

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ DEPOSITADOS
POR *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO**

Iago Lemos Dias

São Cristóvão/SE
2024

Iago Lemos Dias

**INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ DEPOSITADOS
POR *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO**

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

São Cristóvão/SE - Brasil
Fevereiro de 2024

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

Dias, Iago Lemos
D541i Investigação estrutural de filmes finos de $Ti_{1-x}Al_xN$ depositados
por magnetron sputtering reativo / Iago Lemos Dias ; orientador
Eduardo Kirinus Tentardini. - São Cristóvão, 2024.
56 f.: il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)
– Universidade Federal de Sergipe, 2024.

1. Filmes finos. 2. Magnetron. 3. Espectroscopia de raio X. I.
Tentardini, Eduardo Kirinus orient. II. Título.

CDU 66.017

INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$
DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING REATIVO

Iago Lemos Dias

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

Aprovada por:



Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini



Prof. Dr. Marcelo Andrade Macedo



Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Fevereiro/2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe pelo carinho e amor de sempre, por me ensinar a viver em comunidade e cultivar meus valores e princípios.

À minha família expandida, não somente aos consanguíneos, que ajudaram na minha criação e desenvolvimento pessoal, sempre acreditando em mim e manifestando seu apoio nos momentos que precisei.

Aos técnicos e professores dos laboratórios que visitei na PUC-RS e UFRGS pela atenção e disponibilidade.

Uma menção especial à técnica Shirley, aos técnicos administrativos Ednaldo e Anne, e ao funcionário de manutenção Seu Nilson. Todos integrantes do corpo de trabalhadores do DCEM e que acompanharam e auxiliaram em minha jornada desde o início.

À Giovana, minha companheira há 7 anos, pelo amor, incentivo e compreensão durante o tempo dedicado a este trabalho.

Ao esforço e dedicação do meu orientador Eduardo Tentardini, compartilhando de sua experiência e conhecimento, seja dentro do laboratório ou no decorrer das muitas conversas travadas durante um café no Moura.

Aos alunos integrantes do grupo de deposição de filmes finos - Fernando Sabino, John Yago, Fábio Santos, Sammir, Paula e Ronaldo, que me fizeram perceber o quão importante é o trabalho coletivo no universo da ciência experimental.

Aos tantos alunos que fazem parte do DCEM e do P2CEM: Douglas, Manu, Jéssica, Hérciles, Gabi, Jander, Ana Júlia, João... fazendo parte da minha rotina diária e partilhando momentos de risada e de trabalho.

A todos os meus professores pela dedicação e contribuições durante a minha formação.

Acredito que os principais nomes foram mencionados, mas caso tenha me faltado memória, dedico este último trecho a todos que torceram por mim e fizeram parte dessa conquista.

Resumo da Dissertação apresentada ao P2CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.).

INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE $Ti_{1-x}Al_xN$ DEPOSITADOS POR *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO

Iago Lemos Dias

Fevereiro/2024

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

RESUMO

Filmes finos de $Ti_{1-x}Al_xN$ com diferentes teores de Al (20, 40 e 60 at.%) foram depositados por *magnetron sputtering* reativo com o objetivo de estudar a estrutura na qual os filmes se apresentam, avaliando se há formação de uma solução sólida $Ti_{1-x}Al_xN$ ou se existe somente a presença de dois nitretos binários $TiN + AlN$. Os ensaios de MEV-FEG, nanodureza e oxidação em altas temperaturas foram inconclusivos para determinar a estrutura dos filmes finos, entretanto, as análises de GAXRD das amostras indicaram uma redução no parâmetro rede e um aumento no tamanho dos cristalitos, fornecendo maiores evidências da formação do nitreto ternário $Ti_{1-x}Al_xN$ em todos os revestimentos a partir da substituição do Ti por Al na estrutura do TiN . Os resultados de XPS constataram a presença da ligação química Ti-Al-N a partir da análise das regiões do Ti 2p, Al 2p e N 1s, confirmando a formação da solução sólida $Ti_{1-x}Al_xN$ em todas as amostras depositadas.

Palavras-chave: filmes finos; *magnetron sputtering*; $Ti_{1-x}Al_xN$; estrutura; solução sólida; XPS.

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

STRUCTURAL INVESTIGATION AND OXIDATION RESISTANCE OF $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

ABSTRACT

$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films with different Al contents (20, 40 and 60 at.%) were deposited by reactive magnetron sputtering with the aim of studying the structure in which the films are presented, evaluating whether there is formation of a $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ solid solution or if there is only the presence of two binary nitrides $\text{TiN} + \text{AlN}$. The SEM-FEG, nanohardness and oxidation tests at high temperatures were inconclusive to determine the structure of the thin films, however, the GAXRD analyzes of the samples indicated a reduction in the lattice parameter and an increase in the size of the crystallites, providing greater evidence of the formation of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ternary nitride in all coatings from the replacement of Ti by Al in the TiN structure. The XPS results confirmed the presence of the Ti-Al-N chemical bond from the analysis of the Ti 2p, Al 2p and N 1s regions, confirming the formation of the $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ solid solution in all deposited samples.

