



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

**FLÁVIO GUSTAVO RIBEIRO FREITAS**

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE SILÍCIO EM FILMES FINOS DE**  
**NITRETO DE ZIRCÔNIO DEPOSITADOS POR MAGNETRON**  
**SPUTTERING REATIVO**

Orientador: Prof. Dr. EDUARDO KIRINUS TENTARDINI

São Cristóvão – SE

Fevereiro/2016

**Influência do Teor de Silício em Filmes Finos de Nitreto de Zircônio  
Depositados por Magnetron Sputtering Reativo.**

Flávio Gustavo Ribeiro Freitas

**TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

Orientador: Prof. Dr. EDUARDO KIRINUS TENTARDINI

São Cristóvão – SE

Fevereiro/2016

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

Freitas, Flávio Gustavo Ribeiro  
F866i      Influência do teor de silício em filmes finos de nitreto de zircônio depositados por magnetron sputtering reativo / Flávio Gustavo Ribeiro Freitas; orientador Eduardo Kirinus Tentardini. - São Cristóvão, 2016.  
118 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Filmes finos. 2. Oxidação. 3. Ligas de zircônio. 3. Ligas de silício. 4. Proteção catódica. I. Tentardini, Eduardo Kirinus, orient. II. Título.

CDU 621.793:620.1

“INFLUÊNCIA DO TEOR DE SILÍCIO EM FILMES FINOS DE NITRETO DE ZIRCÔNIO DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING REATIVO”

**Flávio Gustavo Ribeiro Freitas**

Tese 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 DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

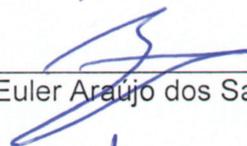
Aprovada por:



Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini



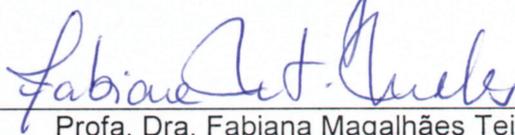
Prof. Dr. Sandro Griza



Prof. Dr. Euler Araújo dos Santos



Prof. Dr. Roberto Hubler



Profa. Dra. Fabiana Magalhães Teixeira Mendes

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2016

*Dedico este trabalho a minha esposa Lorena Costa Ribeiro, pessoa esta que sempre me incentivou a almejar novas conquistas e superar os desafios da vida.*

## AGRADECIMENTOS

A minha esposa Lorena, pela paciência, apoio, amor e compreensão ao longo dos quatro anos dedicados ao doutorado.

A família, principalmente a minha mãe Adalva, tia Rejânia, tia Glauria e minha irmã Úrsula, pela visitas cada vez menos frequentes a Caruaru-PE, minha cidade natal, durante o período de execução deste trabalho.

Ao Professor Eduardo Kirinus Tentardini, por cumprir efetivamente com o papel de orientador, fornecer todos os subsídios necessários para o desenvolvimento desta tese e por contribuir decisivamente na formação de um docente.

Aos alunos de iniciação científica Amanda, Alisson, Edson, Lucas e Daniel, que dedicaram inúmeras horas na deposição dos filmes finos e sem os quais seria praticamente impossível executar este trabalho dentro de quatro anos.

A todos os colegas do programa de pós-graduação, em especial a Renata, Jamily, Helton, Daniel Félix, Paulo Moura, Sílvio Valença, Zurel e Ricardo Estefany, os quais contribuíram direta ou indiretamente com os resultados deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P<sup>2</sup>CEM), pelas contribuições a este trabalho seja através das disciplinas de pesquisa ou de consultorias particulares em diversos temas abordados nesta tese.

Aos professores do Núcleo de Engenharia de Petróleo por aprovarem a redução da carga horária das atividades de docência para executar as pesquisas do doutorado.

Aos alunos do curso de graduação em Engenharia de Petróleo, em especial ao Adyson e Antony, por forçar-me a ter um olhar crítico redobrado seja durante as aulas ou na orientação dos trabalhos de TCC, fato que contribuiu significativamente na qualidade deste trabalho.

A PETROBRAS, na pessoa do Helio Fertunes Ewerton, por inserir-me no Programa de Desenvolvimento de Recursos Humanos (PDRH) da companhia e por flexibilizar os horários de trabalho de maneira que pudesse frequentar as atividades da pós-graduação em horário administrativo.

Aos colegas da UO-SEAL/ATP-SM/OP-AP, em especial ao Wagner, Mônica, Alana e Helthon, por auxiliar-me no cumprimento das rotinas de trabalho na PETROBRAS quando dos períodos em que estava tratando dos assuntos do doutorado.

Aos colegas da UO-SEAL/ENGP/LABF (Marlon, Jairo, Anselmo, Marcos e Kamila) por disponibilizar os laboratórios da unidade e prestar todo o suporte necessário para realizar os ensaios de oxidação.

Aos professores e pesquisadores de instituições como o Centro de Tecnologias do Nordeste (CETENE), Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS) por contribuírem na execução de diversas técnicas de caracterização desta tese de doutorado. Isto demonstra a importância da integração entre as diversas instituições de pesquisa para o desenvolvimento deste país.

Ao Prof. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira, por despertar na minha pessoa o interesse pela pesquisa e docência desde os tempos remotos da minha graduação na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Por fim, a todos aqueles que estiveram presentes nesta caminhada árdua em busca de conhecimento e reconhecimento, que se encerra e se reinicia com a defesa deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao P<sup>2</sup>CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

## INFLUÊNCIA DO TEOR DE SILÍCIO EM FILMES FINOS DE NITRETO DE ZIRCÔNIO DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

Flávio Gustavo Ribeiro Freitas

Fevereiro/2016

Orientador: Eduardo Kirinus Tentardini

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Filmes finos de Zr-Si-N foram depositados por *magnetron sputtering* reativo para estudar a influência do teor de silício na estrutura, morfologia e propriedades como dureza e resistência a oxidação. Para tal, foram selecionados seis filmes com teor de Si entre 2,8 e 14,9 at.%. A morfologia demonstra que a estrutura colunar característica dos filmes depositados por *sputtering* não existe. A estrutura é composta por áreas cristalinas e outras amorfas, na qual os grãos cristalinos estão envolvidos pela fase amorfa, sendo que EDS detectou que estas fases são ricas em Zr e Si, respectivamente. Há redução de intensidade e alargamento dos picos de difração do ZrN, efeito provocado pela segregação do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para região dos contornos, fato que propicia a redução do tamanho de grão, o qual foi calculado por Scherrer e atinge magnitude inferior a 10 nm. Os picos do DRX estão deslocados, fato justificado pela formação de uma solução sólida na qual o Si substituiu o Zr no reticulado do ZrN e pela forte interface formada entre as fases cristalina e amorfa. Dados de XPS reforçam a formação de uma estrutura bifásica de ZrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e mostra indícios de que há uma solução sólida de Si no ZrN. Os ensaios de oxidação foram realizados em temperaturas de 500°C até 1100°C. O filme de ZrN praticamente se oxida a 500°C, enquanto nos filmes com altos

teores de silício os grãos de ZrN se mantêm estáveis até 700°C. Quando oxidado, os filmes de ZrN formam predominantemente ZrO<sub>2</sub> na fase monoclínica, mas, nos filmes com adição de Si há a inversão para a fase tetragonal. Tal fato é fruto da redução do tamanho de grão, pois a fase tetragonal possui menor energia de superfície. Tais resultados ratificam que existe mecanismo atuando como barreira a difusão, o qual impede a coalescência dos grãos e a difusão do oxigênio. Este mecanismo é resultado do processo de segregação do silício para os contornos, o qual assegura a formação da nanoestrutura composta de grãos de ZrN embebidos por camada amorfa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nc-ZrN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) e permite aprimorar a resistência a oxidação em pelo menos 200°C.

**PALAVRAS CHAVES:**

Filmes Finos, *Magnetron Sputtering*, Nitreto de Zircônio, Nitreto de Silício, Resistência a Oxidação, Mudanças Estruturais.

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

INFLUENCE OF SILICON CONTENT IN ZIRCONIUM NITRIDE THIN FILMS  
DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Flávio Gustavo Ribeiro Freitas

February/2016

Advisors: Eduardo Kirinus Tentardini

Department: Materials Science and Engineering

Zr-Si-N thin films were deposited by reactive magnetron sputtering to study silicon influence in the structure, morphology and properties such as hardness and oxidation resistance. Six thin films with silicon concentrations from 2.8 to 14.9 at.% were selected. Thin films morphology shows that there are no columnar grains, structure that is commonly observed in films deposited by sputtering. It was identified amorphous and crystalline areas in films microstructure, creating a structure composed by crystalline grains embedded in an amorphous phase, which were characterized by EDS as Zr and Si rich areas, respectively. XRD results indicate ZrN peaks intensity reduction and a broadening increase due silicon nitride segregation to grain boundaries, which is responsible for grain size reduction, that was calculated by Scherrer and reached magnitudes lower than 10 nm. XRD peaks displacement are observed for all samples and it can be explained due formation of a solid solution in which Si replaces Zr atoms in ZrN crystal lattice and due a strong interface between crystalline phase and amorphous one. XPS data reinforce the presence of compounds like ZrN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and it is also possible to infer the formation of a solid solution of Si in ZrN lattice. Oxidation tests were performed at temperatures in the range of 500°C to 1100°C. ZrN

film is almost fully oxidized at 500°C, while films with high silicon content maintain ZrN grains stable at 700°C. When oxidized, ZrN films form monoclinic ZrO<sub>2</sub> phase, but, in films with silicon addition, the stable phase is the tetragonal one. This happens due ZrN grain size reduction, because tetragonal phase has the lowest surface energy. Oxidation tests results confirm that there is a mechanism acting as diffusion barrier in films, preventing grains coalescence and oxygen diffusion into film structure. This mechanism is a direct consequence of silicon segregation process to grain boundaries, which ensures the formation of a nanostructure composed of ZrN grains embedded by an amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer (nc-ZrN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), allowing oxidation resistance improvement in at least 200°C.

**KEYWORDS:**

Thin Films, Magnetron Sputtering, Zirconium Nitride, Silicon Nitride, Oxidation Resistance, Structural Modification.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
2.1 MAGNETRON SPUTTERING REATIVO	5
2.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS A BASE DE NITRETOS	8
2.3 CRESCIMENTO E ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL DE FILMES FINOS DEPOSITADOS POR RMS	11
2.4 FILMES FINOS DO SISTEMA Me-Si-N	13
2.5 FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA DO TIPO Me-Si-N	15
2.6 PROCESSO DE SEGREGAÇÃO DO Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	19
2.7 METODOLOGIA DE CÁLCULO DA SUPERFÍCIE DE COBERTURA DE Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SOBRE OS GRÃOS DE MeN	21
2.8 MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO EM FILMES FINOS DE Me-Si-N	22
2.9 ESTABILIDADE TÉRMICA E RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO EM FILMES FINOS DE Me-Si-N	24
2.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	30
2.10.1 ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)	30
2.10.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	32
2.10.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	33
2.10.4 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)	35
2.10.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)	36
2.10.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	38
2.10.7 ENSAIOS DE DUREZA	39
2.10.8 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO	40
<b>3. METODOLOGIA</b>	<b>42</b>

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>48</b>
4.1 RAZÃO Ar/N <sub>2</sub> PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES ESTEQUIOMÉTRICOS	48
4.2 ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)	50
4.3 CONTAMINAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS COM OXIGÊNIO	51
4.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)	52
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	60
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	61
4.7 ENSAIOS DE DUREZA	70
4.8 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO	71
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>84</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>86</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Exemplo de ferramentas de corte revestidas com nitreto de zircônio. \_\_\_\_ 2
- Figura 2** – Filme em deposição pela técnica sputtering. Os alvos estão posicionados na parte inferior da câmara, enquanto o substrato está fixo na parte superior junto ao porta-amostra. A luminosidade no interior da câmara é uma característica da formação do plasma. \_\_\_\_\_ 6
- Figura 3** – Efeitos que ocorrem na superfície de um sólido quando bombardeado por partículas energéticas. Além do sputtering propriamente dito, ocorrem também fenômenos como a emissão de elétrons secundários e fótons de energia [31]. Figura com adaptações. \_\_\_\_\_ 7
- Figura 4** – Curva de sputtering yield versus energia da partícula incidente para diversos materiais. Estas curvas são válidas apenas para o argônio como partícula incidente [31]. \_\_\_\_\_ 7
- Figura 5** – Composição química em função da pressão parcial de  $N_2$  ( $P_{N_2}$ ) de um filme de ZrN com adição de silício. Ao envenenar completamente o alvo, não são observadas oscilações na composição em função da pressão parcial de  $N_2$  [38]. Com adaptações. 9
- Figura 6** – Diagrama de fases para o sistema Ti-Si-N para temperatura entre 900°C e 1100°C. A atividade do nitrogênio [ $a(N_2)$ ] é igual a sua pressão parcial em atm devido o coeficiente de fugacidade ser muito próximo de 1 [14]. \_\_\_\_\_ 10
- Figura 7** – Evolução da taxa de deposição de filmes finos em função da pressão parcial de nitrogênio ( $P_{N_2}$ ) [39]. Figura com adaptações. \_\_\_\_\_ 10
- Figura 8** – Evolução da tensão do alvo em função da pressão parcial de nitrogênio ( $P_{N_2}$ ). A curva apresenta trechos distintos aos quais são associados aos modos de deposição metálico, transição e nitreto [37]. Figura com adaptações. \_\_\_\_\_ 11
- Figura 9** – Ilustração esquemática da nanoestrutura dos filmes do sistema Me-Si-N. a) Observam-se grãos envolvidos por uma ou duas camadas (1-2 MC) de  $Si_3N_4$ ; b) Estrutura composta de grãos de MeN dispersos em uma matriz amorfa de  $Si_3N_4$  [25]. Figura com adaptações. \_\_\_\_\_ 15
- Figura 10** – Desenvolvimento da morfologia de filmes de Ti-Si-N em função do teor de Si. a) Filme sem adição de Si com estrutura tipicamente colunar; b) Filme com 7,9% de Si com estrutura refinada, densa e isotrópica, resultado da separação dos grãos de TiN por 1,79 camada de  $Si_3N_4$  [15]. Figura com adaptações. \_\_\_\_\_ 16

- Figura 11** – Estrutura cristalina do tipo NaCl característica de nitretos de metal de transição. As esferas na cor verde indicam os átomos do metal de transição e as esferas em cinza os átomos de nitrogênio [40]. \_\_\_\_\_ 16
- Figura 12** – Deslocamento de picos de difração em função da formação de solução sólida. a) picos da solução sólida de Cr-Ti-N estão exatamente entre os picos do CrN e do TiN; b) retrata o mesmo para o sistema Ti-Zr-N [61, 63]. Figura com adaptações. 17
- Figura 13** – Evolução do parâmetro de rede de filmes de Me-Si-N em função do teor de silício. Tanto em a) quanto em b), ocorreu formação de solução sólida do tipo substitucional, pois há contração do parâmetro de rede da microestrutura do filme fino [59, 62]. \_\_\_\_\_ 18
- Figura 14** – Concentração de silício nas fases cristalina e amorfa de filmes de Cr-Si-N. A presença de Si na fase cristalina corrobora com a formação de uma solução sólida. O círculo preto indica a região de alto teor de silício, enquanto o círculo branco a de baixo teor de silício [62]. \_\_\_\_\_ 19
- Figura 15** – Micrografias da nanoestrutura de filmes finos do tipo MeN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A esquerda, a camada amorfa corresponde a região mais clara ao fundo que separa os grãos do material. A direita, a camada amorfa aparece na cor roxa, enquanto os grãos de MeN na cor verde. Este contraste foi obtido por mapeamento de EDS [28]. \_\_\_\_\_ 20
- Figura 16** - Ilustração esquemática da dureza de filmes do sistema Me-Si-N em função do tamanho de grão. Existe ponto no qual a dureza é máxima, resultado da formação da nanoestrutura [25]. Figura com adaptações. \_\_\_\_\_ 23
- Figura 17** – Esquema do processo de oxidação de um substrato revestido por um filme fino. A permeação do oxigênio se dá através dos defeitos existentes na microestrutura do material [12]. Figura com adaptações. \_\_\_\_\_ 25
- Figura 18** – Evolução da temperatura de decomposição do nitrogênio em função do teor de silício para filmes do sistema Cr-Si-N. Percebe-se incremento de 300°C para a amostra de maior teor de silício [62]. \_\_\_\_\_ 26
- Figura 19** – Evolução do tamanho de grão em função da concentração de silício em filmes de Ti-Si-N oxidados. A redução do tamanho de grão provocada pela adição de silício promove a estabilização do óxido anatase em detrimento da fase rutilo [79].\_ 28
- Figura 20** – Evolução da dureza em função da temperatura de oxidação de filmes finos. A queda abrupta desta propriedade indica a temperatura de início das reações de oxidação [82]. Figura com adaptações. \_\_\_\_\_ 29

<b>Figura 21</b> – Seção transversal de filme de Zr-Si-N após ensaio de oxidação. Há formação de pequena película de óxido na superfície do filme, mas, praticamente, a integridade do filme como um todo está preservada [27].	30
<b>Figura 22</b> – Ao incidir sobre a amostra, a partícula alfa ( $M_1$ ) colide elasticamente com o núcleo dos átomos da amostra ( $M_2$ ). A partícula alfa é espalhada com energia inferior ( $E_1$ ), cuja redução ( $\Delta E = E_0 - E_1$ ) é função da massa do núcleo dos átomos da amostra [85]. Figura com adaptações.	31
<b>Figura 23</b> – Um feixe de elétrons ao colidir contra a amostra provoca fenômenos como elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger e emissão de raios X característicos [85]. Figura com adaptações.	32
<b>Figura 24</b> – Microestrutura obtida por HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscope) de filme fino de Nb-Si-N com adição de 11% Si. Cristalitos orientados diferentemente estão indicados pelos números 1, 2, 3 e 4. A letra “a” indica amorfo [26].	34
<b>Figura 25</b> – Ao incidir sobre a amostra, o feixe de elétrons remove elétrons da camada K. Raios X característicos são emitidos em função do deslocamento de elétrons da camada L para a K [83]. Figura com adaptações.	36
<b>Figura 26</b> – Diagrama esquemático do efeito fotoelétrico. A incidência do fóton de raios X provoca a emissão de elétrons da camada eletrônica K do átomo. A partir da energia de ligação deste elétron é possível determinar a composição química e o estado químico dos átomos da amostra [7]. Figura com adaptações.	37
<b>Figura 27</b> – Procedimento para determinar a dureza de um material. a) Carga aplicada sobre o indentador causa a deformação plástica localizada na superfície do material em análise; b) Ao remover o indentador, a dureza é determinada a partir da área projetada da indentação e da carga máxima aplicada durante o ensaio [33]. Figura com adaptações.	40
<b>Figura 28</b> – Equipamento de deposição por magnetron sputtering.	42
<b>Figura 29</b> – a) Visão externa da câmara de deposição; b) Visão interna da câmara de deposição com destaque para a posição dos alvos RF e DC. Equipamento opera com dois alvos simultaneamente.	42
<b>Figura 30</b> – Esquema e fotografia do porta-amostra de cobre desenvolvido para observação da seção transversal dos filmes de Zr-Si-N.	46
<b>Figura 31</b> – A amostra de ZrN depositada com a relação Ar/N <sub>2</sub> igual a 19/2 possui coloração característica do ouro. A adição de Si aos filmes de ZrN alterou esta cor a	

<i>medida que a concentração deste elemento aumentou nos filmes de Zr-Si-N. A amostra de Zr-Si-N possui 12,4 at.% Si.</i>	48
<b>Figura 32</b> – Gráfico da tensão aplicada sobre o alvo de Zr versus o fluxo de N <sub>2</sub> . A seta indica o ponto no qual o alvo está totalmente envenenado e que corresponde ao fluxo que propicia deposição de compostos estequiométricos.	49
<b>Figura 33</b> – Espectro de RBS para o filme de ZrN depositado com razão Ar/N <sub>2</sub> de 19/2. Os resultados demonstram a deposição de filmes finos de ZrN com composição estequiométrica.	50
<b>Figura 34</b> – Espectro de RBS para a amostra ZrSiN_3. O espectro demonstra a presença de nitrogênio, silício e zircônio, assim como contaminações como o oxigênio e o háfnio.	51
<b>Figura 35</b> – Espectro Zr3d para a amostra ZrN. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do ZrN e Zr-O-N. u.a. – unidades arbitrárias.	53
<b>Figura 36</b> – Espectro N1s para a amostra ZrN. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do ZrN e Zr-O-N. u.a. – unidades arbitrárias.	54
<b>Figura 37</b> – Espectro Si2p para a amostra Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . Os componentes que formam o espectro estão em posições características do Si <sup>o</sup> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e Si-O-N. u.a. – unidades arbitrárias.	55
<b>Figura 38</b> – Espectro N1s para a amostra Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . Os componentes que formam o espectro estão em posições características do Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e Si-O-N. u.a. – unidades arbitrárias.	55
<b>Figura 39</b> – Espectro Zr3d para a amostra ZrSiN_1. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do ZrN e Zr-O-N. u.a. – unidades arbitrárias.	56
<b>Figura 40</b> – Espectro Si2p para a amostra ZrSiN_1. A intensidade sinal x ruído é muito baixa, o que impede o ajuste de componentes dos componentes. u.a. – unidades arbitrárias.	56
<b>Figura 41</b> – Espectro N1s para a amostra ZrSiN_1. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do ZrN, Zr-O-N, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e Si-O-N. O outro componente foi associado a possível formação da solução sólida de Si na rede do ZrN. u.a. – unidades arbitrárias.	57

- Figura 42** – Espectro Zr3d para a amostra ZrSiN\_6. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do ZrN e Zr-O-N. u.a. – unidades arbitrárias. \_\_\_\_\_ 58
- Figura 43** – Espectro Si2p para a amostra ZrSiN\_6. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do Si°, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Si-O-N. O outro componente foi associado a possível formação da solução sólida de Si na rede do ZrN. u.a. – unidades arbitrárias. \_\_\_\_\_ 59
- Figura 44** – Espectro N1s para a amostra ZrSiN\_6. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do ZrN, Zr-O-N, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Si-O-N. O outro componente foi associado a possível formação da solução sólida de Si na rede do ZrN. u.a. – unidades arbitrárias. \_\_\_\_\_ 60
- Figura 45** – Micrografia observada por microscopia de transmissão (MET) para o filme ZrSiN\_2. As linhas tracejadas demonstram alguns grãos cristalinos de ZrN, nos quais é possível identificar os planos cristalográficos do material. Regiões fora dos contornos correspondem regiões de segregação do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. \_\_\_\_\_ 61
- Figura 46** – DRX para as amostras ZrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Identifica-se na amostra ZrN os picos característicos do nitreto de zircônio. Já na amostra Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não são detectados quaisquer picos de difração, demonstrando que o filme de nitreto de silício é amorfo. 62
- Figura 47** – DRX para as amostras de ZrN e ZrSiN. A adição de silício provoca redução da intensidade e alargamentos dos picos de difração. A amostra ZrSiN\_6 é praticamente amorfa. \_\_\_\_\_ 63
- Figura 48** – Micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura para a amostra ZrSiN\_2 com aumento de 65.000 vezes. Não é possível visualizar a estrutura colunar características de filmes finos. \_\_\_\_\_ 66
- Figura 49** – DRX com contagens normalizadas para as amostras de ZrN e Zr-Si-N. Há deslocamento dos picos de difração (111) em função do teor de silício do filme. \_\_\_\_ 67
- Figura 50** – Resultados de dureza para filmes de ZrN e Zr-Si-N. Apenas são observadas alterações da dureza para filmes com teor de Si maior que 7,3 at.%. \_\_\_\_\_ 70
- Figura 51** – DRX para as amostras ZrN submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 1100°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal, enquanto M a fase ZrO<sub>2</sub> monoclinica. No ensaio de maior temperatura, a estrutura é totalmente composta pela fase zircônia monoclinica (ZrO<sub>2</sub> M). \_\_\_\_\_ 72

- Figura 52** – Micrografia de filme ZrN oxidado a 500°C. Filme degradado pelo processo de decomposição do nitrogênio, o qual é responsável pela formação de bolhas na superfície. \_\_\_\_\_ 74
- Figura 53** – Micrografia de filme Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxidado a 1100°C. A formação de bolhas na superfície do filme só é observada em temperaturas da ordem de 1000°C. \_\_\_\_\_ 75
- Figura 54** – DRX para as amostras ZrSiN\_1 submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 1100°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal, enquanto M a fase ZrO<sub>2</sub> monoclinica. No ensaio de maior temperatura, a estrutura é composta por ambas as fases do óxido de zircônio: tetragonal (ZrO<sub>2</sub> T) e monoclinica (ZrO<sub>2</sub> M). \_\_\_\_\_ 76
- Figura 55** – DRX para as amostras ZrSiN\_2 submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 1100°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal, enquanto M a fase ZrO<sub>2</sub> monoclinica. O nitreto de zircônio se mantém estável em temperaturas de 600°C. \_\_\_\_\_ 77
- Figura 56** – Micrografia de filme ZrSiN\_2 oxidado a 700°C. A formação de bolhas na superfície do filme decorrente da decomposição do nitrogênio só ocorre a partir desta temperatura. \_\_\_\_\_ 79
- Figura 57** – DRX para as amostras ZrSiN\_3 submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 1100°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Neste difratograma não são observados quaisquer picos associados a fase zircônia monoclinica, mesmo para a temperatura de 1100°C. \_\_\_\_\_ 80
- Figura 58** – DRX para as amostras ZrSiN\_4 submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 800°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Neste difratograma não são observados mudanças significativas em relação a amostra ZrSiN\_3. \_\_\_\_\_ 81
- Figura 59** – DRX para as amostras ZrSiN\_5 submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 800°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal. A amostra oxidada a 700°C mantém a estrutura cristalina do ZrN e não apresenta picos relacionados a óxidos. \_\_\_\_\_ 81
- Figura 60** – DRX para as amostras ZrSiN\_6 submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 800°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Neste difratograma não são observados mudanças significativas em relação a amostra ZrSiN\_5. \_\_\_\_\_ 82

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Aumentar a diferencial de potencial aplicado sobre a fonte de emissão de elétrons aumenta a energia do feixe de elétrons (maior a aceleração das partículas), e, conseqüentemente, menor o comprimento de onda associado, permitindo maiores ampliações [86].	33
<b>Tabela 2</b> – Faixas de energia de ligação (BE) para ambiente eletrônico em torno dos elementos químicos Zr, N, Si e O.	38
<b>Tabela 3</b> – Nomenclatura das amostras e a respectiva potência aplicada sobre o alvo de Si.	44
<b>Tabela 4</b> – Composição química determinada por RBS para os elementos químicos N, Zr e Si.	51
<b>Tabela 5</b> – Tamanho de cristalito calculado pela Equação de Scherrer e índice de orientação preferencial calculado pelo método de Harris.	64
<b>Tabela 6</b> – Deslocamentos dos picos de difração do plano (111), fração volumétrica de $Si_3N_4$ e superfície de cobertura de $Si_3N_4$ de acordo com a concentração de Si nos filmes finos. O deslocamento dos picos é função da formação de solução sólida substitucional de Si na rede do ZrN e da segregação de Si para a região dos contornos de grão.	67
<b>Tabela 7</b> – Temperaturas de início e fim do processo de decomposição do oxigênio e das reações de oxidação. Resultados indicam que os filmes de maior concentração de silício elevam a resistência a oxidação em pelo menos 200°C.	83

*“Há duas coisas infinitas: o universo e a tolice dos homens”.*

*Albert Einstein*

*“A terceira não sei, mas a quarta será com paus e pedras”.*

*Albert Einstein, quando  
inquirido a respeito das armas que  
poderiam ser usadas numa terceira  
grande guerra.*

## 1. INTRODUÇÃO

Os requisitos e especificações de novos materiais exigem propriedades diferenciadas e muitas vezes conflitantes. Para atender tais diretrizes, uma alternativa é combinar um ou mais materiais, de maneira que cada um responda por determinando conjunto de propriedades. Por exemplo, depositar um revestimento modifica apenas as propriedades da superfície, mantendo as propriedades do núcleo ou do substrato inalteradas, possibilitando que a combinação revestimento e substrato atendam a requisitos como dureza, tenacidade, resistência à propagação de trincas e resistência à oxidação e corrosão, simultaneamente [1]. Revestimentos, em especial os filmes finos, são largamente utilizados para este fim.

A espessura de filmes finos oscila desde poucos nanômetros (nm) até alguns micrômetros ( $\mu\text{m}$ ). Apesar da pequena espessura, os filmes finos podem modificar propriedades ópticas, elétricas, térmicas e magnéticas da superfície do substrato [2-6]. Uma técnica em destaque para deposição de filmes finos, tanto no setor industrial, quanto no acadêmico, é a *magnetron sputtering* reativo (RMS). Esta técnica permite depositar filmes finos a base de nitretos (N), óxidos (O) e carbetos (C) com excelente qualidade e reprodutibilidade [2-3, 7-8].

Filmes finos a base de nitretos, em especial os de metais de transição, os quais são denominados de MeN, onde Me são os elementos Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta ou Cr, possuem um conjunto de propriedades de grande interesse para o setor industrial, tais como: dureza elevada, resistência ao desgaste, resistência mecânica, estabilidade térmica, alto ponto de fusão e ainda são inertes quimicamente. Destaca-se entre estes o nitreto de titânio (TiN), por possuir elevada dureza e excelentes propriedades tribológicas, e os nitretos de cromo (CrN) e zircônio (ZrN), por possuírem resistência a corrosão e oxidação devido a formação de uma camada de óxido na sua superfície. Estes filmes são frequentemente depositados sobre ferramentas de corte com o intuito de aumentar a sua vida útil e propiciar maior produtividade e economia para as indústrias de usinagem mecânica [9]. A Figura 1 ilustra exemplo de ferramentas de corte revestidas com nitreto de zircônio.

Mesmo com as propriedades que estes filmes finos apresentam, a microestrutura do tipo colunar e a presença de defeitos como micro-trincas e porosidades,

características estas de processos de deposição por RMS, limitam o campo de aplicação dos filmes de MeN. Estes defeitos permitem o contato direto entre o meio externo e o substrato, o que compromete a aplicação destes revestimentos em ambientes de elevada temperatura, que exigem resistência à oxidação, e na presença de fluidos agressivos, que necessitam de resistência à corrosão [2-6, 8, 10-13].



**Figura 1** – Exemplo de ferramentas de corte revestidas com nitreto de zircônio.

Destaca-se ainda que as propriedades mecânicas dos filmes de MeN estão associadas a um estado de compressão do reticulado cristalino, ou seja, a tensão residual do material. O processo de deposição destes filmes é, comumente, realizado em 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. O resultado é que o reticulado cristalino permanece 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 e da temperatura [9-10, 14-17].

Para solucionar estes problemas, foi proposto utilizar sistemas ternários, tais como Me-Si-N, a fim de melhorar as características dos revestimentos do tipo MeN. Mesmo em pequena quantidade, a adição do terceiro elemento, ou seja, o silício, pode alterar as ligações químicas, a estrutura e a morfologia do filme e, conseqüentemente, modificar as suas propriedades macroscópicas [9-10, 14-25].

A adição de silício aos sistemas MeN favorece a formação de uma microestrutura bifásica, sendo uma fase cristalina (MeN) e a outra amorfa ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). A fase amorfa se forma nos contornos de grão da fase cristalina, o que favorece a redução

do tamanho de grão e propicia um conjunto de propriedades semelhantes ou superiores aos dos filmes discutidos até então. A microestrutura, quando ótima, possui grãos ou cristalitos de tamanho extremamente reduzido que estão envolvidos por uma finíssima camada amorfa de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) segregada nos contornos de grãos [9, 14-27].

A grande vantagem deste tipo de microestrutura é que esta permanece em seu estado de equilíbrio, não sendo afetada significativamente por processos ativados por difusão devido a sua elevada estabilidade térmica [9, 14-26]. Mas, a formação da nanoestrutura também aprimora outras propriedades como a resistência a oxidação. O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é um material que possui uma excelente estabilidade térmica e o fato deste envolver os grãos de MeN acaba restringindo a difusão do oxigênio pelo material e, conseqüentemente, aumentando a resistência a oxidação do filme fino. Elevar o teor de Si nestes filmes contribui para aumentar a espessura da camada amorfa que separa os nanogrãos e o potencial do filme ser mais resistente à oxidação.

