EFEITO DA ADIÇÃO DE Si NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E OXIDATIVAS DE FILMES FINOS DE $Nb_{1-x}Si_xN$

Paula Larissa Lima Araújo[1], Antonio Rocha Neto[1], Ronaldo Lima Rezende[1], Luís Fernando Santos Sabino[1]; Iago Lemos Dias[1]; Eduardo Kirinus Tentardini[1]

[1]Departamento de Engenharia de Materiais/Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, Brasil (paularissa06@gmail.com)

Resumo: Filmes finos de nitreto de nióbio com silício ($Nb_{1-x}Si_xN$) foram depositados, via RMS, com o objetivo de verificar influência da adição de 3 e 7% de Si na estrutura e nas propriedades oxidativas do NbN. Os difratogramas das amostras CD mostraram que somente a amostra com 7% de Si apresentou estrutura amorfa. Os ensaios de oxidação mostraram que a adição de Si melhorou a resistência à oxidação do NbN à 500 ºC, sendo a amostra com 7% de Si a que mostrou melhor desempenho à 500 e 700 ºC.

Palavras-chave: filmes finos; $Nb_{1-x}Si_xN$; RMS; silício; estrutura; propriedades oxidativas.

INTRODUÇÃO

Filmes finos de nitretos de metais de transição são amplamente utilizados na indústria metal-mecânica devido as suas excelentes propriedades mecânicas e inércia química (Calderon et al., 2019; Benkahoul et al., 2017). Dentre eles, destaca-se o nitreto de nióbio (NbN), que possui elevada dureza e boas propriedades tribológicas. Contudo, uma de suas limitações é referente a temperatura em que pode ser aplicado uma vez que oxida abaixo de 450 ºC (Gallagher et al., 1983; Qi et al., 2016).

Uma das alternativas utilizadas para solucionar este problema é a adição de um terceiro elemento químico à composição (Franz et al., 2010; Chen et al., 2017). Um dos elementos adicionado é o silício (Si) que, de acordo com a literatura, atua na modificação da microestrutura dos revestimentos, resultando no aumento da temperatura de oxidação (Chen et al., 2017; Zeman et al., 2006; Greczynski et al., 2020).

Na literatura é visto que a estrutura dos filmes de $Nb_{1-x}Si_xN$, para teores abaixo de 7% de Si na composição, é cristalina, apresentando uma morfologia de grãos colunares. Contudo, para teores acima de 7%, ocorre a amorfização do revestimento, juntamente com a perda do crescimento colunar (Sandu et al., 2006; Li et al., 2017).

Em outros sistemas, viu-se que a presença de uma estrutura amorfa melhora sua resistência à oxidação (Musil, 2012; Rao et al., 2023). Entretanto, os estudos acerca da influência da adição de Si, em concentrações abaixo de 10%, na estrutura e nas propriedades oxidativas dos filmes de $Nb_{1-x}Si_xN$ ainda são escassos.

Assim, o objetivo deste trabalho é investigar a influência da adição de 3 e 7% de silício na estrutura e no comportamento oxidativo de filmes finos de NbN, depositados por *magnetron sputtering* reativo (RMS). Para isso, os filmes foram submetidos à ensaios de oxidação à 500 e 700 ºC e foram caracterizados por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD) e microscopia eletrônica de varredura em alta resolução (MEV-FEG), antes e após os testes de oxidação.

MATERIAL E MÉTODOS

Os filmes finos de $Nb_{1-x}Si_xN$ utilizados no presente trabalho foram depositados por meio da técnica de *magnetron sputtering* reativo, com equipamento modelo *Orion 5-HV Sputtering System.* Para a obtenção dos revestimentos, utilizou-se alvos de Nb e Si, ambos com 99,9% de pureza, conectados em fontes DC e RF, respectivamente, e acoplados à uma distância de 100 mm dos substratos.

