

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE FILMES FINOS DE Zr_xN E $Zr_xSi_{1-x}N$ DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

D. R. Fernandez¹; F. G. R. Freitas¹; L. C. Félix¹; R. G. Carvalho¹; A. S. Fontes Jr¹; A. H. da Silva Junior²; E. K. Tentardini¹.

¹Universidade Federal de Sergipe. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Av. Marechal Rondon, S/N, São Cristóvão-SE, Brasil; ²Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

daniel.angel0275@gmail.com

Este trabalho tem como objetivo avaliar a resistência à oxidação de filmes finos de nitreto de zircônio puro e com a adição de silício (ZrN e $ZrSiN$, respectivamente). A deposição dos filmes finos foi realizada através da técnica de magnetron sputtering reativo (RMS), sendo estes caracterizados por espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), difração de raios X em ângulo rasante (GAXRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e ensaios de oxidação em temperaturas de 500 a 700°C. Este estudo avaliou filmes finos com concentração de silício de até 14,9 at.%. Os resultados de DRX demonstram apenas picos característicos do ZrN , o que permite inferir que o Si_3N_4 possui estrutura amorfa. Os resultados dos ensaios de oxidação apontam que o filme com 14,9 at.% de silício apresenta incremento de 200°C na temperatura de oxidação em relação ao filme de ZrN puro.

Palavras-chave: nitreto de zircônio, oxidação, *sputtering*, nitreto de silício.

INTRODUÇÃO

Filmes finos de nitretos de metais de transição (MeN) apresentam boas propriedades como baixo coeficiente de fricção, dureza elevada e resistência à corrosão. Estes filmes são largamente estudados e empregados em ferramentas de corte, moldes e componentes mecânicos (1,2). Entretanto, algumas aplicações requerem que o revestimento mantenha as boas propriedades em altas temperaturas e, para tanto, há que se estudar estratégias para impedir a degradação ou oxidação da estrutura do filme. Ou seja, além de possuir propriedades

diferenciadas, estes filmes devem possuir também uma boa resistência à oxidação (3).

Neste contexto, destaca-se o nitreto de zircônio (ZrN), pois, além das propriedades já citadas, este filme possui também considerável estabilidade térmica (4-6). Apesar disto, a resistência à oxidação deste filme é limitada (6). Sua microestrutura do tipo colunar não impõe barreiras à permeação do oxigênio, o que facilita a difusão deste composto para o interior do filme fino e limita a resistência à oxidação em temperaturas pouco acima dos 500°C (3).

Um mecanismo viável para o incremento da resistência a oxidação em filmes finos de ZrN é a formação de um composto ternário do tipo Zr-Si-N. Dependendo da concentração de silício e das condições de deposição, ocorre a formação de nitreto de silício (Si_3N_4) na região dos contornos de grão do filme fino, de maneira que a referida fase encapsula os grãos de ZrN (7), atuando, assim, como barreira à difusão do oxigênio e propiciando, portanto, um aumento potencial na resistência à oxidação do material.

Alguns autores já retrataram as vantagens da adição de silício ao ZrN. Nose *et al.* evidenciaram resistência à oxidação máxima em concentrações de silício de 10 at.% (6). Já Musil *et al.* constataram potencial de resistência à oxidação de filmes finos de ZrSiN em temperaturas de até 1300°C para altos teores de silício (> 25 at.%) (8). Estes trabalhos são exemplos de divergências existentes na literatura sobre a concentração de silício que aprimora a resistência à oxidação de filmes finos de ZrSiN.

