UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

JÚLIO CÉSAR VALERIANO DOS SANTOS

ESTUDO SOBRE A FORMAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA EM FILMES FINOS DE ZrN+Si DEPOSITADOS VIA *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO

São Cristóvão – SE
FEVEREIRO DE 2023

JÚLIO CÉSAR VALERIANO DOS SANTOS

ESTUDO SOBRE A FORMAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA EM FILMES FINOS DE ZrN+Si DEPOSITADOS VIA *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Materiais e Ligas Metálicas

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

São Cristóvão - SE
FEVEREIRO DE 2023

"ESTUDO SOBRE A FORMAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA EM FILMES FINOS DE ZrN+Si DEPOSITADOS VIA MAGNETRON SPUTTERING REATIVO"

Júlio César Valeriano dos Santos

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

Aprovada por:

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Prof. Dr. Frederico Guilherme de Carvalho Cunha

Prof. Dr. Carlos Otavio Damas Martins

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Fevereiro/2023

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Santos, Júlio César Valeriano dos
S237e Estudo sobre a formação da solução sólida em filmes finos de zrn+si depositados via magnetron sputtering reativo / Júlio César Valeriano dos Santos ; orientador Eduardo Kirinus Tentardini. - São Cristóvão, 2023.
48 f. : il.

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

1. Filmes finos. 2. Magnetron sputtering. I. Tentardini, Eduardo Kirinus, Orient. II. Título.

CDU 66.017

Dedico este trabalho à minha família, especialmente à minha esposa Flávia e aos meus pais, como também aos amigos que foram essenciais para a realização dessa conquista.

AGRADECIMENTOS

É isso, mais uma etapa concluída. E, assim sendo, chegou o momento de deixar registrado o meu agradecimento a todos que fizeram parte dessa jornada.

Em primeiro lugar, e acima de tudo, agradeço a Deus por me conceder saúde, força e sabedoria para enfrentar os obstáculos encontrados no caminho até aqui.

> "Ainda que a figueira não floresça, nem haja fruto na videira; ainda que a colheita da oliveira decepcione, e os campos não produzam mantimento; ainda que as ovelhas desapareçam do aprisco, e nos currais não haja mais gado, mesmo assim eu me alegro no Senhor, e exulto no Deus da minha salvação". Habacuque 3:17-18 NAA

Também é necessário agradecer aos meus pais, Silva e Verônica, por durante toda a minha vida me incentivarem na busca pelo conhecimento e por darem o melhor que podiam para que eu pudesse ser bem sucedido nessa área.

À minha esposa Flávia, toda gratidão por me incentivar a superar cada desafio e por acreditar no meu sonho. Pelo apoio incondicional e me auxiliar das formas que podia para que eu concluísse essa etapa. Obrigado por todo companheirismo e compreensão durante os últimos meses de ansiedade e estresse.

À CAPES agradeço pela concessão da bolsa por período parcial do curso, o que viabilizou os custos financeiros da realização da minha pesquisa.

Ao P^2CEM, sou grato por ter contribuído para o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico. Aos professores por todo comprometimento na partilha do conhecimento. Em especial, ao querido orientador Eduardo, por toda paciência e compreensão durante todo o processo. Por fim, agradeço aos colegas e amigos do laboratório de filmes finos, especialmente: John, Fábio, Iago, Luís, André e Beatriz encontrados durante o curso, por toda amizade e companheirismo.

Obrigado a todos! Essa conquista é partilhada.

RESUMO

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.

ESTUDO SOBRE A FORMAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA EM FILMES FINOS DE ZrN+Si DEPOSITADOS VIA *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO

Júlio César Valeriano dos Santos

Fevereiro/2023

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Filmes finos de ZrN com adição de 1,6% de Si foram depositados via *magnetron sputtering* reativo e caracterizados por RBS, SEM-FEG, GAXRD, XPS e testes de oxidação em alta temperatura, visando investigar como estruturalmente o silício é inserido na matriz de ZrN. As análises GAXRD mostram uma redução no parâmetro de rede e no tamanho de grão devido à incorporação de Si e as análises XPS demonstram que o Si está presente na forma de nitreto. Tais observações sugerem a não formação de solução sólida substitucional ou intersticial com ZrN, mas a presença de Si_3N_4, mesmo em baixas concentrações de Si.

Palavras-chave: filmes finos, solução sólida, ZrN, Si_3N_4, *magnetron sputtering* reativo.

ABSTRACT

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

STUDY ON THE FORMATION OF THE SOLID SOLUTION IN ZrN+Si THIN FILMS DEPOSITED VIA REACTIVE *MAGNETRON SPUTTERING*

Júlio César Valeriano dos Santos

Fevereiro/2023

Advisors: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Department: Materials Science and Engineering

ZrN thin films with 1.6% Si addition were deposited via reactive magnetron sputtering and characterized by RBS, SEM-FEG, GAXRD, XPS and high temperature oxidation tests, aiming to investigate how structurally silicon is inserted in ZrN matrix. GAXRD analyses show a reduction in lattice parameter and grain size due to Si incorporation and XPS analyses demonstrate Si is present in nitride form. Such observations suggest the non-formation of substitutional or interstitial solid solution with ZrN, but the presence of Si_3N_4, even in low Si concentrations.

Keywords: thin films, solid solution, ZrN, Si_3N_4, reactive magnetron sputtering.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14

2. OBJETIVOS 16

2.1. Objetivos Específicos 16

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA 17

3.1. Princípios do *Sputtering* 17

3.2. *Magnetron Sputtering* 18

3.3. *Magnetron Sputtering* Reativo (RMS) 20

3.4. Deposição de Filmes de Nitretos via RMS 21

3.5. Influência da Adição de Si em Filmes de ZrN 22

3.6. Solução Sólida 23

3.7. Técnicas de Caracterização 24

3.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) 24

3.7.2. Difração de raios-X de ângulo rasante (GAXRD) 25

3.7.3. Espectroscopia de retroespalhamento rutherford (RBS) 26

3.7.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) 27

4. METODOLOGIA 29

4.1. Deposição dos Filmes Finos 29

4.2. Caracterização por GAXRD 30

4.3. Caracterização por RBS 30

4.4. Caracterização por XPS 30

4.5. Caracterização por FEG-SEM 30

4.6. Testes de Oxidação 31

5. DISCUSSÕES 32

5.1. Análise por RBS 32

5.2. Análise por FEG-SEM 33

5.3. Análise por (GAXRD) 35

5.4. Análise por XPS 37

5.5. Testes de Oxidação 39

6. CONCLUSÕES 42

REFERÊNCIAS 43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de *sputtering* na superfície do material 18

Figura 2 - Esquema do princípio do *magnetron sputtering* 19

Figura 3 - Ilustração do funcionamento do *magnetron sputtering* reativo 21

Figura 4 – Ilustração das ligações químicas do nitreto de silício 22

Figura - 5(a) Representação da estrutura cúbica ZrN. Figura - 5(b) Ilustração de átomos de Si em solução sólida substitucional na matriz de ZrN. Figura - 5(c) ilustração de átomos de Si em solução sólida intersticial na matriz de ZrN 23

Figura 6(a) – Ilustração de uma solução sólida intersticial. Figura 6(b) – Ilustração de uma solução sólida substitucional 24

Figura 7 - Interações causadas com o material em função da profundidade de penetração do feixe de elétrons 25

Figura 8 - Espectro de RBS para a amostra ZrSiN_1.6 32

Figura 9 - Espectro de RBS para a amostra ZrSiN_8.0 33

Figura 10(a) - Análise de FEG-SEM para a amostra ZrN; Figura 10(b) - Análise de FEG-SEM para a amostra ZrSiN_1.6; Figura 10(c) - Análise de FEG-SEM para a amostra ZrSiN_8.0 34

Figura 11 - Análise por GAXRD das amostras de ZrN, ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0 35

Figura 12 - Sobreposição do pico (111) das amostras de GAXRD ZrN e ZrSiN_1.6 37

Figura 13 - Curvas de XPS da região Si 2p das amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0. 37

Figura 14(a) - Curvas de XPS da região Zr 3d das amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0; Figura 14(b) - Curvas de XPS da região N 1s das amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0. 39

Figura 15 - Análise de GAXRD para as amostras de ZrN, ZrSiN_1.6 and ZrSiN_8.0 após testes de oxidação a 600º C. 40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela com os valores dos parâmetros de deposição dos filmes finos 29

Tabela 2 - Composição química dos filmes depositados 33

LISTA DE SÍMBOLOS OU NOMENCLATURA

A - Ampere

Al-Kα - Tipo de radiação

Ar - Argônio

B - Campo magnético responsável pela ionização do gás

B_x - Componente do campo magnético paralela à superfície do alvo

BE - Energia de ligação do elétron com o átomo

C - Temperatura em Célsius

CrN - Nitreto de cromo

Cu-Kα - Tipo de radiação

d - Espaçamento interatômico

DRX - Difração de raios-X

E - Campo elétrico

E_0- Energia do íon incidente

E_1- Energia do íon retroespalhado

eV - Elétron-volt

FWHM - Medida de largura a meia altura

GAXRD - Difração de raios-X de ângulo rasante

h - Constante de Planck

H^+ - Íon de hidrogênio

He^+ ou He^{++} - Íon de hélio

HfN - Nitreto de háfnio

Kr - Criptônio

K - Fator cinemático

Kcal/mol - Quilocaloria por mol

KE - Energia cinética do fóton incidente

M_0 - Massa do íon incidente

M_1 - Massa do átomo da amostra

FEG-SEM- Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

n - Ordem de deflexão da onda

N - Nitrogênio

NbN - Nitreto de nióbio

PVD - *Physical vapor deposition*

RBS - Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford

RMS - *Magnetron sputtering* reativo

Si - Silício

Si_3N_4 - Nitreto de silício

TaN - Nitreto de tântalo

TiN - Nitreto de titânio

v - Velocidade da partícula.

V - Volt

VN - Nitreto de vanádio

XPS - Espectroscopia fotoeletrônica por raios-X

Xr - Xenônio

ZrN - Nitreto de titânio

θ - Ângulo

λ - Comprimento de onda

ν - Frequência do fóton incidente

$(C_2H_4)_n$ - Polietileno

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais que atendam aos novos padrões da indústria manufatureira, que demanda por propriedades físicas, químicas e mecânicas surpreendentes nos seus insumos, é uma exigência mundial (FAYOMI *et al.*, 2019). Assim, a busca por materiais que desempenhem sua função em condições cada vez mais severas é um dos desafios dos engenheiros e pesquisadores, o que fomenta o desenvolvimento da engenharia de materiais e metalúrgica.

A evolução nas técnicas de síntese e processamento de materiais possibilitou a aplicação de novos compostos, o que trouxe inovações para a indústria, tais como técnicas de revestimento avançadas. Atualmente, existem inúmeras técnicas de deposição e revestimento. Conforme Holmberg e Matthews (2009), pode-se citar: as deposições químicas de vapor, física de vapor, por feixe de laser e íons, por solução química e eletroquímica, o processo sol gel, a eletrólise de plasma, a pulverização térmica e a soldagem.

Entre as finalidades das técnicas de revestimento e deposição está a produção de filmes finos. Conforme Fayomi *et al.* (2019), filmes finos podem ser definidos como camadas de materiais cuja espessura varia de alguns nanômetros (nm) a muitos micrômetros (µm). Os filmes são aplicados em diversas áreas do conhecimento e os estudos estão baseados em aspectos tais como: geometria, estrutura, composição e estrutura dos filmes (TRENTIN *et al*., 2014; MOSER; LEVY, 1992).

Uma das aplicabilidades dos filmes finos é a deposição de nitretos de metais de transição, que dentre suas empregabilidades tecnológicas está o uso como revestimento em peças decorativas, em componentes de microeletrônica e em ferramentas de usinagem (NINGTHOUJAM; GAJBHIYE, 2015; CHOI *et al*., 2014). A ampla gama de aplicação desses filmes ocorre devido às propriedades mecânicas, ópticas e elétricas encontradas nesses revestimentos (NINGTHOUJAM; GAJBHIYE, 2015; CHOI *et al*., 2014,3).

Os principais nitretos de metais de transição são: o nitreto de titânio (TiN), o nitreto de cromo (CrN), o nitreto de nióbio (NbN), o nitreto de vanádio (VN), o nitreto de háfnio (HfN), o nitreto de tântalo (TaN) e o nitreto de zircônio (ZrN), sendo este último o objeto de estudo desse projeto. O nitreto binário ZrN, possui elevada dureza e resistência ao desgaste, além de boa inércia química (CHOI *et al*., 2014; CRACIUN *et al.*, 2015; SUI *et al*., 2009). Entretanto, o ZrN apresenta algumas limitações, como uma pobre estabilidade térmica e baixa resistência à oxidação (CHANG *et al.*, 2016; SALADUKHIN *et al.*, 2017).