Como substratos, utilizou-se *wafers* de Si monocristalino e grafite, mantidos fixos em um porta-amostra giratório com velocidade angular de 10 rpm, diferenciando-se apenas nas técnicas de caracterização a serem empregados. Todos os substratos passaram por cinco ciclos de limpeza em banho ultrassônico, sendo eles: 15 min em água destilada com detergente, 5 min em água destilada (três vezes), e 15 min em acetona. Por fim, posteriormente, ao processo de limpeza, foi feito o condicionamento da câmara à 400 ºC durante 1h, com o auxílio extra de fitas de

aquecimento, com tempo de resfriamento de aproximadamente 3h, com o intuito de garantir a retirada máxima de moléculas adsorvidas na parede da câmara de deposição.

Para a deposição, utilizou-se como parâmetros a pressão base de 3×10^{-5} Pa, pressão de trabalho de 4×10^{-1} Pa, tempo de deposição de 90 minutos e fluxo de Ar/N_2 de 14/7 sccm. Na Tabela 1 estão presentes as potências aplicadas aos alvos de Nb e Si em todos os filmes depositados.

Tabela 1. Potências utilizadas para deposição dos filmes de NbSiN.

Amostras	Potência Nb (W)	Potência Si (W)
NbN	120	-
NbSiN_70	70	50
NbSiN_40	40	50

Todas as amostras foram caracterizadas por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD) e microscopia eletrônica de varredura em alta resolução (MEV-FEG) e ensaio de oxidação.

A composição química dos filmes foi determinada por EDS utilizando o equipamento HITACHI TM 3000.

A estrutura e as fases presentes foram identificadas e analisadas por meio da técnica de GIXRD, através do equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando como parâmetros: tensão e corrente de 30 kV e 30 mA, respectivamente; radiação Cu-Kα (λ= 0,154 nm), ângulo de incidência de 1,2º, passo de 0,02º, velocidade de varredura de 1º/min e 2θ variando de 20 a 80º.

As análises morfológicas foram realizadas a partir de imagens de MEV-FEG da superfície e seção transversal dos filmes, utilizando um microscópio eletrônico modelo MEV-FEG ZEISS AURIGA 40.

Por fim, as amostras foram submetidas a ensaios de oxidação, realizado em um forno de resistência elétrica (mufla), modelo JUNG LF00612. O tratamento foi feito à 500 e 700 ºC, durante 30 min, em atmosfera ambiente, com uma taxa de aquecimento de 10º/min e 14º/min, respectivamente. Os revestimentos oxidados foram analisados por GIXRD e MEV-FEG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS)

As análises de EDS foram realizadas com o objetivo de estimar os teores de Nb e Si nos filmes depositados. Para isso, utilizou-se os substratos de grafite para que o material do substrato não interferisse nos resultados dos teores dos materiais presentes nas amostras. Na Figura 1 estão os espectros das amostras depositadas com a potência aplicada ao alvo de Nb de 70 W e 40 W.

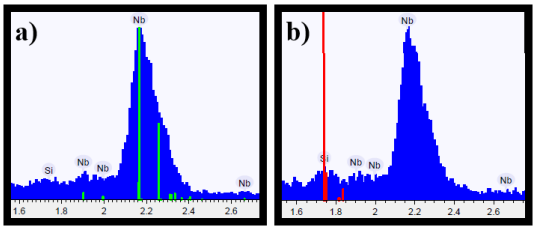


Figura 1. Espectro de EDS das amostras a) NbSiN_70 e b) NbSiN_40.

Analisando as Figuras 1a e 1b, percebe-se a presença apenas de picos referentes ao Nb e ao Si. Elementos como nitrogênio (N), oxigênio (O), oriundo de impurezas, e carbono (C), presente no substrato, não foram detectados por serem elementos químicos leves e devido à imagem ter sido obtida em um intervalo de energia específico.

Comparando os espectros, tem-se que, para a menor potência aplicada ao alvo de Nb (Figura 1b), o pico associado ao Si sofreu um leve aumento, indicando um aumento do teor deste elemento.

Assim, as concentrações obtidas a partir dos espectros apresentados foram de 3 e 7% de Si para os filmes depositados à 70 e 40 W, respectivamente. A partir desses teores, nomeou-se as amostras para as demais análises como $Nb_{0,97}Si_{0,03}N$ e $Nb_{0,93}Si_{0,07}N$.

Difração de raios X de ângulo rasante das amostras como depositadas (CD)

Com o intuito de avaliar a evolução da estrutura cristalina dos filmes depositados, foram realizadas análises de GIXRD das amostras depositadas sobre substrato de Si monocristalino. Na Figura 2 estão presentes os difratogramas obtidos.

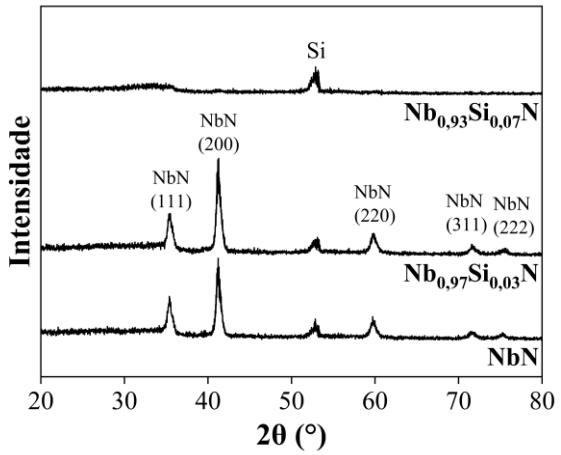


Figura 2. GIXRD das amostras CD.

A partir dos padrões de difração, observa-se que a amostra de NbN apresentou estrutura cristalina cúbica de face centrada (Qi et al., 2016), a qual é comumente encontrada para filmes de NbN depositados à temperatura ambiente e com concentração de nitrogênio acima de 45% (Pogrebnjak et al., 2016). Além disso, tem-se que a mesma apresentou o plano (200) como plano de crescimento preferencial o qual é caracterizado como um plano de menor energia superficial (Wen et al., 2008).

Analisando a amostra $Nb_{0,97}Si_{0,03}N$, observa-se a permanência da estrutura cúbica do NbN, juntamente com o ligeiro aumento de intensidade do pico (200). É possível que uma fase pequena de nitreto de silício (SiN_x) seja formada, a qual cresce coerentemente com os grãos do NbN, fazendo com que a intensidade do pico cresça, sendo este um comportamento observado anteriormente na literatura (Li et al., 2017). Além disso, não há evidências sobre a possível formação de uma solução sólida, visto que nenhum deslocamento de pico pode ser observado.

Por fim, para a amostra $Nb_{0,93}Si_{0,07}N$, nota-se uma transição para uma estrutura amorfa, indicada pela ausência dos picos característicos do NbN. De acordo com a literatura, em filmes de Nb-Si-N que apresentam estrutura amorfa, essa amorfização pode ser atribuída à adição de silício, que, em maior concentração, favorece o aumento da fase SiN_x. Essa fase, por ser amorfa, inibe o crescimento dos grãos de NbN, provocando distorções na estrutura e, consequentemente, suprimindo a cristalinidade do material (Li et al., 2017; Benkahoul et al., 2004).

Análise da morfologia dos revestimentos depositados

Análises de MEV-FEG das amostras foram realizadas com o intuito de avaliar a morfologia dos filmes depositados. Para isso, foram tiradas tanto imagens superficiais, quanto das seções transversais.

Na Figura 3 encontra-se o MEV-FEG superficial da amostra de NbN CD.

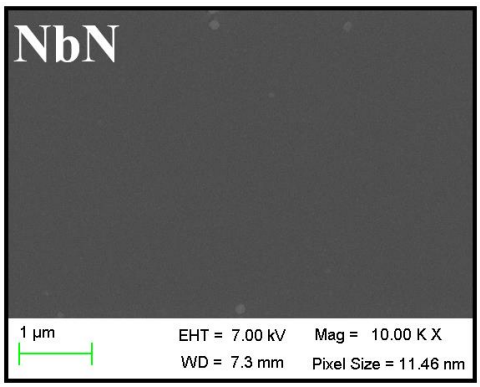


Figura 3. MEV-FEG superficial da amostra de NbN CD.

Semelhante ao apresentado na Figura 3, todas as amostras apresentaram uma topografia uniforme e livre de grandes defeitos. Assim, apenas a imagem referente ao NbN foi exibida.

As imagens de seção transversal, por sua vez, foram adquiridas para analisar a microestrutura de crescimento dos filmes. Na Figura 4 estão presentes os MEV-FEG das amostras CD.

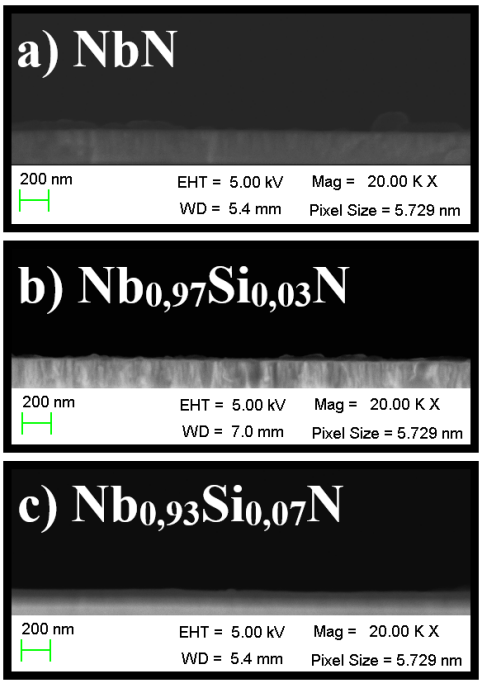


Figura 4. MEV-FEG das seções transversais das amostras CD.

Analisando inicialmente a amostra de NbN (Figura 4a), tem-se que a mesma apresenta uma microestrutura composta por grãos colunares de NbN, típica de filmes finos obtidos por técnicas de PVD.

Comportamento semelhante é observado na Figura 4b, para a amostra $Nb_{0,97}Si_{0,03}N$, a qual também apresenta uma microestrutura de crescimento colunar, porém ainda mais evidente, estando de acordo com o revestimento cristalino apresentado no difratograma da Figura 2.

Para amostra com 7% de Si (Figura 4c), tem-se uma mudança da microestrutura para uma morfologia ausente de grãos colunares, a qual é densa, uniforme e compacta. Pela literatura, esse tipo de morfologia ocorre em filmes com teores mais elevados de silício, e é derivado da presença da camada amorfa de SiN_x, gerando a amorfização da estrutura (Dias et al., 2022; Chen et al., 2017), como visto no tópico de GIXRD das amostras CD. Além disso, esse tipo de morfologia também pode ser um indicativo de bons desempenhos frente ao processo de oxidação (Veprek, 2005; Rao et al., 2023).

Difração de raios X de ângulo rasante das amostras oxidadas

Afim de analisar possíveis mudanças estruturais após ensaios de oxidação nos revestimentos, foram realizadas análises de GIXRD das amostras oxidadas à 500 e 700 °C. Na Figura 5, estão presentes os padrões de difração dos filmes oxidados à 500 °C.