Diante disto, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência do silício na resistência à oxidação de filmes finos de ZrN e ZrSiN. Estes filmes foram depositados através da técnica de *magnetron sputtering* reativo (RMS) em concentrações de até 14,9 at.% e caracterizados por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS), difração de raios X de ângulo rasante (GAXRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de oxidação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes finos de ZrN e ZrSiN foram depositados através da técnica de *magnetron sputtering* reativo (RMS) com um equipamento AJA, modelo Orion 5-HV *Sputtering Systems*, utilizando alvos individuais de zircônio e silício com pureza de

99,7% e 99,9%, respectivamente. Previamente às deposições foi realizado o condicionamento da câmara de vácuo até uma pressão de base de $1,3 \times 10^{-5}$ Pa. Além disso, foi realizado um *sputtering* nos alvos para a retirada de impurezas da superfície dos mesmos previamente a deposição dos filmes finos.

Para as análises de GAXRD, ensaios de dureza e de oxidação foram empregados substratos de silício monocristalino. Já para as análises de RBS foram utilizados substratos de polietileno.

Oito amostras foram depositadas e estas estão indicadas na Tabela 1. Os parâmetros de deposição empregados foram: potência no alvo de Zr de 120 W; razão Ar/N₂ de 19/2 e pressão de trabalho de 4×10^{-1} Pa. A potência aplicada no alvo de Si para cada filme também está indicada na Tabela 1.

Tabela 1: Potência aplicada no alvo de Si para as diferentes amostras.

Amostras	Potência Si (W)
ZrN	0
Si ₃ N ₄	150
ZrSiN_1	25
ZrSiN_2	50
ZrSiN_3	75
ZrSiN_4	100
ZrSiN_5	125
ZrSiN_6	150

As análises de RBS dos filmes foram realizadas em um 3 MV Tandetron, utilizando partículas alfa aceleradas até 2 MeV com detector a base de silício posicionado a um ângulo de 165° em relação ao feixe incidente. Os ensaios de GAXRD foram realizados em equipamento da marca Shimadzu modelo XRD-6000 com ângulo rasante de 1°. Os ensaios de oxidação foram realizados em um forno do tipo mufla, expondo os filmes a temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C. Os ensaios duraram 30 minutos e foi usada uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Após os ensaios, as amostras foram resfriadas ao ar.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A técnica de RBS foi utilizada para determinar a concentração atômica dos elementos constituintes dos filmes finos. Os resultados foram tratados com o *software* RUMP®. A Figura 1 ilustra o espectro de RBS para a amostra ZrSiN₆, enquanto que a Tabela 2 traz a composição química para os elementos Zr, Si e N.

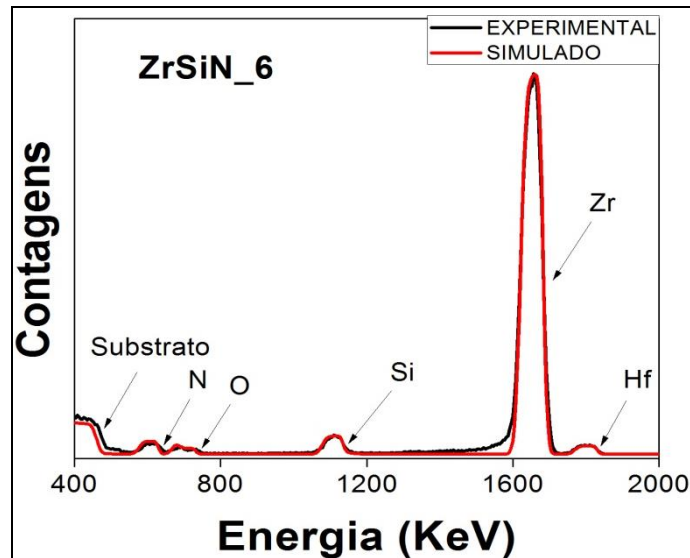


Figura 1: Espectro de RBS para a amostra ZrSiN₆.