Uma alternativa eficaz para melhorar as propriedades dos filmes finos de ZrN é a adição de um terceiro elemento químico à matriz (PILLOUD; PIERSON; TAKADOUM, 2006; WU *et al.*, 2014; QI *et al.*, 2013). Entre os elementos que são adicionados aos filmes de ZrN, o silício tem grande notoriedade, pois seu uso acarreta um ganho não somente na estabilidade térmica e inércia química do filme, mas também nas suas propriedades mecânicas e tribológicas (YALAMANCHILI *et al.*, 2016; DONG *et al.*, 2006).

É de conhecimento da comunidade científica que a concentração de silício pode influenciar positivamente nas propriedades dos filmes de ZrN (PILLOUD *et al.*, 2004). Concentrações em torno de 2% a 7% de Si na matriz de ZrN, geram aumento na dureza e elevam a resistência ao desgaste e a oxidação do material (SANDU *et al.*, 2009; YALAMANCHILI *et al.*, 2014; PILLOUD *et al.*, 2004). Para concentrações acima da faixa de 7% de Si, a camada amorfa de Si_3N_4 se estabelece por completo, o que causa um decréscimo nas propriedades mecânicas do material (CHEN; CHANG; CHANG, 2017; PILLOUD; PIERSON; TAKADOUM, 2006; YALAMANCHILI *et al.*, 2016).

O que não é consenso na literatura acadêmica é como esse elemento está organizado na matriz de ZrN em concentrações de Si menores do que 2%. Visto que, após a deposição de filmes de ZrN com a adição de Si, via técnica de *magnetron sputtering* reativo, alguns autores encontraram silício de natureza intersticial (ZHOU *et al*., 2003; PILLOUD *et al*., 2004), enquanto outros encontraram silício de natureza substitucional (CHOI *et al*., 2014; YALAMANCHILI *et al*., 2014; SANDU *et al*., 2006).

Assim, o presente estudo visa compreender melhor qual o comportamento do Si na estrutura do ZrN em concentrações abaixo de 2%, se o Si está se organizando de forma substitucional ou se está de forma intersticial nos filmes depositados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo. Para isso, foram depositados filmes com uma concentração de Si ligeiramente inferior à de 2%, pois tal concentração já tem seu comportamento conhecido pela literatura (SANDU *et al.*, 2009; YALAMANCHILI *et al.*, 2014; PILLOUD *et al.*, 2004). A concentração escolhida para se investigar o tipo de estrutura dos filmes foi a de 1,6 % de silício, onde seu valor não está nem tão próximo de 2%, de modo que estaria dentro da faixa de erro de medição, nem tão distante de 2%, onde estaria sendo estudada uma faixa de concentração muito distante da pretendida.

Além da concentração de 1,6%, também foram escolhidas outras concentrações para efeitos comparativos, que são: os filmes de ZrN, onde não há influência do Si, pois tal elemento não está presente nos filmes e os filmes de ZrN com 8,0% de Si, onde grande parte dos átomos de silício estará fora de solução sólida, na forma de grãos amorfos Si_3N_4 (CHEN; CHANG; CHANG, 2017; PILLOUD; PIERSON; TAKADOUM, 2006; YALAMANCHILI *et al*., 2016). Para as análises e discussões dos filmes depositados, estes foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM),

difração de raios-X de ângulo rasante (GAXRD), espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (XPS), espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) e testes de oxidação a altas temperaturas.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é verificar se existe a formação de solução sólida dos átomos de Si quando estes estão presentes em concentrações inferiores a 2% at em filmes finos de nitreto de zircônio com silício.

2.1. Objetivos Específicos

- Obter a concentração dos filmes de ZrN+Si por meio da técnica de RBS;
- Caracterizar os filmes quanto ao padrão morfológico via FEG-SEM;
- Analisar a formação de fases e estruturas obtidas nas deposições por meio de DRX de ângulo rasante;
- Analisar pela técnica de XPS as ligações formadas pelos elementos químicos presentes nos filmes finos;
- Realizar ensaios de oxidação e verificar a influência das altas temperaturas na estrutura dos filmes finos.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Princípios do *Sputtering*

Os princípios da técnica de *sputtering* foram descritos pela primeira vez em meados do século XIX, por Grove (1852) e a primeira deposição de filme por *sputtering*, com uso de um alvo para formação do material depositado, foi relatada na década de 1870 (WRIGHT, 1877). Desde então, muitos estudos têm sido realizados por meio dessa técnica (TRENTIN *et al*., 2014; FAYOMI *et al.*, 2019; LI *et al*., 2022).

O processo de *sputtering* é aplicado na deposição de filmes com a finalidade de se produzir revestimentos superficiais, modificando as propriedades elétricas, mecânicas e ópticas do material base, como também na erosão de superfícies (*sputter etching*), a fim de realizar uma limpeza ou fazer perfis de profundidade (SESHAN, 2002; SILVA NETO, *et al.* 2021). O *sputtering* é caracterizado como uma técnica de deposição física de vapor (PVD - *physical vapor deposition*), que permite um bom controle da rugosidade, do tamanho de grão e da estequiometria quando comparado a outras técnicas PVD (BAPTISTA, 2018).

O processo de *sputtering* é baseado na transferência de momento e energia cinética de uma partícula energizada que colide contra a superfície de uma amostra, com a finalidade de ejetar átomos por meio de quebras de ligações químicas (SESHAN, 2002). Conforme Bräuer (2014), as colisões dos íons nos átomos do alvo geram um efeito cascata, onde a combinação dessas colisões afeta várias dezenas de nanômetros da superfície do alvo, liberando cerca de 1000 átomos em uma colisão em cascata típica. A natureza dessas colisões é difícil de ser acompanhada e está diretamente ligada ao local de impacto da primeira partícula, pois a partícula incidente e a impactada adentram o material e geram uma sequência de colisões irregulares (SESHAN, 2002).

A colisão do íon carregado na superfície do material pode gerar diversos fenômenos, tais como: o *sputtering*, a emissão de elétrons secundários, a implantação ou reflexão de um íon e vibrações na rede (BRÄUER, 2014). O tipo de fenômeno que ocorre está diretamente ligado à energia cinética do íon que colide com a superfície da amostra (SESHAN, 2002), como também a massa e a carga dos átomos da superfície do material que sofre a colisão com os íons, o que gera uma faixa energética ideal (em torno de 50-100 KeV), onde as colisões entre essas partículas, propiciam as melhores taxas de deposição via a técnica de *sputtering* (WASA, KANNO e KOTERA, 2012).

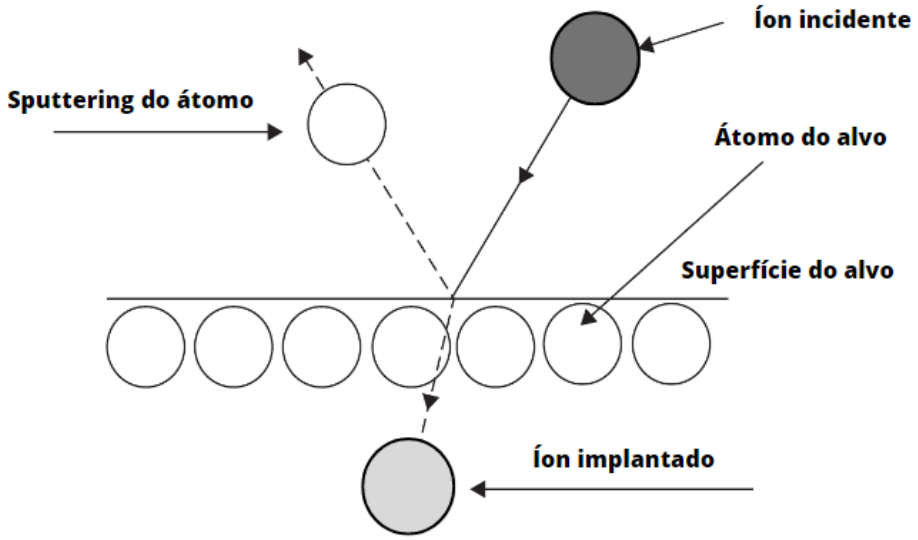


Figura 1 - Processo de *sputtering* na superfície do material

Fonte: Adaptado de Wasa, Kanno e Kotera (2012)

O *sputtering* pode ser realizado em diversos tipos de espécimes, tais como em átomos, elétrons, fótons, íons, nêutrons e moléculas (SESHAN, 2002). Contudo, o rendimento do *sputtering* melhora significativamente com o aumento do número de massa do gás utilizado no bombardeamento do alvo (BRÄUER, 2014). Assim, em aplicações industriais e científicas são utilizados gases nobres como o argônio (Ar), o xenônio (Xe) e o criptônio (Kr), ou pequenos íons moleculares como o N^{2+} e o O^{2+} para o bombardeamento por *sputtering* (SESHAN, 2002). O argônio é o gás mais comumente utilizado pra realização do *sputtering* devido a sua relação custo-benefício, visto o alto custo de outros gases nobres como o criptônio e o xenônio (BRÄUER, 2014).

3.2. *Magnetron Sputtering*

Com o avanço dos estudos, surgiram variações da técnica de *sputtering*, tais como: *Diode sputtering*, *Bias Sputtering, Ion Beam Sputtering*, *Magnetron Sputtering*, entre outras. O processo de *magnetron sputtering* é uma técnica de deposição de filmes com grande destaque quanto à qualidade dos filmes (BAPTISTA, 2018), quanto as baixas temperaturas de deposição e as altas taxas de trabalho (LI *et al*. 2022).

O *magnetron sputtering* utiliza um gás ionizado para realizar o revestimento de um substrato, o que possibilita a utilização de substratos sensíveis à temperatura, pois as temperaturas atingidas durante a deposição são relativamente baixas quando comparadas a outras técnicas de revestimento (BRÄUER, 2014). Para a formação do plasma (gás ionizado) é utilizada uma baixa pressão de base, em torno de 10^{-5} a 10^{-3} Torr (WASA, KANNO e

KOTERA, 2012). Durante a deposição, os átomos liberados são violentamente projetados em direção ao substrato, as camadas formadas são comprimidas sucessivamente pela deposição de mais átomos, o que tende a gerar um filme denso e com boa adesão ao substrato (BAPTISTA, 2018).

O processo de *magnetron sputtering* é iniciado em uma câmara a vácuo, onde é aplicada uma tensão negativa entre a câmara de deposição e o alvo de material a ser depositado, por terem carga negativa, os elétrons livres presentes na câmara de deposição são acelerados para longe do alvo, tais elétrons se chocam com os átomos do gás de trabalho e o ionizam, os átomos do gás ficam com carga positiva e são acelerados em direção ao alvo, onde colidem com a superfície do material a ser depositado (SILVA NETO, 2019; SOARES, 2020). A colisão dos átomos do gás de trabalho com a superfície do alvo material gera o *sputtering* como também a ejeção de elétrons livres. Os elétrons livres emitidos do choque ionizam outros átomos do gás de trabalho e a contínua sucessão desse processo dá prosseguimento ao *sputtering*.

Os imãs permanentes utilizados nessa técnica formam um campo magnético (*magnetron*), que auxilia na ionização do gás de trabalho, pois “aprisionam” os elétrons livres próximos a superfície do alvo, aumentando a sua probabilidade de colisão com os átomos do gás de trabalho (SILVA NETO, 2019; SOARES, 2020). O confinamento dos elétrons permite a operação em baixas pressões, o que leva a redução do livre caminho médio dos átomos ejetados do alvo material, o que gera uma condição favorável à pulverização (BRÄUER, 2014; DEPLA; MAHIEU; DE GRYSE, 2008). A Figura 2, esquematiza o funcionamento do *magnetron sputtering.*

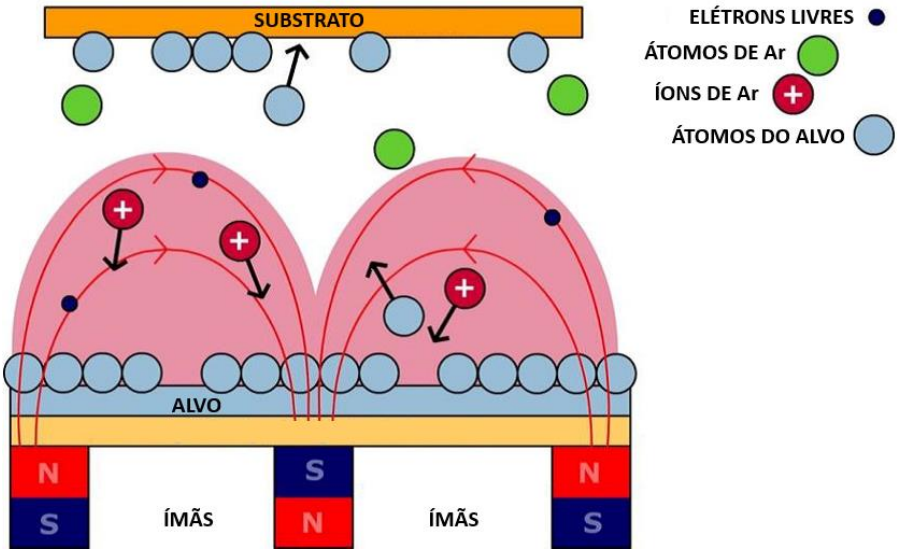


Figura 2 - Esquema do princípio do *magnetron sputtering*

Fonte: Adaptado de Polifab (2023)

Na Figura 2, os átomos do gás de trabalho são átomos de Ar, representados pelos círculos verdes, os átomos do alvo material são representados pelos círculos azul-claros, os elétrons livres são os círculos azul-marinho, que ionizam o Ar. Os íons de Ar são representados pelos círculos vermelhos com sinal positivo, que devido à diferença de carga são acelerados em direção ao alvo, faixa azul-claro, onde ocorre a ejeção de átomos pela transferência de momento (*sputtering*). Os átomos ejetados são depositados sobre um substrato, que é indicado por uma faixa amarela, para a formação do filme. As linhas de campo magnético, representado pelas linhas vermelhas, confinam os elétrons livres, fazendo com que o plasma, gás ionizado representado pela nuvem rosa, se concentre próximo a região do alvo, o que gera uma condição favorável a deposição via o processo de *sputtering*.