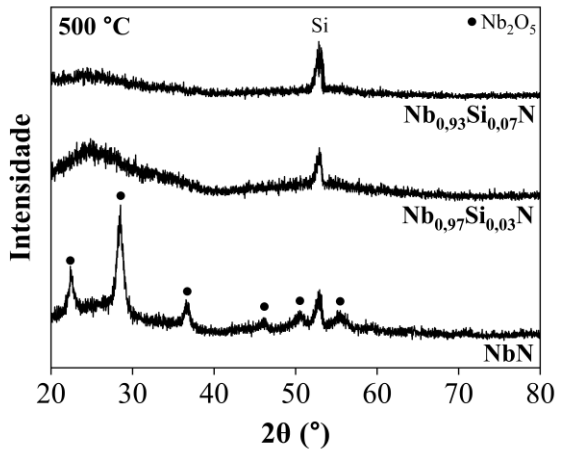


Figura 5. GIXRD das amostras oxidadas à 500 ºC.

Avaliando o filme fino de NbN, observa-se que o revestimento não apresentou picos característicos da fase de NbN. Ao invés disso, são identificados picos de alta intensidade de associados ao Nb_2O_5 (JCPDS 27 – 1312) ao longo de toda a análise. Esse comportamento indica que o revestimento sofreu oxidação completa, a qual pode ser explicada devido a morfologia de grãos colunares (Figura 4a), que permite a difusão interna de oxigênio, facilitando o processo de oxidação (Musil et al., 2008).

Por outro lado, na análise da amostra contendo 3 at.% de Si, que também apresentou morfologia de crescimento colunar (Figura 4b), percebe-se que, diferentemente de sua estrutura na forma de como depositada, não são identificados picos de difração associados nem ao nitreto nem ao óxido de nióbio, com uma estrutura apresentando um caráter amorfo. Este comportamento indica uma mudança estrutural, na qual a fase formada pode ser de um óxido de nióbio (Nb_xO_y) amorfo, o que justificaria a não detecção pela técnica de GIXRD.

Para o filme $Nb_{0,93}Si_{0,07}N$, nota-se novamente a presença de uma estrutura amorfa. No entanto, comparando com o difratograma apresentado na Figura 2, verifica-se que esta já apresentava este comportamento. Assim, duas hipóteses podem ser levantadas: a) a amostra resistiu à oxidação a 500 °C, sem alterações estruturais ou b) assim como observado para a amostra de $Nb_{0,97}Si_{0,03}N$, ocorreu a formação de óxido de nióbio amorfo e, por isso, não foram detectados no GIXRD.

Além disso, todos os revestimentos também foram submetidos ao ensaio de oxidação à 700 °C e novamente analisados estruturalmente. Os difratogramas das amostras estão apresentados na Figura 6.

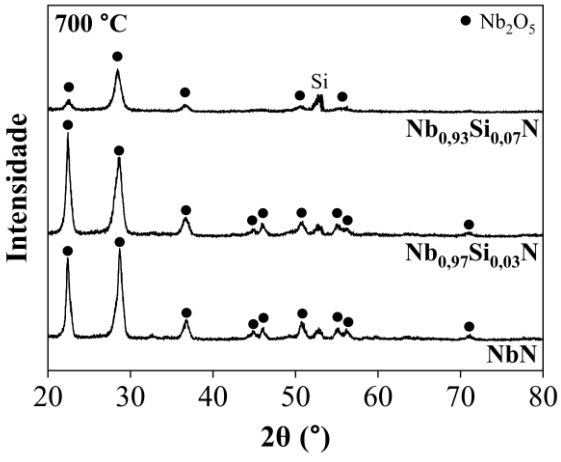


Figura 6. GIXRD das amostras oxidadas à 700 C.

Iniciando a análise pela amostra de NbN, observa-se que, assim como no ensaio à 500 °C, foram identificados picos associados ao Nb_2O_5 ao longo de todo o difratograma. Contudo, vale ressaltar um aumento na intensidade desses picos bem como a detecção de novas orientações cristalográficas,

sugerindo um melhor desenvolvimento e aumento na cristalinidade do óxido formado.