Em particular, o nitreto de zircônio ( $\text{ZrN}$ ) possui uma resistência a oxidação diferenciada, já que a formação da zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) na superfície possui efeito similar de restringir a difusão do oxigênio para os grãos do interior do filme. Mas, ainda assim, filmes deste tipo possuem resistência a oxidação não superior a  $600^\circ\text{C}$  [28-29]. A adição de silício a filmes de  $\text{ZrN}$  é uma opção técnica interessante para aprimorar a resistência a oxidação deste material.

Embora muitos estudos demonstrem as vantagens da adição de silício em filmes finos de nitretos [9, 14-26], existem algumas lacunas e divergências quanto ao mecanismo de formação da estrutura dos filmes do sistema Me-Si-N, assim como da influência do teor de Si (composição ótima) e dos parâmetros de deposição sobre as propriedades físicas e químicas do revestimento. Isto se deve, em grande parte, a esta ser uma área ainda em desenvolvimento, e, portanto, novos estudos estão em andamento a fim de melhor compreender os fenômenos envolvidos no intuito de obter revestimentos com propriedades frente à oxidação, corrosão e ao desgaste cada vez melhores.

Neste contexto, este trabalho apresenta a influência do teor de silício na estrutura e morfologia, nas propriedades mecânicas e, em especial, na resistência à oxidação de filmes finos de Zr-Si-N.

Para tanto, filmes finos de Zr-Si-N foram depositados por *magnetron sputtering* reativo (RMS) variando o percentual de silício em cada revestimento. Estes revestimentos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) para análise elementar e estrutural; dureza para avaliar as propriedades mecânicas; e ensaios de oxidação para verificar a resistência à oxidação destes revestimentos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

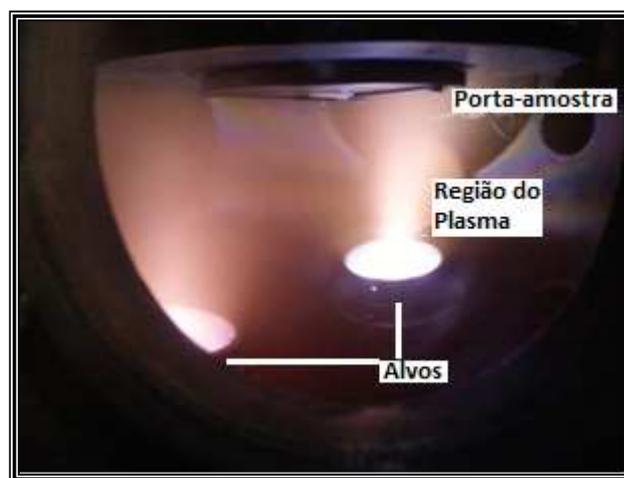
Filmes finos são películas delgadas que possuem espessura desde poucos nanômetros até alguns micrômetros, cuja principal característica é a elevada razão entre a sua área superficial e o seu respectivo volume, e que são depositados sobre um substrato com fins de modificar as propriedades físicas, químicas e a morfologia da sua superfície [2, 7-8, 30].

Um exemplo de técnica empregada na deposição de filmes finos é o *sputtering*. Neste processo de deposição, o qual é realizado em câmara com nível de vácuo adequado, átomos ou moléculas, através de colisões com outras partículas, são removidos da superfície de um alvo. Quando da ejeção destes átomos ou moléculas, tais são transportados e depositados sobre um substrato, propiciando, assim, a formação e o crescimento do filme fino [7]. O vácuo é necessário para reduzir o livre caminho médio ( $\lambda$ ) no interior da câmara de deposição, o que permite que os átomos ou moléculas ejetados do alvo atinjam o substrato sem colidir ou reagir com outras partículas em sua trajetória [7, 31-32].

As partículas que colidem contra o alvo, promovendo o efeito do *sputtering*, ou seja, ejeção de átomos ou moléculas da superfície, tratam-se na realidade de íons, sendo estes acelerados em direção ao alvo através de campo elétrico aplicado entre o alvo e o substrato. Assim, para termos um processo de *sputtering* efetivo, é necessário inserir no interior da câmara átomos que sejam facilmente ionizáveis. Comumente o átomo escolhido é um gás nobre, sendo o argônio o melhor candidato. Gás nobre pelo fato destes serem quimicamente estáveis, o que evita reações químicas entre este e o material do alvo ou substrato. O argônio pelo fato deste átomo possuir dimensões semelhantes aos átomos que serão ejetados da superfície do alvo (seção transversal de choque), o que é necessário para promover um *sputtering* efetivo [7, 31-33].

Quando os átomos de argônio são ionizados, estes são acelerados em direção ao alvo e ao colidirem com o mesmo, os íons de argônio podem provocar alguns efeitos além do *sputtering*, os quais são dependentes da natureza dos átomos do alvo, da massa e da carga da partícula incidente e da respectiva energia cinética destas partículas ( $E_c$ ). Por exemplo, o impacto pode provocar também a emissão de elétrons e fótons de

energia. Estes elétrons, os quais são denominados de elétrons secundários, são acelerados em direção ao substrato e neste caminho sofrem colisões com os átomos de argônio presentes na câmara. Tais colisões provocam a ionização dos átomos de argônio, fazendo com que os mesmos sejam acelerados em direção ao alvo, provocando o efeito de *sputtering* e a emissão de novos elétrons secundários, reiniciando o ciclo aqui apresentado. Em outros termos, este processo é auto-sustentável e, nestas condições, tem-se o que se denomina de plasma [31]. Uma das principais características do plasma é a geração de luz, conforme pode ser verificado na Figura 2, a qual ilustra um processo de deposição em andamento. Os alvos são os elementos na parte inferior da câmara, os quais estão próximos a região do plasma, enquanto o substrato está na parte superior fixo ao porta-amostra.

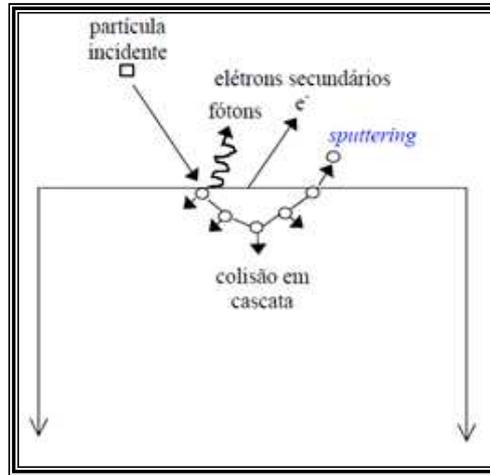


**Figura 2** – Filme em deposição pela técnica *sputtering*. Os alvos estão posicionados na parte inferior da câmara, enquanto o substrato está fixo na parte superior junto ao porta-amostra. A luminosidade no interior da câmara é uma característica da formação do plasma.

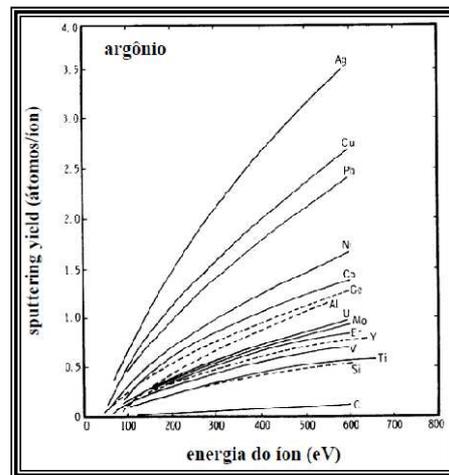
A Figura 3 ilustra os fenômenos que ocorrem quando da colisão de uma partícula incidente sobre o alvo. Para que ocorra o fenômeno de *sputtering*, há uma sequência de colisões em cascata após o impacto da partícula incidente, cujo resultado pode ser a ejeção de um átomo ou molécula da superfície do alvo [31, 33].

A eficiência do processo de *sputtering* é determinada por variável denominada de *sputtering yield*, a qual indica o número médio de átomos ou moléculas ejetadas da superfície do alvo para cada partícula incidente sobre o mesmo. Esta eficiência é função basicamente da massa, da energia e do ângulo de impacto da partícula incidente e de parâmetros do material do alvo como a energia de ligação entre os átomos ou moléculas que o constitui. A Figura 4 ilustra uma curva de *sputtering yield* versus a energia

cinética das partículas incidentes (íons) [31]. Cada material possui a sua respectiva curva de *sputtering yield*.



**Figura 3** – Efeitos que ocorrem na superfície de um sólido quando bombardeado por partículas energéticas. Além do *sputtering* propriamente dito, ocorrem também fenômenos como a emissão de elétrons secundários e fótons de energia [31]. Figura com adaptações.



**Figura 4** – Curva de *sputtering yield* versus energia da partícula incidente para diversos materiais. Estas curvas são válidas apenas para o argônio como partícula incidente [31].

A técnica de *magnetron sputtering* diferencia-se do *sputtering* tradicional única e simplesmente pela instalação de um ímã posicionado atrás dos alvos. O objetivo deste ímã é gerar um campo magnético nas proximidades do alvo, de maneira que este altere a trajetória dos elétrons secundários emitidos da superfície dos alvos, aumentando a probabilidade destes elétrons colidirem com os átomos de argônio, promovendo a ionização dos mesmos, facilitando o processo de *sputtering* e, conseqüentemente, aumentando a taxa de deposição [31, 33].

Já na técnica de *magnetron sputtering* reativo, são injetados no interior da câmara de deposição, além do argônio, gases não inertes como nitrogênio, oxigênio ou metano, sendo, então, depositados filmes a base de nitretos, óxidos e carbetos, respectivamente [31, 33].

Os gases não inertes quando na câmara sofrerão processo de dissociação ao colidirem com os elétrons secundários, o que propiciará a ionização e a aceleração destes em direção ao alvo e, quando da colisão, reagirão com os componentes do alvo, alterando a composição química da sua superfície, fenômeno este que é conhecido como envenenamento do alvo. Um dos efeitos provocados pela formação de compostos químicos sobre a superfície do alvo é a redução do *sputtering yield*, pois a probabilidade de ejeção de uma molécula é bem inferior a da ejeção de um átomo [31, 33-34].

Quando da deposição de um filme fino, são estabelecidos previamente os parâmetros de deposição para se obter um revestimento de acordo com as características desejadas. O fluxo ou pressão parcial de argônio e dos gases reativos, a temperatura de deposição, a pressão de trabalho, a potência elétrica aplicada sobre os alvos e tipo de fonte empregada, se corrente contínua ou radiofrequência, são os principais parâmetros definidos para a técnica de *magnetron sputtering* reativo.

## 2.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS A BASE DE NITRETOS

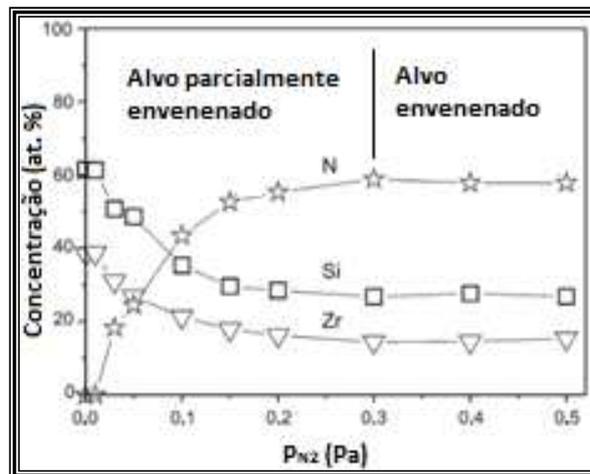
Quando da deposição de um filme por processo como o *magnetron sputtering* reativo, a pressão parcial dos gases no interior da câmara de deposição interfere no modo de deposição vigente. Considerando que o gás reativo empregado é o nitrogênio, a formação de nitretos no interior da câmara principal pode ocorrer de três modos distintos [35-37]:

- Metálico, no qual as partículas arrancadas do alvo são exatamente aquelas que constituem a composição do alvo, sejam elementos químicos ou moléculas. Este modo é característico de deposições com pressão parcial de  $N_2$  relativamente baixa.
- Transição, na qual as partículas arrancadas do alvo são aquelas que constituem a composição do alvo, mas também de compostos formados na superfície do alvo através de reações químicas entre o nitrogênio e os elementos do alvo, ou seja,

nitretos. Este modo é característico de pressões parciais de nitrogênio intermediárias e persistirá até que o alvo esteja completamente envenenado.

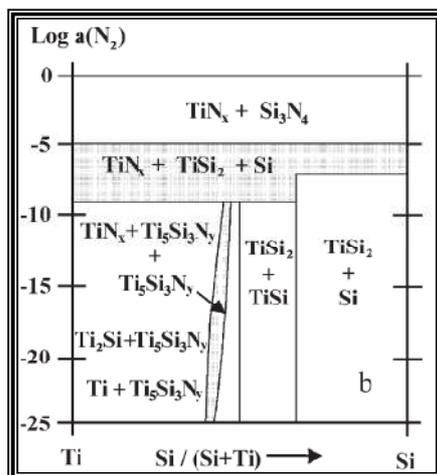
- Nitreto, no qual as partículas arrancadas do alvo são constituídas de compostos resultantes do processo de envenenamento do alvo. Neste modo, devido a elevada pressão parcial de nitrogênio, há formação de uma camada de nitretos que recobre a superfície do alvo completamente [35-36].

Percebe-se que a composição química dos filmes depositados por *magnetron sputtering* reativo é uma função da pressão parcial de nitrogênio ( $P_{N_2}$ ), ou seja, será função do modo ativo durante o processo de deposição. Entretanto, quando toda a superfície do alvo está envenenada, praticamente não são observadas variações na composição química do filme em função da pressão parcial de  $N_2$  [35-36], comportamento este que está ilustrado na Figura 5.

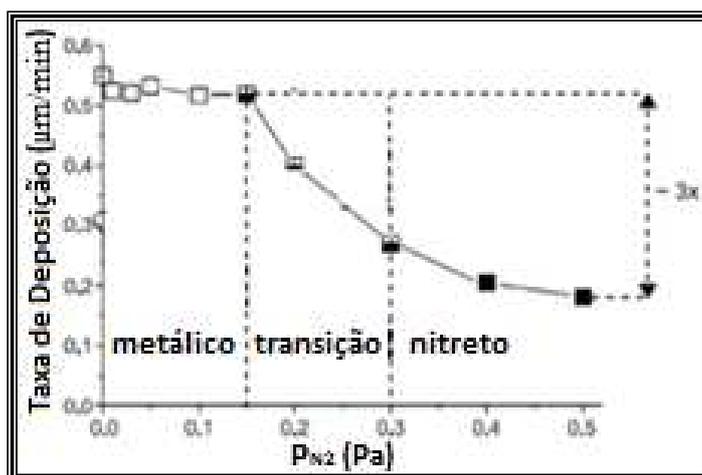


**Figura 5** – Composição química em função da pressão parcial de  $N_2$  ( $P_{N_2}$ ) de um filme de ZrN com adição de silício. Ao envenenar completamente o alvo, não são observadas oscilações na composição em função da pressão parcial de  $N_2$  [38]. Com adaptações.

Para produzir nitretos de metais de transição estequiométricos, deve-se trabalhar no modo de deposição de nitretos, ou seja, deve-se assegurar que a pressão parcial de  $N_2$  é suficiente para envenenar totalmente o alvo, fato este ilustrado pelo diagrama de fases da Figura 6 [14-16]. Mas, não se deve aplicar uma demasiada pressão parcial de  $N_2$ , pois, neste caso, há redução da pressão parcial de argônio e, conseqüentemente, redução da taxa de deposição, pois a eficiência do nitrogênio em arrancar átomos da superfície, ou seja, em atuar como elemento capaz de promover o *sputtering*, é bem inferior a do argônio [35, 38-39]. A Figura 7 apresenta a evolução da taxa de deposição com a pressão parcial de nitrogênio.



**Figura 6** – Diagrama de fases para o sistema Ti-Si-N para temperatura entre 900°C e 1100°C. A atividade do nitrogênio  $[a(N_2)]$  é igual a sua pressão parcial em atm devido o coeficiente de fugacidade ser muito próximo de 1 [14].

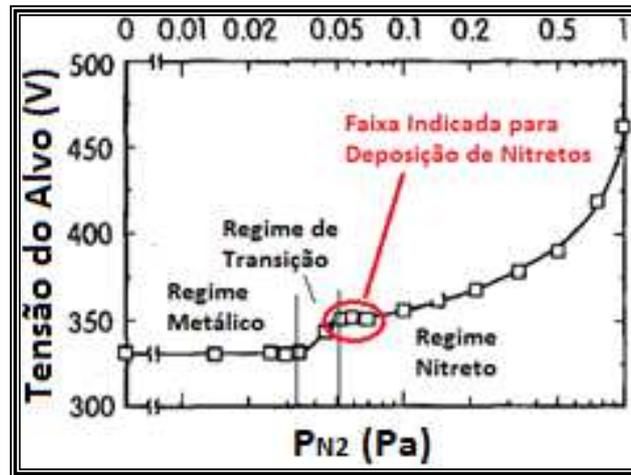


**Figura 7** – Evolução da taxa de deposição de filmes finos em função da pressão parcial de nitrogênio ( $P_{N_2}$ ) [39]. Figura com adaptações.

Há como se determinar a pressão parcial de  $N_2$  ideal para a deposição de filmes no modo nitreto através das flutuações de tensão e corrente do alvo, as quais são observadas durante o gradativo processo de envenenamento. Ao traçar curvas de tensão versus pressão parcial de  $N_2$ , percebe-se nitidamente a presença de três regimes distintos, os quais estão associados aos modos de deposição de nitretos. A Figura 8 explicita o gráfico mencionado, assim como destaca região na qual o alvo está totalmente envenenado [37].

A Figura 8 ilustra que enquanto o regime metálico é predominante, não são observadas oscilações na tensão do alvo. Contudo, quando a formação de nitretos sobre

o mesmo inicia-se, a tensão aumenta com a pressão parcial de  $N_2$  e esta região caracteriza-se como de transição. Ao envenenar completamente o alvo, não existem mais alterações na superfície do alvo e, portanto, a tensão se mantém em patamar constante. As alterações de tensão com pressões parciais de  $N_2$  maiores que aquela a qual provoca o envenenamento do alvo estão relacionadas à própria alteração da composição da atmosfera no interior da câmara de deposição, a qual passa a ficar rica em nitrogênio [37].



**Figura 8** – Evolução da tensão do alvo em função da pressão parcial de nitrogênio ( $P_{N_2}$ ). A curva apresenta trechos distintos aos quais são associados aos modos de deposição metálico, transição e nitreto [37]. Figura com adaptações.

### 2.3 CRESCIMENTO E ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL DE FILMES FINOS DEPOSITADOS POR RMS

Filmes finos são depositados comumente em temperaturas baixas, ou seja, menores que 30% da temperatura de fusão do material e, portanto, o processo de difusão durante o crescimento do filme é consideravelmente limitado cineticamente. A microestrutura resultante é, portanto, do tipo metaestável, ou melhor, está fora das condições de equilíbrio termodinâmico [40-42].

Nos processos de deposição por RMS, os átomos ou moléculas ao serem ejetados do alvo saem com energia entre 2 e 10 eV. Estes, ao colidirem com o substrato, transformam a sua energia cinética em energia térmica. No entanto, esta energia é insuficiente para favorecer um processo de difusão efetivo [41].

Comumente, o crescimento do filme nestas condições favorece a proliferação de defeitos na estrutura cristalina como porosidades e micro-trincas, que distorcem o reticulado e induzem o surgimento de tensões residuais no filme e o crescimento dos grãos em uma orientação cristalográfica preferencial. O próprio processo de bombardeamento do filme é um fator que também corrobora com o surgimento de tensões residuais na estrutura.

Aspectos termodinâmicos, como energia de superfície e energia de deformação, são preponderantes quanto a definição da orientação cristalográfica preferencial que o filme apresentará. Durante a fase de crescimento, ocorrem processos como a coalescência dos grãos e acomodações no reticulado dos defeitos característicos do processo de deposição por *sputtering*. A força motriz para o primeiro é a redução da energia de superfície através da diminuição da área de contornos, enquanto que o segundo é a redução da energia de deformação. Quando da deposição do filme, o plano atômico cristalográfico que apresentará orientação preferencial será exatamente o que propiciar a maior redução do somatório global de energia em função das condições cinéticas existentes [42].

Os planos cristalográficos mais significativos dos nitretos de metais de transição, os quais possuem estrutura cristalina semelhante a do NaCl, são a (111) e a (200). O plano (111) é o mais favorável para aprisionar átomos intersticiais em sítios tetraédricos, já que possui um parâmetro de rede de maior magnitude em relação aos demais planos (existem dois interstícios para cada átomo). Portanto, a estrutura cristalina permite a acomodação de um maior número de defeitos da rede, e, nestas condições, a estrutura se arranjará de maneira a diminuir a tensão residual do filme. Ou seja, este plano contribui na redução da energia de deformação associada a tensão residual do filme [40].

No plano (200) os interstícios da rede cristalina estão localizados em posições octaédricas, onde existe um interstício para cada átomo. Nesta configuração a energia de superfície é reduzida, visto que existe apenas uma ligação do tipo Me-N fora do plano, ligações estas que são extremamente fortes neste tipo de estrutura. Ou seja, o plano (200) é aquele que promove redução significativa na energia de superfície do sistema [42-43].

Para filmes depositados por *sputtering*, o plano cristalográfico favorecido será exatamente aquele no qual o parâmetro de rede permitir uma maior acomodação de

defeitos [41], que, no caso em questão, é 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 [42].

Ao contrário, filmes com orientação (200) comumente se formam sob condições que favorecem a redução dos defeitos característicos do RMS, o que resulta em uma estrutura mais densa e homogênea. Este fato aprimora propriedades do filme como a barreira a difusão, contribuindo para que este possua melhores características quanto a resistência a oxidação, por exemplo [42-43, 44].

Uma forma de avaliar o grau de orientação preferencial dos grãos cristalinos é através do método de Harris, que define o índice de orientação preferencial conforme demonstrado pela Equação 1 [45-46]:

$$T_{hkl} = \frac{I_m(hkl)/I_o(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_m(hkl)/I_o(hkl)} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:  $I_m(hkl)$  corresponde a intensidade do pico de difração medido experimentalmente para o plano (hkl),  $I_o(hkl)$  corresponde a intensidade do pico de difração obtido através da ficha cristalográfica padrão de referência para o mesmo plano (hkl) e n é o número de picos de difração detectados no material.

Se o índice de orientação for igual a unidade, a orientação dos cristais é dita como aleatória. Mas, quando o índice de orientação é maior que um, existe uma orientação preferencial dos grãos. Quanto maior o índice, maior a orientação preferencial do material em estudo [45-46].

## 2.4 FILMES FINOS DO SISTEMA Me-Si-N

Atualmente, os pesquisadores da área de nitretos de metais de transição (MeN) estudam filmes ternários, onde o silício é comumente o terceiro elemento. O objetivo é aprimorar as propriedades do material, como dureza e estabilidade térmica, com fins de aumentar o campo de aplicação destes materiais [35, 28, 47-48].

Basicamente, a adição do Si promove uma transformação drástica na microestrutura deste filmes, evoluindo de uma estrutura predominantemente colunar para outra formada por nanocristais (nc-MeN) envoltos por uma matriz amorfa de nitreto de silício ( $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) [47-51].

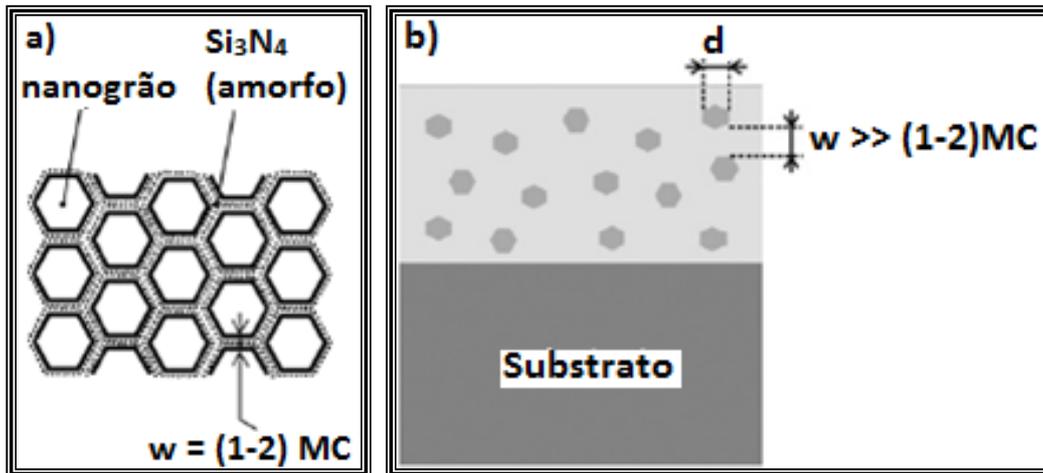
Mas, o aprimoramento de tais propriedades depende da concentração de silício e, conseqüentemente, das alterações provocadas por este elemento na microestrutura e morfologia do filme fino. Desta maneira, conhecer os mecanismos de formação deste tipo de filme é uma questão de demasiada importância para se atingir os objetivos pretendidos [47].

Existem discussões em aberto sobre o mecanismo de formação de filmes finos do tipo nc-MeN/ $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Entretanto, é praticamente consenso na literatura que este se dá por um processo de segregação da fase amorfa para os contornos de grão [28, 52-53]. A formação destes filmes finos envolve as seguintes etapas:

- Inicialmente, ao adicionar silício em pequenas concentrações, este irá causar perturbações na rede cristalina do nitreto de metal de transição, seja através da formação de uma solução sólida do tipo substitucional [21, 41, 45, 54-57] ou intersticial [47-48, 58].
- Ao atingir o limite de solubilidade do Si na rede cristalina [41, 47], inicia-se o processo de segregação da fase amorfa ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) para a região dos contornos, o qual propicia a formação de uma camada que pouco a pouco recobre os grãos de MeN em desenvolvimento, impedindo que os grãos prossigam com o processo de crescimento e coalescência [27, 52-53, 59]. A formação de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nos contornos acaba promovendo a interrupção do crescimento colunar característico deste tipo de filme, propiciando um incremento na taxa de nucleação dos grãos de MeN com conseqüente redução do seu tamanho. Este processo de formação da estrutura dos referidos filmes permite obter grãos tão pequenos quanto 10 nm ou menores [41, 53, 59]. Nesta fase é comum observar-se também uma alteração da orientação preferencial dos filmes de MeN de (111) para (200), visto que o pequeno tamanho de grão altera as condições termodinâmicas de equilíbrio do sistema [49-51, 59].
- A espessura da camada amorfa que envolve os grãos cristalinos é função da fração volumétrica  $\text{Si}_3\text{N}_4$  presente na região dos contornos e, quanto maior for

este volume, ou seja, quanto maior for o teor de silício, maior será a espessura desta camada e menor será o tamanho dos grãos da fase cristalina. Mas, no limite, para altas concentrações de silício, a fração volumétrica da fase amorfa é tão alta, que já não se observa a formação de fases cristalinas, ou seja, o filme torna-se completamente amorfo [41, 53, 59].

A Figura 9 apresenta a microestrutura resultante obtida com a adição de Si aos filmes de MeN.



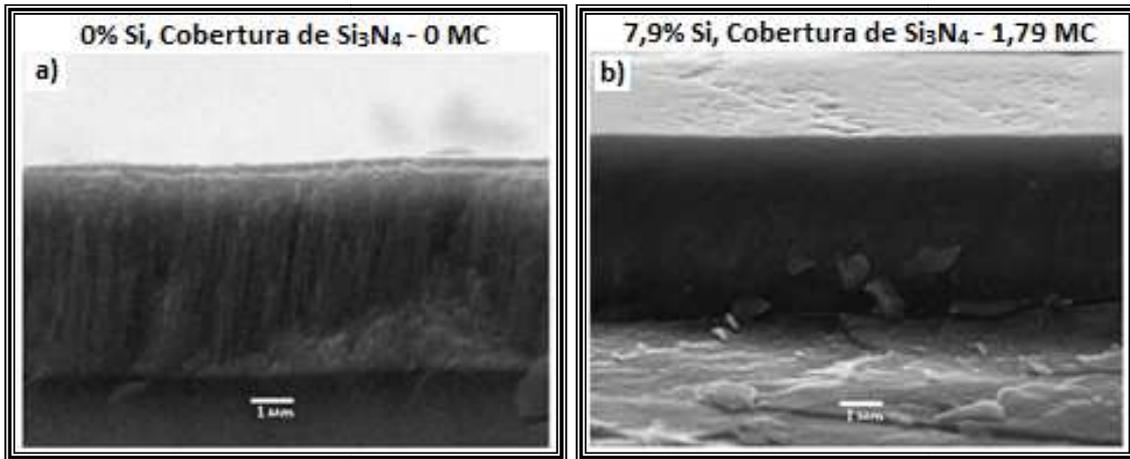
**Figura 9** – Ilustração esquemática da nanoestrutura dos filmes do sistema Me-Si-N. a) Observam-se grãos envolvidos por uma ou duas camadas (1-2 MC) de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; b) Estrutura composta de grãos de MeN dispersos em uma matriz amorfa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [25]. Figura com adaptações.

A interrupção do crescimento dos grãos colunares dá lugar a uma morfologia densa, refinada e isotrópica. O desenvolvimento desta estrutura é importante, pois a morfologia colunar é prejudicial às propriedades mecânicas devido às fracas ligações existentes entre as colunas, como também a resistência à oxidação e à corrosão por permitir o contato direto entre o meio e o substrato através dos contornos [14-15, 49-51]. A Figura 10 apresenta a evolução da morfologia do filme de MeN com a adição de Si.

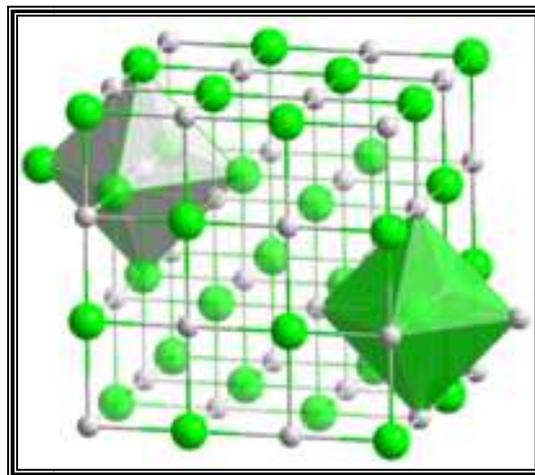
## 2.5 FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA DO TIPO Me-Si-N

A estrutura cristalina dos filmes finos de MeN é comumente do tipo B1 NaCl (cloreto de sódio), ou seja, estrutura semelhante a uma do tipo CFC, onde os átomos de nitrogênio preenchem os sítios octaédricos da rede. As ligações químicas formadas com os átomos de metais de transição possuem características tanto covalentes como

metálicas [40], fato que justifica o alto ponto de fusão, alta dureza e estabilidade térmica e química que estes materiais possuem [59-60]. A Figura 11 ilustra exemplo da estrutura cristalina de um nitreto de metal de transição.



**Figura 10** – Desenvolvimento da morfologia de filmes de Ti-Si-N em função do teor de Si. a) Filme sem adição de Si com estrutura tipicamente colunar; b) Filme com 7,9% de Si com estrutura refinada, densa e isotrópica, resultado da separação dos grãos de TiN por 1,79 camada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [15]. Figura com adaptações.



**Figura 11** – Estrutura cristalina do tipo NaCl característica de nitretos de metal de transição. As esferas na cor verde indicam os átomos do metal de transição e as esferas em cinza os átomos de nitrogênio [40].

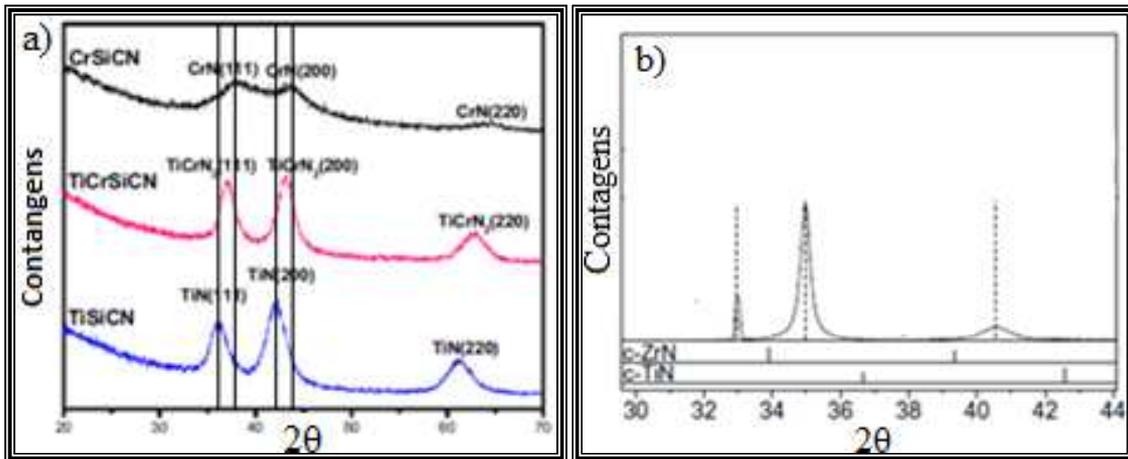
A adição de silício a filmes de MeN em pequenas concentrações não propiciará a formação de novas fases na microestrutura do filme, pois este elemento se acomodará no reticulado cristalino do MeN formando uma solução sólida.