3.3. *Magnetron Sputtering* Reativo (RMS)

A técnica de *magnetron sputtering* reativo (RMS – *Reactive Magnetron Sputtering*) é uma das técnicas PVD provenientes do *magnetron sputtering*. Assim como as outras técnicas de *sputtering*, o *magnetron sputtering* reativo também é baseado no bombardeamento de um alvo, por íons, oriundos de um plasma, para remoção e deposição de átomos (TERTO, 2021). A diferença do *magnetron sputtering* reativo para o *sputtering* convencional é que o primeiro utiliza um gás reativo, geralmente nitrogênio, oxigênio ou metano para a formação dos filmes (TENTARDINI, 2000; FREITAS, 2016), que interage com o campo da fonte de tensão e com o alvo do filme a ser depositado, este processo é conhecido como envenenamento do alvo (TERTO, 2021).

Durante o envenenamento do alvo, o gás reativo é injetado na câmara de deposição, onde este colide com os elétrons livres presentes na câmara e sofrem um processo de dissociação, ficando ionizado. Os íons gerados interagem com o campo eletromagnético da fonte de tensão e são acelerados em direção ao alvo, com a colisão, ocorre uma reação que altera a composição química da superfície do alvo (TENTARDINI, 2000; FREITAS, 2016).

A Figura 3, página seguinte, apresenta um esquema de funcionamento do *magnetron sputtering* reativo, onde são inseridos dois gases em uma câmara de deposição a vácuo. Sendo o nitrogênio o gás reativo, representado pelos círculos pretos e o argônio gás de trabalho, círculos verdes. Após a interação com os elétrons livres, ambos os gases são ionizados, sendo representados com os círculos de sinal positivo, vermelhos para Ar e roxos para o N. Com a ionização dos gases, ocorre o envenenamento dos alvos, onde os íons de N são arremessados em direção ao alvo, interagindo com sua superfície e modificando sua composição. Isso pode ser visto pela presença de átomos de N, círculos pretos, em meio aos átomos do alvo, círculos azul-claros. Só após esta etapa é que é dado início à deposição do filme no substrato.

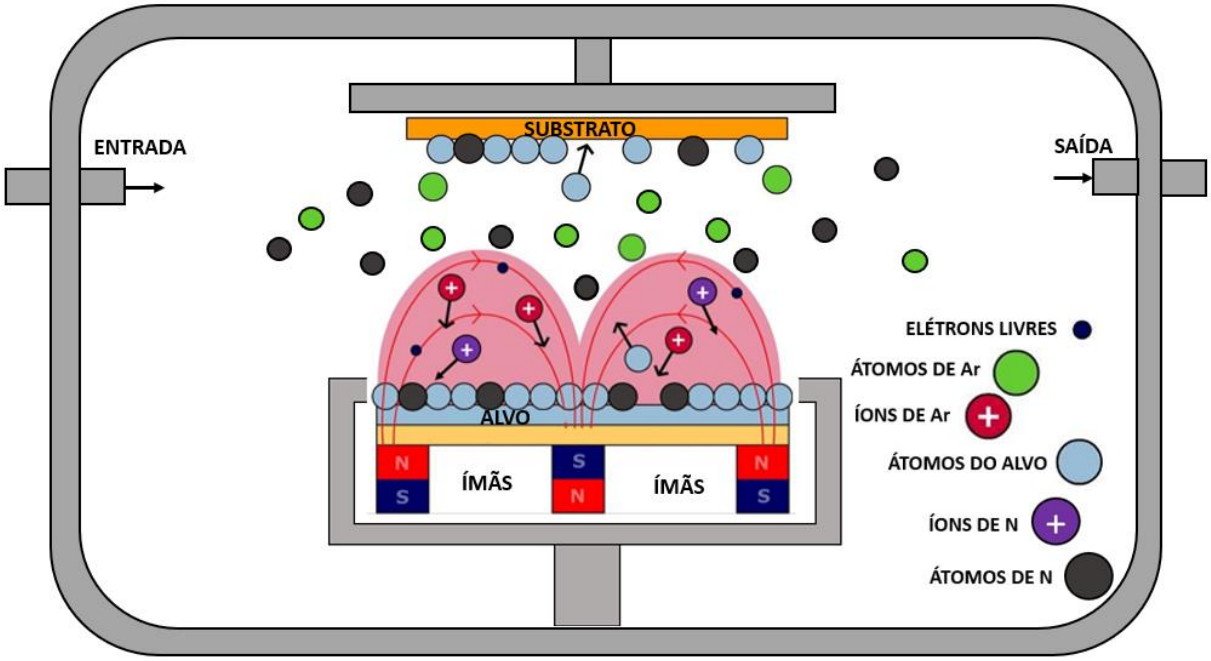


Figura 3 - Ilustração do funcionamento do *magnetron sputtering* reativo

3.4. Deposição de Filmes de Nitretos via RMS

Para a deposição de um Nitreto via RMS, se utiliza uma câmara de deposição a vácuo, onde é inserido um alvo metálico constituído do elemento químico do nitreto desejado, o gás nitrogênio e o gás responsável pelo *sputtering*, geralmente o argônio. Após os ajustes dos parâmetros de deposição, o plasma é aberto e é iniciado o envenenamento do alvo para que ocorra o *sputtering* (MUSIL *et al.*, 2005).

O principal parâmetro nas deposições de filme via RMS, é a pressão parcial do gás não inerte, pois isso afeta diretamente a composição do filme (MUSIL *et al.*,2005; SIGNORE *et al.*, 2012). Considerando a deposição de filmes com nitrogênio, pode-se ter filmes que apresentam três tipos de caráter: metálico, de transição e nitreto.

Um filme com caráter metálico ocorre quando a pressão parcial de nitrogênio é relativamente baixa, o que produz um filme similar ao alvo, pois as partículas arrancadas do mesmo são a da sua composição química original. Um filme de transição é típico de pressões parciais intermediárias e apresenta partículas da composição original do alvo em conjunto com partículas oriundas da reação do nitrogênio com a superfície do alvo. Um filme de nitreto ocorre quando são utilizadas altas pressões parciais de nitrogênio, neste caso, há um envenenamento total do alvo, onde toda a sua superfície encontra-se recoberta por uma camada de nitreto e as partículas arrancadas são oriundas da reação do nitrogênio com a superfície do alvo (PETROV *et al.*, 1994; MUSIL *et al.*, 2005; SIGNORE *et al.*, 2012).

Nota-se que a composição química dos filmes de nitretos depositados via a técnica de *magnetron sputtering* reativo é função direta da pressão parcial do nitrogênio. Assim, em

conformidade com a literatura, quando os alvos estão totalmente envenenados, não há uma variação de concentração nos filmes depositados em função da pressão parcial de nitrogênio (MUSIL *et al*., 2005; SIGNORE *et al*., 2012). Contudo, deve se ter o cuidado de não se aplicar uma pressão parcial de nitrogênio muito elevada, pois isso pode afetar o *sputtering* realizado pelo argônio e diminuir as taxas de deposição (LARIJANI *et al*., 2009).

3.5. Influência da Adição de Si em Filmes de ZrN

Filmes de Nitreto de Zircônio são amplamente estudados devido a algumas de suas propriedades, tais como: elevada resistência ao desgaste, elevada dureza e alta estabilidade térmica. Entretanto, quando depositados via técnica de RMS, esses filmes apresentam crescimento colunar, o que favorece o aparecimento de trincas e a sua propagação.

Buscando melhorar as propriedades dos filmes de ZrN puro, estudos com a adição de Si a filmes de ZrN têm sido realizados. O silício pode ser depositado pela técnica de RMS, através do envenenamento do alvo de Si. Certo percentual de Si adicionado a filmes finos de ZrN gera um impacto significativo em suas propriedades. Filmes com concentração de Si na faixa de 2 a 7%, apresentam um incremento em propriedades tais como: dureza, resistência ao desgaste e a oxidação, quando comparados a filmes puros de ZrN (YALAMANCHILI *et al*., 2014; PILLOUD *et al*., 2004; SANDU *et al.*, 2009).

Acima do teor de 7% de Si na matriz de ZrN, a camada amorfa formada pela inserção de silício está completamente formada, o que provoca uma queda nas propriedades mecânicas dos filmes de ZrN (PILLOUD; PIERSON; TAKADOUM, 2006; YALAMANCHILI *et al.*, 2016; CHEN; CHANG; CHANG, 2017). Na figura 4 é apresentado o esquema das ligações químicas do nitreto de silício (Si_3N_4).

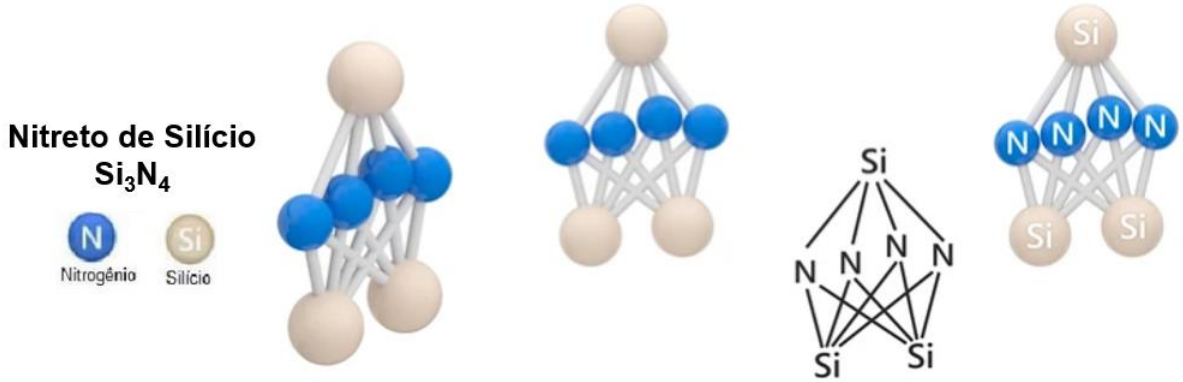


Figura 4 – Ilustração das ligações químicas do nitreto de silício

Fonte: Adaptado de Shutterstock (2023)

Contudo, o modo em que o silício está disposto na matriz de ZrN para concentrações inferiores à de 2% não é um consenso na academia. Alguns autores sugerem que o Si esteja

em solução sólida substitucional na estrutura do ZrN, formando o nitreto ternário Zr-Si-N (SANDU *et al*., 2006; CHOI *et al*., 2014; YALAMANCHILI *et al*., 2014), enquanto outros indicam que o Si está na verdade em solução sólida intersticial com o ZrN (ZHOU *et al*., 2003; PILLOUD *et al*., 2004). A Figura 5 ilustra as possíveis disposições do Si na Matriz de ZrN, onde a figura 5(a) representa a estrutura cúbica ZrN, a 5(b) ilustra átomos de Si em solução sólida substitucional e a 5(c) átomos de Si em solução sólida intersticial no ZrN.

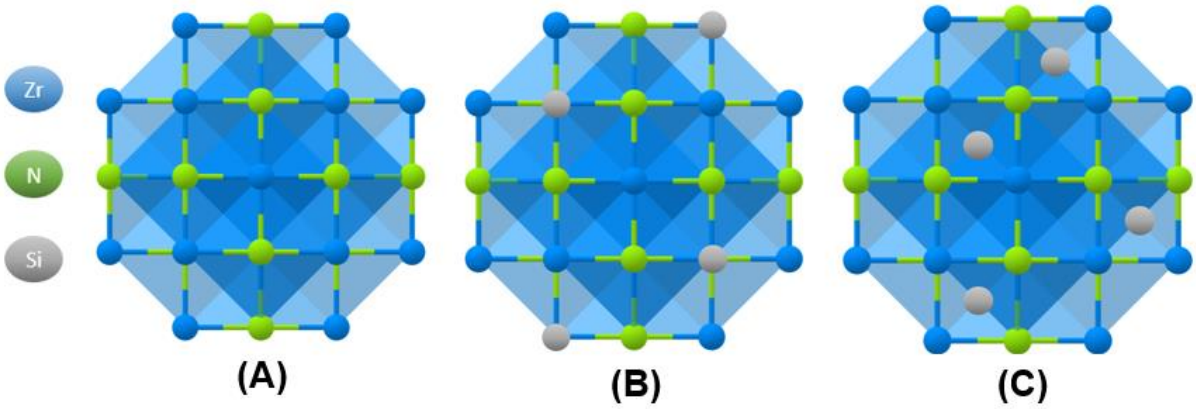


Figura - 5(a) Representação da estrutura cúbica ZrN. Figura - 5(b) Ilustração de átomos de Si em solução sólida substitucional na matriz de ZrN. Figura - 5(c) ilustração de átomos de Si em solução sólida intersticial na matriz de ZrN.

Fonte: Adaptado de: The Materials Explorer (2023)

3.6. Solução Sólida

Existem vários defeitos que podem ocorrer na rede de um material, tais como: lacunas (vazios), auto intersticiais, discordâncias, contornos de grão, etc. Entre as imperfeições presentes nos materiais uma delas é a solução sólida, que ocorre quando um átomo está ocupando sítios intersticiais, ou substitui um átomo, ou íon, na matriz de uma rede cristalina (WEST, 2014).

Em uma solução sólida a estrutura do material hospedeiro é mantida, ainda que possa haver variações nos parâmetros de rede da estrutura devido à adição de átomos de soluto, nenhuma nova estrutura é formada (CALLISTER; STAMILE, 2008). As soluções sólidas são classificadas em dois tipos básicos: solução sólida substitucional ou solução sólida intersticial. As figuras 6(a) e 6(b), ilustram os tipos de solução sólida.

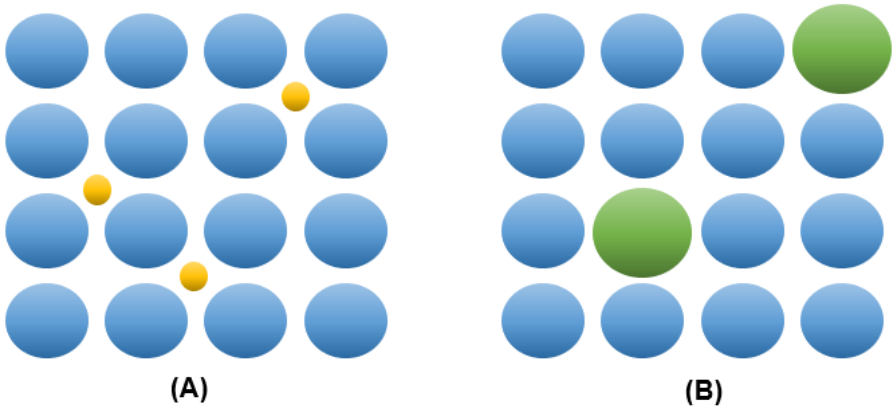


Figura 6(a) – Ilustração de uma solução sólida intersticial. Figura 6(b) – Ilustração de uma solução sólida substitucional.

Na figura 6(a), a espécie introduzida (esfera amarela) ocupa um sítio, lugar vazio, na rede do material hospedeiro, sem que ocorra a saída de nenhum íon ou átomo, já na figura 6(b), o átomo ou íon (esfera verde) que foi introduzido no material matriz, substitui um átomo ou íon de mesma carga (WEST, 2014). Dentro da estrutura do material hospedeiro (esferas azuis), cada átomo possui seu limite de solubilidade, que é a concentração máxima de átomos de soluto que podem se dissolver na matriz do material hospedeiro, excedendo-se esse limite há a formação de uma nova fase (CALLISTER; STAMILE, 2008).

3.7. Técnicas de Caracterização

3.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM)

O microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) é um equipamento que permite analisar uma amostra através de uma imagem ampliada gerada eletronicamente. O seu princípio de funcionamento é baseado na coleta de elétrons secundários ejetados da amostra pela incidência de um feixe de elétrons na sua superfície (MARTIN, 2010).

O feixe de elétrons que incide na superfície do material é formado pelo equipamento por efeito de tunelamento, isso ocorre a partir da aplicação de um alto campo elétrico em um cristal de tungstênio de ponta muito fina (CHE, 2012). Quando o feixe de elétrons colide com a amostra e este interage com a sua superfície e gera uma série de outras interações.

A Figura 7, mostra as possíveis interações causadas pela incidência do feixe de elétrons na amostra. Vários sinais que podem ser detectados a partir da incidência do feixe de elétrons no material, tais como: emissão de raios-X característicos, elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger e cátodo luminescência (MARTIN, 2010). Com o intuito de captar apenas as interações que são necessárias à formação da imagem do material estudado, o FEG-SEM utiliza um detector de elétrons secundário.

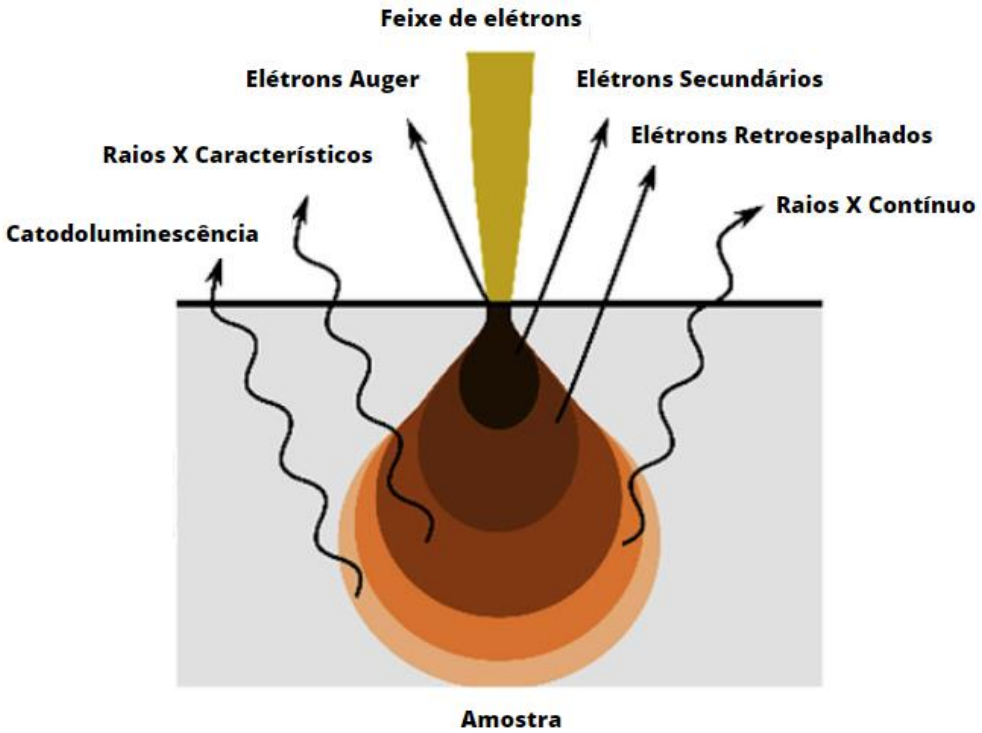


Figura 7 - Interações causadas com o material em função da profundidade de penetração do feixe de elétrons.

Fonte: Adaptado de Case Western Reserve University, 2023

A emissão de elétrons secundários está relacionada com a profundidade do feixe de elétrons incidente na amostra. O feixe de elétrons que incide sobre um determinado volume do material, irá ejetar uma dada quantidade de elétrons secundários que retornam à superfície, os que atingem o detector geram um sinal para a formação da imagem. As imagens obtidas pela técnica FEG-SEM permitem fazer uma análise da morfologia da amostra (CHE, 2012).

3.7.2. Difração de raios-X de ângulo rasante (GAXRD)

A técnica de difração de raios-X de ângulo rasante (GAXRD) é uma variação da técnica de difração de raios-X (DRX) e ambas as técnicas são utilizadas para estudar a estrutura dos materiais. O DRX e o GAXRD são técnicas apropriadas para investigação da estrutura dos materiais cristalinos, pois as distâncias interplanares dos planos atômicos dos materiais são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X utilizados durante a análise (HINRICHS, 2014)

A principal diferença entre a técnica de DRX e a de GAXRD é que a segunda utiliza um ângulo de difração fixo, com ângulo entre 0,5º e 5º, com intuito de estudar os planos que não estão paralelos à superfície do material. A técnica de GAXRD utiliza um detector que é movido ao longo de uma faixa angular para detectar os raios difratados durante a análise, esse detector envia para o equipamento os sinais que formam os difratogramas da amostra.

Por meio da técnica de difração de raios-X obtém-se o espectro de difração a partir da imagem formada pelos picos difratados, sendo possível analisar as fases do material, sua estrutura cristalina, orientação preferencial, entre outros aspectos (MARTIN, 2010).

Para que ocorra a difração é necessário que haja uma interferência construtiva de acordo com a lei de Bragg. A obediência à lei de Bragg é um fator necessário, mas não suficiente para a ocorrência da difração, pois esta, também depende de outros fatores, como a estrutura do material e o comprimento de onda da radiação incidente. A Equação 1 descreve a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d sen\theta \qquad \text{Equação 1}$$

Onde:

λ - Comprimento de onda de raios-X;

d - Espaçamento interatômico;

θ - Ângulo de difração;

n (1,2,3...) - Ordem da deflexão.

3.7.3. Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS)

O RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*), é uma técnica de caracterização capaz de identificar e quantificar os elementos químicos presentes em uma determinada amostra da sua superfície até algumas centenas de nanômetros. Seu princípio de funcionamento é baseado na colisão elástica de íons carregados positivamente com os átomos do material a ser analisado (SILVA NETO, 2019).

Em um ensaio de RBS são usados feixes energéticos de H^+, He^+ ou He^{++}, (em torno de alguns MeV), que incidem sobre a superfície do material. Ao bombardear a amostra, o feixe de energia interage com os átomos do material e os íons oriundos do feixe (íons incidentes) são retroespalhados com uma energia inferior devido a colisões elásticas com os átomos da amostra (TERTO, 2021). Um detector, mede a energia dos íons após a colisão (íons retroespalhados) para determinar os elementos constituintes da amostra.

A variação de energia sofrida pelo íon pode ser descrita pela Equação 2.

$$K = E_0/E_1 \qquad \text{Equação 2}$$

Onde:

K - Fator cinemático

E_0- Energia do íon incidente

E_1- Energia do íon retroespalhado

A perda de energia do íon incidente após a colisão está relacionada com a sua massa e a massa do átomo do material estudado, tal variação é representada pelo fator cinemático (K). Por meio da conservação de massa e de momento em uma colisão elástica, (K) pode ser calculado a partir da Equação 3.

$$K = \left[\frac{\sqrt{(M_1^2 - M_0^2 sen^2(\theta))} + M_0 cos\,(\theta)}{M_0 + M_1}\right]^2 \qquad \text{Equação 3}$$

Onde:

M_0 - Massa do íon incidente,

M_1- Massa do átomo da amostra

θ - Ângulo de retroespalhamento

Como são conhecidos a massa do íon incidente (M_0), a energia do íon incidente (E_0) e a do retroespalhado (E_1) como também o ângulo de retroespalhamento (θ), pode-se determinar a massa atômica dos elementos constituintes da amostra. A técnica de RBS possui precisão na identificação de elementos de baixo peso atômico. Por meio dela é possível identificar todos os elementos químicos da tabela periódica, com exceção do H e He (SILVA NETO, 2019). Através da intensidade dos picos gerados, também é possível obter a concentração dos elementos constituintes da amostra (TERTO, 2021).

3.7.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A caracterização por XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) tem seu princípio de funcionamento a partir da incidência de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra, que, devido às interações causadas pelo feixe, emite fotoelétrons que são captados pelo detector do equipamento. Por meio do XPS é possível determinar a composição e quantidade dos elementos constituintes da amostra (MARTIN, 2010).

O feixe monoenergético de raios-X emitido pelo equipamento de XPS incide sobre a superfície da amostra e interage com os átomos do material, nessa interação, quando um fóton emitido é completamente absorvido por um átomo do material, ocorre a emissão de um elétron, tal fenômeno é denominado efeito fotoelétrico. Durante esta interação, os fótons excitam os elétrons das camadas mais internas dos átomos do material (MARTIN, 2010; SILVA NETO, 2019).

Para que haja a emissão de um fotoelétron é necessário que a energia do fóton incidente seja suficiente para quebrar a ligação do elétron com o átomo do material (SILVA NETO, 2019). Os elétrons que são emitidos possuem uma energia que é característica de um

dado estado químico. Assim, os elétrons emitidos são detectados por um espectrômetro e classificados conforme sua energia cinética para constituição do espectro de XPS. A energia cinética dos elétrons emitidos pode ser determinada pela Equação 4.

$$hv = KE + BE \qquad \text{Equação 4}$$

Onde:

h - Constante de Planck

v - Frequência do fóton incidente

BE - Energia de ligação do elétron com o átomo

KE - Energia cinética do fóton incidente

Como a frequência dos raios-X é conhecida (h), a energia de ligação (BE) pode ser calculada com base na energia cinética (KE) detectada do fotoelétron.