Keywords: thin films; magnetron sputtering; $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$; structure; solid solution; XPS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquematização do processo utilizado na técnica do magnetron sputtering	14
Figura 2. Esquematização do processo de difração de raios X. a) Sem ângulo rasante b) Com ângulo rasante. Adaptado de [66].	18
Figura 3. Esquematização dos componentes do microscópio eletrônico de varredura (MEV).	20
Figura 4. Processo de indentação de uma amostra e curva característica. Adaptado de [72].	21
Figura 5. Diagrama esquemático do processo de fotoionização de um átomo pela emissão de um elétron 1s. Adaptado de [73].	23
Figura 6. Equipamento de deposição magnetron sputtering utilizado nas deposições dos filmes finos.	25
Figura 7. Espectros de EDS dos filmes de $Ti_{1-x}Al_xN$ depositados com as potências no alvo de alumínio de a) 50 W b) 100 W e c) 200 W.	30
Figura 8. MEV-FEG da superfície de todas as amostras.	32
Figura 9. MEV-FEG das seções transversais de todas as amostras.	33
Figura 10. Dureza dos revestimentos em função do teor de alumínio.	35
Figura 11. DRX de todas as amostras.	36
Figura 12. DRX após ensaio térmico à 600 °C.	39
Figura 13. Deconvolução da região do Ti 2p para todas as amostras.	41
Figura 14. Deconvolução da região do Al 2p para todas as amostras.	43
Figura 15. Deconvolução da região do N 1s para todas as amostras.	44
Figura 16. Envelope e deslocamento da região do N 1s.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais parâmetros de deposição	27
Tabela 2. Razão Al / (Al + Ti) nos filmes de $Ti_{1-x}Al_xN$ em função das potências aplicadas..	31
Tabela 3. Tamanho de cristalito (nm).	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....	12
2.1	FILMES FINOS	12
2.2	MAGNETRON SPUTTERING	13
2.3	NITRETOS REFRACTÁRIOS	14
2.4	NITRETO DE TITÂNIO	15
2.5	NITRETO DE ALUMÍNIO	15
2.6	SOLUÇÃO SÓLIDA E ESTRUTURA DOS NITRETOS DEPOSITADOS VIA SPUTTERING	15
2.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	17
2.7.1	Difração de raios X (DRX)	18
2.7.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	19
2.7.3	Nanodureza	20
2.7.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	21
3	OBJETIVOS.....	24
3.1	OBJETIVO PRINCIPAL	24
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
4	METODOLOGIA.....	25
4.1	EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO.....	25
4.2	PREPARAÇÃO DA CÂMARA PRINCIPAL E DOS SUBSTRATOS	26
4.3	PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO	27
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR EDS.....	30
5.2	MEV-FEG	31
5.2.1	MEV-FEG superficial.....	31
5.2.2	MEV-FEG seção transversal.....	32
5.3	DUREZA	34
5.4	ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM ÂNGULO RASANTE (GAXRD).....	36
5.5	ANÁLISES DE GAXRD APÓS ENSAIO DE OXIDAÇÃO	39
5.6	XPS	40
6	CONCLUSÕES	46
	REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, o uso dos nitretos formados a partir dos metais de transição tem ganhado cada vez mais relevância na ciência e na indústria [1,2]. Munidos com elevadas propriedades mecânicas, químicas e tribológicas, estes nitretos vêm sendo implementados como revestimentos em diversos níveis de aplicação que exigem das características superficiais, uma vez que apresentam alta dureza, boa resistência ao desgaste e baixo coeficiente de fricção [3-5].

Revestimentos podem ser obtidos por diversos métodos de deposição, sendo a técnica de *magnetron sputtering* uma das mais utilizadas tanto na pesquisa quanto na indústria, visto que possui a capacidade de produzir revestimentos com alta qualidade, uniformidade e controle das propriedades (estrutura, espessura, tamanho de grão, entre outros), as quais dependem fortemente dos parâmetros de deposição (temperatura, pressão, potência do plasma, fluxo e tipo dos gases). Uma das formas de deposição de filmes finos por esta técnica é o *sputtering* reativo, no qual é utilizado um gás de trabalho (Ar) juntamente com um gás reativo (N_2) [2,6-8].

Dentre os filmes finos mais utilizados pela indústria metal-mecânica, o nitreto de titânio (TiN) tem sido largamente utilizado nas últimas década. Entretanto, sua baixa resistência à oxidação (400-450 C°), pode ser um fator limitante para certas aplicações [2,9,10]. Uma das alternativas para superar essa restrição é adicionar alumínio na matriz do TiN, formando filmes de TiAlN, o qual tem mostrado não só melhores propriedades térmicas, mas também mecânicas [11-14].

A utilização de filmes finos de $Ti_{1-x}Al_xN$ é uma das alternativas para melhorar o desempenho e aumentar o ciclo de vida dos elementos de máquina que exijam de características como dureza elevada e resistência à oxidação em altas temperaturas.