No caso de formação de solução sólida do tipo intersticial, os átomos de Si ocupam as mesmas posições dos átomos de nitrogênio no reticulado cristalino e por

possuir raio atômico maior que o do nitrogênio, a consequência é uma distorção do reticulado a qual é percebida pela expansão do parâmetro de rede da estrutura cristalina. Ou seja, os resultados de DRX indicarão um deslocamento dos picos de difração do MeN para a esquerda em referência ao padrão da ficha cristalográfica [58].

Já no caso de formação de solução sólida do tipo substitucional, os átomos de Si substituem os átomos metálicos no reticulado e por possuir raio atômico menor que o do Me, a consequência é também uma distorção do reticulado cristalino, mas que neste caso é percebida pela contração do parâmetro de rede da estrutura. Ou seja, os resultados de DRX indicarão um deslocamento dos picos de difração do MeN para a direita em referência ao padrão da ficha cristalográfica [21, 27, 45, 52, 54-57, 61-62].

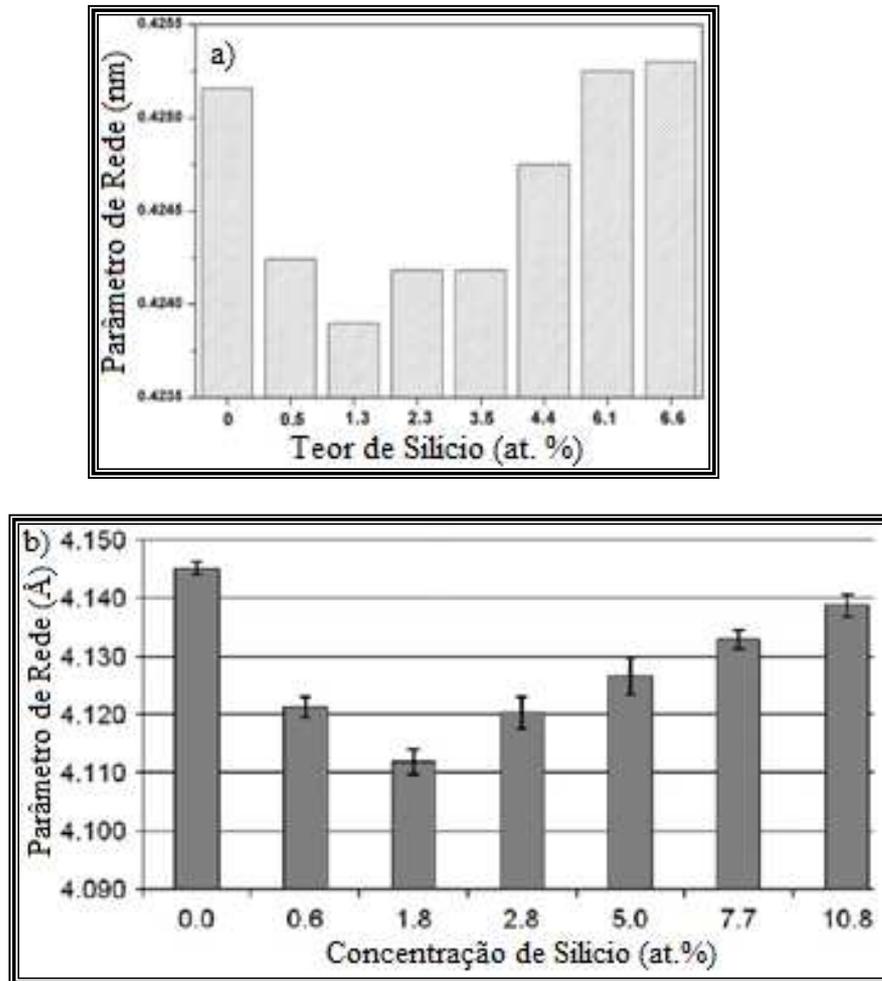
Este fenômeno de deslocamento de picos de difração em função de formação de solução sólida é bem perceptível, por exemplo, em sistemas do tipo Cr-Ti-N. A Figura 12 demonstra que os picos do Cr-Ti-N estão localizados exatamente entre os ângulos de difração do CrN e do TiN [63]. Comportamento semelhante é observado em filmes finos do sistema Ti-Zr-N [61, 64].



**Figura 12** – Deslocamento de picos de difração em função da formação de solução sólida. a) picos da solução sólida de Cr-Ti-N estão exatamente entre os picos do CrN e do TiN; b) retrata o mesmo para o sistema Ti-Zr-N [61, 63]. Figura com adaptações.

Outra forma de observar a formação da solução sólida em filmes de Me-Si-N é através da evolução do parâmetro de rede da estrutura cristalina em função do teor de silício. Neste caso, este parâmetro é calculado através da Lei de Bragg, considerando para tal o ângulo médio de cada pico de difração [54, 59, 62]. A Figura 13 demonstra que inicialmente ocorre uma redução do parâmetro de rede, ratificando a formação de uma solução sólida do tipo substitucional, mas, posteriormente, com a redução do

tamanho de grão e a segregação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para a região dos contornos, o parâmetro de rede volta a crescer em níveis semelhantes a do filme sem adição de silício [59].



**Figura 13** – Evolução do parâmetro de rede de filmes de Me-Si-N em função do teor de silício. Tanto em a) quanto em b), ocorreu formação de solução sólida do tipo substitucional, pois há contração do parâmetro de rede da microestrutura do filme fino [59, 62].

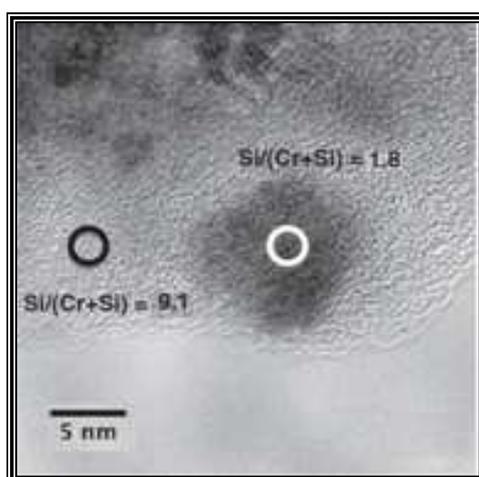
A contração do reticulado cristalino aumentará até que a saturação ou o limite de solubilidade do Si na matriz do MeN seja alcançado, ponto a partir do qual a tendência é que o parâmetro de rede permaneça constante ou passe a crescer gradativamente [21].

O aumento do parâmetro de rede após atingir o limite de solubilidade pode ser explicado pela redução do tamanho de grão provocada pela segregação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para a região dos contornos, pois esta combinação provoca um incremento na tensão compressiva residual do reticulado cristalino devido a forte interface existente entre as fases cristalina e amorfa [15, 21].

O deslocamento dos picos de difração pode estar associado também a fatores como tensão residual compressiva, estequiometria, presença de defeitos, etc. e, desta

maneira, um estudo pormenorizado deve ser realizado com fins de avaliar a contribuição de cada parâmetro [64].

Análises de composição química dos grãos cristalinos utilizando um espectrofotômetro de dispersão de energia (EDS) acoplado a um microscópio eletrônico de transmissão permitem inferir a formação de solução sólida em filmes de Me-Si-N. Por exemplo, análises em filmes de Cr-Si-N identificaram a presença de teores de Si na fase cristalina do material, corroborando com a formação de uma solução sólida do tipo Cr-Si-N [62, 65]. Na micrografia da Figura 14 é possível perceber regiões de alta e baixa concentração de Si (círculo preto e branco, respectivamente) [62].



**Figura 14** – Concentração de silício nas fases cristalina e amorfa de filmes de Cr-Si-N. A presença de Si na fase cristalina corrobora com a formação de uma solução sólida. O círculo preto indica a região de alto teor de silício, enquanto o círculo branco a de baixo teor de silício [62].

Análise semelhante identificou a presença de átomos de Me na composição química da fase amorfa do material, demonstrando que não se trata de uma fase composta única e exclusivamente por  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mas também do próprio nitreto de metal de transição que pode apresentar-se, neste caso, na fase amorfa [58, 62, 65].

## 2.6 PROCESSO DE SEGREGAÇÃO DO $\text{Si}_3\text{N}_4$

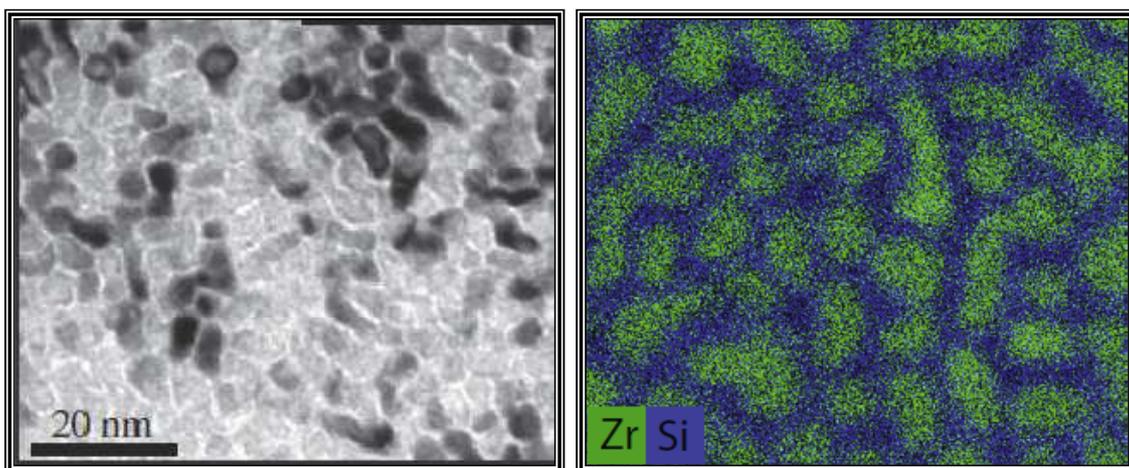
A formação da nanoestrutura em filmes do tipo nc-MeN/a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  depende do processo de segregação do silício para a região dos contornos, estrutura esta que é o diferencial deste tipo de material. A microestrutura e propriedades destes filmes finos são controladas através da fração volumétrica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [27].

O processo de segregação é comumente verificado através da redução de intensidade e alargamento dos picos de difração de raios X, fato que indica aumento da fração volumétrica da fase amorfa e redução do tamanho de grão [27]. Estas características são mais perceptíveis quanto maior for a espessura da camada amorfa que separa os nanogrãos, ou seja, quanto maior for a concentração de silício no filme [47].

Destaca-se que a adição de silício em níveis elevados propiciará a não detecção de qualquer fase nos difratogramas de raios X, fato este que pode estar associado pela deposição de uma fase amorfa de MeN [39, 58].

Outra informação perceptível da ocorrência do processo de segregação é a alteração da relação entre a intensidade dos picos de difração dos planos (111)/(200). Filmes finos possuem forte orientação preferencial (111), mas o processo de segregação reverte esta tendência por favorecer a redução do tamanho de grão, o que acaba por propiciar a orientação (200) [58-59, 66].

A formação da camada amorfa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na região dos contornos pode também ser ratificada através de observações por meio de microscopia eletrônica de transmissão. Por exemplo, Ghafoor *et al.* [28] verificaram que a estrutura deste material é composta por nanogrãos com tamanho entre 2 a 5 nm, os quais estão uniformemente distribuídos em uma fase amorfa de aproximadamente 1 nm de espessura. Estes resultados estão ilustrados na Figura 15.



**Figura 15** – Micrografias da nanoestrutura de filmes finos do tipo MeN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A esquerda, a camada amorfa corresponde a região mais clara ao fundo que separa os grãos do material. A direita, a camada amorfa aparece na cor roxa, enquanto os grãos de MeN na cor verde. Este contraste foi obtido por mapeamento de EDS [28].

Ghaffor *et al.* [28] também determinaram através de mapeamento por meio de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) as regiões ricas em silício e zircônio na micrografia apresenta na Figura 15. As áreas em azul, que são os nanogrãos, estão caracterizadas como ricas em zircônio, enquanto as áreas em verde, que se tratam da camada amorfa, foram caracterizadas como ricas em silício.

Por último, os difratogramas de DRX não detectam picos associados a fase  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ratificando que este composto quando depositado por *sputtering* se apresenta como amorfo. Portanto, a presença deste composto é confirmada na microestrutura através de ensaios como o XPS, o qual identifica a energia de ligação (BE – *Binding Energy*) característica do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a qual é de 101,9 eV no espectro Si2p [27, 47].

## 2.7 METODOLOGIA DE CÁLCULO DA SUPERFÍCIE DE COBERTURA DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ SOBRE OS GRÃOS DE MeN

Sandu *et al.* [19, 21] estabeleceram metodologia de cálculo para estimar a espessura da camada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que separa os nanogrãos cristalinos. Para tal, estes autores consideram que os átomos de Si ocupam os sítios dos átomos de Me na superfície do cristalito e definem que a superfície de cobertura é expressa pela razão entre o número de átomos de silício segregados para a região dos contornos e o número de átomos metálicos que ocupam a superfície dos grãos de MeN. A Equação 2 apresenta esta metodologia.

$$\text{Superfície de Cobertura de Si} = \frac{C_{\text{Si}}^{-\alpha}}{C_{\text{Me}}^{+\alpha}} \times \frac{1}{3d/D} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:  $C_{\text{Si}}$  corresponde a concentração de Si em at.%;  $C_{\text{Me}}$  a concentração de Me em at.%;  $\alpha$  ao limite de solubilidade de Si na rede cristalina do MeN em at.%; e D ao tamanho de grão da fase MeN.

O raciocínio para obter tal expressão considera que o volume de cada grão é expresso por  $V_{\text{grão}} = D^3$  e que o volume de cada célula unitária é determinado por  $V_{\text{célula}} = d^3$ , onde “d” é o parâmetro de rede. Da mesma forma, pode-se calcular a área da superfície do grão através de  $S_{\text{grão}} = 6D^2$  e a área da superfície de uma face de uma célula unitária por  $S_{\text{face-célula}} = d^2$  [19].

Assim, o número de células unitárias presentes no interior de um grão é dado por  $N_{\text{célula/grãos}} = D^3/d^3$  e o número de faces presentes na superfície do grão é  $N_{\text{face/grãos}} = 6D^2/d^2$ .

Para uma estrutura cristalina do tipo B1 NaCl, característica de materiais como os nitretos de metais de transição, o número de átomos metálicos contidos em uma célula unitária é igual a 4, assim como o número de átomos metálicos por face da célula é igual a 2 [19].

Desta maneira, o número de átomos de Me em um grão pode ser calculado pela expressão  $N_{V\_grãos} = 4N_{\text{célula/grãos}} = 4D^3/d^3$ , enquanto que o número de átomos de Me na superfície do grão por  $N_{S\_grãos} = 2N_{\text{face/grãos}} = 12D^2/d^2$  [19].

Prosseguindo com o raciocínio, a razão entre o número de átomos presentes na superfície do grão e o número de átomos no interior de grão pode então ser expressa pela Equação 3 [19]:

$$\frac{N_{S\_grãos}}{N_{V\_grãos}} = \frac{12D^2/d^2}{4D^3/d^3} = \frac{3d}{D} \quad \text{Equação 3}$$

Utilizando a consideração de que os átomos de Si segregados ocupam os sítios dos átomos metálicos na superfície do cristalito ( $N_{Si\_superfície\ do\ grão}$ ), a superfície de cobertura do Si é expressa pela Equação 4 [19]:

$$\text{Superfície de Cobertura de Si} = \frac{N_{Si\_superfície\ do\ grão}}{N_{S\_grãos}} \quad \text{Equação 4}$$

Se o numerador e denominador forem divididos pelo número total de átomos que constituem o grão ( $N_{V\_grãos}$ ), a expressão resultante é a apresentada na Equação 2 [19].

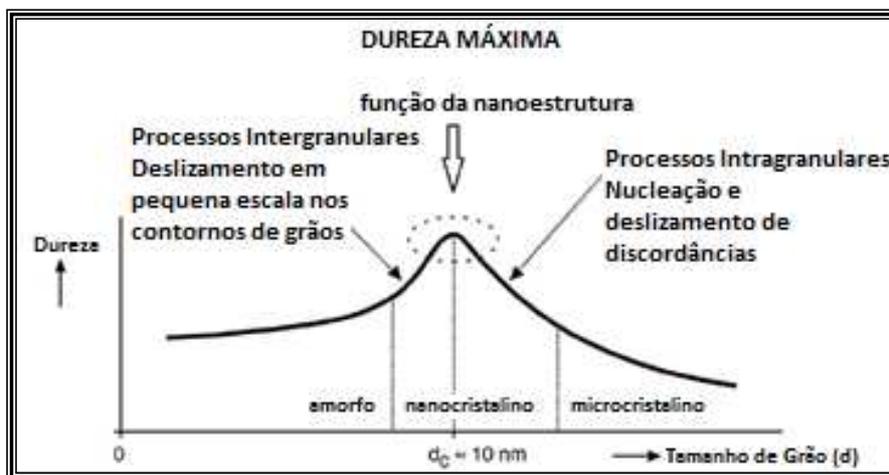
## 2.8 MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO EM FILMES FINOS DE Me-Si-N

As propriedades mecânicas de filmes do tipo Me-Si-N não são função única e exclusiva da tensão compressiva [27, 35, 48], característica esta que está diretamente

associada a dureza de filmes do tipo MeN. A dureza de filmes do tipo nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é na realidade uma combinação de fatores ligados a tensão compressiva gerada durante o processo de crescimento do filme, da orientação preferencial dos planos cristalográficos, da fração volumétrica da fase amorfa, da formação de uma solução sólida e ainda do tamanho de grão [28, 35, 48].

Mas, quando da formação da nanoestrutura, há um novo mecanismo de deformação atuante nos filmes, o qual é denominado de deslizamento de contornos de grãos [28, 54, 59]. Quando existe uma ou duas camadas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> amorfo separando os nanogrãos, as fortes ligações covalentes que existem na região dos contornos atuam na inibição do deslizamento de grãos, contribuindo para aumentar significativamente a dureza dos filmes, sendo este o principal mecanismo de deformação associado aos filmes finos de nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [28, 59].

Aparentemente, a dureza máxima de filmes de Me-Si-N ocorre exatamente na transição do mecanismo de deformação por deslizamento de discordâncias para o mecanismo de deslizamento de contornos de grão, ponto este que está atrelado ao tamanho de grão da microestrutura e, portanto, função do teor de Si do filme fino [54]. Observa-se na Figura 16 que existe um valor crítico do tamanho de grão ( $d \approx 10$  nm) no qual o máximo valor de dureza é alcançado [25].



**Figura 16** - Ilustração esquemática da dureza de filmes do sistema Me-Si-N em função do tamanho de grão. Existe ponto no qual a dureza é máxima, resultado da formação da nanoestrutura [25]. Figura com adaptações.

Baseado nos fatores que impactam na dureza destes filmes finos, pode-se estabelecer um modelo da magnitude desta propriedade em função do teor de silício [27, 54]:

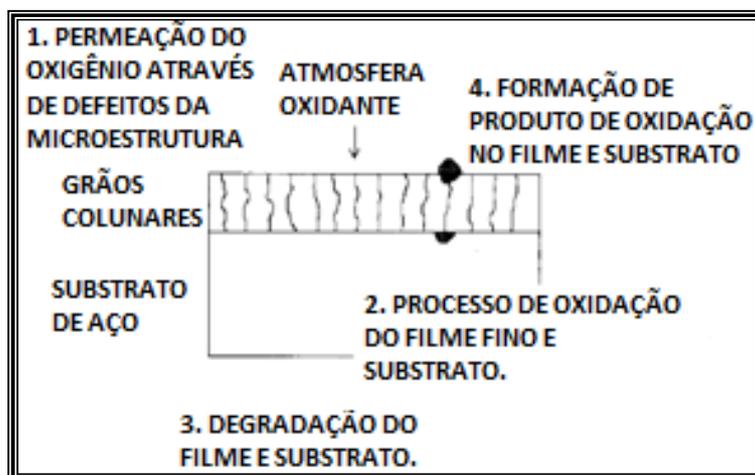
- Para baixas concentrações de silício, ocorrerá a formação de uma solução sólida, cujo efeito será o de incrementar ligeiramente a dureza do filme fino.
- Aumentar o teor de silício acima do limite de solubilidade propiciará a segregação deste elemento para os contornos e a formação do composto amorfo  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , além da redução do tamanho dos grãos de MeN. Quando a espessura deste composto nos contornos de grãos for muito pequena (1 a 2 camadas atômicas), a camada amorfa funcionará como bloqueio ao deslizamento de grãos e a dureza atingirá o seu ponto de máximo. Ou seja, a dureza aumenta em função da forte interface existente entre a fase amorfa e a fase cristalina [17, 58-59]. Vale destacar que nesta concentração de silício, o número de átomos no interior dos grãos é muito próximo do número de átomos presentes na região dos contornos [58-59].
- Para teores de silício mais elevados, a fração volumétrica da fase amorfa aumenta e a forte interface entre as fases é perdida, cuja consequência é a redução da dureza a qual se aproximará do valor daquela do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a medida que o teor de Si aumenta. A forte interface é comprometida em função da grande distância existente entre os nanogrãos, ou seja, da espessura da camada amorfa [57-58].

A alteração da orientação preferencial em função da adição de Si é outro fator que impacta na dureza destes materiais, pois filmes com predominância de orientação (200) possuem dureza superior aos filmes com orientação (111). Basicamente, o plano (200) apresenta uma maior densidade de defeitos, cuja consequência é aumentar a distorção do reticulado cristalino, propiciando um incremento na dureza do filme fino [46, 67].

## **2.9 ESTABILIDADE TÉRMICA E RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO EM FILMES FINOS DE Me-Si-N**

Revestimentos depositados por *sputtering* crescem usualmente em uma estrutura colunar, apresentando contornos de grão retos e porosidade, os quais criam caminhos preferenciais de difusão para o oxigênio atacar o substrato [49-50, 68-69]. Portanto, o desempenho frente a oxidação destes revestimentos estão associados diretamente às características da microestrutura do filme fino [70]. A Figura 17 ilustra o esquema que

demonstra como o oxigênio ataca um substrato protegido por um filme fino com estrutura do tipo colunar [12].

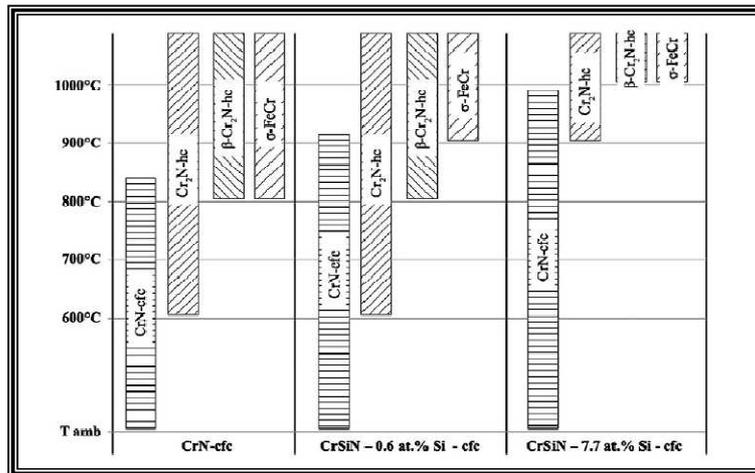


**Figura 17** – Esquema do processo de oxidação de um substrato revestido por um filme fino. A permeação do oxigênio se dá através dos defeitos existentes na microestrutura do material [12]. Figura com adaptações.

O primeiro passo do processo de oxidação é a decomposição do nitrogênio do filme fino. Ao decompor-se, ocorre a liberação de nitrogênio gasoso para a atmosfera e o metal de transição forma um composto do tipo  $Me_2N$ . A permanência do filme em temperaturas elevadas ( $> 500^{\circ}C$ ) promove a completa decomposição do nitreto, liberando o átomo de Me para participar das reações de oxidação, formando compostos do tipo  $MeO_2$ , ou reagir com outros componentes presentes, como, por exemplo, os átomos do substrato [25, 29, 62, 71-72].

Percebe-se através de ensaios em atmosfera inerte que a temperatura de início da decomposição do nitreto metálico está associada a concentração de silício no filme fino, demonstrando a eficiência da adição de silício no tocante a elevar a estabilidade térmica e a resistência a oxidação do material [62]. A Figura 18 ilustra que a adição de silício em filmes de CrN incrementou a temperatura de decomposição do nitrogênio em aproximadamente  $300^{\circ}C$  [62].

Realmente, uma estrutura homogênea e refinada, como a dos filmes de Me-Si-N, favorece o aumento da estabilidade térmica e resistência a oxidação [49, 50], mas, outras características também justificam tais melhorias provocadas pela adição de silício:



**Figura 18** – Evolução da temperatura de decomposição do nitrogênio em função do teor de silício para filmes do sistema Cr-Si-N. Percebe-se incremento de 300°C para a amostra de maior teor de silício [62].

- O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é reconhecido como material que possui boa resistência a oxidação, estabilidade térmica, dureza e baixa massa específica [25, 72-73].
- Termodinamicamente, ambos os compostos constituintes do filme possuem boa estabilidade química. A grande diferença de eletronegatividade entre os elementos químicos da fase MeN [47] e a elevada entalpia de formação da fase amorfa  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\Delta H_f = -745,1 \text{ kJ/mol}$ ) [28, 35, 58] são os fatores que contribuem para tal característica.
- A presença de ligações fortes do tipo Si-N no interior dos grãos cristalinos, existentes em função da formação da solução sólida, dificulta o processo de decomposição do nitrogênio, propiciando também um incremento na estabilidade térmica do material [62].
- A segregação do silício para a região dos contornos propicia o aumento da taxa de nucleação dos grãos, o que promove a interrupção do crescimento colunar característico de filmes [25, 27, 39, 65, 71, 74].
- A estrutura composta de nanogrãos de MeN revestidos por uma camada amorfa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui função preponderante no incremento da resistência a oxidação, pois a camada amorfa atua como barreira para a difusão do oxigênio do meio externo para o interior do filme [59, 75-76]. Esta também é responsável por inibir o processo de decomposição do nitrogênio, assim como limitar qualquer processo de recristalização dos grãos [27, 53, 62, 75].

- O produto da oxidação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é o  $\text{SiO}_2$ , composto que mantém as características de barreira a difusão ao oxigênio, blindando também os grãos de MeN contra o processo de oxidação, decomposição do nitrogênio e de recristalização de grãos [14-15, 59, 71, 75-77]. Ou seja, a formação de camada de óxidos de silício na superfície do filme contribui para a manutenção da resistência a oxidação do material.
- A forte interface existente entre as fases cristalina e amorfa também é um fator que contribui no incremento da resistência a oxidação destes filmes finos [14-15, 27].

Ensaio de DRX permitem avaliar a estabilidade térmica de filmes submetidos a tratamentos térmicos. Por exemplo, a comparação dos difratogramas de raios X antes e depois da oxidação propicia verificar não só a formação de óxidos no material, mas também aspectos relacionados a recristalização [59, 78].

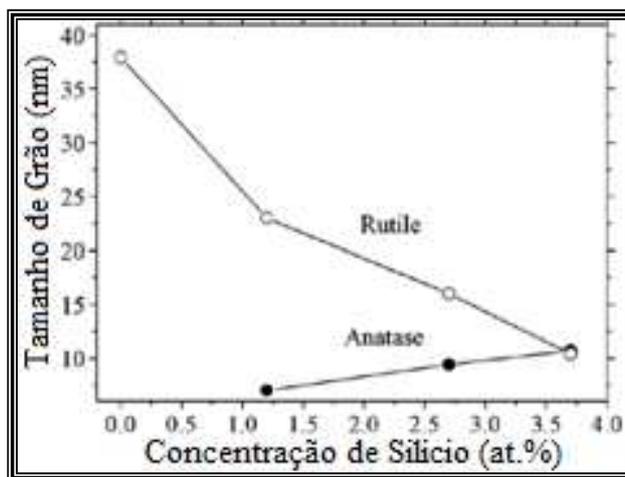
Os resultados dos difratogramas de raios X de filmes de MeN oxidados em temperaturas acima de  $500^\circ\text{C}$  não registram qualquer pico associado a fase do nitreto metálico, apenas picos associados a óxidos. Ao contrário, filmes de Me-Si-N demonstram que a fase MeN foi preservada, apesar de detectar também em menor quantidade picos relacionados a óxidos, demonstrando que a alteração da microestrutura do filme foi capaz de reduzir a taxa de oxidação do material [79].

Quanto aos aspectos relacionados a recristalização, caso o material sofra um processo de coalescência dos grãos, este será detectado por meio do estreitamento dos picos de difração de raios X, enquanto que para estruturas que possuam estabilidade térmica os difratogramas de raios X antes e depois do tratamento térmico serão bem semelhantes [79].

Este tipo de detecção pode ser observado também em amostras totalmente oxidadas, pois caso os óxidos formados possuam tamanho de grão semelhante àquele do material antes da oxidação, isto indicaria que não houve um processo de recristalização ou coalescência dos grãos, apenas a difusão do oxigênio, responsável pelas reações de oxidação no material [79].

Outra característica que permite inferir que o processo de recristalização não ocorreu durante os ensaios de oxidação reside no fato de que os metais de transição costumam apresentar duas fases de óxidos que são função da temperatura e do tamanho

de grão. Por exemplo, a fase do  $\text{TiO}_2$  denominada de *anatase* é estável apenas em elevadas temperaturas, mas esta fase pode ser estabilizada em baixas temperaturas desde que o tamanho do grão seja muito pequeno ( $\sim 10$  nm). Assim, identificar a presença de  $\text{TiO}_2$  na fase *anatase* em detrimento da fase  $\text{TiO}_2$  *rutile* é um forte indício de que não ocorreram durante os ensaios de oxidação processos associados a coalescência dos grãos. A Figura 19 apresenta a evolução das fases do  $\text{TiO}_2$  em função do tamanho de grão [77, 79].



**Figura 19** – Evolução do tamanho de grão em função da concentração de silício em filmes de Ti-Si-N oxidados. A redução do tamanho de grão provocada pela adição de silício promove a estabilização do óxido *anatase* em detrimento da fase *rutile* [79].

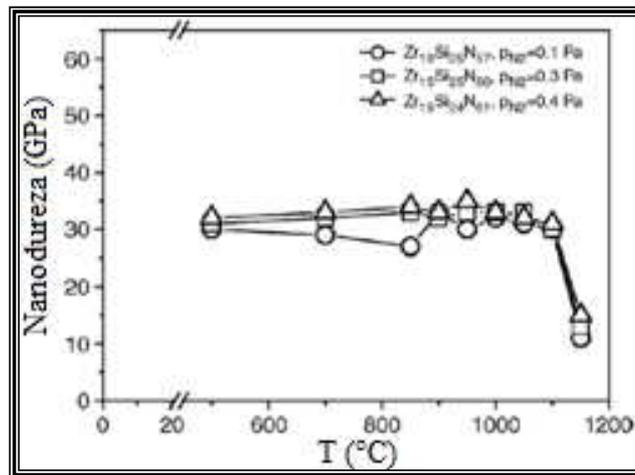
Raciocínio semelhante é válido para filmes de ZrN. A zircônia tetragonal é a fase estável em altas temperaturas ( $T > 1.170^\circ\text{C}$ ), mas a depender do tamanho de grão esta fase pode permanecer estável a temperatura ambiente em detrimento da zircônia monoclinica [29, 80-81], pois a energia de superfície desta estrutura é maior do que para a fase tetragonal [82]. O tamanho de cristalito crítico foi estimado por Pilloud *et al.* [29] em cerca de 12 nm.

A estrutura do óxido de zircônio é predominantemente monoclinica quando o Si não está presente, mas tetragonal quando o mesmo é adicionado ao filme. Ou melhor, a medida que o Si é adicionado existe uma transição da formação da zircônia monoclinica para a zircônia tetragonal quando da oxidação destes filmes [29].