Em relação a amostra de $Nb_{0,97}Si_{0,03}N$, verifica-se que, ao contrário do comportamento amorfa observado após ensaio de oxidação a 500 °C, o revestimento apresentou picos de difração com alto grau de cristalinidade relacionados ao óxido de nióbio, indicando a oxidação total do revestimento.

Por fim, a amostra com 7% de Si apresentou picos de difração associados ao óxido de nióbio, porém com intensidades significativamente menores. Assim, tem-se que a adição de silício nesta concentração, juntamente com a presença de uma microestrutura amorfa, não foram suficientes para impedir a ocorrência do processo oxidativo.

Análise da morfologia dos filmes pós ensaio de oxidação

Para verificar a integridade dos filmes após os ensaios de oxidação à 500 e 700 ºC, imagens de MEV-FEG superficiais foram adquiridas para todas as amostras.

Na Figura 7, estão presentes as imagens superficiais de MEV-FEG das amostras oxidadas à 500 ºC.

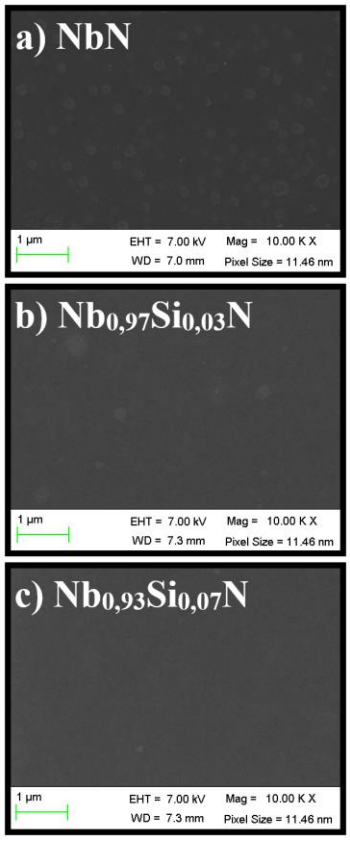


Figura 7. MEV-FEG das superfícies das amostras oxidadas à 500 ºC.

Analisando a Figura 7a, percebe-se que o processo de oxidação ocasionou a formação de bolhas por toda a superfície da amostra. Tal comportamento é explicado através do processo de decomposição de nitrogênio que, no caso do NbN, se dá pela quebra de ligações Nb-N, seguido pela liberação de nitrogênio na forma de N_2, o qual fica retido na região mais externa do revestimento na forma de bolhas (Neto et al., 2018), gerando a consequente formação de Nb_2O_5.

Para a amostra com 3% de Si, tem-se uma redução significativa de bolhas. Contudo, algumas bolhas ainda são formadas, sendo um indicativo visual de que o filme sofreu degradação como visto no tópico de GIXRD das amostras oxidadas.

No caso do revestimento com teor mais elevado de Si, percebe-se que a integridade do filme foi mantida (Figura 7c), assemelhando-se com a superfície apresentada na Figura 3. Com isso, pode-se supor que a amostra não sofreu oxidação, validando a hipótese a) apresentada no tópico anterior. Além disso, essa resistência a oxidação pode ser correlacionada com a microestrutura densa e compacta (Figura 4c), a qual dificulta a difusão interna do oxigênio, retardando o processo oxidativo.

Na Figura 8 estão presentes as imagens de MEV-FEG dos filmes oxidados à 700 ºC.

