



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS (*P<sup>2</sup>CEM*)**

**Dissertação de Mestrado**

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO NA ESTRUTURA DE  
FILMES FINOS DE  $Zr_xSi_{1-x}N$  DEPOSITADOS POR *MAGNETRON SPUTTERING*  
REATIVO**

**Fábio Santos de Oliveira**

São Cristóvão/SE

Fevereiro de 2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS (*P<sup>2</sup>CEM*)**

**FÁBIO SANTOS DE OLIVEIRA**

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO NA ESTRUTURA DE  
FILMES FINOS DE  $Zr_xSi_{1-x}N$  DEPOSITADOS POR *MAGNETRON SPUTTERING*  
REATIVO**

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

São Cristóvão/SE  
Fevereiro de 2023

“INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO NA  
ESTRUTURA DE FILMES FINOS DE  $Zr_xSi_{1-x}N$  DEPOSITADOS  
POR MAGNETRON SPUTTERING REATIVO”

Fábio Santos de Oliveira

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. Rogério Machado



---

Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Fevereiro/2023

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

O48i Oliveira, Fábio Santos de  
Influência da temperatura do substrato na estrutura de filmes finos de  $Zr_xSi_{1-x}N$  depositados por *magnetron sputtering* reativo / Fábio Santos de Oliveira ; orientador Eduardo Kirinus Tentardini. - São Cristóvão, 2023.  
56 f. : il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2023.

1. Filmes finos. 2. Zircônio. 3. Magnetrons. I. Tentardini, Eduardo Kirinus Orient. II. Título.

CDU 66.017

*Dedico primeiramente a Deus, à minha família em especial à minha esposa (Maria Valdirene), à minha mãe (Ivanete dos Santos) e ao meu filho (Enzo Gabriel) por serem à minha fonte de inspiração e dedicação em todos esses anos.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua bondade eterna e pela oportunidade de cursar o mestrado e completar cada etapa e cada desafio no curso.

Ao meu orientador Dr. Eduardo Kirinus Tentardini pela dedicação, pelo feedback através do whatsApp e seriedade de como trata o curso e cada um dos orientandos sempre estando à disposição para sanar todas as dúvidas, enfim por ser um facilitador da aprendizagem.

Gostaria de agradecer à minha mãe (Ivanete dos Santos Oliveira) que sempre me deu apoio em todos os momentos da minha vida e que sempre me ensinou o dom da honestidade.

Agradeço à minha esposa Maria Valdirene por todo apoio e paciência durante todos esses anos. Ao meu filho Enzo Gabriel que apesar de não entender nada é fruto de inspiração e motivação para que eu possa continuar buscando novos desafios.

Ao grupo de pesquisa de Engenharia de Superfície, em especial ao Iago por ter me ajudado na aprendizagem e tratamento das curvas de XPS e nos debates ao longo do curso.

A todos do DCEM e P2CEM, em especial aos professores Sandro Griza, Marcelo Ueki e Wilton Walter Batista, os quais contribuíram para o meu crescimento ao longo do curso e nas disciplinas de pesquisa.

Aos amigos Renan Celestino, Hérciles, Mário e Vagner dos Anjos pelo companheirismo e por me sanar dúvidas quando solicitadas.

A CAPES, pelo suporte através da bolsa de mestrado.

Enfim, a todos que contribuíram para realização deste trabalho o meu muito obrigado!

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 TEMPERATURA DO SUBSTRATO NA ESTRUTURA DE FILMES FINOS DE  $Zr_xSi_{1-x}N$  DEPOSITADOS POR *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO

Fábio Santos de Oliveira

Fevereiro/ 2023

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Filmes finos de  $Zr_xSi_{1-x}N$  foram obtidos através da técnica de *magnetron sputtering* reativo com o objetivo de avaliar a influência da temperatura do substrato na estrutura, morfologia e dureza. Foram escolhidas duas amostras com teores de silício de 1,6 e 8,0 at.% depositadas em substrato aquecido a 700°C. Os filmes finos foram caracterizados por RBS, GIXRD, MEV-FEG e nanodureza. A partir das análises de GIXRD foi possível observar que a fase cúbica de face centrada (CFC) do ZrN se manteve para alta temperatura de deposição para ambas amostras com uma orientação preferencial de crescimento na direção (200) para a amostra com 1,6 at.% de Si e uma orientação de crescimento mista para a amostra com 8,0 at.% de Si nas direções (100) e (200). Análises de XPS ratificam que o silício está presente na estrutura na forma de  $Si_3N_4$ , independente do teor de silício adotado e da temperatura de deposição, além da presença do silício livre ( $Si^\circ$ ) para a amostra com 8,0 at.% de silício depositada a 700°C. A presença do  $Si^\circ$  ratificou a decomposição do  $Si_3N_4$  em Si e  $N_2$  devido à temperatura do substrato para altos teores de silício. A partir das micrografias obtidas por MEV-FEG foi possível constatar a formação de uma morfologia com grãos colunares presente em ambas as amostras com o aumento da temperatura do substrato, além de uma microestrutura mais densa para a amostra com 1,6 at.% de silício. Os maiores valores de dureza foram verificados para a amostra  $ZrSiN_{1.6\_700}$ . O aumento da temperatura não promoveu ganhos significativos de dureza para a amostra com 8,0 at.% de silício estando todos os valores dentro da margem de erro.

**Palavras-chave:** Filmes finos; nitreto de zircônio;  $ZrSiN$ ; *magnetron sputtering* reativo.

Abstract of Dissertation presented to P<sup>2</sup>CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc).

INFLUENCE OF SUBSTRATE TEMPERATURE ON THE STRUCTURE OF  $Zr_xSi_{1-x}N$   
THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Fábio Santos de Oliveira

February/2023

Advisor: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Department: Materials Science and Engineering

Thin films of  $Zr_xSi_{1-x}N$  were obtained using the reactive magnetron sputtering technique in order to evaluate the influence of substrate temperature on structure, morphology and hardness. Two samples with silicon contents of 1.6 and 8.0 at. % were chosen and deposited on a substrate heated to 700°C. Thin films were characterized by RBS, GIXRD, SEM-FEG and nanohardness. From the GIXRD analyses, it was possible to observe that the face-centered cubic (FCC) phase of ZrN was maintained at high deposition temperature for both samples with a preferential growth orientation in the (200) direction for the sample with 1.6 at. % Si and a mixed growth orientation for the sample with 8.0 at. % Si in the (100) and (200) directions. XPS analyzes confirm that silicon is present in the structure in the form of  $Si_3N_4$ , regardless of the silicon content adopted and the deposition temperature, in addition to the presence of free silicon ( $Si^0$ ) for the sample with 8.0 at. % of silicon deposited at 700°C. The presence of  $Si^0$  ratified the decomposition of  $Si_3N_4$  into Si and  $N_2$  due to the temperature of the substrate for high silicon contents. From the micrographs obtained by SEM-FEG, it was possible to verify the formation of a morphology with columnar grains present in both samples with the increase of the substrate temperature, in addition to a denser microstructure for the sample with 1.6 at. % of silicon. The highest hardness values were verified for the ZrSiN\_1.6\_700 sample. The increase in temperature did not promote significant gains in hardness for the sample with 8.0 at. % of silicon, with all values within the error margin.

**Keywords:** Thin films; zirconium nitride; ZrSiN; reactive magnetron sputtering.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Filmes finos.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Sputtering .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2.1 Magnetron Sputtering.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.2 Magnetron Sputtering reativo (RMS).....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Nitreto de zircônio (ZrN).....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.1 Filmes Finos de nitreto de zircônio e silício (Zr-Si-N).....</b>	<b>19</b>
<b>2.3.2 Influência da temperatura do substrato (TS) em filmes de ZrSiN.....</b>	<b>21</b>
<b>2.4 Técnicas de Caracterização.....</b>	<b>23</b>
<b>2.4.1 Difração de raios X (DRX).....</b>	<b>23</b>
<b>2.4.2 Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford (RBS).....</b>	<b>25</b>
<b>2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)..</b>	<b>27</b>
<b>2.4.4 Nanodureza.....</b>	<b>29</b>
<b>2.4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS) .....</b>	<b>30</b>
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 Equipamento de deposição .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1.1 Parâmetros de deposição.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1.2 Condicionamento da Câmara de Deposição.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1.3 Preparação das amostras .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1.4 Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>33</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1 Análise de RBS .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2 ANÁLISE GIXRD DAS AMOSTRAS DE ZrSiN<sub>1.6</sub> E 8,0 DEPOSITADAS A TA E 700.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.1 Difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD).....</b>	<b>36</b>
<b>4.3 Análise MEV-FEG e XPS das amostras de ZrSiN<sub>8.0</sub> depositadas a TA e 700°C..</b>	<b>38</b>
<b>4.3.1 Análise MEV-FEG.....</b>	<b>38</b>
<b>4.3.2 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios x (XPS).....</b>	<b>40</b>
<b>4.4 Análise MEV-FEG e XPS das Amostras de ZrSiN depositadas a TA e 700°C.....</b>	<b>43</b>

<b>4.4.1 Análise MEV-FEG.....</b>	<b>43</b>
<b>4.4.2 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS).....</b>	<b>44</b>
<b>4.5 Propriedades Mecânicas.....</b>	<b>47</b>
<b>5 Conclusões.....</b>	<b>49</b>
<b>5.1 Perspectivas de Estudos Futuros.....</b>	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Micrografia da seção transversal de um filme fino de ZrN sobre Si (Fonte: Roman, 2011).....	13
<b>Figura 2.</b> Ilustração do processo de crescimento de um filme fino (Fonte: Almeida, 2008)...	14
<b>Figura 3.</b> Esquema de colisão entre a partícula incidente e a superfície do alvo (Fonte: Barbosa, 2011). .....	16
<b>Figura 4.</b> Magnetron sputtering (Fonte: Adaptada: Mattox, 1998).....	17
<b>Figura 5.</b> Ilustração do processo de sputtering reativo (Fonte: Adaptada de Anders, 2017).	18
<b>Figura 6.</b> Crescimento colunar de um filme fino de ZrN (Fonte: Roman, 2011). .....	19
<b>Figura 7.</b> Esquema de produção de raios X (Fonte: Roman, 2011 ).....	23
<b>Figura 8.</b> Esquema de análise de um filme fino por GAXRD (Fonte: Carvalho, 2016).....	25
<b>Figura 9.</b> Ilustração experimental de uma análise por feixe de íons, adaptado (Fonte: Chu, 1978).....	26
<b>Figura 10.</b> Ilustração do processo de retroespalhamento (Fonte: Carvalho, 2016).....	26
<b>Figura 11.</b> Esquema de interação de elétrons numa análise MEV-FEG (Fonte: Zhou et al., 2006).....	28
<b>Figura 12.</b> (a) Indentador preparado para penetrar a amostra; (b) aplicação de uma carga e (c) amostra indentada (Fonte: Oliver, 1992). .....	29
<b>Figura 13.</b> Equipamento de deposição utilizado no processo a) Câmara principal e b) Câmara auxiliar (Fonte: autoria própria, 2023). .....	31
<b>Figura 14.</b> Resultados das análises de RBS realizada na amostra com 80 W depositada no alvo de silício.....	35

<b>Figura 15.</b> Composição química das espécies depositadas a partir das análises de RBS.....	36
<b>Figura 16.</b> Resultados de GIXRD para as amostras com 1,6 e 8,0 at.% de silício.....	37
<b>Figura 17.</b> MEV-FEG das seções transversais das amostras (a) ZrSiN_1.6_TA e (b) ZrSiN_1.6_700.....	39
<b>Figura 18.</b> Espectro Si 2p para a amostra de ZrSiN-1.6 a temperatura ambiente e a 700 °C.....	40
<b>Figura 19.</b> Espectro Zr 3d para a amostra ZrSiN_1.6 a temperatura ambiente e a 700 °C.....	41
<b>Figura 20.</b> Espectro N 1S para a amostra ZrSiN_1.6 a temperatura ambiente e a 700 °C. ....	42
<b>Figura 21.</b> MEV-FEG das seções transversais das amostras (a) ZrSiN_8.0_TA e ( b) ZrSiN_8.0_700.....	43
<b>Figura 22.</b> Espectro Si 2p para a amostra de ZrSiN_8.0 a temperatura ambiente e a 700 °C. ....	44
<b>Figura 23.</b> Espectro Zr 3d para a amostra de ZrSiN_8.0 a temperatura ambiente e a 700 °C. ....	45
<b>Figura 24.</b> Espectro N 1S para a amostra de ZrSiN_8.0 a temperatura ambiente e a 700 °C..	46
<b>Figura 25.</b> Valores de dureza das amostras com 1.6 at.% e 8.0 at.% de silício com variação da temperatura.....	47

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Propriedades do nitreto de zircônio ( adaptada de Andrew, 1996) .....	18
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros de deposição para os filmes de ZrN .....	32



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS (*P<sup>2</sup>CEM*)**

## **1 INTRODUÇÃO**

Filmes finos de nitreto de zircônio (ZrN) têm sido bastante utilizados na indústria mecânica, uma vez que estes revestimentos possuem alta dureza, inércia química e boa resistência ao desgaste (Freitas, 2016), no entanto, este material ainda apresenta algumas limitações como o crescimento colunar da microestrutura e a baixa temperatura de oxidação, entre 400 e 500 °C (Millosev *et al.*, 1997), que limitam sua utilização em determinadas situações.

Com o objetivo de aprimorar as principais propriedades deste filme, uma alternativa utilizada nos últimos anos é depositar o ZrN com a adição de um terceiro elemento químico na estrutura, como o silício (Si), formando o ZrSiN, o qual tem apresentado melhores propriedades mecânicas e de resistência à oxidação quando comparado ao ZrN puro (Veprek; Veprek-Heijman, 2008).

Entretanto, a adição de Si tem que ser feita de maneira controlada, uma vez que existem estudos que mostram que em teores acima de 2 at.% de Si tem início a formação de uma camada amorfa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nos contornos do grão. Esta camada se torna mais intensa à medida que mais silício é adicionado na estrutura. Este fato reflete em perdas de propriedades como dureza e oxidação (Chen *et al.*, 2017).

Um recente trabalho (Dias *et al.*, 2022) mostra que o Si, não importando em qual quantidade é adicionado ao ZrN, está sempre presente como nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), não formando uma solução sólida substitucional ou intersticial com o ZrN, conclusão está frequentemente relatada em trabalhos anteriores (Choi *et al.*, 2014; Pilloud *et al.*, 2004).

Este estudo realizado por Dias promove uma nova perspectiva de entendimento de como o Si está presente na matriz de ZrN e de como a estrutura e propriedades destes filmes finos podem ser modificadas em função da alteração dos parâmetros de deposição do filme fino.

Uma das técnicas de deposição mais utilizadas na atualidade e que permite o controle dos principais parâmetros de deposição é a *magnetron sputtering*. Neste processo, os átomos são ejetados de um alvo por impactos de íons e são transportados até um substrato onde se condensam e formam o filme fino (Fonseca, 2019).

Dentre os principais parâmetros de deposição, a temperatura do substrato é um dos mais relevantes na modificação da estrutura dos filmes finos. A utilização de altas temperaturas do substrato durante a deposição permite modificar as fases cristalinas preferenciais e alterar os

compostos formados, permitindo a obtenção de estruturas e propriedades superiores às aquelas formadas sem o uso de aquecimento externo ao substrato (Sandu *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2003).

Existe uma escassez de trabalhos na literatura que estudaram especificamente o efeito do aquecimento do substrato durante a deposição na estrutura dos filmes finos de  $ZrN+Si_3N_4$ , podendo a temperatura do substrato promover diferentes modificações no filme fino em função da quantidade de silício presente nestes.

O presente trabalho tem como foco investigar a influência da alta temperatura do substrato na estrutura de filmes de  $ZrN+Si_3N_4$  estudando a morfologia, estrutura, compostos formados e dureza destes. Para tanto, filmes finos de  $ZrN+Si_3N_4$  foram depositados por *magnetron sputtering* reativo (RMS) com concentrações de 1,6 e 8,0 at.% de silício e temperatura do substrato a 700°C. Os filmes finos depositados foram caracterizados por Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS), difração de raios X de ângulo rasante (GIXRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS) e ensaios de nanodureza.

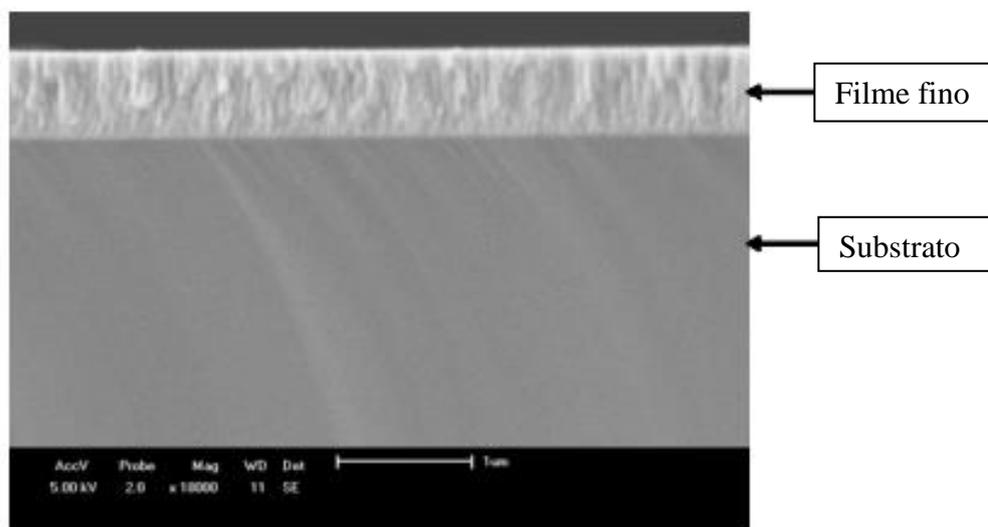
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Filmes finos

Filmes finos são definidos como uma fina camada entre nanômetros e micrômetros que é depositada sobre um substrato, com o objetivo de melhorar as propriedades superficiais dos sólidos. Os filmes finos podem fornecer diferentes propriedades ópticas, químicas, elétricas, mecânicas, tribológicas, magnéticas e térmicas para a superfície do substrato. Isto faz com que a deposição de filmes finos tenha muitas aplicações em diversas áreas da ciência, tecnologia e até na produção de itens decorativos (Smith, 1995; Jacobsen, 2007).

Devido a estas características, a indústria metal mecânica vem cada vez mais utilizando este revestimento com o objetivo de aumentar a vida útil das principais ferramentas de trabalho, com o intuito de evitar as paradas na produção de seus utensílios que elevam o preço do produto final.

A Figura 1 mostra uma micrografia de um filme fino de ZrN depositado sobre substrato de silício.

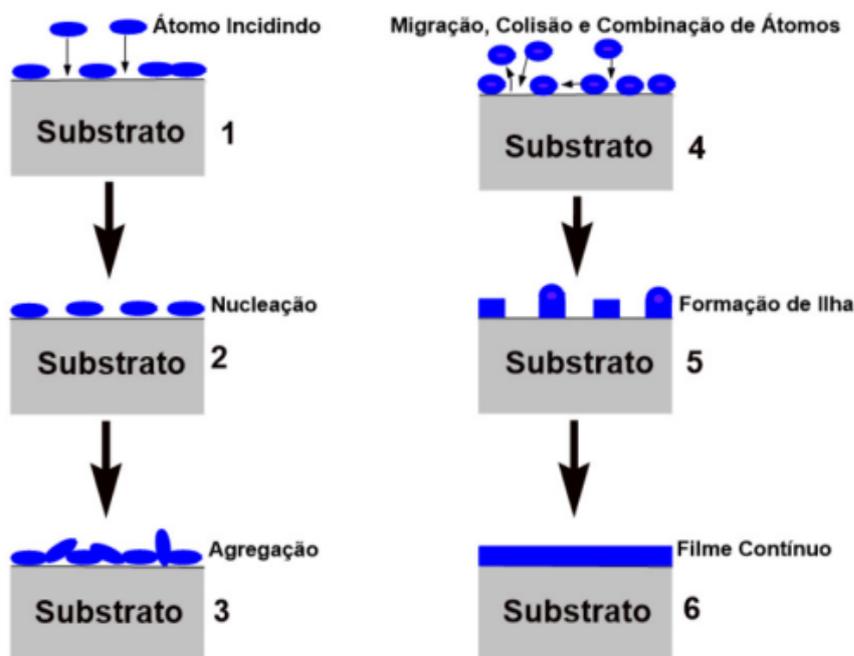


**Figura 1.** Micrografia da seção transversal de um filme fino de ZrN sobre Si ( Fonte: Roman, 2011).

Diversas técnicas são utilizadas para a deposição de filmes finos, dentre elas podemos destacar a Deposição Física a Vapor (PVD).

Através desta técnica os átomos do alvo são arrancados fisicamente por impacto de íons, e como vapor se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme fino (Aguzzoli, 2008).

É importante ressaltar que para o processo de formação de um filme fino completo é necessário obedecer algumas etapas, sem as quais não seria possível a formação do revestimento, são elas: nucleação, crescimento e coalescência. A Figura 2 ilustra o processo de formação de um filme fino.



**Figura 2.** Ilustração do processo de crescimento de um filme fino ( Fonte : Almeida, 2008).

Inicialmente, observa-se através do substrato (1) que os átomos incidem sobre o mesmo e, pequenos núcleos são formados diretamente na superfície (2). Em seguida, esses núcleos sofrem um processo de agregação e combinação (3 e 4 ) crescem formando ilhas (5). Estas ilhas coalescem, aumentando seu tamanho e produzindo canais, que vão gradativamente sendo diminuídos, originando a formação do filme contínuo (6) (Aguzzoli, 2008).

Dentre as diversas técnicas de deposição de filmes do tipo PVD, uma das mais usadas é a pulverização catódica ou *sputtering*.

## 2.2 Sputtering

O “*Sputtering*” ou pulverização catódica, ocorre quando átomos ou moléculas são removidos da superfície de um sólido por colisões de partículas incidentes, isso só é possível devido à transferência de momento entre as partículas incidentes e as partículas constituintes do sólido.

Para que esse fenômeno ocorra, é necessário que a partícula incidente possua energia cinética maior ou igual à energia de ligação dos átomos da superfície do sólido.

No momento da colisão a energia é transferida para os átomos da superfície do sólido fazendo com que estes assumam posições adjacentes, deslocando seus átomos vizinhos, que por sua vez deslocam mais átomos vizinhos, ocasionando colisões em efeito cascata. Quando este efeito gera a transferência de um átomo da rede do sólido para a fase gasosa ocorre o *sputtering* (Tentardini, 2004).

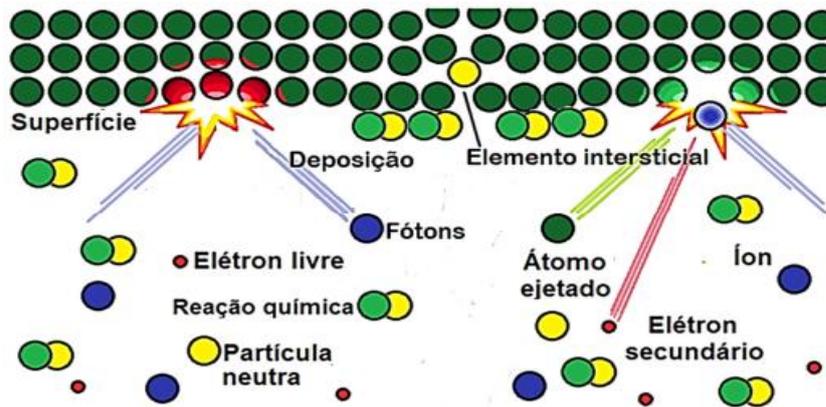
Para que o processo ocorra de forma efetiva, é necessário que os átomos da partícula incidente sejam facilmente ionizáveis, geralmente usa um gás nobre devido à sua inércia química. Entre todos os elementos químicos, o argônio (Ar) é o mais comumente utilizado, pois apresenta dimensões adequadas, semelhante aos átomos que serão ejetados da superfície do alvo (Carvalho, 2016).

A ser inserido na câmara do equipamento de deposição, o argônio é ionizado pela aplicação de uma diferença de potencial (tensão DC) entre o cátodo e o ânodo, criando uma descarga luminescente, o plasma. O potencial negativo é aplicado ao alvo que provocará seu bombardeamento pelos íons. Com isso, é possível que os íons presentes na câmara sejam acelerados em direção ao alvo, promovendo o fenômeno de *sputtering* no alvo (Carvalho, 2016).

À proporção que as colisões entre o gás ionizado e o alvo ocorrem, elétrons secundários também são emitidos, incentivando a formação de mais íons  $Ar^+$ , realimentando o plasma. Os átomos ejetados do alvo seguem em direções aleatórias, sendo que boa parte deles conseguem alcançar o substrato criando condições para a formação do filme contínuo (Filho, 2017).

Outro fator relevante é que o processo ocorre em câmaras de alto vácuo, este fato é fundamental para redução do livre caminho médio ( $\lambda$ ) durante a deposição, fator que permite que os átomos ou moléculas retirados da superfície do alvo atinjam o substrato sem que haja colisões durante o percurso (Freitas, 2016).

A Figura 3 mostra a esquematização de alguns efeitos que ocorrem durante o choque entre as partículas incidentes e a superfície do alvo.



**Figura 3.** Esquema de colisão entre a partícula incidente e a superfície do alvo (Fonte: Barbosa, 2011).

Observa-se que durante a interação entre os íons e a superfície do material sólido, chamado de alvo, diversos fenômenos podem ocorrer, como a emissão de fótons, elétron livre, e elétrons secundários. Estes últimos são essenciais para manter a retroalimentação do plasma, a fim de que o processo não seja interrompido (Barbosa, 2011).

Em relação aos alvos estes podem ser metálicos ou semicondutores. O sistema permite que seja utilizado qualquer um dos dois tipos de alvo, para isso o equipamento dispõe de uma fonte de corrente contínua (DC) e outra de corrente alternada em radiofrequência RF (Carvalho, 2016).

Normalmente fontes DC são utilizadas para alvos metálicos e fontes RF ou pulsadas para semicondutores ou materiais isolantes elétricos. Essa versatilidade possibilita a produção de filmes finos de diversos tipos, desde carbetos a nitretos (Ohring, 2002).

Dentre as técnicas de deposição por sputtering, destaca-se o *Magnetron Sputtering* e o *Magnetron Sputtering* Reativo (RMS).

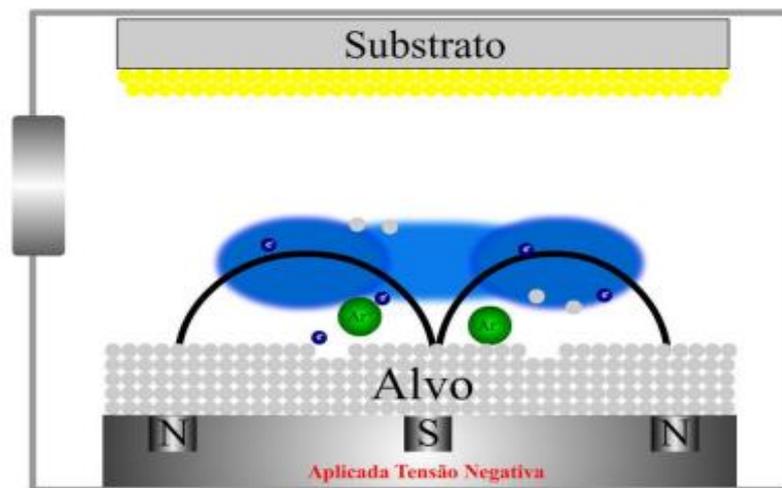
### 2.2.1 Magnetron Sputtering

Nesta técnica, ímãs são utilizados para gerar um campo magnético perpendicular à tensão aplicada ao alvo, o qual confina os elétrons do plasma próximos ao alvo, assim é possível aumentar o grau de ionização do gás de trabalho, o que torna o plasma mais denso (Terto, 2021).

Dessa forma os elétrons acompanham o campo magnético efetuando um movimento em espiral, causando um aumento significativo na probabilidade de ocorrer uma colisão entre os elétrons e os átomos do gás e, conseqüentemente, uma elevação no grau de ionização tornando o plasma mais denso (Moura, 2010).

A formação deste plasma denso próximo ao cátodo com uma pressão mais baixa, ocasiona um aumento do livre caminho médio, de modo que os íons podem ser acelerados a partir do plasma para o cátodo sem perda de energia devido a colisões.

Com a diminuição da pressão e o aumento da temperatura do substrato, a estrutura do filme resultante será mais compacta, além disso, o aumento da temperatura aumentará também a mobilidade dos átomos, produzindo filmes com densidade elevada e melhores propriedades físico-químicas (Filho, 2011). Na figura 4 é mostrado o esquema de deposição com *Magnetron Sputtering*.



**Figura 4.** Magnetron sputtering (Fonte: Adaptado de Mattox, 1998).

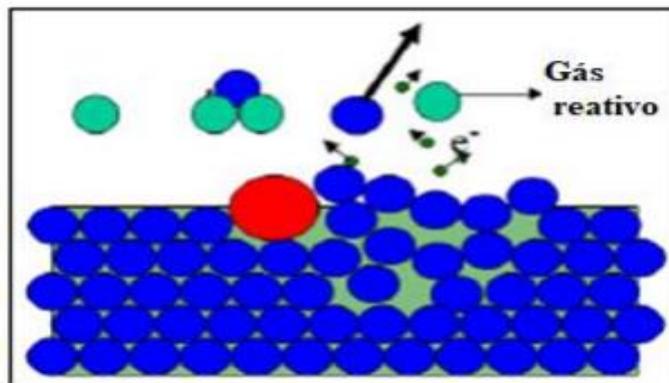
### **2.2.2 Magnetron Sputtering reativo (RMS)**

Neste processo são utilizados gases reativos dentro da câmara, como nitrogênio e oxigênio.

Estes gases quando inseridos à câmara de deposição se dissociam após colidirem com elétrons secundários presentes na câmara. A partir disso, esses átomos são ionizados e acelerados contra a superfície do alvo. À medida que estes íons alcançam a superfície, os mesmos reagem com os componentes do alvo, alterando assim a composição química superficial, também conhecido como envenenamento do alvo (Tentardini, 2000).

Essa alteração no processo de deposição causa uma redução no valor do rendimento do material composto pelo alvo, devido a maior dificuldade de ejeção de uma molécula quando comparada à ejeção de um átomo (Freitas, 2016).

A Figura 5 mostra uma ilustração deste processo.



**Figura 5.** Ilustração do processo de sputtering reativo (Fonte: Adaptado de Anders, 2017).

### 2.3 Nitreto de zircônio (ZrN)

Nitreto de zircônio (ZrN) é um material atraente devido às suas boas propriedades químicas e físicas como baixo coeficiente de atrito, boa adesão ao substrato, alta condutividade térmica e elétrica, boa resistência à corrosão e ao desgaste, além de possuir alta dureza (Milosev *et al.* 1997; Chang *et al.*, 2013). Estas propriedades permitem que o mesmo seja muito utilizado como revestimento em ferramentas de corte, em biomateriais e dispositivos eletrônicos (Roman *et al.*, 2011; Jimenez *et al.*, 2006., Niu *et al.*, 2008).

O ZrN é um material cerâmico, composto em sua estrutura por átomos de nitrogênio e zircônio que quando estequiométricos formam uma estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC), sendo que a concentração de nitrogênio deve ser realizada de maneira adequada, uma vez que a sua concentração interfere nas propriedades do filme, em função das diferentes fases formadas. A depender do teor de nitrogênio, pode-se encontrar as fases  $Zr_2N$ ,  $Zr_3N$ , ZrN (Dauchot *et al.*, 1995). Na Tabela 1 é possível ilustrar um resumo das principais características deste nitreto.

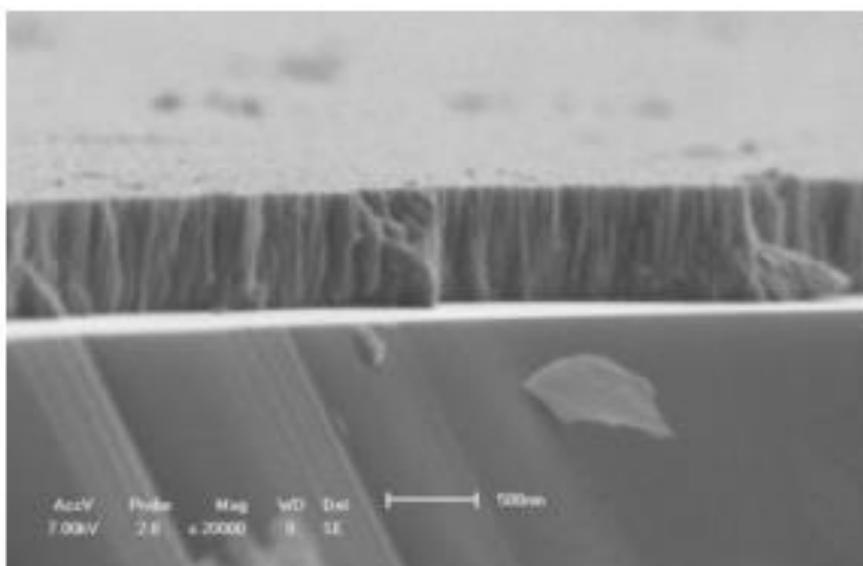
**Tabela 1.** Propriedades do nitreto de zircônio (adaptada de Andrew, 1996).

Composição	ZrN
Cor	Dourado
Ponto de fusão	2980°C
Dureza	15,8 GPa
Módulo de elasticidade	397 GPa
Resistência à oxidação	Aproximadamente 500 °C
Resistência química	Inerte para a maioria dos reagentes em temperatura ambiente

Um dos problemas enfrentados por pesquisadores na deposição de ZrN quando usa a técnica de RMS, é o crescimento colunar destes filmes. A presença dessas colunas é acompanhada de defeitos como porosidades e microtrincas que expõem o substrato ao meio externo, comprometendo não só as propriedades mecânicas como a resistência à oxidação (Terto, 2021).

Diante desse fato, a aplicação do filme fica limitada a determinadas operações evitando a sua aplicação em ambiente agressivos como, por exemplo, a exposição a produtos de corrosão ou em ambientes que exigem muito esforço mecânico como em ferramentas de usinagem (Freitas, 2016; Terto, 2021).

Uma das possíveis soluções encontrada para contornar esse tipo de defeito e preservar as propriedades no ZrN seria através da adição de um terceiro elemento químico na estrutura, como, por exemplo, o silício que forma o ZrSiN que reúne propriedades superiores quando comparado ao nitreto de zircônio puro e, a depender do percentual de silício adicionado corrige o aspecto colunar do filme (Yalamanchili, 2014). A Figura 6 ilustra a presença desse crescimento colunar.



**Figura 6.** Crescimento colunar de um filme fino de ZrN (Fonte: Roman, 2011).

### 2.3.1 Filmes Finos de nitreto de zircônio e silício (Zr-Si-N)

Recentemente, os revestimentos ternários têm atraído interesse da comunidade científica por reunir melhores propriedades quando comparados aos nitretos binários. A adição de um terceiro elemento químico, como o silício, tem sido frequentemente relatado na literatura e tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à oxidação dos filmes

(Lin; Duh, 2009).

Dentre estes revestimentos podemos destacar o filme fino de ZrSiN caracterizado por possuir uma microestrutura formada por uma fase amorfa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e uma fase cristalina de ZrN. A fase amorfa cresce nos contornos dos grãos cristalinos (Pilloud *et al.*, 2004).

Esse crescimento tem como consequência a formação, nos filmes de ZrSiN, de cristais menores que os encontrados nos filmes de ZrN. A consequência da diminuição do tamanho do grão resulta em melhores propriedades mecânicas e de resistência à oxidação quando comparados ao seu binário ZrN puro (Terto, 2021).

Alguns trabalhos relatam sobre a influência do silício nas propriedades dos filmes finos de ZrSiN. Mae *et al.*, (2001), avaliaram o efeito da adição de Si no filme ZrN depositado pela técnica de *magnetron sputtering*. A concentração de silício variou de 0 a 12,3 at.% de Si. Os filmes finos atingiram um valor máximo de dureza de 35 GPa para um teor de 3 at.% de silício, após isso a dureza diminuiu para um valor inferior ao binário de ZrN.

Eles concluíram que adição de silício aumenta a dureza do filme até um valor limite, a partir do qual há uma diminuição dela. Eles atribuíram a melhoria na dureza devido à mudança na tensão interna gerada pela adição de Si.

Nose *et al.*, (2000), investigaram o efeito da adição de silício no filme de ZrN em relação a microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à oxidação. Os filmes foram depositados pela técnica *magnetron sputtering* RF. A concentração de silício variou em 5 at.%, 10 at.% e 15 at.% de Si. Os autores concluíram que a dureza do filme de ZrSiN é máxima em 5 at.% de Si e diminui gradualmente nas concentrações de 10 at.% e 15 at.%. Também foi observado que a resistência à oxidação é máxima na concentração de 10 at.% de Si.

Choi *et al.*, (2014), depositaram filmes de ZrSiN por *Magnetron Sputtering* e investigaram a influência do teor de silício na microestrutura e propriedades mecânicas dos filmes. A concentração variou de 0 a 14,5 at.% de silício.

Foi observado que à medida que o teor de silício aumentou de 0 a 5,8% de Si, a microestrutura mudou de colunar para uma estrutura bifásica com os contornos de grãos envolvidos por uma fase de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A dureza máxima alcançada foi de 33 GPa para um teor de silício de 5,8% de Si. Observaram também que acima de 5,8 at.% os filmes se encontravam totalmente amorfos.

Yalamanchili *et al.*, (2014) estudaram a influência da concentração de silício em filmes finos de ZrSiN para amostras com até 6 at% de Si, verificaram que houve um aumento nos valores de dureza para concentrações de até 1,8 at.% de Si em torno de 37 GPa, no entanto,

para concentrações próximas a 6 at.% de Si, foi observado uma redução drástica na dureza dos revestimentos em torno de 25 GPa.

Chen *et al.*, (2017) depositaram filmes de ZrSiN com teores de silício variando de 1 a 20 at.%. Eles observaram um valor máximo de dureza em torno de 23 GPa para concentrações próxima a 2 at.% de Si. Após isso eles observaram um queda brusca nesses valores que se tornou mais intensa para amostras depositadas acima de 5 at.% de Silício.

Dias *et al.*, (2022) depositaram filmes de ZrSiN por *magnetron sputtering* reativo sem aquecimento do substrato com teores de silício de 1,6 e 8,0 at.% de Si. O objetivo foi investigar como o silício estava inserido na matriz de ZrN. Após as análises, verificaram que houve uma diminuição do parâmetro de rede e no tamanho do grão devido a incorporação do silício na estrutura e, além disso observaram através das análises de XPS que o silício prefere estar na forma de nitreto ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) mesmo em baixas concentrações.

### 2.3.2 Influência da temperatura do substrato (TS) em filmes de ZrSiN

O processo de deposição de filmes finos frequentemente é realizado a baixas temperaturas ( $T < 300^\circ\text{C}$ ) e, portanto, os átomos e moléculas não possuem a energia necessária para deslocar-se na rede e atingir o seu estado de equilíbrio (Freitas, 2016).

A consequência disso é que o reticulado cristalino pode permanecer em um estado de equilíbrio metaestável, que tende a estabilizar-se em um estado de menor energia, caso a energia de ativação necessária seja fornecida, ou seja, as excelentes propriedades destes filmes tendem a degradar em função do tempo (Veprek; Veprek-Heijman, 2008; Abadias *et al.*, 2007).

Filmes de ZrN quando depositados em baixas temperaturas de deposição possuem como plano preferencial de crescimento o plano (111). Esta orientação propiciará a formação de uma estrutura do tipo colunar e com alta densidade de defeitos. Esta estrutura é característica de um rápido crescimento dos grãos na direção normal ao plano do filme em oposição a um crescimento muito pequeno na direção paralela.

Assim, ao se depositar estes filmes em altas temperaturas do substrato, uma das consequências é a mudança na orientação preferencial de crescimento que o filme apresentará visto que para metais com estrutura do tipo CFC, a orientação (200) tem a menor energia de superfície e maior difusibilidade contribuindo para a formação de uma microestrutura com menos defeitos e mais compacta conforme relatado na literatura por ( Abadias *et al.*, 2006).

Segundo Ran *et al.*, (2019), o aumento da temperatura do substrato influencia diretamente na microestrutura, na morfologia, no tamanho dos grãos dos filmes depositados,

além de contribuir para a redução das tensões residuais internas dos filmes finos. Estas alterações podem levar a variações significativas nas propriedades dos filmes.

Zhou *et al.*, (2003), depositaram filmes de ZrN e ZrSiN por RMS para investigar a influência da temperatura do substrato na estrutura e propriedades mecânicas dos filmes de ZrSiN. A temperatura do substrato variou de 100 a 400°C. Para tal, foram utilizados teores de silício de 3,0 e 15 at.% de Si. Foi observado a presença da estrutura CFC em todos os filmes depositados e um valor máximo de dureza de 30 GPa para filmes com 3 at.% de silício a 327 °C com uma diminuição para 15 GPa para o teor de 15 at. % de silício na mesma temperatura.

Winkelmann *et al.*,(2006) depositaram filmes de ZrSiN com teores de 1 e 2 at.% de silício a temperatura de deposição de 350°C. Eles observaram que a amostra com 2 at.% de silício apresentou um valor de dureza de 40 GPa valor considerado superior a amostra depositada a temperatura ambiente que foi de 18 GPa.

Sandu *et al.*, (2006) depositaram filmes de ZrSiN com temperatura do substrato em 240 e 440°C. Eles observaram que para teores de silício de 1 a 8 at.% , a temperatura influenciou na mudança de orientação preferencial de crescimento dos filmes do plano (111) para o plano (200). Além disso, eles constaram um valor máximo de dureza para amostra com 1,2 at.% de silício em torno de 30 GPa valor superior ao da mesma amostra depositada a temperatura ambiente que foi de 15 GPa. Eles sugerem que a melhoria na dureza está associada a mudança de orientação na estrutura de crescimento do filme.

Em outro trabalho Sandu, Sanijés e Medjani ( 2008) depositaram filmes de ZrSiN com teores de 1, 1,5 e 5,7 at.% de silício com temperaturas de 27, 240 e 637°C para analisar a morfologia e a dureza.

Neste trabalho eles observaram que a morfologia depende fortemente da temperatura do substrato e não do teor de silício adicionado. Todos os filmes apresentaram uma morfologia com colunas em forma cônica e bastante densa à medida que a temperatura do substrato variou para valores mais altos.

Em relação a dureza, eles encontraram o mesmo valor de dureza para as três amostras analisadas que foi de 30 GPa. Eles atribuíram esse valor a forma do cristalito. Segundo os pesquisadores a forma do cristalito é diferente para as diferentes deposições de temperatura. De fato eles verificaram que com o aumento da temperatura, para um mesmo valor médio do tamanho de grão, a relação comprimento/largura do cristalito aumenta significativamente mantendo o mesmo tamanho do cristalito.

Todos estes efeitos provocados pela temperatura de deposição nos diferentes

revestimentos são decorrentes de diversos fatores, dentre os quais, estão: o aumento da mobilidade e da taxa de evaporação dos átomos depositados resultando em uma microestrutura com menos defeitos.

Durante as deposições em elevadas temperaturas, os átomos adquirem mais energia após chegarem ao substrato. Esta alta energia influencia na mobilidade deles para posições de vacâncias, melhorando a uniformidade da microestrutura e conseqüentemente as propriedades dos revestimentos. (Roman *et al.*, 2011).

Conforme observado a temperatura do substrato promoveu mudanças significativas na dureza, na morfologia e no cristalito dos filmes estudados, assim pode-se inferir que a alta temperatura do substrato pode influenciar na maneira de como os átomos de silício se organizam na estrutura do ZrSiN tanto em baixa concentração ( 1,6 at.% de silício) como em alta concentração ( 8,0 at.% de silício) podendo influenciar na formação de novos compostos, afetando a morfologia e o tipo de ligação preferencial do Zr, Si e N.

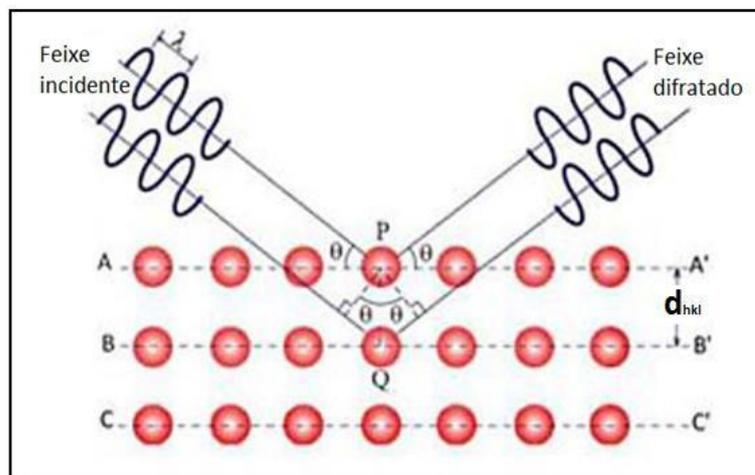
## **2.4 Técnicas de Caracterização**

### **2.4.1 Difração de raios X (DRX)**

DRX é uma das técnicas mais utilizadas para identificar as fases cristalinas presentes em materiais, além de possibilitar análises do tamanho de grão, orientação preferencial e defeitos na estrutura das fases.

Para que esse fenômeno seja possível, um feixe de raios X é incidido sobre as superfícies das amostras resultando na difração do feixe de raios X incidente. Através da medida dos ângulos de difração e de suas respectivas intensidades é possível identificar a estrutura cristalina do material (PERCHARSKY *et al.*, 2005).

A Figura 7 apresenta uma esquematização do fenômeno de difração dos raios X. O processo ocorre através da incidência de uma onda eletromagnética com ângulo  $\theta$  (feixe incidente), sobre dois planos paralelos A e B, separados por uma distância interplanar ( $d_{hkl}$ ). Ao interagir com o feixe de raios X, de comprimento de onda ( $\lambda$ ), os átomos P e Q geram o espalhamento do mesmo (Fontes Junior, 2017).



**Figura 7.** Esquema de produção de raios x (Fonte : Percharsky *et al.*, 2005).

O fenômeno da difração depende de parâmetros como a estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente. Mas, para que ocorra tal fenômeno, há que se atender a condição de interferência construtiva de acordo com a Lei de Bragg (Freitas, 2016).

Quando ocorre a interferência construtiva, surgem os picos do espectro de raios X através de um gráfico que são a impressão digital do material, ou seja, a sua estrutura cristalina.

Para identificar as fases cristalinas do material, é necessário se confrontar os picos dos difratogramas com aqueles das fichas cristalográficas existentes na literatura, as quais apresentam dados da posição dos picos de difração de cada material (Freitas, 2016).

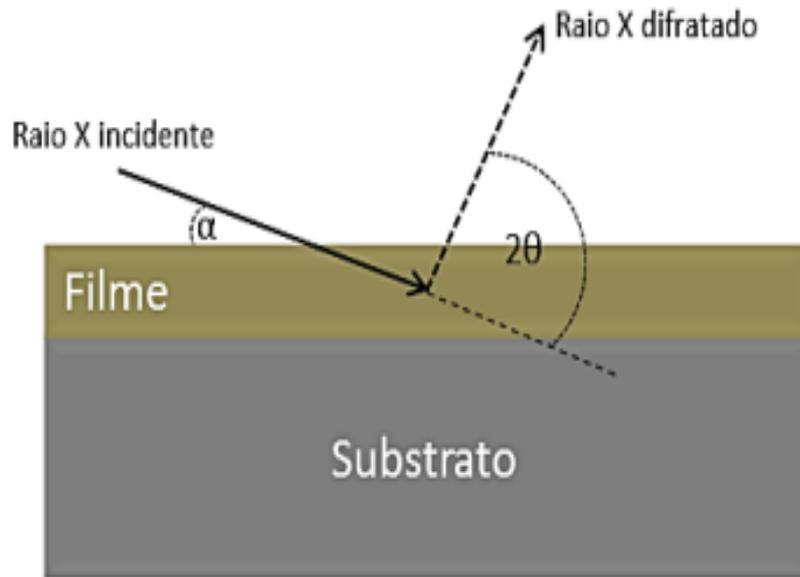
Por meio desta técnica é possível determinar o tamanho dos cristalitos do material através da largura dos picos a meia altura do espectro de raios X. Para tanto, utiliza-se a equação de Scherrer, a qual está apresentada na Equação 1.

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde:  $t$  corresponde ao tamanho dos cristalitos;  $\lambda$  ao comprimento de onda dos raios X incidentes;  $\beta$  a largura do pico do espectro de raios X a meia altura (FWHM) e  $\theta$  ao ângulo de difração (Carvalho, 2021).

Na análise de filmes finos faz-se o uso da difração de raios X com incidência de ângulo rasante (GIXRD - Grazing Angle X-ray Diffraction). Nesse caso, o feixe de raios X vai incidir na amostra a baixos ângulos, geralmente mantido entre  $0,5^\circ$  e  $5^\circ$ . Este baixo ângulo tem como objetivo reduzir a profundidade de penetração do feixe na amostra, possibilitando a análise apenas das camadas superficiais e reduzindo a influência do substrato no resultado (Carvalho, 2021).

Na Figura 8 é possível observar uma esquematização deste processo, onde o ângulo  $\alpha$  formado entre o feixe incidente e a superfície é mantido fixo, a uma baixa incidência e o ângulo de varredura pode variar em  $2\theta$  (Carvalho, 2016).



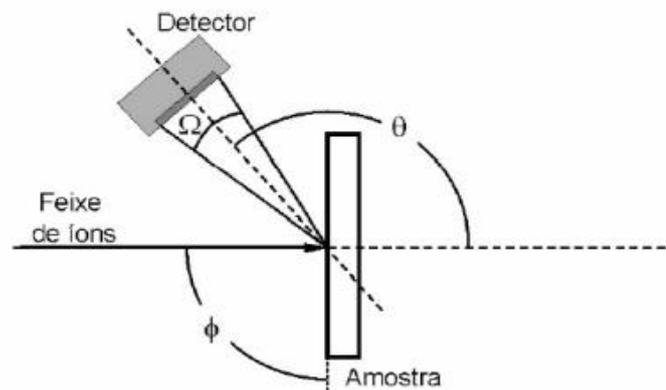
**Figura 8.** Esquema de análise de um filme fino por GIXRD (Fonte: Carvalho, 2016).

#### 2.4.2 Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford (RBS - *Rutherford Backscattering Spectrometry*) é uma técnica muito utilizada na área de engenharia de superfície por ser sensível na detecção de elementos leves como nitrogênio e oxigênio e bastante útil para quantificar os elementos químicos presentes nas regiões próximas à superfície das amostras, além de determinar a espessura dos filmes finos (Terto, 2021).

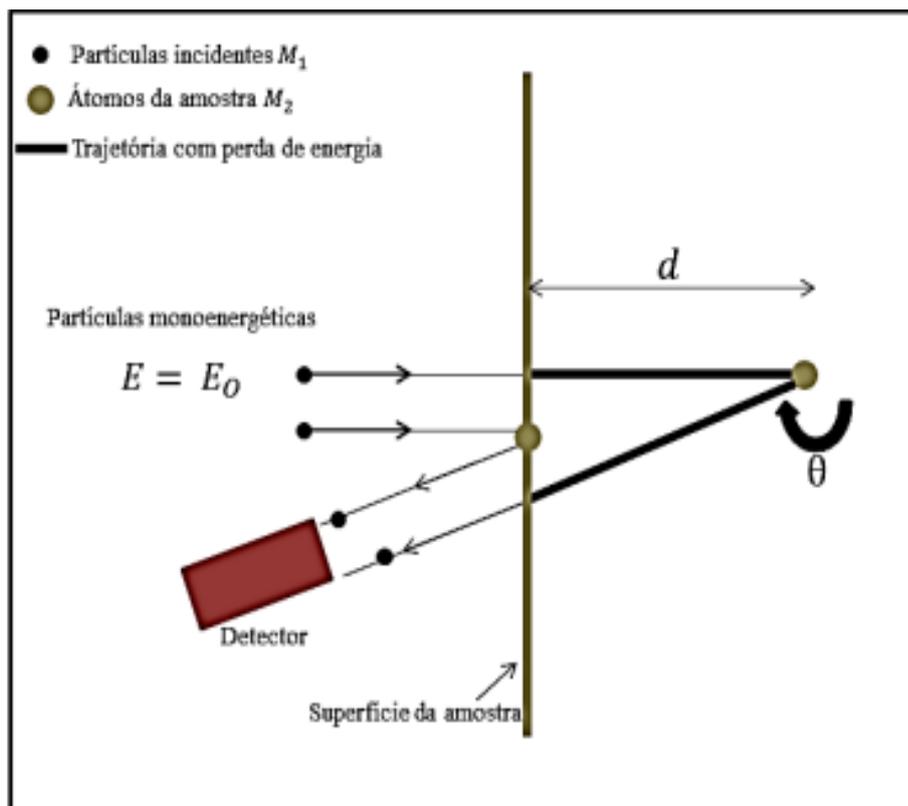
Esta técnica de caracterização consiste em medir a energia de um feixe de partículas inicialmente monoenergéticas, com energia que podem variar de 1 a 3 MeV, que sofrem colisões com os átomos da superfície do material a ser analisado, após o fenômeno de retroespalhamento (Chu, 1978). Em geral essas partículas são constituídas de íons  $H^+$ . Quando essas partículas atingem o material da amostra sofrem retroespalhamento e são detectadas em um determinado ângulo  $\theta$ .

Como a energia e a massa das partículas incidentes são conhecidas, é possível a identificação dos valores de massa dos átomos do material analisado e conseqüentemente reconhecer o elemento químico presente na superfície, permitindo fazer uma análise química qualitativa e quantitativa de filmes finos de forma não destrutiva (Chu, 1978). Uma representação deste processo de retroespalhamento é mostrada na Figura 9.



**Figura 9.** Ilustração experimental de uma análise por feixe de íons, adaptado (Fonte: Chu, 1978).

A figura 10 ilustra o processo de perda de energia que ocorre através da transferência de momento do íon incidente para o núcleo do alvo durante a colisão.



**Figura 10.** Ilustração do processo de retroespalhamento (Fonte: Carvalho, 2016).

Neste processo as partículas incidentes **M1** são aceleradas com energia **E0** e se chocam com os átomos da superfície da amostra (colisão elástica). Após a colisão essas partículas atingem uma profundidade **d** se chocam com o núcleo do átomo da amostra a essa distância **d**

e retornam onde são absorvidas por um detector com energia E.

Durante a colisão a partícula incidente perde energia à medida que penetra o material. Esta perda de energia está relacionada com as múltiplas colisões durante a trajetória, com isso é possível identificar também a espessura do filme fino analisado (Carvalho, 2016).

Um fator a se destacar nas análises de RBS é o fator cinemático (K), o qual é responsável pela análise qualitativa. Esse fator cinemático depende da razão entre as energias após o espalhamento (E) e da energia inicial (E0) do espalhamento conforme a equação 2:

$$K = \frac{E}{E0} \quad (2)$$

O fator cinemático K depende da massa do íon, do átomo alvo, e do ângulo de espalhamento. Pode ser determinado através da conservação de energia e do momento na colisão elástica entre duas partículas conforme definido na equação 3.

$$k = \left[ \frac{M1 \cos \theta + M2^2 - M1^2 \sin^2 \theta}{M1 + M2} \right]^{1/2} \quad (3)$$

Onde:

M1-Massa do íon incidente;

M2- Massa do elemento alvo;

$\theta$  - Ângulo da trajetória da partícula antes e depois do espalhamento.

A partir dessas informações se constrói um gráfico formado a partir da energia característica de cada elemento verificado na análise em função da sua intensidade. O tratamento dos gráficos obtidos é realizado através de um software de simulação chamado Rump.

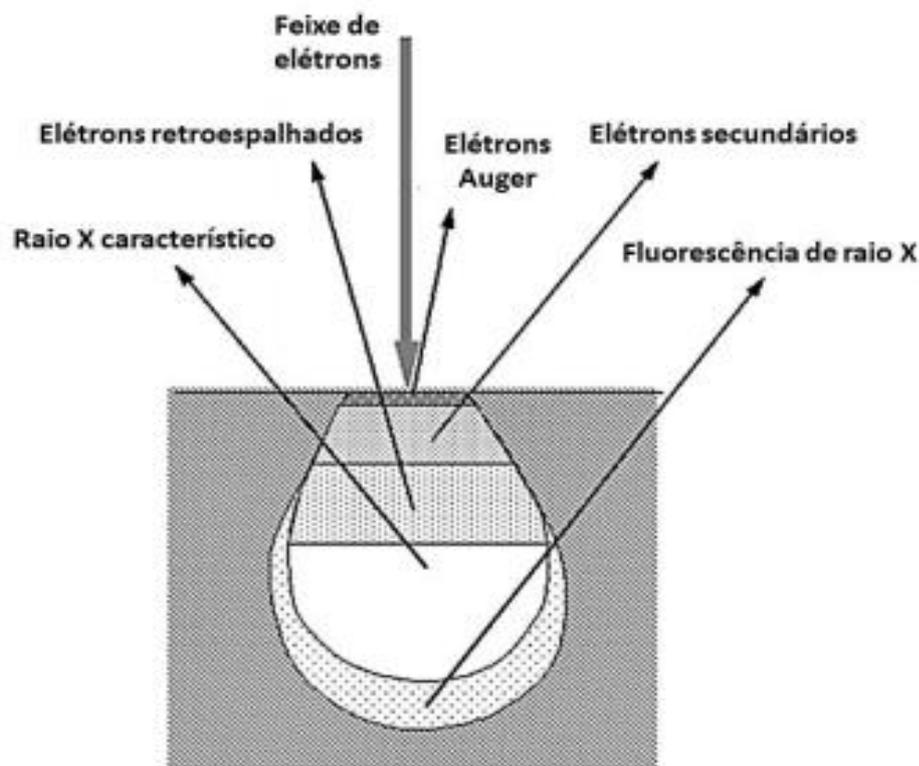
O processo de simulação é realizado pelo método de tentativa e erro, onde são adicionados valores para as concentrações dos elementos identificados, assim como valores estimados para a espessura dos filmes finos analisados (Carvalho, 2016).

### **2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)**

Trata-se de uma técnica através da qual se obtém imagens da amostra por meio da coleta de elétrons secundários ejetados em função da colisão de um feixe de elétrons incidentes sobre a superfície da amostra.

Estes elétrons incidentes são espalhados geralmente por um ângulo maior que  $90^\circ$  são chamados de elétrons retroespalhados e produzem um sinal útil para a geração das imagens da amostra. O feixe de elétrons incidente é emitido por efeito de tunelamento através da aplicação de um elevado campo elétrico a um cristal de tungstênio com uma ponta muito fina com cerca de 100 nm de diâmetro (Zhou *et al.*, 2006).

A fonte de emissão por efeito de campo tem como princípio básico de funcionamento a criação de campos elétricos intensos e pontiagudos. Permite a ampliação da superfície em dezenas de milhares de vezes com uma pequena voltagem de aceleração de elétrons, reduzindo efeitos de acúmulo de cargas na superfície de materiais isolantes e a profundidade de penetração do feixe em algumas dezenas de nanômetros (Sena, 2004). Na figura 11 mostra-se um esquema com esta técnica.



**Figura 11.** Esquema de interação de elétrons numa análise MEV-FEG (Fonte: Zhou *et al.*, 2006)

Como se pode observar quando o feixe de elétrons incide na amostra diversos sinais são produzidos como elétrons Auger, elétrons secundários, emissão de raios-X característicos, entre outros. Normalmente, o sinal que fornece uma imagem de maior resolução é a dos elétrons secundários.

Devido a sua baixa energia em torno de 3 a 5 eV, os elétrons secundários são facilmente atraídos por um detector. Estes detectores, normalmente possuem um cintilador que converte as energias dos elétrons em fótons que são responsáveis pela produção das imagens ( Zhou *et al.*, (2006).

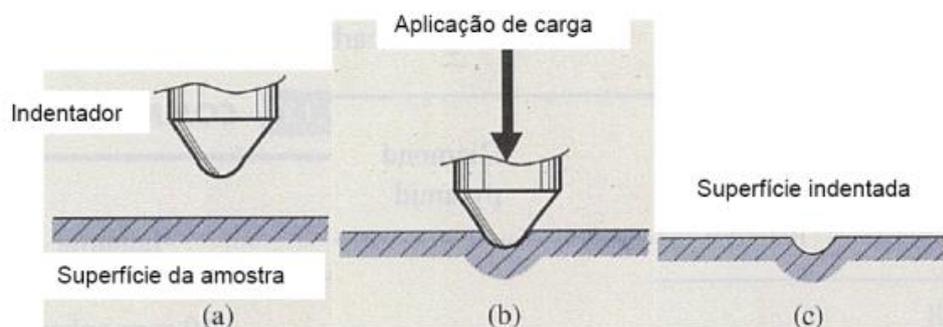
Goldstein *et al.*, (1992) ressalta que o MEV-FEG deve ser operado com vácuo na região de  $10^{-10}$  Torr a fim de se obter elétrons estáveis. Este fato permite a realização de trabalho com tensão de operação mais baixa e com melhor resolução do que o MEV convencional.

#### 2.4.4 Nanodureza

O teste de nanodureza consiste na aplicação de uma carga por meio de um indentador. A profundidade do indentador é medida em função da carga aplicada, e, em seguida, usando a geometria conhecida do indentador, a área de contato é calculada. A partir destas informações é possível determinar o valor de dureza para esta superfície (Fontes junior, 2017; Carvalho, 2016)

A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração da ponta, a qual é feita em escala nanométrica. Os dados produzidos são colocados num diagrama força-deslocamento, que descreve uma curva denominada carga-descarga. Essas curvas fornecem informações que servem para caracterizar as amostras (Roman, 2011).

Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo  $P_{max}$ . Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo permitindo assim a acomodação do material, em seguida o indentador é removido da amostra conforme mostra a Figura 12.



**Figura 12.** (a) Indentador preparado para penetrar a amostra; (b) aplicação de uma carga e (c) amostra indentada (Fonte: Oliver, 1992).

O ensaio de nanodureza vem sendo cada vez mais aplicado em filmes finos, entretanto alguns cuidados devem ser tomados, dentre eles a profundidade de penetração deve ser no máximo a 20% da espessura do material com o objetivo de evitar a influência do substrato nos resultados das análises (Tentardini, 2000).

#### **2.4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)**

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) é uma técnica de fotoemissão usada para estudar a composição química de superfícies e a composição química dos materiais, atingindo uma profundidade de análise de 10 nm. Nessa técnica a amostra é inserida em um ambiente de ultra alto vácuo ( $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  mbar), onde a amostra é irradiada com fótons na faixa de raios X (Freitas, 2016).

O resultado da interação entre o feixe de raios X e os átomos da amostra, é a emissão de fotoelétrons da superfície do material, fenômeno conhecido como efeito fotoelétrico. Basicamente, os fótons de raios X excitam os elétrons da camada eletrônica mais interna do átomo, permitindo que estes sejam ejetados com uma energia que é característica de cada estado químico (Martin, 2010).

Os elétrons emitidos são detectados por um espectrômetro e classificados de acordo com a sua energia, construindo assim o espectro de XPS. Quando um átomo realiza uma ligação química, há um deslocamento da energia de ligação do fotoelétron do referido átomo para valores maiores ou menores. Estes deslocamentos químicos trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra.

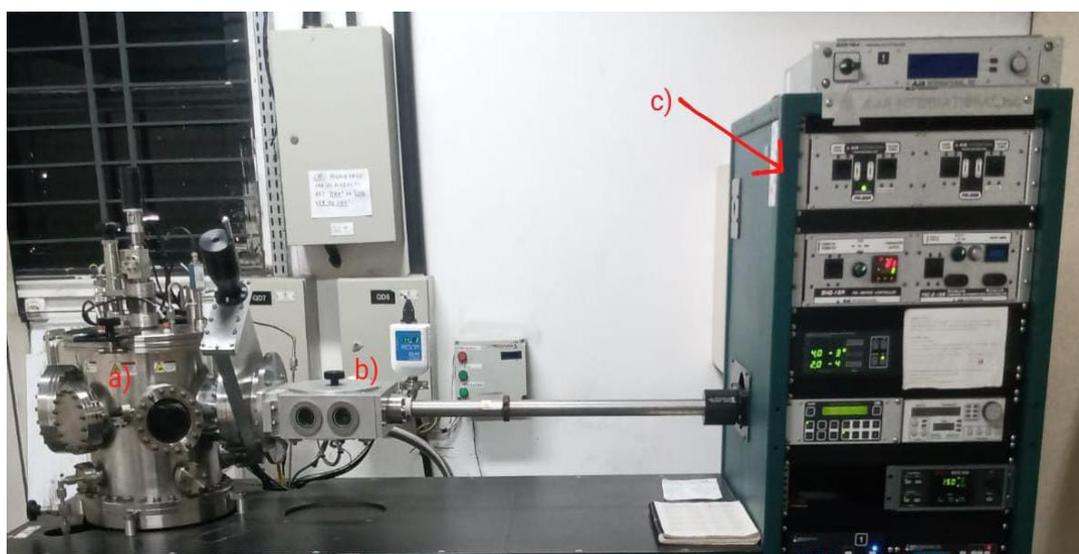
Essa diferença de energia de ligação se deve à redistribuição eletrônica dos elétrons de valência, que afetam também a energia de ligação de átomos em níveis eletrônicos mais internos. A energia dos picos XPS e de seus deslocamentos químicos são geralmente comparados com valores padrões existentes na literatura.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Equipamento de deposição

Os filmes finos de ZrN e ZrSiN foram depositados através da técnica de RMS utilizando o equipamento de deposição da empresa AJA, modelo Orion 5-HV *Sputtering Systems* pertencente ao Laboratório de Engenharia de Superfície do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P2CEM), da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Foram utilizados simultaneamente alvos de zircônio com pureza de 99,80% e silício com pureza de 99,99% conectados a uma fonte de potência DC e RF, respectivamente.

Na Figura 13 é apresentado de forma esquemática o sistema de deposição utilizado neste trabalho.



**Figura 13.** Equipamento de deposição utilizado no processo a) Câmara principal b) Câmara auxiliar e c) Painel de controle ( Fonte: autoria própria, 2023).

Além disso, 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 ZrN e a co-deposição de filmes ZrSiN. As amostras foram instaladas em um porta-amostras giratório localizado a 100 mm dos alvos.

##### 3.1.1 Parâmetros de deposição

No presente estudo foram depositados filmes finos de ZrN estequiométricos e de ZrSiN com teores de 1,6 e 8,0 at.% de Si. Para tanto, foram utilizados os mesmos parâmetros de

deposição determinados no estudo desenvolvido por Freitas (2016), uma vez que o trabalho foi desenvolvido utilizando o mesmo equipamento de deposição utilizado neste projeto.

Para a produção dos diferentes revestimentos de  $Zr_xSi_{1-x}N$ , todos os parâmetros foram mantidos constantes, com exceção da temperatura de deposição e das potências dos alvos de silício. Foram realizadas deposições em duas temperaturas de substrato distintas: temperatura ambiente (TA) e 700 °C. Os principais parâmetros de deposição são mostrados na tabela 2.

**Tabela 2 - Parâmetros de deposição dos filmes.**

<b>Parâmetros de deposição</b>	
Potência no alvo de zircônio	120 W
Potência do alvo de silício	16 e 80 W
Razão Ar/N <sub>2</sub>	19/2 sccm
Pressão de base	$3 \times 10^{-5}$ Pa
Pressão de trabalho	$4 \times 10^{-1}$ Pa
Temperaturas do substrato	TA e 700 °C
Tempo de deposição	60 min

### **3.1.2 Condicionamento da Câmara de Deposição**

Antes do início das deposições se faz necessário a limpeza e o condicionamento da câmara de vácuo do equipamento de deposição. Para tanto, todo o interior da mesma foi lixado e aspirado e depois limpo com álcool e papel toalha.

O objetivo deste procedimento é a remoção dos resíduos provenientes de deposições anteriores que possam contaminar os filmes finos a serem depositados e prejudicar os resultados das análises.

Em seguida a câmara foi mantida em vácuo por 24 horas e, posteriormente iniciou-se os ciclos de condicionamento da mesma. Estes ciclos consistem no aquecimento da câmara até aproximadamente 200°C seguido do resfriamento até a temperatura ambiente com o objetivo de remover das paredes internas da câmara moléculas de água ou de oxigênio. Os ciclos de aquecimento e resfriamento foram repetidos quatro vezes.

### **3.1.3 Preparação das amostras**

O substrato escolhido foi o silício monocristalino para as análises de MEV-FEG, GIXRD e nanodureza e o de polietileno (PE) para análise de RBS. Este substrato passou por procedimento de limpeza com o intuito de gerar filmes com o máximo de pureza. A limpeza foi realizada através de um banho ultrassônico, em uma lavadora digital modelo Soniclean 2PS

- Sanders do Brasil. Seguido da secagem com ar quente imediatamente antes de serem colocados na câmara de vácuo.

O procedimento de limpeza dos substratos de silício (Si) compreende algumas etapas distintas com o objetivo de efetuar a remoção completa de sujeiras gordurosas e das camadas de óxido de sua superfície.

Inicialmente, foi utilizado banho ultrassônico por 15 minutos em água destilada e detergente, após isso é inserido em banho ultrassônico por 15 minutos e água destilada, a seguir 15 minutos em acetona e por último em água destilada por 5 minutos seguida de secagem ao ar.

Após ser realizada a limpeza das amostras, estas foram fixadas no porta-amostras e colocadas imediatamente dentro da pré-câmara para um vácuo parcial e, em seguida, foram inseridas na câmara de deposição para dar início às deposições.

### **3 1.4 Técnicas de caracterização**

As análises de RBS foram realizadas em um equipamento Tandetron de 3 MV, utilizando partículas de He<sup>++</sup> aceleradas com 2 MeV e um detector de silício a 165° (resolução de 12 KeV). A composição elementar foi estimada usando o *software* RUMP. O equipamento pertence ao Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LII - UFRGS).

Os filmes finos de ZrN foram caracterizados por GIXRD em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação Cu-k $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), ângulo de incidência de 1°, passo de 0,02°, tempo por passo de 2 segundos e varredura 2 $\theta$  de 30 a 70°. O equipamento pertence ao Laboratório de Técnicas de Raios X do P2CEM da Universidade Federal de Sergipe.

O microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss Auriga 40 com equipamento de pistola de emissão de campo (MEV-FEG) foi usado para análises de seção transversal. O equipamento pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN – CT - DEMAT).

Os resultados do XPS foram registrados usando um espectrômetro hemisférico PHOIBOS 150-SPECS, equipado com uma pistola de raios X (XR-50) com uma fonte de Al K $\alpha$  (fonte de raios X suave em 1486,6 eV, que é não monocromática). A pressão de base na câmara de análise foi de cerca de 10<sup>-8</sup> Pa. Toda a região de energia foi ajustada usando o

*software* CasaXPS Versão 2.3.15. As análises foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia no Rio de Janeiro (INT).

Os ensaios de nanodureza foram realizados em um nanodurômetro Fisherscope HV 100 pertencente ao Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI), na Pontifícia Universidade Católica (PUC) do Rio Grande do Sul, com indentador Berkovich, carga de 10 mN (Norma ISO 14577).

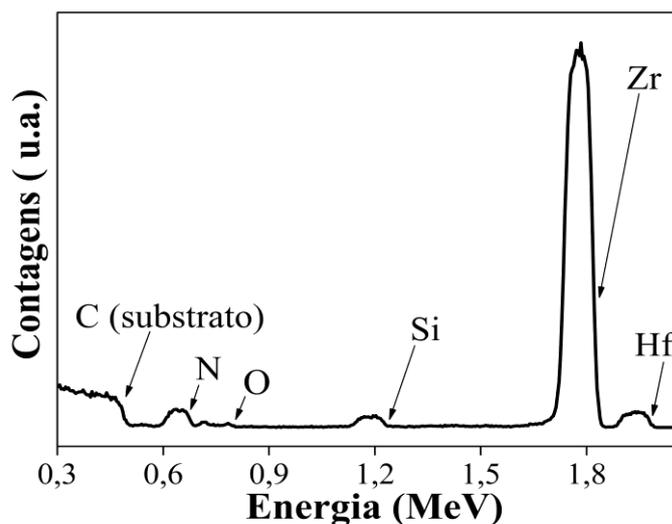
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para esta etapa, o trabalho foi realizado da seguinte forma. Inicialmente, foram realizadas as análises de RBS e GIXRD simultaneamente de todas as amostras, a seguir o trabalho foi dividido em dois tópicos. O primeiro correspondente as análises de MEV-FEG e XPS das amostras com 1,6 at.% de silício e o segundo tópico referente as análises de MEV-FEG e XPS das amostras com 8,0 at.% de silício. Por último, foram realizadas as análises de nanodureza das duas amostras simultaneamente.

### 4.1 Análise de RBS

Os filmes finos foram caracterizados por RBS, sendo uma amostra de ZrN e duas amostras de Zr-Si-N foram selecionadas para este trabalho, uma com 1,6 at.% de Si (amostra ZrSiN\_1.6\_TA) e outra com 8,0 at.% de Si (amostra ZrSiN\_8.0\_TA).

Primeiro, foram realizadas várias deposições para se determinar os parâmetros para a obtenção do ZrN estequiométrico, em seguida foram realizadas mais deposições com variação dos teores de silício para obtenção do ZrSiN. Após estes procedimentos, foram escolhidas duas amostras (ZrSiN\_1.6\_TA e ZrSiN\_8.0 TA), uma vez que, conforme os resultados de RBS atendem aos objetivos iniciais do trabalho. Os resultados das análises de RBS da amostra com 8,0% de silício estão mostrados na Figura 14.



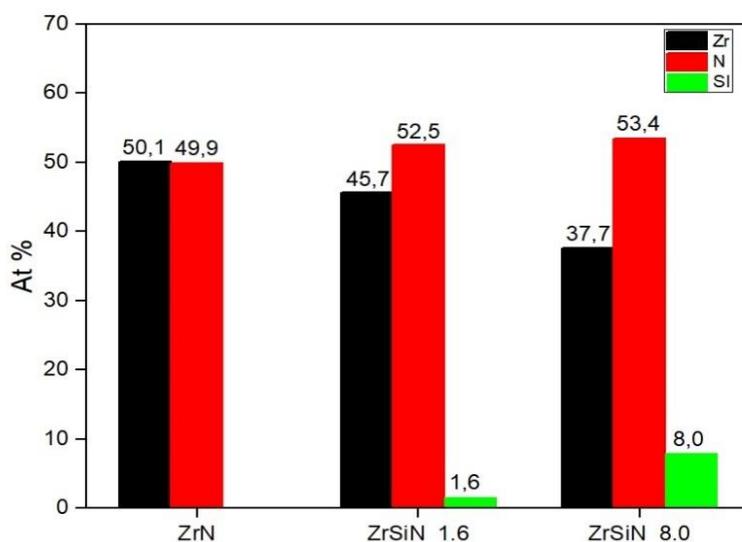
**Figura 14.** Resultado das análises de RBS realizada na amostra com 80 W. de potência no alvo de silício.

Conforme se observa, o RBS ratifica a presença do Zr, Si e N presentes nos filmes, isto significa que foram realizadas as deposições e codeposições de todos os filmes consoante planejado.

Além destes elementos foram identificados outros elementos em menor percentual como o oxigênio e o háfnio. Ambos os elementos são considerados contaminantes inevitáveis para as deposições por RMS. Entretanto, estes contaminantes estão presentes em baixas concentrações com teores menores que 3 at.% no interior dos revestimentos.

Neto *et al.*,(2008) e Freitas (2016) ressaltam que estas concentrações não interferem na estrutura dos filmes e por isso serão desconsideradas para fins de análise.

Na figura 15 são apresentados as composições químicas obtidas a partir das análises de RBS das amostras com 1,6 e 8,0 at.% de silício. Para esta análise considerar um desvio de  $\pm 0,6$  e  $\pm 0,8$  para as análises de silício e nitrogênio presentes nas amostras com 1,6 e 8,0 at.% de silício.



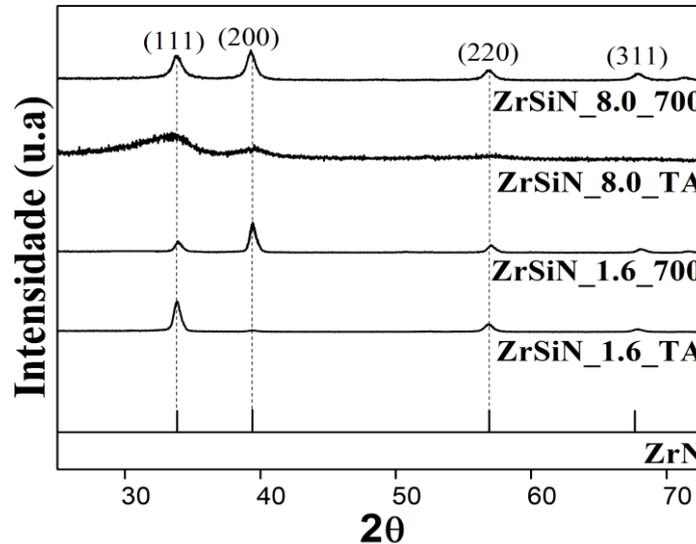
**Figura 15.** Composição química das espécies obtidas a partir das análises de RBS.

## 4.2 ANÁLISE GIXRD DAS AMOSTRAS DE ZrSiN COM 1,6 E 8,0 TEOR DE SILÍCIO DEPOSITADAS A TA E 700°C

### 4.2.1 Difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD)

As amostras de ZrSiN\_1.6\_TA, ZrSiN\_1.6\_700, ZrSiN\_8.0\_TA e ZrSiN\_8.0\_700 foram caracterizadas por GIXRD. Esta técnica foi empregada com o objetivo de caracterizar as

fases constituintes do material com e sem aquecimento externo de substrato. Na Figura 16 são apresentados os padrões com os resultados de GIXRD simultaneamente de todas as amostras.



**Figura 16.** Resultados de GIXRD para as amostras com 1,6 e 8,0 at.% de silício.

Através dos resultados se observa que em alta temperatura as amostras de ZrSiN\_1.6\_700 e ZrSiN\_8.0\_700 apresenta picos de difração correspondentes aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) característico da fase cristalina B1-NaCl (PDF 35-073) do ZrN.

Observa-se que para a amostra ZrSiN\_1.6\_700 a intensidade relativa dos picos aumenta quando a temperatura é 700°C com uma mudança de orientação preferencial de crescimento do plano (111) para o plano (200).

A mudança de orientação para o plano (200) segundo a literatura é benéfica para as principais propriedades do filme, visto que ao contrário do plano (111), o plano (200) é caracterizado por possuir uma microestrutura mais compacta e densa que reúne as melhores propriedades mecânicas dos filmes (Mae *et al.*, 2001; Roman, 2011; Freitas, 2016).

É possível inferir que esta mudança de orientação preferencial de crescimento esteja relacionada a maior mobilidade dos átomos na superfície do substrato devido a temperatura não sendo possível atribuir esta mudança a presença de átomos de silício incorporado ao filme, uma vez que tal comportamento já foi observado em filmes de nitreto de zircônio puro por (Roman *et al.*, 2012).

A amostra de ZrSiN\_8.0\_700, apresenta uma orientação preferencial de crescimento mista em que os picos (111) e (200) apresentam crescimento semelhante. Tal fato pode estar relacionado a presença de algum tipo de defeito na estrutura.

Assim, nas condições de deposição testada a temperatura do substrato influi diretamente nas condições de crescimento do filme e, portanto, na estrutura. Zhou *et al.*, (2002) também observaram uma mudança na orientação de crescimento de filmes de ZrSiN semelhante em função da variação da temperatura do substrato independente do teor de silício adotado.

Em relação a amostra de ZrSiN\_8.0\_TA, observa-se que inicialmente esta amostra é amorfa. Esta perda de cristalinidade pode estar relacionada a formação do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que engloba os grãos de ZrN influenciando na diminuição da cristalinidade ( Yalamanchili et. al., ( 2014). Entretanto, à medida que a amostra foi depositada a 700°C, a amostra se cristaliza.

Este efeito ocorreu provavelmente porque com o aumento da temperatura do substrato mais energia foi fornecida a estrutura de maneira que esta energia promovesse um relaxamento nas tensões internas permitindo assim que o ZrN se reorganizasse e se cristalizasse gradualmente.

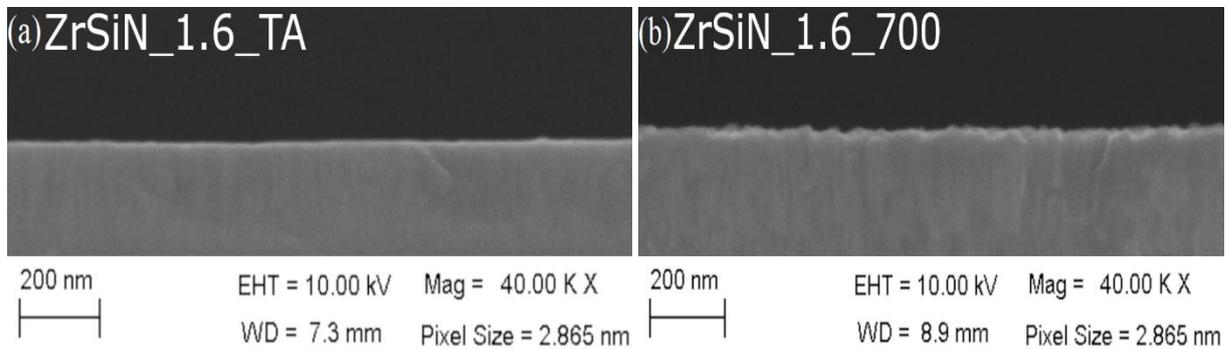
A este respeito, Mussil *et al.*, (2012) destaca que com o aumento da temperatura do substrato toda a estrutura amorfa gradualmente se converte em nanocristais e depois em estrutura cristalina quando essa temperatura se eleva a patamares maiores. A consequência disso é uma reorganização na microestrutura que reflete na cristalinidade do filme conforme se percebe através do GIXRD.

Além disso, é possível concluir através das análises de GIXRD que não houve deslocamentos dos picos em nenhuma das amostras pesquisadas para ângulos maiores ou menores com o aumento da temperatura do substrato o que comprovaria a existência da formação da solução sólida substitucional ou intersticial. Além disso, não se observa a formação de novas fases devido ao aquecimento do substrato.

### **4.3 ANÁLISE MEV-FEG E XPS DAS AMOSTRAS DE ZrSiN\_1.6 DEPOSITADAS A TA E 700°C**

#### **4.3.1 Análise MEV-FEG**

Nas Figuras 17a e 17b é observada a microestrutura das amostras de ZrSiN\_1.6\_TA e ZrSiN\_1.6\_700 depositadas.



**Figura 17.** MEV-FEG das seções transversais das amostras (a) ZrSiN\_1.6\_TA e (b) ZrSiN\_1.6\_700

Em ambas as figuras o filme apresenta característica colunar indicando uma possível orientação preferencial no processo de crescimento, perpendicular ao substrato. Esta característica já foi observada anteriormente em filmes finos de ZrSiN por (Yalamanchili *et al.*, 2014).

Alguns pesquisadores atribuem essa forma de estrutura em filmes de metais de transição à própria técnica de deposição por RMS e que a adição de silício seria uma possível solução para contornar esse problema. Entretanto, devido à baixa concentração de silício adicionada nesta amostra, isso não é possível conforme relatado em outros trabalhos por Dong *et al.*, (2006) e Pilloud *et al.*, (2004).

Yalamanchili *et al.*, (2014) e Choi *et al.*, (2013), reforçam que a diminuição deste efeito só é observada mais intensamente para amostras com teores de Si elevados superior a 5% quando já ocorre a segregação do nitreto de silício de forma mais intensa na região dos contornos de grãos, tal percentual favorece a renucleação, refinamento e, conseqüentemente, diminuição do tamanho dos grãos. Este fato contribui para a eliminação da estrutura colunar.

Analisando a Figura 17b, é possível também afirmar que o filme de ZrSiN\_1.6\_700 apresenta morfologia colunar com a presença de grãos maiores que se expandem até a superfície.

Tal efeito pode estar relacionado a aceleração do processo de crescimento competitivo dos grãos devido a maior energia adquirida pelos átomos quando chegam ao substrato possibilitando que os mesmos cresçam além da superfície.

A respeito disso Thorton (1973) ressalta que o aumento da temperatura do substrato permite uma maior movimentação dos átomos na superfície, devido a isso o crescimento do filme fino é resultado da alta difusão superficial durante o processo de deposição. Segundo o pesquisador o efeito da alta temperatura faz com que as colunas se tornem mais refinadas permitindo formar revestimentos denso e com colunas alongadas até a superfície.

Assim, é possível inferir que a morfologia depende não apenas do conteúdo de silício adicionado, mas também da temperatura como mostrado nas figuras 17a e 17b.

A partir das Figuras é possível concluir que a morfologia variou de uma estrutura colunar com superfície lisa para uma morfologia com estrutura colunar e superfície rugosa.

#### 4.3.2 Espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS)

A técnica de XPS foi empregada com o objetivo de caracterizar os compostos à base de nitrogênio, zircônio e silício presentes, assim como identificar quais as ligações químicas que o silício faz com os demais constituintes do filme fino.

Os dados de XPS da amostra ZrSiN com 1.6 at.% de silício estão apresentados nas Figuras 18, 19 e 20, nas quais são observados os espectros das regiões fotoeletrônicas do Si 2p, Zr 3d e N 1s.

Na Figura 18 estão representadas as amostras de ZrSiN\_1.6\_TA e ZrSiN\_1.6\_700 para o espectro Si 2p.

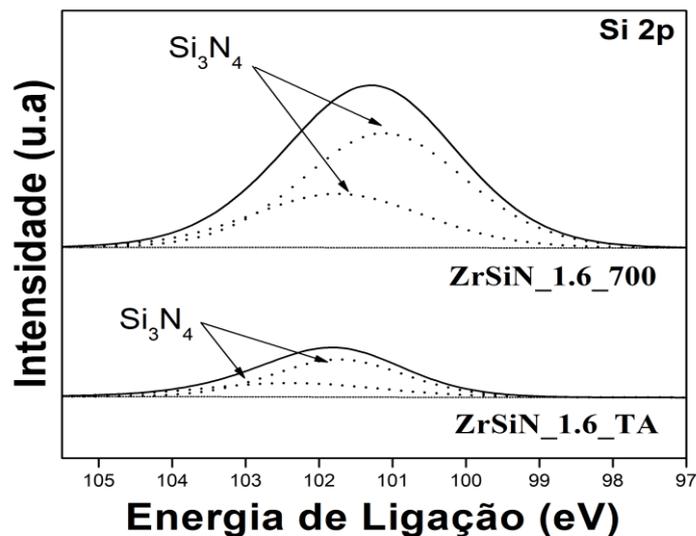


Figura 18. Espectro Si 2p para a amostra de ZrSiN\_1.6 nas temperaturas ambiente e a 700°C.

O ajuste dos componentes da região Si 2p aponta para dois componentes em energias de ligação iguais a 101,73 eV (ZrSiN\_1.6\_TA) e 100,99 eV (ZrSiN\_1.6\_700), para o Si 2p<sub>3/2</sub> associado ao composto Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, em concordância com valores encontrados na literatura por (Martin *et al.*, 2010; Dias *et al.*, 2022).

Com a deposição dos filmes em alta temperatura não é possível observar grandes diferenças nas análises de XPS da região Si 2p entre as amostras ZrSiN\_1.6\_TA e ZrSiN\_1.6\_700, a não ser pelo deslocamento no valor da energia de ligação do Si para as duas amostras, o qual já foi anteriormente observado por Zhang *et al.*, (2012), em que a energia de ligação para o Si pode ser encontrada entre 100.52 eV até 102 eV, dependendo das condições de deposição dos filmes finos.

Através destas análises não se observam a presença de ligações do tipo SiN, Si-Zr ou a presença do silício em seu estado fundamental com o aumento da temperatura para 700°C, o que demonstra que o silício prefere estar na forma de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesmo para alta temperatura. Estes resultados corroboram com os analisados por Dias *et al.*,(2022).

A Figura 19 ilustra o espectro Zr 3d das amostras ZrSiN\_1.6\_TA e ZrSiN\_1.6\_700. O ajuste dos componentes para a amostra ZrSiN\_1.6\_TA da região Zr 3d aponta para três dubletos com energia de ligação em 179,6 eV, 181,9 eV e 182,9 eV para o Zr 3d<sub>5/2</sub> associados aos compostos ZrN, ZrO<sub>x</sub> e ZrO<sub>2</sub>, respectivamente, em concordância com valores encontrados na literatura (Roman *et al.*, 2011; Pietro *et al.*,1993; Chang *et al.*, 2018; Choi *et al.*, 2014).

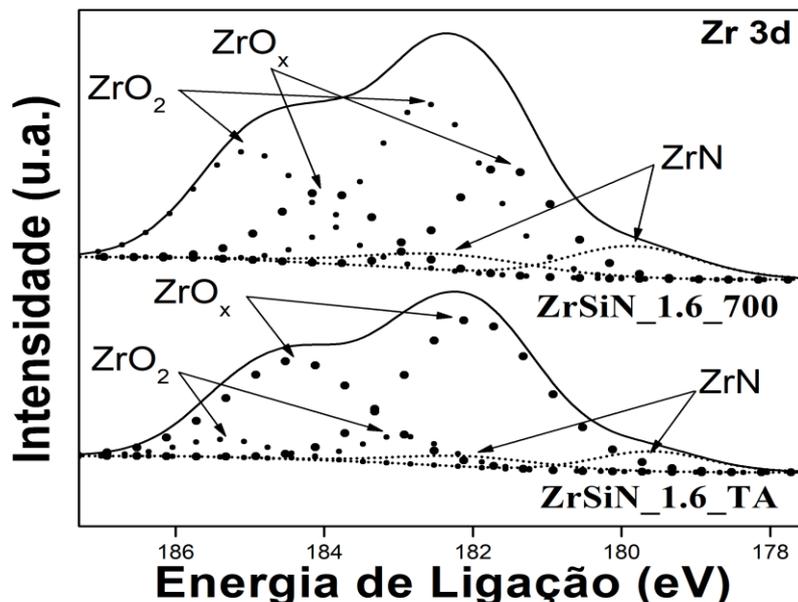


Figura 19. Espectro Zr 3d para a amostra ZrSiN\_1.6 a temperatura ambiente e a 700 °C.

O deslocamento para altas energias de ligação é evidente quando o filme é depositado a 700°C. De acordo com a literatura, o valor de referência para a energia de ligação do Zr 3d no ZrN é de 179,6 eV até 180,3 eV (Pietro, 1993), dos óxidos é de 182,2 eV até 185,1 eV (Matsuoka *et al.*, 2013; Cui *et al.*, (2013); Geng *et al.*, (2021).

Essas pequenas mudanças na energia de ligação com o aumento da temperatura do substrato podem estar relacionadas ao estado de oxidação dos átomos de Zr. Conforme relatado por Carvalho *et al.*, (2008), o elevado número de espécies de Zr com diferentes estados de oxidação, não permite diferenciar com precisão os estados químicos dos óxidos de zircônio, influenciando nos estágios de energia.

De acordo com a literatura, mesmo quando realizado processo de limpeza por *sputtering* na câmara de medida de XPS, a contaminação com oxigênio ocorre devido a alta reatividade entre os átomos de zircônio e oxigênio (Carvalho *et al.*, 2008).

Estas análises ratificam que as duas amostras possuem o mesmo comportamento não sendo indicativo de que a temperatura do substrato provocou algum tipo de mudança na estrutura dos filmes depositados. Estes resultados ratificam as análises de GIXRD para a amostra de ZrSiN\_1.6\_700.

A Figura 20 ilustra o espectro N 1S das amostras ZrSiN\_1.6\_TA e ZrSiN\_1.6\_700.

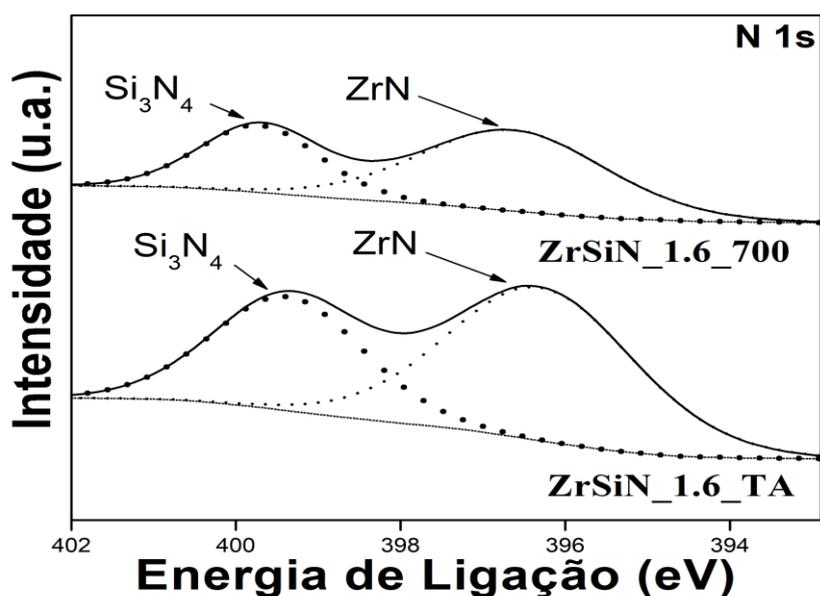


Figura 20. Espectro N 1S para a amostra ZrSiN\_1.6 a temperatura ambiente e a 700 °C.

Os resultados do ajuste de componentes indicam dois componentes com energia de ligação de 396,3 e 399,71 eV associados aos compostos ZrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Estes dados estão de acordo com os encontrados por Chang *et al.*, (2018) e Martin *et al.*, (2005). A presença do ZrN ratifica os resultados das análises de XPS ilustrado no espectro Zr 3d.

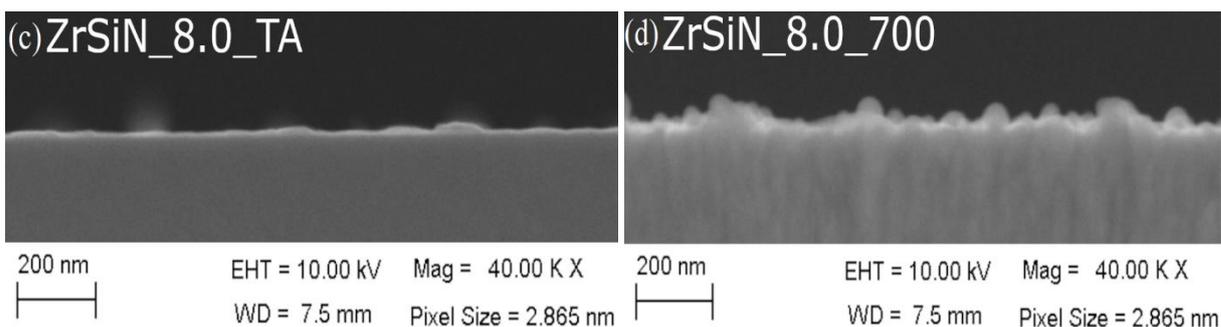
Mais uma vez não se observam mudanças significativas em relação às posições dos picos e nem a formação de novas espécies com a elevação da temperatura para 700°C. Estando todos os valores de energia em conformidade com os já citados em outro trabalho (Martin *et al.*, 2005).

Por meio destes resultados se confirmam a deposição do filme fino de ZrN e também ratifica que independente da temperatura do substrato o silício continua presente na forma de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Além disso, foi possível observar que a deposição dos filmes em alta temperatura não contribuiu para a formação de novas ligações apresentando o mesmo comportamento em ambas as temperaturas com exceção da pequena diferença de energia de ligação.

#### 4.4 Análise MEV-FEG e XPS das amostras de ZrSiN\_8.0 depositadas a TA e 700°C

##### 4.4.1 Análise MEV-FEG

Nas Figuras 21c e 21d é observada a microestrutura das amostras de ZrSiN\_8.0\_TA e ZrSiN\_8.0\_700 depositadas.



**Figura 21.** MEV-FEG das seções transversais das amostras (a) ZrSiN\_8.0\_TA e (b) ZrSiN\_8.0\_700.

Como se observa a amostra com 8.0 at.% de silício a temperatura ambiente não apresenta indícios de uma microestrutura colunar, tal fato está relacionado a maior quantidade de silício presente na amostra.

Conforme já relatado na literatura, quando tem elevados teores de silício, em geral superior a 4%, ocorre a formação de estrutura nanocomposta com cristais de ZrN de tamanho

nano (largura: 5–8 nm) incorporado em uma matriz  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorfa tendo como consequência uma diminuição do tamanho do cristalito seguido de uma recristalização, a consequência é a eliminação da estrutura colunar (Cui *et al.*, 2014; Choi *et al.*, 2014; Tang *et al.*, 2019; Freitas, 2016).

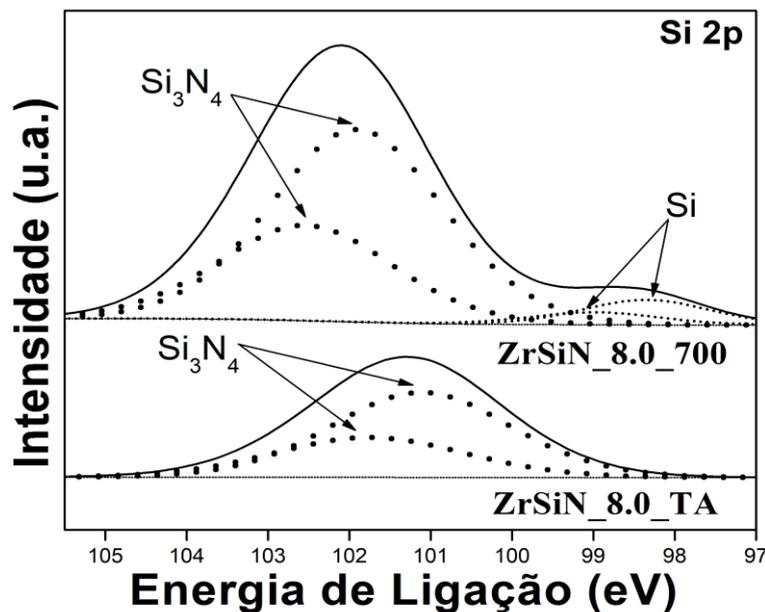
Quanto a morfologia, inicialmente esta se caracteriza por ser lisa e uniforme. Entretanto, à medida que a amostra foi depositada a temperatura de  $700^\circ\text{C}$  sua morfologia se caracteriza pela projeção de aglomerados que vão além da superfície.

A alteração superficial observada pode estar relacionada à decomposição do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em silício e nitrogênio devido a temperatura com uma possível difusão do nitrogênio para a superfície o que resultaria no aspecto rugoso da amostra.

Entretanto, não existe referência na literatura para o sistema  $\text{ZrSiN}$  nesta temperatura capaz de validar tais resultados e, portanto, tal associação necessita de comprovação através de uma análise mais profunda tal como o XPS.

#### 4.4.2 Espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS)

Na Figura 22 estão representadas as amostras de  $\text{ZrSiN}_8.0\_TA$  e  $\text{ZrSiN}_8.0\_700$  para o espectro Si 2p.



**Figura 22.** Espectro Si 2p para a amostra de  $\text{ZrSiN}_8.0$  a temperatura ambiente e a  $700^\circ\text{C}$ .

O ajuste dos componentes da região Si 2p aponta para um componente com energia de ligação igual a 101,12 eV (ZrSiN\_8.0\_TA) correspondente ao Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e dois componentes para a amostra (ZrSiN\_700), com ligação de 101,90 e 98,35 eV, os quais foram atribuídos aos compostos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e a ligação química Si-Si que não foi identificada nas demais amostras.

Nesta análise observa-se a presença de um componente novo, a ligação Si-Si, até então não tinha sido identificado nas outras análises anteriores. Não existem evidências na literatura da presença deste componente para a temperatura investigada no sistema ZrSiN.

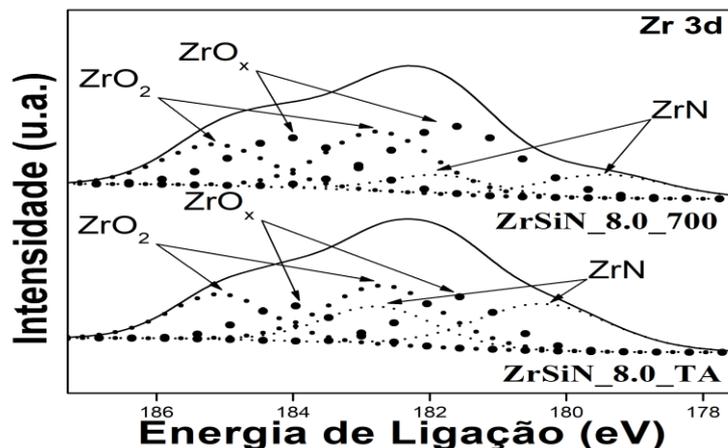
A presença desta ligação pode estar relacionado à decomposição do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em nitrogênio e silício quando submetidos a temperatura de 700°C. Este fenômeno também foi observado em outro sistema de Ti/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por Yadav *et al.*, (2020).

Esta observação confirma a possibilidade de que os aglomerados de átomos apresentado na micrografia de MEV-FEG (Figura 21b) são de fato uma parcela do nitrogênio que se dissociou e se difundiu até a superfície aumentando a sua rugosidade.

Além disso, o silício decomposto, por apresentar um raio atômico de 1,46 Å é bem maior que o do nitrogênio que tem 0,75Å (Platonenko *et al.*, 2019), é pouco provável que sofra esse processo de difusão o que deixa improvável que o mesmo esteja participando da formação dos aglomerados visto na superfície do filme nas análises MEV-FEG (Figura 21b).

Assim como na amostra com 1,6 at.% de silício não foi possível observar ligações do tipo Si-N ou Si-Zr apesar do aquecimento do substrato o que sugere que os átomos de silício não estão em solução sólida preferindo está na forma de nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) conforme já relatado na literatura por Dias *et al.*, (2022).

A Figura 23 ilustra o espectro Zr 3d das amostras ZrSiN\_8.0\_TA e ZrSiN\_8.0\_700.



**Figura 23.** Espectro Zr 3d para a amostra de ZrSiN\_8.0 a temperatura ambiente e a 700 °C.

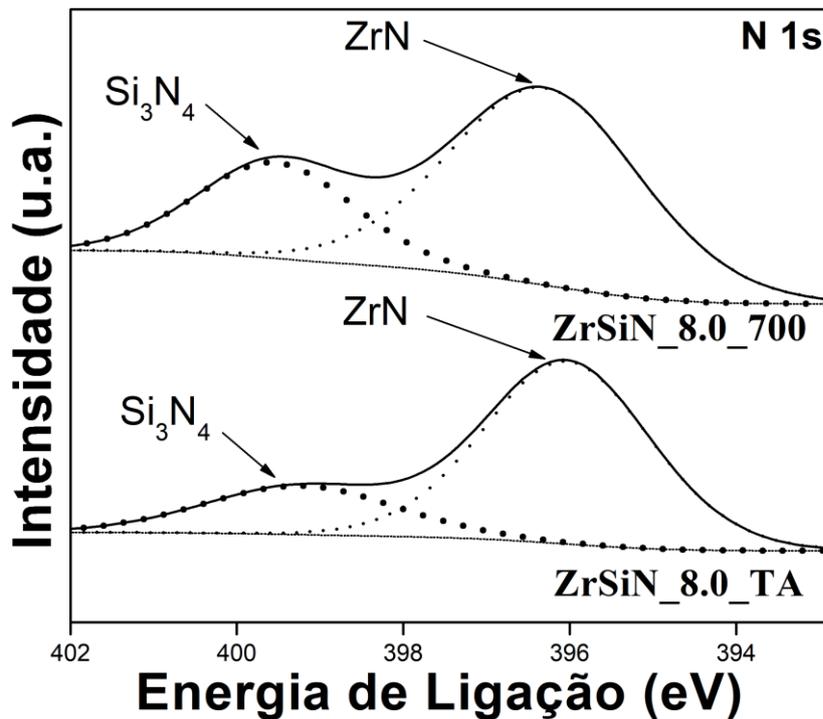
O ajuste dos componentes da região Zr 3d aponta para três componentes em energias de

ligação iguais a 180,35, 181,63 e 182,67 eV para o Zr 3d<sub>5/2</sub> associados aos compostos ZrN, ZrO<sub>x</sub> e ZrO<sub>2</sub>, respectivamente, em concordância com valores reportados na literatura (Choi *et al.*, 2014; Nisinhino *et al.*, 1996; Baba *et al.*, 1988). Este espectro confirma as deposições dos filmes de ZrN.

A presença de Zr em diferentes estados químicos pode ser vista no espectro Zr 3d em ambas as temperaturas de deposição. Para ambos os revestimentos, o pico Zr 3d são decompostos em mais dois dupletos, correspondendo à presença da fase óxido. Como já ressaltado anteriormente tal fato está relacionado à reatividade entre os átomos de zircônio e oxigênio.

Este espectro mostra que o aumento da temperatura do substrato não foi capaz de promover mudanças significativas na estrutura com a formação de novos compostos apresentando um resultado bastante semelhante ao observado na amostra de 1,6 at.% depositada na mesma temperatura.

A Figura 24 ilustra o espectro N 1S das amostras ZrSiN\_8.0\_TA e ZrSiN\_8.0\_700.



**Figura 24.** Espectro N 1S para a amostra de ZrSiN<sub>8.0</sub> a temperatura ambiente e a 700 °C.

O ajuste dos componentes da região N 1S aponta para dois componentes em energias de ligação iguais a 396,03 e 399,23 eV associados ao ZrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respectivamente, em

concordância com valores reportados na literatura (Jin *et al.*, 2013; Vanegas *et al.*, 2019).

Com o aumento da temperatura não é possível observar grandes diferenças nas análises de XPS da região N 1S entre as amostras ZrSiN\_8.0\_TA e ZrSiN\_8.0\_700 tanto em relação a energia de ligação quanto à formação de novas espécies. A não ser uma pequena elevação na intensidade do pico do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a 700°C.

Em geral, as análises de XPS para a amostra com 8.0 at.% de silício ratifica que independente da temperatura do substrato, o silício prefere está na forma de nitreto (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) e que não foi possível observar a formação de solução sólida para as amostras analisadas.

#### 4.5 Propriedades mecânicas

Os ensaios de nanodureza das amostras de ZrSiN com 1,6 e 8.0 at.% de Si com variação da temperatura do substrato foram obtidos de acordo com a norma ISO 14577 e são mostrados na Figura 25.

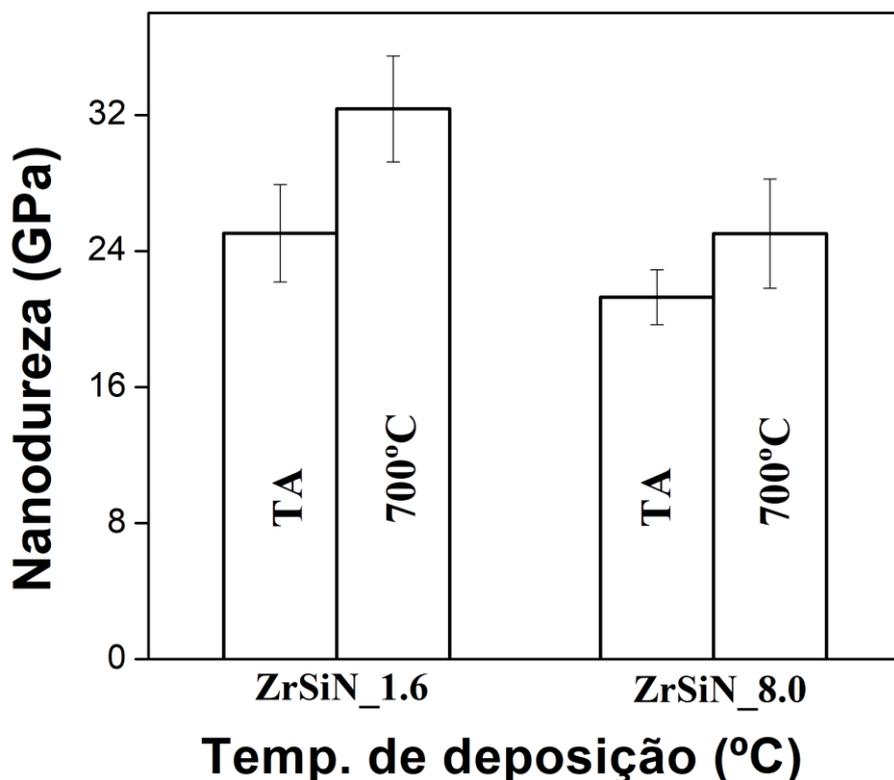


Figura 25. Valores de dureza das amostras com 1.6 at.% e 8.0 at.% de silício com variação da temperatura.

A amostra de ZrSiN\_1.6\_TA apresenta um valor de dureza de 25 GPa. Resultado superior ao seu binário de ZrN obtido no estudo desenvolvido por Roman *et al.*, (2010), cujo valor aferido pela pesquisadora foi de 15 GPa.

A partir da Figura 25 é observável que a dureza da mostra com 1.6 at.% de Si aumenta quando a temperatura do substrato é de 700°C apresentando um valor próximo a 33 GPa.

Provavelmente, este fato pode estar relacionado a mudança de orientação preferencial de crescimento do plano (111) para o plano (200) conforme evidenciado pelo GIXRD (Figura 16). Essa mudança de orientação resultou em uma estrutura com menos defeitos, mais compacta que pode reunir as melhores propriedades mecânicas conforme já relatado na literatura por outros pesquisadores (Mae *et al.*, 2001; Kumar *et al.*, 2009; Roman *et al.*, 2012).

Já a análise da amostra com 8.0 at.% de silício depositada a TA apresentou dureza de 21,3 GPa, valor superior ao alcançado por Chen *et al.*, (2017) que foi de 19 GPa. Com a elevação da temperatura do substrato é possível observar que a dureza atingiu um valor próximo a 25 GPa. Entretanto, apesar da mudança no valor da dureza, esta se encontra dentro da margem de erro, o que se pode inferir que não houve variação significativa no valor da dureza apesar do alto teor de silício e da temperatura.

Este fato pode estar relacionado a diminuição das tensões internas devido o aumento da temperatura associados a uma estrutura composta por defeitos conforme as análises de GIXRD e XPS.

Como se pode observar através da Figura 16, apesar do filme cristalizar, a presença dos picos (111) e (200) com intensidade bastante semelhante na microestrutura induz afirmar que a presença do pico (111) de alta intensidade corrobora com uma possível estrutura composta por defeitos em alguns pontos específicos o que justifica o baixo valor de dureza encontrado nos ensaios.

Além disso, através dos dados de XPS (Figura 22) na região do Si 2P é possível observar a presença do silício em seu estado fundamental, este fato conforme já relatado se deve a decomposição do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com o nitrogênio difundindo para a superfície ocasionando defeitos através da presença de bolhas o que resulta no valor de dureza inferior ao da amostra com 1,6% de silício depositada na mesma temperatura.

## 5 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram realizar uma investigação do comportamento da temperatura na estrutura, morfologia e nas propriedades mecânicas dos filmes de ZrSiN depositados.

Os padrões de difração de raios X revelam uma mudança na orientação, preferencialmente de crescimento do plano (111) para o plano (200) com o aumento da temperatura do substrato e a presença dos picos característicos do ZrN para as duas amostras analisadas, sendo que na amostra de ZrSiN\_8.0\_700, a intensidade dos dois picos cresceram de maneira muito semelhante.

Foi observado que a amostra com 8,0 at.% de silício se cristalizou à proporção que foi depositada a 700°C apresentando a fase cúbica de corpo centrado (CFC) conforme as análises de GIXRD.

As análises de MEV-FEG da amostra de 8,0 at.% de silício permitiram observar a presença de uma morfologia constituída de aglomerados de átomos que se expandiram até a superfície quando foram depositadas a 700°C.

O ajuste de componentes dos espectros de XPS indicou a formação de uma estrutura bifásica em ambos os revestimentos composta por nitreto de zircônio (ZrN) e nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), além da presença do silício em seu estado fundamental para a amostra de 8,0 at.% depositada a 700°C.

Através do XPS foi possível constatar que independente do teor de silício empregado, os resultados mostram que o silício sempre está presente na forma de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Os ensaios de nanodureza permitiram observar que a amostra com ZrSiN\_1.6\_700, apresentou um valor de dureza superior a amostra com 8,0 at.% de silício. Este fato foi provocado provavelmente pela mudança de orientação preferencial de crescimento dos planos (111) para o plano (200) associado a presença de uma estrutura mais compacta devido a temperatura.

Resultado diferente foi obtido para a amostra com 8,0 at.% de silício cujos valores de dureza ficaram dentro da margem de erro. Este fato pode estar relacionado a decomposição do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e a não formação de planos (200) tão intensos quanto a amostra com 1,6 at.% de silício.

Em fim, através das discussões analisadas, foi comprovado a não formação de solução sólida em filmes finos de Zr-Si-N, independente da quantidade de silício adicionado e do aquecimento do substrato durante a deposição.

## 5.1 Perspectivas de Estudos Futuros

Realizar um estudo do material a partir de:

- a) Ensaios de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) na amostra com 8.0 at.% de silício para analisar o comportamento da temperatura na estrutura de crescimento dos planos;
- b) Ensaios de cisalhamento na amostra de ZrSiN\_1.6\_700 para uma futura aplicação industrial;
- c) Um estudo comparativo para as amostras de ZrSiN com 1,6 e 8,0 at.% de silício sob condições de recozimento à vácuo em temperatura superior a 700 °C.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. O. **Construção, caracterização e aplicação de eletrodos para descarga por arco cátodo**. 2008. 247f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia em Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2008.
- ABADIAS, G. I.; VASHCHENKO, V. I.; BELLIARD, L.; DJEMIA, P. Structure, phase stability and elastic properties in the  $Ti_{1-x}Zr_xN$  thin-film system: Experimental and computational studies. **Acta Materialia**, São Paulo, v. 60, n. 15, p. 5601–5614, set. 2007.
- AGUZZOLI, C. **Transporte atômico e reações químicas em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma**. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.
- ANDERS, A. Physics of arcing, and implications to sputter deposition. Lawrence Berkeley National Laboratory, link: <https://escholarship.org/uc/item/2sq5t35m>, 25p (2005).
- BABA, Y.; SASAKI, T. A.; TAKANO, I. Preparation of nitride films by  $Ar^+$ -ion bombardment of metals in nitrogen atmosphere. **Journal Of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 6, p. 2945-2948, 1988.
- BARBOSA, J. C. P. **Análise por meio de espectroscopia de emissão ótica das espécies ativas em nitretação iônica e gaiola catódica**. 2007, dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN-Natal-Brasil.
- CARVALHO, P. C. J. M. *et al.* Influence of the chemical and electronic structure on the electrical behavior of zirconium oxynitride films. **Journal of Applied physics**, [online], v. 103, n. 10, e104907, maio 2008.
- CARVALHO, R. G. **Deposição e caracterização de filmes finos de NbAlN por magnetron sputtering reativo**. –São Cristóvão, 2016. 78 f, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, Brasil, 2016.
- CHANG, L. C.; *et al.* Bonding Characteristics and Chemical Inertness of Zr–Si–N Coatings with a High Si Content in Glass Molding. **Coatings**, [s.l.], v. 8, n. 5, p. 181-195, maio 2018.
- CHOI, H.; JAEHOANG, T.; ZHANG, J. K. Effect of Si Addition on the Microstructure, Mechanical Properties and Tribological Properties of Zr–Si–N Nanocomposite Coatings Deposited by a Hybrid Coating System. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, n.1, p.707–13, nov. 2014.
- CUI, X. *et al.* The influences of Si content on biocompatibility and corrosion resistance of Zr–Si–N films. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, n. suplemento.1, p. S524–S528, ago. 2013.
- CHEN, Y. I.; CHANG, S. C.; CHANG, L. C. Oxidation resistance and mechanical properties of Zr–Si–N coatings with cyclic gradient concentration. **Surface and Coatings Technology**, v. 320, p. 168–173, 2017.

DONG, Y. *et al.* Influence of silicon on the microstructure and mechanical properties of Zr–Si–N composite films. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 14, p. 5057–5062, maio 2006.

DIAS, I.L.; TERTO, A.R.; SILVA NETO, P.C.; RAMIREZ, D.A.; TENTARDINI, E.K. Structural investigation of ZrN+SiN thin films co-deposited by magnetron sputtering. **SURFACE ENGINEERING**, v.1, p.1-8, 2022.

DAUCHT, O.; DAVIAUD, F. Finite amplitude perturbation and spots growth mechanism in plane Couette flow. **American Institute of Physics**, v. 7, p. 335-343, 1995.

FONSECA, R. M. **Caracterização de filmes finos de Nb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N depositados por Magnetron Sputtering em aço inoxidável 316L**. 2019. 89f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Brasil, 2019.

FREITAS, F. G. R. **Influência do Teor de Silício em Filmes Finos de Nitreto de Zircônio Depositados por Magnetron Nitreto de Zircônio Depositados por Magnetron Sputtering Reativo**. 118f. 2016. Tese (Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016.

FERNANDES, D. R. *et al.* . Estudo da resistência à oxidação de filmes finos de ZrN e Zr<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>N depositados por magnetron sputtering reativo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22, 2016, Natal. **Anais...** CBECiMat, 2016, Natal.

FONTES JUNIOR, A. **Deposição e Caracterização de filmes finos de ZrMoN por magnetron sputtering reativo**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, Brasil, 2017.

FILHO, R.B.; MATTOSO, L.H.C. Estudo de Polímeros por microscopia eletrônica de força atômica . São Carlos: Embrapa. ISSN 1517-4786.

GENG, D. *et al.* Impact of Si addition on oxidation resistance of Zr–Si–N nanocomposite films. **Vaccun**, v. 183, p.650-668, jan. 2021.

GOLDSTEIN, D. E. *et al.* **Scan ning eléctron microscopy and x-ray microanalysis; Text for Biologistis, Materrials Scientists and Geologists**. 2 ed. New York: Plenum Press, 1992.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 7 ed. New York: Second Edition, 1996.

JACOBSEN, S. D. **Propriedades Tribocorrosivas De Multicamadas Ti/Tin: Dependência Do Comprimento De Modulação E Proporção Da Camada Cerâmica**. 2007. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

JIMÉNEZ, H.; RESTREPO, E.; DEVIA, A. E. Effect of the substrate temperature in ZrN coatings grown by the pulsed arc technique studied by xrd. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p.1594-1601, 2006.

LIN, C.; DUH, J. G. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance CrAlSiN coated steels in 3.5at.% NaCl solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 784-787, abr. 2009.

LI, Z. G. *et al.* Hard nanocomposite Ti–Cu–N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, n. 1, p.62-68, set. 2004.

MAE, T. *et al.* The effects of Si addition on the structure and mechanical properties of ZrN thin films deposited by and r.f reactive sputtering method. **Surface and Coatings Technology**, v. 142-144, n.1, p. 954-958, jul 2001.

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

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

MILOSEV, I.; STREHBLOW, H. H.; NAVINSEK. B. Comparison of TiN, ZrN and CrN Hard nitride Coatings Electrochemical and Thermal Oxidation. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 303, n. 1, p. 246-254, 1997.

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

MUSIL, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. **Surface & Coatings Technology**, [s.l.], v. 207, p. 50-65. May, 2012.

MUSIL, J.; DANIEL, R.; ZEMAN, L. P. Takai, Structure and properties of magnetron sputtered Zr–Si–N films with a high ( $\geq 25$  at.%) Si content. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 478, n. 2, p. 238–247, 2005.

MATSUOKA, M., ISOTANI, S., SUCASAI, W., KURATARI, N. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of zirconium nitride like films prepared on Si (100) substrates by ion beam assisted deposition. **Surface and Coatings Technology**. Vol 202, p.3129-3137, 2009.

NOSE, M. *et al.* Properties of Zr–Si–N coatings prepared by RF reactive sputtering. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 132, n. 2–3, p. 163–168, out. 2000.

NIU, E. W. L. *et al.* Characterization of Ti-Zr-N films deposited by cathodic vacuum arc with different substrate bias. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 254, p.3909-3914, 2018.

NISHINO, Y.; KRAUSS, A. R.; LIN, Y.; GRUEN, D. M. Initial oxidation of zirconium and Zircaloy-2 with oxygen and water vapor at room temperature. **Journal Of Nuclear Materials**, v. 228, p. 346-353, 1996.

OHRING, M. **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure**. Academic Press, 2002. Cap. 7: **substrate, surfaces and thin-film nucleation**.

OLIVER, W. C., PHARR G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Materials Research Society**, [online], v. 7, n. 5, p. 1564-1583, 1992.

PETROV, I. *et al.* Microstructural: Evolution during film growth. **American Vacuum Society**, [s.l.], v. 21, p. 583-595, set 2003.

PIETRO, P. G., L; Sanz, J. M., Electronic structure of insulating zirconium nitride. **Physical Review B**, 47. 1993.

PEIXOTO, E. M. A. **Química Nova na Escola- Elemento químico: Silício Nº14**. 2011. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc14/v14a12.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2022.

PILLOUD, D.; *et al.* Stabilisation of tetragonal zirconia in oxidized Zr-Si-N nanocomposite coatings. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 229, n 1-4, p. 132-139, maio 2004.

PLATONENKO, A.,GENTILE, F.S., MAUL, J.,PASCALE, F.,DOVESI, R. Nitrogen interstitial defects in silicon. A quantum mechanical investigation of the structural, electronic and vibrational propertie. *Materials Today Communications*,v.21, p.145-157 dec. 2019.

PERCHARSKY, V.K., ZAVALI, P.Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. **New York Springer**, 2005.

RAN, Y. *et al.* Effects of substrate bias and temperature on the structure and dielectric properties of TiZrN ternary nitride thin films. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 359, p. 258-264, fev. 2019.

ROMAN, D. **Deposição de Filmes Finos de Nitreto de Zircônio para Aplicação em Biomateriais**. 83f. 2010. Dissertação (Mestre em Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

ROMAN, D J.C; BERNARDI, J.C; Boeira, SOUZA, F.Z; SPINELLI, A; FIGUEROA, C.A; BASSO, R. L.O, Nanomechanical and electrochemical properties of ZrN coated NiTi shape memory alloy, **Surf. Coat. Technol.** 206 (2012) 4645-4650. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.039>.

SANDU, C. *et al.* Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 201, n. 7, p. 4083-4089, dez. 2006.

SANDU, C. S.; SANJINÉS, R.; MEDJANI, F. Institute Control of morphology (ZrN crystallite size and SiN layer thickness in Zr-Si-N nanocomposite thin films. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 202, n. 11, p. 2278-2281, maio 2008.

SENA, L. A. **Produção e caracterização de compósitos hidroxiapatita-colágeno para aplicações biomédicas**. 2004. 107f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SMITH, L. Thin film deposition: **principles and practice**. [S.l.]: Mcgraw-hill, Inc, 1995.

TERTO, A.R. **Influência da temperatura de deposição nas propriedades mecânicas e tribológicas e resistência à oxidação de filmes finos de  $Zr_{1-x}Si_xN$  depositados por Magnetron Sputtering Reativo**. Tese de doutorado 108f. Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, Brasil, 2021.

THORNTON, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. **J Vac Sci Technol.**, [s.l.], v. 11, n. 1, p.666–670, 1974.

TENTARDINI, K. E. **Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de (Ti, Al)N do tipo Multicamada para Aplicação em Matrizes**. 2004. 113f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) -Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

TENTARDINI, K.E. **Construção de um equipamento de deposição do 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.

VEPREK, S.; VEPREK-HEIJMAN, M.J.G. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 202, n. 21, p. 5063-5073, jul. 2008.

WINKELMANN, A. CAIRNEY, J.M. HOFFMAN, M.J. MARTIN, P.J. BENDADID, A. Zr-Si-N films fabricated using hybrid cathodic arc and chemical vapour deposition: Structure vs. properties. **Surface and Coatings Technology**, v.200, n.8, p.4213-4219, October, 2004.

YALAMANCHILI, K. *et al.* Structure, deformation, and fracture of arc evaporated Zr–Si–N hard films. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 258, n. 8, p. 1100– 1107, nov. 2014.

ZHOU, M. *et al.* Influence of sputtering conditions on microstructure and mechanical properties of Zr-Si-N films prepared by radio- frequency – reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, [s.l.], v. 21, n. 5, p.1791-1795, ago. 2003.

ZHOU, W. *et al.* Fundamentals of Scanning Electron 107 Microscopy (SEM). In: Scanning Microscopy for Nanotechnology. New York, NY: **Springer New York**, 2006. p. 1–40.

ZHANG, Z. Z. Microstructure and Young's modulus of ZrN thin film prepared by dual ion beam sputtering deposition. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 374, n. 11, p. 997–1005, set. 2019.