4. METODOLOGIA

4.1. Deposição dos Filmes Finos

Por meio da técnica de *magnetron sputtering* reativo, foram depositados filmes finos de ZrN e de ZrSiN com 1,6% e 8,0% de Si. As deposições foram realizadas em um equipamento da marca AJA, modelo Orion 5-HV *sputtering system*, em um porta amostra giratório, a fim de se obter um filme homogêneo em todo substrato, localizado a 100 mm de distância dos alvos. Para a deposição dos filmes foram utilizados simultaneamente dois alvos, um de zircônio (com pureza de 99,80%) e outro de silício (com pureza de 99,99%), conectados a uma fonte de potência DC e outra RF, respectivamente.

Para a deposição dos filmes foram utilizados substratos de polietileno e *wafers* de silício, escolhidos de acordo com a técnica de caracterização a ser utilizada. Todos os substratos foram limpos em um banho ultrassônico de acetona por 30 minutos. Após este procedimento, foram inseridos na câmara de vácuo para se dar início à deposição. Todos os parâmetros do processo foram mantidos constantes, exceto a potência aplicada ao alvo de Si, que foi variada para aumentar a concentração de Si nos filmes. A Tabela 1, contém os principais parâmetros de deposição dos filmes finos depositados.

Tabela 1 - Tabela com os valores dos parâmetros de deposição dos filmes finos

Parâmetro de deposição	Valor utilizado
Pressão de base	3×10^{-5} Pa
Pressão de trabalho	4×10^{-1} Pa
Potência no alvo de Zr	120 W
Potência no alvo de Si (ZrN)	0 W
Potência no alvo de Si (ZrSiN_1.6)	16 W
Potência no alvo de Si (ZrSiN_8.0)	80 W

O tempo de deposição de cada filme foi definido em função da técnica de caracterização a ser utilizada, 60 minutos para as amostras que seriam analisadas por XPS e GAXRD e 12 minutos para as amostras de RBS, obtendo-se espessuras de 350 nm e 80 nm, respectivamente. A deposição dos filmes foi realizada no Laboratório de deposição de filmes finos do P^2CEM - UFS.

4.2. Caracterização por GAXRD

A técnica de difração de raios-X com ângulo de incidência rasante, foi realizada em um equipamento de difração da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, pertencente ao Laboratório de Técnicas de raios-X do P^2CEM - UFS. A análise 2θ foi realizada na escala de 20° a 80°, com radiação Cu-Kα (λ=1.54 Å), ângulo de incidência de 1°, passo de 0.02° e velocidade de varredura de 2°/min. A caracterização por GAXRD foi realizada nas dependências do P^2CEM - UFS.

4.3. Caracterização por RBS

As análises de RBS, foram realizadas em um acelerador de partículas Tandetron de 3 MV, por meio de partículas de He^{++} aceleradas, com energia de 2 MeV e um detector de silício a 65°, com resolução de 12 KeV. A composição química dos elementos constituintes dos filmes foi estimada usando o software RUMP. O equipamento pertence ao Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LII - UFRGS).

4.4. Caracterização por XPS

A análise por XPS, foi registrada usando um espectrômetro hemisférico da marca SPECS-group, modelo PHOIBOS 150-SPECS, pertencente ao Instituto Nacional de Tecnologia, INT-RJ. O aparelho foi equipado com uma pistola de raios-X (XR-50) e com uma fonte de radiação tipo Al-Kα (1486,6 eV).

A pressão de base na câmara de análise do XPS foi de cerca de 10^{-8} Pa. O ânodo operou a 10 W (10 KV, 10 mA) e o analisador operou a uma energia de passagem constante de 50 eV para espectros de pesquisa e de 20 eV para regiões selecionadas. O ângulo de incidência foi pré-selecionado em 50º, pois a amostra não estava inclinada (ângulo de rotação em 0°). Os deslocamentos de energia de ligação devidos ao carregamento de superfície foram corrigidos usando o nível C1s em 284,6 eV, como padrão interno. Todos os espectros foram realizados duas vezes e a posição C1s foi medida no início e no final de cada experimento usando o programa CasaXPS Versão 2.3.15. A análise de XPS foi feita no Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ).

4.5. Caracterização por FEG-SEM

A análise por FEG-SEM foi realizada por meio de microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo modelo CARL ZEISS AURIGA 40 pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN - DEMAT). Para a caracterização das

deposições, as amostras dos diferentes filmes foram clivadas e suas seções transversais analisadas.

4.6. Testes de Oxidação

Com o intuito de avaliar a resistência à oxidação dos filmes foi realizado um ensaio de oxidação em um forno tipo mufla, de resistência elétrica pertencente ao Laboratório de Tratamentos Térmicos do P^2CEM. As amostras foram aquecidas a uma temperatura de 600ºC durante 30 minutos. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10º por minuto até ser alcançada a temperatura definida para o teste.

A temperatura de 600º C foi definida com base nas reações de oxidação que ocorrem nos filmes de ZrN nesta temperatura e levam a degradação do filme por completo devido à formação das principais fases de óxido de zircônio. Tais resultados foram encontrados por outros pesquisadores (MUSIL, 2012; SALADUKHIN *et al.*, 2017) e um estudo realizado por integrantes do laboratório de filmes finos da UFS também chegou a conclusões similares (SILVA NETO *et al*., 2018). Após a oxidação dos filmes, estes foram caracterizados pela técnica de GAXRD a fim de verificar as suas fases cristalinas, respectivamente.

5. DISCUSSÕES

5.1. Análise por RBS

Com a intenção de se determinar a composição química dos filmes utilizados neste trabalho, foram escolhidas duas amostras dos filmes de ZrSiN para serem estudadas pela técnica de RBS. As amostras escolhidas possuíam diferentes concentrações, o filme de ZrSiN_1.6 (com 1,6% de Si) e o de ZrSiN_8.0 (com 8,0% de Si), também foi utilizada a amostra de ZrN (sem Si) para fins de comparação.

Os filmes selecionados foram depositados sobre um substrato de polietileno $(C_2H_4)_n$ a fim de evitar o alto *background* gerado pelo silício, substrato utilizado para análise por outras técnicas desse trabalho. Isso permitiu uma melhor análise dos elementos químicos leves presentes nos filmes, tais como: oxigênio e nitrogênio. A seguir é apresentada a Figura 8, que mostra o espectro de RBS para a amostra ZrSiN_1.6, analisado pelo software RUMP.

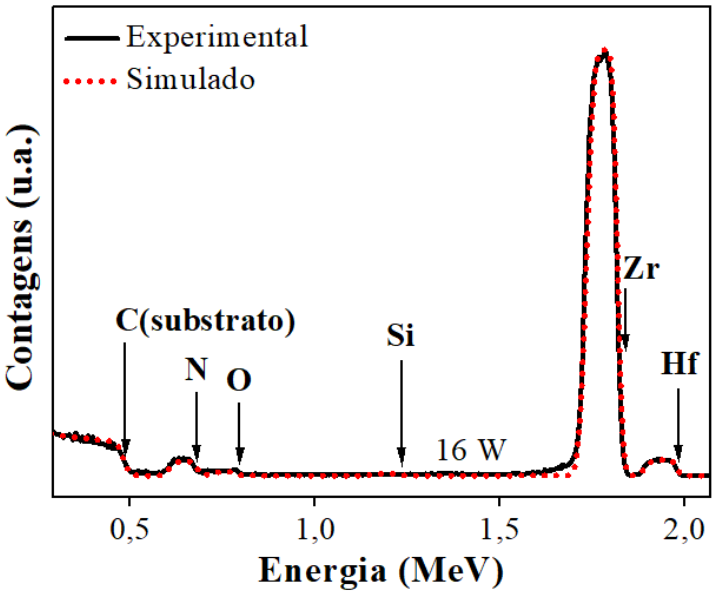


Figura 8 - Espectro de RBS para a amostra ZrSiN_1.6

Na Figura 8, pode-se notar picos de Zr, N e Si, provenientes da deposição, e um pico do carbono proveniente do substrato. Também há picos de O e Hf, que são provenientes de contaminação. Tal tipo de impureza já foi observada em trabalhos anteriores (SILVA NETO *et al.*, 2018; FERNANDEZ *et al.*, 2020). A presença do oxigênio é oriunda da câmara de deposição e a do háfnio é inerente à utilização de alvos de Zr. A quantidade de O no filme não ultrapassou 1% e a de Hf não foi superior a 3%, dessa maneira, foram considerados o zircônio, o nitrogênio e silício como elementos a serem estudados.

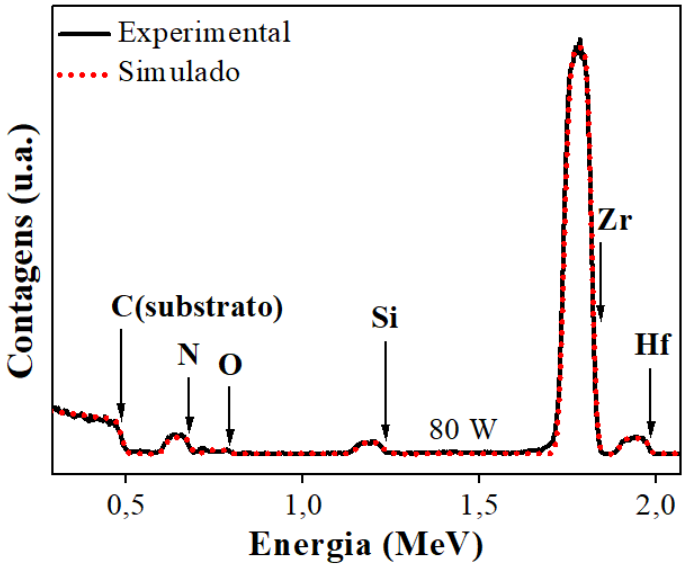


Figura 9 - Espectro de RBS para a amostra ZrSiN_8.0

A amostra ZrSiN_8.0, Figura 9, apresentou o mesmo padrão de comportamento da amostra de ZrSiN_1.6, com a presença de picos Zr, N, Si, C, O e Hf. Tal comportamento era esperado para a técnica de RBS.

A Tabela 2, apresenta a composição química dos filmes de ZrN, ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0 depositados e analisados por RBS.

Tabela 2 - Composição química dos filmes depositados.

Amostra	Zr (%)	Si (%)	N (%)
ZrN	50,1 ± 0,6	-	49,9 ± 0,9
ZrSiN_1.6	45,7 ± 0,5	1,6 ± 0,6	52,5 ± 0,8
ZrSiN_8.0	37,7 ± 0,9	8,0 ± 0,5	53,4 ± 0,8

5.2. Análise por FEG-SEM

Amostras de ZrN, ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0 depositadas em substratos de Si foram clivadas a fim de se investigar a morfologia e o crescimento dos filmes por meio da técnica de FEG-SEM, as imagens obtidas pela técnica são mostradas na Figura 10(a), Figura 10(b) e Figura 10(c).

A Figura 10(a), é da amostra de ZrN puro e exibe um filme com crescimento colunar, conforme apontado pelas setas. Comportamento equivalente é observado na Figura 10(b), que pertence à amostra ZrSiN_1.6. Ao se comparar as amostras de ZrN e ZrSiN_1.6 não é

possível verificar alterações relevantes no crescimento do filme, sugerindo que o Si pode estar em solução sólida ou como *nanoclusters* (agregado de átomos em escala nanométrica).

A amostra ZrSiN_8.0, Figura 10(c) não exibe o mesmo crescimento colunar visto nas outras amostras de FEG-SEM, apresentando uma morfologia bastante uniforme. O comportamento observado também foi visto em outros trabalhos (YALAMANCHILI et al., 2014; TANG *et al.*, 2019), onde é sugerido que tal efeito ocorre devido à presença de camadas amorfas de Si_3N_4, onde ocorre a segregação de Si quando seu teor ultrapassa os 6 %. No presente trabalho, este era o resultado esperado para a amostra ZrSiN_8.0.

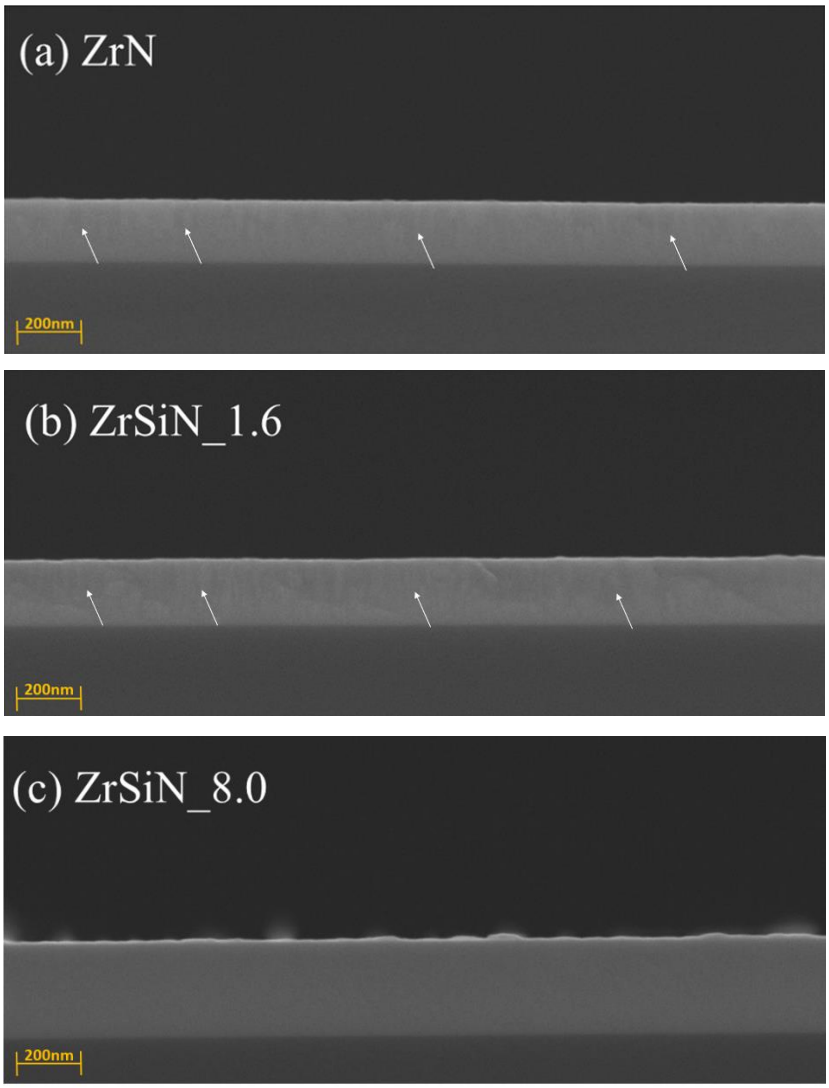


Figura 10(a) - Análise de FEG-SEM para a amostra ZrN; Figura 10(b) - Análise de FEG-SEM para a amostra ZrSiN_1.6; Figura 10(c) - Análise de FEG-SEM para a amostra ZrSiN_8.0.

5.3. Análise por (GAXRD)

Por meio da análise de difração de raio-X por ângulo rasante foi possível verificar o grau de cristalinidade dos filmes finos depositados. Na Figura 11, são apresentados os espectros por GAXRD para as amostras ZrN, ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0. Nota-se que os filmes de ZrN e ZrSiN_1.6 apresentam picos de difração correspondentes aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311), característicos da fase cristalina cúbica tipo B1-NaCl do ZrN (PDF 35-753), com orientação preferencial na direção (111). Já o filme de ZrSiN_8.0 apresentou fortes características amorfas. Contudo, ainda é possível visualizar a presença de picos largos de baixa intensidade pertencentes ao ZrN. A perda de cristalinidade pode estar vinculada a formação de Si_3N_4, tal comportamento também foi observado em outros trabalhos (YALAMANCHILI *et al.*, 2014; TANG *et al.*, 2019).

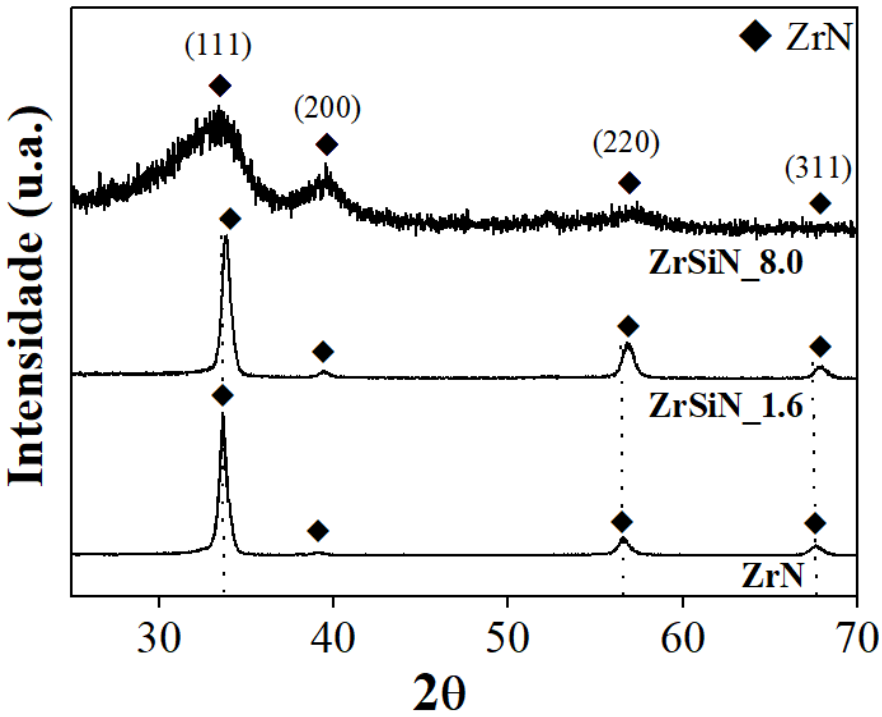


Figura 11 - Análise por GAXRD das amostras de ZrN, ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0

Ao comparar as amostras ZrN e ZrSiN_1.6, percebe-se que a adição de 1,6% de Si não provocou um impacto significativo na orientação cristalina dos filmes. É possível notar que o plano (111) se manteve como o de maior intensidade e que houve um pequeno aumento de intensidade dos picos nas direções (200) e (220).

Também é possível verificar um pequeno deslocamento para ângulos maiores em todos os picos presentes no padrão da amostra ZrSiN_1.6 quando comparada aos picos da amostra de ZrN. Isso indica uma diminuição nos parâmetros de rede do material, este deslocamento já foi relatado em trabalhos anteriores e sua ocorrência estaria vinculada ao Si

que está em solução sólida substitucional na matriz do ZrN, uma vez que os átomos de Si são menores que os de Zr (SANDU *et al.*, 2009; GHAFOOR *et al.*, 2015).

Ao se comparar os valores dos raios iônicos de Zr^{+6} e Si^{+6} nota-se uma significativa diferença entre eles, visto que o Zr^{+6} tem raio de 0,07 nm, e o Si^{+6} tem raio de 0,04 nm, há uma diferença de raios superior a 42% entre os íons. Isso representa uma diferença relativamente grande para levar os átomos de silício a substituir os átomos de zircônio na estrutura cúbica B1-NaCl, mesmo em baixos teores Si, o que indica que a formação de uma solução sólida substitucional é improvável de ocorrer.

Outra possível explicação para o deslocamento dos picos de GAXRD para ângulos maiores seria a formação de nanograos de Si_3N_4 que estariam nucleando concomitantemente a grãos de ZrN. Dessa maneira, a formação destes nanograos de Si_3N_4 causaria tensões, o que acabaria por resultar na redução do parâmetro de rede do ZrN. No entanto, dada a baixa concentração de Si na amostra, somente 1,6 %, tal efeito não alteraria severamente os níveis de cristalinidade da matriz de ZrN, como visto na amostra ZrSiN_8.0.

Como os picos de GAXRD se deslocaram para ângulos maiores, o que indica uma diminuição nos parâmetros de rede do material e o raio iônico do Si é significativamente maior do que os sítios tetraédricos presentes na estrutura cristalina do ZrN, é improvável que o Si esteja em solução sólida intersticial. Contudo, a fim de se investigar melhor a natureza do Si na amostra ZrSiN_1.6, o tamanho de grão foi calculado para as amostras de ZrN e de ZrSiN_1.6. O método de Scherrer foi utilizado para picos relacionados ao plano (111). Como a amostra ZrSiN_8.0 apresentou comportamento amorfo, conforme Figura 11, não foi possível calcular seu tamanho de grão.

Analisando a Figura 12, página seguinte, tem-se que o pico de ZrSiN_1.6 é mais largo que o pico de ZrN, o que indica um menor tamanho de cristalito. Ao se realizar a medida de largura a meia altura (FWHM) para os picos, chegou-se aos tamanhos de 12,5 nm para a amostra de ZrN e de 10,6 nm para a mostra de ZrSiN_1.6.

A redução do tamanho do cristalito induzida pela incorporação de 1,6% de Si não pode ser facilmente justificada pela ocorrência de átomos de Si em solução sólida, seja substitucional ou intersticial. Assim, uma possível explicação para as explanações acima seria a nucleação de aglomerados de Si_3N_4 de tamanho nanométrico, atuando como barreiras de crescimento e reduzindo seu tamanho de grão quando comparado ao ZrN puro.

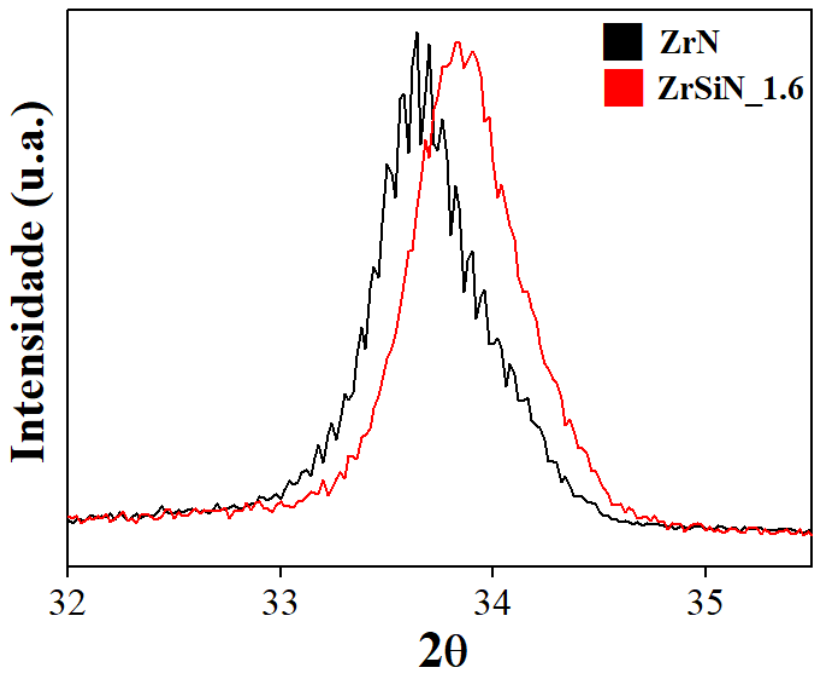


Figura 12 - Sobreposição do pico (111) das amostras de GAXRD ZrN e ZrSiN_1.6

5.4. Análise por XPS

Com a finalidade de obter mais informações sobre as ligações dos átomos de silício com a matriz de ZrN, foram realizadas análises de XPS nas amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0. As análises das amostras foram feitas nas regiões Si 2p, Zr 3d e N 1s. A Figura 13 apresenta as curvas de XPS obtidas da região Si 2p das amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0.

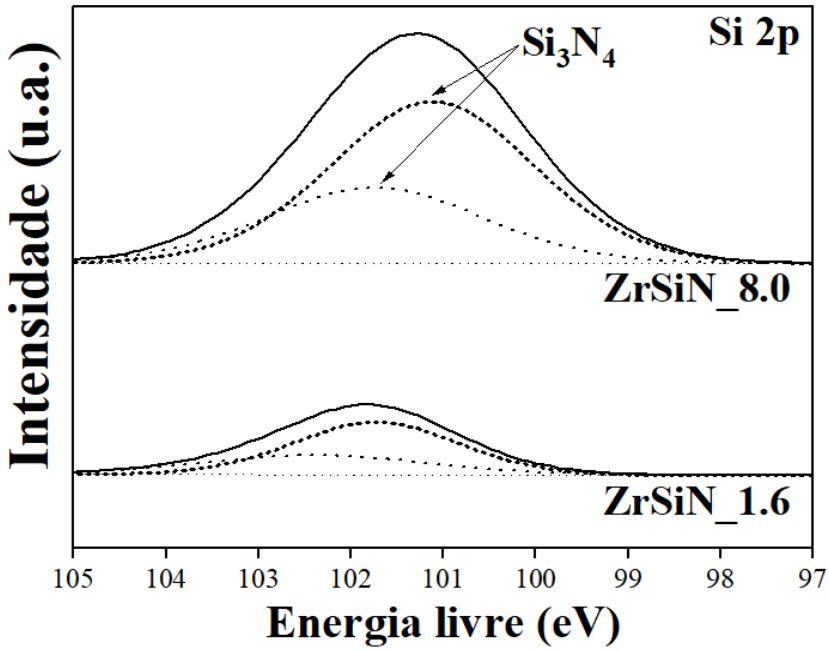


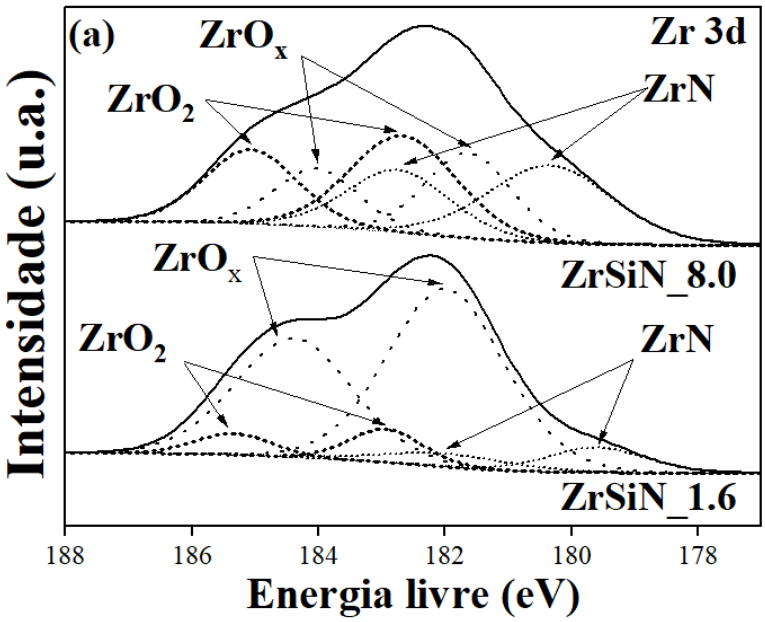
Figura 13 - Curvas de XPS da região Si 2p das amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0.