Tabela 2: Composição química dos filmes de acordo com análises de RBS

Amostra	Composição química		
	Si (at %)	Zr (at %)	N (at %)
ZrN	-	49,9 ± 0,6	50,1 ± 0,6
Si ₃ N ₄	48,8 ± 0,6	-	51,2 ± 0,6
ZrSiN ₁	2,8 ± 0,1	46,6 ± 0,6	50,7 ± 0,6
ZrSiN ₂	5,0 ± 0,1	44,1 ± 0,7	51,0 ± 0,7
ZrSiN ₃	7,3 ± 0,1	41,3 ± 0,7	51,4 ± 0,7
ZrSiN ₄	10,0 ± 0,2	41,3 ± 0,8	48,7 ± 0,8
ZrSiN ₅	12,4 ± 0,2	41,1 ± 0,8	46,4 ± 0,8
ZrSiN ₆	14,9 ± 0,2	40,9 ± 0,8	44,2 ± 0,8

Os dados de RBS demonstram a presença de impurezas como háfnio (Hf) e oxigênio (O). O primeiro é inerente ao alvo de zircônio, que possui este elemento impregnado em sua matriz, porém, em quantidades desprezíveis. O segundo provém da câmara ou dos gases empregados durante o processo de deposição (argônio e

nitrogênio). Apesar da alta pureza dos gases (99,999%) e do prévio condicionamento da câmara de deposição, a alta reatividade do oxigênio torna sua eliminação uma tarefa árdua.

A Figura 2 traz o difratograma da amostra ZrN. Nesta pode-se observar os picos característicos do nitreto de zircônio. Por outro lado, o espectro de raios X da amostra Si_3N_4 , o qual não está apresentado, não traz qualquer pico desta fase, indicando que este composto quando depositado possui estrutura amorfa.

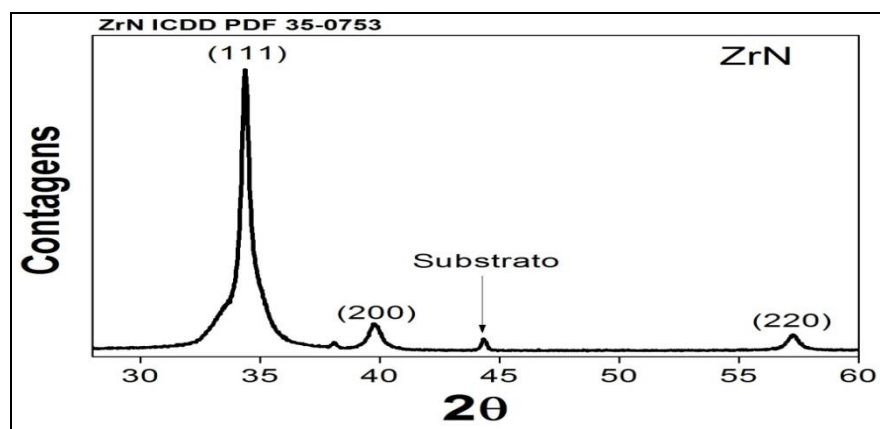


Figura 2: Difratograma do filme fino de ZrN. Percebe-se a forte orientação preferencial no plano (111) para o ZrN.

Os difratogramas das amostras com adição de silício estão ilustrados na Figura 3. Nestes espectros não há qualquer indício de picos associados a fase Si_3N_4 . Isto significa que o silício presente nas amostras formou um composto amorfo na região dos contornos de grão ou uma solução sólida do tipo substitucional, na qual os átomos de Zr são substituídos pelos átomos de Si. Por outro lado, as amostras de ZrSiN apresentam os picos característicos do ZrN, mas, pode-se observar que ao aumentar a concentração de silício, há um alargamento e redução de intensidade gradativo destes picos até que, para a amostra de maior concentração de silício, não são observados praticamente os picos de difração. Ou seja, a adição de silício tem potencial de tornar a estrutura do filme amorfa.

