



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS (P²CEM)

Tese de Doutorado

**Deposição e caracterização microestrutural,
dureza e corrosão de filmes finos de NbN/AlN
depositados por *magnetron sputtering* reativo**

Renata Gomes Carvalho

São Cristóvão/SE

Julho de 2020

RENATA GOMES CARVALHO

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, DUREZA E
CORROSÃO DE FILMES FINOS DE NbN/AIN DEPOSITADOS POR *MAGNETRON*
SPUTTERING REATIVO

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

São Cristóvão/SE - Brasil

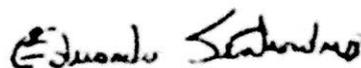
Julho de 2020

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, DUREZA E
CORROSÃO DE FILMES FINOS DE NbN/AIN DEPOSITADOS POR
MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

Renata Gomes Carvalho

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:



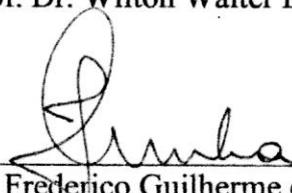
Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini



Prof. Dr. Ledjane Silva Barreto



Prof. Dr. Wilton Walter Batista



Prof. Dr. Frederico Guilherme de Carvalho
Cunha



Prof. Dr. Darcio Hersch Gomes de Souza
Sá

São Cristóvão/SE - Brasil

Julho de 2020

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Carvalho, Renata Gomes
C331d Deposição e caracterização microestrutural, dureza e corrosão de filmes finos de NbN/AlN depositados por *magnetron sputtering* reativo / Renata Gomes Carvalho ; orientador Eduardo Kirinus Tentardini. - São Cristóvão, 2020.
113 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Ciência dos materiais. 2. Compostos de nióbio. 3. Alumínio. 4. Filmes finos. 5. Corrosão e anticorrosivos. I. Tentardini, Eduardo Kirinus orient. II. Título.

CDU 66.017

*Dedicado à memória dos
meus avós, **Amara e Nivaldo**.
Minhas melhores lembranças,
minha maior saudade.*

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Genivalda e Roberto, que são minha base e maior incentivo para que eu almeje voos cada vez maiores. Vocês sempre serão meu maior exemplo e inspiração. E aos meus irmãos, Roberta e Roger. Vocês dão sentido a minha vida, muito obrigada por tanto, amo vocês!

Agradeço ao meu namorado, Dyego, por todo apoio, carinho, paciência e amor. Por me incentivar a crescer, ouvir minhas reclamações, me trazer calma e entender minhas ausências durante esses quatro anos. Agradecimento que estendo a sua família, vocês são um presente em minha vida!

À minha menina de quatro patas, Luna. Por ser minha companheira durante todo esse tempo, dedicando a mim o amor mais puro.

A toda família Carvalho, que mesmo de longe torce por mim e pelo meu sucesso. Eu amo todos vocês!

Agradeço ao meu orientador, o Professor Dr. Eduardo Tentardini, por fazer nascer em mim o amor pela área acadêmica, por me mostrar que eu sou capaz nos momentos que pensei em desistir. Por acreditar em mim em momentos que nem eu acreditava. Por tantos ensinamentos, por me inspirar como docente. Meu muito obrigada!

Agradeço aos professores da PUCRS, Roberto Hübler e André Vargas; aos professores do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS; à professora Fabiana Mendes do Instituto Nacional de Tecnologia do Rio de Janeiro; à professora Maria das Mercês e à Rafaela Marinho do Departamento de Engenharia Química da UFMG, a Igor Zumba e Carla Laize do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN e Thatiana por toda a ajuda com as imagens tão sonhadas de FEG. Agradeço imensamente a todos por toda contribuição, não só com as análises, mas por todos os ensinamentos no entendimento das técnicas utilizadas.

Agradeço aos amigos do P²CEM, principalmente aos que me acompanham ao longo de 12 anos nessa jornada, Sil e Diego. Aos colegas de laboratório, André, Givanilson, Daniel, Pedro, Ikaro, Ediomar, Vagner e todos os que passaram por ele.

Obrigada por me ensinarem o trabalho em conjunto, aprendi com a convivência que compartilhar conhecimento com os outros, agrega muito mais a nós mesmos!

Agradeço a todos do DCEM e P²CEM, aos professores que me incentivaram a apresentar sempre o meu melhor, a exemplo da professora Dr. Ledjane Barreto. A todos os professores, aos que se tornaram amigos, como a Professora Zora, à Shirlei, a todos os colegas que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

A todos os amigos e amigas que tanto me incentivaram, que se orgulham por minhas conquistas, e estão sempre ao meu lado!

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida e a FAPITEC pelo auxílio financeiro que contribuíram para realização deste trabalho.

Finalmente, agradeço a Deus, por me conduzir ao longo dessa caminhada que não foi fácil! Por colocar ao longo do percurso pessoas tão maravilhosas que estiveram e alcançaram essa vitória junto comigo! Sou grata a cada um que torceu e comemorou cada pequeno avanço do meu trabalho.

A todos meu muito obrigada!

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.r).

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, DUREZA E
CORROSÃO DE FILMES FINOS DE NbN/AlN DEPOSITADOS POR
MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

Renata Gomes Carvalho

Julho/2020

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O presente trabalho teve como principal objetivo a deposição de filmes finos de Nb_{1-x}Al_xN para verificação da influência da concentração de Al em sua microestrutura, avaliando as transições de fase, as propriedades mecânicas e resistência à corrosão destes revestimentos em comparação ao NbN puro. Os filmes finos foram obtidos através da técnica de *magnetron sputtering* reativo, sendo investigados com as seguintes caracterizações: Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS); Difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD); Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS); análises de Microscopia Eletrônica de Varredura em alta resolução (MEV-FEG); análises de nanodureza; testes de oxidação em altas temperaturas para amostras com concentração de Al acima de 40 at.%; análises de corrosão por polarização potenciodinâmica e Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIE); análises de Microscopia Eletrônica de Varredura. Os filmes de Nb_{1-x}Al_xN foram obtidos com $0 \leq x \leq 60$. A partir de análises de GIXRD foi possível observar que a fase cúbica B1 do NbN se mantém até a concentração de 55 at.% Al, sugerindo a presença de uma solução sólida substitucional, a partir desta concentração já é possível observar uma redução da cristalinidade do material, sendo o teor crítico de AlN verificado para amostras com teores de Al maiores que 60 at.%. A nucleação da fase AlN nas amostras com maiores teores de Al foi constatada também através dos cálculos de tamanho de cristalito e parâmetro de rede. Análises de XPS sugerem a formação de uma solução sólida até a concentração de 40 at.% Al, a partir das micrografias obtidas por MEV - FEG foi possível constatar a formação de grãos colunares para as amostras até 40 at.% Al, uma microestrutura mais

densa foi verificada para as amostras $\text{Nb}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$. Os maiores valores de dureza foram verificados para as amostras $\text{Nb}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$. Com relação a razão H^3/E^2 , as amostras $\text{Nb}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ foram as que apresentaram os maiores valores, iguais a 0,55 e 0,58 GPa, respectivamente. Análises eletroquímicas mostraram que o revestimento de NbN puro apresentou melhor comportamento frente a corrosão quando comparado às amostras de $\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, com $x \leq 0,4$. Após análises de superfície por MEV foi possível constatar que após os testes eletroquímicos todas as amostras apresentaram falhas superficiais, levando à corrosão por pites dos revestimentos. Testes de oxidação nas amostras $\text{Nb}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ foram realizados nas temperaturas de 700, 800 e 900° C, foi constatado que aumento da concentração de Al não melhorou a resistência à oxidação das amostras estudadas.

***Palavras-chave:** Nitreto de nióbio; alumínio; sputtering; filmes finos; testes de corrosão.*

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

DEPOSITION AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION, HARDNESS
AND CORROSION RESISTENCE OF NbN/AlN THIN FILMS DEPOSITED BY
REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Renata Gomes Carvalho

July/2020

Advisor: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Department: Materials Science and Engineering

The objective of the present work was the Nb_{1-x}Al_xN thin films deposition in order to verify the Al concentration influence on microstructure, phase transitions evaluating, mechanical properties and corrosion resistance of these coatings in comparison to NbN. Thin films were obtained by reactive magnetron sputtering technique, and investigated with the following characterizations: Energy dispersive spectrometry (EDS) and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS); Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD); X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); Field Emission Gun Microscopy (SEM-FEG); nanohardness tests; high temperature oxidation tests; Electrochemical tests; Scanning Electron Microscope (SEM). Nb_{1-x}Al_xN thin films were obtained with $0 \leq x \leq 60$. From GIXRD analyzes it was possible to observe that the cubic phase B1 of NbN is remains until 55 at.% Al concentration, suggesting a solid solution substitutional formation, from this concentration it is possible to observe a reduction in the material crystallinity, the critical content of AlN being verified for samples with Al contents greater than 60 at.%. The AlN phase nucleation on higher Al contents samples was also verified through calculations of crystallite size and parameter lattice. XPS analyzes suggest a solid solution formation up to a concentration of 40 at.% Al, from the micrographs obtained by SEM - FEG it was possible to verify the columnar grains formation on samples up to 40 at.% Al, a more microstructure dense was verified for Nb_{0.45}Al_{0.55}N and Nb_{0.40}Al_{0.60}N samples. The highest hardness values were found for Nb_{0.45}Al_{0.55}N and Nb_{0.40}Al_{0.60}N samples. Regarding the H₃/E₂ ratio, Nb_{0.45}Al_{0.55}N and Nb_{0.40}Al_{0.60}N samples were the ones with the highest values, 0.55 and 0.58 GPa, respectively. Electrochemical analyzes showed that NbN sample showed better behavior

against corrosion when compared to samples of $\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, with $x \leq 0.4$. After SEM analysis of the surface, it was possible to verify that after the electrochemical tests all samples showed surface flaws, leading to pitting corrosion of the coatings. Oxidation tests on samples $\text{Nb}_{0.45}\text{Al}_{0.55}\text{N}$ and $\text{Nb}_{0.40}\text{Al}_{0.60}\text{N}$ were performed at temperatures of 700, 800 and 900° C, it was found that an increase in Al concentration did not improve the oxidation resistance of the studied samples.

Keywords: *Niobium nitride; aluminum; sputtering; thin films; corrosion tests.*

Sumário

1 – Introdução	18
2 - Objetivos	22
2.1 – Objetivo geral	22
2.2 – Objetivos específicos.....	22
3 – Revisão da literatura	24
3.1 – Obtenção de Filmes Finos	24
3.1.1 – <i>Magnetron Sputtering</i> Reativo	28
3.2 – Mecanismos de crescimento de filmes finos obtidos através de técnicas de pulverização catódica	29
3.3 – Filmes finos de NbN.....	33
3.4 – Filmes finos de Me – Al – N	36
3.5 – Principais técnicas de caracterização.....	43
3.5.1 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	43
3.5.2 – Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	44
3.5.3 – Difração de raios X (DRX)	46
3.5.3.1 – Cálculo do parâmetro de rede pelo método de extrapolação.....	48
3.5.4 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	49
3.5.5 – Ensaio de Nanodureza	52
3.5.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
3.6 – Ensaio de corrosão	58
3.6.1 – Polarização Potenciodinâmica.....	59
3.6.2 – Ensaio de impedância eletroquímica	60
4 – Procedimentos experimentais	67
4.1 – Preparação dos substratos.....	67

4.2 – Obtenção dos parâmetros de deposição para os filmes de $Nb_{x-1}Al_xN$	68
4.3 – Caracterização dos filmes de AlN, NbN e $Nb_{1-x}Al_xN$	69
4.4 – Amostras com concentração de Al > 40 at.%	71
5 – Resultados e discussões	72
5.1 - Composição química.....	72
5.1.1 – Análises de RBS	72
5.2 – Análise microestrutural	73
5.2.1 – Análises de GIXRD	73
5.2.2 – Análises de XPS	77
5.2.3 – XPS para as amostras com 55 e 60 at.% Al	80
5.2.3 – Análises da seção transversal por MEV-FEG	84
5.3 – Ensaio de nanodureza	87
5.4 - Ensaio de corrosão.....	90
5.4.1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	90
5.4.2 – Polarização Potenciodinâmica.....	96
5.5 – Teste de oxidação para amostras de NbAlN com concentração de Al > 40 at.%	99
6 – Conclusões.....	103
7 – Sugestões para trabalhos futuros	105
8 – Referências bibliográficas	106

Lista de figuras

Figura 1: Imagem obtida através da análise de MEV-FEG de um filme fino de NbN depositado em substrato de silício monocristalino (Imagem obtida a partir da análise de amostras do presente trabalho).	24
Figura 2: Esquematização do fenômeno de <i>sputtering</i> ou pulverização catódica (Adaptado de AGUZZOLI, 2011).	25
Figura 3: Esquematização do processo de deposição por <i>sputtering</i> (TENTARDINI, 2004).	26
Figura 4: Curvas de <i>sputtering yield</i> para alguns materiais em função da energia de incidência do íon de argônio (CARVALHO, 2016).	28
Figura 5: Representação esquemática do funcionamento da configuração <i>magnetron sputtering</i> para a deposição de filmes finos. a) Vista lateral do acúmulo de elétrons; b) Vista superior; c) Vista superior de um alvo com utilização de <i>magnetrons</i> evidenciando o plasma (FILHO, 2017).	29
Figura 6: Modelo de crescimento de filmes finos a partir do diagrama de zonas estruturais proposto por Thornton (LAIN, 2014).	32
Figura 7: Representação de um revestimento com crescimento colunar, permitindo que o meio corrosivo penetre o revestimento e atinja o substrato (Imagem feita pela autora).	35
Figura 8: Transição de fases obtidas de forma experimental para filmes finos de TiAlN, CrAlN e NbAlN (Adaptado de MAKINO, 2005).	37
Figura 9: Ilustração da microestrutura das fases verificadas no sistema Nb – Al - N, na ilustração as esferas menores representam átomos de N, enquanto que as esferas verdes maiores representam os sítios metálicos. a) fase cúbica B1; b) fase hexagonal <i>wurtzita</i> B4; c) fase hexagonal Bk; d) fase hexagonal Bi; e) fase hexagonal B8 ₁ (Adaptado de HOLEC, 2010).	40
Figura 10: Energia de formação (E_f) das estruturas em função da concentração de Al (mol%) para o Nb _{1-x} Al _x N (Adaptado de HOLEC, 2010).	41
Figura 11: Esquematização para o processo de retroespalhamento (CARVALHO, 2016).	45
Figura 12: Esquematização do processo de difração de raios X a partir da interferência construtiva entre o feixe incidente e o feixe difratado (RODRIGUES, 2005).	47

Figura 13: Esquematização do processo de difração de raios-X com incidência rasante (CARVALHO, 2016).	48
Figura 14: Representação esquemática do efeito fotoelétrico permitindo a emissão de um elétron da camada K do átomo (Imagem feita pela autora).....	50
Figura 15: Representação do ensaio de nanodureza (Adaptado de PHARR, 2004).....	53
Figura 16: Esquematização do funcionamento de um Microscópio eletrônico de varredura (Adaptado de DEDAVID, 2007).....	56
Figura 17: Representação dos sinais gerados pela interação entre o feixe de elétrons incidente/amostra e as regiões nas quais esses sinais podem ser detectados (Adaptado de ZHOU, 2006).....	57
Figura 18: a) Fonte de emissão eletrostática; b) Imagem obtida com maior magnificação para melhor visualização da ponta da fonte (ZHOU, 2006).....	58
Figura 19: Esquematização da imersão de dois metais (A e B) em solução eletrolítica, ilustrando uma pilha eletrolítica (ROMAN, 2010).....	59
Figura 20: Representação de uma curva obtida a partir do ensaio de polarização potenciodinâmica (SILVA, 2017).	60
Figura 21: Arranjo experimental para obtenção de medidas de impedância eletroquímica (WOLYNEC, 2010).	61
Figura 22: Representação esquemática para um circuito eletroquímico (SILVA, 2007).	63
Figura 23: Representação esquemática de um diagrama de Nyquist (SILVA, 2007)...	64
Figura 24: Diagramas de Nyquist (WOLYNEC, 2013).	65
Figura 25: Representação de um diagrama de Bode (SILVA, 2007).....	65
Figura 26: Representação de uma célula eletroquímica mostrando a corrosão localizada em aços revestidos a partir da penetração de eletrólito através de defeitos (LIU, 2003).	66
Figura 27: Espectro de RBS obtido para as amostras de NbN e Nb _{0,28} Al _{0,19} O _{0,05} N _{0,48} ..	72
Figura 28: Padrão de difração para as amostras AlN, NbN e Nb _{1-x} Al _x N como depositada.	74
Figura 29: Gráfico com os valores de parâmetro de rede (<i>a</i>) obtidos a partir do método de extrapolação.	76
Figura 30: Espectros fotoeletrônicos obtidos para as amostras de NbN, Nb _{0,90} Al _{0,10} N e Nb _{0,60} Al _{0,40} N na região Nb 3d.	78

Figura 31: Espectros fotoeletrônicos obtidos para as amostras de NbN, Nb _{0,90} Al _{0,10} N e Nb _{0,60} Al _{0,40} N na região N 1s.....	79
Figura 32: Espectros fotoeletrônicos obtidos para as amostras de AlN e Nb _{0,60} Al _{0,40} N na região Al 2p.	80
Figura 33: Espectros fotoeletrônicos obtidos a partir da análise da região Nb 3d das amostras Nb _{0,45} Al _{0,55} N e Nb _{0,40} Al _{0,60} N.....	82
Figura 34: Espectros fotoeletrônicos obtidos a partir da análise da região Al 2p das amostras Nb _{0,45} Al _{0,55} N e Nb _{0,40} Al _{0,60} N.....	83
Figura 35: Espectros fotoeletrônicos obtidos a partir da análise da região N 1s das amostras Nb _{0,45} Al _{0,55} N e Nb _{0,40} Al _{0,60} N.....	84
Figura 36: Micrografias obtidas através da verificação da seção transversal das amostras de: a) NbN; b) Nb _{0,90} Al _{0,10} N; c) Nb _{0,80} Al _{0,20} N; d) Nb _{0,60} Al _{0,40} N; e) Nb _{0,45} Al _{0,55} N e f) Nb _{0,40} Al _{0,60} N.....	85
Figura 37: Micrografias obtidas através da verificação da seção transversal com maior magnificação para melhor visualização da desificação da estrutura nas amostras: a) Nb _{0,45} Al _{0,55} N e b) Nb _{0,40} Al _{0,60} N.....	86
Figura 38: Medidas de nanodureza e módulo de elasticidade obtidas a partir das amostras NbN; Nb _{0,90} Al _{0,10} N; Nb _{0,80} Al _{0,20} N; Nb _{0,60} Al _{0,40} N; Nb _{0,45} Al _{0,55} N e Nb _{0,40} Al _{0,60} N.....	87
Figura 39: Razão H^3/E^2 para as amostras NbN; Nb _{0,90} Al _{0,10} N; Nb _{0,80} Al _{0,20} N; Nb _{0,60} Al _{0,40} N; Nb _{0,45} Al _{0,55} N e Nb _{0,40} Al _{0,60} N.....	89
Figura 40: Diagramas de Nyquist para as amostras NbN; Nb _{0,90} Al _{0,10} N; Nb _{0,80} Al _{0,20} N e Nb _{0,60} Al _{0,40} N.....	91
Figura 41: Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência para as amostras NbN; Nb _{0,90} Al _{0,10} N; Nb _{0,80} Al _{0,20} N e Nb _{0,60} Al _{0,40} N.....	92
Figura 42: Diagramas de Bode do ângulo de fase versus a frequência para as amostras NbN; Nb _{0,90} Al _{0,10} N; Nb _{0,80} Al _{0,20} N e Nb _{0,60} Al _{0,40} N.....	93
Figura 43: Circuito elétrico proposto para ajuste dos dados experimentais de EIE para sistemas revestidos.	94
Figura 44: Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras de NbN_ aço, Nb _{0,90} Al _{0,10} N_ aço, Nb _{0,80} Al _{0,20} N_ aço e Nb _{0,60} Al _{0,40} N_ aço depositadas sobre aço inoxidável em solução salina 3,5% (m/v) NaCl.	97

Figura 45: Micrografias obtidas por MEV constatando a corrosão por pite após os testes eletroquímicos nas amostras: a) NbN; b) Nb _{0.90} Al _{0.10} N; c) Nb _{0.80} Al _{0.20} N e d) Nb _{0.60} Al _{0.40} N.....	99
Figura 46: Padrões de difração das amostras de Nb _{0.45} Al _{0.55} N_Si como depositada (CD), oxidada à 700, 800 e 900°C.....	100
Figura 47: Padrões de difração das amostras de Nb _{0.40} Al _{0.60} N_Si como depositada (CD), oxidada à 700, 800 e 900°C.....	101

Lista de tabelas

Tabela 1: Principais parâmetros de deposição para as amostras de AlN, NbN e Nb _{1-x} Al _x N.....	68
Tabela 2: Composição química para as amostras obtida através da simulação no <i>software Rump</i>	73
Tabela 3: Espessuras das amostras de NbN e Nb _{1-x} Al _x N obtidas através de análises de SEM – FEG da seção transversal das amostras.	86
Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica em uma solução aquosa de NaCl 3,5% m/V.	94
Tabela 5: Dados de E _{corr} , E _{trans} e i _{pass} médios e desvio padrão obtidos nas curvas de polarização.....	97

1 – Introdução

Filmes finos binários compostos por nitretos de metais de transição (Me) têm sido amplamente utilizados como revestimentos de elevada dureza, resistentes ao desgaste, ideais para utilização em ferramentas de corte, uma vez que apresentam excelentes propriedades mecânicas e tribológicas, conferindo aumento de vida útil a estes materiais (CANSEVER, 2008; KIM, 2004; CARVALHO, 2016). Uma das técnicas mais difundidas para obtenção destes revestimentos é conhecida como *magnetron sputtering* reativo (RMS), a partir desta técnica é possível a deposição de filmes finos a base de nitretos, óxidos e carbetos, garantindo qualidade e boa reprodutibilidade dos mesmos (FREITAS, 2016).

Contudo, apesar das propriedades superiores verificadas para estes nitretos, ainda existe um grande interesse de melhoria destes revestimentos, no intuito de atender as necessidades da indústria por materiais cada vez mais resistentes. Para isto, vários estudos vêm sendo realizados nos últimos anos no sentido de desenvolver revestimentos de nitretos de metais de transição com adição de um terceiro elemento químico, chamados nitretos ternários, uma vez que existem aplicações nas quais filmes finos constituídos por nitretos puros não são tão eficientes, apresentando em sua maioria baixa resistência à oxidação quando submetidos a operações de altas temperaturas (FONTALVO, 2007; NEDFORS, 2014; PALDEY, 2003; WEN, 2013).

Outro problema verificado para filmes finos obtidos a partir da técnica de *magnetron sputtering* é que estes revestimentos geralmente apresentam grande densidade de defeitos, como a presença de poros e estrutura com crescimento de grãos de forma colunar, o que propicia prejuízos quanto a resistência à corrosão destes revestimentos, permitindo o acesso dos meios corrosivos ao substrato (BARSHILIA, 2004; LIU, 2003; FREITAS, 2016).

A adição de alumínio em filmes finos compostos por nitretos de metais de transição (Me) tem sido cada vez mais explorada pela literatura. A obtenção de revestimentos compostos por MeAlN tem apresentado resultados significativos quando comparados aos nitretos binários, a exemplo de filmes finos de TiAlN e CrAlN, quanto a melhoria de propriedades mecânicas, como dureza e módulo de elasticidade, da

resistência à oxidação e desgaste, resistência à corrosão entre outras propriedades (BENKAHOUL, 2017; WANG, 2012; ZHOU, 2014).

Estudos comprovam que a adição de alumínio para a formação de nitretos ternários além de influenciar na formação de um revestimento mais denso, contribuindo na melhoria de propriedades mecânicas e tribológicas, promove também a formação de uma camada passiva composta por Al_2O_3 , evitando que a solução corrosiva penetre para o substrato. Neste caso, a concentração de alumínio também tem influência na melhoria das propriedades quanto à resistência à corrosão dos revestimentos investigados (LV, 2012).

Em geral, a adição de Al em filmes finos de MeAlN apresentam fase cúbica NaCl B1 em baixos teores de Al, o aumento da concentração de Al leva a uma mistura de fases, cúbica e hexagonal, sendo a fase hexagonal B4 do AlN predominante em concentrações mais elevadas (BENKAHOUL, 2017; KOLLER, 2016; PALDEY, 2003; ROGSTRÖM, 2015; WANG, 2010).

Makino (2005) verificou de forma empírica a transição de fases ocasionada pela adição de Al em filmes finos compostos por nitretos de metais de transição, além de observar a concentração crítica de AlN neste tipo de revestimento. Para o TiN a concentração crítica de AlN foi estimada em 65%; 77% de AlN para o CrN e 53% (mol%) de AlN em filmes de NbN. O surgimento da fase hexagonal B4 não é interessante para algumas aplicações, ocasionando grande redução nos valores de dureza (PALDEY, 2003).

Um dos filmes de nitretos de metal de transição que vem obtendo destaque quanto a perspectiva industrial e acadêmica é o nitreto de nióbio (NbN), por ser um revestimento que apresenta elevada temperatura de fusão, excelentes propriedades mecânicas e propriedades supercondutoras, porém, como citado anteriormente, apresenta baixa temperatura de resistência à oxidação (CANSEVER, 2008; FONTALVO, 2007; KIM, 2004).

Filmes finos compostos por NbN apresentam uma maior complexidade quando comparado a nitretos como o TiN e CrN, uma vez que apresenta diversas fases cristalográficas, sendo as mais comuns a fase δ – NbN com estrutura cúbica do tipo B1; ε – NbN com estrutura hexagonal B₂; δ' - NbN com estrutura hexagonal B8₁; além de

fases com estrutura monoclinica (HOLEC, 2010). Valores de até 40 GPa podem ser observados para a fase hexagonal δ' - NbN, enquanto que a fase cúbica δ - NbN apresenta dureza de até 25 GPa (BENKAHOUL, 2017; CARVALHO, 2016; FONTALVO, 2004). O estudo da influência da adição de Al nesses revestimentos tem estado em evidência em trabalhos recentes verificados na literatura.

Alguns trabalhos recentes mostram a influência da concentração de alumínio nas propriedades de filmes finos de NbN, porém não apresentam um estudo mais aprofundado sobre como o processo de transição de fases ocorre na microestrutura e o quanto esse processo influencia nas propriedades dos filmes finos estudados. Como observado no trabalho de Benkahoul *et al.* (2017), neste caso os autores avaliaram a influência da concentração de alumínio na estrutura, propriedades térmicas e tribológicas de filmes finos de $Nb_zAl_yN_x$ em comparação ao NbN puro, com valor de y variando de 0 a 0,75. Para o NbN puro foi possível observar uma mistura entre as fases cúbica δ -NbN e hexagonal δ' -NbN. Essa mistura de fases para o NbN só foi observada em filmes com concentrações menores que 4 at.% Al, quando a concentração era aumentada apenas a fase cúbica era observada, indicando que esta fase acomoda melhor os átomos de alumínio que a fase hexagonal. Entre 27 e 60 at.% Al foi possível observar a mistura entre as fases cúbica e hexagonal *wurtzita* do AlN (h - AlN), sendo que a fase h - AlN aumenta com o aumento da concentração de Al. O limite de solubilidade foi observado em concentrações entre 44 e 60 at.% Al, e a fase hexagonal *wurtzita* do AlN já pode ser observada através das análises feitas por DRX. Para as amostras com maiores teores de Al é observada uma redução nos valores de dureza devido ao surgimento da fase h - AlN.

Fonseca *et al.* (2019) fizeram estudo para verificar a influência do teor de Al na resistência à corrosão de filmes de $Nb_{1-x}Al_xN$, com x variando de 0 a 0,6. Neste estudo foi possível observar a presença da fase cúbica δ - NbN para concentrações até 40 at.% Al. Sendo a fase h - AlN observada apenas na concentração de 60 at.% Al. Para os testes de corrosão eletroquímica foi possível constatar que o aumento do teor de Al promoveu uma melhoria na resistência à corrosão devido a formação de uma camada protetora composta por Nb_2O_5 e $Al(OH)_3$, além da redução da porosidade nestes revestimentos. Franz *et al.* (2010; 2012) verificaram que o aumento da concentração de Al em filmes de NbAlN promovem também um aumento da resistência à oxidação

desses revestimentos, o que influencia na melhoria da resistência ao desgaste nesses revestimentos com o aumento da temperatura.

A formação da microestrutura dos filmes finos compostos por NbN/AlN, e como ocorre a transição de fases com o aumento da concentração de Al é verificada em trabalhos mais antigos, como Makino (2005); Makino *et al.* (2007) e Holec *et al.* (2010), onde os autores buscaram compreender a influência da adição de alumínio na formação da microestrutura do NbN/AlN, sendo que diferente do que é observado para filmes finos compostos por TiAlN e CrAlN, ainda existem algumas dúvidas para serem esclarecidas quanto ao processo de transição de fases com o aumento da concentração de Al e a influência que estas mudanças ocasionam nas propriedades dos filmes finos obtidos.

A partir do que foi observado na literatura é possível constatar que aplicação de filmes finos de NbN tem apresentado resultados relevantes quanto a utilização destes em meios corrosivos e em aplicações que exigem superior resistência mecânica (ARSLAN, 2008; FENKER, 2003). A adição de alumínio também tem sido utilizada com resultados satisfatórios em aplicações de desgaste, corrosão com aumento nos valores de dureza, em outros nitretos de metais de transição (RAMADOSS, 2013; ROGSTRÖM, 2015; WANG, 2016), o que torna o revestimento composto por Nb – Al – N um material promissor não só em aplicações que exijam bom desempenho mecânico, com altos valores de dureza associado, como também como revestimento protetor em meios corrosivos.

Por fim, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da influência da adição de diferentes concentrações de alumínio em filmes finos de NbAlN, com foco na verificação das transições de fases, avaliação das propriedades mecânicas e resistência à corrosão eletroquímica. Estes filmes finos foram depositados através da técnica de *magnetron sputtering* reativo e foram caracterizados através de análises de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS - *Rutherford Backscattering Spectrometry*) para quantificação elementar e verificação da composição dos filmes obtidos; Difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD), para verificação das fases presentes no material e confirmação da formação dos nitretos; Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS), para verificar a forma que os elementos estão quimicamente ligados e a confirmação

dos compostos formados; análises de Microscopia Eletrônica de Varredura em alta resolução (MEV-FEG) para verificação da seção transversal dos filmes finos obtidos; análises de nanodureza para verificação das propriedades mecânicas, testes de oxidação em altas temperaturas para amostras com concentração de Al acima de 40at%; análises de corrosão por polarização potenciodinâmica e Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIE); análises de Microscopia Eletrônica de Varredura para verificação da superfície após os testes de corrosão.

2 – Objetivos

2.1 – Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a caracterização de filmes finos de NbN/AlN; verificação da influência das concentrações de alumínio na microestrutura destes filmes finos com foco nas suas transições de fases e correlacionar estas mudanças as suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão eletroquímica.

2.2 – Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Estudar a deposição de filmes finos de NbN e NbAlN através da técnica de *magnetron sputtering* reativo utilizando as potências aplicadas ao alvo de alumínio (7 W, 38 W, 113 W e 150 W), para obtenção de filmes finos com diferentes teores (at.%) de alumínio;
- Estudar a morfologia, microestrutura e a composição das amostras, a fim de compreender a influência da adição de alumínio e as transformações de fase ocasionadas para acomodar os diferentes teores de Al nos filmes finos obtidos através das caracterizações de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS - *Rutherford Backscattering Spectrometry*) para quantificação elementar e verificação da composição dos filmes obtidos; Difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD), para verificação das fases presentes no material e

confirmação da formação dos nitretos; Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS), para verificar a forma que os elementos estão quimicamente ligados e a confirmação dos compostos presentes nas amostras; análises de Microscopia Eletrônica de Varredura em alta resolução (MEV-FEG) para verificação da seção transversal dos filmes finos obtidos;

- Correlacionar as mudanças de microestrutura as propriedades mecânicas dos filmes finos obtidos a partir de análises de nanodureza para verificação dos valores de dureza e módulo de elasticidade;
- Avaliar a resistência à corrosão das amostras revestidas utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica e verificação das superfícies dos filmes finos estudados após os ensaios de corrosão através de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Verificar a resistência à oxidação de filmes finos de NbAlN com concentração de alumínio acima de 40 at.%, dando continuidade ao que foi observado em trabalho anterior (CARVALHO, 2016).

3 – Revisão da literatura

3.1 – Obtenção de Filmes Finos

O tratamento de superfícies realizado a partir da deposição de filmes finos cerâmicos tem sido altamente explorado na literatura, uma vez que existe um grande interesse da indústria em revestimentos protetores para materiais sujeitos à esforços mecânicos, tribológicos e meios corrosivos.

Podem ser considerados filmes finos recobrimentos adicionados à uma superfície, nos quais apresentam elevada razão entre a área de superfície e o volume do revestimento em questão. A espessura desses revestimentos pode variar desde nanômetros até alguns micrômetros, são utilizados com objetivo de modificar propriedades físicas, químicas e a morfologia superficiais. Esta prática é importante, uma vez que, devido às suas características, o material revestido apresentará as mesmas propriedades do filme fino utilizado (FREITAS, 2016; TENTARDINI, 2004; CARVALHO, 2016). Na Figura 1 é mostrado um exemplo de filme fino de NbN em substrato de silício monocristalino.

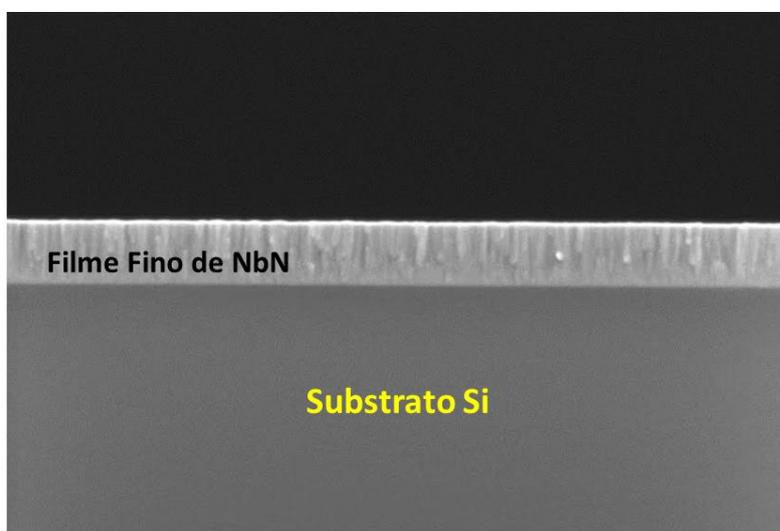


Figura 1: Imagem obtida através da análise de MEV-FEG de um filme fino de NbN depositado em substrato de silício monocristalino (Imagem obtida a partir da análise de amostras do presente trabalho).

Um dos principais métodos de obtenção e deposição de filmes finos é a técnica de *sputtering* ou pulverização catódica. Neste processo, é possível a remoção de átomos ou moléculas de uma superfície através de colisões destas com partículas incidentes, as partículas removidas da superfície são então transportadas e depositadas

em um substrato, permitindo a formação e crescimento deste revestimento em uma superfície.

Para que o fenômeno de *sputtering* ocorra em uma superfície, é importante que o íon incidente atinja a superfície do material que será desbastado com energia suficiente para romper suas ligações químicas. Para que o processo ocorra de forma efetiva, é necessário que os átomos da partícula incidente sejam facilmente ionizáveis, geralmente um gás nobre devido à sua inércia química.

Entre todos os elementos químicos, o argônio é o mais comumente utilizado, pois apresenta dimensões adequadas, semelhantes aos átomos que serão ejetados da superfície do alvo, chamada de seção transversal de choque, o que é necessário para promover um *sputtering* efetivo.

Todo o processo ocorre em câmaras de alto vácuo, sendo necessário para redução do livre caminho médio (λ) durante a deposição, fator que permite que os átomos ou moléculas retirados da superfície do alvo atinjam o substrato sem que haja colisões durante o percurso (FREITAS, 2016; CARVALHO, 2016; AGUZZOLI, 2011; TENTARDINI, 2000). Na Figura 2 é mostrado a esquematização do processo de *sputtering*.

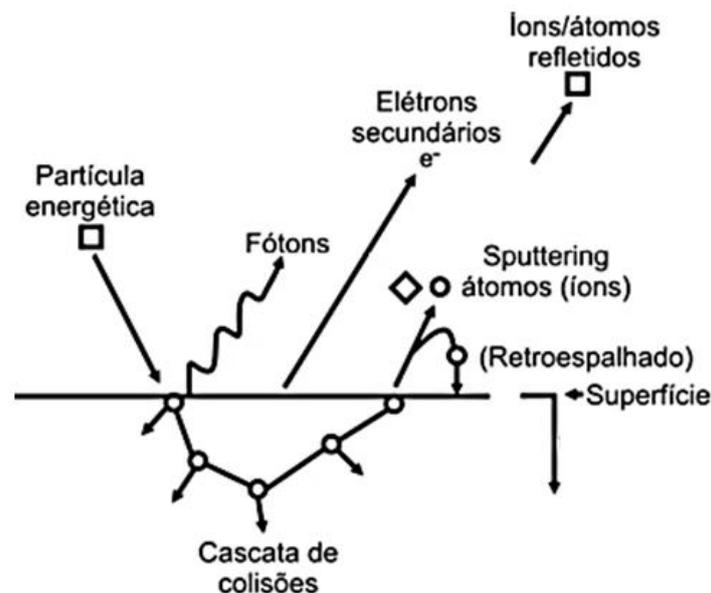


Figura 2: Esquematização do fenômeno de *sputtering* ou pulverização catódica (Adaptado de AGUZZOLI, 2011).

Como mencionado anteriormente, todo o processo ocorre em câmaras de alto vácuo, neste caso, para que o processo de *sputtering* ocorra, é necessário que o alvo esteja com um potencial negativo, promovendo a aceleração dos íons presentes na câmara para que ocorra o desgaste na superfície do alvo, para isto são utilizadas durante o processo fontes de tensão.

A partir do estabelecimento de um campo elétrico aplicado na região entre o alvo e o substrato, elétrons livres presentes na câmara irão colidir com átomos de Ar os deixando ionizados. A partir da ionização do gás de trabalho, é possível estabelecer entre o alvo e o substrato uma descarga elétrica luminosa, que é uma região eletricamente neutra composta por íons do gás de trabalho (Ar) e elétrons livres presentes na câmara, denominada plasma. Com isso, é possível que os íons presentes na câmara sejam acelerados em direção ao alvo, promovendo o fenômeno de *sputtering* no alvo.

A medida em que as colisões entre o gás ionizado e o alvo ocorrem, além da ejeção de átomos do alvo, elétrons secundários também são emitidos, incentivando a formação de mais íons Ar^+ , realimentando o plasma. Os átomos ejetados do alvo seguem em direções aleatórias, sendo que boa parte deles consegue alcançar o substrato criando condições para a formação do filme contínuo (TENTARDINI, 2000; CARVALHO, 2016; OHRING, 1992; FILHO, 2017).

Na Figura 3 é mostrada uma esquematização de como o processo de deposição ocorre.

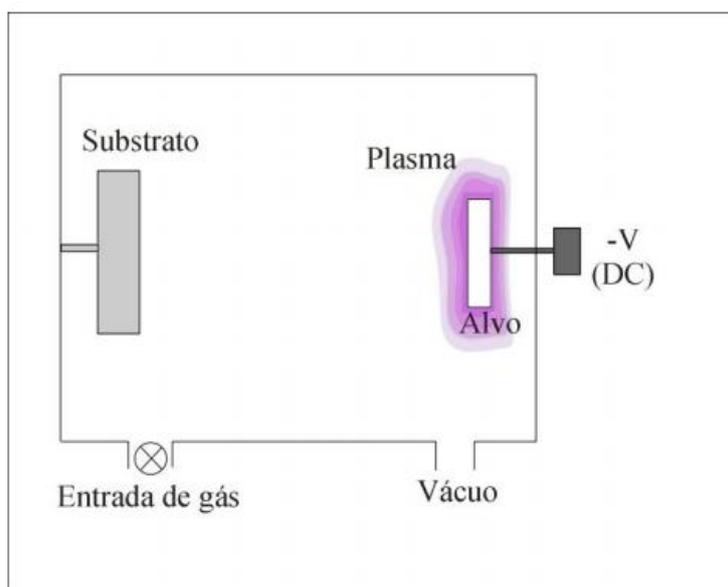


Figura 3: Esquematização do processo de deposição por sputtering (TENTARDINI, 2004).

Geralmente são utilizadas fontes de tensão de corrente contínua (DC) no processo de *sputtering*, uma vez que quando alvos isolantes ou de baixa condutividade são utilizados durante o processo, a incidência dos íons ao alvo irá gerar um acúmulo de cargas em sua superfície, impedindo a emissão de elétrons secundários fazendo com que o processo de autossustentação do plasma não ocorra.

Uma alternativa nesses casos é a utilização de uma fonte de rádio frequência (RF), a qual o espectro de frequências varia tipicamente entre os 5 e 30 MHz, sendo a de 13,56 MHz a mais utilizada. À medida que o potencial negativo é aplicado ao alvo os íons são atraídos pelo alvo carregando-o positivamente, quando a superfície do alvo se torna positiva devido à alternância da fonte, elétrons são atraídos à superfície descarregando o mesmo (MOURA, 2010; OHRING, 1992; CARVALHO, 2016).

Uma das importantes variáveis do processo de *sputtering* que mede a eficiência do processo é chamada de *sputtering yield* (S). A eficiência do processo é verificada a partir da massa dos átomos do material constituinte do alvo, da energia e ângulo de impacto da partícula incidente, além disso, está diretamente associada ao tipo do material do alvo, bem como suas energias de ligação entre os átomos e moléculas, com isso, cada material possui sua respectiva curva de *sputtering yield*. O valor de S é dado pela razão entre o número de átomos arrancados pelo número de íons incidentes (MOURA, 2010). Na Figura 4 é possível observar um gráfico representativo dos valores de *sputtering yield* (S) para alguns elementos em função da energia do íon incidente (Ar^+) (FREITAS, 2016; CARVALHO, 2016; MOURA, 2010).

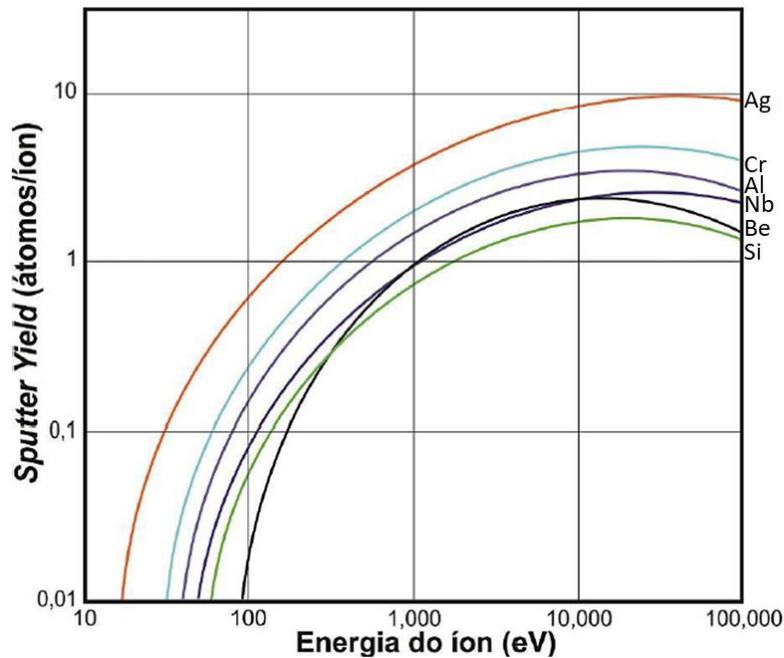


Figura 4: Curvas de *sputtering yield* para alguns materiais em função da energia de incidência do íon de argônio (CARVALHO, 2016).

3.1.1 – *Magnetron Sputtering Reativo*

A técnica de *magnetron sputtering* consiste na instalação de ímãs posicionados na parte traseira dos alvos durante o processo. Esta configuração é utilizada na maioria das aplicações de *sputtering*, pois permite que as deposições sejam realizadas em pressões mais baixas, conferindo maiores taxas de deposição e menores tensões aplicadas.

A presença dos ímãs irá gerar um campo magnético (B) que vai atuar perpendicularmente ao campo elétrico (E) gerado pela tensão aplicada ao alvo. A partir do produto vetorial entre os campos gerados ($E \times B$), é possível verificar o confinamento dos elétrons secundários emitidos na região próxima ao alvo. Com isso, a partir do acúmulo de elétrons nesta região, ocorrerá o aumento do grau de ionização do gás de trabalho, tornando o plasma mais denso (FREITAS, 2016; CARVALHO, 2016; FILHO, 2017; ADAM, 2013; SESHAN, 2002). Uma esquematização do processo pode ser observada na Figura 5.

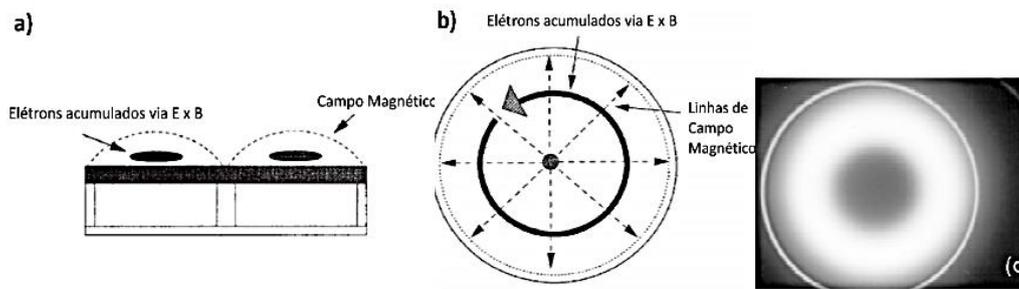


Figura 5: Representação esquemática do funcionamento da configuração *magnetron sputtering* para a deposição de filmes finos. a) Vista lateral do acúmulo de elétrons; b) Vista superior; c) Vista superior de um alvo com utilização de *magnetrons* evidenciando o plasma (FILHO, 2017).

A técnica de *magnetron sputtering* reativo difere da técnica convencional, pois acrescenta ao processo além do gás de trabalho, inerte, gases reativos como nitrogênio, oxigênio ou metano, permitindo assim a obtenção de revestimentos compostos por nitretos, óxidos e carbetos, respectivamente.

Estes gases quando inseridos à câmara de deposição se dissociam após colidirem com elétrons secundários presentes na câmara. A partir disto esses átomos são ionizados e acelerados contra a superfície do alvo. A medida que estes íons alcançam a superfície, os mesmo reagem com os componentes do alvo, alterando assim a composição química superficial, também conhecido como envenenamento do alvo. Essa alteração no processo de deposição causa uma redução no valor do *sputtering yield* do material composto pelo alvo, devido a maior dificuldade de ejeção de uma molécula quando comparada à ejeção de um átomo (FREITAS, 2016; TENTARDINI, 2000).

A obtenção de revestimentos a partir da técnica de *magnetron sputtering* reativo é realizada tanto na indústria quanto na área acadêmica, sendo as características destes filmes finos obtidas de acordo com os parâmetros definidos nas deposições, tais como pressão dos gases (argônio e gás reativo), pressão de trabalho na câmara de deposição, potência aplicada aos alvos, temperatura durante a deposição, entre outros fatores.

3.2 – Mecanismos de crescimento de filmes finos obtidos através de técnicas de pulverização catódica

O crescimento do filme fino contínuo ocorre a partir do resultado da condensação de átomos que são móveis em uma determinada superfície. As propriedades obtidas para um filme de um determinado material formado a partir de

algum dos processos de PVD dependem de alguns fatores que afetam o crescimento e suas propriedades, tais como: condição da superfície do substrato, ou seja, sua morfologia, química da superfície, presença de falhas, locais preferenciais para nucleação e estabilidade da superfície do substrato; parâmetros de deposição e geometria do sistema, como fluxo de gases, temperatura, taxa de deposição e ângulo de incidência do alvo em relação aos substratos; entre outros (ANDREW, 2010).

Os estágios de crescimento do filme são identificados como condensação e nucleação dos átomos na superfície; crescimento dos núcleos; formação de interface (filme – substrato); crescimento do filme, nucleação e reação com material previamente depositado; mudanças pós-deposição devido a tratamentos pós-deposição, exposição ao ambiente, etapas de processamento subsequentes, mudanças no armazenamento ou mudanças em serviço (ANDREW, 2010). Sendo que todos esses fatores são de grande importância na determinação das propriedades do filme contínuo obtido.

A colisão de átomos em ambiente de vácuo em uma superfície pode promover a reflexão imediata, onde estes átomos evaporam após um tempo de residência adsorvidos a superfície ou se condensam dando início a formação dos núcleos, sendo a razão entre os átomos que se condensam e os átomos em choque chamada de coeficiente de aderência. Se não houver reação entre os átomos com a superfície de contato ou substrato, eles terão algum grau de mobilidade antes de se condensarem. Os átomos móveis na superfície são chamados de “adátomos”. A reevaporação ocorre em função da energia de ligação entre o adátomo e a superfície, a temperatura da superfície e o fluxo de adátomos móveis (ANDREW, 2010).

A mobilidade de um átomo adsorvido à superfície vai depender da sua energia, das interações átomo-superfície que ocorrem através de ligações químicas e da temperatura do substrato. Para diferentes planos cristalográficos presentes em uma superfície, diferentes valores de energia livre de superfície são verificados, afetando os processos de difusão. Para um metal com estrutura cúbica de face centrada (CFC), a energia livre de superfície no plano cristalográfico (111) é menor do que a energia verificada para o plano (100), sendo que a mobilidade para um adátomo é geralmente mais alta na superfície (111) do que na superfície (100), ou seja, diferentes planos cristalográficos terão diferentes taxas de crescimento do filme fino a partir da condensação do adátomo (ANDREW, 2010).

Os átomos em condensação reagem com a superfície para formar ligações químicas átomo a átomo. A ligação química ocorre geralmente por ligação metálica ou por forças de Van Der Waals. Caso a interação átomo-átomo seja mais forte, a mobilidade da superfície é reduzida e cada átomo da superfície pode atuar como um local de nucleação, sendo este átomo absorvido pela superfície. Em alguns casos, o átomo adsorvido quimicamente desloca os átomos da superfície, dando origem a uma estrutura de superfície “pseudomórfica” (ANDREW, 2010).

Durante o processo de deposição de filmes finos é comum constatar uma grande densidade de defeitos de superfície no substrato a ser recoberto, como vacâncias e descontinuidades. Contaminantes reativos, a exemplo de óxidos superficiais, estão presentes tanto no material de origem quanto no gás residual da câmara de deposição, enquanto o fluxo de espécies depositantes é grande. Neste caso, os adátomos devem encontrar locais ao longo do substrato para se acomodarem ou se ligarem a outros adátomos. Todos esses eventos resultam em aglomerados menos móveis ou imóveis de adátomos, núcleos, que se formam nos primeiros estágios do crescimento dos filmes.

Um dos fatores importantes no processo de nucleação e crescimento dos filmes finos é a densidade de nucleação, que representa a quantidade de núcleos obtidos em relação a área da superfície. É possível fazer uma associação direta entre o valor da densidade com o crescimento do filme, ou seja, uma elevada densidade de nucleação promove a formação de um filme fino de maior densidade, permitindo a obtenção de um revestimento homogêneo, com total cobertura da superfície, com uma boa interação filme-substrato. Fatores como aumento da temperatura de deposição, mudança química da superfície, ou introdução de uma camada intermediária podem afetar diretamente a densidade de nucleação. O crescimento dos núcleos pode ocorrer lateralmente ou na direção normal à superfície, dando origem a formação de canais e ilhas, que coalescem e dá início a formação do filme contínuo (ANDREW, 2010; LAIN, 2014).

Diferentes formas de crescimento de filmes podem ser observadas a partir do método de condensação de vapor em um determinado substrato a depender de condições como os materiais envolvidos, temperatura do substrato e a taxa de deposição. A evolução da estrutura do filme fino obtido vai depender dos parâmetros adotados, dos processos de difusão e mobilidade dos núcleos na superfície.

A microestrutura dos filmes finos obtidos a partir de métodos de pulverização catódica ou *sputtering* pode ser representada pelo método proposto por Thornton (1977), no qual a partir do estudo de crescimento de filmes metálicos obtidos a partir da técnica de *magnetron sputtering* foi possível a construção de um diagrama de zonas estruturais como observado na Figura 6.

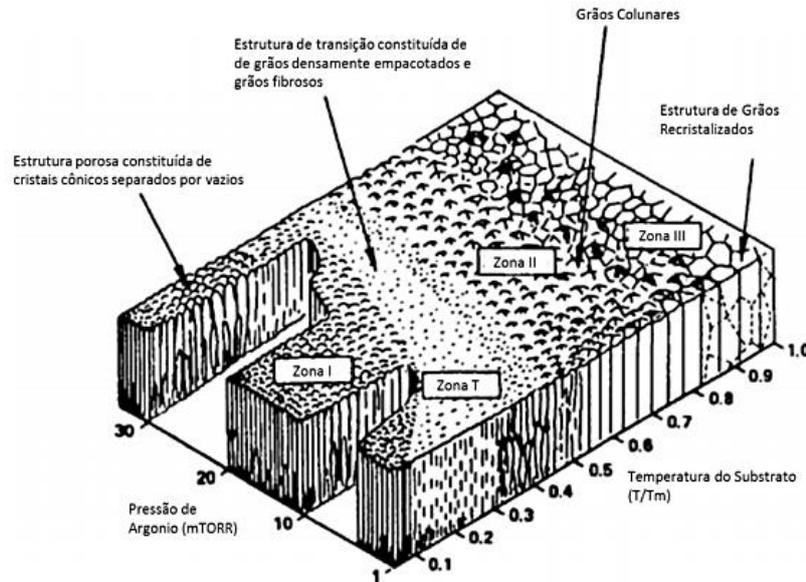


Figura 6: Modelo de crescimento de filmes finos a partir do diagrama de zonas estruturais proposto por Thornton (LAIN, 2014).

Neste modelo a morfologia do filme fino obtido irá depender da relação entre a razão temperatura do substrato (T) e a temperatura de fusão do substrato (T_m) com a pressão de argônio utilizada nas deposições, neste caso para as deposições por *sputtering*. Como observado na Figura 6, o diagrama proposto por Thornton se divide em 4 zonas, que são Zona I, Zona T, Zona II e Zona III.

A Zona I é uma região que apresenta baixos valores para a razão T/T_m , dificultando a movimentação dos adátomos. Por este motivo o crescimento do filme fino com estas condições apresenta geralmente estrutura mais porosa com superfícies rugosas e grãos colunares, causando uma redução no desempenho quanto a suas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas (ANDREW, 2010; MOURA, 2010; LAIN, 2014).

A Zona T é caracterizada por ser uma região de transição entre as Zonas I e II. Neste caso, o aumento da temperatura e pressão durante a deposição leva a uma

maior mobilidade dos adátomos e conseqüentemente ao crescimento de um filme mais denso. Este tipo de estrutura densa composta por grão colunares mais finos, sem a presença de vazios, apresentam geralmente boas propriedades mecânicas, sendo esta a estrutura observada em filmes finos utilizados em revestimentos protetores (ANDREW, 2010; MOURA, 2010; LAIN, 2014).

O aumento da temperatura do substrato permite uma maior movimentação dos adátomos, por este fato, na Zona II o crescimento do filme fino é resultado da alta difusão superficial durante o processo de deposição. Os filmes finos obtidos apresentam morfologia colunar, com estrutura densa e com a presença de grãos maiores que podem ser observados em toda a espessura do filme após a deposição. A Zona III apresenta valores de temperatura ainda maiores, a difusão em massa é favorecida promovendo processos de recristalização. Neste caso são observadas estruturas mais densas, com grãos colunares mais evidentes de grandes dimensões (ANDREW, 2010; MOURA, 2020; LAIN, 2014).

3.3 – Filmes finos de NbN

O interesse pela indústria em materiais que resistam a ambientes cada vez mais agressivos tem intensificado as pesquisas em diferentes tipos de revestimentos compostos por nitretos de metais de transição. Estes revestimentos são bastante explorados devido as suas excelentes propriedades mecânicas, tribológicas, boa resistência à corrosão em meios agressivos, entre outras características (CHEN, 2015; KHAN, 2015; POGREBNJAK, 2016; SINGH, 2012; WANG, 2016).

Os estudos e aplicação dos revestimentos de NbN como revestimentos protetores vem sendo cada vez mais explorados nos últimos anos, primeiramente devido à suas propriedades supercondutoras, sendo largamente explorado para aplicações de microeletrônicos supercondutores. Entretanto, devido a propriedades como elevada dureza, inércia química, elevado ponto de fusão, boa resistência ao desgaste (CANSEVER, 2008; FARHA, 2011; FONTALVO, 2007; KIM, 2004), entre outros, estes filmes passaram a ter uma maior relevância também como revestimentos protetores. Contudo, apesar das propriedades superiores, assim como observado para outros revestimentos binários, como TiN e CrN, o nitreto de nióbio apresenta temperatura de resistência à oxidação de 400° C, considerada baixa em aplicações de

altas temperaturas como operações de desgaste, podendo atingir temperaturas de até 1000° C (CARVALHO, 2016; FRANZ, 2010).

Filmes finos compostos por NbN apresentam uma certa complexidade, quando comparados a outros nitretos de metais de transição. Este tipo de revestimento apresenta diversas fases cristalográficas e a partir de trabalhos observados na literatura é possível observar que os parâmetros utilizados para a deposição destes revestimentos tem grande influência na fase verificada para estes revestimentos, por exemplo, a dureza pode variar de 24 GPa para filmes com estrutura cúbica e fase δ – NbN para valores acima de 35 GPa quando a fase hexagonal δ' – NbN é verificada (FONSECA, 2019; FONTALVO, 2007; SANJINÉS, 2006).

Fenker *et al.* (2003) obtiveram filmes finos de NbN a partir da variação da pressão parcial de nitrogênio, a partir disto foi realizado estudo para avaliar a influência da microestrutura nas propriedades mecânicas e o comportamento frente à corrosão destes revestimentos. Três fases distintas foram observadas nas amostras obtidas, β – Nb₂N (hexagonal), δ – NbN (cúbico) e δ' – NbN (hexagonal), sendo as fases hexagonais verificadas nas amostras com menor e maior valor de pressão parcial adotada.

As análises por corrosão foram realizadas eletroquimicamente a partir do método potenciodinâmico em solução de NaCl. A partir dos resultados foi possível observar que as amostras obtidas com valores de pressão parcial de nitrogênio medianos e estrutura cúbica (δ – NbN) com orientação na direção (111) foram os que apresentaram os melhores resultados de resistência à corrosão, sendo considerado, entre os revestimentos investigados, os mais indicados como revestimentos protetores em meios corrosivos.

Um dos métodos mais difundidos para a obtenção e crescimento desses revestimentos é através da técnica de *magnetron sputtering*, entretanto, apesar de todas as vantagens na obtenção dos revestimentos por este método, os filmes finos obtidos apresentam grande densidade de defeitos estruturais, tais como a presença de poros e crescimento dos grãos na forma colunar, acarretando prejuízos quanto à resistência à corrosão e oxidação desses revestimentos, permitindo o acesso dos meios corrosivos, além de facilitar a difusão de oxigênio ao substrato (BARSHILIA, 2004; SILVA NETO, 2018), como pode ser observado na Figura 7.

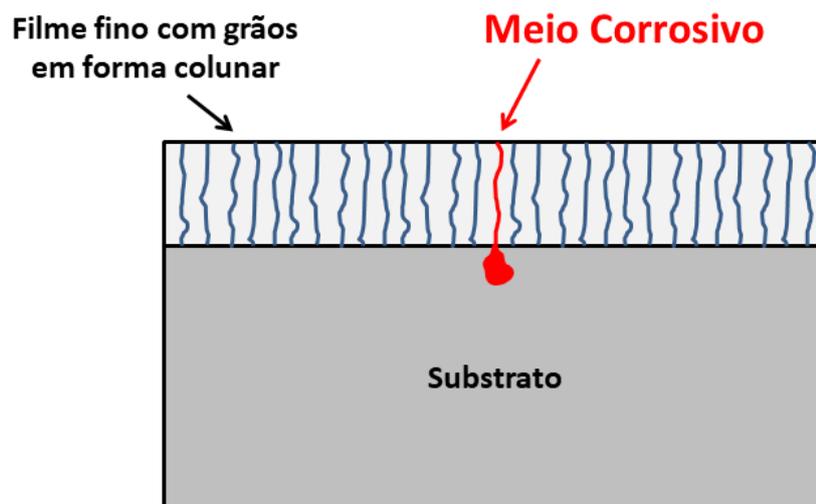


Figura 7: Representação de um revestimento com crescimento colunar, permitindo que o meio corrosivo penetre o revestimento e atinja o substrato (Imagem feita pela autora).

Este comportamento pode ser minimizado a partir de modificações durante as deposições, a fim de que mudanças estruturais ocorram ao longo do crescimento do filme, tais como, obtenção de filmes do tipo multicamada e otimização dos parâmetros, como observado em Arslan *et al.* (2010). Neste trabalho os autores depositaram filmes finos de NbN modificando a corrente elétrica aplicada ao alvo durante as deposições (1,5; 2,5 e 3,5 A) a fim de reduzir a concentração de defeitos e poros resultantes da deposição por *magnetron sputtering*, além da mudança nos valores de corrente elétrica aplicada houve a utilização da fonte de potência DC com corrente pulsada.

Como resultado foi possível constatar que as amostras com menores valores de corrente apresentaram a fase predominantemente cúbica (δ – NbN) com forte orientação na direção (111) e uma pequena contribuição da fase hexagonal, que se tornou mais evidente quando a corrente aplicada foi de 3,5 A, sendo este o revestimento que apresentou melhores resultados de dureza e resistência à corrosão. Os filmes que foram obtidos a partir da técnica DC pulsada apresentaram os melhores resultados, pois dificultaram a formação da estrutura colunar que favorece a penetração da substância corrosiva ao substrato.

Outra alternativa para a redução da densidade de defeitos nestes revestimentos é introdução de um terceiro elemento, a exemplo da adição de alumínio, para a obtenção de um sistema ternário. Esta alternativa tem gerado revestimentos com propriedades superiores quando comparados ao sistema binário, como observado em alguns estudos nos quais a influência da concentração de um segundo metal nas

propriedades mecânicas e tribológicas na microestrutura e estrutura cristalina de nitretos ternários vem sendo investigados (FRANZ, 2012; ROGSTRÖM, 2015; ZHENG, 2018; ZHOU, 2014).

3.4 – Filmes finos de Me – Al – N

A adição de um terceiro elemento, a exemplo do alumínio, em filmes finos de metais de transição tem sido cada vez mais explorados pela literatura por apresentarem melhorias significativas quando comparados aos nitretos puros, como a melhoria de propriedades mecânicas, aumento da resistência à oxidação e ao desgaste, resistência à corrosão, entre outras propriedades (FREITAS, 2015; LI, 2012; LIN, 2008; PALDEY, 2003; RIZZO, 2013). A maioria destes nitretos possui estrutura cúbica B1, pois podem ter suas propriedades melhoradas a partir da dissolução de AlN em sua microestrutura (HOLEC, 2010; MAKINO, 2007).

Na literatura é possível verificar vários estudos no sentido de compreender melhor a microestrutura formada por revestimentos como TiAlN, CrAlN, e a influência da concentração do Al na microestrutura e mudança de fases nos filmes finos formados. Nestes estudos, a importância de se verificar o teor crítico do Al, uma vez que grandes concentrações de Al levam à formação da fase *h* – AlN com estrutura hexagonal B4, trazendo prejuízos as propriedades mecânicas e tribológicas (FRANZ, 2010; FRANZ, 2012b; PALDEY, 2003; WANG, 2010).

Zhou *et al.* (1999) verificaram que o mecanismo de aumento da dureza que ocorre com a adição de Al nesses revestimentos é influenciado pelas características de suas ligações químicas. A dureza no revestimento composto por AB aumenta com a redução da distância entre os átomos vizinhos. Neste caso, o aumento de dureza nos filmes finos de TiAlN pode ser explicada pela redução da distância interatômica a partir da adição de Al. Além disso, este aumento pode estar relacionado ao aumento do grau de covalência nos filmes metaestáveis compostos por TiAlN.

PalDeY e Deevi (2003) fizeram uma revisão na literatura sobre filmes finos compostos por (Ti,Al)N. Neste trabalho eles constataram que a fase B1 cúbica do TiN ocorre até a concentração de 60 at.% Al, sendo a fase de transição B1 – B4 entre 60 e 70 at.% Al. O aumento da concentração de Al leva a uma redução do valor observado para o parâmetro de rede, devido às substituições dos átomos de Ti por átomos de Al, que

apresenta menor raio iônico. O aumento da concentração de Al acima do valor considerado crítico afeta diretamente às propriedades mecânicas desses revestimentos, causando redução drástica dos seus valores de dureza.

Makino (2005) fez um estudo semiempírico para verificar as mudanças de fase causadas pela adição de AlN em filmes finos compostos por metais de transição. Neste estudo ele utilizou variáveis como o raio atômico dos elementos e também suas bandas de valência para relacionar a influência do teor de Al nas fases do nitreto em questão e o teor crítico para que houvesse mudança da fase B1 para a fase B4. É considerado teor crítico aquele no qual o limite de solubilidade de AlN na fase B1 é alcançado, a depender dos parâmetros de deposição.

Uma comparação entre as mudanças de fases verificadas para os filmes finos de TiAlN, CrAlN e NbAlN pode ser observada na Figura 8.

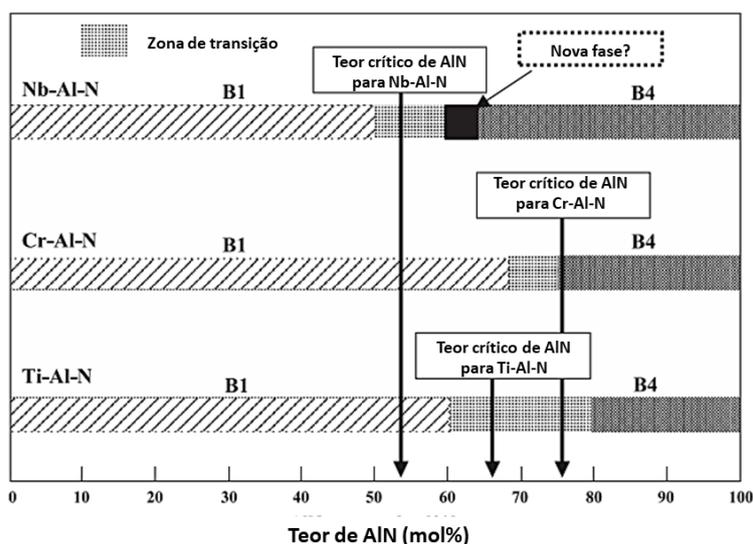


Figura 8: Transição de fases obtidas de forma experimental para filmes finos de TiAlN, CrAlN e NbAlN (Adaptado de MAKINO, 2005).

Entre os nitretos observados, o CrN é o que apresenta o maior limite de solubilidade para o AlN, sendo que para menores concentrações de AlN apenas a fase B1 é verificada. A medida que este teor é aumentado, uma zona de transição é obtida, sendo esta uma mistura das fases B1 e B4.

Quando o teor crítico é atingido, é observada a maior influência da fase hexagonal B4 em detrimento da fase cúbica B1. Para o NbAlN esta transição não é tão evidente quanto para os outros nitretos. Neste caso, o autor sugere a presença de uma nova fase ternária nesta fase de transição. Comportamento semelhante foi observado por

Selinder *et al.* (1995), onde a fase B1 foi verificada até a concentração de 60% de AlN, a fase B4 para o AlN foi identificada para concentrações acima de 65% de AlN e a fase não identificada em torno de 63% de AlN. Sendo o teor crítico para a fase de transição equivalente a 53% de AlN.

Já em estudo posterior, Makino *et al.* (2007) verificaram as mudanças de fase em filmes finos de Zr-Al-N e Nb-Al-N. Neste caso foi possível verificar que filmes finos de ZrAlN apresentaram teor crítico entre 30 e 35% de AlN, sendo que a mudança da fase B1 para a fase B4 ocorre na mesma concentração na qual foi observada uma redução nos valores de dureza. Para o NbAlN o valor do teor crítico ficou além do que foi calculado empiricamente no estudo anterior, a fase B1 foi verificada até a concentração de 63% de AlN, sendo a fase B4 identificada somente em 70% de AlN. A partir do cálculo do parâmetro de rede, os autores observaram uma grande diferença entre o valor obtido e o valor estimado para essa estrutura, o que sugere uma microestrutura com grande concentração de defeitos, sendo que estes defeitos tendem a diminuir com o aumento da concentração de AlN. Os autores afirmam que para a região de concentração crítica de AlN, a coexistência das fases B1 e B4 deve ser considerada, assim como ocorre em outros filmes ternários como TiAlN.

Como já mencionado anteriormente, a adição de Al também auxilia na obtenção de uma estrutura com tamanho dos grãos menores, favorecendo a formação de uma microestrutura mais densa. Filmes finos compostos por nitretos ternários vem sendo bastante explorados com excelentes resultados não somente na melhoria de propriedades tribológicas e mecânicas, mas também tem grande influência na melhoria da resistência à corrosão desses revestimentos.

Ding *et al.* (2008) depositaram filmes finos de TiAlN e CrAlN com diferentes concentrações de alumínio e fizeram um estudo comparativo do comportamento destes revestimentos frente a corrosão. Foi possível constatar que as amostras que apresentaram razão Cr/Al e Ti/Al equivalente à 1:1 foram os que apresentaram melhores resultados após testes de corrosão eletroquímica, sendo que os filmes finos de CrAlN apresentaram resultados superiores quando comparados aos filmes de TiAlN. Segundo os autores, este fato pode estar relacionado ao fato de que os filmes de TiAlN apresentaram estrutura cúbica com forte orientação (111), que tem maior tendência a formação de estrutura colunar. Enquanto que os revestimentos

compostos por CrAlN mostraram uma orientação aleatória, sem a tendência de formação deste tipo de microestrutura. Essa diferença de estrutura pode ser uma razão direta responsável pela melhor resistência à corrosão de revestimentos à base de CrN observada neste estudo.

Sánchez *et al.* (2010) estudaram a adição de alumínio em filmes finos de CrN com concentrações de 51 a 69 at.% Al e avaliaram sua influência nas propriedades tribológicas e resistência a corrosão. Neste caso, os revestimentos com menores concentrações de alumínio apresentaram maior valor de dureza, menor coeficiente de fricção, além de apresentar a menor taxa de corrosão entre os revestimentos estudados, pois apresentaram menor tamanho de grão e superfície mais regular. A partir de 63 at.% Al já foi possível observar uma redução das propriedades mecânicas tribológicas e eletroquímicas devido à coexistência das fases cúbica do CrN e hexagonal do AlN.

Diferente do que foi observado em Chang *et al.* (2018), neste caso, a influência da concentração de alumínio em alvos Ti_xAl_y nas propriedades de filmes finos de TiAlN foi observada. Foi possível observar que o revestimento que apresentou a maior concentração de alumínio ($Al/(Al+Ti) = 81$) foi o que apresentou o melhor comportamento frente à corrosão, além de apresentar os melhores valores de dureza. Segundo os autores, o aumento da resistência à corrosão com o aumento da concentração de alumínio está relacionada a formação da camada passivadora composta por Al_2O_3 , protegendo o revestimento do ataque químico.

Holec *et al.* (2010) verificaram a estabilidade das fases em um sistema NbN-AlN, comparando resultados obtidos a partir de métodos teóricos e experimentais. Neste caso, algumas das fases verificadas para o sistema NbAlN e reportadas pelos autores são esquematizadas na Figura 9.

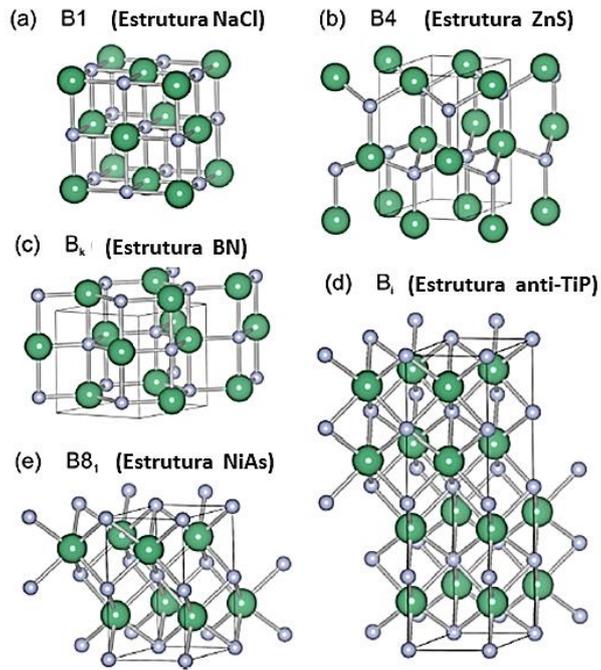


Figura 9: Ilustração da microestrutura das fases verificadas no sistema Nb – Al - N, na ilustração as esferas menores representam átomos de N, enquanto que as esferas verdes maiores representam os sítios metálicos. a) fase cúbica B1; b) fase hexagonal *wurtzita* B4; c) fase hexagonal Bk; d) fase hexagonal Bi; e) fase hexagonal B8_i (Adaptado de HOLEC, 2010).

A fase cúbica, Figura 9a, representa a fase δ – NbN, a Figura 9b representa a fase hexagonal *wurtzita* B4, que é a fase termodinamicamente estável para o AlN (ANDREW, 2010). A fase Bk (Figura 9c) é representada na ilustração como um intermediário das fases B1 e B4, sendo esta uma estrutura que poderia se encaixar na fase ternária observada na região de transição B1 – B4 já mencionada anteriormente em outros artigos (MAKINO, 2007; SELINDER, 1995; MAKINO, 2005). Além das fases hexagonais ϵ – NbN estrutura Bi (Figura 9d) e δ' - NbN com estrutura B8_i. Os autores mostram neste trabalho um gráfico relacionando energia de formação das estruturas em função da concentração de AlN, como pode ser observado na Figura 10.

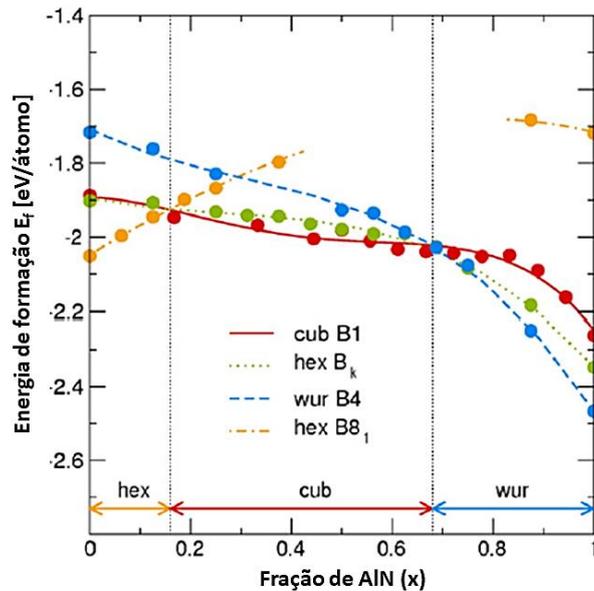


Figura 10: Energia de formação (E_f) das estruturas em função da concentração de Al (mol%) para o $Nb_{1-x}Al_xN$ (Adaptado de HOLEC, 2010).

Os autores observaram que para concentrações mais baixas de AlN ($x \approx 0,14$), as fases hexagonais δ - NbN e ϵ – NbN são estáveis com menor energia de formação. Já em concentrações intermediárias, a fase cúbica δ – NbN é preferencial, sendo a fase *wurtzita* estável em concentrações acima de $x \approx 0,7$. É possível observar através do gráfico que a energia de formação da estrutura B1 é equivalente a energia da estrutura Bk em $x \approx 0,5$. A partir disto, é possível sugerir uma mistura das fases cúbicas e hexagonais nesta composição. A partir da verificação do valor de parâmetro de rede, os autores verificaram que a fase *wurtzita* apresenta grande dispersão nos valores verificados para o parâmetro de rede, sendo considerada mais sensível aos arranjos locais que as outras fases estudadas no trabalho. Fato que ocorre devido à presença de átomos de Nb que distorce localmente a estrutura *wurtzita*, fazendo com que ela fique semelhante a fase Bk.

Franz *et al.* (2010) observaram a presença da fase cúbica B1 em filmes finos de $Nb_{1-x}Al_xN$ com $x \approx 0,45$. Eles constataram após essa concentração o início da formação da fase B4 a partir dos padrões de DRX. Neste caso, os revestimentos com concentrações intermediárias de Al apresentaram melhores resultados quanto à dureza, sendo que o revestimento com maior teor de Al o que apresentou melhor resistência à oxidação. Benkahoul *et al.* (2017) observaram o surgimento da fase B4 em filmes finos de $Nb_{1-x}Al_xN$ apenas na concentração de 60 at.% Al. Neste caso, em concentrações mais elevadas ($x = 0,6$), os revestimentos apresentaram prejuízos tanto nos valores de dureza

quanto na resistência à oxidação. Este comportamento foi explicado devido a dissociação da fase NbAlN sugerindo a presença de crescimento de cristais de NbN associado ao surgimento da fase hexagonal do AlN.

Além das mudanças de concentração outro fator que pode influenciar nas propriedades dos filmes finos com adição de alumínio é a alteração nos parâmetros de deposição, a exemplo do trabalho feito por Barchilia *et al.* (2008). Neste caso foi realizado o estudo do comportamento de filmes finos de NbAlN frente a corrosão, em apenas uma composição, variando a tensão aplicada ao substrato durante a deposição dos filmes finos. Estes revestimentos foram submetidos a ensaios por polarização potenciodinâmica em solução de 3,5% de NaCl. Filmes finos de NbAlN com aplicação de voltagem *bias*, que é uma voltagem negativa aplicada ao substrato durante a deposição, foram estudados. Os valores de tensão *bias* aplicados foram -50, -170 e -210 V, a partir dos ensaios de polarização foi possível observar que os revestimentos com maior potencial aplicado foi o que apresentou maior resistência à corrosão. Os revestimentos obtidos com -210 V de *bias* apresentaram estrutura com maior densificação e menor tamanho de grão, influenciando diretamente nas propriedades deste revestimento. Contudo, uma avaliação da influência da concentração de alumínio nestes revestimentos não foi observada.

Em estudo mais recente, Fonseca *et al.* (2019) avaliaram a influência do teor de Al na microestrutura com foco na resistência à corrosão eletroquímica de filmes compostos por Nb_{1-x}Al_xN (0,1 ≤ x ≤ 0,6) durante longos períodos de exposição ao eletrólito. Eles verificaram através de análises por DRX a presença da fase hexagonal B4 em x = 0,6. Através de testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em imersão em solução de 3,5% de NaCl por 30 dias eles observaram um aumento da resistência à corrosão com maiores teores de Al. Este fato ocorreu devido a formação de uma camada superficial protetiva composta por Nb₂O₅ e Al(OH)₃. Além disso, foi constatado que o aumento da concentração de Al contribuiu para redução da porosidade dos filmes finos estudados.

A partir da literatura é possível constatar que aplicação de filmes finos de NbN tem apresentado resultados relevantes quanto a aplicações em meios corrosivos (ARSLAN, 2008; FENKER, 2003). A adição de alumínio também tem sido utilizada com resultados satisfatórios aplicadas a outros nitretos de metais de transição (BADINI,

2017; WANG, 2012), sendo uma alternativa interessante na melhoria de propriedades de filmes finos compostos por Nb – Al – N.

Entretanto, diferente do que foi verificado na literatura para outros nitretos ternários, como TiAlN, CrAlN e ZrAlN, o melhor entendimento da microestrutura de filmes finos de NbAlN ainda exige muito estudo, uma vez que suas transformações de fase a medida que o teor de Al é aumentado ainda não são totalmente esclarecidas. Compreender as modificações causadas na microestrutura do NbN pela presença do AlN e correlacionar estas mudanças nas propriedades dos filmes finos obtidos é de grande importância, pois a partir disto será possível associar a melhor concentração para a aplicação desejada. Alguns estudos recentes comprovam o interesse neste revestimento (BENKAHOUL, 2017; FONSECA, 2019), o que o torna um material promissor na área de pesquisa em filmes finos e aplicação na indústria como revestimentos protetores.

3.5 – Principais técnicas de caracterização

3.5.1 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A técnica de EDS consiste em uma análise realizada através de um equipamento acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) que permite fazer uma avaliação química qualitativa e semiquantitativa de compostos presentes nas amostras a serem estudadas.

Consiste na incidência de um feixe de elétrons de alta energia na superfície do material analisado. Neste caso, o feixe incidente colide com átomos da superfície da amostra e promove uma interação inelástica. A energia do feixe incidente é transferida para os elétrons das camadas eletrônicas mais internas dos átomos da superfície, o que causa ejeção de elétrons, levando a ionização do átomo. Sendo assim, um elétron de uma camada de maior energia decai para o estado fundamental, levando o átomo a voltar para seu estado de baixa energia. Durante o processo de decaimento, ocorre a emissão de um fóton de raios X, sendo o seu comprimento de onda e energia característico de cada elemento químico (DEDAVID, 2007).

A partir disto, é possível identificar cada elemento químico presente na amostra analisada. Espectros de raios X podem ser obtidos para todos os elementos da

tabela periódica, exceto para o hidrogênio. Entretanto, a emissão dos dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas em regiões de baixa energia nas quais as perdas causadas por absorção na amostra são grandes. Sendo assim, a quantificação de elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio não são medidos com precisão através desta técnica (DEDAVID, 2007).

3.5.2 – Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS - *Rutherford Backscattering Spectrometry*) é uma técnica de caracterização que consiste em medir a energia de um feixe de partículas inicialmente monoenergéticas, com energia que podem variar de 1 a 3 MeV, que sofrem colisões com os átomos da superfície do material a ser analisado, após o fenômeno de retroespalhamento (CHU, 1978).

Neste processo, íons do feixe incidente, geralmente de He^+ , perdem energia devido a colisões com os átomos do material, sendo que a taxa de redução de energia da partícula retroespalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo do alvo. Como as partículas incidentes são conhecidas, é possível a identificação dos valores de massa dos átomos do material analisado e conseqüentemente reconhecer o elemento químico presente na superfície, permitindo fazer uma análise química qualitativa e quantitativa de filmes finos de forma não destrutiva (CHU, 1978; HÜBLER, 1994; CARVALHO, 2016; QUEIRÓZ, 2010; KRUG, 2000). Uma representação do processo de retroespalhamento é mostrada na Figura 11.

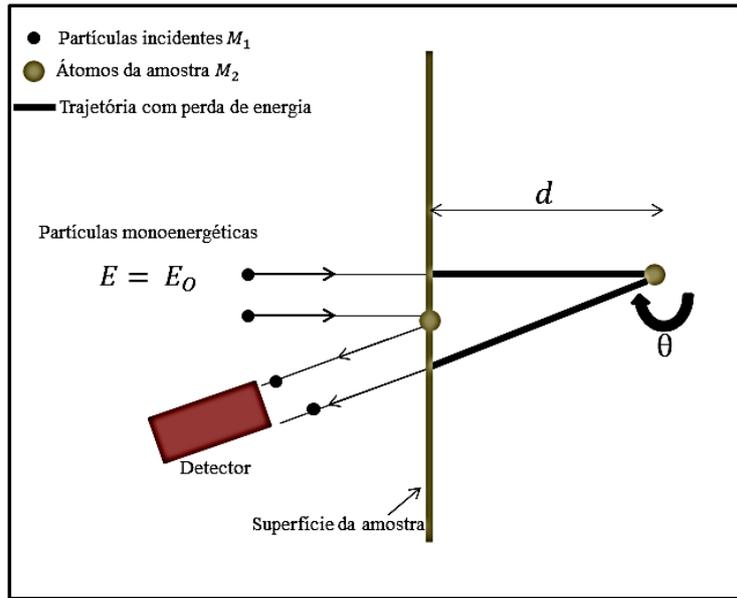


Figura 11: Esquemática para o processo de retroespalhamento (CARVALHO, 2016).

Neste caso, M_1 representa a massa das partículas monoenergéticas do feixe incidente, estas partículas são aceleradas com energia E_0 , promovendo uma colisão elástica com o campo nuclear dos átomos da superfície da amostra. Após a colisão a uma distância d da superfície do alvo, as partículas incidentes permanecem com suas massas inalteradas, porém, sua energia passa a ser E , sendo que além da perda de energia ocasionada devido à colisão, a partícula incidente perde energia à medida que penetra o material. Esta perda de energia está relacionada com as múltiplas colisões durante a trajetória, com isso é possível identificar também a espessura do filme fino analisado (CARVALHO, 2016; QUEIRÓZ, 2010).

A partir da razão entre a energia de retroespalhamento (E) e a energia do feixe incidente (E_0) é possível obter o valor do fator cinemático K , além disso, o fator cinemático K tem relação direta entre as massas das partículas do feixe incidente (M_1) e da massa do átomo presente no material alvo (M_2) e com o ângulo de detecção. Esta relação pode ser observada na Equação (1) (CHU, 1978).

$$\frac{E}{E_0} = K = \left[\frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (1)$$

A partir destas condições, a análise fornece um gráfico formado a partir da energia característica de cada elemento verificado na análise em função da sua intensidade. O tratamento dos gráficos obtidos é realizado através de um software de

simulação chamado Rump. A identificação dos elementos é realizada através dos valores de energia correspondente aos picos verificados no espectro (energia x intensidade) obtido na análise. O processo de simulação é realizado pelo método de tentativa e erro, onde são adicionados valores para as concentrações dos elementos identificados, assim como valores estimados para a espessura dos filmes finos analisados. O *software* faz então um espectro simulado a partir dos dados fornecidos, este processo deve ocorrer até que o gráfico simulado pelo *software* coincida com o espectro obtido durante as análises (CARVALHO, 2016).

3.5.3 – Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização que permite a identificação de fases cristalinas de um material, análise de composição, tamanho de cristalito, tensão residual e orientação preferencial de planos, considerando um material com certo grau de cristalinidade, periodicamente arranjados no espaço.

É um fenômeno que consiste no espalhamento coerente resultante da interação construtiva entre as ondas de radiação eletromagnética (raios X) com os elétrons dos átomos de um determinado material. Esta interferência construtiva deve ocorrer apenas nas direções de espalhamento dos feixes que satisfazem a Lei de Bragg (Equação 2), onde N é um número inteiro relacionado à ordem da difração, λ é o comprimento de onda do raios X e d é a distância interplanar do cristal. Neste caso, a radiação incidente e o espalhamento possuem o mesmo comprimento de onda.

$$N\lambda = 2d \times \text{sen}\theta \quad (2)$$

Uma esquematização do processo de difração é mostrado na Figura 12.

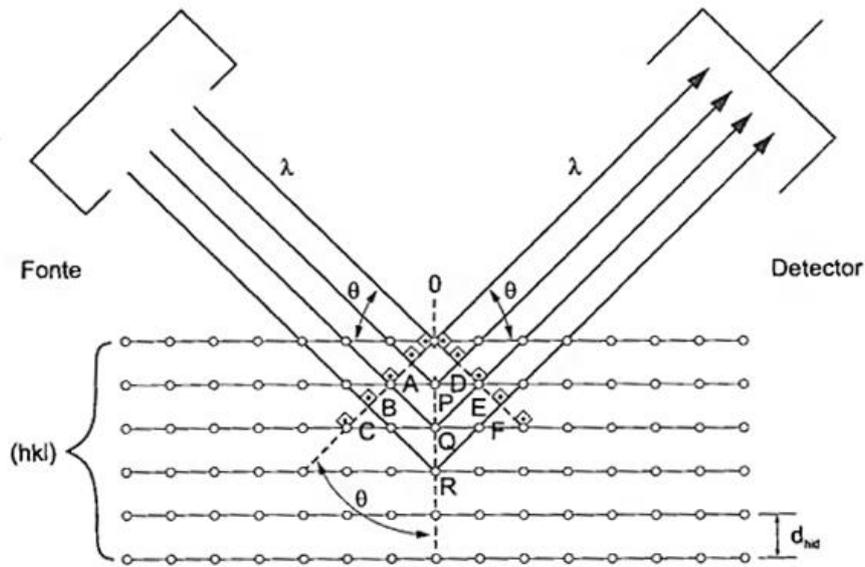


Figura 12: Esquemática do processo de difração de raios X a partir da interferência construtiva entre o feixe incidente e o feixe difratado (RODRIGUES, 2005).

Sendo (hkl) um conjunto de planos cristalográficos, onde os índices h , k e l representam um conjunto de planos paralelos com distância interplanar d_{hkl} . Quando um feixe de raios X de comprimento de onda λ incide sobre a superfície com ângulo θ , este feixe será refletido por cada plano paralelo do conjunto. Sendo os pontos O, P, Q e R (Figura 11) os pontos nos quais os raios incidentes são refletidos e serão registrados pelo detector caso a lei de Bragg seja obedecida (RODRIGUES, 2005).

A análise e verificação da estrutura cristalina em filmes finos são possíveis através da análise de camadas superficiais a partir da difração de raios X com incidência de ângulo rasante (GIXRD - *Grazing Incidence X-ray Diffraction*). Para isto, o feixe de raios X apresenta um baixo ângulo de incidência na superfície do material, de até 5° , reduzindo assim a profundidade de penetração do feixe, tornando possível a análise em camadas superficiais do material analisado, reduzindo assim a interferência do substrato ao resultado. Na Figura 13 é possível observar uma esquematização deste processo, onde o ângulo α formado entre o feixe incidente e a superfície é mantido fixo, a uma baixa incidência e o ângulo de varredura pode variar em 2θ (CARVALHO, 2016).

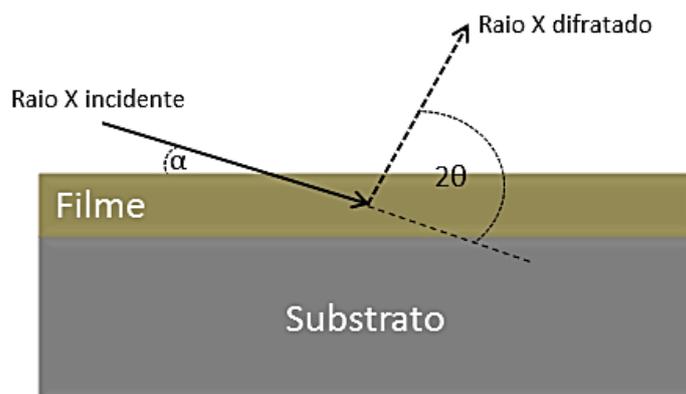


Figura 13: Esquematização do processo de difração de raios-X com incidência rasante (CARVALHO, 2016).

3.5.3.1 – Cálculo do parâmetro de rede pelo método de extrapolação

O método de extrapolação foi observado na literatura sendo utilizado para verificação do valor do parâmetro de rede no trabalho de Wang (2014). Como observado anteriormente, a lei de Bragg (Equação 2) é de extrema importância no entendimento dos princípios que regem a difração de raios X. Neste caso, conhecendo o comprimento de onda (λ) adotado durante a análise, o valor do espaçamento interplanar (d) é facilmente identificado. Com isso, é possível a obtenção do valor da constante de rede (a) para cada plano cristalográfico de cristais cúbicos (hkl) identificado no padrão de difração da amostra em estudo a partir da fórmula apresentada na Equação 3.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3)$$

O valor exato do parâmetro de rede (a_o) para cada amostra pode ser obtido a partir do método de extrapolação. Em Wang (2014) o valor de “ a ” é obtido através dos picos dos padrões de GIXRD, para cada um dos planos cristalográficos identificados na análise e calculados a partir das equações (2) e (3) descritas anteriormente. Este valor é então plotado contra o resultado do cálculo feito a partir da fórmula mostrada na Equação 4.

$$\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (4)$$

Onde θ é o ângulo de difração obtido através do padrão de difração da amostra. A reta obtida a partir dos dados calculados através das equações descritas é extrapolada até zero, obtendo-se assim o valor exato para a constante de rede (a_0) para o material em estudo.

Partindo do mesmo princípio, conhecendo-se o valor do comprimento de onda adotado na análise, é possível calcular o valor do tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra através da equação de Scherrer (Equação 5) descrita a seguir.

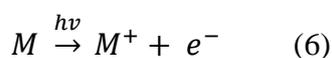
$$t = \frac{0,9 \times \lambda}{B \times \cos \theta} \quad (5)$$

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

3.5.4 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica de análise química empregada na investigação de superfícies em até 10 nm de profundidade de diversos tipos de materiais. A partir da utilização desta técnica de caracterização é possível a obtenção da composição elementar, estado químico e eletrônico dos átomos, bem como análise quantitativa dos elementos presentes no material a ser investigado (WAGNER, 1979; MENDES, 2011).

O princípio da técnica consiste na irradiação de um feixe monoenergético de raios X sobre uma amostra, tendo como resultado da interação do feixe com o material a ser analisado a emissão de fotoelétrons da superfície do material a partir do efeito fotoelétrico. Este fenômeno ocorre a partir da absorção de energia do feixe incidente pelo átomo, promovendo a excitação de elétrons de sua camada mais interna, permitindo a emissão de um elétron do material, chamado de fotoelétron. O efeito fotoelétrico pode ser descrito a partir da Equação 6 abaixo:



neste caso, M representa o átomo em seu estado fundamental, $h\nu$ é a energia do feixe incidente, M^+ é o átomo do material em seu estado ionizado e e^- é o elétron que foi emitido. A partir do efeito fotoelétrico é possível identificar os elementos presentes no material a partir da verificação da energia dos elétrons emitidos. A energia cinética dos elétrons emitidos pode ser calculada a partir da Equação 7:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (7)$$

onde KE é a energia cinética do fotoelétron emitido, $h\nu$ é a energia do feixe incidente como já visto anteriormente, BE é a energia de ligação e ϕ_s é a função trabalho da superfície, que representa o valor mínimo de energia absorvida necessária para emissão de um elétron. A energia de ligação (BE) é então determinada através da medida da energia cinética do elétron emitido, podendo ser considerada como uma energia de ionização de um átomo para um determinado composto, ou seja, a diferença de energia do átomo em seu estado fundamental e estado final, após a emissão de um elétron (WAGNER, 1979). Este processo está esquematizado na imagem da Figura 14.

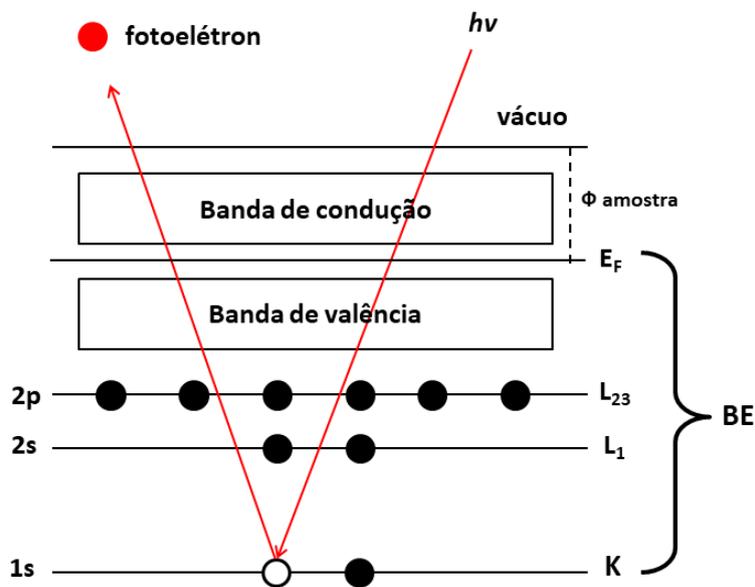


Figura 14: Representação esquemática do efeito fotoelétrico permitindo a emissão de um elétron da camada K do átomo (Imagem feita pela autora).

Uma grande variedade de íons possíveis pode ser identificada para cada tipo de átomo, existindo assim uma grande variedade de energias de ligação para os elétrons envolvidos. Os elétrons emitidos são então detectados por um espectrômetro de acordo com sua energia e classificados para construção do espectro de XPS, este espectro é construído a partir da intensidade dos picos (número de contagens por segundo) pela

energia cinética ou energia de ligação dos fotoelétrons emitidos. Um canhão de elétrons de ânodo duplo recoberto por alumínio e magnésio são utilizados como fonte de raios X para promover a emissão dos fotoelétrons, sendo suas energias de 1486,6 eV e 1253,6 eV, respectivamente (WAGNER, 1979).