A estrutura cristalina desse filme é diretamente dependente da concentração de alumínio, apresentando, em baixos teores, de acordo com alguns autores, a formação de uma solução sólida substitucional compatível com a estrutura cúbica do TiN (c-TiN), na qual o alumínio substitui os átomos de titânio no reticulado até atingir seu limite de solubilidade (entre 55 e 65 Al at.%) [4,15]. Acima deste valor existe a presença concorrente do c-TiN e do AlN cúbico(c-AlN) ou hexagonal (h-AlN) nos filmes, impedindo a sua organização e formando uma estrutura com característica amorfa (definido como médios teores). Por fim, em altas

concentrações de alumínio, a estrutura se cristaliza estruturalmente como AlN, formando uma solução sólida do tipo $Al_{1-x}Ti_xN$ [1,7,16-19].

Na literatura, a formação de uma solução sólida é constantemente atribuída aos filmes de TiAlN e outros nitretos depositados via *magnetron sputtering*, contudo, as evidências se resumem à presença de deslocamentos para ângulos maiores em difratogramas à medida que o teor de alumínio aumenta [5,9,11,20].

Um recente estudo realizado por DIAS et al. [21] levantou e comprovou a hipótese de que no sistema ZrSiN não existe a presença de solução sólida, e sim de dois nitretos binários ($ZrN + Si_3N_4$), mesmo em concentrações abaixo do limite de solubilidade.

É possível que este fenômeno também ocorra para o sistema TiAlN, destacando-se duas possibilidades viáveis: (a) formação de uma solução sólida substitucional $Ti_{1-x}Al_xN$, ou (b) formação de dois nitretos binários, TiN e AlN, sem a existência de um nitreto ternário. Além disso, é provável que a natureza dos átomos de alumínio na estrutura do filme (em solução sólida ou como nitreto binário) influencie na sua morfologia e em propriedades como dureza e resistência à oxidação em altas temperaturas, afetando seu comportamento mecânico e térmico.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo estudar a estrutura formada nos filmes finos de TiN e $Ti_{1-x}Al_xN$ depositados via *magnetron sputtering* reativo, adicionando valores de 20, 40 e 60 Al at.%. Os revestimentos foram caracterizados por espectroscopia por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), nanodureza, difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GAXRD), ensaios de oxidação em altas temperaturas e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Filmes finos

Filmes finos é geralmente o termo utilizado para denominar revestimentos que possuem a capacidade de modificar e elevar a aplicabilidade da superfície de sólidos em *bulk*, comportando espessuras que vão de uma única camada atômica até frações de milímetros. Estes filmes podem promover proteção superficial contra desgaste, corrosão, abrasão, altas temperaturas e ambientes quimicamente desfavoráveis, além da possibilidade de melhorar propriedades ópticas e elétricas [22,23].

Segundo OHRING [24], a tecnologia dos filmes finos é simultaneamente uma das artes mais antigas e uma das ciências mais novas. Esta afirmação faz sentido ao analisarmos o histórico inicial dos filmes finos: utilizada pelos egípcios a pelo menos quatro milênios, a conformação do ouro produzia folhas extremamente finas, as quais eram utilizadas para ornamentação - devido a sua coloração dourada - e proteção contra degradação química. Amostras destas folhas medindo 0,3 microns de espessura, datadas de 1567-1320 a.C., já foram encontradas em Luxor, no Egito. A tecnologia de utilização de filmes finos foi progredindo de forma linear até metade do século XIX, quando foi exposta a um desenvolvimento acelerado, provocado por avanços tecnológicos das bombas de vácuo (iniciados nos anos 1600) e a invenção das fontes de corrente contínua (DC) no início dos anos 1800 [24,25].

A consolidação dessas novas tecnologias permitiu o avanço das técnicas de deposição física de vapor (PVD). Afim de evitar confusões e delimitar o significado de PVD, a literatura definiu três etapas básicas para descrever tal processo: a produção de uma espécie em fase de vapor, o transporte de átomos ou moléculas de um alvo até um substrato, e o crescimento do filme em um substrato. Dito isso, todo processo de deposição que abranger essas três etapas poderá ser classificado como PVD [26]. Uma dessas técnicas utiliza o processo de *sputtering*, no qual o material alvo é convertido da fase sólida para a fase vapor a partir da transferência de momento linear de um gás ionizado.

Quando os átomos ou moléculas que constituem este vapor colidem com alguma superfície, suas respectivas energias diminuem, o vapor condensa, e estes átomos podem ser adsorvidos pela própria superfície, interagir com partículas vizinhas ou reevaporar. À medida que os átomos interagem entre si, são formados núcleos ou ilhas distribuídas de forma aleatória que vão crescendo com perfil colunar conforme o tempo passa. Esse processo, conhecido como nucleação, representado pela Figura 1, é o principal mecanismo para o crescimento dos filmes

finos, que geralmente são depositados sobre uma superfície denominada de substrato [22,26,27].

2.2 Magnetron Sputtering

Como mencionado no tópico anterior, o *sputtering* é uma técnica de PVD. Esse tipo de deposição envolve diversos métodos com variadas terminologias (*DC sputtering*, *RF sputtering*, *magnetron sputtering*, *magnetron sputtering* pulsado, entre outros), os quais se diferem por características como tipo de fonte, corrente e gases utilizados. