS, M.; CASTILLO, H. A.; RESTREPO-PARRA, E.; LA CRUZ, W. DE. Stoichiometry behavior of TaN, TaCN and TaC thin films produced by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 279, p. 7–12, 2013.
- WANG, W. L.; CHEN, W. C.; PENG, K. T.; KUO, H. C.; YEH, M. H.; CHIEN, H. J.; YING, T. H. The influence of amorphous TaN_x under-layer on the crystal growth of over-deposited Ta film. **Thin Solid Films**, v. 603, p. 34–38, 2016.
- XU, J.; LUO, H.; JU, H.; YU, L.; ZHOU, G. Microstructure, mechanical and tribological properties of TaWN composite films. **Vacuum**, v. 146, p. 246–251, 2017.
- XU, S.; MUNROE, P.; XU, J.; XIE, Z. H. The microstructure and mechanical properties of tantalum nitride coatings deposited by a plasma assisted bias sputtering deposition process. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 470–475, 2016.
- YANG, Y. H.; WU, F. B. Microstructure evolution and protective properties of TaN multilayer coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 308, n. 2, p. 108–114, dez. 2016.
- YU, D.; YU, L.; JIA, P.; JU, H.; LUO, H.; XU, J.; KOYAMA, S. Microstructure, mechanical and tribological properties of TaCN composite films by reactive magnetron sputtering. **Ceramics International**, v. 46, n. 13, p. 20683–20694, 2020.
- ZAOUI, A.; FERHAT, M. Investigating potential hard materials: the case of tetragonal TaMoN. **Chinese Journal of Physics**, v. 66, n. May, p. 758–764, 2020.
- ZAMAN, A. **Characterization of Tantalum Nitride Thin Films Synthesized by Magnetron Sputtering**. The University of Texas, USA. May, 2014.
- ZEMAN, P.; MUSIL, J.; DANIEL, R. High-temperature oxidation resistance of Ta-Si-N films with a high Si content. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 12–13, p. 4091–4096, 2006.
- ZENG, C.; PU, J.; WANG, H.; ZHENG, S.; CHEN, R. Influence of microstructure on tribological properties and corrosion resistance of MoS₂/WS₂ films. **Ceramics International**, n. November 2019, fev. 2020.
- ZHAO, X.; LI, H.; LI, J.; HU, J.; HUANG, J.; KONG, J.; WU, Q.; SHI, Y.; XIONG, D. Mechanical and tribological behaviors of hard and tough Ta_xHf_{1-x}N films with various Ta contents. **Surface and Coatings Technology**, v. 403, n. September, p. 126412, 2020.
- ZHOU, Y.; JIN, P.; CHEN, S.; ZHU, Y. Tantalum nitride nanowires: Synthesis and characterization. **Materials Letters**, v. 136, p. 168–170, 2014.