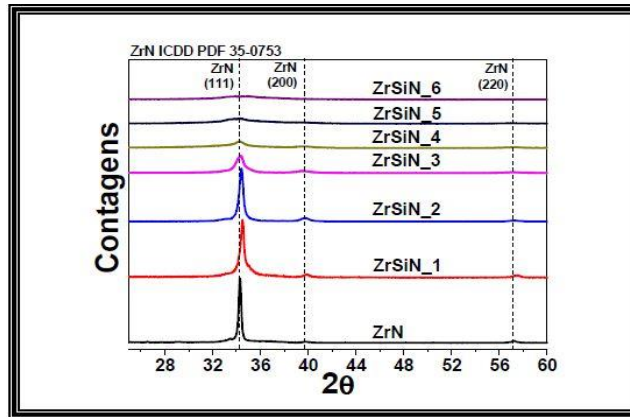


Figura 3: Difractogramas das amostras de ZrN e ZrSiN. O aumento da concentração de silício causa uma perda de cristalinidade.

As micrografias de MEV demonstram que a estrutura colunar característica do filme fino de ZrN foi completamente extinta quando da adição de silício. A título de exemplo, a Figura 4 ilustra a micrografia da seção transversal da amostra ZrSiN_2.

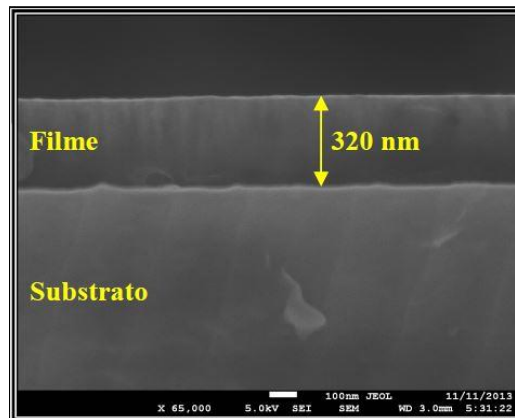


Figura 4: Micrografia da seção transversal da amostra ZrSiN_2 obtida através de microscopia eletrônica de varredura. A estrutura colunar característica do filme fino de ZrN não existe.

Os resultados de GAXRD e do MEV, reforçados com dados da literatura (2,7,9-11), permitem inferir que o silício se deposita nos contornos de grão do ZrN na fase amorfa Si_3N_4 . Fato este importante, pois o nitreto de silício possui características de barreira à difusão (12,13), formando, portanto, uma estrutura ideal para filmes nos quais se deseja obter boa resistência a oxidação.

Com o intuito de avaliar a resistência à oxidação dos filmes finos, estes foram submetidos a ensaios em temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C. Ao final, as amostras foram analisadas por GAXRD para constatar a formação ou não de óxidos na estrutura cristalina dos filmes. A Figura 6 e a Figura 7 apresentam os difractogramas do ZrN e ZrSiN, respectivamente, após os ensaios de oxidação.

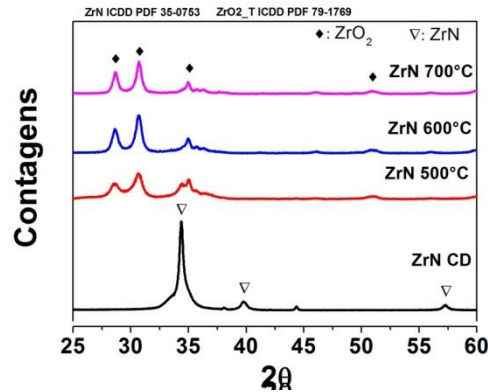


Figura 6: Espectro de raios X da amostra de ZrN em diferentes temperaturas. A 500°C o filme está quase que completamente oxidado.

Quando exposto a 500°C, pode-se observar que a estrutura do ZrN se transforma quase que completamente na estrutura do ZrO₂, indicando que o filme foi praticamente oxidado nesta temperatura.

O espectro de difração de raios X da amostra ZrSiN_1 apresentado na Figura 7a) confirma que a amostra a 500°C ainda apresenta o pico (111) do ZrN, apesar de indicar o início de formação de ZrO₂ nesta temperatura, pois há um pico de óxido de baixa intensidade. Porém, a 600°C esta amostra já está completamente oxidada, cabendo apenas destacar que esta apresentou desempenho melhor que o ZrN puro.