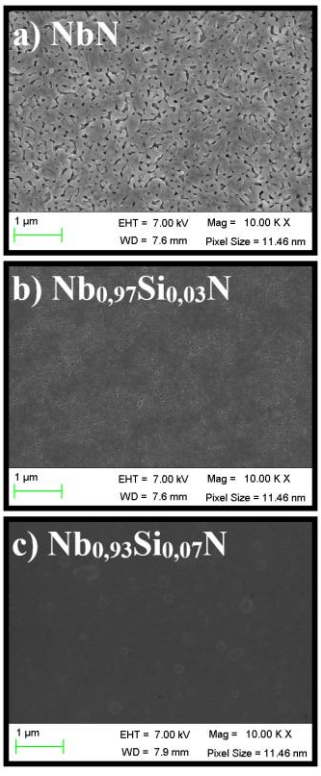


Figura 8. MEV-FEG das superfícies das amostras oxidadas à 700 ºC.

Na Figura 8a, tem-se a intensificação do processo de oxidação, percebida pela morfologia mais grosseira e com pequenos vazios. Esse tipo de topografia está atrelado à formação de óxidos de nióbio em grande escala, o qual é poroso e, consequentemente, não protetor (Chen et al., 2018).

Na figura referente à amostra $Nb_{0,97}Si_{0,03}N$, percebe-se novamente uma semelhança do processo ocorrido na amostra de NbN, porém em menor escala, indicada pela diminuição de vazios superficiais, os quais podem ser atrelados à formação de óxidos mais densos, confirmando também a degradação do filme.

Por fim, para a amostra com 7% de Si na composição oxidada à 700 ºC, tem-se agora a formação de bolhas decorrentes do processo discutido na Figura 7a, indicando que o filme se oxidou, como visto no difratograma presente na Figura 6a.

Conforme o que foi apresentado, pode-se dizer que a formação de bolhas é o processo inicial de degradação dos filmes de $Nb_{1-x}Si_xN$ que, com o aumento da temperatura, evolui para formação de óxidos de Nb_2O_5 porosos.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados tem-se que:

- Os difratogramas apresentados nas análises de GIXRD das amostras CD permitiram observar que as amostras de NbN e $Nb_{0,97}Si_{0,03}N$ apresentaram a estrutura cristalina cúbica do NbN, sugerindo a presença de uma fase de SiN_x em pequena quantidade para a amostra com 3% de Si. A amostra de $Nb_{0,93}Si_{0,07}N$, por sua vez, apresentou perda na cristalinidade, tendo sua estrutura amorfizada devido ao crescimento dessa fase de SiN_x, a qual se torna amorfa;
- As análises de MEV-FEG das amostras CD, mostraram que as amostras possuíram uma superfície homogênea e livre de defeitos. Além disso, viu-se que os filmes depositados apresentaram uma morfologia composta de grãos colunares, com exceção da amostra com 7% de Si, a qual apresentou uma microestrutura densa e compacta, oriunda da presença da camada amorfa formada de nitreto de silício;
- As análises de GIXRD das amostras oxidadas à 500 e 700 ºC mostraram que à 500 ºC somente o filme com 7% de Si resistiu ao processo oxidativo, devido à sua microestrutura ausente de grãos colunares que dificulta a difusão interna de oxigênio. Contudo, à 700 ºC, todas as amostras oxidaram, indicado pela presença de Nb_2O_5 em todos os difratogramas;
- As imagens de MEV-FEG das amostras oxidadas mostraram que o processo oxidativo inicia-se pela formação de bolhas, devido a decomposição do nitrogênio, evoluindo para a formação de um óxido poroso;
- Por fim, pode-se afirmar que a adição do Si melhorou as propriedades oxidativas do NbN à 500 ºC, sendo a amostra com 7% de Si, que apresentou estrutura amorfa, a que mostrou melhor desempenho frente ao processo de oxidação à 500 e 700 ºC.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CLQM-UFS pelas análises de EDS e à UFRN pelas análises de MEV-FEG. Este trabalho teve o apoio do CNPq, CAPES e FAPITEC/SE.

REFERÊNCIAS

BENKAHOUL, M. *et al*. **Effect of Si incorporation on the properties of niobium nitride films deposited by DC reactive magnetron sputtering**. *Surface and Coantings Technology*, v. 188-189, p. 435-439, 2004.