Como é possível observar na Figura 13, para as amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0 foi identificado somente um dubleto, com energia de ligação em 101.7 eV para o Si 2p3/2 associado ao composto Si_3N_4, em concordância com valores encontrados na literatura (MARTIN *et al*., 2005; ZHANG *et al.*, 2012; CUI *et al.*, 2013; CHANG *et al.,* 2018).

Ao ser feita uma análise das amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0 para a região Si 2p, verifica-se que não é encontrada a presença de SiN, composto que deveria estar presente caso o Si estivesse em solução sólida substitucional com o ZrN. Também não são encontradas ligações do tipo Si-Zr, que deveriam existir caso o silício estivesse substituindo o nitrogênio nos sítios octaédricos do ZrN. O mesmo comportamento ocorre para ligações do Si livre, que se caso fossem identificadas, demonstrariam que o Si estaria em solução sólida intersticial, ocupando os sítios tetraédricos do ZrN.

Assim, ao se comparar as amostras de ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0 percebe-se que não há grandes diferenças entre suas análises de XPS, exceto pelo deslocamento no valor da energia de ligação do Si, comportamento que já foi observado anteriormente em outros estudos (SONG; XU; CHEN, 2004; ZHANG *et al.*, 2012), onde a energia de ligação para o Si variou de acordo com os parâmetros de deposição, sendo observado valores de 100,59 eV até 102,01 eV.

No geral, a análise do espectro de XPS da Figura 13, mostra um comportamento semelhante para ambas as amostras, sugerindo que o Si está presente na forma do composto Si_3N_4, mesmo em baixas concentrações como 1,6 %, o que está de acordo com as discussões do GAXRD. O padrão de comportamento encontrado na análise de XPS para a região Si 2p, Figura 13, também foi encontrado para outras regiões energéticas. A seguir são mostrados os espectros das regiões eletrônicas Zr 3d e N 1s para as amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0, Figuras 14(a) e 14(b), respectivamente.



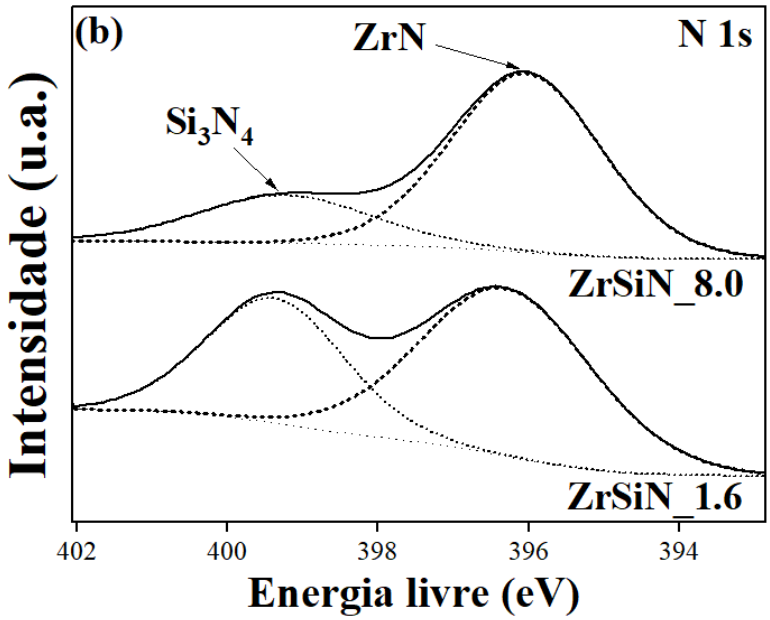


Figura 14(a) - Curvas de XPS da região Zr 3d das amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0; Figura 14(b) - Curvas de XPS da região N 1s das amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0.

O espectro da região do Zr 3d pode acomodar três ambientes eletrônicos distintos do zircônio, com os principais picos de emissão de fotoelétrons ocorrendo em energias de ligação de 179,6 eV, 181,9 eV e 182,9 eV para o Zr 3d5/2 associado aos compostos ZrN, ZrO_x e ZrO_2, respectivamente, bem de acordo com valores encontrados na literatura (BABA *et al.*, 1988; NISHINO *et al.*, 1996; CHOI *et al.*, 2014; CHANG *et al.*, 2018). Na Figura 14(b), para a região N 1s, os compostos ZrN e Si_3N_4 foram identificados com valores de energia de 396,3 e 397,4 eV, o que está conforme trabalhos anteriores (MARTIN *et al.*, 2005; CHANG *et al.*, 2018). As análises das regiões Zr 3d e N 1s corroboram com as observações feitas na análise Si 2p, onde não é possível verificar a presença de silício em solução sólida substitucional ou intersticial nas amostras analisadas, sugerindo que as diferenças observadas na análise XPS podem ser atribuídas apenas a diferentes teores de Si_3N_4 em cada amostra.

5.5. Testes de oxidação

Para investigar o impacto de ambientes de alta temperatura no teor de silício presente nas amostras investigadas, testes de oxidação a 600º C foram realizados. Tal temperatura está acima da temperatura de oxidação do ZrN, conforme relatado por trabalhos anteriores (MISOLEV *et al.*, 1997; LÓPEZ, STAIA, 2005; SALADUKHIN *et al.*, 2017). As análises GAXRD para as amostras ZrN, ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0, após testes de oxidação em alta temperatura, são mostradas na Figura 15.

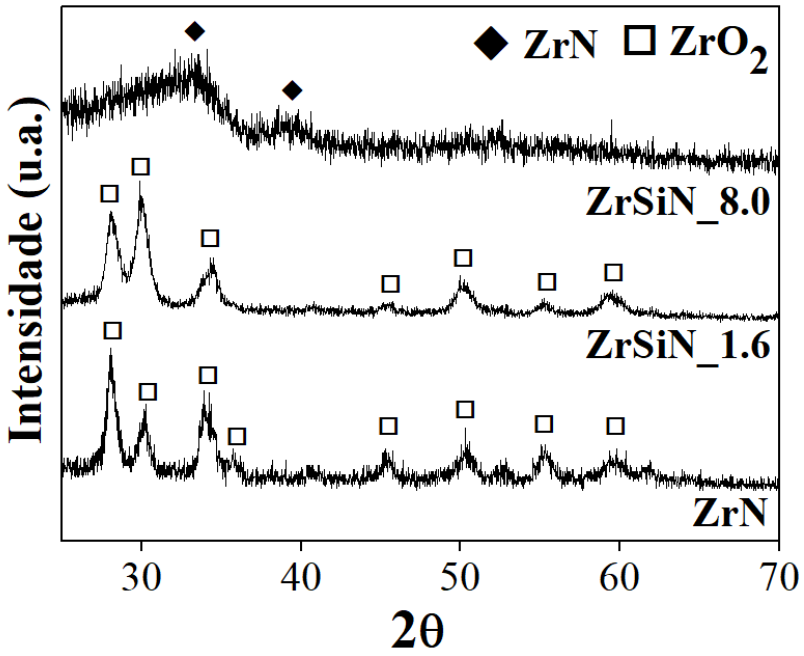


Figura 15 - Análise de GAXRD para as amostras de ZrN, ZrSiN_1.6 and ZrSiN_8.0 após testes de oxidação a 600º C.

Apenas picos associados ao óxido de zircônio podem ser identificados nas amostras ZrN e ZrSiN_1.6 (PDF 65-1023 e PDF 71-1282), não sendo observados picos detectáveis de ZrN nas amostras analisadas. Não foram observadas alterações significativas na resistência à oxidação devido à incorporação de Si, bem como nenhum outro efeito decorrente da presença de silício na amostra ZrSiN_1.6, quando comparada ao ZrN puro.

A amostra ZrSiN_8.0 permanece com o comportamento amorfo identificado anteriormente na Figura 11, porém, pelas duas figuras, é possível notar uma tendência à permanência de picos relacionados ao ZrN e ausência de picos relacionados ao ZrO_2, observados nas amostras ZrN e ZrSiN_1.6. Possivelmente, esse fenômeno ocorreu devido à formação de maiores grãos amorfos de Si_3N_4, que melhoraram a resistência à oxidação em altas temperaturas desse filme quando comparado ao ZrN e ZrSiN_1.6.

De acordo com os resultados apresentados, não há evidências de presença de silício livre, nem de formação de nitreto ternário de Zr-Si-N, sendo os únicos picos detectáveis relacionados ao nitreto de silício (Si_3N_4) e nitreto de zircônio (ZrN), individualmente.

É importante considerar que a deposição de filmes finos via *magnetron sputtering* reativo envolve o envenenamento efetivo do alvo por átomos de nitrogênio, formando nitretos em sua superfície. No presente trabalho, quando o alvo de Si é bombardeado por íons Ar+, o material primário ejetado são moléculas de Si_3N_4 derivadas do alvo, com uma minoria de átomos de silício puro atingindo o substrato.

Em suporte à proposta acima, podemos mencionar os diagramas de Ellinghan, que demonstram que a energia livre de Gibbs necessária para a formação de Si_3N_4 é -80 Kcal/mol (ELLINGHAM, CHEM, 1944 *apud* DANNATT, ELLINGHAM, 1948), o que indica uma pequena probabilidade de existência de Si livre e fornece mais certeza para a formação de Si_3N_4 no substrato. Esta informação apoia a teoria levantada neste trabalho relacionada à formação de *nanoclusters* de Si_3N_4 quando a adição de Si na matriz de ZrN está abaixo de 2%. Os resultados relatados neste trabalho sugerem a formação de compostos binários ZrN+ Si_3N_4, mesmo quando o Si está presente em pequenas concentrações na estrutura do ZrN.

6. CONCLUSÕES

Filmes finos de ZrN e Zr-Si-N com adição de 1,6% e 8,0% de Si foram depositados com sucesso por *magnetron sputtering* reativo. Nenhuma modificação microestrutural pode ser observada entre as amostras de ZrN e ZrSiN_1.6, de acordo com a análise FEG-SEM e testes de oxidação em altas temperaturas. No entanto, os testes GAXRD e XPS mostram que o Si não forma solução sólida substitucional ou intersticial com ZrN, mas é encontrado na forma de Si_3N_4, mesmo em concentrações tão baixas quanto as de 1,6% de Si. Isso foi comprovado com a diminuição dos parâmetros de rede e tamanhos de grão para a amostra ZrSiN_1.6 quando comparado ao ZrN puro, o que não pode ser explicado pela formação de solução sólida, mas concorda com a inibição do crescimento de grãos de ZrN pela ocorrência simultânea de nanograos de Si_3N_4.

Tal hipótese foi corroborada com análises XPS, onde as únicas estruturas observadas foram ZrN, Si_3N_4 e óxidos de zircônio nas amostras ZrSiN_1.6 e ZrSiN_8.0, sugerindo a não formação de nitreto ternário Zr-Si-N, mas filmes finos compostos por ZrN+ Si_3N_4, mesmo em teores de Si inferiores à de 2,0 %.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BABA, Y.; SASAKI, T.; TAKANO, I. Preparation of nitride films by Ar+-ion bombardment of metals in nitrogen atmosphere. **Journal of Vacuum Science & Amp**; Technology A: Vacuum, Surfaces, And Films, pp. 2945-2948, 1988.

BAPTISTA, A.; SILVA, F. J. G.; PORTEIRO, J.; MIGUEZ, J. L.; PINTO, G.; FERNANDES, L. On the physical vapour deposition (PVD): Evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications. **Procedia Manufacturing**, pp. 746-757, 2018.