A amostra ZrSiN_2 manteve os picos de difração característicos do ZrN a 500°C e 600°C. A Figura 7b) confirma que existem apenas pequenos picos relacionados ao óxido nestas temperaturas. Porém, a 700°C a estrutura do filme se mostra degradada pela presença de óxidos. A amostra ZrSiN_3 apresenta comportamento semelhante à amostra anterior e, por isto, seu espectro de raios X não está apresentado.

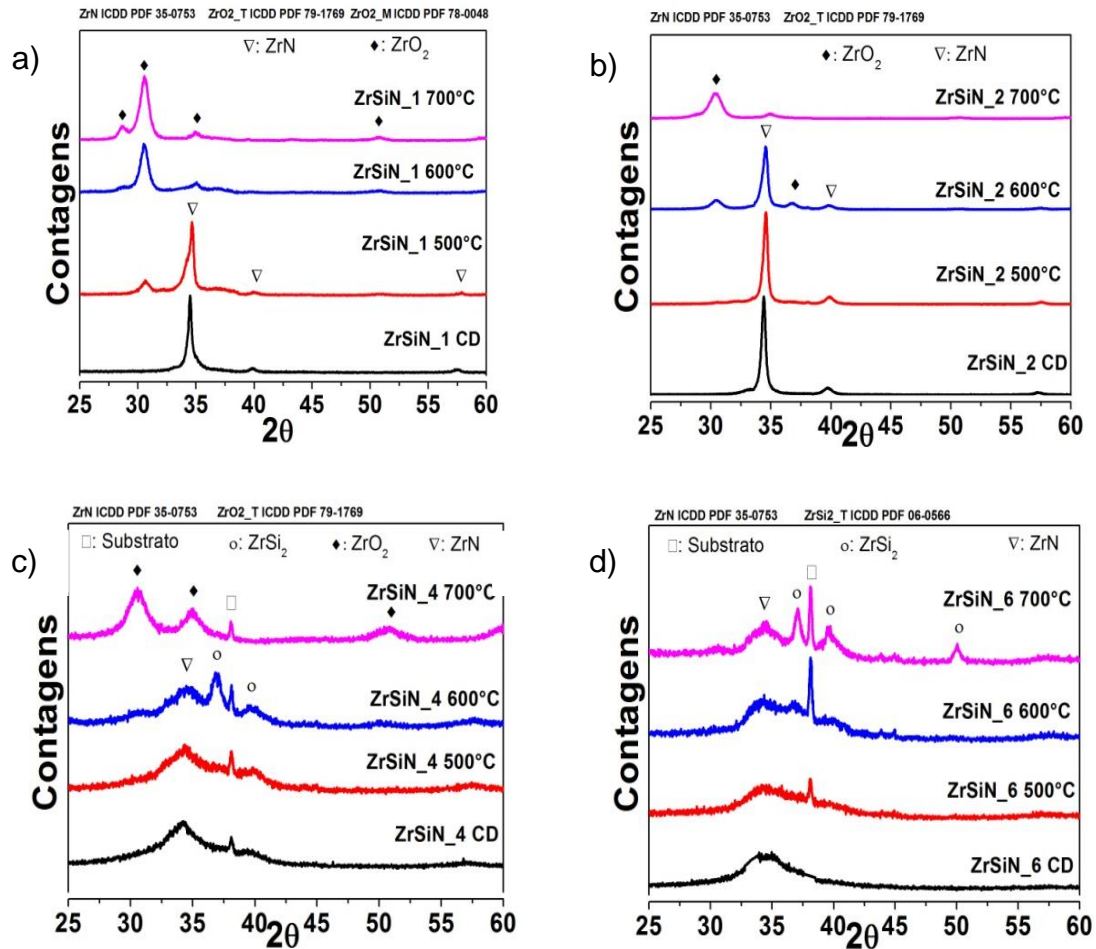


Figura 7: Difractogramas das amostras de ZrSiN: a) ZrSiN_1 como depositado (CD), oxidado a 500°C, 600°C e 700°C; b) ZrSiN_2 como depositado (CD), oxidado a 500°C, 600°C e 700°C; c) ZrSiN_4 como depositado (CD), oxidado a 500°C, 600°C e 700°C; d) ZrSiN_6 como depositado (CD), oxidado a 500°C, 600°C e 700°C.

De acordo com a Figura 7c), a amostra ZrSiN_4 resistiu bem ao ensaio em temperatura de 600°C, já que não são observadas a formação de óxidos, o que ratifica o potencial do silício em aprimorar a resistência à oxidação de filmes finos de ZrN. A amostra ZrSiN_5 demonstrou resultados similares à amostra anterior e pode-se replicar os comentários feitos a ZrSiN_4.

Em contrapartida, a amostra ZrSiN_6 resistiu até 700°C sem a formação de óxidos, fato que pode ser observado através da Figura 7d). Isto indica um incremento de pelo menos 200°C na temperatura de oxidação do ZrN, o qual se oxidou em temperatura de 500°C. Pode-se inferir que este teor de silício foi suficiente

para envolver os grãos de ZrN e atuar como barreira à difusão do oxigênio no filme, resultando, portanto, neste aumento de resistência à oxidação.

Entretanto, observa-se que nas amostras de mais alto teor de silício há a formação do composto intermetálico $ZrSi_2$. Cabe esclarecer que, quando em altas temperaturas, ocorre a decomposição do nitreto, favorecendo a formação de gás nitrogênio e liberando os átomos de Zr e Si para formar o intermetálico $ZrSi_2$. Este fenômeno pode ser evidenciado através da micrografia da Figura 8.

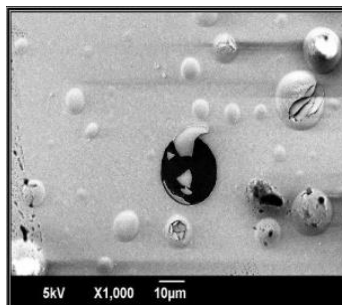


Figura 8: Processo de decomposição do gás nitrogênio observado na amostra de ZrN.

Na micrografia é possível identificar bolhas e falhas no revestimento, os quais são o resultado direto do processo de formação do gás N_2 na estrutura do filme fino.

CONCLUSÕES

Os espectros de DRX demonstram a evolução de uma estrutura cristalina para outra amorfa a medida que o teor de silício aumenta no filme fino. Ao observar a seção transversal dos filmes com adição de silício, verifica-se que a microestrutura do tipo colunar característica foi extinta. Estes resultados corroboram com a formação do Si_3N_4 nos contornos de grão envolvendo os grãos de ZrN.

Os difratogramas das amostras submetidas aos ensaios de oxidação indicam que a adição de silício promove a estabilização do nitreto de zircônio em temperaturas de $700^\circ C$, fato constatado para o filme com teor de silício de 14,9 at.%, apesar da formação do composto intermetálico $ZrSi_2$.