Os valores de energia de ligação identificados para o espectro fotoelétrico obtido são comparados com valores já encontrados na literatura e em banco de dados, a exemplo do *NIST XPS* e do *LASURFACE*, o que auxilia na identificação dos elementos presentes no material avaliado, bem como seus estados químicos. As análises são obtidas a partir de uma varredura completa, numa faixa em torno de 1000 eV, sendo o passo de energia ajustado com valor próximo a 50 eV, para identificação de todos os elementos presentes na amostra, esta varredura é chamada de *Survey* (WAGNER, 1979; MENDES, 2011).

Os espectros detalhados são obtidos a partir da varredura com passo de energia abaixo de 25 eV, para obtenção de regiões com localização dos picos mais precisas. A partir destes espectros é possível a identificação dos estados químicos dos elementos, análise quantitativa, a partir da intensidade e área dos picos, permitindo a distinção de elementos adjacentes na tabela periódica, sendo eficaz inclusive na identificação de elementos muito leves, a exemplo do carbono, oxigênio e nitrogênio, com exceção do hidrogênio e do hélio. O tratamento dos dados é realizado a partir da deconvolução dos espectros detalhados a partir de simulação e manipulações matemáticas (WAGNER, 1979; MENDES, 2011; MENDES, 2015).

O software CasaXPS (*Computer Aided Surface Analysis* para espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) tem como finalidade tratar os dados obtidos através de análises por XPS. Neste caso, quando uma análise por XPS é realizada são obtidos espectros de ampla varredura, assim como espectros de regiões específicas predeterminadas, que estão relacionadas às regiões fotoeletrônicas de interesse nas análises. O software de aquisição utilizado nas análises foi o SpecsLab. Para a realização do tratamento de dados o software foi projetado para reconhecer espectros formatados no padrão ISO 14786, extensão VAMAS (.vms). Durante as análises, a amostra pode ficar carregada após a emissão dos fotoelétrons, causando um deslocamento da posição dos picos na direção de maior energia de ligação. Por isso é realizada uma calibração da energia para correção destes deslocamentos. Para este

ajuste o padrão de calibração utilizado é a energia verificada para a região C 1s (284,6 eV) (MENDES, 2015). O carbono é comumente utilizado por se tratar de uma impureza sempre presente nas amostras analisadas, sendo adotado como valor padrão interno. Os picos dos espectros são identificados a partir de suas energias e a partir deste passo são criadas regiões para os picos principais de cada elemento identificado na análise para posterior tratamento de dados. Este passo é realizado tanto no espectro de varredura geral, quanto nos espectros específicos dos elementos analisados de forma individual. Nos espectros individuais, as regiões de integração são ajustadas manualmente, a quantificação é realizada a partir da integração das áreas selecionadas (MENDES, 2015). A adição de componentes é realizada a partir da deconvolução dos espectros, a partir da criação de picos formados na região de integração, neste caso, todos os picos esperados são adicionados e o próprio programa faz um ajuste dos componentes adicionados à região a ser tratada.

Para deconvolução dos espectros algumas restrições (elementos que apresentam dubletes) são adotadas e inseridas ao programa, tais como a largura a meia altura (fwhm), área, posição de energia (distância entre picos dos dubletes) (MENDES, 2015). Os dubletes apresentam razão de intensidades definidos a partir dos seus subníveis. No tratamento dos dados do presente trabalho a largura a meia altura utilizada foi entre 1 e 4 eV, a separação de dubletes nas amostras de NbN e NbAlN foi de 2,8 eV, valor definido com base na literatura (DARLINSKI, 1987; TRIFONOV, 2015) e a razão entre dubletes adotada foi de 0,667 que é a razão utilizada para o subnível d (WAGNER, 1979). Adicionadas as restrições, são feitos os ajustes necessários através do programa. A identificação dos compostos presentes nas amostras a partir das análises é realizada com base em banco de dados, em sites como lasurface.com e o NIST e também em trabalhos encontrados na literatura.

3.5.5 – Ensaio de Nanodureza

Entre as propriedades mais importantes no estudo e desenvolvimento de filmes finos estão a dureza e o módulo de elasticidade, pois estas são as respostas de um determinado material ao ser submetido à algum esforço mecânico (FISCHER-CRIPPS, 2006). Para isto, o teste de nanodureza consiste na aplicação de uma carga (P) por meio de um indentador. A profundidade do indentador é medida em função da carga aplicada, e, em seguida, usando a geometria conhecida do indentador, a área de contato é

calculada. A partir destas informações é possível determinar o valor de dureza para esta superfície. O módulo de elasticidade pode ser verificado a partir da curva *carga (P) x deslocamento de indentação (h)* resultante do teste obtida após a realização do ensaio. Na prática, as profundidades da penetração geralmente estão na faixa dos nanômetros, para que não haja influência do substrato. Na Figura 15 é possível observar uma esquematização do processo de indentação e um exemplo do gráfico *carga (P) x deslocamento (h)* obtido a partir da realização do ensaio (HAY, 2009; PHARR, 1992; 2004).

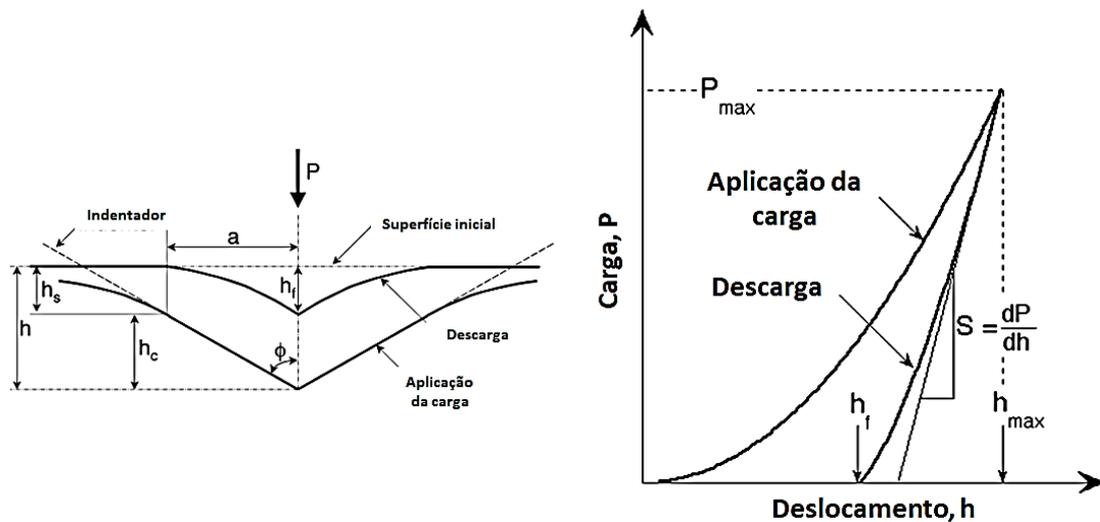


Figura 15: Representação do ensaio de nanodureza (Adaptado de PHARR, 2004).

Neste caso, a carga P é aplicada até um valor máximo P_{max} , onde permanece por um período para a estabilização da deformação induzida, até a retirada da carga, sendo esta a região de descarga identificada no gráfico. O valor de h representa o deslocamento do indutor em relação a superfície inicial sem deformações, sendo que seu valor total é obtido através da soma do valor de h_c , que é a distância vertical a qual é verificado contato entre superfície e indutor, e h_s , que representa o deslocamento da superfície no perímetro de contato, sendo h_{max} a profundidade máxima que o indutor alcança ao penetrar a superfície e a o raio do círculo de contato. O indutor mais comumente utilizado é conhecido como *Berkovich*, que apresenta um formato de pirâmide com base triangular.

É possível presumir que a deformação após a aplicação e retirada da carga de teste seja de natureza elástica e plástica, ou seja, após a retirada da carga apenas a deformação elástica é recuperada, entretanto a deformação plástica, que é a deformação

permanente após a descarga no ensaio, é identificado no gráfico como h_f (Figura 15), sendo que, em geral, esta deformação é considerada insignificante.

A partir dos parâmetros verificados durante o ensaio relacionados à geometria do indentador utilizado, alguns modelos foram definidos para cálculo dos valores de dureza e elasticidade desses revestimentos, entre eles o método mais difundido é o desenvolvido pelos autores Oliver e Pharr (1992). O valor de dureza é estimado a partir da Equação 8.

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (8)$$

Onde, H é o valor de dureza, P_{max} é a carga máxima utilizada durante o teste e A é o valor equivalente à área estimada da impressão na superfície da amostra (PHARR, 1992; 2004). O valor de A é definido em função da profundidade de contato (h_c), e depende diretamente da geometria do indentador utilizado. Para o indentador do tipo *Berkovich* o valor de A é calculado seguindo a Equação (9).

$$A = 24,56 h_c^2 \quad (9)$$

A profundidade de contato h_c pode ser calculado através da Equação (10):

$$h_c = h - 0,75 \frac{P}{S} \quad (10)$$

Sendo S a rigidez de contato, e representa a relação entre força e deslocamento quando o indentador é retirado pela primeira vez da amostra, ou seja, a resposta do material é totalmente elástica. Com isso, o valor de S é determinado ajustando os dados de força e deslocamento adquiridos durante o período de descarga, sendo representado pela expressão:

$$P = B (h - h_f)^m \quad (11)$$

Onde P e h são pares ordenados dos dados de força e deslocamento; B , h_f e m são constantes utilizadas para um melhor ajuste. Normalmente, nem todos os dados de deslocamento de força adquiridos durante a descarga são usados para este ajuste, mas apenas dados acima de um determinado nível de força, geralmente metade da força máxima utilizada.

A partir dos dados obtidos a medição do módulo de elasticidade decorre de sua relação com a área de contato e da rigidez de descarga medida através da relação verificada na Equação 12:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A} \quad (12)$$

Onde E_{eff} é o módulo de elasticidade efetivo calculado por:

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (13)$$

O módulo elástico efetivo (E_{eff}) considera que os deslocamentos elásticos ocorrem tanto na amostra, identificando o seu módulo de elasticidade (E) e o coeficiente de Poisson (ν), quanto os deslocamentos que ocorrem no indentador, E_i e ν_i . Para a realização dos testes de nanodureza, alguns parâmetros foram normalizados a partir da elaboração da norma ISO 14577 (2002).

3.5.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das mais versáteis para observação e análise de superfícies sólidas. É uma análise microestrutural de grande importância, pois permite relacionar a microestrutura, com suas propriedades e defeitos.

Seu princípio de funcionamento consiste na incidência de um feixe de elétrons, focalizado por uma série de lentes eletromagnéticas, que explora toda a superfície da amostra e em seguida transmite o sinal obtido por um detector para uma tela catódica. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra, sendo que esta interação produz elétrons e fótons que podem ser identificados por detectores específicos e convertidos em sinal de vídeo, tornando possível a obtenção de informações características provenientes da superfície, como por exemplo, topografia e composição (DEDAVID, 2007). Uma esquematização deste processo pode ser verificada na Figura 16.

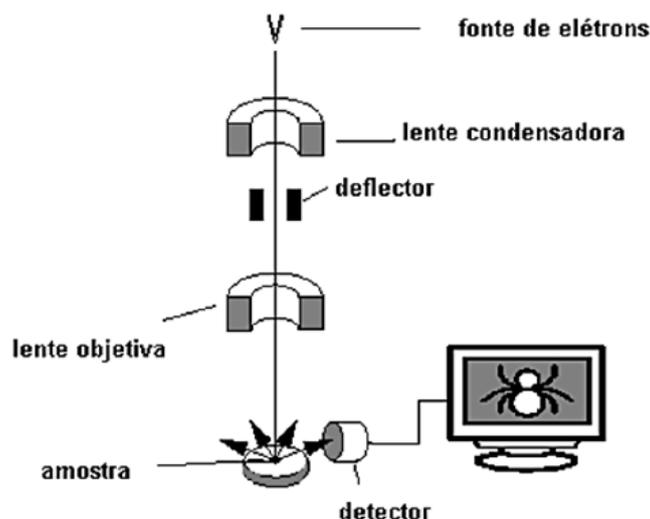


Figura 16: Esquemática do funcionamento de um Microscópio eletrônico de varredura (Adaptado de DEDAVID, 2007).

A imagem obtida é resultado da aquisição de sinais provenientes da interação entre o feixe incidente e a superfície de um material sólido. Sendo que estas interações podem ser elásticas e inelásticas. Interações elásticas ocorrem quando ocorre a deflexão do elétron incidente pelo núcleo atômico da amostra ou por elétrons encontrados nas camadas mais externas que apresentam energia semelhante, uma característica desse tipo de interação, é a baixa perda de energia durante a colisão causada apenas por uma mudança direcional do ângulo do elétron incidente. Elétrons que são dispersos elasticamente em um ângulo maior que 90° são chamados de elétrons retroespalhados. Através da detecção desses elétrons é possível a obtenção de uma imagem topográfica, além de obter informações referentes à composição (ZHOU, 2006; DEDAVID, 2007).

Quando existe a transferência de boa parte da energia do elétron incidente para um átomo da superfície ocorre a dispersão inelástica, com isto, a excitação dos elétrons da superfície da amostra promove a geração de elétrons secundários, que por convenção, possuem energia inferior a 50 eV, podendo ser utilizados para obtenção de imagens topográficas. Vários outros sinais são produzidos a partir da incidência do feixe com a amostra, como por exemplo: emissão de raios X característicos, elétrons Auger, fótons, entre outros. Na Figura 17 é possível observar os sinais captados por estas interações, além das regiões de emissão dos mesmos.

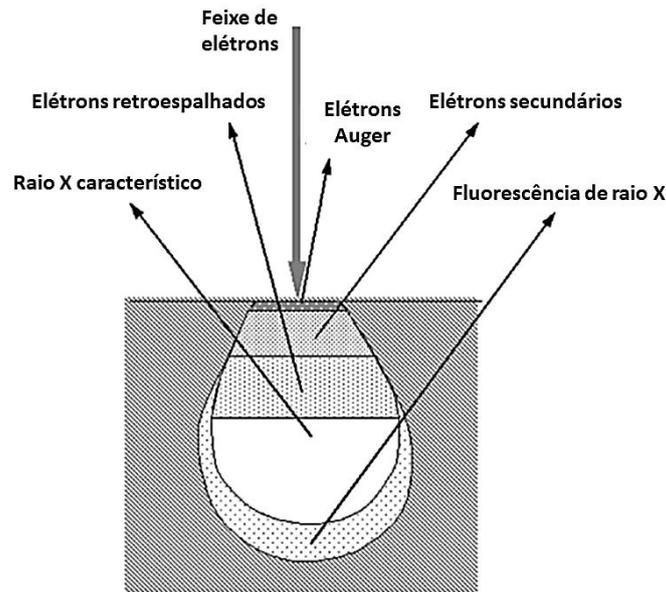


Figura 17: Representação dos sinais gerados pela interação entre o feixe de elétrons incidente/amostra e as regiões nas quais esses sinais podem ser detectados (Adaptado de ZHOU, 2006).

A captação dos raios X característicos durante a análise com auxílio de um detector específico, permite a identificação dos elementos presentes na superfície do material, além de realização de uma análise semiquantitativa dos compostos, através da microanálise conhecida como Espectroscopia de energia dispersiva (EDS), já mencionada no item 2.1.

Geralmente, um filamento de tungstênio (W) aquecido é utilizado como fonte de elétrons, operando a uma faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. Neste caso, o funcionamento deste tipo de filamento é baseado no efeito termoiônico para emissão de elétrons. A emissão ocorre quando uma quantidade de calor é fornecida ao filamento fazendo com que os elétrons ultrapassem a barreira de energia para ser expelidos do material.

Entretanto, neste tipo de fonte para que haja emissão de elétrons pelo cátodo é necessário a utilização de temperaturas elevadas para superar a função de trabalho do metal. Embora apresentem um baixo custo, e a necessidade de vácuo seja relativamente baixa, desvantagens como menor tempo de vida útil, baixo brilho e grande propagação de energia, são restrições para suas aplicações (ZHOU, 2006).

Uma alternativa para este tipo de fonte é a utilização de fontes de emissão eletrostática (*Field Emission Electron Guns – FEG*). Neste caso, um monocristal de tungstênio na forma de um fio com ponta extremamente fina, geralmente preparado por

ataque eletrolítico, é usado como fonte de elétrons. Devido a geometria da fonte e o fato da ponta ser mais fina, o campo elétrico aumenta de forma considerável, o que resulta em uma grande emissão de elétrons e consequentemente em uma maior densidade de corrente. A Figura 18 mostra uma micrografia de uma ponta típica de emissão eletrostática.

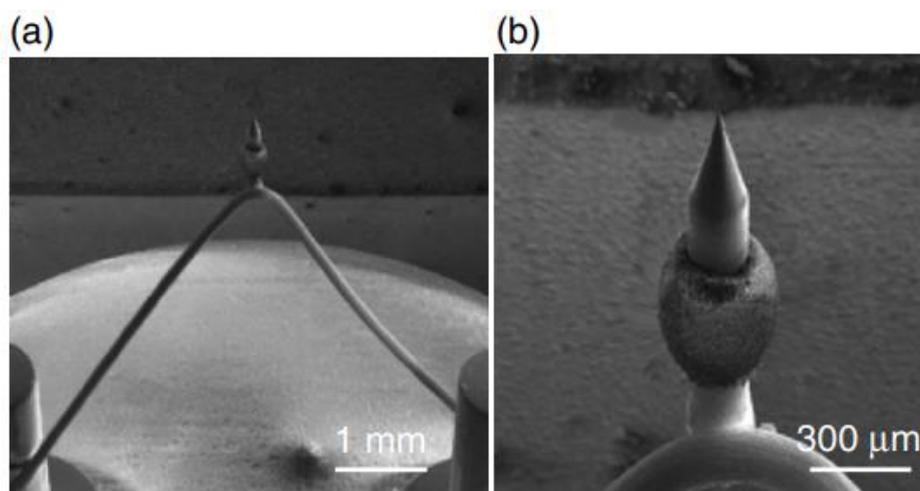


Figura 18: a) Fonte de emissão eletrostática; b) Imagem obtida com maior magnificação para melhor visualização da ponta da fonte (ZHOU, 2006).

Comparado com fontes termiônicas, fontes de emissão eletrostática permite aprimoramento do brilho eletrônico, além de possuir uma propagação de energia eletrônica muito baixa de 0,3 eV, podendo formar um imagens de até 2 nanômetros, permitindo assim maiores resoluções. Entretanto, este tipo de fonte deve operar sob condições de ultra alto vácuo, em pressões de até 10^{-9} Torr, para estabilizar a emissão de elétrons e para evitar contaminação (ZHOU, 2006).

3.6 – Ensaio de corrosão

A deterioração de um material, geralmente metálico, quando exposto a ambientes agressivos formados pela alta concentração de compostos como gás carbônico, sulfetos, ácidos orgânicos, inorgânicos, salinidade, apresenta elevada ocorre devido a ação química ou eletroquímica do ambiente, associada ou não a esforços mecânicos (SILVA, 2017). Este processo ocorre geralmente de forma espontânea, de modo que a deterioração é causada a partir da interação físico-química entre o material e o meio, reduzindo assim o tempo de vida útil de materiais e peças.

O processo de corrosão ocorre geralmente através do fluxo de elétrons em soluções aquosas. A corrosão eletroquímica envolve reações anódicas, nas quais ocorre a liberação de elétrons, e reações catódicas, onde os elétrons são consumidos. Todo o processo acontece a partir de uma diferença de potencial entre o metal e a solução na qual o material está exposto. A esquematização do processo de transferência de cargas no meio para que todo o processo de corrosão ocorra é mostrado na Figura 19.

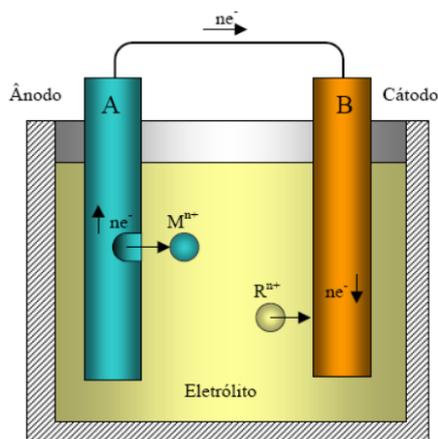


Figura 19: Esquematização da imersão de dois metais (A e B) em solução eletrolítica, ilustrando uma pilha eletrolítica (ROMAN, 2010).

O ânodo é o eletrodo onde ocorre a oxidação a partir da liberação de íons positivos; o cátodo é o eletrodo onde acontecem as reações de redução a partir da recepção dos elétrons dos íons da solução; eletrólito é o meio condutor onde acontece a difusão dos íons; circuito elétrico representa a ligação metálica entre o ânodo e o cátodo, por onde escoam os elétrons, no sentido ânodo-cátodo; R^{n+} representa uma espécie iônica contida na solução, M^{n+} representa os íons do metal “A” que são liberados para eletrólito; e “ ne^- ” representa os elétrons livres (WOLYNEC, 2013).

3.6.1 – Polarização Potenciodinâmica

A utilização de ensaios eletroquímicos para caracterização de materiais metálicos pode ser realizada a partir de diferentes métodos, dentre eles, é possível destacar a análise das curvas de polarização potenciodinâmicas devido à quantidade de informações que podem ser obtidas. O ensaio de polarização potenciodinâmica é realizado através da varredura contínua de uma faixa de potencial relacionada a variações de corrente do sistema. A curva típica obtida através do ensaio é mostrada na Figura 20.

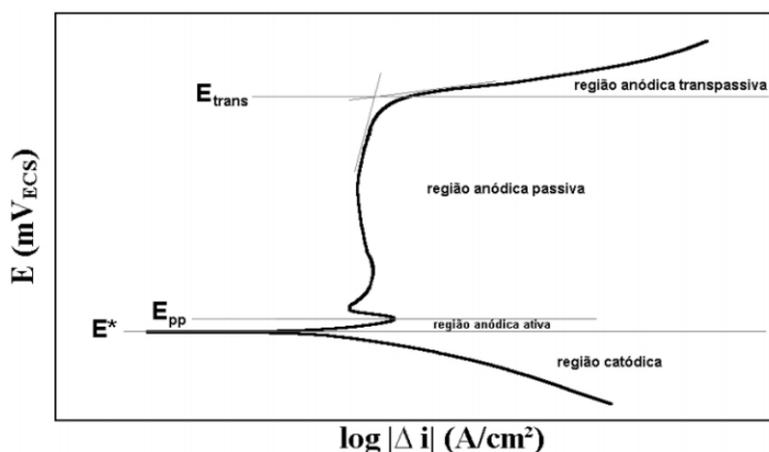


Figura 20: Representação de uma curva obtida a partir do ensaio de polarização potenciodinâmica (SILVA, 2017).

Neste caso, é possível a análise de duas regiões, a região de transpassivação ou região anódica transpassiva, onde é possível estimar o potencial de transpassivação (E_{trans}); e uma região próxima ao E^* ou E_{corr} , que representa o potencial de corrosão e permite determinar a velocidade de corrosão do metal.

O processo de corrosão deve ocorrer em potenciais localizados na região anódica da curva, a partir do E_{corr} o material passa por variações de densidade de corrente sem grande alteração no valor do potencial, atingindo um determinado valor de potencial o material forma uma película protetora superficial ou estado de equilíbrio. Esta estabilidade é rompida quando se atinge o potencial E_{trans} , dando início ao processo corrosivo no material (WOLYNEC, 2013; ROMAN, 2010).

As curvas de polarização potenciodinâmica devem ser registradas empregando-se um potenciostato acoplado a um microcomputador e a uma célula eletroquímica. A célula eletroquímica é geralmente composta por três eletrodos, um eletrodo de trabalho, que é representado pelo material a ser analisado, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo, geralmente de platina. A aplicação da técnica tem sido amplamente utilizada em sistemas constituídos por metais revestidos por filmes finos para verificação das propriedades do filme protetor em meios agressivos (WOLYNEC, 2013).

3.6.2 – Ensaio de impedância eletroquímica

O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na aplicação de potenciais a um sistema eletroquímico que gera uma resposta em corrente

alternada, entre 10 a 20 mV, e na verificação do sistema a esta perturbação (FONSECA, 2018). É uma técnica que apresenta diversas vantagens com relação à técnicas que utilizam corrente contínua, como por exemplo, a utilização de sinais muito pequenos que não afetam as propriedades do eletrodo, além da possibilidade de se medir taxas de corrosão em meios com baixa condutividade (WOLYNEC, 2010).

O arranjo experimental para obtenção das medidas de impedância em um sistema de corrente alternada em sistemas eletroquímicos é mostrado na Figura 21.

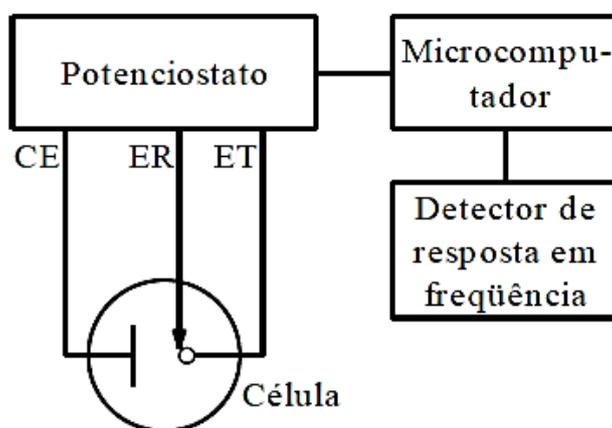


Figura 21: Arranjo experimental para obtenção de medidas de impedância eletroquímica (WOLYNEC, 2010).

Neste caso, a corrente alternada é aplicada ao eletrodo, a uma determinada frequência, através de um potenciostato. A célula eletroquímica utilizada no ensaio consiste de um eletrólito e de três eletrodos, um eletrodo de trabalho (ET), que é representado pelo material a ser analisado, um eletrodo de referência (ER), e um contra-eletrodo (CE), geralmente de platina. A resposta obtida através do eletrodo é então recebida pelo detector de resposta em frequência e então é encaminhada para um microcomputador que faz o processamento dos dados (FONSECA, 2019b; GENTIL; 1996; WOLYNEC, 2010).

Para um circuito de corrente alternada, é possível relacionar o potencial elétrico $E(t)$ com o tempo t , e verificar também a maneira na qual a corrente elétrica responde à oscilação do potencial aplicado, como observado nas Equações 14 e 15 adiante (WOLYNEC, 2010; SILVA, 2017):

$$E(t) = A \cos(\omega t) \quad (14)$$

$$I(t) = B \sin(\omega t + \phi) \quad (15)$$

Onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência na qual a corrente alternada oscila, medida em *Hertz* (Hz). O valor de ω é medido em radianos. Para a equação 15, ϕ conhecido como ângulo de fase, representa a defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado (WOLYNEC, 2010). De acordo com Wolyneec (2010), a relação entre potencial e corrente pode ser obtida através de uma relação semelhante a lei de Ohm, como observado na Equação 16:

$$E(t) = ZI(t) \quad (16)$$

Neste caso, Z é a chamada impedância, uma variável que se equivale a resistência no sistema corrente alternada e também é medida em ohms (Ω). Além dos resistores, ainda estão presentes capacitores e indutores, os quais também dificultam o fluxo de elétrons no circuito (SILVA, 2007). Utilizando a convenção dos números complexos, o valor da impedância pode ser obtido em função da sua parte imaginária e parte real, como na Equação 17 abaixo:

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (17)$$

Sendo j um número complexo, ou seja $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância por meio da relação:

$$Z = |Z| \exp(j\phi) \quad (18)$$

Uma vez que:

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (19)$$

Onde $|Z|$ é a magnitude do vetor impedância, Z_r e Z_i representam a parte real e a parte imaginária do número complexo Z . A partir disto, é possível se obter as seguintes relações matemáticas abaixo (WOLYNEC, 2013; SILVA, 2017; SILVA 2007):

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 \quad (20)$$

$$Z_r = |Z| \cos \phi \quad (21)$$

$$Z_i = |Z| \sin \phi \quad (22)$$

$$\phi = \arctg \frac{Z_i}{Z_r} \quad (23)$$

É possível estudar um circuito eletroquímico pela derivada da equação da impedância, entretanto é mais simples realizar a medida em um circuito e analisar o gráfico resultante. Este sistema pode ser representado através de uma célula Radles, onde R_{Ω} é a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o de referência, R_p é a resistência de polarização ou resistência a transferência de carga na interface eletrodo/solução e C_{DL} é a capacitância da dupla camada na interface (SILVA, 2007). Um esquema de um circuito eletroquímico é observado na Figura 22.

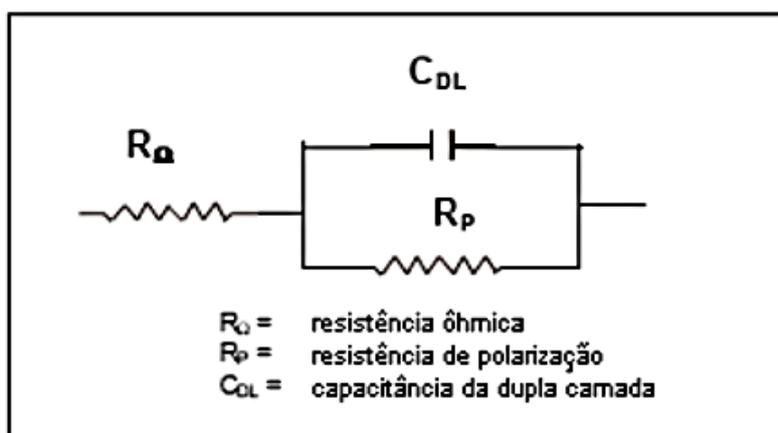


Figura 22: Representação esquemática para um circuito eletroquímico (SILVA, 2007).

A técnica de EIE pode ser representada através de gráficos e circuitos elétricos equivalentes, sendo os gráficos de Bode e Nyquist os mais comumente utilizados. No diagrama de Nyquist, a representação é feita através dos eixos de impedância imaginária versus impedância real (WOLYNEC, 2010; SILVA, 2017; SILVA 2007), os diagramas de Bode fazem uma relação entre a magnitude da impedância e ao ângulo de fase versus a frequência, sendo esta obtida em uma escala logarítmica (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008).

Em relação aos circuitos elétricos, estes são utilizados nas simulações dos dados obtidos descrevendo as características elétricas do material. Para cada sistema resistência/capacitância, ou sistema RC, do circuito equivalente é considerado como sendo uma constante de tempo, τ , sendo esta definida pela Equação 24 (LIU, 2008; SILVA, 2007):

$$\tau = \frac{1}{RC} \quad (24)$$

Neste caso, R é a resistência em Ohms e C é a capacitância em Faraday do sistema. Vários processos podem ocorrer no interior de uma célula eletroquímica após algum estímulo elétrico, e todos eles contribuem para a resposta elétrica do sistema (FONSECA, 2019b).

Na Figura 23 é possível observar uma representação de um diagrama de Nyquist, através da verificação de uma interface do tipo metal-eletrólito, respectivamente.

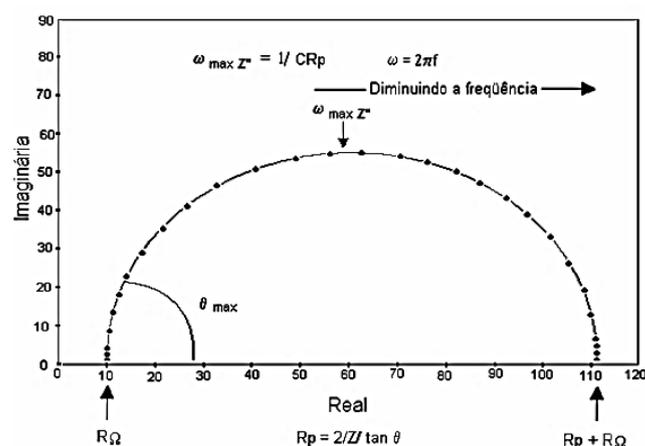


Figura 23: Representação esquemática de um diagrama de Nyquist (SILVA, 2007).

A partir do gráfico é possível verificar que o valor da impedância é dado pela resistência ôhmica (R_{Ω}) nos pontos de altas frequências, já em frequências menores, o valor se aproxima da resistência total do sistema ($R_{\Omega} + R_p$). O formato de curva deste tipo de gráfico permite a visualização dos efeitos da resistência ôhmica, neste caso, em altas frequências é possível a extrapolação do semicírculo para a direita até o mesmo interceptar o eixo real e encontrar o valor da resistência total do sistema. Com isso, quanto maior o diâmetro do semicírculo maior a resistência à corrosão. A ocorrência do fenômeno de *Warburg*, fenômeno no qual a difusão de íons através do revestimento ocorre de forma relevante, em um sistema revestido pode ser identificado pelo diagrama de Nyquist quando se obtém uma reta no final do semicírculo fazendo 45° com o eixo real do diagrama, como observado na Figura 24 (LOPES, 2014; SILVA, 2017, MENEZES, 2019).

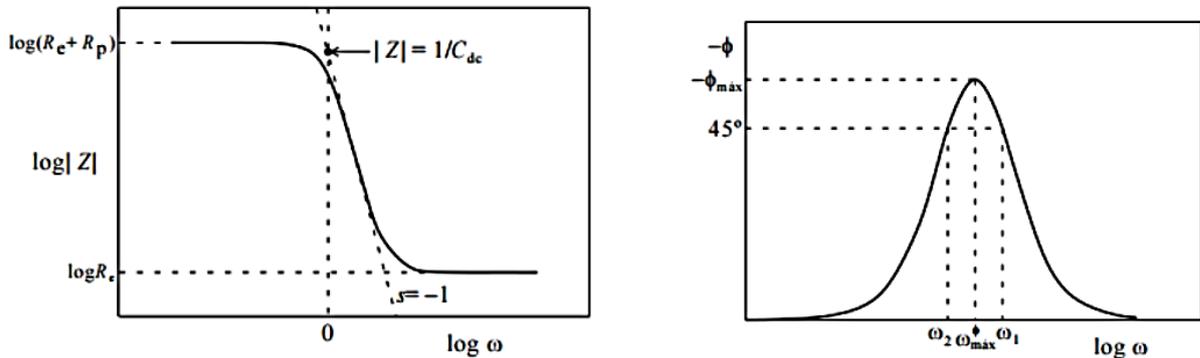


Figura 24: Diagramas de Nyquist (WOLYNEC, 2013).

Outra representação gráfica utilizada em testes de EIE é o chamado diagrama de Bode, como observado na Figura 25.

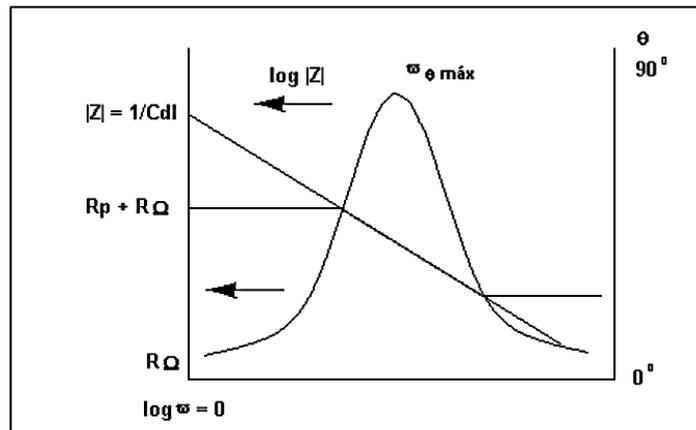


Figura 25: Representação de um diagrama de Bode (SILVA, 2007).

Através da curva $\log |Z|$ vs $\log \omega$ é possível verificar os valores de R_Ω e R_p . Para aplicação de altas frequências, a resistência ôhmica é dominante, sendo que o $\log R_\Omega$ pode ser obtido pelo patamar em altas frequências, enquanto que em baixas frequências, vai haver a contribuição da resistência de polarização, assim o $\log (R_\Omega + R_p)$ é obtido no patamar de baixas frequências (SILVA, 2007).

Aços revestidos obtidos através de técnicas que envolvem pulverização catódica, como explicado anteriormente, expostos a uma solução aquosa foram investigados por vários pesquisadores (MENEZES, 2019; LIU, 2003; FONSECA, 2019). Uma célula eletroquímica geralmente proposta para descrever a corrosão localizada em aços revestidos é mostrada na Figura 26, neste caso, o substrato de aço é exposto ao eletrólito através de defeitos permeáveis, a exemplo de poros.

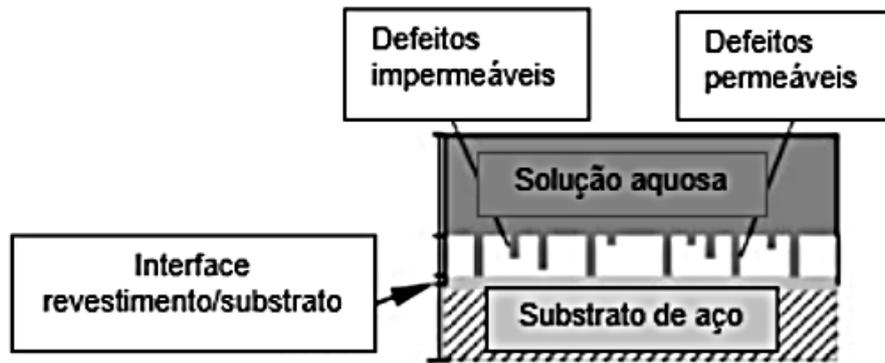


Figura 26: Representação de uma célula eletroquímica mostrando a corrosão localizada em aços revestidos a partir da penetração de eletrólito através de defeitos (LIU, 2003).

Para avaliação de sistemas revestidos a partir desta técnica é importante ressaltar que a frequência utilizada deve ir desde valores altos até os mais baixos, pois em altas frequências é possível verificar as propriedades dos revestimentos, enquanto que quando aplicada frequências mais baixas, é possível a obtenção das reações de corrosão que ocorrem na superfície do metal desprotegido, sendo a faixa de frequência utilizada entre 10 e 1 kHz (MANSFELD, 1986; SILVA, 2017).

4 – Procedimentos experimentais

Os filmes finos obtidos para realização do trabalho foram depositados através da técnica de *magnetron sputtering* reativo, com equipamento da marca AJA Orion, modelo 5-HV Sputtering Systems. Alvos de nióbio e alumínio com pureza de 99,99% foram utilizados de forma simultânea. Antes das deposições houve o condicionamento da câmara de vácuo para que fosse atingida a pressão de base de $1,33 \times 10^{-5}$ Pa. Um pré-sputtering foi realizado nos alvos para a retirada da camada de óxidos da superfície dos mesmos.

Os filmes finos foram depositados em substrato de silício monocristalino, polietileno e chapas de aço inoxidável. A escolha do tipo de substrato utilizado foi realizada de acordo com as necessidades da técnica de caracterização adotada.

4.1 – Preparação dos substratos

As amostras de polietileno e silício monocristalino foram submetidas a um banho ultrassônico em álcool por 5 minutos; logo em seguida, banho ultrassônico com água deionizada e sabão por 5 minutos; e banho ultrassônico com água deionizada por 5 minutos. Esse processo foi realizado por duas vezes; após este procedimento as amostras foram lavadas em banho ultrassônico utilizando acetona P.A. por 20 minutos. Após este procedimento de limpeza, as amostras de silício monocristalino passaram por um processo mais rigoroso para retirada da camada de óxidos superficiais e melhoria da adesão dos revestimentos ao substrato.

Após o banho em acetona P.A. as amostras foram imediatamente imersas numa solução de 1% de ácido fluorídrico. As amostras ficaram expostas à solução até que todos os resíduos fossem totalmente eliminados após a imersão. Logo após os procedimentos de limpeza, todos os substratos foram secos com ajuda de um soprador de ar quente e colocados em vácuo imediatamente.

Para a preparação das chapas de aço, foram utilizadas lixas com grana até 600, finalizando o processo com a utilização da lixa 1200. A limpeza das amostras foi realizada em um béquer com álcool etílico P.A. e posteriormente com acetona P.A., após esse processo as amostras foram secas com auxílio de um soprador de ar quente e colocadas imediatamente em vácuo.

4.2 – Obtenção dos parâmetros de deposição para os filmes de $\text{Nb}_{x-1}\text{Al}_x\text{N}$

Os parâmetros de deposição para obtenção dos filmes finos de NbN em fase cúbica de face centrada (δ – NbN) foi verificada em Carvalho (2016) e adotada no presente trabalho, entretanto foi necessário a definição de novos parâmetros para obtenção das amostras de $\text{Nb}_{x-1}\text{Al}_x\text{N}$. Para isto, todos os parâmetros de deposição para a obtenção do NbN em fase cúbica foram mantidos constantes, com exceção dos valores de potência aplicado ao alvo de alumínio, que foram de 10, 100 e 170 W. Foram obtidas três amostras com concentrações de 15, 33 e 55 at.% Al, concentrações verificadas através de análises de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A partir dos valores de concentração obtidos foi possível fazer uma relação entre concentração e potência permitindo chegar a Equação 25 mostrada abaixo.

$$(\text{at. \% Al}) = 0,2642 (\text{Potência do alvo de Al em W}) + 10,099 \quad (25)$$

A partir da equação descrita anteriormente foi possível a obtenção das amostras com 10, 20, 40, 55 e 60 at.% Al, confirmados novamente através de análises de EDS. A tabela 1 mostra os principais parâmetros de deposição para as amostras utilizadas no presente trabalho. Em todas as amostras houve a deposição de uma camada de Nb antes do filme fino de NbN e NbAlN para favorecer a adesão desses filmes ao substrato e de Al para o filme fino de AlN. O tempo de deposição da camada intermediária foi de 5 minutos, enquanto que o tempo de deposição adotado para obtenção dos revestimentos foi de 60 minutos, sem aquecimento do substrato.

Tabela 1: Principais parâmetros de deposição para as amostras de AlN, NbN e $\text{Nb}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

Amostras	Pressão de trabalho (Pa)	Potência do alvo de Nb (W)	Potência do alvo de Al (W)	Fluxo dos gases (Ar - N ₂ sccm)
AlN	0,4	-	150	14 - 7
NbN	0,4	150	-	14 - 7
$\text{Nb}_{0,90}\text{Al}_{0,10}\text{N}$	0,4	150	7	14 - 7
$\text{Nb}_{0,80}\text{Al}_{0,20}\text{N}$	0,4	150	38	14 - 7
$\text{Nb}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$	0,4	150	113	14 - 7
$\text{Nb}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$	0,4	150	150	14 - 7
$\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$	0,4	100	150	14 - 7

4.3 – Caracterização dos filmes de AlN, NbN e Nb_{1-x}Al_xN

Com os parâmetros definidos anteriormente, foram realizadas novas deposições para obtenção das amostras em substrato de polietileno para realização das análises por RBS para quantificação elementar desses revestimentos. O tempo de deposição para essas amostras foi de 20 minutos para as amostras de NbN e Nb_{0.90}Al_{0.10}N; 15 minutos para as amostras Nb_{0.80}Al_{0.20}N e Nb_{0.60}Al_{0.40}N e 12 minutos para as amostras Nb_{0.45}Al_{0.55}N e Nb_{0.40}Al_{0.60}N.

As análises por RBS foram realizadas utilizando um equipamento 3 MV Tandetron, geometria ibm, com partículas de He⁺ aceleradas com energia de 2 MeV, o ângulo de detecção foi de 165° e resolução de 12 keV. Todas as análises foram obtidas no Laboratório de Implantação Iônica pertencente ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A quantificação elementar foi estimada através da simulação computacional realizada no software “Rump”.

As amostras obtidas foram submetidas a análises por difração de raios X de ângulo rasante (GIXRD) para confirmação das fases presentes nas amostras depositadas. Foi utilizado equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 com ângulo de incidência de 1° (radiação Cu-K α – $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$); velocidade de varredura = 2°/min; tensão = 40 kV; corrente = 30 mA. Os valores de medição foram obtidos em 2 θ de 20° a 80° e os picos foram identificados por comparação com banco de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICSD). As análises foram realizadas no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe.

Análises utilizando a técnica de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas para verificação da composição química das amostras. O equipamento utilizado nas análises foi um espectrômetro hemisférico modelo PHOIBOS 150 – SPECS. Para remoção de impurezas e da camada de óxidos na superfície das amostras um processo de desbaste iônico ou *sputtering* foi realizado previamente as análises por 10 min. As análises foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia no Rio de Janeiro (INT). As amostras foram expostas a radiação Al-K α (fonte de 1486,6 eV) e a pressão de base da câmara foi mantida constante durante as análises (10-10 mbar). O analisador foi operado a um passo constante de energia de 50 eV para o espectro no modo survey e de 4 eV para o espectro detalhado (N 1s, O 1s, Nb 3d, Al 2p e C 1s). Os

dados foram tratados a partir do software CasaXPS, para isto, a largura a meia altura utilizada foi entre 1 e 4 eV, a separação de dubletes nas amostras de NbN e NbAlN foi de 2,8 eV, valor definido com base na literatura (DARLINSKI, 1987; TRIFONOV, 2015; WAGNER, 1979) e a razão entre dubletes adotada foi de 0,667 que é a razão utilizada para o subnível d (Nb3d).

Imagens da seção transversal dos filmes finos foi obtida a partir de um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss, modelo Auriga com filamento de LaB₆. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados nas amostras de NbN e NbAlN depositadas em aço inoxidável, no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Química UFMG, fazendo uso do potenciostato/galvanostato Autolab B.V.modelo PGSTAT100N. A célula eletroquímica consistiu de três eletrodos: o eletrodo de trabalho, representado pelas amostras de interesse; um eletrodo de referência de Ag/AgCl; e um contra-eletrodo de platina. O eletrólito constitui-se de uma solução salina NaCl 3,5% (m/V), preparada com reagentes grau P.A. e água deionizada. A área exposta das amostras em contato com a solução eletrolítica foi de 3,14 cm². Foram utilizadas três amostras de cada concentração durante os testes.

Anteriormente ao início dos testes, determinou-se o potencial de circuito aberto (OCP), caracterizado por uma variação de potencial inferior a 5 mV durante um período superior a 5 minutos. O período de estabilização definido foi de 30 minutos. Após a estabilização do potencial procedeu-se aos testes de impedância eletroquímica. A faixa de frequências utilizada foi de 10 kHz a 1 mHz, com amplitude de perturbação 10 mV em torno do OCP. Os circuitos equivalentes foram simulados fazendo-se uso do software Zview2 2.9 e os gráficos de Nyquist e Bode foram plotados utilizando-se o software Origin Pro 8.0. Os testes foram realizados em triplicata, ou seja, foram utilizadas três amostras de cada concentração, e em temperatura ambiente.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os procedimentos envolveram o uso do potenciostato/galvanostato Autolab B.V.modelo PGSTAT100N, eletrólito de solução salina NaCl 3,5% (m/V), em solução preparada com reagentes grau

P.A. e água deionizada, e célula eletroquímica de três eletrodos: o eletrodo de trabalho, representado pelas amostras de interesse; um eletrodo de referência de Ag/AgCl; e um contra-eletrodo de platina. Os testes foram realizados em triplicata, sendo a área exposta das amostras em contato com a solução eletrolítica de 3,14 cm².

Anteriormente ao início dos testes, determinou-se o potencial de circuito aberto (OCP), caracterizado por uma variação de potencial inferior a 5 mV durante um período superior a 5 minutos. O período de estabilização definido foi de 30 minutos. A faixa de varredura utilizada foi de 1mV/s, partindo de -200mV do potencial de corrosão.

As medidas de nanodureza foram realizadas nas amostras NbN, AlN, e NbAlN como depositadas, em substrato de silício monocristalino. As análises foram realizadas em um nanodurômetro Fisherscope HV 100 pertencente ao Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI), na PUCRS com indentador Berkovich e carga de 10 mN (Norma ISO 14577).

4.4 – Amostras com concentração de Al > 40 at.%

Em trabalho realizado anteriormente (CARVALHO, 2016) todo o estudo foi conduzido a partir de análises em amostras com concentração de Al até 40 at.%. Partindo deste ponto, no presente trabalho amostras com 55 e 60 at.% Al foram obtidas e submetidas a análises de GIXRD e XPS seguindo os parâmetros já descritos anteriormente, com exceção do desbaste iônico realizado previamente às análises de XPS.

Testes de oxidação em altas temperaturas também foram realizados nas amostras Nb_{0,45}Al_{0,55}N e Nb_{0,40}Al_{0,60}N depositadas em substrato de silício monocristalino. Os ensaios de oxidação foram realizados em forno tradicional a resistência elétrica em atmosfera ambiente e os filmes foram expostos a temperaturas de 700° C, 800° C e 900° C, teste realizado de acordo com dados observados na literatura (FRANZ, 2010). 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. As temperaturas foram definidas com base em resultados obtidos em trabalhos anteriores (CARVALHO, 2016). Análises de GIXRD foram realizadas para identificação das fases presentes nos filmes após o processo de oxidação.

5 – Resultados e discussões

5.1 - Composição química

5.1.1 – Análises de RBS

As amostras de $Nb_xAl_yN_z$ foram analisadas por RBS para determinar com precisão a composição química dos revestimentos. Um espectro típico de RBS é mostrado na Figura 27 obtido a partir de amostras puras de NbN e $Nb_{0,28}Al_{0,19}O_{0,05}N_{0,48}$. Substratos de polietileno foram empregados para a realização das análises de RBS com o objetivo de eliminar o alto sinal de fundo do substrato de silício utilizado no presente trabalho em outras caracterizações.

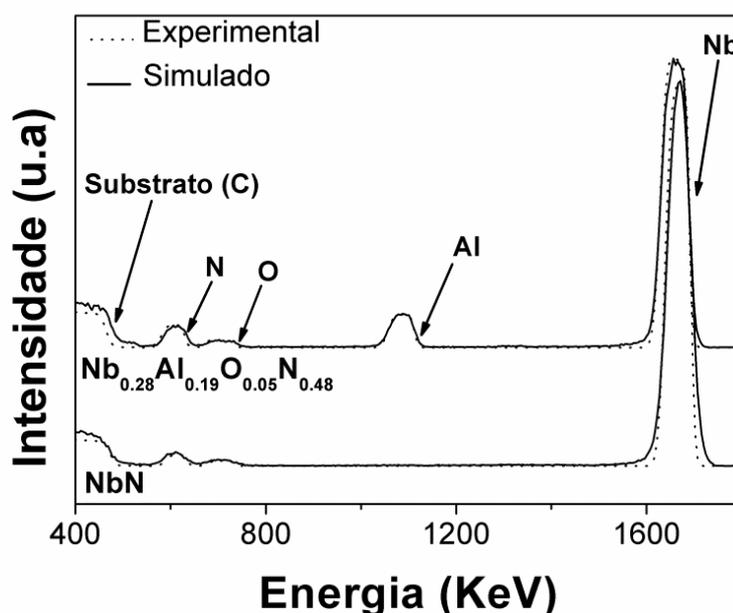


Figura 27: Espectro de RBS obtido para as amostras de NbN e $Nb_{0,28}Al_{0,19}O_{0,05}N_{0,48}$.

Espectros semelhantes (não mostrados) foram obtidos para outras amostras de $Nb_xAl_yN_z$. Além da presença de pico de alumínio, outra diferença notável entre os dois espectros apresentados é a largura e a intensidade dos picos de nióbio e nitrogênio, respectivamente. O primeiro fato é atribuído ao aumento da espessura do filme associado à incorporação de alumínio, uma vez que todos os parâmetros referentes ao NbN foram mantidos constantes em todas as amostras. Este último está relacionado à concentração elevada de nitrogênio devido ao surgimento de ligações do tipo Al – N.

Utilizando o *software* de simulação computacional X-rump, foi possível estimar a variação da concentração de alumínio para os espectros de RBS. A Tabela 2 mostra a composição química obtida para todas as amostras, cujas nomenclaturas são baseadas na razão Al/(Nb + Al).

Tabela 2: Composição química para as amostras obtida através da simulação no *software Rump*.

Amostras	Nb (at.%)	Al (at.%)	N (at.%)	O (at.%)	Al/(Nb+Al)*100
NbN	47,6	-	47,6	4,8	-
Nb _{0,90} Al _{0,10} N	40,6	4,9	49,6	4,9	10,7
Nb _{0,80} Al _{0,20} N	37,2	9,7	48,3	4,8	20,6
Nb _{0,60} Al _{0,40} N	28,6	19,1	47,6	4,7	40,0
Nb _{0,45} Al _{0,55} N	20,6	25,5	49,0	4,9	55,3
Nb _{0,40} Al _{0,60} N	18,8	28,4	48,1	4,7	60,2

Os resultados verificados para estas amostras estão em concordância com análises feitas anteriormente por EDS nas mesmas. O oxigênio detectado nas amostras pode ser explicado como um contaminante derivado de reações entre as moléculas de Nb e O₂/H₂O residuais adsorvidas na câmara, embora concentrações semelhantes de oxigênio sejam frequentemente encontradas em nitretos obtidos através da técnica de *magnetron sputtering* reativo.

5.2 – Análise microestrutural

5.2.1 – Análises de GIXRD

Na Figura 28 são mostrados os padrões de difração para as amostras de AlN, NbN e Nb_{1-x}Al_xN depositadas em substrato de silício monocristalino.

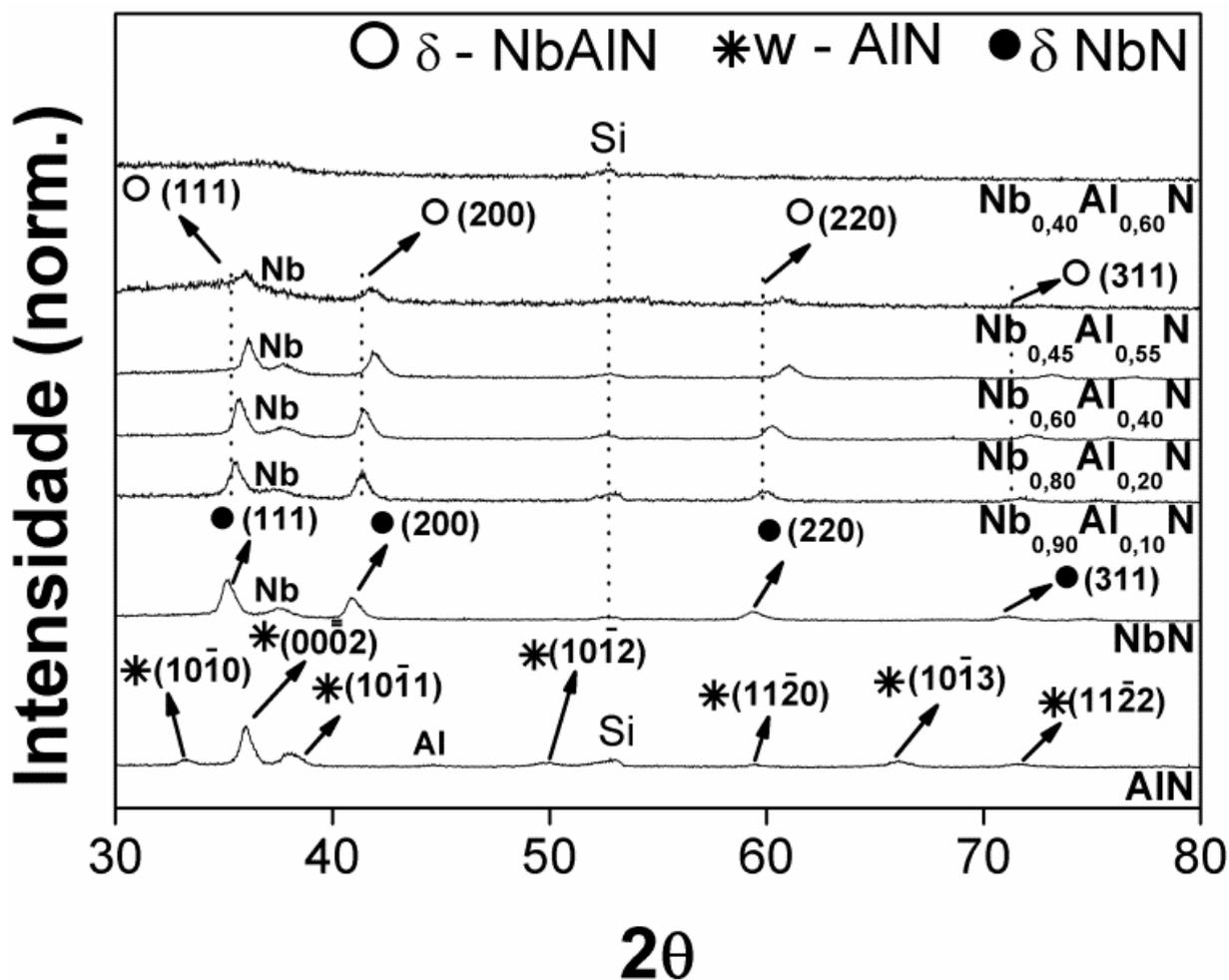


Figura 28: Padrão de difração para as amostras AlN, NbN e $Nb_{1-x}Al_xN$ como depositada.

A partir dos padrões de difração obtidos é possível observar que a amostra de AlN apresentou estrutura hexagonal wurtzita B4 (JCPDS 65 - 1902), enquanto a amostra de NbN apresentou estrutura cúbica NaCl B1 (JCPDS 38 - 1155). Os padrões de difração verificados para as amostras de $Nb_{1-x}Al_xN$, com $x \leq 0,55$, mantiveram os picos da fase cúbica do NbN, sendo que em nenhuma das amostras foi possível verificar a presença de picos referente a fase AlN. O pico localizado em $38,2^\circ$ está relacionado à fase de nióbio cúbico de corpo centrado (CCC) pertencente a camada intermediária de Nb depositado para todas as amostras de $Nb_{1-x}Al_xN$, utilizada para melhoria da adesão dos filmes ao substrato (JCPDS 35 - 789). Um pico referente a camada intermediária de Al também foi observado no difratograma de AlN a $44,6^\circ$ (JCPDS 4 - 787).

É interessante observar que para a amostra $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$, ocorre um alargamento no pico (200). De acordo com a literatura (MAKINO, 2005; MAKINO, 2007; HOLEC, 2010), em concentrações onde a razão $Al/(Nb + Al)$ é equivalente a valores próximos a 0,45; a estrutura cúbica de NbAlN transforma na fase hexagonal Bk,

que representa a transição entre as fases B1 e B4, e como observado anteriormente, apresenta uma energia de formação semelhante à estrutura cúbica de NbAlN.

Assim, esse alargamento provavelmente indica o ponto de partida de uma tendência para formar esta fase de transição Bk. Este fato, associado à forte mudança dos picos de B1-NbN para ângulos mais altos, sugere que a partir desta concentração, para a amostra $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$ a adição de alumínio induziu o distúrbio da estrutura cúbica original de NbN mais intensivamente, a fim de melhor acomodar os átomos de alumínio. Para a amostra $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$, a influência do início da formação da fase hexagonal B4 do AlN já é mais evidente, a partir desta concentração já é possível observar forte redução da cristalinidade, seguido de alargamento da base dos picos com orientação (111) e (200).

Para a amostra $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$ é possível verificar uma redução significativa na cristalinidade do material, indicando uma região de transição de fases. O aumento da concentração de Al leva pode estar ocasionando um maior teor de ligações do tipo AlN na solução sólida, causando mudanças organizacionais e até distorção do reticulado a partir da transição entre as duas fases de formas distintas, cúbica e hexagonal. É possível sugerir então, que, para as amostras em estudo, a concentração de 60 at.% Al pode ser considerado o valor do teor crítico de AlN, sendo provável que a fase hexagonal B4 ou $h - AlN$ seja predominante para valores de concentrações mais elevados.

A adição de átomos de alumínio nos revestimentos promoveu uma mudança de todos os picos de NbN para regiões de ângulos maiores, sugerindo uma redução do valor do parâmetro de rede (a). Esta redução foi calculada com base nas posições dos picos obtidos nos padrões de difração da cada amostra para a fase cúbica $\delta - NbN$, para os planos (111), (200) e (220), sendo o valor de a_o obtido a partir do método de extrapolação. O método de extrapolação é reportado no item 2.4.3 do presente trabalho. Um gráfico demonstrando os valores obtidos é mostrado na Figura 29.

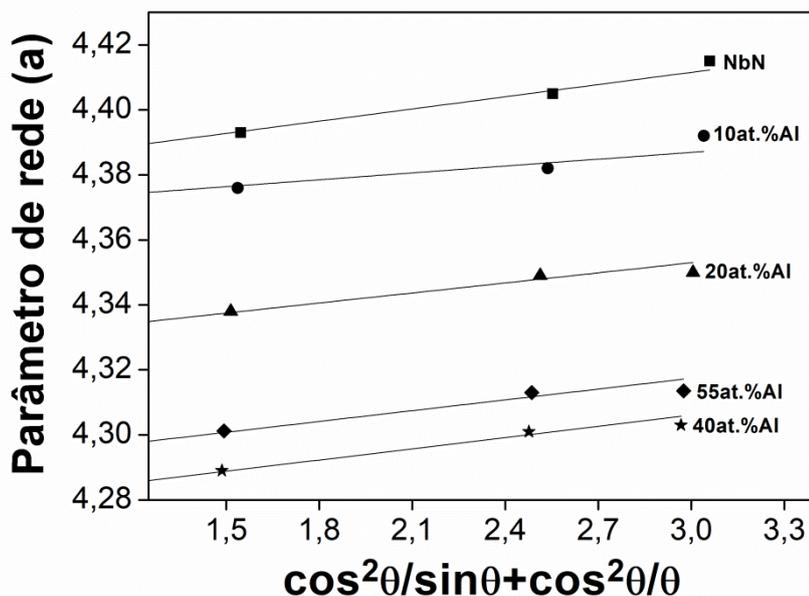


Figura 29: Gráfico com os valores de parâmetro de rede (a) obtidos a partir do método de extrapolação.

A partir do gráfico foi possível observar que o valor de a_o foi de 4,38 Å para a amostra de NbN puro, sendo este valor reduzido para até 4,27 Å para a amostra $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$. Tal fato está relacionado à substituição do Nb pelos átomos de Al, uma vez que o alumínio possui um raio iônico menor quando comparado ao nióbio, sendo igual a 0,54 Å e 0,72 Å, respectivamente. Entretanto, observando o padrão de difração da amostra $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ (Figura 28), é possível notar um pequeno deslocamento para regiões de ângulos menores para esta composição. O valor de a_o para esta amostra foi 4,29 Å, ligeiramente maior que o valor observado para a amostra $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$, sugerindo a segregação de AlN em solução sólida a partir desta concentração.

Resultado semelhante foi verificado em Selinder *et. al.* (1995). Neste trabalho os autores verificaram que a fase cúbica B1 tinha seu valor de parâmetro de rede ligeiramente aumentado devido ao surgimento da fase $h - AlN$ wurtzita causada pela saturação de Al em filmes de $Nb_{1-x}Al_xN$, com $x = 0,44$. Benkahoul *et. al.* (2017) verificaram em seu trabalho uma redução gradativa no valor do parâmetro de rede até a concentração de 60 at.% Al, indicando que o Al continuava em solução sólida mesmo em concentrações mais elevadas. Resultado que entra em contraste com o que foi verificado nos padrões de DRX, onde nesta concentração a presença da fase $h - AlN$ já era identificada.

O tamanho médio do cristalito foi estimado pela equação de *Debye-Scherrer* usando o valor FWHM dos picos de difração de DRX. Os valores para as amostras NbN, Nb_{0,90}Al_{0,10}N e Nb_{0,80}Al_{0,20}N foram basicamente os mesmos, variando de 11,7 nm a 11,1 nm. No entanto, para Nb_{0,60}Al_{0,40}N, o valor calculado do tamanho do cristalito foi de 13,1 nm, que é maior que o NbN puro e revela um maior grau de cristalinidade quando comparado a outras porcentagens.

Para a amostra Nb_{0,45}Al_{0,55}N, o aumento da concentração de alumínio causou uma redução no tamanho do cristalito para 9,8 nm. Como verificado no padrão de difração para a amostra Nb_{0,45}Al_{0,55}N (Figura 28), os picos referentes a fase cúbica B1 do NbN aparecem com intensidade bastante reduzida e picos alargados, sendo um indício de um material com características mais amorfas ou de tamanho de grão reduzido. Este fato pode estar associado a nucleação dos grãos de AlN ocasionados pela segregação de Al da solução sólida, como observado em outros trabalhos (FRANZ, 2010; HOLEC, 2010; SELINDER, 1995). A tendência de redução da cristalinidade causada pela distorção causada pela transição da fase B1 para B4 é confirmada pelo padrão de difração da amostra com 60 at.% Al.

5.2.2 – Análises de XPS

Para uma melhor compreensão das estruturas formadas nos filmes finos obtidos no presente trabalho, análises de XPS foram realizadas. Os espectros fotoeletrônicos das regiões Nb 3d, Al 2p e N 1s das amostras NbN, AlN e Nb_xAl_yN_z são mostrados nas Figuras 30, 31 e 32, respectivamente. Os espectros da amostra Nb_{0,80}Al_{0,20}N apresentaram resultados muito semelhantes aos da amostra Nb_{0,60}Al_{0,40}N para todas as regiões e, para melhor visualização dos espectros, essas análises não serão mostradas.

A Figura 30 mostra a região fotoeletrônica Nb 3d para as amostra de NbN, Nb_{0,90}Al_{0,10}N e Nb_{0,60}Al_{0,40}N. A deconvolução de melhor ajuste produziu três dubletes, o componente com menor energia de ligação (203,3 - 206,8 eV) foi atribuído aos elétrons Nb 3d_{5/2} – Nb 3d_{3/2} do composto de NbN (LIU, 2017; POGREBNJAK, 2016). O dublete com energia de ligação 204,0 eV (Nb 3d_{5/2}) foi atribuído a presença de oxinitretos do tipo Nb-O-N (BARSHILIA, 2008; POGREBNJAK, 2016; UFUKTEPE, 2013).

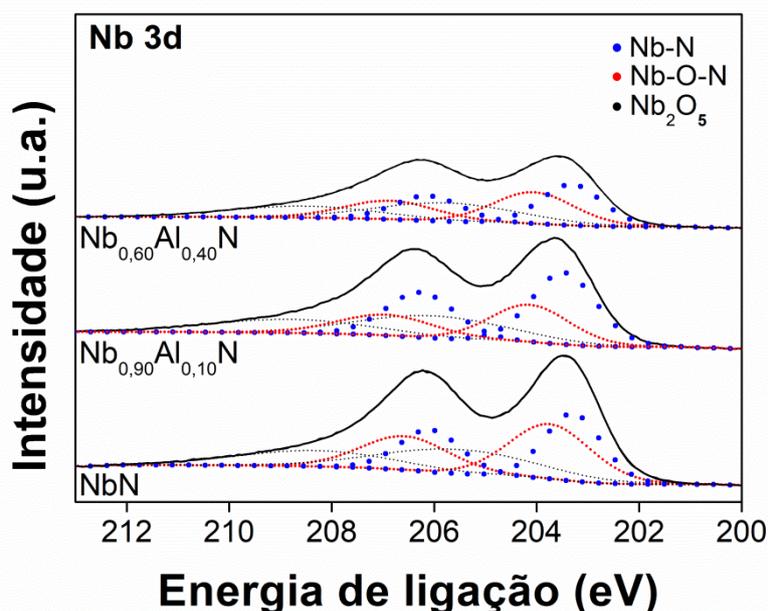


Figura 30: Espectros fotoeletrônicos obtidos para as amostras de NbN, Nb_{0,90}Al_{0,10}N e Nb_{0,60}Al_{0,40}N na região Nb 3d.

Foi possível identificar também uma pequena contribuição das fases de óxido Nb – O em 206 eV para Nb 3d_{5/2} e 208,8 eV para Nb 3d_{3/2} (ALFONSO, 2008; ERMOLIEFF, 1985; POGREBNJAK, 2016). Esses resultados estão de acordo com trabalhos anteriores (BARSHILIA, 2008; IVASHCHENKO, 2016), onde compostos de óxidos são comumente identificados em filmes finos obtidos através da deposição por *sputtering*, resultado que também é verificado nas análises de RBS como observado anteriormente. Nenhuma mudança significativa nos valores de energia de ligação foi observada nessa região com o aumento da concentração de alumínio.

O melhor ajuste para os espectros da região N 1s para amostras de AlN, NbN, Nb_{0,90}Al_{0,10}N e Nb_{0,60}Al_{0,40}N é mostrado na Figura 31. A partir da amostra de AlN, a deconvolução do espectro da região N 1s foi realizado em dois picos. Os picos identificados em 396,3 eV e 397,7 eV foram atribuídos aos compostos de AlN e de oxinitreto Al-O-N, respectivamente (OZGIT, 2012; WEI, 2014). O espectro para a amostra de NbN produziram dois picos em 396,7 e 397,4 eV, atribuídos aos compostos NbN e à presença de oxinitreto Nb-O-N.

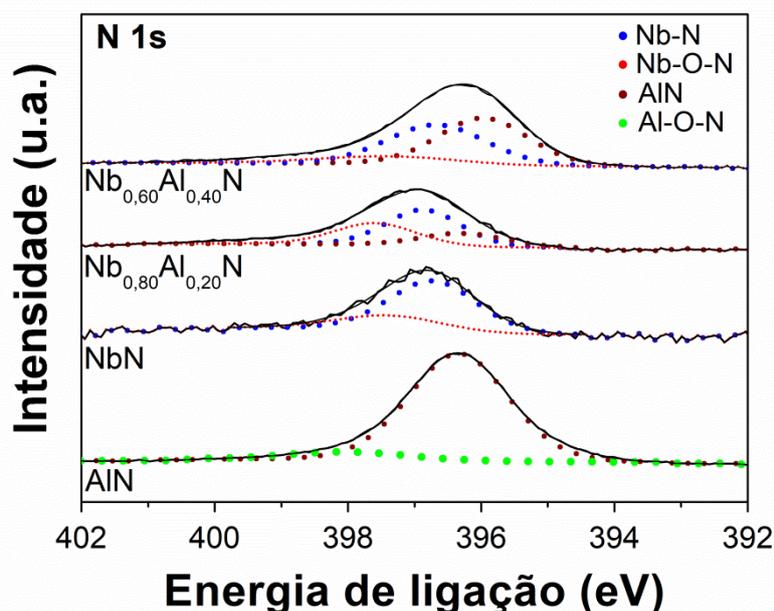


Figura 31: Espectros fotoeletrônicos obtidos para as amostras de NbN, $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$ e $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$ na região N 1s.

Para a amostra $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$ a partir da deconvolução do espectro foi possível observar um pico com energia de ligação em 396,9 eV, associado aos compostos NbN, um outro pico em 396,3 eV atribuído à ligação Al-N (BARSHILIA, 2008; IVASHCHENKO, 2016) e um terceiro pico de menor intensidade observado em 397,6, identificado como compostos de oxinitreto de Nb-O-N (BARSHILIA, 2008; DELPEUX, 1998).

Para a amostra $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$, o espectro de N 1s revelou a presença de picos característicos de nitretos de NbN (396,7 eV) e AlN (395,9 eV), além da presença de oxinitreto (397,4 eV). É possível observar uma tendência de redução nos valores de energia atribuídos às ligações Al-N com o aumento da concentração de alumínio. No entanto, esse deslocamento é menor que 0,5 eV, portanto, não é possível garantir uma alteração significativa. Em Holec *et al.* (2010), a transferência de carga em uma solução sólida formada por $Nb_xAl_yN_z$ com estrutura cúbica apresenta uma maior dispersão para os átomos de nitrogênio. A transferência de cargas é maior de Al para N do que do Nb para N, o que sugere que a ligação Al-N é mais iônica que a Nb-N.

Paralelamente, o espectro da região Al 2p das amostras de AlN e $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$ (Figura 32) mostrou um pico com energia de ligação de 73,4 eV, que poderia ser atribuída aos compostos de AlN (BARSHILIA, 2008; IVASHCHENKO,

2014; MOTAMEDI, 2014; PARK, 2012). Devido ao alto ruído de fundo causado pela baixa concentração de alumínio, o espectro obtido para as amostras $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$ e $Nb_{0,80}Al_{0,20}N$ não será mostrado. Não foi observada mudança significativa na energia de ligação entre as amostras AlN e $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$. A deconvolução de melhor ajuste nesta região também indicou a presença de um pico de menor intensidade observado em 74,3 eV, que foi atribuído à presença de óxidos de alumínio (MILOŠEV, 2008; MOTAMEDI, 2014; PARK, 2012).

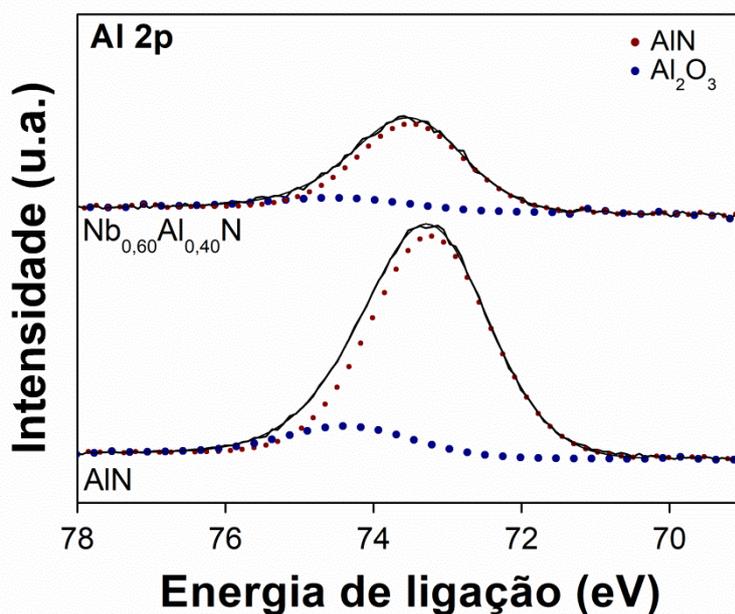


Figura 32: Espectros fotoeletrônicos obtidos para as amostras de AlN e $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$ na região $Al\ 2p$.

Nas regiões $Nb\ 3d$ e $Al\ 2p$, é possível sugerir que o ambiente eletrônico de ambos os átomos, Nb e Al , não seja afetado pela presença do outro. Esse fato pode estar associado à eletronegatividade semelhante entre os átomos de Nb e Al , que é de 1,6 e 1,5; respectivamente. A partir disso, nenhuma mudança significativa nas energias de ligação pôde ser observada nos espectros XPS. Com base nesses fatos, é possível sugerir que o comportamento observado nas análises XPS está de acordo com o observado pelas análises GIXRD, no sentido de formar uma solução sólida e reforçar que o alumínio substitui os átomos de nióbio na rede NbN .

5.2.3 – XPS para as amostras com 55 e 60 at.% Al

Análises por XPS foram realizadas também nas amostras $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$, entretanto, como já mencionado anteriormente, diferente do que foi

observado para as amostras com até 40 at.% Al, devido à problemas operacionais no equipamento durante estas análises, não foi possível a realização do pré-*sputtering* para retirada da camada de óxidos da superfície das amostras, dificultando a comparação dos resultados obtidos com as amostras anteriores.

As Figuras 33, 34 e 35 mostram espectros obtidos através das análises das regiões fotoeletrônicas Nb 3d, Al 2p e N 1s das amostras Nb_{0,45}Al_{0,55}N e Nb_{0,40}Al_{0,60}N. Na Figura 33 é possível observar o espectro obtido a partir da análise da região Nb 3d das amostras. Neste caso, o melhor ajuste para deconvolução deste espectro identificou três dubletes. O dublete de menor energia é atribuído aos subníveis eletrônicos Nb 3d_{5/2} e Nb 3d_{3/2} (204,4 – 206,2 eV) atribuídos à ligações do tipo Nb – O – N (BARSHILIA, 2008; POGREBNJAK, 2016; UFUKTEPE, 2013). Os dubletes com energias de ligação de 205,3 – 207,2 eV e 206,6 – 209,37 eV são atribuídos à ligações do tipo NbO₂ e Nb₂O₅ (ALFONSO, 2008; BAHL, 1975; POGREBNJAK, 2016), respectivamente.

Os resultados verificados estão de acordo com o que foi observado em trabalhos anteriores (BARSHILIA, 2008; IVASHCHENKO, 2016), a presença de óxidos mesmo após a realização do desbaste iônico é identificada para revestimentos obtidos através da técnica de *sputtering*, entretanto, é possível notar a forte influência da camada de óxidos na superfície das amostras analisadas devido a ausência do processo de pré-*sputtering*. Assim como nas amostras anteriores, não foram observados deslocamentos significativos entre os valores de energias de ligação das amostras analisadas.

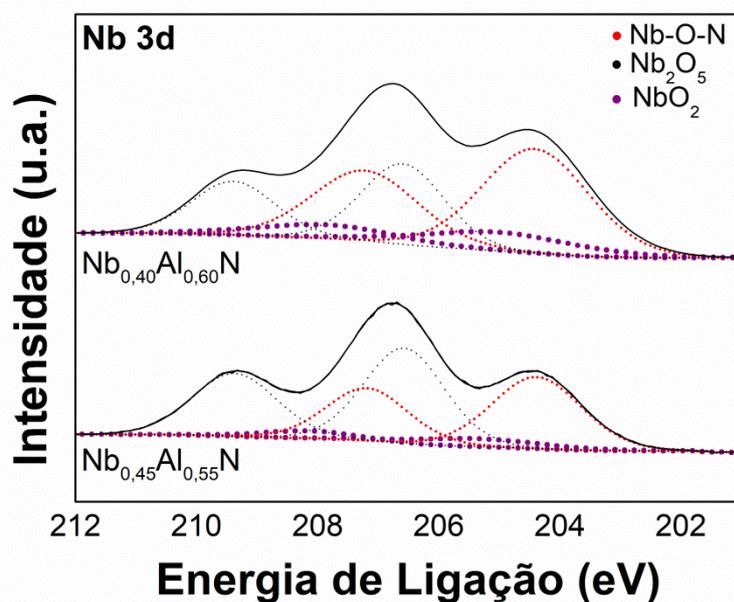


Figura 33: Espectros fotoeletrônicos obtidos a partir da análise da região Nb 3d das amostras $\text{Nb}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$.

Na Figura 34 são mostrados os espectros fotoeletrônicos referente a região Al 2p nas amostras analisadas. Neste caso, foi possível identificar a presença de ligações de AlN, com energia de 72,4 eV. Foram verificadas também ligações atribuídas à presença de Al_2O_3 com energia de 73,5 eV e do oxinitreto Al – O – N com energia de 75,5 eV (OZGIT, 2014; ROSENBERGER, 2008). É possível observar a partir dos espectros a maior influência da camada composta por Al_2O_3 nessas amostras. Rosenberger *et al.* (2008) avaliaram a influência da profundidade da análise de XPS em filmes finos de AlN, eles observaram que o pico referente ao composto Al – O – N só era detectado nas análises mais superficiais, com menores tempos de realização de pré – *sputtering*, sendo a energia de ligação para esta fase identificada entre 398 e 400 eV.

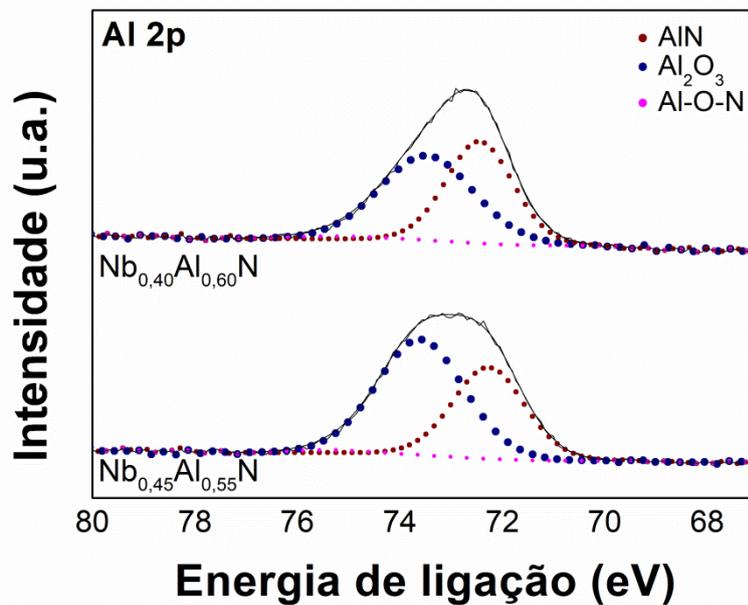


Figura 34: Espectros fotoeletrônicos obtidos a partir da análise da região Al 2p das amostras $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$.

Os espectros fotoeletrônicos referentes à região N 1s das amostras investigadas são mostrados na Figura 35. Neste caso, as ligações do tipo AlN foram identificadas com energia de 395,4 eV (OZGIT, 2014). Mais dois picos de menor intensidade foram identificados e atribuídos a ligações do tipo Nb – O – N (397 eV) (BARSHILIA, 2008; KRISHNAN, 2011), além da presença das ligações do tipo Al – O – N (399 eV) (OZGIT, 2014; ROSENBERGER, 2008). Nenhum deslocamento significativo foi observado entre as amostras com o aumento da concentração de alumínio.

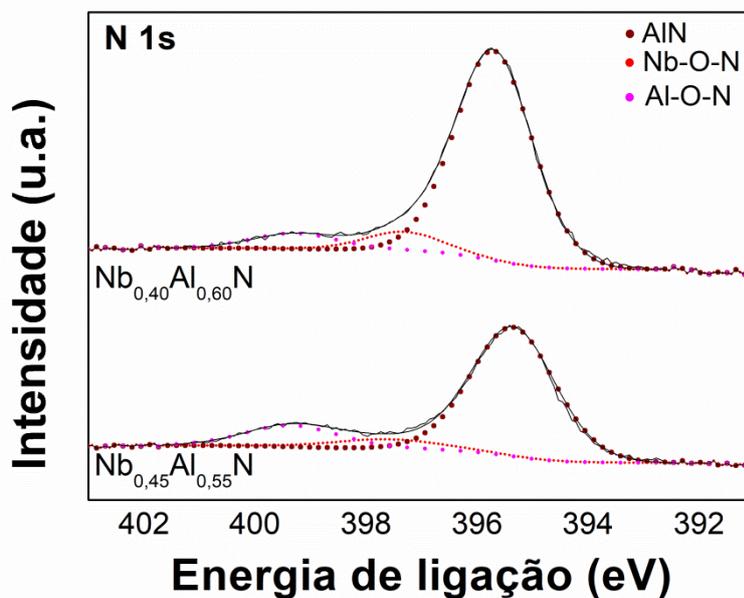


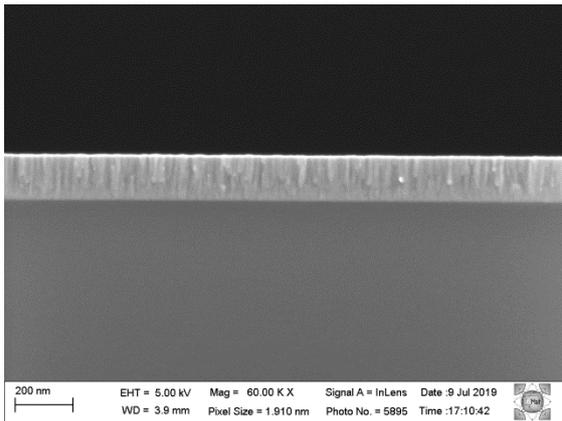
Figura 35: Espectros fotoeletrônicos obtidos a partir da análise da região N 1s das amostras $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$.

A partir das análises das amostras com concentração de Al acima de 40 at.% foi possível observar que, apesar da dificuldade de comparação com as amostras anteriores, uma maior influência de ligações de AlN nestas amostras em detrimento da fase cúbica do NbN deve ser considerada, em concordância com o que foi observado nas análises de GIXRD para amostras com concentrações acima de 40 at.% Al.

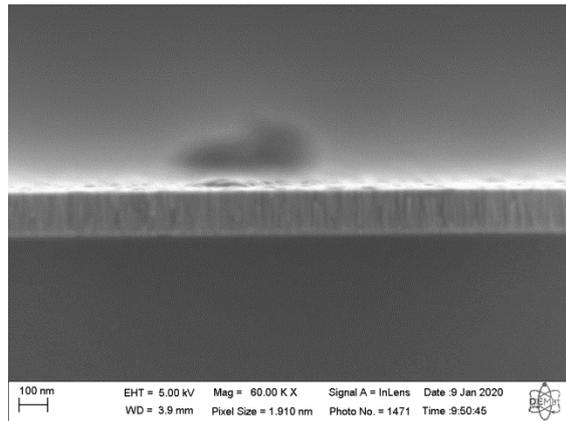
5.2.4 – Análises da seção transversal por MEV-FEG

Na Figura 36 são mostradas as micrografias obtidas a partir da verificação da seção transversal das amostras de NbN, $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$, $Nb_{0,80}Al_{0,20}N$, $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$, $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$.

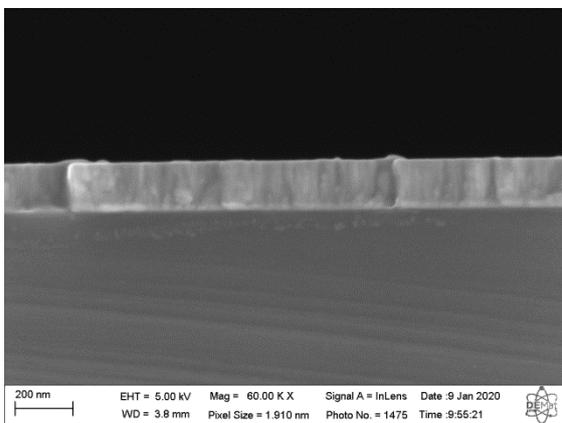
a)



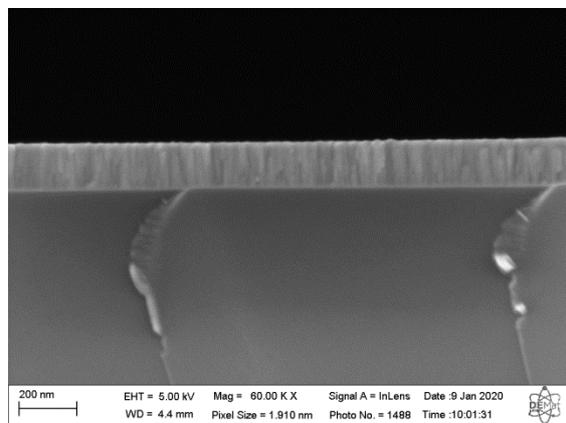
b)



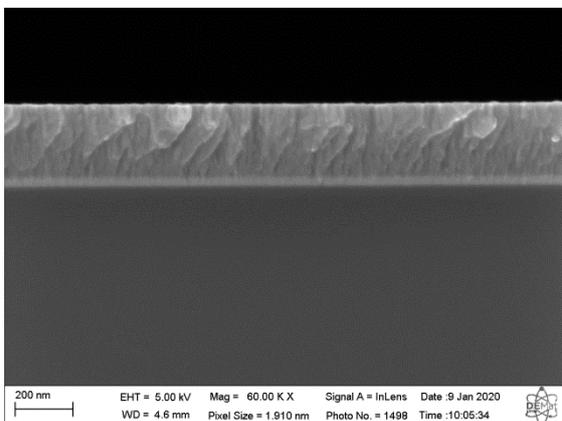
c)



d)



e)



f)

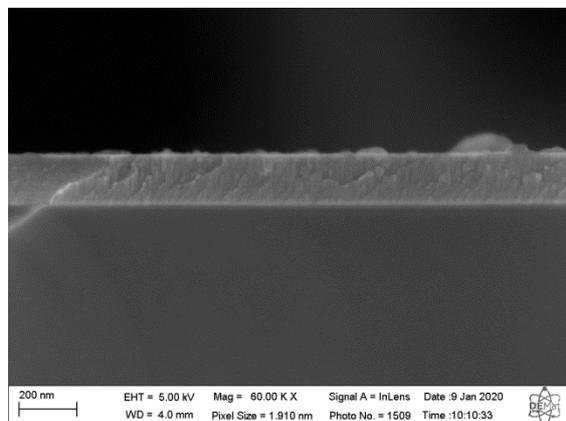


Figura 36: Micrografias obtidas através da verificação da seção transversal das amostras de: a) NbN; b) $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$; c) $Nb_{0,80}Al_{0,20}N$; d) $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$; e) $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e f) $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$.

A partir das micrografias obtidas é possível confirmar a formação de uma estrutura com grãos colunares. O aumento da concentração de Al influencia no refinamento dos grãos e formação de uma microestrutura mais densa, como observado nas micrografias da Figura 37.

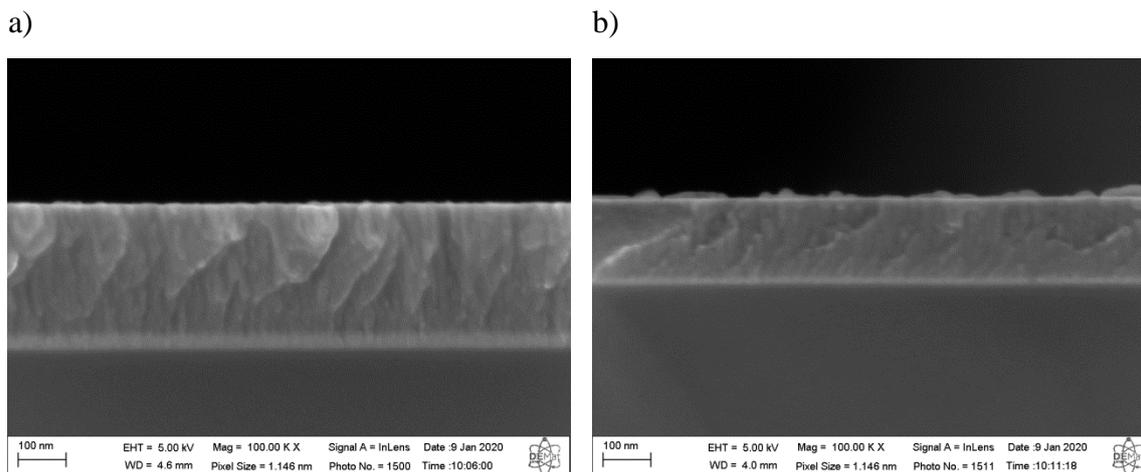


Figura 37: Micrografias obtidas através da verificação da seção transversal com maior magnificação para melhor visualização da desificação da estrutura nas amostras: a) $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e b) $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$.

PalDey e Deevi (2003) constataram que filmes compostos de $Ti_{1-x}Al_xN$ apresentaram estrutura formada com grãos colunares até concentrações 60 at.% Al. Acima desta concentração havia a formação de uma estrutura mais densa, com refinamento de grão. Em concentrações que variavam entre $0,5 \leq x \leq 0,66$ foi verificada a presença de duas fases distintas, a chamada zona de transição entre a fase B1 cúbica do TiN para a fase hexagonal *wurtzita* do AlN. Sendo a precipitação da fase de AlN ao longo dos contornos de grão um dos principais responsáveis para densificação da microestrutura.

A espessura dos filmes obtidos através da verificação da seção transversal por MEV-FEG foi medida e está descrita na Tabela 3.

Tabela 3: Espessuras das amostras de NbN e $Nb_{1-x}Al_xN$ obtidas através de análises de SEM – FEG da seção transversal das amostras.

Amostra	Espessura (nm)
NbN	165
$Nb_{0,90}Al_{0,10}N$	170
$Nb_{0,80}Al_{0,20}N$	180
$Nb_{0,60}Al_{0,40}N$	200
$Nb_{0,45}Al_{0,55}N$	300
$Nb_{0,40}Al_{0,60}N$	170

Como esperado, quanto maior a concentração de Al nos revestimentos, maior a espessura do mesmo, desde que sejam mantidos os mesmos parâmetros de deposição para todas as amostras. A amostra $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$ apresentou menor valor de espessura, apesar de ser a amostra com maior concentração de Al, devido a redução dos valores de potência adicionados aos alvos durante a deposição, 100W para o alvo de Nb

e 150W para o alvo de Al. Esta mudança de parâmetros foi realizada para que fosse obtida uma maior concentração de Al neste revestimento, sem maiores prejuízos ao equipamento de deposição com a utilização de potências mais elevadas.

5.3 – Ensaios de nanodureza

Na Figura 38 são mostrados os valores de dureza e módulo de elasticidade obtidos para as amostras de NbN, Nb_{0,90}Al_{0,10}N, Nb_{0,80}Al_{0,20}N, Nb_{0,60}Al_{0,40}N, Nb_{0,45}Al_{0,55}N e Nb_{0,40}Al_{0,60}N.

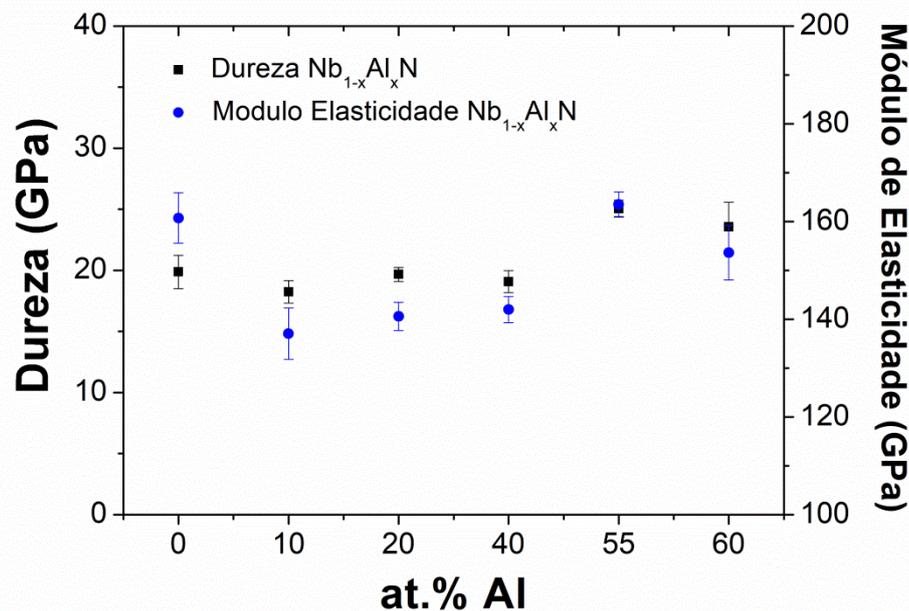


Figura 38: Medidas de nanodureza e módulo de elasticidade obtidas a partir das amostras NbN; Nb_{0,90}Al_{0,10}N; Nb_{0,80}Al_{0,20}N; Nb_{0,60}Al_{0,40}N; Nb_{0,45}Al_{0,55}N e Nb_{0,40}Al_{0,60}N.

Como observado na Figura 38, não houve mudança significativa nos valores de dureza para as amostras com até 40 at.% Al, em torno de 20 GPa, assim como observado em Carvalho (2016), a formação de uma solução sólida não influenciou na melhoria das propriedades mecânicas nesses revestimentos. As propriedades mecânicas de filmes finos estão diretamente relacionadas a tensões residuais e a microestrutura verificada para os mesmos. A partir das imagens de seção transversal observada na Figura 36 não é possível observar alterações significativas na microestrutura com a adição de Al em concentrações até 40 at.%, apresentando aspecto de grãos colunares. Como também discutido anteriormente, as amostras de NbN, Nb_{0,90}Al_{0,10}N e Nb_{0,80}Al_{0,20}N apresentaram valores de tamanho de cristalito bem próximos, sendo o

valor mais alto observado para a amostra $\text{Nb}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$, o que explica o comportamento mecânico semelhante entre essas amostras.

Um aumento de dureza e módulo de elasticidade é observado para as amostras $\text{Nb}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$. Silva Neto *et al.* (2018) avaliaram a influência da adição de silício em filmes finos de ZrN. Neste caso, foi possível observar um aumento dos valores de dureza em concentrações próximas ao limite de solubilidade da solução sólida. Ou seja, o autor observou que durante o processo de segregação do silício para a região dos contornos de grão, havia a formação de uma forte interface entre a fase cristalina e a fase amorfa, rica em silício, resultando no aumento da tensão residual no filme. O aumento da tensão residual influencia diretamente nas propriedades mecânicas dos revestimentos, sendo esta a razão para o aumento de dureza nos filmes finos. Comportamento semelhante pode estar ocorrendo nos revestimentos estudados no presente trabalho, onde o aumento dos valores de dureza pode estar relacionado a segregação de Al para regiões do contorno de grão, promovendo um aumento do valor de tensão residual para as amostras com concentrações acima de 40 at.% Al associado a formação de uma microestrutura mais densa, como observado na Figura 37.

A redução do tamanho do cristalito verificado para a amostra $\text{Nb}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ também pode estar associado ao aumento da resistência mecânica nesses revestimentos. Segundo Silva Neto *et al.* (2018), para microestruturas com tamanho de cristalito na ordem de até 10 nm, a formação de uma nanoestrutura é sugerida. Neste caso, para estruturas cristalinas nesta escala, o mecanismo de deformação ocorre através do deslizamento de contornos, caso haja uma forte interface entre as fases presentes ao longo do contorno de grão, a tendência é um aumento da resistência à deformação plástica, promovendo um aumento nos valores de dureza.

Ezirmik *et al.* (2014) observaram que as propriedades dos materiais nanocompósitos são determinadas pelas regiões de contorno dos grãos, onde o tamanho do grão é tão pequeno que impede os deslizamento entre planos e a região de contorno de grão passa a ter um papel decisivo nas propriedades mecânicas dos revestimentos.

Tsui *et al.* (1995) definiram que a razão H^3/E^2 é um critério fundamental utilizado como um parâmetro de verificação da resistência à deformação plástica em filmes finos durante um evento de contato, sendo este parâmetro associado também à

resistência ao desgaste dos filmes finos estudados. Neste caso, a probabilidade de deformação plástica em filmes finos é reduzida em materiais que apresentam alta dureza e baixo módulo. Na Figura 39 são mostrados os valores obtidos para o fator H^3/E^2 nos filmes finos estudados no presente trabalho.

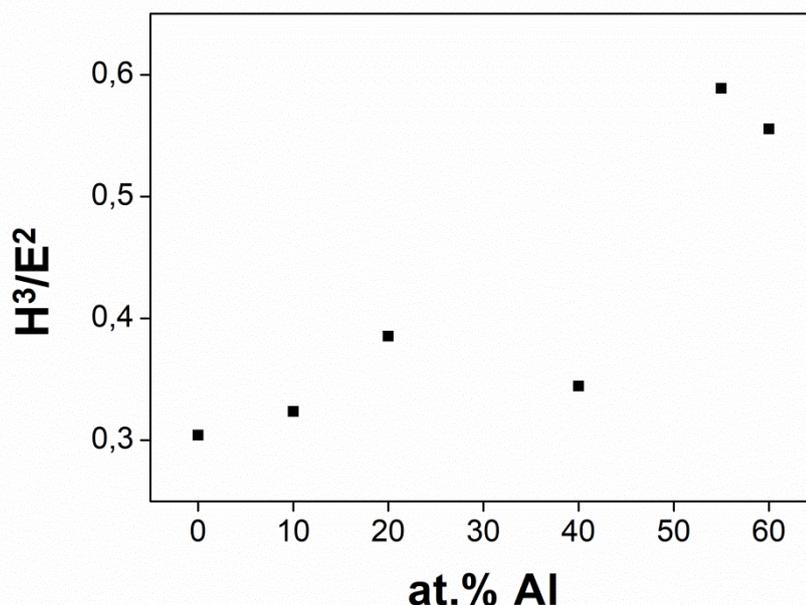


Figura 39: Razão H^3/E^2 para as amostras NbN; $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$; $Nb_{0,80}Al_{0,20}N$; $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$; $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$.

A partir do gráfico é possível constatar que os maiores valores da razão H^3/E^2 foi verificado para as amostras de $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$, com 0,55 e 0,58 GPa, respectivamente, com valores maiores ao que foi observado para o NbN puro, equivalente a 0,30 GPa. Ezirmik *et al.* (2014) verificaram valor do fator H^3/E^2 igual a 0,59 GPa para filmes finos de NbN, entretanto neste caso a estrutura obtida para este revestimento apresentava uma mistura de fases, cúbica e hexagonal, verificada através de análises por DRX. Contudo, como já citado anteriormente, a presença da fase hexagonal do NbN não é interessante em algumas aplicações, tais como resistência à corrosão e oxidação, apesar de apresentar maiores valores de dureza e módulo de elasticidade.

Em filmes finos ternários com adição de alumínio a partir da literatura foi possível observar em Narvaez *et al.* (2015) um valor de H^3/E^2 equivalente a 0,45 GPa para filmes finos de TiAlN com 25 at.% Al, para filmes obtidos com adição de -40 V de potencial *bias*. Já Silva Neto *et al.* (2018) verificou valor do fator H^3/E^2 de 0,40 GPa para filmes de ZrN com adição de 15 at.% de silício. Para os valores obtidos através da

relação entre dureza e módulo de elasticidade mais próximos da unidade, são considerados filmes finos com bom potencial em operações de desgaste, sendo as amostras de $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$ as que apresentaram melhor desempenho entre as amostras estudadas.

5.4 - Ensaios de corrosão

Para a avaliação do comportamento eletroquímico dos filmes, testes de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados. Neste caso, para esta avaliação, amostras $Nb_{1-x}Al_xN$ ($x \leq 0,4$) foram priorizadas uma vez que, como observado na literatura, filmes ternários compostos por MeAlN apresentam um melhor conjunto de propriedades, principalmente mecânicas, quando em solução sólida (BENKAHOUL, 2017). Além disso, em trabalho realizado por Nieto *et al.* (2010), no qual a resistência à corrosão de filmes finos de $Al_xNb_{1-x}N$ foi avaliada, os autores constataram que, a manutenção da estrutura cúbica B1 apresentou melhores resultados nos testes eletroquímicos. Os autores concluíram os melhores resultados frente à corrosão estavam diretamente relacionados à manutenção desta fase.

5.4.1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Testes de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados nas amostras de NbN e $Nb_{1-x}Al_xN$ ($x \leq 0,4$). Os espectros de impedância obtidos a partir dos ensaios são mostrados nas imagens das Figuras 40, 41 e 42.

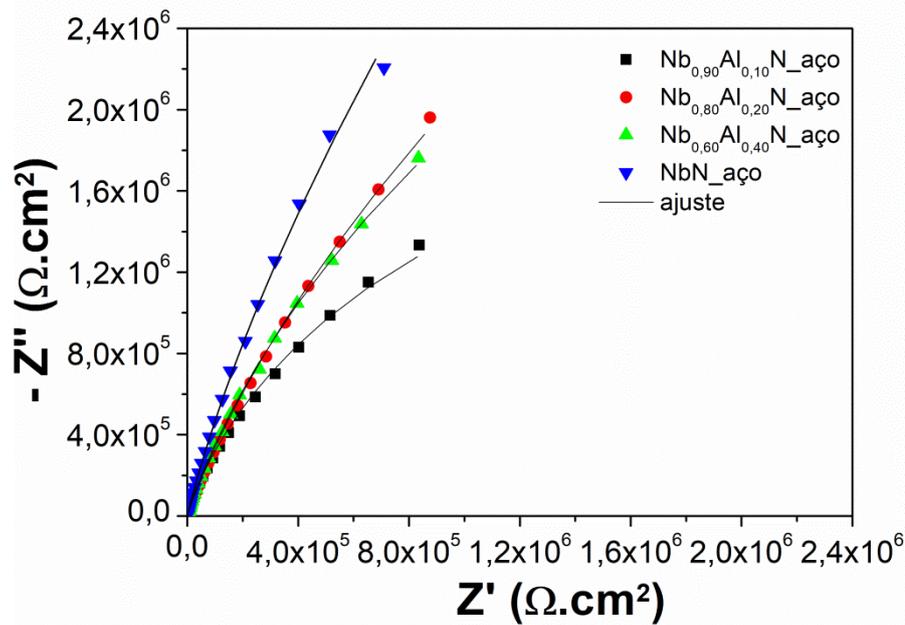


Figura 40: Diagramas de Nyquist para as amostras NbN; Nb_{0,90}Al_{0,10}N; Nb_{0,80}Al_{0,20}N e Nb_{0,60}Al_{0,40}N.

Para os diagramas de Nyquist observados na Figura 40 é possível observar que o formato das curvas apresenta características similares para todas as concentrações de Al. O que torna difícil a verificação da formação de dois semicírculos como observado para sistemas que apresentam duas constantes de tempo. Entretanto, na literatura é possível observar que para o diagrama de Nyquist, quanto maior o diâmetro da curva, admite-se maior resistência à corrosão do material. Além disso, o formato de reta para este tipo de gráfico é um indício de alta resistência à corrosão dos filmes NbN e NbAlN (SILVA, 2017; FONSECA, 2019; MENEZES, 2019; WOLYNEC, 2013).

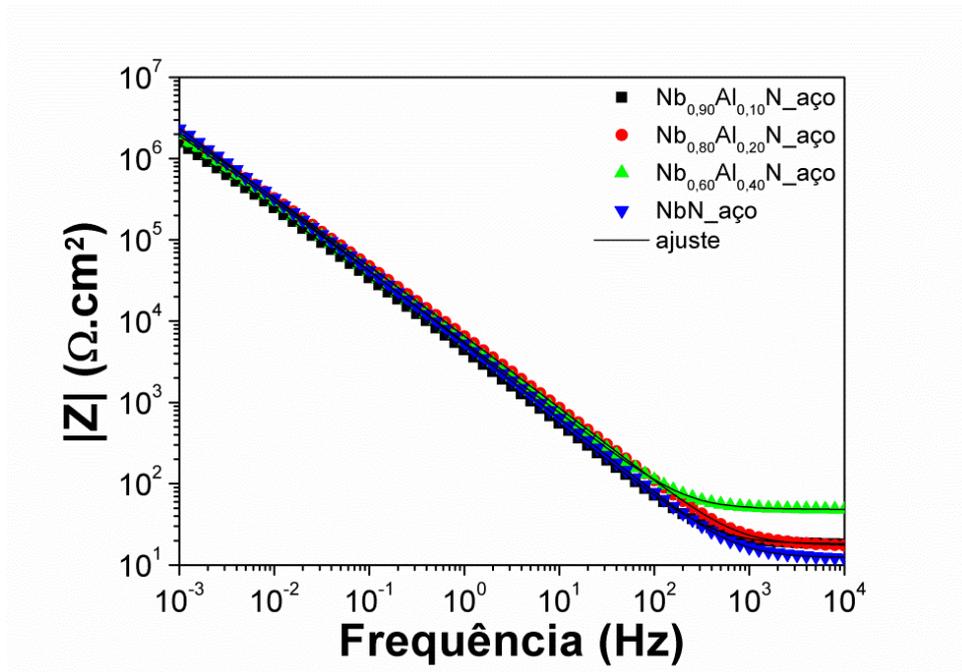


Figura 41: Diagramas de Bode do módulo da impedância versus a frequência para as amostras NbN; $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$; $Nb_{0,80}Al_{0,20}N$ e $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$.

No gráfico de Bode mostrado na Figura 41, que relaciona o módulo de impedância com a frequência é possível observar uma região plana para todos os revestimentos estudados, sendo que para sistemas que possuem duas constantes de tempo três platôs são esperados (SILVA, 2017). Neste caso, esse comportamento pode estar relacionado a uma baixa atividade eletroquímica e a um baixo grau de degradação nos filmes (SILVA, 2017). Todas as curvas apresentaram características semelhantes, entretanto é possível observar a curva que apresentou menor valor de módulo em baixas frequências foi a amostra $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$, sendo esta a que apresentou menor resistência a corrosão entre as amostras analisadas nestas condições.

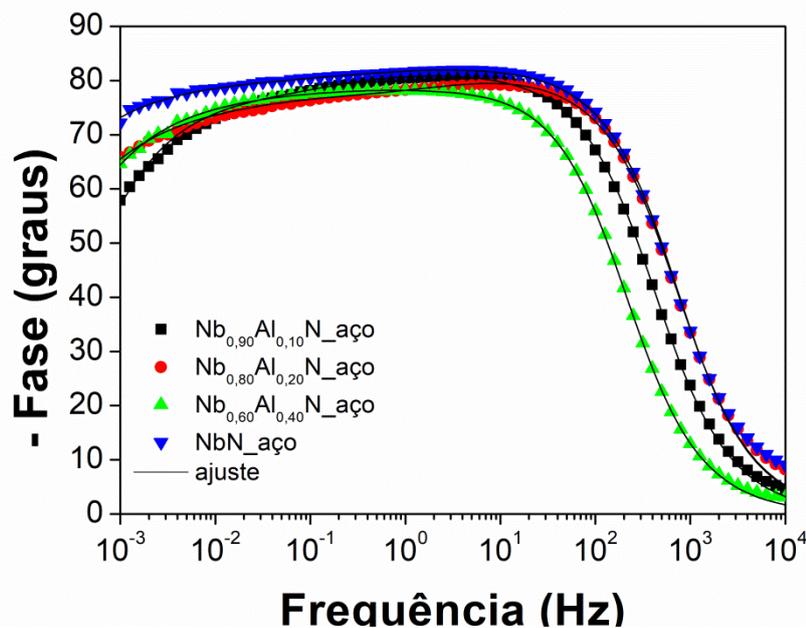


Figura 42: Diagramas de Bode do ângulo de fase versus a frequência para as amostras NbN; $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$; $Nb_{0,80}Al_{0,20}N$ e $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$.

Na Figura 42 é possível verificar o gráfico de Bode que relaciona os valores de frequência ao ângulo de fase. Neste caso, na região de baixa frequência, quanto menor o ângulo de fase, mais resistivo é o sistema, sendo assim com maior resistência à corrosão (MENEZES, 2019).

Assim como observado no diagrama anterior, a amostra $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$ foi a que apresentou maior ângulo de fase comparada a outras amostras analisadas. Este comportamento indica que este revestimento apresenta menor resistência à transferência de carga, sendo esta a que apresenta menor resistência a corrosão. Além disso, é possível notar um comportamento capacitivo para todas as amostras estudadas no presente trabalho, uma vez que todas as amostras apresentaram ângulos de fase máximos próximos à 90° , sendo uma característica de filmes que apresentam forte resposta capacitiva e baixa penetração do eletrólito (FONSECA, 2019; MENEZES, 2019).

Entre as amostras estudadas, a amostra de NbN foi a que apresentou comportamento mais capacitivo, com ângulo de fase equivalente à $72,7^\circ$. O pico máximo largo no diagrama de Bode de ângulo de fase versus frequência, é um indicativo de duas constantes de tempo. Em função dessa observação, o circuito equivalente mostrado na Figura 43 foi proposto para o ajuste dos dados experimentais.

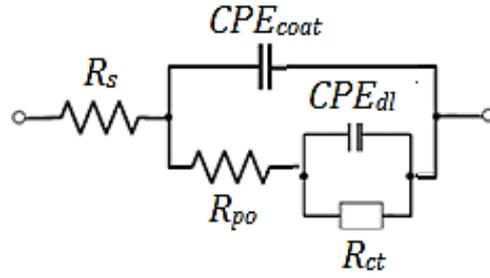


Figura 43: Circuito elétrico proposto para ajuste dos dados experimentais de EIE para sistemas revestidos.

Neste caso, a resistência da solução é representada por R_s , CPE_{coat} representa a capacitância do revestimento, sendo n_{coat} o coeficiente associado ao CPE_{coat} , CPE_{dl} é a capacitância na interface do substrato, n_{dl} é o coeficiente associado a CPE_{dl} , R_{po} é a resistência dos poros no revestimento e R_{ct} corresponde a resistência do material à transferência de carga. A não idealidade geralmente é levada em consideração ao se fazer uso de elementos de constante de fase (CPE), já que capacitâncias puras raramente são aplicáveis a processos eletroquímicos. Os parâmetros ajustados estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica em uma solução aquosa de NaCl 3,5% m/V.

	NbN	Nb _{0,90} Al _{0,10} N	Nb _{0,80} Al _{0,20} N	Nb _{0,60} Al _{0,40} N
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$13,95 \pm 2,33$	$16,19 \pm 2,84$	$16,87 \pm 0,71$	$17,27 \pm 4,17$
CPE_{coat} ($\mu\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	$(3,01 \pm 0,69) \times 10^{-5}$	$(3,94 \pm 0,41) \times 10^{-5}$	$(3,03 \pm 0,42) \times 10^{-5}$	$(3,26 \pm 0,19) \times 10^{-5}$
n_{coat}	$0,92 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$
R_{po} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$(3,25 \pm 1,21) \times 10^5$	$(1,58 \pm 1,31) \times 10^5$	$(5,80 \pm 3,01) \times 10^4$	$(1,34 \pm 0,28) \times 10^4$
CPE_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	$(2,09 \pm 0,36) \times 10^{-6}$	$(4,20 \pm 0,95) \times 10^{-6}$	$(4,98 \pm 0,43) \times 10^{-6}$	$(5,08 \pm 0,59) \times 10^{-6}$
n_{dl}	$0,66 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,02$
R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$(2,55 \pm 1,68) \times 10^7$	$(1,17 \pm 1,02) \times 10^7$	$(1,20 \pm 0,90) \times 10^7$	$(1,68 \pm 0,80) \times 10^7$
χ^2	0,00094	0,00041	0,00051	0,00014

A partir dos dados obtidos na Tabela 4 é possível constatar uma proximidade nos valores de R_s , este fato deve-se à realização dos testes na mesma solução eletrolítica. Segundo Fonseca (2019), valores mais altos de capacitância dos revestimentos (CPE_{coat}) estão relacionados a uma maior atividade eletroquímica na interface filme/solução. Neste caso é possível observar que os filmes de NbN e Nb_{0,80}Al_{0,20}N foram que apresentaram os menores valores. Valores de n_{coat} próximos a unidade estão relacionados aos revestimentos com alto desempenho em termos protetivos,

neste caso todos os revestimentos estudados apresentaram valores em torno de 0,9; sendo um bom indicativo das características protetivas de todos os filmes estudados.

Todos os sistemas revestidos apresentaram valores de CPE_{dl} na mesma ordem de grandeza, entretanto o menor valor foi verificado para a amostra de NbN, o que pode estar associado à uma menor atividade eletroquímica na interface metal/solução (FONSECA, 2019; McCAFERTY, 2010). Contudo, os valores de n_{dl} apresentaram valores distantes da unidade, em torno de 0,65 para todas as amostras estudadas.

Quanto maiores os valores observados para a resistência dos poros do revestimento (R_{po}), menor a penetração do eletrólito no revestimento, sendo um indício de menor porosidade para este filme (FONSECA, 2019; CURKOVIC, 2013). Neste caso, o menor valor de R_{po} foi verificado para a amostra Nb_{0,60}Al_{0,40}N, sendo este o revestimento que deve apresentar uma maior porosidade. Uma menor porosidade deve ser esperada para o filme de NbN, pois apresenta um maior valor de R_{po} entre as amostras estudadas, sendo esta a que deve apresentar melhores propriedades protetivas. A amostra de NbN também apresenta o maior valor referente a resistência à transferência de carga (R_{ct}), o que reforça o melhor comportamento frente à corrosão deste revestimento. Fonseca *et al.* (2019) afirmaram que a incorporação de Al nesses revestimentos influenciam no aumento de defeitos microestruturais, o que promove um aumento na porosidade.

É possível a obtenção dos valores de resistência à polarização (R_p) a partir da soma das resistências dos poros R_{po} com a resistência de transferência de carga (R_{ct}). Todos os filmes testados apresentam valores de R_p da ordem de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sendo a amostra de NbN a que apresentou o maior valor entre as amostras estudadas. Em Fonseca *et al.* (2019) os valores de R_p em filmes finos de NbN e Nb_{1-x}Al_xN ($x \leq 0,6$) apresentaram ordem de grandeza de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para todas as amostras estudadas.

A partir dos dados observados no presente trabalho é possível constatar que a amostra sem adição de Al apresentou os melhores resultados quanto ao comportamento durante os testes de impedância. É possível observar na literatura alguns casos semelhantes, onde a adição de um elemento de liga leva à uma redução da resistência a corrosão do sistema (VELASCO, 2014; SILVA, 2017).

Velasco *et al.* (2014) avaliaram o influência da adição de prata na resistência à corrosão de filmes finos de ZrCN. Eles observaram que a adição de prata promove uma redução na resistência à corrosão desses filmes e associaram este comportamento à alguns fatores. Primeiro, a adição de um elemento metálico nesses revestimentos os torna materiais mais ativos eletroquimicamente quando comparado à solução sólida composta por ZrCN. Além disso, a caracterização estrutural desses revestimentos revelou que a prata induz uma diminuição no tamanho de grão da fase do carbonitreto ZrCN, devido à criação de pontos de nucleação para esta fase e, portanto, aumentando a quantidade de contornos de grão, promovendo a formação de locais instáveis nos quais a corrosão pode ocorrer, refletido em uma menor resistência de polarização do sistema. Por fim, embora as fases de carbono amorfo sejam eletroquimicamente mais nobres que o substrato, a introdução de tais fases nos filmes promove a formação de mais caminhos de difusão através dos contornos dos grãos nos filmes que podem levar à dissolução eletroquímica dos substratos devido à permeação do eletrólito, prejudicando a resistência à corrosão dos filmes.

Comportamento semelhante foi observado em Silva (2017), onde a adição de silício em filmes finos de ZrSiN causou a diminuição da resistência à corrosão, quando comparados ao ZrN puro. Neste caso, a autora sugere que este fato se deve à distorções causadas pela substituição de átomos de Zr por átomos de Si, o que pode tornar os revestimentos em estudo mais energéticos, e conseqüentemente mais reativos. Durante o processo, a adição do elemento de liga promove redução do tamanho dos grãos, aumentando a concentração de contornos de grão que atuam como caminhos que facilitam a difusão da solução eletrolítica até o substrato.

5.4.2 – Polarização Potenciodinâmica

As amostras com concentrações de 10 a 40 at.% Al depositadas em substrato de aço inoxidável foram submetidas a testes de polarização potenciodinâmica. Na Figura 44 são mostradas as curvas de polarização obtidas para as amostras NbN, Nb_{0.90}Al_{0.10}N, Nb_{0.80}Al_{0.20}N e Nb_{0.60}Al_{0.40}N.

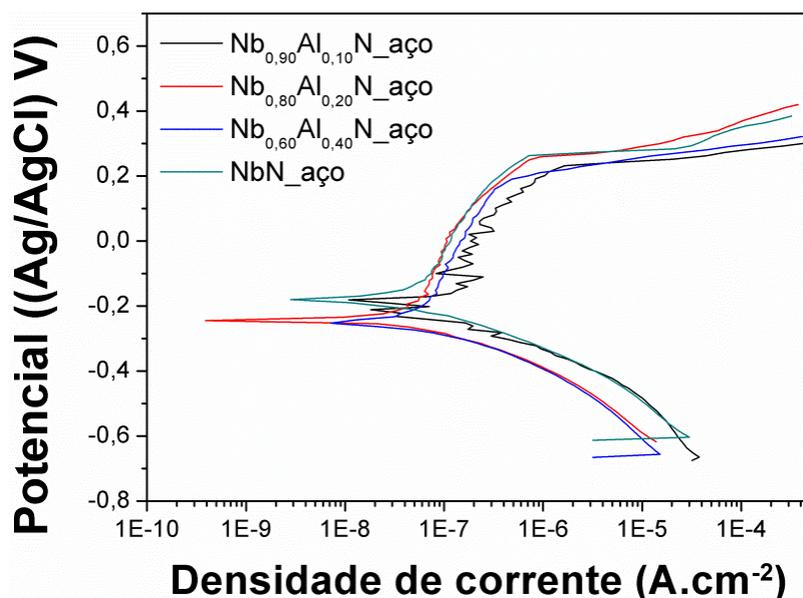


Figura 44: Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras de NbN_aço, Nb_{0,90}Al_{0,10}N_aço, Nb_{0,80}Al_{0,20}N_aço e Nb_{0,60}Al_{0,40}N_aço depositadas sobre aço inoxidável em solução salina 3,5% (m/v) NaCl.

Na tabela 5 são mostrados os valores de E_{corr} , E_{trans} , i_{pass} médios e os desvios padrões das triplicatas obtidas a partir das curvas de polarização.

Tabela 5: Dados de E_{corr} , E_{trans} e i_{pass} médios e desvio padrão obtidos nas curvas de polarização.

	NbN	Nb _{0,90} Al _{0,10} N	Nb _{0,80} Al _{0,20} N	Nb _{0,60} Al _{0,40} N
E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	-193,26 ± 19,10	-218,52 ± 40,76	-240,56 ± 4,32	-245,82 ± 15,62
E_{trans} (mV _{Ag/AgCl})	224,69 ± 54,70	199,71 ± 2,84	228,69 ± 38,62	206,34 ± 25,71
i_{pass} (A.cm ⁻²)	(1,59 ± 0,86)x10 ⁻⁷	(3,04 ± 0,83)x10 ⁻⁷	(2,02 ± 0,51)x10 ⁻⁷	(2,56 ± 0,19)x10 ⁻⁷

A partir das curvas apresentadas na Figura 44 é possível verificar que as amostras Nb_{0,80}Al_{0,20}N_aço e Nb_{0,60}Al_{0,40}N_aço apresentaram um menor potencial de corrosão (E_{corr}), sendo que o maior valor para E_{corr} verificado foi para a amostra de NbN_aço, sendo este filme o mais nobre entre os revestimentos estudados.

Com relação a corrente de passivação (I_{pass}) é possível constatar que as amostras de NbN e Nb_{0,80}Al_{0,20}N apresentaram menor variação com o aumento do potencial aplicado, indicando um material mais protetivo. Além disso, tais amostras apresentaram um maior valor de potencial de transpassivação, E_{trans} , o que significa que a atuação da película passivadora formada na superfície desses revestimentos resiste por mais tempo, evitando a formação de pites na superfície dos filmes.

Para a amostra $Nb_{0.90}Al_{0.10}N$ é possível observar um alto grau de ruídos na região de passivação neste sistema. Segundo Bairi *et al.* (2010) este fato ocorre devido a sucessivas quebras seguidas de recomposições sofridas pela camada passiva presente na superfície. Neste caso, íons metálicos são removidos da camada passiva composta por óxidos na superfície do filme. Estes íons formam complexos metálicos que são solúveis com os íons cloreto. A liberação desses íons promovem o surgimento de sítios vazios que serão recobertos novamente por uma nova camada passiva, ocasionando o padrão de ruído típico observado na Figura 44.

Como visto em alguns trabalhos na literatura, a exemplo de Chang *et al.* (2018), o aumento da concentração de alumínio em filmes finos de TiAlN melhoram sua resistência a corrosão devido à formação de uma película protetora superficial composta por Al_2O_3 . Resultado diferente do que foi verificado para as amostras verificadas no presente trabalho. Como observado nas análises de XPS, a formação da camada de óxidos em contato com o ar composta por Nb_2O_5 e Al_2O_3 foi constatada para todas as amostras. A resistência à corrosão e comportamento eletroquímico está diretamente ligada a formação dos grãos e microestrutura do material, o aumento da concentração de alumínio pode estar promovendo a formação de *clusters* compostos por AlN ao longo dos contornos de grão, fragilizando o mesmo.

Após os testes eletroquímicos as amostras foram submetidas a análises de MEV para verificação da superfície. A partir das imagens mostradas nas Figuras 45 é possível notar a presença de falhas superficiais levando a corrosão por pite dos revestimentos, resultado observado em todas as amostras estudadas. Comportamento esperado após análises de polarização potenciodinâmica.

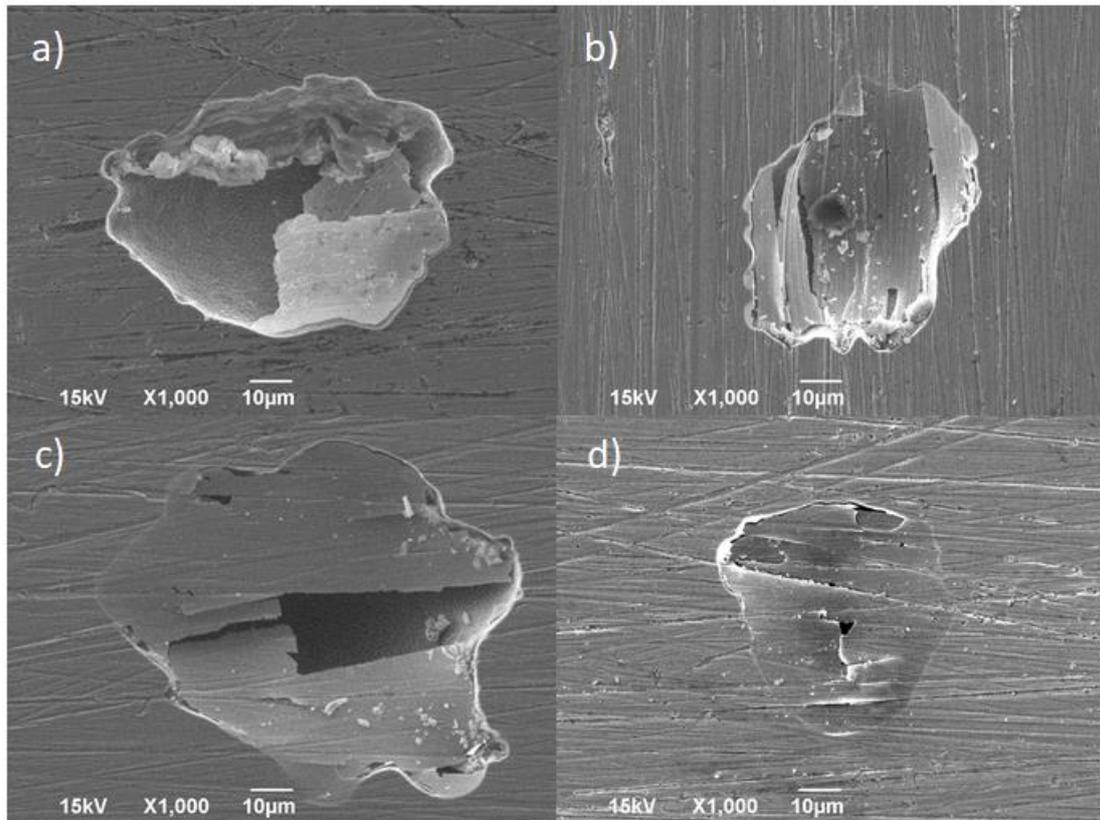


Figura 45: Micrografias obtidas por MEV constatando a corrosão por pite após os testes eletroquímicos nas amostras: a) NbN; b) $Nb_{0,90}Al_{0,10}N$; c) $Nb_{0,80}Al_{0,20}N$ e d) $Nb_{0,60}Al_{0,40}N$.

5.5 – Teste de oxidação para amostras de NbAlN com concentração de Al > 40 at.%

As amostras $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$ foram submetidas a testes de oxidação nas temperaturas de 700, 800 e 900°C. Na Figura 46 são mostrados os padrões de difração após oxidação das amostras $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$.

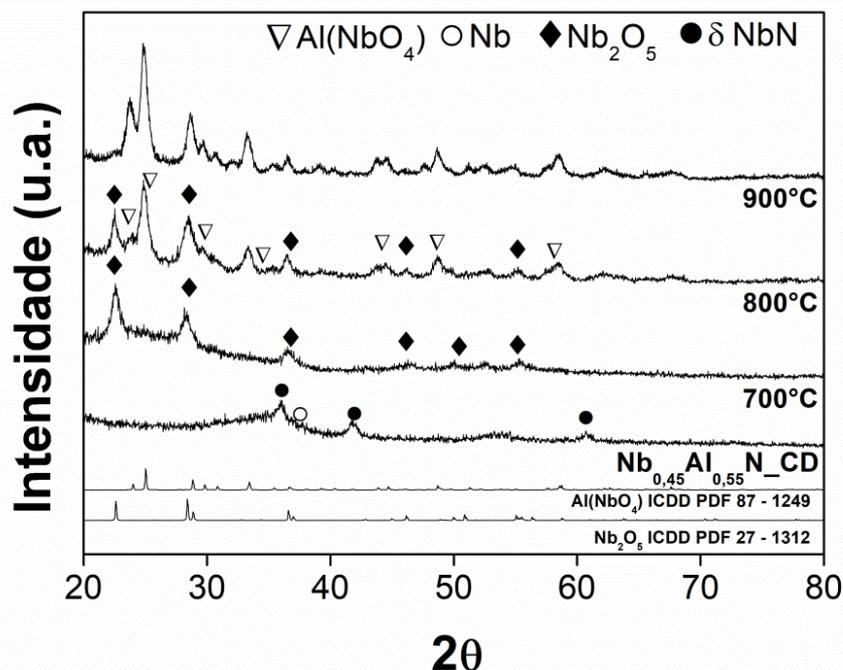


Figura 46: Padrões de difração das amostras de $\text{Nb}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N-Si}$ como depositada (CD), oxidada à 700, 800 e 900°C.

Para a amostra com 55 at.% Al quando exposta à temperatura de 700°C já é possível observar a presença de picos referente à fase Nb_2O_5 , indicando a decomposição da fase cúbica do NbN. A partir de 800°C a já é possível constatar a influência da alta concentração do alumínio na microestrutura dos revestimentos com o início da formação da fase $\text{Al}(\text{NbO}_4)$, o que fica mais evidente quando a temperatura é aumentada para 900°C, resultado semelhante foi observado no trabalho de Franz *et al.* (2010).

Trabalhos anteriores (GALLAGHER, 2006; OLIVEIRA, 2017) estudaram a oxidação de filmes finos de NbN, neste caso foi possível verificar que a formação de Nb_2O_5 em detrimento de outros óxidos ocorre devido à maior energia livre de Gibbs para o Nb_2O_5 ($\Delta G_{900\text{K}} = -1504,320$ KJ/mol) em comparação com NbO ($\Delta G_{900\text{K}} = -337,464$ KJ/mol) e NbO_2 ($\Delta G_{900\text{K}} = -630,241$ KJ/mol), mostrando uma grande diferença mesmo em comparação com a relatada para NbN ($\Delta G_{900\text{K}} = -148,239$ KJ/mol) e Nb_2N ($\Delta G_{900\text{K}} = -160,750$ KJ/mol) (ROBIE, 1979; BARIN, 1995).

Na Figura 47 são mostrados os padrões de difração após oxidação para as amostras com 60 at.% Al.

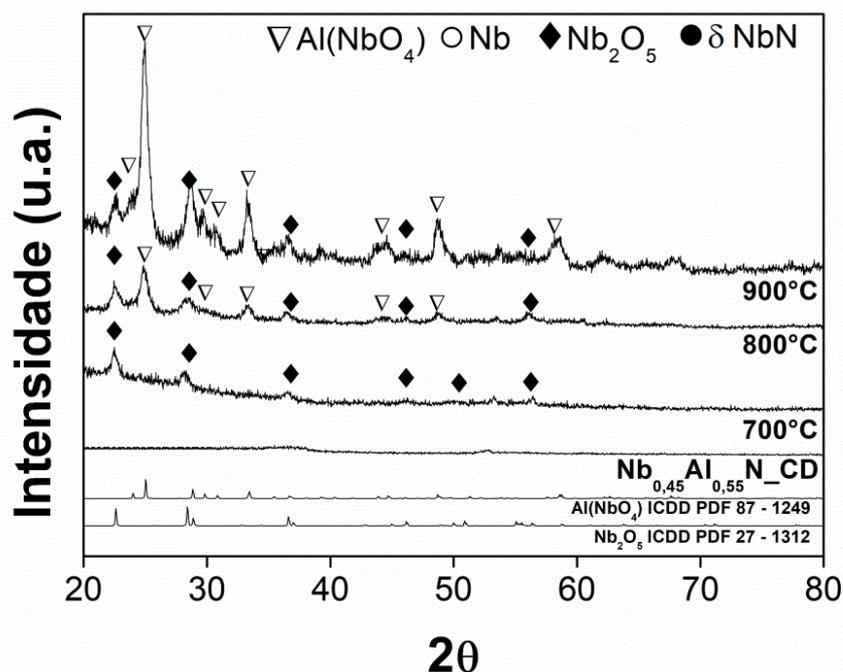


Figura 47: Padrões de difração das amostras de Nb_{0.40}Al_{0.60}N-Si como depositada (CD), oxidada à 700, 800 e 900°C.

Assim como observado para a amostra com 55 at.% Al, em 700°C já é possível verificar picos referentes à fase Nb₂O₅, porém com menor intensidade. Em 800 e 900°C uma mistura de óxidos é verificada. Como observado em Carvalho (2016), filmes finos de NbAlN com 40 at.% Al mantém os picos referentes à fase cúbica do NbN até a temperatura de 600°C, a temperatura inicial de oxidação utilizada no presente trabalho foi de 700°C pois era esperado que com o aumento da concentração de Al houvesse também um aumento da temperatura de resistência à oxidação, o que não foi constatado.

A estabilidade térmica de filmes de Nb_zAl_yN_x foi verificada no trabalho feito por Benkahoul *et al.* (2017). Neste caso, considerando apenas os teores de Nb e Al (y/(y+z)), as concentrações de Al verificada nestes revestimentos foi de 34 e 40 at.% Al. O ensaio foi realizado em vácuo nas temperaturas de 300 a 800°C. A estabilidade térmica foi verificada em termos da variação do parâmetro de rede (*a*) e do tamanho médio do cristal (*D*) em função da temperatura. Sendo que no momento em que ocorre segregação de alumínio para regiões de contorno de grão, é observado um aumento no valor do parâmetro de rede seguido pela redução do tamanho médio do cristal.

Neste caso, foi possível observar que para a amostra de 34 at.% Al os valores de “ a ” permanecem constantes até 500°C, tem uma redução até a temperatura de 700°C e entre 700 e 800°C tem um aumento apresentando valores próximos aos verificados para o NbN. O valor de “ D ” apresenta uma redução apenas acima de 700°C, sendo esta a temperatura de oxidação nesta concentração. Para o revestimento com 40 at.% Al, o valor de “ a ” aumenta gradualmente com o aumento da temperatura, o valor de “ D ” apresenta uma redução a partir de 600°C. A partir da observação do comportamento microestrutural na rede cristalina desses revestimentos em relação a temperatura é possível sugerir que, a difusão de Al ocasionará a formação de domínios, em escala nanométrica, ricos em Al e deficientes em Al dentro dos cristalitos da estrutura composta por MeAlN. Como consequência, o domínio que apresenta uma deficiência em átomos de Al mostrará um aumento no parâmetro de rede (a), bem como um alargamento nos picos de DRX interpretados como uma diminuição no “ D ” aparente.

Os autores mencionam que, para o sistema TiAlN, o aumento da temperatura leva a decomposição da solução sólida e formação das fases TiN cúbico e AlN hexagonal. Com isso, observou-se que para as amostras em questão, o aumento da concentração de alumínio de 34 para 40 at.% Al reduziu a temperatura de estabilidade térmica de 700 para 500°C. Em concordância com o resultado verificado nas amostras estudadas no presente trabalho, entretanto para concentrações mais altas de Al, acima de 40 at.% Al. Neste caso, como observado através do GIXRD das amostras como depositadas, esta faixa de concentrações é considerada como uma região de transição de fases, sendo que, o alto teor de Al, promove o início da formação da fase hexagonal do AlN, reduzindo assim a estabilidade térmica dos revestimentos estudados.

6 – Conclusões

Através do presente trabalho foi possível a deposição de filmes finos compostos por $Nb_{1-x}Al_xN$ com diferentes teores de Al para verificação da influência da concentração de Al em sua microestrutura correlacionando com as propriedades dos filmes finos estudados. A partir disto, o teor de Al foi verificado através de análises de EDS e RBS, sendo o valor de x equivalente a $0 \leq x \leq 0,6$ nas amostras estudadas. A partir de análises de GIXRD foi possível observar que a fase cúbica B1 do NbN se mantém até a concentração de 55 at.% Al, a partir desta concentração já é possível observar características de amorfização do material, o que sugere o início da formação da fase hexagonal B4 do AlN. O teor crítico de AlN para os filmes finos avaliados neste trabalho foi de 60 at.% Al. O surgimento e nucleação da fase AlN nas amostras com maiores teores de Al foi constatada também através dos cálculos de tamanho de cristalito e parâmetro de rede.

A deconvolução dos espectros fotoeletrônicos obtidos por XPS sugere a formação de uma solução sólida até a concentração de 40 at.% Al, entretanto, apesar de não apresentar picos referente à fase hexagonal B4 do AlN nos padrões de GIXRD, nas amostras com concentrações de 55 e 60 at.% Al já é possível observar forte influência desta fase nas amostras analisadas. Análises da seção transversal foram realizadas através do MEV-FEG, a partir das micrografias obtidas foi possível constatar a formação de grãos colunares para as amostras até 40 at.% Al, um microestrutura mais densa foi verificada para as amostras $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$.

A adição de Al e a formação de uma solução sólida não influenciou significativamente as propriedades mecânicas das amostras estudadas, sendo observado um aumento de dureza apenas para as amostras com maiores teores de Al, sendo as amostras $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$ as que apresentaram melhor comportamento mecânico. Com relação a razão H^3/E^2 , as amostras $Nb_{0,45}Al_{0,55}N$ e $Nb_{0,40}Al_{0,60}N$ foram as que apresentaram os maiores valores, iguais a 0,55 e 0,58 GPa, respectivamente. Este resultado sugere um grande potencial deste material em operações de desgaste.

Análises eletroquímicas mostraram que o revestimento de NbN puro apresentou melhor comportamento frente a corrosão quando comparado às amostras de $Nb_{1-x}Al_xN$, com $x \leq 0,4$. Após análises de superfície por MEV foi possível constatar que

após os testes todas as amostras apresentaram falhas superficiais, levando a corrosão por pites dos revestimentos.

Testes de oxidação nas amostras $\text{Nb}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ foram realizados nas temperaturas de 700, 800 e 900° C. Foi possível observar que o surgimento da fase hexagonal B4 do AlN trouxe prejuízos aos valores verificados de temperatura de resistência a oxidação dessas amostras, não havendo manutenção da fase B1 do NbN em nenhuma das temperaturas observadas.

A partir do que foi exposto é possível concluir que apesar da grande complexidade dos filmes compostos por NbN com adição de Al, foi possível compreender melhor suas transições de fase associadas a mudanças verificadas nas propriedades dos filmes finos obtidos. A manutenção da fase cúbica B1 é interessante para aplicações de oxidação, como observado em trabalho anterior (CARVALHO, 2016), entretanto, a região de transição da fase cúbica para a fase hexagonal do AlN em concentrações de Al mais elevadas ($0,55 \leq x \leq 0,60$), não foi interessante nesta aplicação. Apesar desta observação, a maior concentração de Al até a concentração crítica ocasionou melhorias as propriedades mecânicas e microestruturais nos filmes finos estudados, evitando a formação dos grãos colunares levando a obtenção de uma microestrutura mais densa, sendo as amostras $\text{Nb}_{0,45}\text{Al}_{0,55}\text{N}$ e $\text{Nb}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ as que apresentaram maior potencial para aplicações de desgaste.

7 – Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros alguns fatores podem ser levados em consideração, tais como:

- Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão para visualização da fase B_k e confirmação da formação de uma solução sólida composta por NbN/AlN;
- Realizar estudo para verificação da resistência à corrosão eletroquímica em filmes finos com teores de Al acima de 40 at.%;
- Avaliação e caracterização de filmes finos de NbAlN com variação da temperatura do substrato durante as deposições para obtenção de uma microestrutura mais densa;
- Avaliar o comportamento das amostras quanto a suas propriedades tribológicas.

8 – Referências bibliográficas

- ADAM, M. C. **Nitreto de silício depositado por sputtering reativo para a aplicação em memória não volátil**. 2013. 107f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- ALFONSO, J.E.; BUITRAGO, J.; TORRES, B. *et al.* Crystallographic structure and surface composition of thin films grown by RF magnetron sputtering. **Microelectronics Journal** v. 39, n. 11, p. 1327–1328, nov. 2008.
- ANDREW, W. **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides**, 2010.
- AGUZZOLI, C. **Transporte atômico e reações químicas em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma**. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
- ARSLAN, E. Structural, mechanical and corrosion properties of NbN films deposited using dc and pulsed dc reactive magnetron sputtering. **Surface Engineering** v. 26, n. 8, p. 615–620, 2008.
- BADINI, C.; DEAMBROSIO, S.M.; OSTROVSKAYA, O. *et al.* Cyclic oxidation in burner rig of TiAlN coating deposited on Ti-48Al-2Cr- 2Nb by reactive HiPIMS. **Ceramics International** v. 43, n. 7, p. 5417–5426, 2017.
- BAHL, M.K. ESCA studies of some niobium compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** v. 36, n. 6, p. 485–491, jun. 1975.
- BAIRI, L.R.; NINGSHEN, S. *et al.* Microstructural analysis and corrosion behaviour of D9 stainless steel - Zirconium metal waste form alloys. **Corrosion Science** v. 52, n. 7, p. 2291–2302, 2010.
- BARIN, I. **Thermochemical data of pure substances**. Weinheim: Verlagsgesellschaft, 1995.
- BARSHILIA, H.C.; PRAKASH, M.S. *et al.* Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process. **Thin Solid Films** v. 460, n. 1-2, p. 133–142, jul. 2004.
- BARSHILIA, H.C.; DEEPTHI, B.; RAJAM, K.S. *et al.* Structure and properties of reactive direct current magnetron sputtered niobium aluminum nitride coatings. **J. Mater. Res.** NULL, v. 23, n. 5, p. 1258–1268, 2008.
- BENKAHOUL, M.; ZAYED, M.K.; SANDU, C.S. *et al.* Structural, tribo-mechanical, and thermal properties of NbAlN coatings with various Al contents deposited by DC reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology** v. 331, p. 172–178, 2017.
- CANSEVER, N.; DANIŞMAN, M.; KAZMANLI, K. The effect of nitrogen pressure on cathodic arc deposited NbN thin films. **Surface and Coatings Technology** v. 202, n. 24, p. 5919–5923, ago. 2008.
- CARVALHO, R. G. **Deposição e caracterização de filmes finos de NbAlN por magnetron sputtering reativo**. Dissertação de Mestrado. UFS, São Cristóvão, SE, Brasil, 2016.

CHANG, C.; YANG, F. Effect of target composition on the microstructural, mechanical, and corrosion properties of TiAlN thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, 2018.

CHEN, X.; XI, Y.; MENG, J. *et al.* Effects of substrate bias voltage on mechanical properties and tribological behaviors of RF sputtered multilayer TiN/CrAlN films. **Journal of Alloys and Compounds**, out. 2015.

CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. **Backscattering spectrometry**, Academic Press, New York. 1978.

DARLINSKI, A. Angle resolved XPS studies of oxides at Nb- NbN-, NbC- and Nb₃Sn-surfaces. **IEEE Transactions on Magnetics** v. 23, n. 2, p. 1381–1384, 1987.

DARLINSKI, A.; HALBRITTER, J. On the identification of interface oxides and interface serration by ARXPS. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie** v. 329, n. 2-3, p. 266–271, 1987.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e preparação de amostras. Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

DELPEUX, S.; BEGUIN, F; BENOIT, R. *et al.* Fullerene core star-like polymers—1. Preparation from fullerenes and monoazidopolyethers. **European Polymer Journal** v. 34, n. 7, p. 905–915, 1998.

DING, X.; TAN, A.L.K.; ZENG, X.T. *et al.* Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. v. 516, p. 5716–5720, 2008.

ERMOLIEFF, A.; GIRARD, M.; RAOUL, C. *et al.* An XPS comparative study on thermal oxide barrier formation on Nb and NbN thin films. **Applications of Surface Science** v. 21, n. 1-4, p. 65–79, abr. 1985.

EZIRMIK, K.V.; ROUHI, S. Influence of Cu additions on the mechanical and wear properties of NbN coatings. **Surface and Coatings Technology** v. 260, p. 179–185, dez. 2014.

FARHA, A.H.; ER, A.O., UFUKTEPE, Y. *et al.* Influence of nitrogen background pressure on structure of niobium nitride films grown by pulsed laser deposition. **Surface and Coatings Technology** v. 206, n. 6, p. 1168–1174, dez. 2011.

FENKER, M., BALZER, M.; BÜCHI, R. *et al.* Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications. **Surface and Coatings Technology** v. 163-164, p. 169–175, jan. 2003.

FILHO, E.P. **Investigação de defeitos e de métodos passivadores da região interfacial SiO₂/SiC**. Tese de Doutorado. Porto Alegre, 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FISCHER-CRIPPS, A. **Mechanical Characterizations of Surfaces and Coatings**. In: PAULEAU, Y. **Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques**. 1 ed. Elsevier Science, 2006.

FONSECA, R. M.; SOARES, R.B.; CARVALHO, R.G. *et al.* Corrosion behavior of magnetron sputtered NbN and Nb_{1-x}Al_xN coatings on AISI 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology** v. 378, n. April, p. 124987, 2019.

FONSECA, R.M. **Caracterização de filmes finos de Nb_{1-x}Al_xN depositados por magnetron sputtering em aço inoxidável 316L**. Belo Horizonte, 2019b. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais.

FONTALVO, G.A.; TERZIYSKA, V.; MITTERER, C. High-temperature tribological behaviour of sputtered NbN_x thin films. **Surface and Coatings Technology** v. 202, n. 4-7, p. 1017–1022, dez. 2007.

FRANZ, R.; LECHTHALER, M.; POLZER, C.; *et al.* Oxidation behaviour and tribological properties of arc-evaporated ZrAlN hard coatings. **Surface and Coatings Technology** v. 206, n. 8-9, p. 2337–2345, jan. 2012a.

FRANZ, R.; LECHTHALER, M.; POLZER, C.; *et al.* Oxidation behaviour and tribological properties of arc-evaporated ZrAlN hard coatings. **Surface and Coatings Technology** v. 206, n. 8-9, p. 2337–2345, jan. 2012b.

FRANZ, R.; LECHTHALER, M.; POLZER, C. *et al.* Structure, mechanical properties and oxidation behaviour of arc-evaporated NbAlN hard coatings. **Surface and Coatings Technology** v. 204, n. 15, p. 2447–2453, abr. 2010.

FRANZ, R.; LECHTHALER, M.; POLCIK, P.; *et al.* Tribological properties of arc-evaporated NbAlN hard coatings. **Tribology Letters** v. 45, n. 1, p. 143–152, 2012.

FREITAS, F.G.R.; HÜBLER, R.; SOARES, G. *et al.* Structural and Mechanical Properties of Zr-Si-N Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. **Materials Research** v. 18, 2015.

FREITAS, F.G.R. **Influência do teor de silício em filmes finos de nitreto de zircônio depositados por magnetron sputtering reativo**. São Cristóvão, 2016. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Sergipe.

GALLAGHER, P. K. Oxidation of Sputtered Niobium Nitride Films. **Journal of The Electrochemical Society** v. 130, n. 10, p. 2054, 2006.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011.

HAY, J. Introduction to instrumented indentation testing. **Experimental Techniques** v. 33, n. 6, p. 66–72, 2009.

HOLEC, D.; FRANZ, R.; MAYHOFER, P. *et al.* Structure and stability of phases within the NbN – AlN system. **JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS** , 2010.

HÜBLER, R. **Revestimentos Protetores com Filmes Finos de TiN e Multicamadas de Ti/TiN**. Porto Alegre, 1994. 201f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, UFRGS, 1994.

IVASHCHENKO, V.I.; CRYNSKY, P.L.; LYTVYN, O.S. *et al.* Comparative investigation of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and theory. **Journal of Superhard Materials** v. 36, n. 6, p. 381–392, 2014.

IVASHCHENKO, V.I.; DUBB, S.N.; SCRYNSKII, P.L. *et al.* Nb–Al–N thin films: Structural transition from nanocrystalline solid solution nc-(Nb,Al)N into nanocomposite nc-(Nb, Al)N/a–AlN. **Journal of Superhard Materials** v. 38, n. 2, p. 103–113, 2016.

- KHAN, S.; MEHMOODA, M.; AHMAD, I. *et al.* Structural and electrical resistivity characteristics of vacuum arc ion deposited zirconium nitride thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing** v. 30, p. 486–493, 2015.
- KIM, S.K.; CHA, B.C.; YOO, J.S. Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process. **Surface and Coatings Technology** v. 177-178, p. 434–440, jan. 2004.
- KOLLER, C.M.; KIRNBAUER, A.; RACHBAUER, R. *et al.* Thermally-induced phase transformation sequence of arc evaporated Ta-Al-N coatings. **Scripta Materialia** v. 113, p. 75–78, 2016.
- KRISHNAN, R.; DAVID, C.; AJIKUMAR, P.K. *et al.* Reactive pulsed laser deposition and characterization of niobium nitride thin films. **Surface and Coatings Technology** v. 206, n. 6, p. 1196–1202, dez. 2011.
- KRUG, C. **Superfícies porosas recobertas com metalocenos: análise multivariada envolvendo caracterização com feixe de íons**. Porto Alegre, 2000. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- LAIN, C.G. **Deposição e caracterização de filmes finos de nitreto de titânio para aplicações decorativas**. Caxias do Sul, 2014. Dissertação (Mestrado). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
- LI, Z.; MUNROEB, P.; JIANG, Z. *et al.* Designing superhard, self-toughening CrAlN coatings through grain boundary engineering. **Acta Materialia** v. 60, n. 16, p. 5735–5744, 2012.
- LIN, J.; MISHRA, B.; MOORE, J.J. *et al.* A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses. **Surface and Coatings Technology** v. 202, n. 14, p. 3272–3283, abr. 2008.
- LIU, Na *et al.* Significant impact of individual surface and modulation structure on mechanical properties of NbN/NbB₂ multilayers. **Journal of Alloys and Compounds** v. 695, p. 3225–3232, 2017.
- LIU, C.; BI, Q.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour. **Corrosion Science**, v. 45, p. 1257-1273, 2003.
- LOPES, I.M.F.; LOUREIRO, C.R.O.; JUNQUEIRA, R.M.R. Corrosion monitoring of galvanized steel in soil extract solutions by electrochemical impedance spectroscopy. **Mat.-wiss. u. Werkstofftech.** N. 7, 619-627, 2014.
- LV, Y.; JI, L.; LIU, X. *et al.* Influence of substrate bias voltage on structure and properties of the CrAlN films deposited by unbalanced magnetron sputtering. **Applied Surface Science** v. 258, n. 8, p. 3864–3870, 2012.
- MACCAYFERTY, E. **Introduction to corrosion science**. Springer Science, 2010.
- MAKINO, Y.; SAITO, K.; MURAKAMI, Y. *et al.* Phase change of Zr-Al-N and Nb-Al-N films prepared by magnetron sputtering method. **Solid State Phenomena** v. 127, p. 195–200, 2007.
- MAKINO, Y. Prediction of phase change in pseudobinary transition metal aluminum

nitrides by band parameters method. **Surface and Coatings Technology** v. 193, n. 1-3 SPEC. ISS., p. 185–191, 2005.

MANSFELD, F.; JEANJAQUET, S.L.; KENDIG, M.W. An electrochemical impedance spectroscopy study of reactions at the metal/coating interface. **Corrosion Science**. V.26, n.9, 735-742, 1986.

MENDES, F.M.T.; OLIVEIRA, M.S.; ANDRADE, L.C. **Introdução a espectroscopia fotoeletrônica por raios X - Tratamento dos dados gerados: tutorial do software CasaXPS**. Rio de Janeiro, Synergia, FAPERJ, 2015.

MENDES, F.M.T. **Introdução a técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS)**. Rio de Janeiro, Synergia, FAPERJ, 2011.

MENEZES, F.L. **Resistência à corrosão e à oxidação dos aços AISI 316L e SAF 2304 revestidos por ZrN ZrSiN pela técnica de magnetron sputtering reativo**. Belo Horizonte, 2019. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais.

MILOŠEV, I.; KOSEC, T.; STREHBLOW, H.-H. XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti–6Al–7Nb alloy in Hank’s physiological solution. **Electrochimica Acta** v. 53, n. 9, p. 3547–3558, 2008.

MOTAMEDI, P.; CADIEN, K. XPS analysis of AlN thin films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition. **Applied Surface Science** v. 315, p. 104–109, 2014.

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

NARVAEZ, D.M.D.; RESTREPO, J.M.V; PARRA, E.R. Bias voltage influence on the mechanical and tribological properties of titanium aluminum nitride coatings produced by triode magnetron sputtering. **Revista Materia** v. 20, n. 1, p. 115–126, 2015.

NEDFORS, N.; TENGSTRAND, O.; LU, J. *et al.* Superhard NbB_{2-x} thin films deposited by dc magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology** v. 257, p. 295–300, out. 2014.

NIETO, J.; CAICEDO, J.; AMAYA, C. *et al.* Evaluation of the influence of bias voltage on the corrosion resistance of Al-Nb-N thin films. **DYNA (Colombia)** v. 77, n. 162, p. 161–168, 2010.

NORMA ISO 14577, Metallic Materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, 2002.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films, Academic Press Inc.**, San Diego, 1992.

OLIVEIRA, R.M.; HOSHIDA, L.; OLIVEIRA, C.A. *et al.* Evaluation of the resistance to oxidation of niobium treated by high temperature nitrogen Plasma Based Ion Implantation. **Surface and Coatings Technology** v. 312, p. 110–116, 2017.

OLIVER, W C; PHARR, G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research** v. 7, p. 1564-1583, jan. 1992.

OZGIT, C.; DONMEZ, I.; ALEVLI, M.; BIYIKLI, N. *et al.* Self-limiting low-temperature growth of crystalline AlN thin films by plasma-enhanced atomic layer

deposition. **Thin Solid Films** v. 520, n. 7, p. 2750–2755, jan. 2012.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008.

OZGIT, C.; GOLDENBERG, E.; OKYAYA, K.A.; BIYIKLI, N. *et al.* Hollow cathode plasma-assisted atomic layer deposition of crystalline AlN, GaN and Al_xGa_{1-x}N thin films at low temperatures. **Royal Society of Chemistry**. p. 7–9, jan. 2014.

PALDEY, S.; DEEVI, S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. **Materials Science and Engineering: A** v. 342, n. 1-2, p. 58–79, fev. 2003.

PARK, M.; KIM, S. Thermal conductivity of AlN thin films deposited by RF magnetron sputtering. **Materials Science in Semiconductor Processing** v. 15, n. 1, p. 6–10, 2012.

POGREBNJAK, A.D.; BONDAR, O.; ABADIAS, G. *et al.* Structural and mechanical properties of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and molecular dynamics simulations. **Ceramics International** v. 42, n. 10, p. 11743–11756, 2016.

QUEIRÓZ, J.W.S. **Propriedades químicas e estruturais de filmes finos de a - Si_{1-x}Cx:H depositados por PECVD**. Dissertação de Mestrado. Cuiabá, 2010. Universidade Federal do Mato Grosso.

RIZZO, A.; MIRENGHI, L.; MASSARO, M. *et al.* Improved properties of TiAlN coatings through the multilayer structure. **Surface and Coatings Technology** v. 235, p. 475–483, 2013.

ROBIE, R.A.; HEMINGWAY, B.S.; FISHER, J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures, U.S. **Geological Survey Bulletin** 1979, p. 1452.

RODRIGUES, J.A. **Raios X - Difração e espectroscopia**. EdUFSCar, São Carlos, 2005.

ROGSTRÖM, L.; JOHANSSON, J.M. *et al.* Wear behavior of ZrAlN coated cutting tools during turning. **Surface and Coatings Technology** v. 282, p. 180–187, nov. 2015.

ROMAN, D. **Deposição de filmes finos de nitreto de zircônio para aplicação em biomateriais**. Dissertação de mestrado. UCS, Caxias do Sul, RS, 2010.

SANCHÉZ, J.E.; SANCHÉZ, O.M.; IPAZ, L. *et al.* Mechanical, tribological, and electrochemical behavior of Cr_{1-x}Al_xN coatings deposited by r.f. reactive magnetron co-sputtering method. **Applied Surface Science** v. 256, n. 8, p. 2380–2387, fev. 2010.

SANJINÉS, R.; BENKAHOUL, M.; SANDU, C.S. *et al.* Electronic states and physical properties of hexagonal β-Nb₂N and δ'-NbN nitrides. **Thin Solid Films** v. 494, n. 1-2, p. 190–195, jan. 2006.

SELINDER, T.I.; MILLER, D.J., GRAY, K.E. *et al.* Phase formation and microstructure of {Nb_{1-x}Al_xN} alloy films grown on {MgO} (001) by reactive sputtering: a new ternary phase. **Vacuum** v. 46, n. 12, p. 1401–1406, 1995.

SESHAN, K (editor); **Handbook of thin film deposition processes and techniques**; William Andrew Publishing, Norwich, EUA, 2002.

SILVA, A.G.S.G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob**

carregamentos e descarregamento de hidrogênio. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SILVA, B. P. **Avaliação da resistência à corrosão em meio salino dos recobrimentos de ZrN e ZrSiN depositados em aço inoxidável 304L por magnetron sputtering reativo.** Dissertação de Mestrado. UFMG, Belo Horizonte, MG, 2017.

SILVA NETO, P.C.; FREITAS, F.G.R.; FERNANDEZ, D.A.R. *et al.* Investigation of microstructure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N thin films with different Si content. **Surface and Coatings Technology** v. 353, 2018.

SINGH, K.; KRISHNAMURTHY, N.; SURI, A.K. Adhesion and wear studies of magnetron sputtered NbN films. **Tribology International** v. 50, p. 16–25, jun. 2012.

TENTARDINI, E.K. **Construção de um equipamento de deposição tipo magnetron sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos.** Porto Alegre, 2000, 120f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, PUCRS, Porto Alegre.

TENTARDINI, K. E. **Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de (Ti, Al)N do tipo Multicamada para Aplicação em Matrizes.** 2004. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). UFRGS, Porto Alegre.

THORNTON, J.A. Structure-Zone Models of Thin Films. **Modeling of Optical Thin Films**, SPIE 821 (1977).

TRIFONOV, A.S.; LUBENCHENKO, A.V.; POLKIN, V.I. *et al.* Difference in charge transport properties of Ni-Nb thin films with native and artificial oxide. **Journal of Applied Physics** v. 117, n. 12, 2015.

TSUI, T.Y, PHARR, G.M, OLIVER, W.C. *et al.* Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks. **Materials Research Society** v. 383, p. 187–193, 1995.

UFUKTEPE, Y.; FARHAB, A.H.; KIMURA, S. *et al.* Structural, electronic, and mechanical properties of niobium nitride prepared by thermal diffusion in nitrogen. **Materials Chemistry and Physics** v. 141, n. 1, p. 393–400, ago. 2013.

VELASCO, C.S.; LOPEZ, V.; ALMEIDA ALVES, C.F. *et al.* Structural and electrochemical characterization of Zr-C-N-Ag coatings deposited by DC dual magnetron sputtering. **Corrosion Science** v. 80, p. 229–236, 2014.

WAGNER, C.D.; RIGGS, W.M. DAVIS, L.E.; *et al.* **Handbook of X - ray photoelectron spectroscopy.** Perkin - Elmer Corporation, USA, 1979.

WANG, C.; OU, S.; CHIOU, S. Microstructures of TiN, TiAlN and TiAlVN coatings on AISI M2 steel deposited by magnetron reactive sputtering. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China** v. 24, n. 8, p. 2559–2565, ago. 2014.

WANG, L.; ZHANG, G.; WOOD, R.J.K. *et al.* Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application. **Surface and Coatings Technology** v. 204, n. 21-22, p. 3517–3524, ago. 2010.

WANG, Q.; ZHOU, F.; YAN, J. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests. **Surface and Coatings Technology** v. 285, p. 203–213, jan. 2016.

- WANG, Y.X.; ZHANG, S.; LEE, J. *et al.* Influence of bias voltage on the hardness and toughness of CrAlN coatings via magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology** v. 206, n. 24, p. 5103–5107, ago. 2012.
- WEI, Q.; ZHANG, X.; LIU, D. *et al.* Effects of sputtering pressure on nanostructure and nanomechanical properties of AlN films prepared by RF reactive sputtering. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China** v. 24, n. 9, p. 2845–2855, set. 2014.
- WEN, M.; HUANG, H.; ZHANG, K. *et al.* Effects of modulation periodicity on microstructure, mechanical and tribological properties of NbN/AlN nanostructured multilayer films. **Applied Surface Science** v. 284, p. 331–339, nov. 2013.
- WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: EDUSP, 2003.
- ZHENG, G.; ZHAO, G.; CHENG, X. *et al.* Frictional and wear performance of TiAlN/TiN coated tool against high-strength steel. **Ceramics International** v. 44, n. 6, p. 6878–6885, 2018.
- ZHOU, M.; MAKINO, Y.; NOSE, M.; NOGI, K. Phase transition and properties of Ti - Al - N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering. **Thin Solid Films** v. 339, p. 203–208, 1999.
- ZHOU, W.; LIANG, J.; ZHANG, F. *et al.* A comparative research on TiAlN coatings reactively sputtered from powder and from smelting TiAl targets at various nitrogen flow rates. **Applied Surface Science** v. 313, p. 10–18, set. 2014.
- ZHOU, W.; WANG, Z.L. **Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications**. Springer Science, 2006.