A estabilidade térmica dos filmes com adição de Si pode ser também comprovada através das suas propriedades mecânicas. Ensaio de dureza comprovam que a redução desta propriedade em filmes com adição de Si é significativamente inferior aos filmes de MeN, pois a estrutura do material é mantida em função de sua

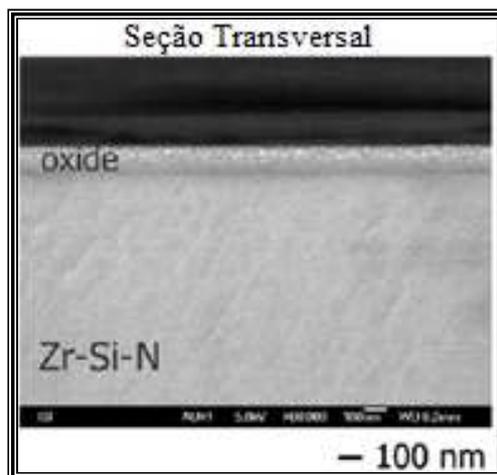
elevada estabilidade térmica, o que propicia a manutenção ou pequena redução da dureza nestes filmes [59, 62, 76, 82].

Ou seja, o recobrimento dos grãos não só aumenta a sua resistência a oxidação, mas também limita a deterioração das propriedades mecânicas características da estrutura de filmes finos do sistema Me-Si-N [59, 62]. A Figura 20 demonstra a evolução da dureza em função da temperatura de oxidação do filme.



**Figura 20** – Evolução da dureza em função da temperatura de oxidação de filmes finos. A queda abrupta desta propriedade indica a temperatura de início das reações de oxidação [82]. Figura com adaptações.

Técnicas de microscopia também são empregadas com fins de avaliar a resistência a oxidação destes filmes finos. Observações da seção transversal de filmes submetidos a ensaios de oxidação demonstram a formação de uma fina camada de óxido sobre a superfície do material, mas percebe-se que logo abaixo desta o filme de Me-Si-N está praticamente preservado [39]. Quanto maior o teor de silício, maior a fração volumétrica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , menor a espessura da camada oxidada do filme e, conseqüentemente, menor a taxa de oxidação [79]. Na Figura 21 observa-se a formação de camada de óxido de aproximadamente 100 nm em filme de Zr-Si-N de 3.600 nm de espessura [39].



**Figura 21** – Seção transversal de filme de Zr-Si-N após ensaio de oxidação. Há formação de pequena película de óxido na superfície do filme, mas, praticamente, a integridade do filme como um todo está preservada [27].

## 2.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.10.1 ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)

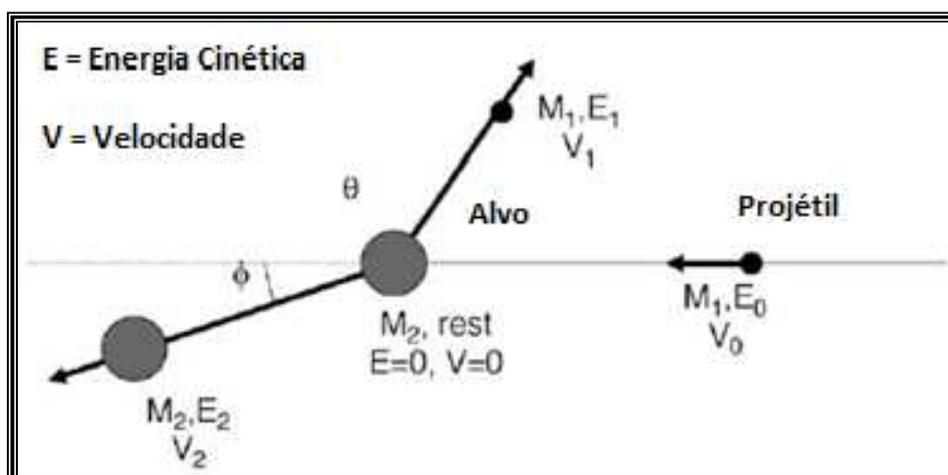
A espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS) é uma técnica de caracterização empregada para identificar elementos químicos e quantificar a composição química de uma amostra. Esta técnica também permite que os elementos químicos sejam quantificados em função da profundidade do filme fino [85-86].

Nesta técnica, o corpo de prova é bombardeado com um feixe de íons de alta energia (1 a 2 MeV), sendo comumente empregado íons  $\text{He}^{++}$  como partícula incidente. Este feixe interage com os átomos da amostra através de colisões elásticas, fazendo com que as partículas alfa (íons  $\text{He}^{++}$ ) sejam espalhadas com uma energia inferior [85-86]. A Figura 22 ilustra esquematicamente a colisão elástica entre a partícula alfa e os átomos do alvo.

A energia da partícula incidente ( $E_0$ ) e a energia da partícula espalhada ( $E_1$ ) estão relacionadas através do fator cinemático ( $k$ ) conforme Equação 5 [85-86].

$$k = E_1/E_0$$

Equação 5



**Figura 22** – Ao incidir sobre a amostra, a partícula alfa ( $M_1$ ) colide elasticamente com o núcleo dos átomos da amostra ( $M_2$ ). A partícula alfa é espalhada com energia inferior ( $E_1$ ), cuja redução ( $\Delta E = E_0 - E_1$ ) é função da massa do núcleo dos átomos da amostra [85]. Figura com adaptações.

O fator cinemático ( $k$ ) representa a variação de energia que a partícula alfa sofre após a colisão e pode ser calculado considerando as conservações de energia e de momento na colisão elástica entre duas partículas. Se  $M_1$  é a massa da partícula alfa,  $M_2$  a massa do núcleo do átomo da amostra e  $\theta$  o ângulo de espalhamento, o fator cinemático ( $k$ ) é expresso através da Equação 6 [85, 86].

$$k = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta))^{1/2} + M_1 \cos(\theta)}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad \text{Equação 6}$$

Como a energia do íon incidente antes da colisão ( $E_0$ ), a massa atômica do íon ( $M_1$ ) e o ângulo de espalhamento ( $\theta$ ) são parâmetros conhecidos e a energia após a colisão é medida por meio de um detector ( $E_1$ ), pode-se, então, determinar a massa atômica dos elementos constituintes da amostra. Através da intensidade de cada pico de energia é possível determinar também a concentração elementar do filme fino. Esta técnica possui precisão para identificar elementos de baixo peso atômico ( $Z > 3$ ) [85-86].

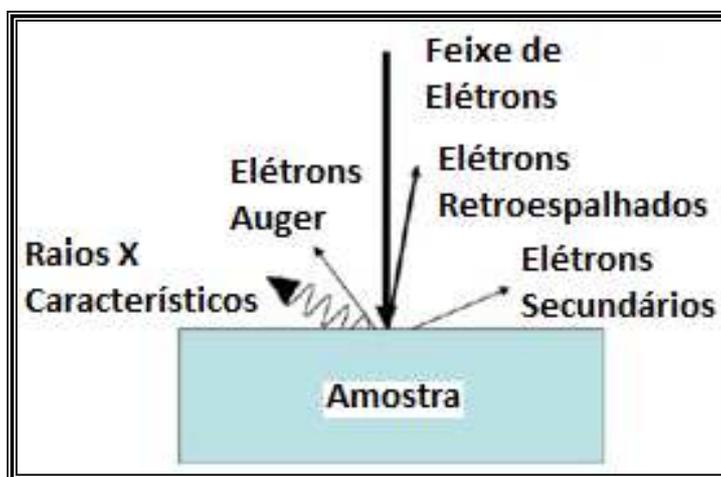
Um fator que deve ser considerado para determinar-se a composição química por RBS é a seção de choque de espalhamento ( $\sigma$ ), que nada mais é do que a probabilidade de ocorrer o espalhamento. Esta propriedade é função do quadrado do número atômico ( $Z$ ), e, portanto, a probabilidade de ocorrer o espalhamento é maior para elementos mais pesados [85-86].

Como a composição química da amostra é função da amplitude do pico do espectro de RBS, o qual é função da seção de choque de espalhamento, elementos de mesma concentração possuem intensidade de picos diferentes, fato que é corrigido aplicando-se a seção de choque de espalhamento ( $\sigma$ ) [85-86].

### 2.10.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite obter imagens da topografia e morfologia através da coleta de elétrons secundários ejetados em função da colisão de um feixe de elétrons contra a superfície da amostra [7, 86].

O feixe de elétrons é emitido por emissão termiônica através do aquecimento de um filamento de tungstênio, material este que é utilizado devido ao seu elevado ponto de fusão, ou por efeito de tunelamento através da aplicação de um campo elétrico a um cristal de tungstênio (*Field Emission Gun*). Quando o feixe colide com a amostra, este interage com os átomos produzindo vários sinais que podem ser detectados como elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger, emissão de raios X característicos, etc. [7, 86]. A Figura 23 ilustra as possíveis interações entre um feixe de elétrons e a amostra em análise.



**Figura 23** – Um feixe de elétrons ao colidir contra a amostra provoca fenômenos como elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger e emissão de raios X característicos [85]. Figura com adaptações.

O MEV utiliza um detector de elétrons secundários, o qual é o responsável pela formação da imagem. Os elétrons secundários são emitidos a partir da colisão inelástica do feixe de elétrons com elétrons das camadas mais internas dos átomos, proporcionado

a ejeção destes elétrons e a emissão de raios X característicos. Tais elétrons possuem energia inferior a 50 eV e são coletados pelo detector que efetua a transcodificação da energia emitida em imagem [7, 84]. A resolução de um MEV está em torno de 1 a 3 nm.

A energia do feixe de elétrons oscila desde 100 eV a 30 keV e quanto maior a energia do referido feixe, menor é o comprimento de onda dos elétrons e, portanto, maior a capacidade de amplificação do microscópio, ou seja, maior é a sua resolução. A energia do feixe é função do diferencial de potencial aplicado entre o cátodo e o ânodo da fonte de emissão de elétrons [7, 86]. A Tabela 1 indica o diferencial de potencial e o respectivo comprimento de onda do feixe de elétrons.

**Tabela 1** – Aumentar a diferencial de potencial aplicado sobre a fonte de emissão de elétrons aumenta a energia do feixe de elétrons (maior a aceleração das partículas), e, conseqüentemente, menor o comprimento de onda associado, permitindo maiores ampliações [86].

<b>Diferencial de Potencial (kV)</b>	<b>Comprimento de Onda dos Elétron (µm)</b>
<b>40</b>	6,01
<b>60</b>	4,87
<b>80</b>	4,18
<b>100</b>	3,70
<b>200</b>	2,51

### 2.10.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) é utilizado para estudar a estrutura e morfologia dos materiais. Seu princípio de funcionamento baseia-se na emissão de um feixe de elétrons de alta energia, o qual é colimado por meio de lentes magnéticas e que se desloca em meio ao vácuo para evitar a colisão do feixe com outras partículas. O feixe de elétrons é transmitido através da amostra, o qual deve possuir espessura bem reduzida para tal, e a imagem é formada em uma tela fluorescente abaixo do corpo de prova [84, 86].

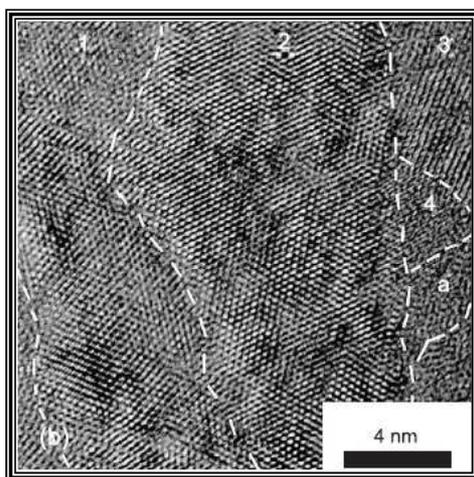
A microscopia eletrônica de transmissão utiliza os mesmos princípios do MEV para gerar o feixe de elétrons, ou seja, emissão termiônica ou efeito de tunelamento. Mas, enquanto no MEV a imagem é formada pela detecção de elétrons secundários, no

MET a imagem é formada pela detecção de elétrons transmitidos pela amostra. Para que os elétrons sejam transmitidos através da amostra, esta deve possuir uma espessura muito fina, algo menor que 200 nm. Ou seja, a amostra deve ser eletronicamente transparente [86, 87].

O contraste das imagens geradas a partir do MET resulta da diferença entre o número de elétrons do feixe incidente e o número de elétrons que estão sendo espalhados pelos átomos da amostra [86]. Por exemplo, regiões de maior espessura ou que contenha elementos de maior número atômico aparecerão escuras nas imagens, pois acabam espalhando mais elétrons.

No MET o feixe de elétrons possui energia entre 100 a 400 keV [87] e sua resolução pode ser tão alta quanto 0,2 nm, o que permite obter informações sobre a estrutura atômica do material como a observação de detalhes tão finos quanto uma coluna de átomos. A alta resolução deste tipo de microscópio está associada ao comprimento de onda do feixe de elétrons, o qual é função da tensão aplicada sobre o filamento de tungstênio (ver Tabela 1).

A Figura 24 apresenta como exemplo uma micrografia obtida por meio de um MET de um filme de Nb-Si-N. Nesta micrografia é possível observar os planos atômicos da estrutura cristalina do material.



**Figura 24** – Microestrutura obtida por HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscope*) de filme fino de Nb-Si-N com adição de 11% Si. Cristalitos orientados diferentemente estão indicados pelos números 1, 2, 3 e 4. A letra “a” indica amorfo [26].

#### **2.10.4 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)**

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) é uma técnica empregada para identificar os elementos químicos constituintes de uma amostra, assim como quantificar a sua respectiva composição química [7, 83-87].

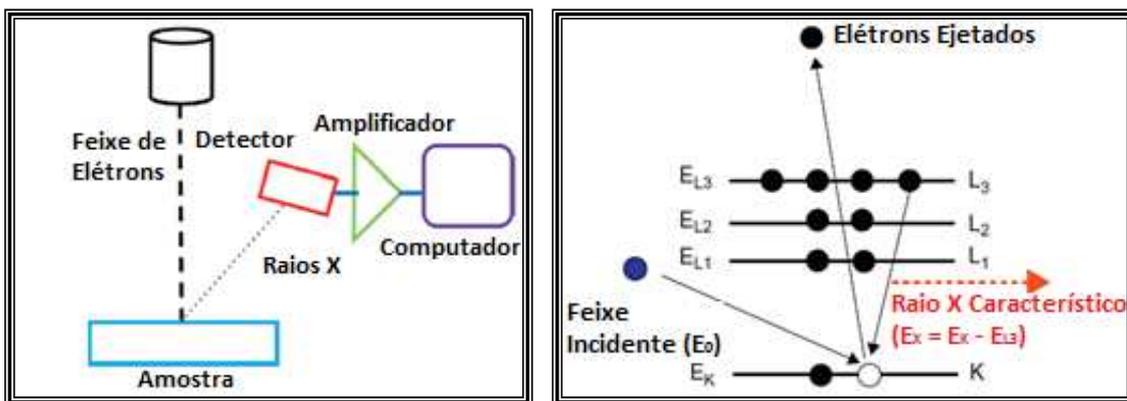
Nesta técnica de caracterização os átomos da amostra são excitados por meio de um feixe de elétrons de alta energia, cuja interação resulta na emissão de raios X com comprimentos de onda e energia que são característicos de cada átomo [7, 83-87].

Basicamente, quando o feixe de elétrons colide com os átomos da amostra, os elétrons incidentes promovem a ejeção de elétrons das camadas mais internas da estrutura do átomo. Como consequência, um elétron de uma camada mais energética se desloca para preencher a vacância da camada mais interna e, nesta transição, há a emissão de um fóton de raios X, o qual é característico para cada elemento químico [83].

Os raios X característicos são coletados por um detector, o qual os separa de acordo com o respectivo nível de energia, permitindo construir um espectro de intensidade versus nível de energia. Os elementos químicos são identificados através da posição dos picos do espectro de EDS, ou seja, do seu nível de energia, enquanto a intensidade destes permite quantificar a composição química da amostra, pois a altura do pico é proporcional a concentração de cada elemento químico presente [7, 83, 86].

O EDS analisa o material até uma profundidade de aproximadamente 500 nm [84] e sua resolução é da ordem de 0,1% [7, 85]. A Figura 25 demonstra esquematicamente os equipamentos acoplados a um EDS, assim como de que maneira são gerados os raios X característicos.

A técnica de EDS possui limitações para identificar elementos químicos leves, ou seja, de baixo número atômico (Z). Esta é recomendada para identificar elementos químicos de número atômico maior que 6, mas, para fins de determinação de composição química, recomenda-se que esta técnica seja empregada apenas para elementos de número atômico maior que 11 [7, 83-87].

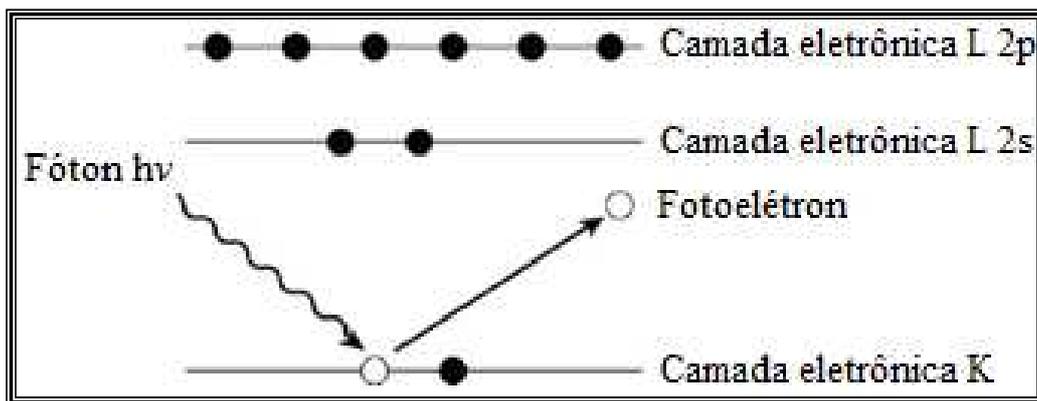


**Figura 25** – Ao incidir sobre a amostra, o feixe de elétrons remove elétrons da camada K. Raios X característicos são emitidos em função do deslocamento de elétrons da camada L para a K [83]. Figura com adaptações.

### 2.10.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) envolve a detecção de fotoelétrons emitidos como resultado da incidência de um feixe de fótons de raios X em uma amostra em câmara sob ultra alto vácuo ( $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  mbar) [7, 84, 88-89]. O princípio básico do XPS é o efeito fotoelétrico e esta técnica pode ser empregada para identificação de elementos químicos, determinação da composição química da superfície (análise quantitativa), como também para identificar os compostos químicos que constituem uma amostra através do estado químico dos seus átomos. Esta técnica não permite a detecção de elementos químicos leves, como o hidrogênio (H) e o hélio (He) [7, 83, 88-89].

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 [7, 33, 84, 88-89]. A Figura 26 ilustra esquematicamente o efeito fotoelétrico.



**Figura 26** – Diagrama esquemático do efeito fotoelétrico. A incidência do fóton de raios X provoca a emissão de elétrons da camada eletrônica K do átomo. A partir da energia de ligação deste elétron é possível determinar a composição química e o estado químico dos átomos da amostra [7]. Figura com adaptações.

Os elétrons emitidos são detectados por um espectrômetro e classificados de acordo com a sua energia, construindo assim o espectro de XPS [88]. Dados quantitativos podem ser obtidos a partir da intensidade dos picos ou áreas, como, por exemplo, a composição química da amostra, assim como pode ser determinado também o estado químico dos elementos químicos presentes na amostra através da posição e da separação entre os picos do espectro [88-89].

Quando um átomo realiza uma ligação química, há um deslocamento da energia de ligação do fotoelétron do referido átomo para valores maiores ou menores. Este deslocamento será identificado no espectro de XPS, permitindo que esta técnica provenha informações sobre os compostos químicos ou as moléculas que constituem a amostra [84].

As energias dos picos fotoeletrônicos de XPS são comparadas com valores padrões existentes na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material, assim como dos seus respectivos estados químicos [33]. A Tabela 2 apresenta faixas de energias de ligação, encontradas em alguns compostos, para ambiente eletrônico em torno dos elementos zircônio (Zr), nitrogênio (N), silício (Si) e oxigênio (O).

**Tabela 2** – Faixas de energia de ligação (BE) para ambiente eletrônico em torno dos elementos químicos Zr, N, Si e O.

Região Fotoeletrônica	Componente	Energia de Ligação (eV)	Referências
N1s	Zr-O-N	396,0 a 396,6 eV	[43, 90-94]
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	397,0 a 398,3 eV	[95-98]
	ZrN	397,2 a 397,8 eV	[43, 90-91, 99-101]
	Si-O-N	397,5 a 398,8 eV	[89, 95, 97-98]
Si2p	Si°	98,3 a 100,0 eV	[95, 97-98, 102-103]
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	100,8 a 102,0 eV	[95-96, 98, 102-103]
	Si-O-N	101,9 a 103,2 eV	[95, 97-98]
Zr3d <sub>5/2</sub>	ZrN	179,1 a 180,7 eV	[43, 90-91, 93-94, 96-97, 99-101, 104-105]
	Zr-O-N	180,9 a 182,2 eV	[43, 90, 92-94, 99-101, 104-105]
O1s	Zr-O-N	528,3 a 530,9 eV	[92]
	Si-O-N	531,0 a 531,5 eV	[97]

### 2.10.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite analisar as fases presentes em uma amostra, determinar a estrutura cristalina e a orientação preferencial / textura do material, medir a tensão residual de filmes finos e o valor do parâmetro de rede do reticulado cristalino, analisar defeitos na estrutura, etc. [7, 31, 33].

Os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda compreendido entre 0,5 a 2 Å, o que torna esta técnica de caracterização propícia para investigar a estrutura dos materiais cristalinos, pois a distância entre os planos atômicos é desta ordem de grandeza [31]. 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.

Quando da ocorrência de interferência construtiva, surgem os picos do espectro de raios X, os quais são característicos do material e de sua respectiva estrutura

cristalina. Para identificar as fases cristalinas do material, há que se confrontar os picos dos difratogramas com aqueles das fichas cristalográficas de referência, as quais apresentam dados catalogados para a posição dos picos de difração de diversos materiais cristalinos [31].

A lei de Bragg é uma condição necessária, mas não suficiente para ocorrer o fenômeno da difração. A posição dos átomos no reticulado cristalino também interfere nas condições para que ocorra a difração e, portanto, cada sistema cristalino terá condições de contorno extras para que a difração ocorra [31].

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 7.

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

**Equação 7**

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

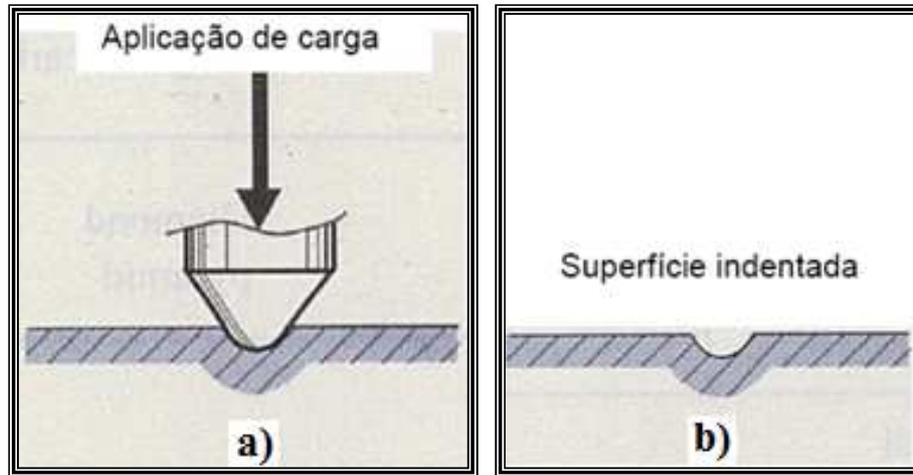
### **2.10.7 ENSAIOS DE DUREZA**

Os ensaios de dureza são aplicados com fins de avaliar a resistência mecânica de um material a penetração de um indentador, ou seja, a resistência do material a deformação plástica localizada [31].

Durante o ensaio de dureza, a carga aplicada no indentador é incrementada a medida que este penetra na amostra até atingir a carga definida para o ensaio. Neste momento, a carga é mantida por um determinado período e, posteriormente, é removida. A área da deformação plástica imprimida pelo indentador na amostra é medida e a dureza do material ( $H$ ) é definida como a máxima carga aplicada ( $P_{\text{máx}}$ ) dividida pela área projetada da indentação ( $A$ ) [31]. A Figura 27 ilustra o procedimento comumente empregado para se determinar a dureza de um material.

Como se empregam indentadores de geometria conhecida, o procedimento comumente utilizado é efetuar o registro da profundidade de penetração durante o ensaio e, a partir desta medida e da geometria do indentador, é determinada

empiricamente a área projetada da deformação e, conseqüentemente, a dureza do material. Quando da medida da profundidade de penetração, o equipamento deve fazer correções para compensar a deformação elástica.



**Figura 27** – Procedimento para determinar a dureza de um material. a) Carga aplicada sobre o indutor causa a deformação plástica localizada na superfície do material em análise; b) Ao remover o indutor, a dureza é determinada a partir da área projetada da indentação e da carga máxima aplicada durante o ensaio [33]. Figura com adaptações.

No caso de filmes finos, cuja espessura é da ordem de nanômetros ou micrômetros, a profundidade da indentação não pode ser muito grande, pois caso contrário, a dureza do substrato interferirá nas medidas de dureza. Para evitar tal influência, há que se reduzir as dimensões do indutor e a carga aplicada. Recomenda-se que a profundidade de indentação não ultrapasse 20% da espessura do filme fino [31].

As medidas de dureza dependem do tipo de indutor e da carga aplicada durante o ensaio e existem diversas escalas para se aferir a dureza de um material, como exemplo a Rockwell, Knoop e Vickers. Dentre estas, a mais comumente empregada nos ensaios de dureza de filmes finos é a Vickers [31].

### 2.10.8 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

Um ensaio de oxidação consiste em expor o material em estudo a uma atmosfera oxidante em elevadas temperaturas (comumente  $T > 540^{\circ}\text{C}$ ). Este ensaio tem por objetivo determinar, por exemplo, a taxa de crescimento ou as características estruturais e morfológicas do óxido formado sobre a superfície. Os ensaios são realizados

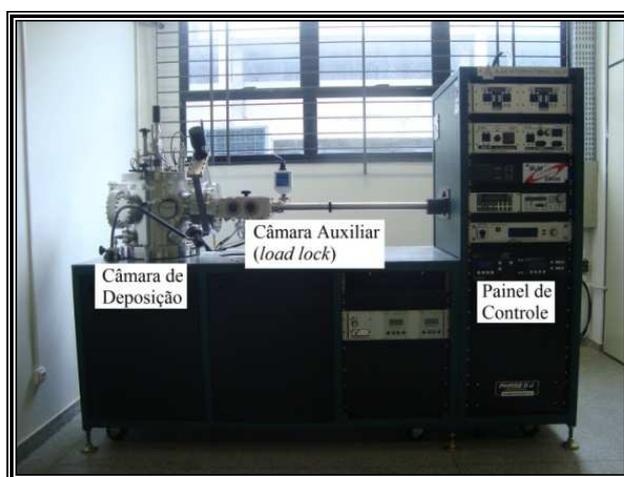
comumente ao ar livre e a temperatura constante. A norma de referência para os ensaios de oxidação é a ASTM G 54-84 [106].

A interpretação dos testes de oxidação é realizada por meio de variações na massa da amostra, assim como por observações microscópicas da sua superfície e da profundidade comprometida pela oxidação [106].

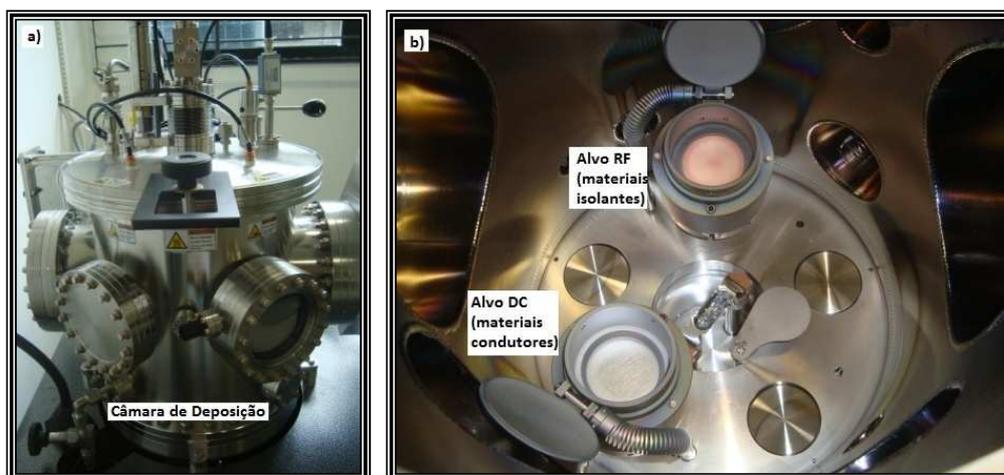
As observações microscópicas da superfície da amostra e da profundidade comprometida pela oxidação tanto podem ser realizadas através de um microscópio ótico comum, como também por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto que as características estruturais do óxido formado sobre a superfície são determinadas por difração de raios X (DRX), desde que as fases presentes sejam cristalinas [106].

### 3. METODOLOGIA

A técnica de deposição de filmes finos utilizada foi a *magnetron sputtering* reativo. O equipamento de deposição utilizado é da marca AJA, modelo Orion 5-HV Sputtering Systems. Este possui dois alvos, mas pode receber um total de cinco, a deposição pode ser feita sob corrente contínua (DC) ou rádio frequência (RF), o sistema de vácuo permite pressões de base tão baixas quanto  $10^{-6}$  Pa e a temperatura de deposição pode atingir 850°C. A Figura 28 apresenta uma visão geral do equipamento de deposição, enquanto a Figura 29 demonstra alguns componentes deste equipamento.



**Figura 28** – Equipamento de deposição por *magnetron sputtering*.



**Figura 29** – a) Visão externa da câmara de deposição; b) Visão interna da câmara de deposição com destaque para a posição dos alvos RF e DC. Equipamento opera com dois alvos simultaneamente.

O sistema de vácuo é composto por bombas mecânicas e turbomoleculares. As bombas mecânicas são responsáveis por evacuar a câmara da pressão atmosférica até pressões de  $10^{-1}$  Pa. A partir desta pressão, a bomba mecânica e a turbomolecular operam em série até atingir o nível de vácuo desejado ( $10^{-6}$  Pa). O sistema possui também dois fluxímetros que permitem a injeção de argônio e nitrogênio simultaneamente no interior da câmara.

O processo de limpeza dos substratos consistiu em imergir as amostras em banho de acetona e posteriormente efetuar um processo de limpeza por ultrassom por 30 minutos. O equipamento utilizado na limpeza é uma lavadora ultra-sônica digital *Soniclean 2PS Sonders Medical*. Ao final os substratos foram imersos em solução de ácido fluorídrico (HF) diluído em água destilada na proporção de 1:50, lavados posteriormente em banho de água destilada e então secos com ar quente. O objetivo é eliminar as impurezas presentes na superfície do corpo de prova e aprimorar a adesão do filme fino ao substrato.

A câmara de deposição foi pré-condicionada para reduzir a pressão de base. Neste processo são realizados ciclos de aquecimento e resfriamento da câmara para remover a maior quantidade de impurezas, principalmente o vapor de água e o oxigênio, presentes em seu interior. A pressão de base, registrada a temperatura ambiente, foi sempre menor que  $10^{-5}$  Pa.

Previamente a deposição dos filmes, os alvos foram bombardeados ionicamente por dois minutos. Este processo é realizado com o obturador (*shutter*) fechado, o que impede que as partículas do alvo sejam ejetadas em direção ao substrato. O objetivo desta etapa é remover camadas de óxido da superfície dos alvos, e, portanto, reduzir a possibilidade de contaminação do filme.

As taxas de deposição dos compostos ZrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram determinadas utilizando o medidor de espessura acoplado ao equipamento de *sputtering*. Para os filmes finos de ZrN foi utilizada uma potência de 120 W e para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 25 W e 100 W. O resultado para o ZrN foi de 0,63 Å/s, enquanto para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram de 0,07 Å/s para o filme depositado com 25 W e 0,27 Å/s para o filme com 100 W. Estes resultados permitiram estimar a potência aplicada sobre o alvo de Si com fins de depositar filmes com as concentrações de silício definidas para este trabalho, assim como estimar o tempo de deposição necessário para formar um filme com a espessura desejada.