Através deste estudo foi possível confirmar o potencial do silício no aprimoramento na resistência a oxidação de filmes finos de nitreto de zircônio (ZrN).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Yunshan Dong, Wenji Zhao, Yirui Li, Geyang Li. Influence of silicon on the microstructure and mechanical properties of Zr–Si–N composite films. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 14, p. 5057–5062, 2006.
- (2) Wang Jianfeng, Ma Dayan, Song Zhongxiao , Tang Wu, Xu Kewei. Study on Microstructure and Properties of Zr-Si-N Films with Different Nitrogen Partial Pressures, v.38, n.5, p 753-756, 2009.
- (3) M. Nose,U, M. Zhou , T. Nagae , T. Mae , M. Yokota , S. Saji. Properties of Zr-Si-N coatings prepared by RF reactive sputtering, *Surface and Coatings Technology*, v.132, p.163-168, 2000.
- (4) Daiane Roman, Juliane Bernardi, Cintia L.G. de Amorim, Fernando S. de Souza, Almir Spinelli, Cristiano Giacomelli, Carlos A. Figueroa, Israel J.R. Baumvol, Rodrigo L.O. Basso. 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, p.147– 153, 2011.
- (5) Shakil Khan, Ishaq Ahmed,e, Noaman Khalid , Mazhar Mehmood , Abdul Waheed, Maaza Malik. Carbon ions irradiation induced modifications in structural and electrical resistivity characteristics of ZrN thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, v.39, p.530–535, 2015.
- (6) K. Yalamanchili, E. Jiménez-Piqué, L. Pelcastre, K.D. Bakoglidis, J.J. Roa, M.P. Johansson Joesaar, B. Prakash, N. Ghafoor, M. Odén. Influence of microstructure and mechanical properties on the tribological behavior of reactive arc deposited Zr-Si-N coatings at room and high temperature, *Surface & Coatings Technology*, v.304, p.394-400, 2016.

- (7) X. Zhang, M.S. Byrne, R.J. Lad. Structure and optical properties of Zr_{1-x}Si_xN thin films on sapphire, *Thin Solid Films*, *Thin Solid Films*, v.518, p.1522–1526, 2009.
- (8) J. Musil, R. Daniel, P. Zeman, O. Takai. Structure and properties of magnetron sputtered Zr–Si–N films with a high (>25 at.%) Si content, *Thin Solid Films*, v.478, p.238– 247, 2005
- (9) D. Pilloud, J.F. Pierson, J. Takadoum. Structure and tribological properties of reactively sputtered Zr–Si–N films, *Thin Solid Films*, v.496, p.445 – 449, 2006
- (10) D. Pilloud, J.F. Pierson, A.P. Marques, A. Cavaleiro. Structural changes in Zr–Si–N films vs. their silicon content, *Surface and Coatings Technology*, v.180 –181, p.352–356, 2004
- (11) C.S. Sandu, N. Cusnir, D. Oezer, R. Sanjinés, J. Patscheider. Influence of bias voltage on the microstructure and physical properties of magnetron sputtered Zr–Si–N nanocomposite thin films, *Surface & Coatings Technology*, v.204, p.969–972, 2009.
- (12) J. Kulczyk-Malecka, P.J. Kelly, G. West, G.C.B. Clarke, J.A. Ridealgh. Diffusion studies in magnetron sputter deposited silicon nitride films, *Surface and Coatings Technology*, v.255, p.37-42, 2014.
- (13) Senthil N. Sambandam, Bharath Bethala, Dinesh K. Sood, Shekhar Bhansali. Evaluation of silicon nitride as a diffusion barrier for Gd–Si–Ge films on silicon, *Surface & Coatings Technology*, v.200, p.1335–1340, 2005.

STUDY OF THE OXIDATION RESISTANCE OF Zr_xN AND $Zr_xSi_{1-x}N$ THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

The objective of this work is to evaluate the oxidation resistance on pure zirconium nitride thin films and with silicon addition (ZrN and $ZrSiN$ respectively). The thin films deposition were performed using reactive magnetron sputtering. The coatings were characterized by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), grazing angle X ray diffraction (GAXRD), scanning electronic microscopy (SEM-FEG) and oxidation tests starting from 500°C to 700°C. This study evaluated thin films with silicon content up to 14,9 at.%. GAXRD results showed only ZrN characteristics peaks, which allow the inference that Si_3N_4 has an amorphous structure. Oxidation tests demonstrate that the film with highest silicon content shows an increase of 200°C in oxidation temperature when compared with ZrN pure thin film.

Keywords: zirconium nitride; thin films; oxidation; silicon nitride.