BENKAHOUL, M. *et al*. **Structural, tribo-mechanical, and termal properties of NbAlN coatings with various Al contentes deposited by DC reactive magnetron sputtering**. *Surface and Coantings Technology*, v. 331, p. 172-178, 2017.

CALDERON, S. *et al*. **Electrochemical Corrosion of Nano-Structured Magnetron-Sputtered Coatings**. *Coatings*, v. 9, p. 682, 2019.

CHEN, Y-I.; CHANG, S-C.; CHANG, L-C. **Oxidation resistance and mechanical properties os Zr-Si-N coatings with cyclic gradiente concentration**. *Surface and Coantings Technology*, v. 320, p. 168-173, 2017a.

CHEN, Y-I.; GAO, Y-X; CHANG, L-C. **Oxidation behavior of Ta-Si-N coatings**. *Surface and Coantings Technology*, v. 332, p. 72-79, 2017b.

CHEN, Y-I. *et al*. **Mechanical properties, bonding characteristics, and oxidation behaviors of Nb-Si-N coatings**. *Surface and Coantings Technology*, v. 350, p. 831-840, 2018.

DIAS, I. L. *et al*. **Structural investigation of $ZrN+Si_3N_4$ thin films co-deposited by magnetron sputtering.** *Surface Engineering*, v. 38, p. 761-768, 2022.

FRANZ, R. *et al*. **Structure, mechanical properties and oxidation behaviour of arc-evaporated NbAlN hard coatings**. *Surface and Coantings Technology*, v. 204, p. 2447-2453, 2010.

GALLAGHER, P. K. *et al*. **Oxidation of Sputtered Niobium Nitride Films**. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 130, p. 2054, 1983.

GRECZYNSKI, G. *et al.* **High Si content TiSiN films with superior oxidation resistence**. *Surface and Coantings Technology*, v. 398, p. 126087, 2020.

LI, W. *et al*. **Microstructure and a coherent-interface strengthening mechanism of NbSiN nanocomposite film**. *Thin Solid Films*, v. 636, p. 1-7, 2017.

MUSIL, J.; VLCEK, J.; ZEMAN, P. **Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 ºC**. *Advances in Applied Ceramic*, v. 107, p. 148-154, 2008.

MUSIL, J. **Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness**. *Surface and Coantings Technology*, v. 207, p. 50-65, 2012.

NETO, P. C. *et al*. **Investigation of microstructure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N thin films with diferente Si content**. *Surface and Coantings Technology*, v. 353, p. 355-363, 2018.

POGREBNJAK, A. D. *et al*. **Structure and Physicomechanical Properties of NbN-Based Protective Nanocomposite Coatings: A Review**. *Nanoscale and Nanostructured Materials and Coatings*, v. 52, p. 802-813, 2016.

QI, Z. *et al*. **Microstructure, mechanical properties and oxidation behaviors of magnetron sputtered NbN_x coatings**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 675, p. 22-30, 2016.

RAO, A. U. *et al*. **Recent developments in magnetron-sputtered silicon nitride coatings of improved mechanical and tribological properties for extreme situations**. *Journal of Material Science*, v. 58, p. 9755-9804, 2023.

SANDU, C. S. *et al*. **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 and Coantings Technology*, v. 201, p. 2897-2903, 2006.

VEPREK, S. **The Search for novel, superhard materials**. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 17, p. 2401, 1999.

WEN, M. *et al*. **Effects of substrate bias on the preferred orientation, phase transition and mechanical properties for NbN films grown by direct current reactive magnetron sputtering**. *Journal of Applied Physics*, v. 104, p.023527, 2008.

ZEMAN, P.; MUSIL, J.; DANIEL, R. **High-temperature oxidation resistance of Ta-Si-N films with a high Si content**. *Surface and Coantings Technology*, v. 200, p. 4091-4096, 2006.