BRÄUER, G. Magnetron sputtering. **Comprehensive Materials Processing**, p. 57–73, 2014.

CALLISTER, W. D. Jr.; STAMILE, S. M. S. **Ciência e Engenharia de Materiais,** uma Introdução. Tradução. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY. **Electron microscopy: Case school of engineering: Case western reserve university**. Disponível em: <https://engineering.case.edu/research/centers/swagelok-surface-analysis-materials/image-analysis/electron-microscopy%20>. Acesso em: 8 mar. 2023.

CHANG, L.; CHANG, C.; CHEN, Y.; KAO, H. Mechanical properties and oxidation behavior of zrnx thin films fabricated through high-power impulse magnetron sputtering deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A**: Vacuum, Surfaces, and Films, 2016.

CHANG, L.; ZHENG, Y.; CHEN, Y.; CHANG, S.; LIU, B. Bonding characteristics and chemical inertness of Zr-Si-N coatings with a high si content in glass molding. **Coatings**, p. 181, 2018.

CHE, M. **Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. 2. ed. Weinheim: Wiley, 2012.

CHEN, Y.; CHANG, S.; CHANG, L.; Oxidation resistance and mechanical properties of Zr–Si–N coatings with cyclic gradient concentration. **Surface And Coatings Technology**, p. 168-173, 2017.

CHOI, H.; JANG, J.; ZHANG, T.; KIM, J.; PARK, I.; KIM, K. H. 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**, pp. 707-713, 2014.

CRACIUN, D.; SOCOL, G.; DORCIOMAN, G.; SIMEONE, D.; GOSSET, D.; BEHDAD, S.; BOESL, B.; CRACIUN, V. Ar ions irradiation effects in Zrn tin films grown by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, pp. 129-132, 2015.

CUI, X.; JIN, G.; HAO, J.; LI, J.; GUO, T. The influences of si content on biocompatibility and corrosion resistance of Zr-Si-N Films. **Surface and Coatings Technology**, p. 228, 2013.

DEPLA, D.; MAHIEU, S.; DE GRYSE, R. Depositing aluminium oxide: A case study of reactive magnetron sputtering. **Reactive Sputter Deposition**, pp. 153-197, 2008.

DONG, Y.; ZHAO, W.; LI, Y.; LI, G. Influence of silicon on the microstructure and mechanical properties of Zr-Si-N Composite Films. **Applied Surface Science**, pp. 5057-5062, 2006.

ELLINGHAM, H. J. T.; CHEM. J. Soc. Ind. Lond. 1944, 63, 125 apud ref. 8, p. 97; DANNATT, C. W.; ELLINGHAM, H. J. T.; **Disc. Faraday Soc**. 1948, 4, 126.

FAYOMI, O.S.I.; AKANDE, I. G.; ABIOYE, O. P.; FAKEHINDE, O. B. New trend in thin film composite coating deposition: A mini review. **Procedia Manufacturing**, pp. 1007-1012, 2019.

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

GHAFOOR, N.; PETROV, I.; KLENOV, D. O.; FREITAG, B.; JENSEN, J.; GREENE, J. E.; HULTMAN, L.; ODÉN, M. Self-organized anisotropic (ZR1-SI)n nanocomposites grown by reactive sputter deposition. **Acta Materialia**, pp. 179-189, 2015.

GROVE, W. R. On the electro-chemical polarity of gases. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 142, p. 87–101, 1852.

HINRICHS, R. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. 1. ed. Porto Alegre: Biblioteca Geociências - UFRGS, 2014.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology** Properties, mechanisms, techniques and applications in Surface Engineering, v. 56, 2009.

LARIJANI, M. M.; ELMI, M.; YARI, M.; GHORANNEVISS, M.; BALASHABADI, P.; SHOKOUHY, A. Nitrogen effect on corrosion resistance of ion beam sputtered nanocrystalline zirconium nitride films. **Surface and Coatings Technology**, pp. 2591-2594, 2009.

LI, J.; REN, G.; CHEN, J.; CHEN, X.; WU, W.; LIU, Y.; CHEN, X.; SONG, J.; LIN, Y.; SHI, Y. Facilitating complex thin film deposition by using Magnetron Sputtering: A Review. **JOM**, pp. 3069-3081, 2022.

LÓPE, G.; STAIA, M. High-temperature tribological characterization of zirconium nitride coatings. **Surface and Coatings Technology**, pp. 2092-2099, 2005.

MARTIN, P. J.; BENDAVID, A.; CAIRNEY, J. M.; HOFFMAN, M. Nanocomposite Ti-Si-N, zr-si-N, ti-al-si-N, ti-al-V-si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition. **Surface and Coatings Technology**, pp. 2228-2235, 2005.

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

MISOLEV, I.; STREHBLOW, H.; NAVINSEK, B. Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation. **Thin Solid Films**, pp. 246-254, 1997.

MOSER, J.; LEVY, F. Growth mechanisms and near-interface structure in relation to orientation of MOS^2 sputtered thin films. **Journal of Materials Research**, pp. 734-740, 1992.

MUSIL, J.; DANIEL, R.; ZEMAN, P.; TAKAI, O. Structure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N films with a high ($\geq$25 at.%) si content. **Thin Solid Films**, pp. 238-247, 2005.

PETROV, I.; MYERS, A.; GREENE, J. E.; ABELSON, J. R. Mass and energy resolved detection of ions and neutral sputtered species incident at the substrate during reactive magnetron sputtering of ti in mixed ar+n^2 mixtures. **Journal of Vacuum Science & Technology A**: Vacuum, Surfaces, and Films, pp. 2846-2854, 1994.

PILLOUD, D.; PIERSON, J. F.; MARQUES, A. P.; CAVALEIRO, A. Structural changes in zr-si-N films vs. their silicon content. **Surface and Coatings Technology**, pp. 352-356, 2004.

PILLOUD, D.; PIERSON, J. F.; TAKADOUM, J. Structure and tribological properties of reactively sputtered Zr-Si-N films. **Thin solid films**, pp. 445-449, 2006.

POLIFAB. **Sputtering system – aja ATC Orion 8**. Disponível em: <https://www.polifab.polimi.it/equipments/orion-8/>. Acesso em: 8 mar. 2023.

QI, Z. B.; ZHU, F. P.; WU, Z. T.; LIU, B.; WANG, Z. C.; PENG, D. L.; WU, C. H. Influence of yttrium addition on microstructure and mechanical properties of Zrn Coatings. **Surface and Coatings Technology**, pp. 102-106, 2013.

SALADUKHIN, I. A.; ABADIAS, G.; UGLOV, V.V.; ZLOTSKI, S. V.; MICHEL, A.; JANSE VAN VUUREN, A. Thermal stability and oxidation resistance of ZrSiN nanocomposite and ZrN/SiNx multilayered coatings: A comparative study. **Surface and coatings technology**, pp. 428-439, 2017.

SANDU, C. S.; CUSNIR, N.; OEZER, D.; SANJINÉS, R.; PATSCHEIDER, J. Influence of bias voltage on the microstructure and physical properties of magnetron sputtered Zr-Si-N nanocomposite thin films. **Surface and Coatings Technology**, pp. 969-972, 2009.

SANDU, C. S.; MEDJANI, F.; SANJINÉS, R.; KARIMI, A.; LÉVY, F. Structure, morphology and electrical properties of sputtered Zr-Si-N thin films: from solid solution to nanocomposite. **Surface and Coatings Technology**, pp. 4219-4223, 2006.

SESHAN, K. **Handbook of thin-film deposition processes and techniques**: principles, methods, equipment, and applications. Norwich, NY: Noyes Publications, 2002.

SHUTTERSTOCK**. Silicon nitride formula Si3n4 n4si3 white stock illustration 755332585**. Disponível em: <https://www.shutterstock.com/image-illustration/silicon-nitride-formula-si3n4-n4si3-white-755332585>. Acesso em: 10 mar. 2023.

SIGNORE, M. A.; SYTCHKOVA, A.; DIMAIO, D.; CAPPELLO, A.; RIZZO, A. Deposition of silicon nitride thin films by RF magnetron sputtering: A material and Growth Process Study. **Optical Materials**, pp. 632-638, 2012.

SILVA NETO, P. C. da. **Efeito Da Adição de Háfnio na Estrutura, Resistência ao Desgaste e Oxidação a Altas Temperaturas em Filmes Finos de MoS_2**. 2019. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019.

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

SILVA NETO, P. C.; RAMIREZ, D. A.; TERTO, A. R.; SANTOS, J. Y. E.; SANTOS, J. C. V.; MENDES, F. M .T.; SERAFINI, F. L.; FARIAS, M. C. M.; TENTARDINI, E. K. Effect of hafnium addition on structure, wear resistance and high temperature oxidation of mosx thin films. **Surface and Coatings Technology**, p. 127097, 2021.

SOARES, V. F. G. **Influência da Arquitetura de Multicamadas em Filmes Finos Cr/TiN Depositados por *Magnetron Sputtering***. 2020. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2020.

SONG, Z. X.; XU, K. W.; CHEN, H. The characterization of Zr-Si-N diffusion barrier films with different sputtering bias voltage. **Thin Solid Films**, pp. 203-207, 2004.

SUI, Y. R.; XU, Y.; YAO, B.; XIAO, L.; LIU, B. Preparation, characterization and properties of N-rich xr-N thin film with TH3P4 structure. **Applied Surface Science**, pp. 6355-6358, 2009.

TANG, Q.; WU, Y.; LOU, B.; CHEN, Z.; LEE, J. Mechanical property evaluation of ZrSiN films deposited by hybrid superimposed high power impulse-medium frequency sputtering and RF sputtering system. **Surface and Coatings Technology**, pp. 59-67, 2019.

TERTO, André Romão. **Influência da Temperatura de Deposição nas Propriedades Mecânicas e Tribológicas e na Resistência à Oxidação de Filmes Finos de $Zr_{1-x}Si_xN$ Depositados por Magnetron Sputtering Reativo**. 2021. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2021

THE MATERIALS EXPLORER. **MP-1352: ZrN (cubic, FM-3M, 225)**. Disponível em: <https://materialsproject.org/materials/mp-1352>. Acesso em: 10 mar. 2023.

TRENTIN, R. E.; BANDEIRA, A. L.; CEMIN, F.; MORALES, M.; AMORIM, C. L. G.; AGUZZOLI, C.; ALVAREZ, F.; BAUMVOL, I. J. R.; FARIAS, M. C. M.; FIGUEROA, C. A. Physicochemical, structural, mechanical, and tribological characteristics of si3n4-mos2 thin films deposited by reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, pp. 327-332, 2014.

WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H. **Handbook of Sputter Deposition Technology**: fundamentals and applications for functional thin films, nanomaterials and MEMS. Waltham: Andrew, 2012.

WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**, 2nd edition, student edition. John Wiley & amp; Sons, 2014.

WRIGHT, A.W. On the production of transparent metallic films by the electrical discharge in exhausted tubes. **American Journal of Science and Arts** 14 (73), 49–55, 1877b.

WU, Z. T.; QI, Z. B.; JIANG, W. F.; WANG, Z. C.; LIU, B. Influence of niobium addition on microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of Zrn Coatings. **Thin Solid Films**, pp. 256-261, 2014.

YALAMANCHILI, K.; FORSÉN, R.; JIMÉNEZ-PIQUÉ, E.; JOHANSSON JOESAAR, M. P.; ROA, J. J.; GHAFOOR, N.; ODÉN, M. Structure, deformation and fracture of arc evaporated zr-si-N hard films. **Surface and Coatings Technology**, pp. 1100-1107, 2014.

YALAMANCHILI, K.; JIMÉNEZ-PIQUÉ, E.; PELCASTRE, L.; BAKOGLIDIS, K. D.; ROA, J. J.; JOHANSSON JOESAAR, M. P.; PRAKASH, B.; GHAFOOR, N.; ODÉN, M. Influence of

microstructure and mechanical properties on the tribological behavior of reactive arc deposited Zr-Si-N coatings at room and high temperature. **Surface and Coatings Technology**, pp. 393-400, 2016.

YOSHITAKA NISHINO; KRAUSS, A. R.; YUPING LIN; GRUEN, D. M. Initial oxidation of zirconium and zircaloy-2 with oxygen and water vapor at room temperature. **Journal of Nuclear Materials**, pp. 346-353, 1996.

ZHANG, G. P.; NIU, E. W.; WANG, X. Q.; LU, G. H.; ZHOU, L.; PANG, H.; HUANG, J.; CHEN, W.; YANG, S. Z. Characterization of zr-si-N films deposited by cathodic vacuum arc with different N2/sih4 flow rates. **Applied Surface Science**, pp. 3674-3678, 2012.

ZHOU, M.; NOSE, M.; DEGUCHI, Y.; MAE, T.; NOGI, K. 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**: Vacuum, Surfaces, and Films, pp. 1791-1795, 2003.