Para avaliar a influência do teor de Si em filmes finos de ZrN, a matriz de experimentos contemplou a deposição de oito filmes, sendo um de ZrN, um de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e outros seis de Zr-Si-N com diferentes concentrações de silício. As concentrações de silício definidas para este estudo são de 2,5 at.%, 5,0 at.%, 7,5 at.%, 10,0 at.%, 12,5 at.% e 15,0 at.%. A tolerância estipulada para este trabalho foi de  $\pm 0,5$  at.%. A Tabela 3 apresenta a nomenclatura aplicada para estas amostras, assim como a potência que foi aplicada sobre o alvo de Si para obter as composições definidas neste trabalho.

**Tabela 3** – Nomenclatura das amostras e a respectiva potência aplicada sobre o alvo de Si.

<b>Amostra</b>	<b>Potência Alvo Zr (W)</b>	<b>Potência Alvo Si (W)</b>
<b>ZrN</b>	120	0
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	0	150
<b>ZrSiN_1</b>	120	25
<b>ZrSiN_2</b>	120	50
<b>ZrSiN_3</b>	120	75
<b>ZrSiN_4</b>	120	100
<b>ZrSiN_5</b>	120	125
<b>ZrSiN_6</b>	120	150

Os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho foram:

- Pressão de trabalho de 3 mTorr;
- Potência do alvo de Zr igual a 120 W (6 W/cm<sup>2</sup>)
- Potência do alvo de Si igual a 25 W, 50 W, 75 W, 100 W, 125 W e 150 W, a qual é função do teor de silício desejado no filme;
- Alvos de Zr e Si conectados a fonte de potência de corrente contínua (DC) e radiofrequência (RF), respectivamente;
- Fluxo total (Ar+N<sub>2</sub>) foi de 21 Sccm (19+2, respectivamente);

Para garantir uma distribuição uniforme e homogênea do filme durante o processo de deposição, foi aplicada uma rotação de 10 rpm ao substrato. Cabe citar também que a distância entre o alvo e o substrato durante a deposição foi de 120 mm e que não foi utilizado aquecimento externo do substrato durante as deposições.

Para assegurar uma boa adesão do filme ao substrato, foi depositada uma camada intermediária de zircônio puro por cinco minutos. Apenas após este período que se iniciou o fluxo de nitrogênio para o interior da câmara de deposição e aberto o plasma sobre o alvo de silício.

Substratos de silício (*silicon wafers*) foram empregados quando da caracterização dos filmes finos pelas técnicas de dureza, MEV, DRX de ângulo rasante e ensaios de oxidação. A superfície do substrato de silício é mais regular, o que favorece a determinação da dureza e também pode ser clivado facilmente para observação da seção transversal em MEV. Os substratos poliméricos foram empregados quando dos ensaios de RBS e MET. Este tipo de substrato é composto por elementos de baixa massa atômica (C e H), que é ideal para ensaios de RBS, e baixa densidade atômica, ideal para observação em microscopia de transmissão.

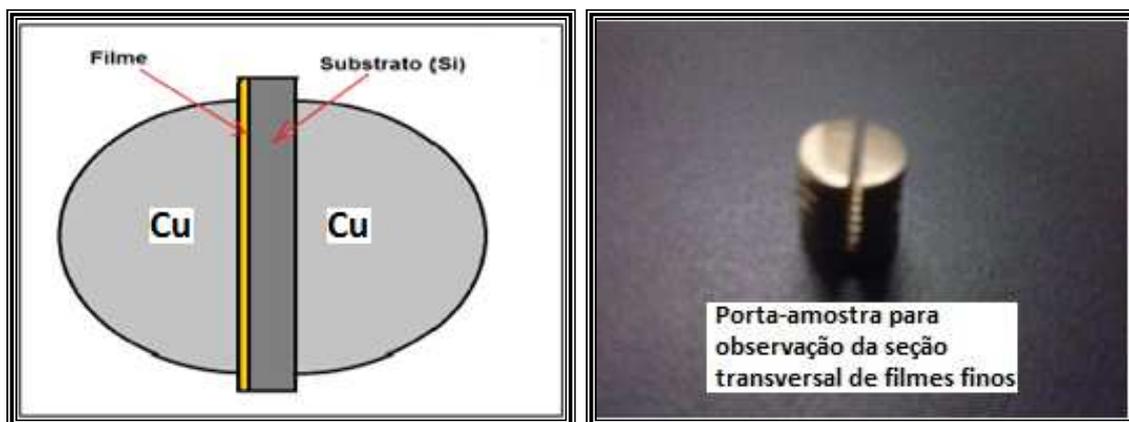
A difração de raios X (DRX) utilizou equipamento da marca Shimadzu modelo XRD-6000 do Laboratório Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Esta técnica foi aplicada para identificar as fases presentes e avaliar a evolução da estrutura com a adição de Si. As amostras foram expostas à radiação Cu-K $\alpha$  de  $\lambda = 0,154$  nm, de acordo com as seguintes especificações: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, passo de  $0,02^\circ$ , tempo por passo de 3 segundos e varredura  $2\theta$  de 25 a  $60^\circ$ .

A morfologia da seção transversal do filme foi observada em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (SEM-FEG JSM-6330F) do Centro Multiusuário de Nanotecnologia (CMNano) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Imagens da seção transversal do filme permitiram determinar a espessura do filme fino.

A observação da seção transversal por MEV só foi possível após o desenvolvimento de porta-amostra específico para tal ensaio. Este porta-amostra foi produzido em cobre para favorecer a condutividade, seu formato é cilíndrico com um rasgo ao longo da seção transversal que permite o perfeito posicionamento da amostra. Ao posicionar a amostra sobre o rasgo, esta é fixada ao cilindro por meio de um parafuso. A Figura 30 ilustra o porta-amostra desenvolvido para observação da seção transversal dos filmes finos por MEV.

A morfologia do filme foi observada em um microscópio eletrônico de transmissão FEI de 200 kV, modelo Tecnai20, do Centro de Tecnologias Estratégicas

do Nordeste (CETENE), o qual possui acoplado sistema para microanálises químicas (EDS). As amostras para visualização em TEM foram depositadas sobre substrato polimérico com espessura do filme de 60 nm.



**Figura 30** – Esquema e fotografia do porta-amostra de cobre desenvolvido para observação da seção transversal dos filmes de Zr-Si-N.

Os ensaios de nanodureza dos filmes foram realizados em um nanodurômetro Fisherscope HV 100 com indentador Berkovich do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS). A profundidade de indentação para análise da dureza dos filmes finos foi de 40 nm.

As análises de RBS dos filmes foram realizadas em um 3 MV Tandetron do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando partículas alfas aceleradas até 2 MeV com detector a base de silício posicionado a um ângulo de  $165^\circ$  em relação ao feixe incidente com uma resolução de aproximadamente 12 keV. Por meio desta técnica foi determinada a composição química do filme.

Os ensaios com a técnica de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizados em um espectrômetro hemisférico modelo PHOIBOS 150 – SPECS do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Previamente as análises, as amostras sofreram processo de *sputtering* por 10 minutos para remover impurezas e camadas de óxidos da superfície. As amostras foram expostas a radiação Al-K $\alpha$  (fonte de 1486,6 eV) e a pressão de base da câmara foi mantida durante as análises em níveis inferiores a  $10^{-7}$  Pa. O analisador foi operado a uma energia de passagem de 50 eV para o espectro no modo ampla varredura (*survey*) e de 20 eV para o espectro detalhado (N1s, O1s, Si2p e Zr3d). O deslocamento dos componentes de energia de ligação do espectro do XPS, o qual ocorre devido ao carregamento elétrico da amostra, foi corrigido utilizando como base o

componente padrão do C1s (284,6 eV). A análise e ajuste de componentes dos espectros de XPS foram realizadas utilizando o *software* CasaXPS. Por meio desta técnica foram determinados os elementos químicos que compõem o filme fino através da sua energia de ligação (BE).

Os ensaios de oxidação foram realizados em forno tradicional a resistência elétrica do tipo mufla do Laboratório de Análise de Fluidos da Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS). Os filmes foram expostos a temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 1000°C e 1100°C. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e os filmes permaneceram expostos a estas temperaturas por 30 minutos, sendo resfriados ao ar até a temperatura ambiente logo após a conclusão do ensaio.

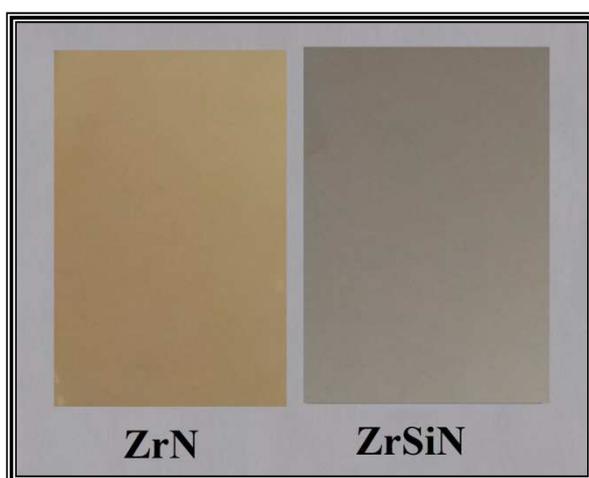
A morfologia da superfície dos filmes oxidados foi observada em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JCM 5700 do Laboratório Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Através desta técnica, pode-se observar a presença ou não de falhas na superfície do filme oriundas do processo de oxidação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 RAZÃO $Ar/N_2$ PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES ESTEQUIOMÉTRICOS

Para obter filmes finos de nitretos foi necessário previamente descobrir a relação entre as pressões parciais de  $Ar$  e  $N_2$  que favorecia a deposição de compostos estequiométricos, ou seja, relação  $Zr/N$  próxima a 1. Sabe-se que o  $ZrN$  estequiométrico apresenta uma coloração metálica próxima a do ouro [14, 35, 107-108] e, portanto, esta característica permitiu avaliar se o filme estava ou não próximo da estequiometria.

Filmes de  $ZrN$  foram depositados com pressões parciais de  $N_2$  diversas até encontrar a razão  $Ar/N_2$  cujo filme fino tivesse a coloração dourada característica do ouro. A relação  $Ar/N_2$  definida por este critério foi a 19/2, a qual foi utilizada para depositar todos os filmes finos deste trabalho. A Figura 31 ilustra filme fino de  $ZrN$  depositado com a razão  $Ar/N_2$  igual a 19/2 e neste pode-se observar a cor característica destes filmes quando a composição está próxima da estequiométrica. Cabe destacar que, quando da adição de silício aos filmes de  $ZrN$ , a cor característica foi alterada a medida que o teor de  $Si$  aumentava.

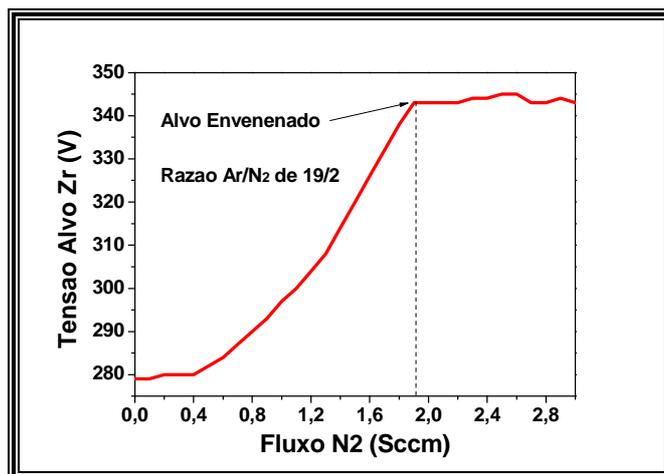


**Figura 31** –A amostra de  $ZrN$  depositada com a relação  $Ar/N_2$  igual a 19/2 possui coloração característica do ouro. A adição de  $Si$  aos filmes de  $ZrN$  alterou esta cor a medida que a concentração deste elemento aumentou nos filmes de  $Zr-Si-N$ . A amostra de  $Zr-Si-N$  possui 12,4 at.%  $Si$ .

Outra possibilidade de estimar a relação  $Ar/N_2$  que propicia a deposição de compostos estequiométricos é avaliar se o alvo de zircônio está plenamente envenenado durante a deposição do filme. Ao aumentar a pressão parcial de nitrogênio

gradativamente, o processo de envenenamento alterará a superfície do alvo, acarretando em oscilações na tensão e corrente do sistema, as quais cessarão quando o alvo estiver totalmente envenenado. Ao ocorrer isto, determina-se, então, a pressão parcial de nitrogênio ótima para deposição de filmes finos a base de nitretos.

Este experimento foi realizado e ratificou a relação Ar/N<sub>2</sub> de 19/2. A Figura 32 apresenta o gráfico de tensão versus vazão de nitrogênio com destaque para o ponto no qual o processo de envenenamento do alvo foi concluído.

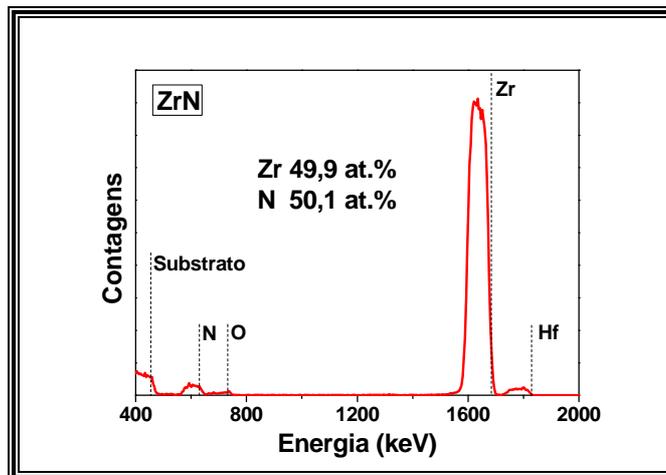


**Figura 32** – Gráfico da tensão aplicada sobre o alvo de Zr versus o fluxo de N<sub>2</sub>. A seta indica o ponto no qual o alvo está totalmente envenenado e que corresponde ao fluxo que propicia deposição de compostos estequiométricos.

A técnica de caracterização de RBS foi empregada para determinar a composição química dos filmes de ZrN com fins de comprovar que a relação Ar/N<sub>2</sub> de 19/2 é a adequada para a deposição de filmes estequiométricos. A Figura 33 apresenta espectro de RBS e a respectiva composição química de um filme de ZrN. A relação Zr/N indicada é igual a 1.

Os filmes finos depositados apresentam em sua composição o háfnio e o oxigênio, conforme ilustrado na Figura 33. O primeiro aparece em concentrações desprezíveis e trata-se de impureza associada ao próprio alvo de zircônio, pois, segundo informações do sítio do fabricante (<http://www.ajaint.com/targets.htm>), este alvo possui pureza de 99,7%, sendo a maior parte das impurezas associadas a presença do háfnio. Já o segundo elemento trata-se do oxigênio, cuja fonte é a própria câmara de deposição e a pureza dos gases nitrogênio e argônio. A câmara de deposição foi pré-condicionada com ciclos de aquecimento e resfriamento previamente as deposições para obter pressões tão baixas quanto 10<sup>-6</sup> Pa e reduzir ao máximo as impurezas do interior da câmara. Já os

gases argônio e nitrogênio utilizados durante a deposição possuem pureza da ordem de 99,999%, que são adequadas para a deposição de filmes finos.



**Figura 33** – Espectro de RBS para o filme de ZrN depositado com razão Ar/N<sub>2</sub> de 19/2. Os resultados demonstram a deposição de filmes finos de ZrN com composição estequiométrica.

## 4.2 ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD (RBS)

Os resultados de RBS foram tratados por meio da metodologia apresentada na seção 2.10.1 (Equações 5 e 6) e também através do *software* RUMP®. A Tabela 4 apresenta a composição química do filme para todas as amostras depositadas, ou seja, ZrN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Zr-Si-N, enquanto a Figura 34 mostra espectro típico de uma amostra de Zr-Si-N.

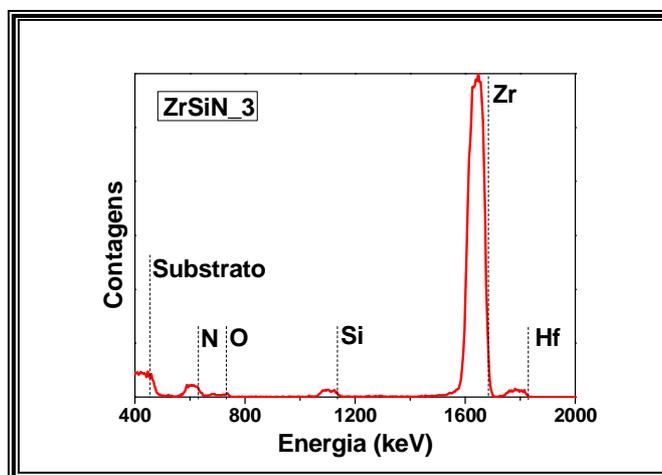
Os resultados da Tabela 4 demonstram que as concentrações de silício dos filmes de Zr-Si-N estão conforme as expectativas e dentro da margem da tolerância de 0,5 at.%, indicando que as potências aplicadas sobre o alvo de Si estão adequadas para deposição dos filmes deste trabalho.

Percebe-se que para os filmes finos de Zr-Si-N depositados com baixo teor de Si (ZrSiN\_1, ZrSiN\_2 e ZrSiN\_3), a concentração de nitrogênio é sempre superior a 50,0 at.%, enquanto que para os filmes de alto teor de Si (ZrSiN\_4, ZrSiN\_5 e ZrSiN\_6), a concentração deste elemento decai com o aumento do teor de Si (< 50,0 at.%). Isto indica que os filmes de baixo teor de silício mantém composição química próxima da estequiométrica, mas, por outro lado, os filmes de elevado teor de silício apresentam

aparentemente deficiência de nitrogênio em sua composição. Este fato também é perceptível na amostra Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Análises destas amostras por XPS realizadas neste trabalho auxiliarão na interpretação destes resultados.

**Tabela 4** – Composição química determinada por RBS para os elementos químicos N, Zr e Si.

Amostra	Composição Química		
	N (at.%)	Si (at.%)	Zr (at.%)
ZrN	50,1 ± 0,6	-	49,9 ± 0,6
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	51,2 ± 0,6	48,8 ± 0,6	-
ZrSiN_1	50,7 ± 0,6	2,8 ± 0,1	46,6 ± 0,6
ZrSiN_2	51,0 ± 0,7	5,0 ± 0,1	44,1 ± 0,7
ZrSiN_3	51,4 ± 0,7	7,3 ± 0,1	41,3 ± 0,7
ZrSiN_4	48,7 ± 0,8	10,0 ± 0,2	41,3 ± 0,8
ZrSiN_5	46,4 ± 0,8	12,4 ± 0,2	41,1 ± 0,8
ZrSiN_6	44,2 ± 0,8	14,9 ± 0,2	40,9 ± 0,8



**Figura 34** – Espectro de RBS para a amostra ZrSiN<sub>3</sub>. O espectro demonstra a presença de nitrogênio, silício e zircônio, assim como contaminações como o oxigênio e o háfnio.

### 4.3 CONTAMINAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS COM OXIGÊNIO

Existe um forte debate quanto a contaminação de oxigênio de filmes de MeN depositados por *magnetron sputtering*. Muitos artigos não citam a composição química

dos seus filmes e, aqueles que o fazem, registram algum percentual de contaminação com oxigênio. Por exemplo, Zhang *et al.* [109] citam que seus filmes possuem contaminação de até 11,0 at.% de oxigênio e, baseado nos seus resultados de XPS, apontam que outros pesquisadores também enfrentam este problema, apesar de não indicarem tal fato em seus artigos.

Sabe-se que o oxigênio nestes tipos de filmes finos, não forma óxidos durante a deposição, pois este substituiu os átomos de nitrogênio no reticulado cristalino do ZrN. Ou seja, tais contaminações não provocam a formação de novos compostos químicos e nem tampouco alterações na estrutura cristalina do ZrN [99].

Mas, segundo Veprek *et al.* [72], a presença do oxigênio aparentemente dificulta que haja a segregação do Si para os contornos e, conseqüentemente, este desfavorece a formação de uma estrutura bifásica composta por cristais de MeN embebidos por Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> amorfo.

Desta maneira, pode-se afirmar, de acordo com os pesquisadores citados, que a produção de filmes finos sem qualquer vestígio de oxigênio é um desafio e boa parte das publicações da área indicam filmes que possuem contaminações em menor ou maior grau.

Assim, esforços para reduzir a concentração do oxigênio nos filmes deste trabalho, como pré-condicionamento da câmara de deposição por dois ou três dias, incluindo vários ciclos de aquecimento e resfriamento até obter-se a menor pressão de base possível ( $\sim 10^{-6}$  Pa), foram realizados para garantir que este tipo de contaminação se mantivesse no menor patamar possível.

De qualquer forma, os resultados aqui discutidos serão avaliados considerando a presença do oxigênio na composição química, mas a sua presença nos filmes depositados não é um impeditivo para o desenvolvimento deste trabalho, ou seja, avaliar a influência do silício em filmes finos de ZrN.

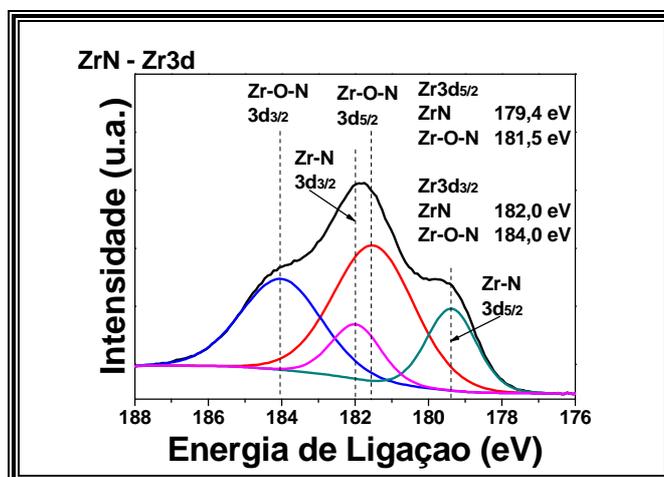
#### **4.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)**

A técnica de XPS foi empregada com o objetivo de caracterizar os compostos a base de nitrogênio, zircônio e silício presentes, assim como identificar quais as ligações

químicas que o oxigênio faz com os demais constituintes do filme fino. Previamente as análises, as amostras foram submetidas a processo de *sputtering* por 10 minutos para remover as impurezas da superfície.

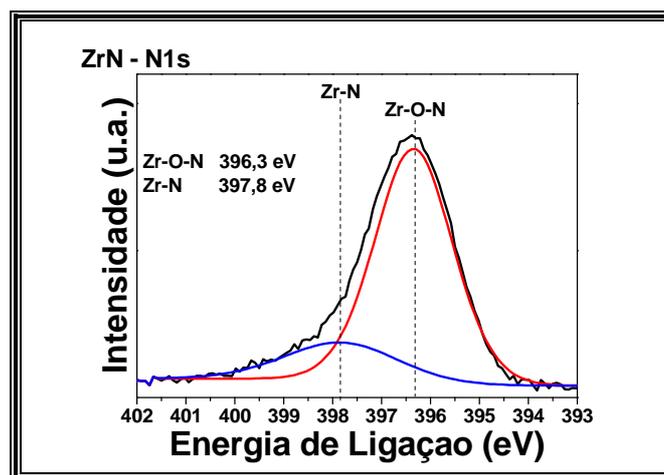
As amostras ZrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram ensaiadas inicialmente para caracterizar a energia de ligação dos compostos do filme isoladamente e, assim, facilitar a caracterização das amostras de Zr-Si-N. A Tabela 2, apresentada na seção 2.10.5, foi utilizada para auxiliar na determinação dos componentes que contribuem para a formação do espectro eletrônico das diferentes regiões investigadas.

Os dados de XPS da amostra ZrN estão apresentados nas Figuras 35 e 36, nas quais são observados os espectros das regiões fotoeletrônicas Zr3d e N1s, respectivamente. O ajuste dos componentes da região Zr3d aponta para dois dubletes (Zr3d<sub>5/2</sub> / Zr3d<sub>3/2</sub>) em energias de ligação de 179,4 eV / 182,0 eV e 181,5 eV / 184,0 eV, os quais foram atribuídos ao composto ZrN e a ligações do tipo Zr-O-N, respectivamente. Cabe destacar que o XPS analisa poucas camadas atômicas da superfície do material e, portanto, é comum identificar compostos a base de óxidos, como é o caso do Zr-O-N.



**Figura 35** – Espectro Zr3d para a amostra ZrN. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do ZrN e Zr-O-N. u.a. – unidades arbitrárias.

Estes resultados foram ratificados através do espectro N1s, cujo resultado do ajuste de componentes indica um componente em energia de ligação de 396,3 eV e outro em 397,8 eV, sendo tais associados ao Zr-O-N e ZrN, respectivamente. O espectro O1s, o qual não é aqui apresentado, aponta componente em energia de 530,4 eV, o qual é característico do Zr-O-N.

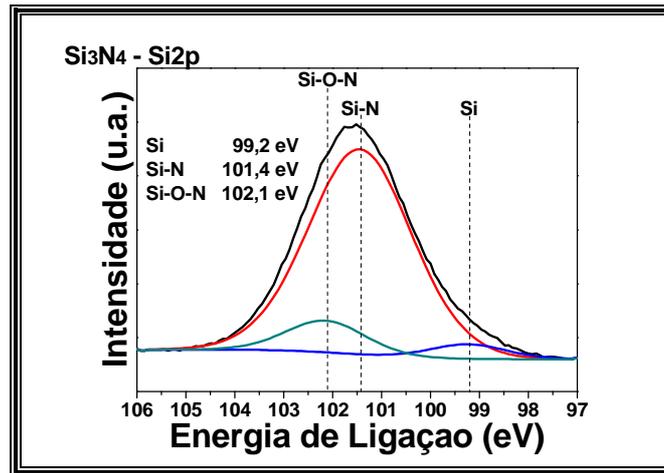


**Figura 36** – Espectro N1s para a amostra ZrN. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do ZrN e Zr-O-N. u.a. – unidades arbitrárias.

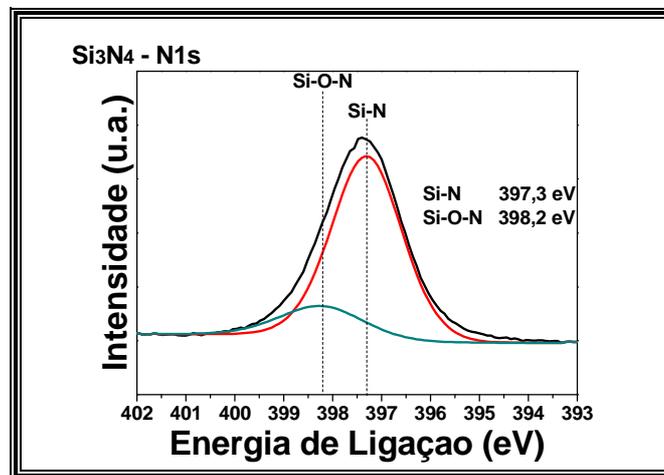
Estes resultados ratificam a deposição de ZrN, mas indicam que o oxigênio está presente no reticulado cristalino do ZrN, sugerindo a formação de uma solução sólida do tipo substitucional, na qual os átomos de oxigênio substituem os átomos de nitrogênio. Tal fato também foi registrado por Signore *et al.* [99].

Os resultados de XPS para a amostra Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> estão apresentados nas Figuras 37 e 38, nas quais são observados os espectros das regiões fotoeletrônicas Si2p e N1s, respectivamente. O ajuste dos componentes da região Si2p aponta para três componentes em energias de ligação iguais a 99,2 eV, 101,4 eV e 102,1 eV, os quais foram atribuídos ao silício em seu estado fundamental (Si<sup>0</sup>), ao composto Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ligações do tipo Si-N) e a ligações do tipo Si-O-N, respectivamente. Conforme já mencionado, no XPS é comum identificar compostos a base de óxidos pelo fato de ser uma técnica de análise da superfície do material, sendo o Si-O-N outro exemplo, da mesma forma que o Zr-O-N.

Estes resultados foram confirmados através do espectro N1s, cujo resultado do ajuste de componentes indica um componente com energia de ligação de 397,3 eV e outro com 398,2 eV, sendo tais associados ao Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ligações do tipo Si-N) e Si-O-N, respectivamente. O espectro O1s, o qual também não é aqui apresentado, aponta componente em energia de 531,7 eV, o qual é característico do Si-O-N.



**Figura 37** – Espectro Si2p para a amostra Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do Si<sup>0</sup>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Si-O-N. u.a. – unidades arbitrárias.



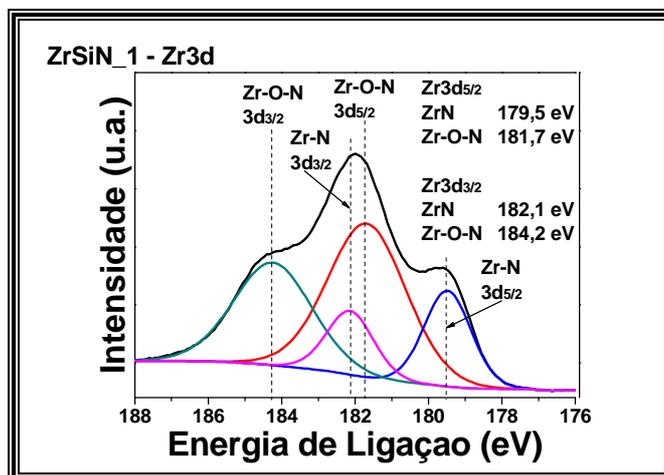
**Figura 38** – Espectro N1s para a amostra Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Si-O-N. u.a. – unidades arbitrárias.

De posse da posição dos componentes dos compostos a base de silício e zircônio no espectro de XPS, foi, então, realizada a caracterização das amostras de menor e maior teor de silício, ou seja, a ZrSiN\_1 e ZrSiN\_6, respectivamente. As Figuras 39, 40 e 41 apresentam os espectros das regiões fotoeletrônicas Zr3d, Si2p e N1s da amostra ZrSiN\_1, respectivamente.

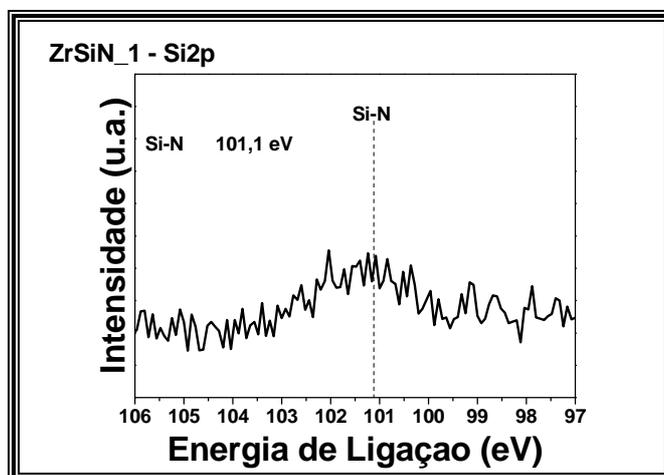
O ajuste dos componentes da região Zr3d aponta para dois dubletes (Zr3d<sub>5/2</sub> / Zr3d<sub>3/2</sub>) em energias de ligação de 179,5 eV / 182,1 eV e 181,7 eV / 184,2 eV, os quais foram atribuídos ao composto ZrN e a ligações do tipo Zr-O-N, respectivamente, reproduzindo os dados observados para a amostra ZrN.

Não há como efetuar o ajuste de componentes da região Si2p, pois a intensidade dos componentes é muito baixa, sendo difícil separar o sinal dos componentes dos

ruídos da análise. De qualquer forma, percebe-se que há pelos menos um componente em energia de ligação próxima de 101,1 eV, o qual pode ser atribuído a formação do composto  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A formação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  indica que na amostra  $\text{ZrSiN}_1$  já existe processo de segregação deste composto nos contornos de grão, o que demonstra que o limite de solubilidade do silício na rede do  $\text{ZrN}$  é inferior a 2,8 at.%.



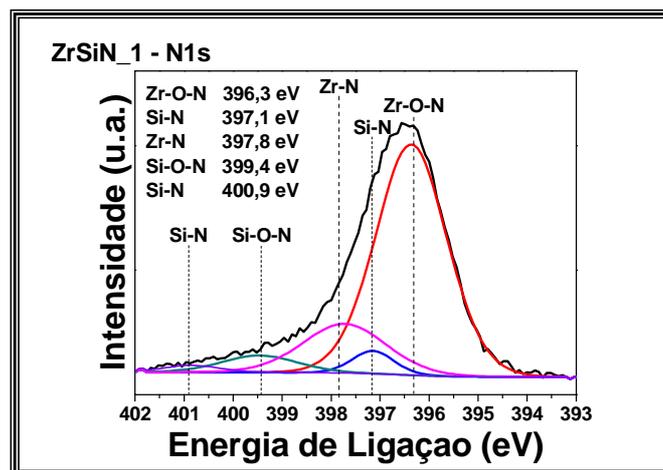
**Figura 39** – Espectro  $\text{Zr3d}$  para a amostra  $\text{ZrSiN}_1$ . Os componentes que formam o espectro estão em posições características do  $\text{ZrN}$  e  $\text{Zr-O-N}$ . u.a. – unidades arbitrárias.



**Figura 40** – Espectro  $\text{Si2p}$  para a amostra  $\text{ZrSiN}_1$ . A intensidade sinal x ruído é muito baixa, o que impede o ajuste de componentes dos componentes. u.a. – unidades arbitrárias.

Para ratificar os resultados observados nos espectros  $\text{Zr3d}$  e  $\text{Si2p}$ , foi também avaliado o espectro  $\text{N1s}$ . Os resultados do ajuste de componentes indicam cinco componentes, sendo o primeiro em energia de ligação de 396,3 eV, o segundo em 397,1 eV, o terceiro em 397,8 eV, o quarto em 399,4 eV e o quinto em 400,9 eV. Estes foram associados a ligações do tipo  $\text{Zr-O-N}$ , ao composto  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ao composto  $\text{ZrN}$ , a ligações

do tipo Si-O-N e a possíveis ligações do tipo Si-N quando da formação da solução sólida no reticulado do ZrN, respectivamente. Estes resultados reafirmam a presença de nitreto de silício quando da deposição de filmes com teor de 2,8 at.%, confirmando que o limite de solubilidade tende a ser inferior a esta concentração. Cabe destacar que o componente Si-O-N está em energia de ligação pouco superior ao intervalo registrado na Tabela 2.



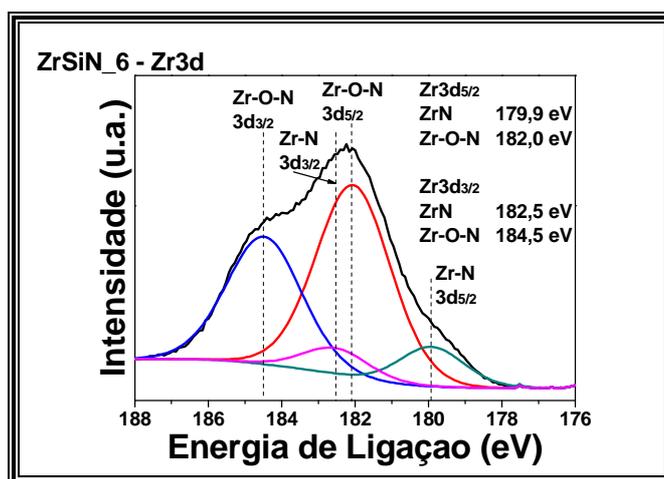
**Figura 41** – Espectro N1s para a amostra ZrSiN\_1. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do ZrN, Zr-O-N, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Si-O-N. O outro componente foi associado a possível formação da solução sólida de Si na rede do ZrN. u.a. – unidades arbitrárias.

O espectro O1s, o qual não é aqui apresentado, aponta componentes em energia de 530,4 eV e 531,7 eV, os quais são característicos do Zr-O-N e Si-O-N, respectivamente. Estes resultados sugerem que há formação de uma estrutura bifásica composta de nitreto de zircônio e nitreto de silício, sendo detectadas ligações com o oxigênio em ambas as fases.

Foi atribuído no espectro N1s componente associado a ligações do tipo Si-N quando o silício forma solução sólida do tipo substitucional no reticulado cristalino do ZrN. Não há referência na literatura para validar tais resultados e, portanto, tal associação necessita de comprovação.

Os resultados da amostra ZrSiN\_6 estão ilustrados nas Figuras 42, 43 e 44, as quais apresentam os espectros das regiões fotoeletrônicas Zr3d, Si2p e N1s, respectivamente.

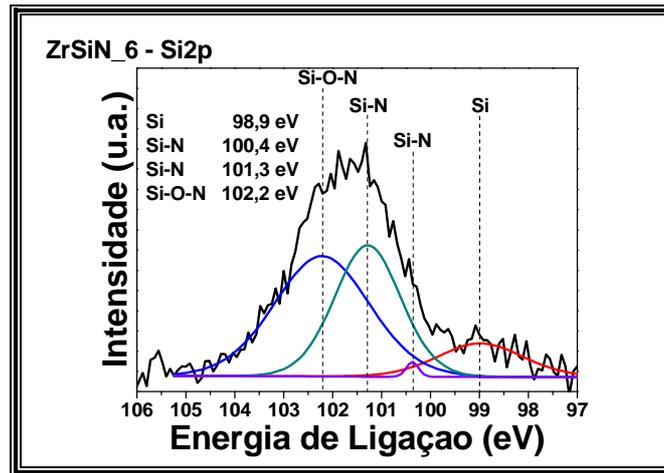
O ajuste dos componentes da região Zr3d aponta para dois dubletes ( $Zr3d_{5/2}$  /  $Zr3d_{3/2}$ ) em energias de ligação de 179,9 eV / 182,5 eV e 182,0 eV / 184,5 eV, os quais foram atribuídos ao composto ZrN e a ligações do tipo Zr-O-N, respectivamente. Cabe citar que as energias de ligação da amostra ZrSiN\_6 neste espectro estão ligeiramente superiores as identificada para o filme ZrN, mas ainda dentro de faixa observada para estes compostos de acordo com os dados da Tabela 2.



**Figura 42** – Espectro Zr3d para a amostra ZrSiN\_6. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do ZrN e Zr-O-N. u.a. – unidades arbitrárias.

O ajuste de componentes da região Si2p mostra quatro componentes em energias de ligação de 98,9 eV, 100,4 eV, 101,3 eV e 102,2 eV, os quais foram atribuídos ao silício em seu estado fundamental ( $Si^{\circ}$ ), a possíveis ligações do tipo Si-N quando da formação de solução sólida na rede do ZrN, ao composto  $Si_3N_4$  e a ligações do tipo Si-O-N, respectivamente. Cabe registrar que não foram detectados nos espectros Zr3d e Si2p ligações do tipo Zr-Si, ou seja, ligações referentes a formação do intermetálico  $ZrSi_2$ .

Os resultados de RBS para a amostra ZrSiN\_6 indicam que aparentemente esta possui deficiência de nitrogênio em sua composição, ou seja, a concentração de nitrogênio estaria fora daquela necessária para formação dos compostos estequiométricos dos filmes de Zr-Si-N. Mas, na realidade, os dados de XPS demonstram que há a deposição do ZrN e  $Si_3N_4$ , e que a discrepância da composição química se dá pela presença no filmes do silício em seu estado fundamental ( $Si^{\circ}$ ), conforme detectado no espectro Si2p. Este fato foi também observado na amostra  $Si_3N_4$ , a qual foi depositada com a mesma potência aplicada sobre o alvo de silício (150 W) e razão Ar/N<sub>2</sub> (19/2).



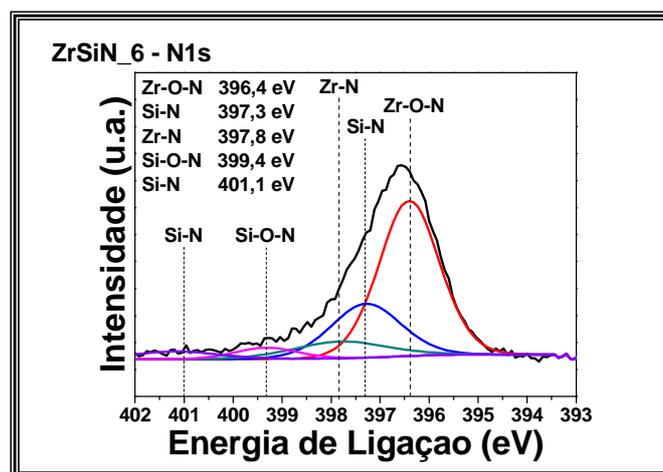
**Figura 43** – Espectro Si2p para a amostra ZrSiN\_6. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do Si°, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Si-O-N. O outro componente foi associado a possível formação da solução sólida de Si na rede do ZrN. u.a. – unidades arbitrárias.

Os resultados de XPS indicam que a pressão parcial de nitrogênio foi suficiente para formar o nitreto de zircônio estequiométrico, mas insuficiente para assegurar a deposição de todo o silício na forma do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com os referidos parâmetros de deposição, ou seja, não foi suficiente para envenenar totalmente o alvo de Si quando aplicado altas potências sobre o mesmo ( $\geq 100$  W). A presença do silício em seu estado fundamental em linhas gerais reduzirá a fração volumétrica do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e, conseqüentemente, alterará aquelas propriedades as quais são função do volume de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> do filme.

Mais uma vez, os resultados do espectro Zr3d e Si2p são confirmados através do espectro N1s, cujo resultado do ajuste de componentes indica cinco componentes, sendo o primeiro em energia de ligação de 396,4 eV, o segundo em 397,3 eV, o terceiro em 397,8 eV, o quarto em 399,4 eV e o quinto em 401,1 eV. Estes foram associados a ligações do tipo Zr-O-N, ao composto Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ao composto ZrN, a ligações do tipo Si-O-N e a possíveis ligações do tipo Si-N quando da formação da solução sólida na rede do ZrN, respectivamente. Cabe destacar que o componente do Si-O-N, mais uma vez, está em energia de ligação um pouco superior ao intervalo registrado na Tabela 2.

Por fim, o espectro O1s, não apresentado aqui, aponta componentes em energia de 530,7 eV e 531,7 eV, os quais são característicos do Zr-O-N e Si-O-N.

Estes resultados reproduzem aqueles da amostra ZrSiN\_1, pois demonstram que o filme é composto por duas fases, ZrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e em ambas há formação de ligações com o oxigênio.



**Figura 44** – Espectro N1s para a amostra ZrSiN\_6. Os componentes que formam o espectro estão em posições características do ZrN, Zr-O-N, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Si-O-N. O outro componente foi associado a possível formação da solução sólida de Si na rede do ZrN. u.a. – unidades arbitrárias.

Os resultados da amostra ZrSiN\_6 também demonstram componentes no espectro Si2p e N1s em posição semelhante aqueles da amostra ZrSiN\_1 e que foram associados a ligações do tipo Si-N referente a formação da solução sólida. Apesar da repetição dos dados, estes resultados exigem um pouco de cautela quanto a afirmar que realmente estão associados a formação da solução sólida de Si no ZrN.

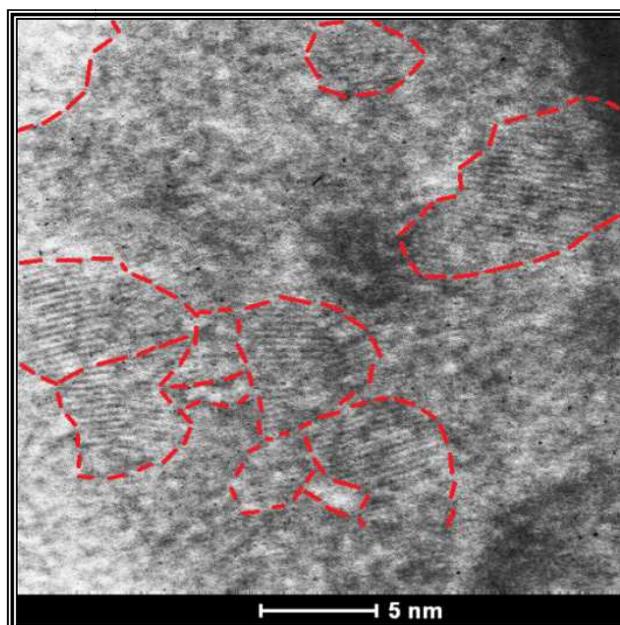
#### 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Com fins de caracterizar a morfologia dos filmes de Zr-Si-N, a amostra ZrSiN\_2 foi observada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a respectiva micrografia de alta resolução está apresentada na Figura 45. Na imagem são claramente perceptíveis regiões cristalinas e amorfas.

As regiões cristalinas são identificadas através das áreas nas quais é possível visualizar a orientação cristalográfica dos planos atômicos, fato este que permite demarcar os contornos dos grãos cristalinos do material, os quais estão representados pelas linhas tracejadas da Figura 45. Nas regiões fora destas demarcações, não é possível observar qualquer orientação cristalográfica e, portanto, provavelmente se tratam de áreas amorfas.

Com fins de identificar os elementos químicos constituintes das áreas cristalinas e amorfas, foi utilizada a técnica de EDS. Os resultados indicam que as áreas cristalinas possuem elevada concentração de zircônio, sendo estas atribuídas aos grãos de ZrN,

mas há presença de silício também. Isto se soma aos dados de XPS, pois corrobora com a teoria de que há a formação da solução sólida do tipo substitucional, na qual os átomos de Si substituem os átomos de Zr no reticulado do ZrN.



**Figura 45** – Micrografia observada por microscopia de transmissão (MET) para o filme ZrSiN\_2. As linhas tracejadas demonstram alguns grãos cristalinos de ZrN, nos quais é possível identificar os planos cristalográficos do material. Regiões fora dos contornos correspondem regiões de segregação do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

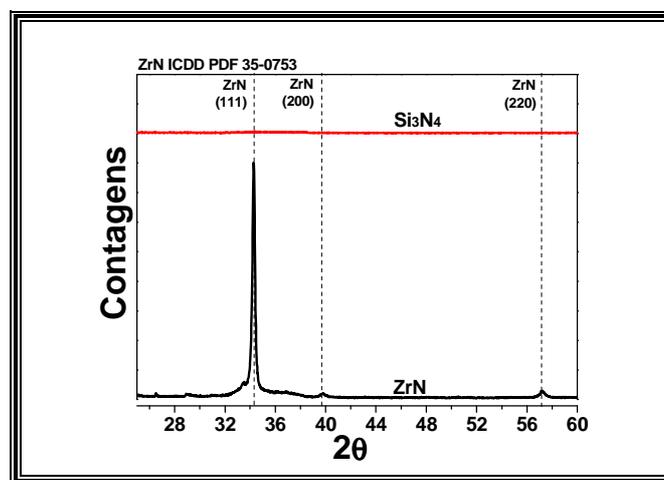
Por outro lado, nas regiões amorfas da micrografia, os resultados de EDS indicam a presença de silício apenas, sendo estas atribuídas, conforme dados de XPS, ao composto Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Observa-se que as estruturas cristalinas possuem pequeno tamanho de grão e que estas estão embebidas pela fase amorfa, fato que demonstra, então, a formação da nanoestrutura do tipo nc-ZrN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Estes resultados indicam que, com os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho, existem condições suficientes para que haja o processo de segregação do silício para os contornos de grãos.

#### 4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As amostras ZrN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Zr-Si-N foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X (DRX). Esta técnica foi empregada para caracterizar as fases constituintes do material, assim como, avaliar a evolução da estrutura cristalina com a adição de silício aos filmes de ZrN.

A Figura 46 apresenta os difratogramas das amostras ZrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para ratificar a deposição de filmes de ZrN, foi utilizada como referência a ficha cristalográfica padrão ICDD PDF 35-0753.



**Figura 46** – DRX para as amostras ZrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Identifica-se na amostra ZrN os picos característicos do nitreto de zircônio. Já na amostra Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não são detectados quaisquer picos de difração, demonstrando que o filme de nitreto de silício é amorfo.

Analisando inicialmente a amostra ZrN, os resultados mostram a presença de três picos de difração, sendo todos estes característicos do nitreto de zircônio. Os planos cristalográficos identificados no difratograma são (111), (200) e (220).

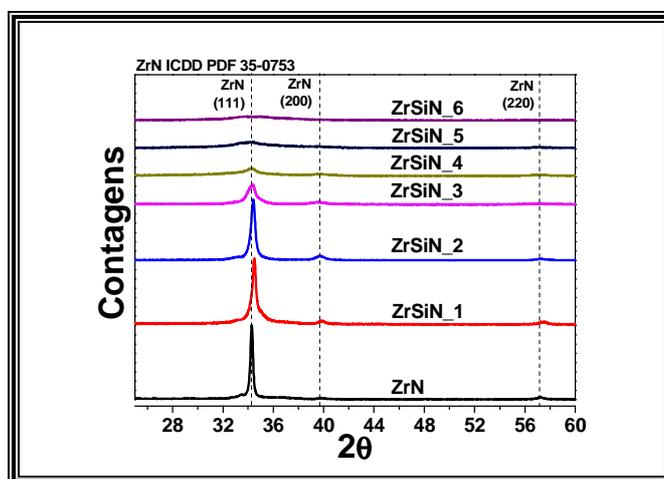
Outra característica observada no difratograma do ZrN é a forte orientação preferencial no plano (111). Aplicando a metodologia de Harris (Equação 1), verifica-se que o índice de orientação preferencial para o plano (111) é de 2,6, enquanto o resultado para o plano (200) é de apenas 0,1. Quanto mais próximo de 1 for o valor deste índice, menor é o grau de orientação preferencial do material. Assim, pode-se afirmar que o plano (111) possui intensidade 2,6 vezes maior do que o esperado de acordo com a ficha cristalográfica padrão. A forte orientação preferencial no plano (111) é uma característica de filmes de nitretos de metais de transição depositados por *magnetron sputtering* e está associada aos defeitos induzidos, como poros e micro-trincas, causados pelo bombardeamento atômico do *sputtering* e pelo processo de crescimento do filme fino em condições cinéticas desfavoráveis [41-42].

A distorção do reticulado causada por estes defeitos prevalece a orientação (111), pois, termodinamicamente, este é o plano que permite a melhor acomodação de tais imperfeições estruturais, reduzindo, assim, a energia de deformação do reticulado cristalino do filme.

Por fim, com fins de avaliar o tamanho dos cristalitos da estrutura do filme de ZrN, foi aplicada a Equação de Scherrer (Equação 7). Este cálculo considerou a largura do pico padrão como igual a  $0,1^\circ$ , tendo como resultado final um tamanho de cristallito de 36 nm.

Quanto ao difratograma do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , não são observados quaisquer picos de difração, característica esta que demonstra que o nitreto de silício quando depositado por técnicas como o *magnetron sputtering* é amorfo.

Os difratogramas das amostras com adição de silício (ZrSiN\_1 a ZrSiN\_6) estão apresentados na Figura 47. Nesta figura é mostrado o padrão de difração da amostra ZrN para fins de comparação com os demais difratogramas.



**Figura 47** – DRX para as amostras de ZrN e ZrSiN. A adição de silício provoca redução da intensidade e alargamentos dos picos de difração. A amostra ZrSiN\_6 é praticamente amorfa.

Não são detectados nos filmes de Zr-Si-N quaisquer picos associados a fases que contenham silício, comportamento semelhante ao já observado na amostra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Desta maneira, o silício presente nestas amostras está formando provavelmente compostos amorfos ou uma solução sólida do tipo substitucional, na qual os átomos de silício ocupam as posições dos átomos de zircônio no reticuladocristalino do ZrN, ou, ainda, ambas as hipóteses.

Por outro lado, os filmes finos de Zr-Si-N apresentam todos os picos característicos do ZrN, mas, a medida que o teor de silício aumenta, são observados efeitos como o alargamento e a redução de intensidade dos picos de difração. Para a amostra com maior concentração de silício, o pico de difração (111) possui intensidade quase imperceptível e alargamento demasiadamente elevado, o que indica que, para

teores iguais ou maiores que 14,9% de Si, a estrutura destes filmes é praticamente amorfa ou que possui tamanho de cristalito demasiadamente reduzido. Ou seja, a adição de Si aos filmes de ZrN promove uma transição de uma estrutura cristalina para uma estrutura completamente amorfa.

De fato, a adição de silício contribui com o aumento da taxa de nucleação dos grãos de ZrN, e, portanto, o resultado é a formação de uma estrutura com tamanho de cristalito reduzido. A Tabela 5 ilustra o tamanho de cristalito calculado por Scherrer (Equação 7) para o plano (111) dos filmes de ZrN e Zr-Si-N.

**Tabela 5** – Tamanho de cristalito calculado pela Equação de Scherrer e índice de orientação preferencial calculado pelo método de Harris.

Amostra	Tamanho do Cristalito (nm)	Índice de Orientação Preferencial	
		(111)	(200)
ZrN	36 ± 3	2,6	0,1
ZrSiN_1	24 ± 2	2,4	0,2
ZrSiN_2	21 ± 1	2,5	0,3
ZrSiN_3	11 ± 1	2,2	0,4
ZrSiN_4	7 ± 1	1,4	0,7
ZrSiN_5	3 ± 1	-	-
ZrSiN_6	Amorfo	Amorfo	Amorfo

Os resultados apresentados na Tabela 5 indicam uma redução de 36 nm para 3 nm da amostra ZrN para a ZrSiN\_5 (Si 12,4 at.%), respectivamente, ratificando o efeito da adição do Si de reduzir o tamanho do cristalito por favorecer o processo de nucleação. Em outras palavras, a adição de Si a estes filmes permite obter cristalitos com tamanho inferior a 10 nm, formando, então, o que é denominado de nanoestrutura, fato em consonância com as observações da Figura 45.

O filme de ZrN depositado a temperatura ambiente possui forte orientação preferencial (111), mas, a adição de Si não foi capaz de alterar esta característica, mesmo para altos teores de Si ( $\geq 10$  at.%). A Tabela 5 demonstra também a evolução do índice de orientação preferencial dos filmes com a adição de Si. Cabe destacar que para

o filme ZrSiN\_5 não é observado pico na orientação (200) e, por isto, não há como calcular o índice de orientação preferencial para o mesmo.

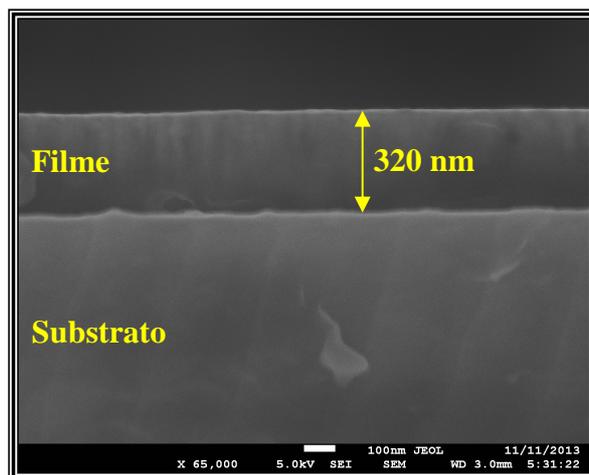
Os resultados demonstram que filmes de ZrN possuem elevado grau de orientação (111), mas, percebe-se que, a medida que o teor de Si aumenta, o índice de orientação preferencial para o plano (111) diminui, enquanto este cresce para o plano (200). Ou seja, a adição de Si contribui para reduzir o grau de orientação (111) e aumentar o (200), mas, apesar disto, não ocorre a inversão do grau de orientação mesmo para altas concentrações de silício.

Durante o crescimento do filme existe uma competição entre energia de superfície e energia de deformação. A adição de Si favorece a redução do tamanho dos cristalitos e, portanto, o sistema, a partir do momento em que o cristalito atingir um tamanho crítico, ou seja, uma área de superfície crítica, tenderá a minimizar a energia de superfície em detrimento da energia de deformação. Neste caso, o plano cristalográfico que possui menor energia de superfície é o (200) e, desta maneira, a adição de Si acaba por favorecer esta orientação cristalográfica.

Em virtude do pequeno tamanho de cristalito, o índice de orientação (200) deveria tornar-se a orientação preferencial em detrimento a orientação (111), fato este que não é observado. Isto, muito provavelmente, pode estar associado a contaminação do filme com o oxigênio, já que este, conforme dados de XPS, forma uma solução sólida na qual substituiu os átomos de nitrogênio no reticulado do ZrN. Tal fato provoca distorções no reticulado do ZrN, os quais podem estar favorecendo a orientação (111) em detrimento da (200).

Possivelmente, o principal efeito da contaminação do oxigênio nos filmes de Zr-Si-N seja o de manter o plano (111) como orientação preferencial, mas, apesar disto, este fato não impediu que ocorresse a formação de uma nanoestrutura com tamanho de cristalitos menores que 10 nm, a qual está de acordo com os resultados de MET.

Apesar da manutenção da orientação preferencial (111), ao visualizar a seção transversal do filme em microscópio eletrônico de varredura (MEV), percebe-se a inexistência de morfologia do tipo colunar, ratificando que o processo de nucleação provocado pela adição de Si é efetivo e suficiente para quebrar o desenvolvimento dos grãos colunares. A Figura 48 apresenta a micrografia para a amostra ZrSiN\_2.



**Figura 48** – Micrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura para a amostra ZrSiN\_2 com aumento de 65.000 vezes. Não é possível visualizar a estrutura colunar características de filmes finos.

A observação da seção transversal permite determinar a espessura do filme, a qual possui cerca de 320 nm, coerente com a espessura estimada de acordo com a taxa de deposição dos componentes deste filme fino, assim como se pode verificar que o mesmo é homogêneo e possui aparentemente uma boa adesão ao substrato.

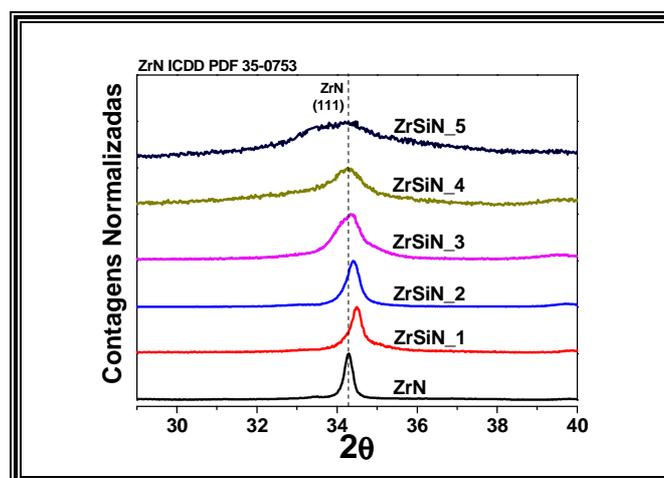
Ao avaliar a posição dos picos de difração do plano (111) dos filmes de Zr-Si-N, percebe-se que há um deslocamento do ângulo de difração ( $2\theta$ ) em função do teor de silício do filme. Estes dados estão apresentados na Tabela 6. A Figura 49 reapresenta os difratogramas de DRX da Figura 47, mas naquela as contagens estão normalizadas com fins de facilitar a visualização dos dados da Tabela 6.

Inicialmente, ao adicionar silício em baixa concentração (ZrSiN\_1), há um deslocamento do pico de difração para a direita. Mas, em contrapartida, ao adicionar silício em maiores concentrações, esta tendência é suprimida e se observa, então, uma redução do ângulo de difração ( $2\theta$ ) do plano (111).

Sabe-se que para baixas concentrações de silício, este elemento químico forma uma solução sólida do tipo substitucional, na qual o silício ocupa as posições do zircônio no reticulado cristalino do ZrN. Como o zircônio possui raio atômico maior do que o do silício (1,60 Å e 1,11 Å, respectivamente), a adição de Si no reticulado cristalino provoca uma contração do parâmetro de rede, ocasionando, portanto, um deslocamento para  $2\theta$  maiores. Assim, a formação de uma solução sólida do tipo substitucional justifica o deslocamento do pico de difração para a amostra ZrSiN\_1.

**Tabela 6** – Deslocamentos dos picos de difração do plano (111), fração volumétrica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e superfície de cobertura de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de acordo com a concentração de Si nos filmes finos. O deslocamento dos picos é função da formação de solução sólida substitucional de Si na rede do ZrN e da segregação de Si para a região dos contornos de grão.

Amostra	$2\theta$ (°) (111)	Fração Volumétrica $\text{Si}_3\text{N}_4$ (%)	Superfície de Cobertura - $\text{Si}_3\text{N}_4$
ZrN	34,3	-	-
ZrSiN_1	34,5	$15,5 \pm 0,5$	0,26
ZrSiN_2	34,4	$25,7 \pm 0,4$	$0,97 \pm 0,05$
ZrSiN_3	34,3	$35,0 \pm 0,4$	$0,95 \pm 0,03$
ZrSiN_4	34,2	$44,4 \pm 0,6$	$0,90 \pm 0,04$
ZrSiN_5	34,1	$51,6 \pm 0,6$	$0,52 \pm 0,02$
ZrSiN_6	Amorfo	$58,3 \pm 0,5$	Amorfo



**Figura 49** – DRX com contagens normalizadas para as amostras de ZrN e Zr-Si-N. Há deslocamento dos picos de difração (111) em função do teor de silício do filme.

Pode-se afirmar que quanto maior for o número de átomos de silício no interior do reticulado cristalino do nitreto de zircônio, maior será a distorção da rede e, conseqüentemente, a Lei de Bragg será satisfeita em ângulos maiores. Mas, esta afirmação é válida apenas até que o limite de solubilidade do Si na matriz do ZrN seja alcançado, quando, então, a tendência é de manutenção do parâmetro de rede.

Quando for alcançado o limite de solubilidade, o silício passará a se aglomerar na região dos contornos de grão, formando, então, o nitreto de silício, que é amorfo de

acordo com os resultados apresentados nas Figura 46 e Figura 47. A fração volumétrica deste composto na região de contornos será tanto maior quanto for a concentração de Si no filme fino.

Assim, ao atingir o limite de solubilidade do Si no reticulado do nitreto de zircônio, ocorrerá a segregação do nitreto de silício para a região dos contornos, formando uma estrutura composta de grãos de ZrN embebidos por uma fina camada amorfa de nitreto de silício. Na literatura costuma-se utilizar a expressão nc-ZrN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para representar esta morfologia [27-28].

Ao aumentar o teor de silício em concentrações superiores a 2,8 at.%, observa-se um deslocamento dos picos de difração para a esquerda, quando se esperava o aumento do ângulo de difração, caso o limite de solubilidade não tivesse sido alcançado, ou a sua manutenção no patamar observado para a amostra ZrSiN\_1.

Quando da segregação do nitreto de silício para a região dos contornos de grão, esta fase forma uma forte interface com a fase do ZrN, o que corrobora para o aumento da tensão residual compressiva dos grãos de ZrN e, conseqüentemente, favorece o deslocamento dos picos de difração para a esquerda, ou seja, aumento do valor do parâmetro de rede (*d*). Ao aumentar a concentração de silício no filme, aumenta a fração volumétrica deste composto na região dos contornos, o que propicia o aumento da espessura da camada de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que separa os grãos, aumentando a tensão residual dos grãos de ZrN e contribuindo para que o ângulo de difração ( $2\theta$ ) do plano (111) reduza ainda mais.

Quanto ao limite de solubilidade do Si no reticulado do ZrN, pode-se afirmar, baseado nos dados do difratograma de raios X, que tal limite é inferior ao da concentração da amostra ZrSiN\_1 (Si 2,8 at.%), pois a redução de intensidade e alargamento dos picos do DRX já denuncia o processo de segregação do silício para a região dos contornos de grão, fato que se soma aos dados de XPS.

Cabe informar que a amostra ZrSiN\_6 é amorfa, ou seja, não apresenta qualquer pico de difração e, portanto, não há o que se observar quanto ao deslocamento de picos.

A Tabela 6 também demonstra a fração volumétrica de nitreto de silício nos filmes de Zr-Si-N, assim como a superfície de cobertura do nitreto de silício. A superfície de cobertura foi calculada conforme metodologia indicada na seção 2.7 (Equação 2) e o limite de solubilidade do Si na matriz de ZrN foi estimado em 2,0 at.%

[59, 62]. Percebe-se que para o filme ZrSiN\_5, a fração volumétrica de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é superior a 50,0%.

Quanto maior a superfície de cobertura, maior é a espessura da camada amorfa recobrendo os grãos de ZrN. Quando este parâmetro é igual ou maior que 1, há indicação que os grãos de ZrN estão totalmente embebidos pela fase amorfa Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [19, 21].

A amostra ZrSiN\_1 possui uma superfície de cobertura relativamente pequena, indicando que os grãos não estão totalmente revestidos pela camada amorfa, fato justificado pelo fato da concentração deste filme estar próxima do limite de solubilidade do silício na matriz do ZrN. Mas, para as amostras ZrSiN\_2, ZrSiN\_3 e ZrSiN\_4, a superfície de cobertura se aproxima da unidade, indicando que o processo de segregação foi efetivo no tocante a formação da nanoestrutura.

Mas, para a amostra ZrSiN\_5, percebe-se que a superfície de cobertura reduz significativamente. Esta característica é explicada pela drástica redução do tamanho do cristalito deste filme (3 nm), pois isto aumenta excessivamente a área de contornos e, portanto, diminui a espessura da camada amorfa que separa os grãos cristalinos, mesmo com o aumento da fração volumétrica de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Retornando aos dados apresentados na Tabela 5, há que se observar a significativa redução do tamanho de cristalito que há para as amostras de maior teor de silício (Si ≥ 7,3 at.%), o que indica que existe um mecanismo diferenciado que provoca esta redução drástica quando o Si é incorporado a filmes de ZrN. Tal mecanismo está diretamente associado a segregação do Si e correspondente formação de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na região dos contornos de grão [27-28, 47, 52-53].

Nestes casos, o processo de segregação de nitreto de silício para os contornos é mais intenso, o que contribui para aumentar os sítios de nucleação e, conseqüentemente, aumentar a taxa de nucleação dos grãos de ZrN. Nesta situação, os grãos não conseguem crescer demasiadamente, já que as moléculas de nitreto de Si revestem os grãos de nitreto de zircônio, impedindo o processo de crescimento ou de coalescência de grãos e assegurando a formação da nanoestrutura do tipo nc-ZrN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, conforme observado na micrografia da Figura 45.

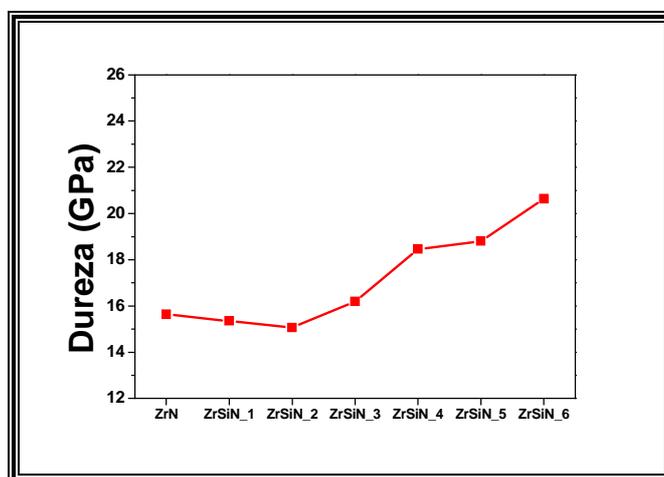
No limite, a fração volumétrica de nitreto de silício é tão alta que as moléculas de nitreto de zircônio não conseguem se organizar para formar os grãos, propiciando a formação de um filme amorfo conforme é observado para a amostra ZrSiN<sub>6</sub>.

Cabe salientar que o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é um material que atua como barreira a difusão e, portanto, a elevada concentração deste composto no filme dificulta a mobilidade do ZrN, acabando por inibir a cristalização do mesmo. Ou seja, quanto maior a fração volumétrica do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, menor a probabilidade de formação de cristais de ZrN.

Registra-se, por último, que não foram detectadas quaisquer fases associadas a compostos como o ZrSi<sub>2</sub> (dissilicato de zircônio) no difratograma, ratificando os dados de XPS.

#### 4.7 ENSAIOS DE DUREZA

Os filmes de ZrN e Zr-Si-N foram submetidos a ensaios de dureza com fins de avaliar o comportamento desta propriedade mecânica em função do teor de silício dos filmes. Estes resultados estão apresentados na Figura 50. A dureza do filme de ZrN foi de 15,6 GPa, coerente com os valores citados na literatura [25, 35].



**Figura 50** – Resultados de dureza para filmes de ZrN e Zr-Si-N. Apenas são observadas alterações da dureza para filmes com teor de Si maior que 7,3 at.%.

Os dados indicam que as amostras ZrSiN<sub>1</sub> e ZrSiN<sub>2</sub> não apresentaram variação significativa de dureza. Ou seja, nesta concentração a adição de Si não foi suficiente para alterar as propriedades mecânicas do filme. Ou seja, a formação da solução sólida substitucional de silício na rede do ZrN não contribuiu para o incremento

da dureza na amostra ZrSiN\_1, e, nem tampouco, o processo de segregação já observado para a amostra ZrSiN\_2.

Em contrapartida, a partir da amostra ZrSiN\_3 percebe-se uma tendência de crescimento da dureza com a adição de silício nos filmes. Para a amostra ZrSiN\_6, a qual possui a maior concentração de silício, a dureza atinge valor médio de 20,6 GPa, valor 32% superior a média registrada para o nitreto de zircônio.

Quando do processo de segregação do silício para a região dos contornos de grão, há a formação de uma forte interface entre a fase cristalina e a fase amorfa, cujo resultado é o aumento da tensão residual do filme, propriedade esta que impacta significativamente nos resultados de dureza de filmes finos. Portanto, o incremento de dureza, neste caso, pode estar relacionado ao aumento da tensão residual do filme.

Estes resultados estão coerentes com os dados de DRX, já que o incremento da tensão residual é também observado através do deslocamento dos picos de difração para a esquerda a medida que o teor de silício nos filmes aumenta.

Outra variável que impacta também na dureza dos filmes é a redução do tamanho de cristalito. Neste caso, para as amostras com teor de silício maior ou igual que 7,3%, há a formação da nanoestrutura, já que o tamanho de cristalito determinado por Scherrer (Equação 7) é da ordem de 10 nm ou menor. Para estruturas cristalinas com tal tamanho, o mecanismo de deformação principal é o deslizamento de contornos e, mais uma vez, como existe uma forte interface entre as fases cristalina e amorfa, a tendência é que haja um aumento da resistência a deformação plástica deste material e, portanto, aumento de dureza.

Desta maneira, o processo de segregação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para a região dos contornos é responsável pelo aprimoramento das propriedades mecânicas do filme fino, seja através da redução do tamanho do cristalito ou pelo aumento da tensão residual do filme fino.

#### **4.8 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO**

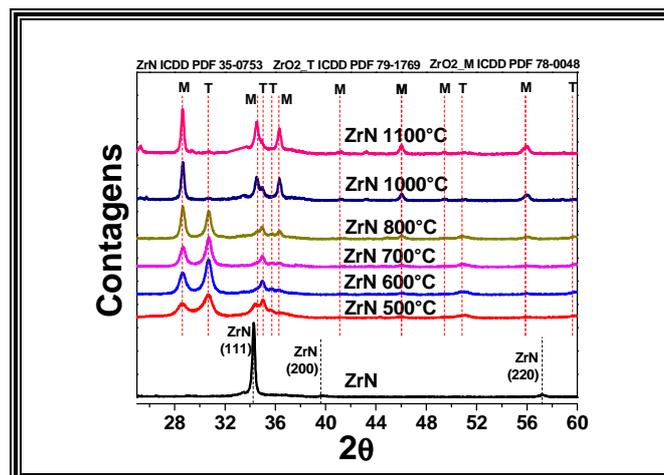
Os filmes depositados de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ZrN e Zr-Si-N foram submetidos a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 1000°C e 1100°C. O objetivo destes ensaios é avaliar a resistência a oxidação dos filmes finos a medida que o teor de silício aumenta.

As temperaturas de ensaio foram selecionadas de modo que se possa estimar aquela na qual o processo de decomposição do nitrogênio se inicia, que é o primeiro passo da oxidação, assim como aquela na qual as reações de oxidação são preponderantes, degradando completamente o filme fino. Ao final dos ensaios, os filmes foram submetidos a análises de raios X (DRX) e observação da superfície do filme por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para cada amostra, foram avaliadas a evolução das reações de oxidação e seus respectivos produtos a medida que a temperatura do ensaio aumentava, permitindo, ao final, verificar o desempenho de cada filme em função do seu respectivo teor de silício.

Para identificar as fases constituintes do filme após o processo de oxidação, foram utilizadas as fichas cristalográficas padrão para o óxido de zircônio tetragonal ( $ZrO_2$  T - ICDD PDF 79-1769), óxido de zircônio monoclinico ( $ZrO_2$  M - ICDD PDF 78-0048) e dissilicato de zircônio ( $ZrSi_2$  - ICDD PDF 06-0566).

Os resultados de DRX do filme ZrN estão ilustrados na Figura 51. A amostra oxidada a  $500^\circ C$  demonstra que a estrutura ainda contempla resquícios de grãos de ZrN orientados no plano (111), apesar do pico de difração ter sua intensidade reduzida drasticamente em relação ao pico da amostra não oxidada. Também se verifica que o ângulo de difração ( $2\theta$ ) do plano (111) está deslocado para a direita, fato justificado pela redução da tensão residual do filme, provocado exatamente pelo processo de relaxamento de tensões devido a exposição do filme a altas temperaturas.



**Figura 51** – DRX para as amostras ZrN submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de  $500^\circ C$  a  $1100^\circ C$ . T indica a fase  $ZrO_2$  tetragonal, enquanto M a fase  $ZrO_2$  monoclinica. No ensaio de maior temperatura, a estrutura é totalmente composta pela fase zircônia monoclinica ( $ZrO_2$  M).

De qualquer modo, a maioria dos picos de difração estão associados as fases do óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), tanto na fase monoclinica (M), quanto na fase tetragonal (T), sendo esta última a fase predominante. Ou seja, pode-se inferir que a  $500^\circ C$  já há um grande comprometimento do filme em função da oxidação do ZrN.

Como a fase tetragonal do óxido de zircônio é estável apenas em temperaturas maiores ou iguais que  $1170^\circ C$ , a fase monoclinica deveria ser a fase predominante destes filmes quando oxidadas em temperaturas como  $500^\circ C$ . Mas, sabe-se que é possível estabilizar a zircônia tetragonal em oxidações realizadas em temperaturas menores que  $1170^\circ C$ , desde que o tamanho de cristalito do filme tenha dimensões nanométricas [29]. A fase tetragonal possui energia de superfície menor que a fase monoclinica e, portanto, quando o tamanho do cristalito é muito pequeno, o sistema no intuito de minimizar a energia de superfície do filme, propiciará a estabilização do óxido de zircônio na estrutura tetragonal em detrimento a monoclinica.

Conforme dados da Tabela 5, o tamanho médio dos cristalitos da amostra ZrN é de 36 nm, o que, portanto, justifica a estabilização da zircônia tetragonal nestes filmes. Ou seja, o tamanho do cristalito é um fator decisivo para a estabilização seja da zircônia tetragonal ou monoclinica após os processos de oxidação.

No filme oxidado a  $600^\circ C$  não são detectados quaisquer picos de ZrN, apenas fases associadas ao  $ZrO_2$  tetragonal e monoclinico. Ou seja, para as condições de realização dos ensaios, o filme de ZrN foi completamente oxidado a temperaturas de  $600^\circ C$ .

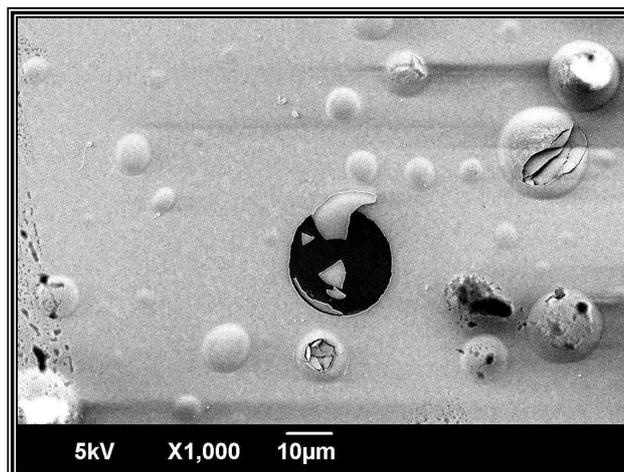
Nos ensaios em temperaturas maiores ou iguais a  $600^\circ C$ , percebe-se apenas uma inversão gradativa da estrutura predominante do filme fino de zircônia tetragonal para a monoclinica. Na oxidação realizada a  $1100^\circ C$ , só se observam picos de difração associados a fase do óxido de zircônio monoclinico.

Este fato está associado ao processo de coalescência de grãos, resultante da exposição do filme a elevadas temperaturas, cujo efeito é aumentar o tamanho de cristalito, o que, conseqüentemente, acaba por favorecer termodinamicamente a transformação da zircônia tetragonal em monoclinica.

Assim, à medida que a temperatura do ensaio aumenta, existem condições suficientes e necessárias para promover a estabilização da zircônia monoclinica até que

esta seja a única fase constituinte do filme fino, o que ocorreu em temperatura de 1100°C.

A superfície do filme ZrN observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstra grande quantidade de bolhas na sua superfície, já em temperaturas tão baixas quanto 500°C, as quais acabam por degradar o filme, expondo o substrato a atmosfera oxidante. A Figura 52 ilustra micrografia na qual é possível observar tal característica.



**Figura 52** – Micrografia de filme ZrN oxidado a 500°C. Filme degradado pelo processo de decomposição do nitrogênio, o qual é responsável pela formação de bolhas na superfície.

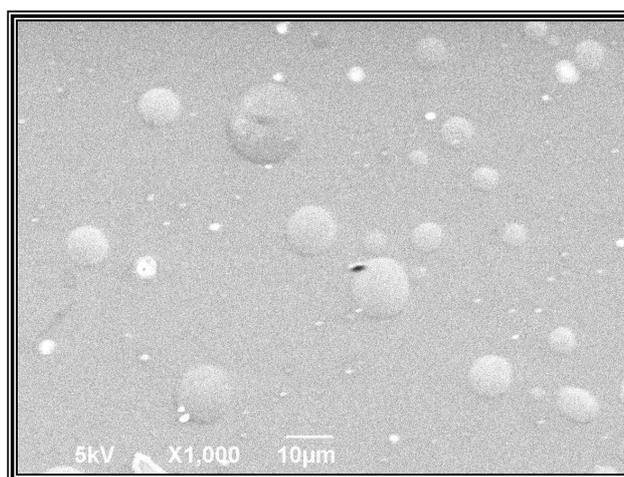
Os nitretos de metais de transição, quando expostos a temperaturas elevadas, sofrem processo denominado de decomposição do nitrogênio, ou seja, a ligação entre os átomos do metal e do nitrogênio são quebradas, tendo como resultado, então, a formação de nitrogênio gasoso ( $N_2$ ) e átomos livres do metal de transição (Me).

A formação do nitrogênio gasoso ( $N_2$ ) acaba se acumulando no reticulado cristalino da estrutura, degradando o filme fino através da formação das bolhas observadas na micrografia da Figura 52. Quando demasiadamente tensionadas, as bolhas se rompem, formando crateras na superfície e expondo o substrato a atmosfera oxidante.

Assim, quando da ocorrência da decomposição do nitrogênio no material, este gás é liberado para a atmosfera, deixando os átomos do metal livres para reagirem com oxigênio, propiciando, então, as reações de oxidação e a, conseqüente, formação dos óxidos.

Percebe-se que o processo de decomposição do nitrogênio, em filmes de ZrN, se inicia em temperaturas tão baixas quanto 500°C, fato que caracteriza, portanto, a sua baixa resistência a oxidação.

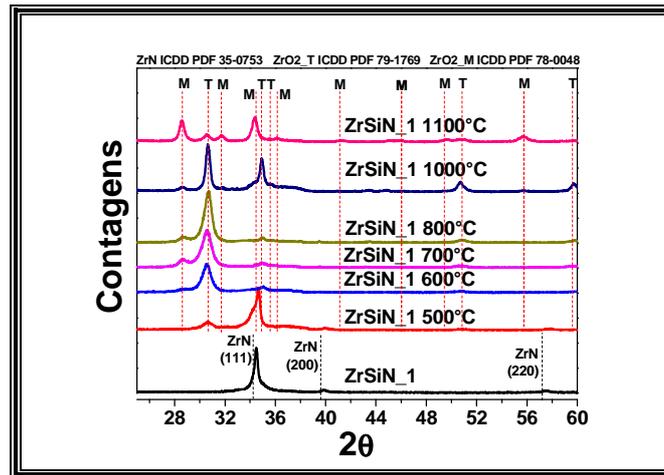
As amostras  $\text{Si}_3\text{N}_4$  também foram submetidas a ensaios de oxidação. Os resultados demonstram que a estrutura do filme permanece amorfa, mesmo para a temperatura mais alta de ensaio (1100°C). Ou seja, a exposição do filmes em altas temperaturas não foi suficiente para cristalizar a fase  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou formar óxidos cristalinos. A superfície dos filmes oxidados foi visualizada através de MEV e, para este tipo de material, as bolhas características do processo de decomposição do nitrogênio surgem apenas em temperaturas da ordem de 1000°C. A Figura 53 ilustra a micrografia da amostra  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oxidada a 1100°C.



**Figura 53** – Micrografia de filme  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oxidado a 1100°C. A formação de bolhas na superfície do filme só é observada em temperaturas da ordem de 1000°C.

Registra-se que o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  quando oxidado forma o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), cuja estrutura também é amorfa. O  $\text{SiO}_2$  possui estrutura densa e homogênea e mantém as características de barreira a difusão de maneira semelhante ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

A difração de raios X do filme ZrSiN\_1 está apresentada na Figura 54. O difratograma demonstra que a 500°C a amostra mantém o pico de difração (111) com elevada intensidade, apesar de existir pico associado a zircônia tetragonal. Ou seja, os resultados demonstram que o filme praticamente mantém o difratograma da amostra não oxidada, apresentando desempenho superior a amostra ZrN. Observa-se também o deslocamento do pico de difração para a direita, fato associado ao relaxamento de tensões devido a exposição do filme a temperatura de 500°C.



**Figura 54** – DRX para as amostras ZrSiN<sub>1</sub> submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 1100°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal, enquanto M a fase ZrO<sub>2</sub> monoclínica. No ensaio de maior temperatura, a estrutura é composta por ambas as fases do óxido de zircônio: tetragonal (ZrO<sub>2</sub> T) e monoclínica (ZrO<sub>2</sub> M).

Nos ensaios em temperatura de 600°C, não há presença de picos do nitreto de zircônio, apenas aqueles associados a zircônia tetragonal e monoclínica. Assim, percebe-se que a adição de silício em pequenas concentrações foi capaz de reduzir a taxa de oxidação do filme fino, mas ainda em valor insuficiente para resistir a temperaturas de 600°C.

Nos ensaios em temperaturas maiores que 600°C, percebe-se, mais uma vez, apenas uma inversão gradativa da estrutura predominante do filme fino de zircônia tetragonal para a monoclínica. Mas há que se observar que, apesar de existirem picos associados a zircônia monoclínica, os picos de maior intensidade são da fase zircônia tetragonal e isto se mantém até temperaturas de 1000°C. A fase monoclínica só é preponderante no ensaio de 1100°C e, mesmo assim, coexiste com a fase tetragonal. Tal fato não é observado para a amostra ZrN oxidada na mesma temperatura, já que nesta existem apenas picos de zircônia monoclínica.

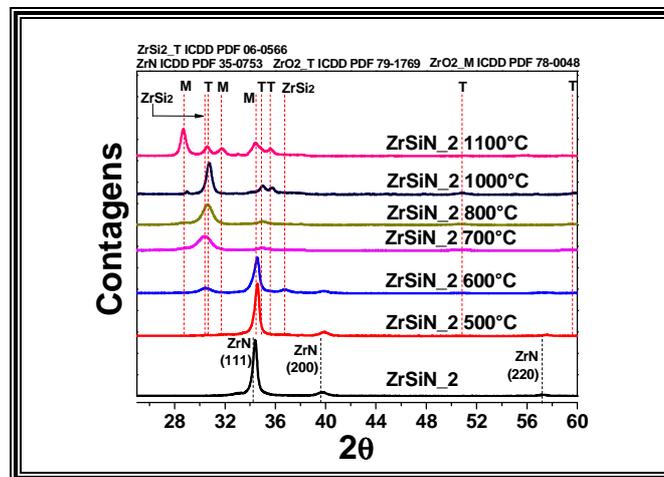
Retomando os dados da Tabela 5, o tamanho médio dos cristalitos da amostra ZrSiN<sub>1</sub> é de 24 nm. Ao comparar o tamanho de cristalito com o filme ZrN, percebe-se que há uma redução de 33% neste parâmetro, fato este que justifica a principal observação dos ensaios de oxidação da amostra ZrSiN<sub>1</sub>, ou seja, a manutenção da fase tetragonal mesmo em ensaios a 1100°C.

A observação da superfície da amostra ZrSiN<sub>1</sub> oxidada a 500°C ratifica os resultados de DRX, já que não são observadas falhas na superfície do filme associadas

ao processo de decomposição do nitrogênio. Assim, a adição de silício, mesmo em pequenas concentrações, já foi suficiente para estabilizar a estrutura do filme, permitindo certo incremento na sua resistência a oxidação. Fato este que indica que para tal concentração, já existe segregação de nitreto de silício para os contornos. O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  quando nos contornos, atua como barreira a difusão, atenuando o processo de decomposição do nitrogênio, assim como o processo de coalescência e crescimento de grãos.

Há que se registrar também que, como existem indícios de segregação de nitreto de silício para a região dos contornos de grãos para a amostra  $\text{ZrSiN}_1$ , o limite de solubilidade do silício na rede do  $\text{ZrN}$  é inferior a 2,8 at.%, o que está de acordo com os resultados de XPS e coerente com a estimativa realizada para o cálculo da superfície de cobertura do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

A difração de raios X do filme  $\text{ZrSiN}_2$  ratifica os resultados da amostra  $\text{ZrSiN}_1$  e, ainda, apresenta significativa evolução quanto a resistência a oxidação deste material. Cabe lembrar que nestes filmes a concentração de Si é de 4,9 at.%. A Figura 55 traz os difratogramas para a amostra  $\text{ZrSiN}_2$ .



**Figura 55** – DRX para as amostras  $\text{ZrSiN}_2$  submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 1100°C. T indica a fase  $\text{ZrO}_2$  tetragonal, enquanto M a fase  $\text{ZrO}_2$  monoclinica. O nitreto de zircônio se mantém estável em temperaturas de 600°C.

Nos ensaios a 500°C, o difratograma de raios X é praticamente idêntico ao da amostra não oxidada, seja em relação a intensidade ou alargamento dos picos de difração. A única diferença a ser observada é no tocante ao deslocamento dos picos de difração, que, conforme já comentado, trata-se de efeito relacionado a redução da tensão residual do filme.

Já nos ensaios a 600°C, a estrutura do ZrN ainda é mantida, fato observado pela presença dos picos (111) e (200), não há presença de qualquer fase associada a óxidos, seja na fase tetragonal ou monoclínica, mas surgem picos referentes a formação do intermetálico ZrSi<sub>2</sub>.

Fica claro a partir dos resultados, então, que o filme ZrSiN\_2 possui resistência a oxidação aprimorada, já que manteve a estrutura do filme não oxidado até temperaturas de 600°C.

Quanto a presença do intermetálico ZrSi<sub>2</sub>, sabe-se que a entalpia de formação deste composto é de apenas -159 kJ/mol, o que desfavorece a sua formação [82]. Desta maneira, a sua formação, muito provavelmente, está associada ao processo de decomposição do nitrogênio.

Nesta concentração de Si (4,9 at.%), o processo de segregação para os contornos assegura a formação da nanoestrutura na qual os grãos de ZrN estão embebidos em uma matriz de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sendo que o nitreto de silício atua como barreira a difusão, tanto para o oxigênio da atmosfera, quanto para os átomos componentes do filme. Assim, se o processo de decomposição do nitrogênio está ocorrendo, existirão átomos de zircônio livre no filme e, assim, poderá ocorrer a formação do intermetálico ZrSi<sub>2</sub>.

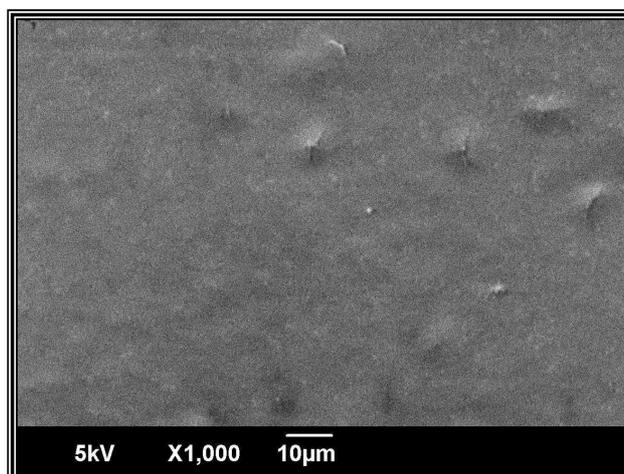
Analisando o difratograma do filme oxidado a 700°C, pode-se afirmar que este corrobora com a teoria apresentada. Nesta temperatura não é detectada a presença do nitreto de zircônio no filme, mas, por outro lado, o filme também não está oxidado, pois há apenas resquícios de formação de zircônia tetragonal. Basicamente, a estrutura do filme é composta pela formação do intermetálico ZrSi<sub>2</sub> e pelos compostos amorfos a base de silício.

Quando a 700°C, o processo de decomposição do nitrogênio é ainda maior, o que acaba por extinguir o nitreto de zircônio do filme. Mas, como a decomposição do nitreto de silício se inicia em temperaturas maiores, a barreira de difusão permanece ativa, impedindo a difusão do oxigênio e, portanto, os átomos de zircônio acabam formando ligações com os átomos de silício do filme.

Nos ensaios em temperaturas maiores que 700°C, estes basicamente reproduzem aqueles já observados para a amostra ZrSiN\_1. Ou seja, o filme já está totalmente oxidado nestas temperaturas e que se observa, praticamente, a formação da zircônia monoclínica apenas em temperaturas de 1100°C, ainda assim coexistindo com a fase

tetragonal. Cabe destacar que para temperaturas acima de 700°C não detectados quaisquer picos relacionados ao intermetálico  $ZrSi_2$ .

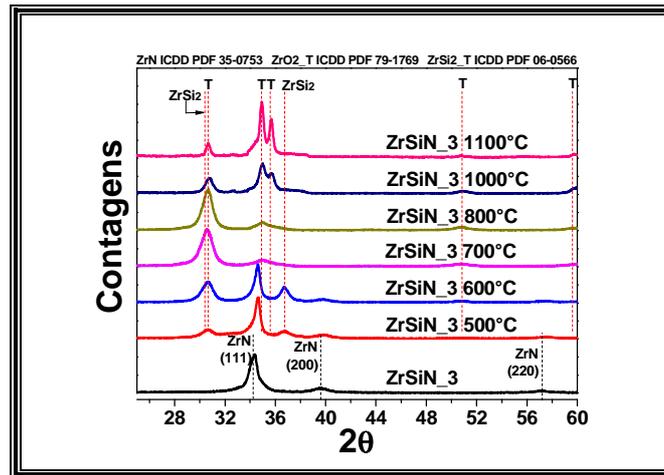
Apesar do processo de decomposição do nitrogênio aparentemente iniciar em temperaturas de 600°C, não são observadas imperfeições na superfície dos filmes  $ZrSiN_2$  oxidados nesta temperatura. Os defeitos da decomposição só são visíveis em temperaturas de 700°C. A Figura 56 ilustra micrografia na qual há a presença de bolhas na superfície em filme de  $ZrSiN_2$  oxidado a 700°C.



**Figura 56** – Micrografia de filme  $ZrSiN_2$  oxidado a 700°C. A formação de bolhas na superfície do filme decorrente da decomposição do nitrogênio só ocorre a partir desta temperatura.

Prosseguindo com as análises, a Figura 57 traz a difração de raios X do filme  $ZrSiN_3$ . Esta amostra praticamente reproduz o comportamento observado para o filme  $ZrSiN_2$ . A única característica peculiar da amostra  $ZrSiN_3$  é que nesta não é detectada a formação da zircônia monoclinica, mesmo na temperatura de 1100°C. Fato relacionado ao diminuto tamanho de cristalito, que nesta amostra atinge valores próximos de 10 nm. Mais uma vez, isto ratifica que o processo de segregação do silício para os contornos ocorreu, pois este é o responsável por reduzir o tamanho do cristalito, assim como impedir os processo de difusão de alta temperatura, mantendo a estrutura estável e inerte a oxidação em temperaturas de até 600°C e, mesmo acima desta, mantém a fase tetragonal estável em temperaturas da ordem de 1100°C.

Noutros termos, tais resultados ratificam a formação da nanoestrutura composta por grãos de  $ZrN$  embebidos em uma matriz amorfa de  $Si_3N_4$ , pois tais resultados só são possíveis desde que haja um mecanismo eficiente atuando como barreira a difusão durante os processos ativados termicamente.

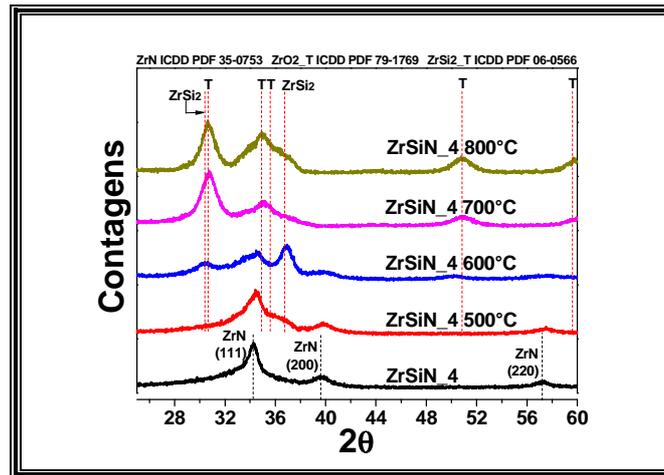


**Figura 57** – DRX para as amostras ZrSiN<sub>3</sub> submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 1100°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Neste difratograma não são observados quaisquer picos associados a fase zircônia monoclinica, mesmo para a temperatura de 1100°C.

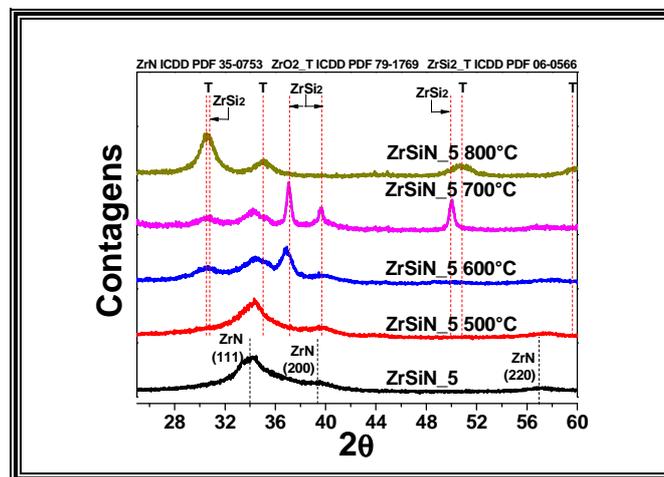
A fase da zircônia tetragonal, conforme já citado, é estável apenas em temperaturas acima de 1.170°C. Esta temperatura motivou que os ensaios de oxidação fossem realizados até 1100°C, pois era necessário ratificar a formação da nanoestrutura através da estabilização desta fase em alta temperatura. Como tal fato foi verificado para uma concentração de Si igual a 7,3 at.%, os ensaios de oxidação das amostras de maior teor de silício foram realizados apenas até a temperatura de 800°C. Neste caso, o objetivo é avaliar apenas se o aumento da concentração de silício é capaz de incrementar a resistência a oxidação destes filmes.

O filme ZrSiN<sub>4</sub>, apesar de possuir maior concentração de Si, não traz qualquer mudança em seu difratograma de raios X no tocante a resistência a oxidação, e portanto, são válidas todas as ponderações apontadas para a amostra ZrSiN<sub>3</sub>. A Figura 58 apresenta os difratogramas para o filme ZrSiN<sub>4</sub>.

Em contrapartida, os filmes da amostra ZrSiN<sub>5</sub> possuem uma característica bastante peculiar. Para os ensaios realizados até 600°C, estas seguem o mesmo comportamento observado para a amostra ZrSiN<sub>4</sub> e, portanto, não há o que se comentar. Mas, a amostra oxidada a 700°C mantém a estrutura do nitreto de zircônio e, ainda, não são detectadas quaisquer fases associadas a óxidos. Enquanto a amostra ZrN não resiste sequer a exposição em temperatura de 500°C, o filme ZrSiN<sub>5</sub> mantém a estrutura cristalina do ZrN até 700°C, o que significa um incremento de pelo menos 200°C na temperatura de oxidação. A Figura 59 ilustra estes resultados.



**Figura 58** – DRX para as amostras ZrSiN<sub>4</sub> submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 800°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Neste difratograma não são observados mudanças significativas em relação a amostra ZrSiN<sub>3</sub>.

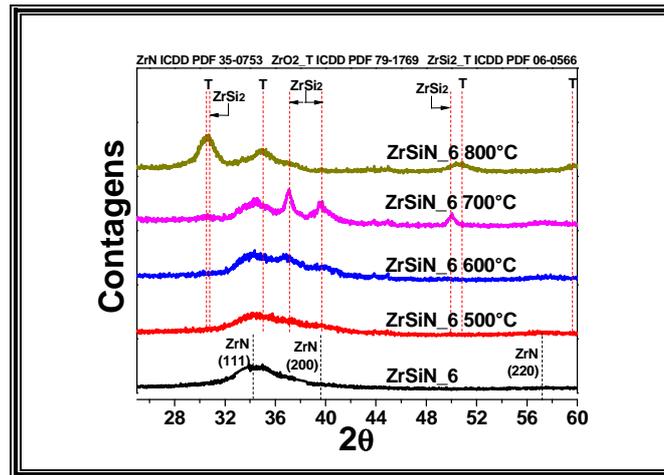


**Figura 59** – DRX para as amostras ZrSiN<sub>5</sub> submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 800°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal. A amostra oxidada a 700°C mantém a estrutura cristalina do ZrN e não apresenta picos relacionados a óxidos.

Quanto maior a adição de silício, maior é a fração volumétrica de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no filme e, portanto, maiores são os obstáculos para que o processo de difusão ocorra, assim como o processo de decomposição do nitrogênio. Desta maneira, é possível manter a fase do nitreto de zircônio estável em temperaturas de até 700°C.

Por fim, no ensaio a 800°C a amostra está totalmente oxidada, sendo detectada apenas a presença da zircônia na fase tetragonal.

O filme ZrSiN<sub>6</sub> é praticamente amorfo, já que nesta amostra apenas se observa um único pico de baixíssima intensidade e demasiadamente largo. Este filme também foi exposto aos ensaios de oxidação e os resultados estão apresentados na Figura 60.



**Figura 60** – DRX para as amostras ZrSiN<sub>6</sub> submetidas a ensaios de oxidação em temperaturas de 500°C a 800°C. T indica a fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Neste difratograma não são observadas mudanças significativas em relação a amostra ZrSiN<sub>5</sub>.

Apesar deste filme possuir maior concentração de Si (14,9 at.%), não são observadas quaisquer mudanças frente aos resultados já apresentados para a amostra ZrSiN<sub>5</sub>. O filme apenas oxida em temperatura de 800°C, mantendo estável o pequeno pico de ZrN até 700°C em conjunto com a fase ZrSi<sub>2</sub>.

A amostra ZrSiN<sub>6</sub> ratifica, portanto, o potencial que as amostras depositadas com alto teor de silício possuem em aprimorar a resistência a oxidação dos filmes em pelo menos 200°C.

A Tabela 7 explicita os resultados dos ensaios de oxidação, demonstrando as temperaturas nas quais são observados o início e fim do processo de decomposição do nitrogênio e das reações de oxidação. Cabe esclarecer que quanto a decomposição do nitrogênio, a temperatura de início corresponde ao surgimento de picos de ZrSi<sub>2</sub>, enquanto a final aquela em que não são observados quaisquer picos associados ao ZrN. Quanto as reações de oxidação, a temperatura de início reflete aquela na qual são identificadas a formação de óxidos pela primeira vez, enquanto a final a temperatura na qual a amostra está totalmente oxidada.

Os resultados da Tabela 7 demonstram que apesar do processo de decomposição do nitrogênio ser iniciado sempre em temperaturas inferiores a 600°C, a adição de silício reduz significativamente a taxa da decomposição, permitindo que o nitreto de zircônio seja estável em temperaturas menores que 800°C. Da mesma maneira, enquanto que para a amostra sem adição de silício as reações de oxidação se iniciam e terminam em temperaturas inferiores a 600°C, isto só acontece em temperaturas

menores que 800°C para os filmes com elevada adição de silício. A presença do nitreto de silício na região dos contornos atua efetivamente como a barreira a difusão, inibindo tanto o processo de decomposição do nitrogênio, quanto as reações de oxidação do filme, elevando em pelo menos 200°C a resistência a oxidação dos filmes de ZrN.

**Tabela 7** – Temperaturas de início e fim do processo de decomposição do oxigênio e das reações de oxidação. Resultados indicam que os filmes de maior concentração de silício elevam a resistência a oxidação em pelo menos 200°C.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>Decomposição_N2</sub> Início</b>	<b>T<sub>Decomposição_N2</sub> Final</b>	<b>T<sub>Oxidação</sub> Início</b>	<b>T<sub>Oxidação</sub> Final</b>
<b>ZrN</b>	< 500°C	< 600°C	< 500°C	< 600°C
<b>ZrSiN_1</b>	< 500°C	< 600°C	< 500°C	< 600°C
<b>ZrSiN_2</b>	< 600°C	< 700°C	< 700°C	< 800°C
<b>ZrSiN_3</b>	< 500°C	< 700°C	< 700°C	< 800°C
<b>ZrSiN_4</b>	< 600°C	< 700°C	< 700°C	< 800°C
<b>ZrSiN_5</b>	< 600°C	< 800°C	< 800°C	< 800°C
<b>ZrSiN_6</b>	< 600°C	< 800°C	< 800°C	< 800°C

## 5. CONCLUSÕES

O ajuste de componentes dos espectros de XPS indica a formação de uma estrutura bifásica composta por nitreto de zircônio (ZrN) e nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), sendo detectadas ligações com o oxigênio em ambas as fases, assim como, indícios de que o silício forma solução sólida substituindo os átomos de zircônio no reticulado do ZrN e que o seu limite de solubilidade é inferior a 2,8 at.%.

A nanoestrutura dos filmes de Zr-Si-N é composta por áreas cristalinas e amorfas, na qual os grãos cristalinos estão envoltos na fase amorfa. Resultados de EDS da região cristalina demonstram que há alta concentração de zircônio e a presença de silício, ratificando formação de solução sólida de Si na rede do ZrN, enquanto que as áreas amorfas são ricas em silício, sendo associadas a presença do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Tais fatos indicam que ocorreu o processo de segregação do silício para a região de contornos de grãos.

A adição de silício provoca redução da intensidade e alargamento dos picos de difração, efeitos justificados pelo processo de segregação do Si para a região dos contornos, o que propicia a redução do tamanho dos cristalitos de ZrN e a formação de uma nanoestrutura. Para elevadas concentrações de silício, ou seja, altas frações volumétricas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o filme é praticamente amorfo conforme observado para a amostra de maior teor de silício (14,9 at.%).

O tamanho dos cristalitos determinado pela equação de Scherrer atinge magnitude igual ou inferior a 10 nm, indicando o efeito da adição de silício no tocante a aumentar a taxa de nucleação dos grãos de ZrN e impedir o processo de coalescência dos grãos durante o crescimento do filme, fato associado a formação da camada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  revestindo os grãos, a qual possui características de barreira a difusão.

Os difratogramas de raios X revelam deslocamento dos picos de difração a medida que o teor de silício aumenta nos filmes, sendo tais justificados pela formação da solução sólida e pela forte interface existente entre as fases cristalina e amorfa, que é função da fração volumétrica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  presente na região dos contornos de grão.

Os ensaios de dureza indicam que para concentrações de  $\text{Si} \leq 4,9$  at.% não são observadas oscilações de dureza no filme, mas que há tendência de crescimento desta

propriedade a medida que a fração volumétrica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aumenta, fato provocado pelo aumento da tensão residual devido a forte interface entre as fases cristalinas e amorfa, assim como da redução do tamanho do cristalito resultante do processo de segregação.

Os resultados dos ensaios de oxidação mostram que a adição de Si manteve estável a zircônia na fase tetragonal em detrimento da fase monoclínica em temperaturas tão altas quanto  $1100^\circ\text{C}$ , assim como estabilizou o nitreto de zircônio, nos filmes de maior teor de silício, quando exposto a  $700^\circ\text{C}$ . Tais resultados só são possíveis caso haja mecanismo que atue como barreira a difusão, impedindo o processo de coalescência de grãos, inibindo a decomposição do nitrogênio e a difusão do oxigênio pela estrutura do filme. Papel este que é exercido pela camada de nitreto de silício que envolve os grãos de nitreto de zircônio.

A adição de Si aos filmes de ZrN é, portanto, responsável por aumentar a dureza do material, assim como por aprimorar a resistência a oxidação em pelo menos  $200^\circ\text{C}$ , fatos constatados principalmente no filme de Zr-Si-N depositado com 14,9 at.% de silício.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Musil, J., “Hard and superhard nanocomposite coatings”, *Surface & Coatings Technology*. v. 125. pp. 322-330, 2000.
- [2] Grips, V.K.W., Selvi, V.E., Barshilia, H.C, Rajam, K.S., “Effect of electroless nickel interlayer on the electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive dc magnetron sputtering”, *Electrochimica Acta*. v. 51. pp. 3461-3468, 2005.
- [3] Grips, V.K.W., Barshilia, H.C, Selvi, V.E., Kalavati, Rajam, K.S., “Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering” *Thin Solid Films*. v. 514. pp. 204-211, 2006.
- [4] Cunha, L., Andritschky, M., Rebouta, L., Pischow, K., “Corrosion of CrN and TiAlN coatings in chloride-containing atmospheres”, *Surface and Coatings Technology*. v. 116-119. pp. 1152-1160, 1999.
- [5] Yoo, Y.H, Le, D.P., Kim, J.G., Kim, S.K., Vinh, P.V., “Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt% NaCl solution”, *Thin Solid Films*. v. 516. pp. 3544-3548, 2007.
- [6] Ding, X.Z, Tan, A.L.K, Zeng, X.T, Wang, C., Yue, T. Sun, C.Q, “Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc”, *Thin Solid Films*. v. 516. pp. 5716-5720, 2007.
- [7] Martin, P.M., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. 3 ed. United Kingdom, Elsevier Inc., 2010.
- [8] Barshilia, H.C, Prakash, M.S., Poojari, A., Rajam, K.S., “Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process”, *Thin Solid Films*. v. 460. pp. 133-142, 2004.
- [9] Veprek, S., Veprek-Heijman, M.G.J, “Industrial applications of superhard nanocomposite coatings”, *Surface & Coatings Technology*. v. 202. pp. 5063-5073, 2008.

- [10] Abadias, G., Michel, A., Tromas, C., Jaouen, C., Dub, S.N., “Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings”, *Surface and Coating Technology*. v. 202, pp. 844-853, 2007.
- [11] Lee, J., Yang, G., “Preparation of TiAlN/ZrN and TiCrN/ZrN multilayers by RF magnetron sputtering”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. v. 19, pp. 795-799, 2009.
- [12] Leaven, L.V., Alias, M.N., Brown, R., “Corrosion behavior of ion plated and implanted films”, *Surface and Coatings Technology*. v. 53. pp. 25-34, 1991.
- [13] Souto, R.M., Alanyali, H., “Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings”, *Corrosion Science*. v. 42. pp. 2201-2211, 2000.
- [14] Veprek, S., Veprek-Heijman, M.G.J, Karvankova, P., Prochazka, J., “Different approaches to superhard coatings and nanocomposites”, *Thin Solid Films*, v. 476. pp. 1-29, 2005.
- [15] Procházka, J., Karvanková, P., Veprek-Heijman, M.G.J, Veprek, S., “Conditions required for achieving superhardness of  $\geq 45$  GPa in nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites”, *Materials Science & Engineering A*, v. 384. pp. 102-116, 2004.
- [16] Veprek, S., Mannling, H.D., Karvanková, P., Procházka, J., “The issue of the reproducibility of deposition of superhard nanocomposites with hardness of  $\geq 50$  GPa”, *Surface & Coatings Technology*. v. 200. pp. 3876-3885, 2006.
- [17] Ma, S., Prochazka, J., Karvankova, P., Ma, Q., Niu, X., Wang, X., Ma, D., Xu, K., Veprek, S., “Comparative study of the tribological behavior of superhard nanocomposite coatings nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with TiN”, *Surface & Coatings Technology*. v. 194. pp. 143-148, 2005.
- [18] Sandu, C.S., Harada, S., Sanjinés, R., Cavaleiro, A., “A unique approach to reveal the nanocomposite nc-MN/SiN-layer architecture of thin films via electrical measurements”, *Surface & Coatings Technology*. v. 204. pp. 1907-1913, 2010.
- [19] Sandu, C.S., Sanjinés, R., Benkahoul, M., Medjani, M., Lévy, F., “Formation of composite ternary thin films by magnetron sputtering co-deposition”, *Surface & Coatings Technology*. v. 201. pp. 4083-4089, 2006.

- [20] Sandu, C.S., Sanjinés, R., Medjani, F., “Control of morphology (ZrN crystallite size and SiN<sub>x</sub> layer thickness) in Zr–Si–N nanocomposite thin films”, *Surface & Coatings Technology*. v. 202. pp. 2278-2781, 2008.
- [21] 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 & Coatings Technology*. v. 201. pp. 4219-4223, 2006.
- [22] Sandu, C.S., Benkahoul, M., Sanjinés, R., Lévy, F., “Model for the evolution of Nb–Si–N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties”, *Surface & Coatings Technology*. v. 201. pp. 2897-2903, 2006.
- [23] 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 & Coatings Technology*. v. 204. pp. 969-972, 2009.
- [24] Patscheider, J., Zehnder, T., Diserens, M., “Structure–performance relations in nanocomposite coatings”, *Surface & Coatings Technology*. v. 146-147. pp. 201-208, 2001.
- [25] Musil, J., “Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness”, *Surface & Coatings Technology*. v. 207. pp. 50-65, 2012.
- [26] Benkahoul, M., Sandu, C.S., Tabet, N., Parlinska-Wojtan, M., Karimi, A., Lévy, F., “Effect of Si incorporation on the properties of niobium nitride films deposited by DC reactive magnetron sputtering”, *Surface & Coatings Technology*. v. 188-189. pp. 435-439, 2004.
- [27] Lin, J., Wang, B., Ou, Y., Sproul, W.D., Dahan, I., Moore, J.J., “Structure and properties of CrSiN nanocomposite coatings deposited by hybrid modulated pulsed power and pulsed dc magnetron sputtering”, *Surface & Coatings Technology*. v. 216. pp. 251–258, 2013.
- [28] Ghafoor, N., Petrov, I., Klenov, D.O., Freitag, B., Jensen, J., Greene, J.E., Hultman, L. and Odén, M., “Self-organized anisotropic (Zr<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)N<sub>y</sub> nanocomposites grown by reactive sputter deposition”, *Acta Materialia*. v. 82. pp. 179–189, 2015.

- [29] Pilloud, D., Pierson, J.F., Marco de Lucas, M.C., Alnot, M., “Stabilization of tetragonal zirconia in oxidized Zr-Si-N nanocomposite coatings”, *Applied Surface Science*. v. 229. pp. 132-139, 2004.
- [30] Grips, V.K.W., Barshilia, H.C, Selvi, V.E., Kalavati, Rajam, K.S., “Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering” *Thin Solid Films*. v. 514. pp. 204-211, Apr 2006.
- [31] Tentardini, E., Construção de um equipamento de deposição tipo magnetron sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2000.
- [32] Hubler, R., Schroer, A., Ensinger, W., Wolf, G.K., Schreiner, W.H., Baumvol, I.J.R., “Plasma and ion-beam-assisted deposition of multilayers for tribological and corrosion protection”, *Surface and Coatings Technology*. v. 60. pp. 561-565, 1993.
- [33] Roman, D., Deposição de Filmes Finos de Nitreto de Zircônio para Aplicação em Biomateriais. Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil, 2010.
- [34] Byon, E., Son, M., Hara, N., Sugimoto, K., “Corrosion behavior of boron-carbon-nitride films grown by magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*. v. 447-448. pp. 197-200, 2004.
- [35] Musil, J., Daniel, R., Zeman, P., Takai, O., “Structure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N films with a high (> 25 at.%) Si content”, *Thin Solid Films*. v. 388. pp. 238-238, 2005.
- [36] 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*. v. 34. pp. 632–638, 2012.
- [37] 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+ N2 mixtures”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. v. 12. pp. 2846-2854, 1994.

- [38] 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 & Coatings Technology*. v. 203. pp. 2591–2594, 2009.
- [39] Zeman, P., Musil, J., “Difference in high temperature oxidation resistance of amorphous Zr-Si-N and W-Si-N films with high Si content”, *Applied Surface Science*. v. 252. pp. 8319-8325, 2006.
- [40] Goldfarb, I., Pelleg, J., Zevin, L., Croitoru, N., “Lattice distortion in thin films of IVB metal (Ti, Zr, Hf) Nitrides”, *Thin Solid Films*. v. 200. pp. 117-127, 1991.
- [41] Abadias, G., “Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings”, *Surface and Coatings Technology*. v. 202. pp. 2223-2235, 2008.
- [42] Nanerjee, R., Chandra, R., Ayyub, P., “Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films”, *Thin Solid Films*. v. 405. pp. 64-72, 2002.
- [43] Roman, D., Bernardi, J., Amorim, C.L.G., Souza, F.S., Spinelli, A., Giacomelli, C., Figueroa, C.A, Baumvol, I.J.R, Basso, R.L.O, “Effect of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering”, *Materials Chemistry and Physics*. v. 130. pp. 147-153, 2011.
- [44] Mae, T., Nose, M., Zhou, M., Nagae, T., Shimamura, K., “The effects of Si addition on the structure and mechanical properties of ZrN thin films deposited by an r.f. reactive sputtering method”, *Surface and Coatings Technology*. v. 142. pp. 954-958, 2001.
- [45] Chieh, Y., Lo, W., Lu, F., “Microstructure evolution of ZrN films annealed in vacuum”, *Surface & Coatings Technology*. v. 200. pp. 3336 – 3340, 2006.
- [46] Chung, C.K., Chang, H.C., Chang, S.C., Liao, M.W., Lai, C.C., “Evolution of enhanced crystallinity and mechanical property of nanocomposite Ti–Si–N thin films using magnetron reactive co-sputtering”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 537. pp. 318-322, 2012.
- [47] Xu, J., Ju, H., Yu, L., “Influence of silicon content on the microstructure, mechanical and tribological properties of magnetron sputtered Ti-Mo-Si-N films”, *Vacuum*. v. 110. pp. 47-53, 2014.

- [48] 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*. v. 180-181. pp. 352-356, 2004.
- [49] Nose, M., Zhou, M., Nagae, T., Mae, T., Yokota, M., Saji, S., “Properties of Zr-Si-N coatings prepared by RF reactive sputtering”. *Surface and Coatings Technology*. v. 132. pp. 163-168, 2000.
- [50] Chou, W., Yu, G., Huang, J., “Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate”, *Surface and Coatings Technology*. v. 167. pp. 59-67, 2003.
- [51] Pilloud, D., Pierson, J. F., Takadoum, J., “Structure and tribological properties of reactively sputtered Zr-Si-N films”. *Thin Solid Films*. v. 496. pp. 445-449, 2006.
- [52] Sheng, S.H., Zhang, R.F., Veprek, S., “Phase stabilities and decomposition mechanism in the Zr-Si-N system studied by combined ab initio DFT and thermodynamic calculation”, *Acta Materialia*. v. 59. pp. 297-307, 2001.
- [53] Barna, P.B., Adamik, M., Labar, J., Kover, L., Toth, J., Devenyi, A., Manaila, R., “Formation of polycrystalline and microcrystalline composite thin films by codeposition and surface chemical reaction”, *Surface and Coatings Technology*. v. 125. pp. 138-150, 2000.
- [54] Yalamanchili, K., Forsén, R., Jiménez-Piqué, E. , Jöesaar, M.P.J., Roa, J.J., Ghafoor, N., Odén, M., “Structure, deformation and fracture of arc evaporated Zr-Si-N hard films”, *Surface & Coatings Technology*. v. 258. pp. 1100–1107, 2014.
- [55] Kim, J.W., Kim, K.H. Lee, D.B., Moore, J.J., “Study on high-temperature oxidation behaviors of Cr-Si-N films”, *Surface & Coatings Technology*. v. 200. pp. 6702–6705, 2006.
- [56] Park, J.H., Chung, W.S., Cho, Y., Kim, K.H., “Synthesis and mechanical properties of Cr-Si-N coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques”, *Surface & Coatings Technology*. v. 188–189. pp. 425– 430, 2004.
- [57] 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 & Coatings Technology*. v. 259. pp. 707–713, 2014.

- [58] Saladukhin, I.A., Abadias, G., Michel, A., Uglov, V.V., Zlotski, S.V., Dub, S.N., Tolmachova, G.N., “Structure and hardness of quaternary TiZrSiN thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering”, *Thin Solid Films*. v. 581. pp. 25–31, 2015.
- [59] Yazdi, M.A.P, Lomello, F., Wang, J., Sanchette, F., Dong, Z., White, T, Wouters, Y., Schuster, F., Billard, A., “Properties of TiSiN coatings deposited by hybrid HiPIMS and pulsed-DC magnetron co-sputtering”, *Vacuum*. v. 109. pp. 43-51, 2014.
- [60] 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 & Coatings Technology*. v. 228. pp. S524–S528, 2013.
- [61] Uglov, V.V., Abadias, G., Zlotski, S.V., Saladukhin, I.A., Skuratov, V.A., Leshkevich, S.S., Petrovich, S., “Thermal stability of nanostructured TiZrSiN thin films subjected to helium ion irradiation”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v. 354. pp. 264–268, 2015.
- [62] Schmitt, T., Steyer, P., Fontaine, J., Mary, N., Esnouf, C., O'Sullivan, M., Sanchette, F., “Cathodic arc deposited (Cr,Six)N coatings: From solid solution to nanocomposite structure”, *Surface & Coatings Technology*. v. 213. pp. 117–125, 2012.
- [63] Li, Q., Jiang, F., Leng, Y., Wei, R., Huang, N., “Microstructure and tribological properties of Ti(Cr)SiCN coating deposited by plasma enhanced magnetron sputtering”, *Vacuum*. v. 89. pp. 168-173, 2013.
- [64] Escobar, D., Ospina, R., Gómez, A.G., Restrepo-Parra, E., Arango, P.J., “X-ray microstructural analysis of nanocrystalline TiZrN thin films by diffraction pattern modeling”, *Materials Characterization*. v. 88. pp. 119–126, 2014.
- [65] Mège-Revil, A., Steyer, P., Fontaine, J., Pierson, J.F., Esnouf, C., “Oxidation and tribo-oxidation of nanocomposite Cr–Si–N coatings deposited by a hybrid arc magnetron process”, *Surface & Coatings Technology*. v. 204. pp. 973–977, 2009.
- [66] Khan, S., Mehmood, M., Ahmad, I., Ali, F., Shah, A., “Structural and electrical resistivity characteristics of vacuum arc ion deposited zirconium nitride thin films”, *Materials Science in Semiconductor Processing*.
- [67] Escobar, D., Ospina, R., Gómez, A.G., Restrepo-Parra, E., “Microstructure, residual stress and hardness study of nanocrystalline titanium–zirconium nitride thin films”, *Ceramics International*. v. 41. pp. 947–952, 2015.

- [68] Ariza, E., Rocha, L.A., Vaz, F., Cunha, L., Ferreira, S.C., Carvalho, P., Rebouta, L., Alves, E., Goudeau, P., Riviere, J.P., “Corrosion resistance of ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films obtained by rf reactive magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*. v. 469-470. pp. 274-281, Oct. 2004.
- [69] Chan, Y., Chen, H., Chao, P., Duh, J., Lee, J., “Microstructure control in TiAlN/SiN<sub>x</sub> multilayers with appropriate thickness ratios for improvement of hardness and anti-corrosion characteristics”, *Vacuum*. Mar. 2012.
- [70] Liu, C., Bi, Q., Matthews, A., “EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution”, *Corrosion Science*. v. 43. pp. 1953-1961, Dec. 2000.
- [71] Musil, J., Satava, V., Zeman, P., Cerstvy, R., “Protective Zr-containing SiO<sub>2</sub> coatings resistant to thermal cycling in air up to 1400°C”, *Surface and Coatings Technology*. v. 203. pp. 1502-1507, 2009.
- [72] Veprek, S., Veprek-Heijman, M.G.J., “Limits to the preparation of superhard nanocomposites: impurities, deposition and annealing temperature”, *Thin Solid Films*. v. 522. pp. 274-282, 2012.
- [73] Kulczyk-Malecka, J., Kelly, P.J., West, G., Clarke, G.C.B., Ridealgh, J.A., “Diffusion studies in magnetron sputter deposited silicon nitride films”, *Surface & Coatings Technology*. v. 255. pp. 37–42, 2014.
- [74] Steyer, P., Pilloud, D., Pierson, J.F., Millet, J.P., Charnay, M., Stauder, B., Jacquot, P., “Oxidation resistance improvement of arc-evaporated TiN hard coatings by silicon addition”, *Surface & Coatings Technology*. v. 201. pp. 4158–4162, 2006.
- [75] Thobor-Keck, A., Lapostolle, F., Dehlinger, A.S., Pilloud, D., Pierson, J.F., Coddet, C., “Influence of silicon addition on the oxidation resistance of CrN coatings”, *Surface & Coatings Technology*. v. 200. pp. 264–268, 2005.
- [76] Kim, D., La, J., Kim, K., Kim, S., Lee, S., “Tribological properties of CrZr–Si–N films synthesized using Cr–Zr–Si segment targets”, *Surface & Coatings Technology*. v. 259. pp. 71–76, 2014.
- [77] Diserens, M., Patscheider, J., Levy, F., “Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN–SiN<sub>x</sub> physical-vapor-deposited thin films”, *Surface and Coatings Technology*. v. 120-121. pp. 158-165, 1999.

- [78] Pilloud, D., Pierson, J.F., Steyer, P., Mege, A., Stauder, B., Jacquot, P., “Use of silane for the deposition of hard and oxidation resistant Ti–Si–N coatings by a hybrid cathodic arc and chemical vapour process”, *Materials Letters*. v. 61. pp. 2506–2508, 2007.
- [79] Pilloud, D., Pierson, J.F., Marco de Lucas, M.C., Cavaleiro, A., “Study of the structural changes induced by air oxidation in Ti–Si–N hard coatings”, *Surface & Coatings Technology*. v. 202. pp. 2413–2417, 2008.
- [80] Wiiala, U.K., Penttinen, I.M., Korhonen, A.S., “Improved corrosion resistance of physical vapour deposition coated TiN and ZrN”, *Surface and Coatings Technology*. v. 41. pp. 191-204, Apr. 1989.
- [81] Hsiao, C., Teng, H., Lu, F., “Formation of zirconia coatings on ZrN-coated substrates by plasma electrolytic oxidation”, *Surface & Coatings Technology*. v. 269. pp. 295–301, 2015.
- [82] Daniel, R., Musil, J., Zeman, P., Mitterer, C., “Thermal stability of magnetron sputtered Zr–Si–N films”, *Surface & Coatings Technology*. v. 201. pp. 3368–3376, 2006.
- [83] Kodigala, S. R., *Thin Film Solar Cells from Earth Abundant Materials*, Elsevier Inc., 2014.
- [84] Ebnesajjad, S., Ebnesajjad, C., *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, Elsevier Inc. 2014.
- [85] Mattox, D. M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Elsevier Inc., 2010.
- [86] Leng, Y., *Materials Characterization – Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, John Wiley & Sons, 2008.
- [87] Sibilja, J. P., *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, 1996.
- [88] Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F., Muilenger, G.E., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 1 ed. United States of America, Perkin-Elmer Corporation, 1979.

- [89] Shin, S.-H., Cho, J.-W., Kim, S.-H., “Structural Investigations of CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Glasses by Raman Spectroscopy and XPS Considering its Application to Continuous Casting of Steels”, *Materials and Design*. v. 76. pp. 1-8, 2015.
- [90] Wiame, H., Centeno, M.A., Picard, S., Bastians, P., Grange, P., “Thermal Oxidation Under Oxygen of Zirconium Nitride Studied by XPS, DRIFTS, TG-MS”, *Journal of the European Ceramic Society*. v. 18. pp. 1293-1299, 1998.
- [91] Del Re, M., Gouttebaron, R., Dauchot, J.P., Leclere, P., Terwagne, G., Hecq, M., “Study of ZrN layers deposited by reactive magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*. v. 174-175. pp. 240-245, 2003.
- [92] Cubillos, G.I., Bethencourt, M., Olaya, J.J., Alfonso, J.E., Marco, J.F., “The influence of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrO<sub>x</sub>Ny/ZrO<sub>2</sub> coatings deposited using RF sputtering”, *Applied Surface Science*. v. 309. pp. 181-187, 2014.
- [93] Milosev, I., Strehblow H.H., Navinsek, B., “Comparison of TiN, ZrN and CrN Hard Nitride Coatings: Electrochemical and Thermal Oxidation”, *Thin Solid Films*. v. 303. pp. 246-254, 1997.
- [94] Cubillos, G.I., Olaya, J.J., Bethencourt, M., Antorrena, G., El Amrani, K., “Synthesis and Characterization of Zirconium Oxynitride ZrO<sub>x</sub>Ny Coatings Deposited via Unbalanced DC Magnetron Sputtering”, *Materials Chemistry and Physics*. v. 141. pp. 42-52, 2013.
- [95] Matsuoka, M., Isotani, S., Sucasaire, W., Zambom, L.S., Ogata, K., “Chemical Bonding and Composition of Silicon Nitride Films Prepared by Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition”. v. 204. pp. 2923-2927, 2010.
- [96] 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*. v. 200. pp. 2228-2235, 2005.
- [97] Wong, Y.H., Cheong, K.Y., “Thermal Oxidation and Nitridation of Sputtered Zr Thin Film on Si via N<sub>2</sub>O Gas”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 509. pp. 8728-8737, 2011.

- [98] Sahu, B.S., Srivastava, P., Agnihotri, O.P., Shivaprasad, S.M., “Effect of Low Temperature Oxidation on Dielectric Properties of Mercury Sensitized Photo-Deposited Silicon Nitride Films”, *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 351. pp. 771-776, 2005.
- [99] Signore, M.A., Rizzo, A., Mirengi, L., Tagliente, M.A., Capello, A., “Characterization of zirconium oxynitride films obtained by radio frequency magnetron reactive sputtering”, *Thin Solid Films*. v. 515. pp. 6798-6804, 2007.
- [100] Rizzo, A., Signore, M.A., Mirengi, L., Tapfer, L., Piscopiello, E., Salernitano, E., Giorgi, R., “Sputtering Deposition and Characterization of Zirconium Nitride and Oxynitride Films”, *Thin Solid Films*. v. 520. pp. 3532-3538, 2012.
- [101] Rizzo, A., Signore, M.A., Mirengi, L., Di Luccio, T., “Synthesis and Characterization of Titanium and Zirconium Oxynitride Coatings”, *Thin Solid Films*. v. 517. pp. 5956-5964, 2009.
- [102] Jin, G., Cui, X., Hao, J., Liu, E., Wei, S., Shao, T., “Structure and corrosion resistance in physiological solution of Hf–Si–N films deposited by IBAD”, *Surface and Coatings Technology*. v. 228. pp. S449-S451, 2013.
- [103] Zhang, S., Sun, D., Fu, Y., Pei, Y.T., De Hosson, J.T.M., “Ni-toughened nc-TiN/a-SiNx nanocomposite thin films”, *Surface and Coatings Technology*. v. 200. pp. 1530-1534, 2005.
- [104] Rtimi, S., Pascu, M., Sanjines, R., Pulgarin, C., Ben-Simon, M., Houas, A., Lavanchy, J.C., Kiwi, J., “ZrNO-Ag Co-Sputtered Surfaces Leading to E. Coli Inactivation under Actinic Light: Evidence for the Oligodynamic Effect”, *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 138-139. pp. 113-121, 2013.
- [105] Rizzo, A., Signore, M.A., Mirengi, L., Capello, A., Tapfer, L., “Nano-crystalline Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering”, *Surface and Coatings Technology*. v. 204. pp. 2019-2022, 2010.
- [106] ASTM G 54-84 – Standard Practice for Simple Static Oxidation Testing – August 1991.
- [107] Benkahoul, M., Martinez, E., Karimi, A., Sanjinés, R., Lévy, F., “Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN<sub>x</sub> thin films”, *Surface & Coatings Technology*. v. 180-181. pp. 178-183, 2004.

[108] Lamni, R., Martinez, E., Springer, S.G., Sanjines, R., Schmid, P.E., Levy, F., “Optical and electronic properties of magnetron sputtered ZrN<sub>x</sub> thin films”, *Thin Solid Films*. v. 447-448. pp. 316-321, 2004.

[109] Zhang, X., Byrne, M.S., Lad, R.J., “Structure and optical properties of Zr-Si-N thin films on sapphire”, *Thin Solid Films*. v. 518. pp. 1522-1526, 2009.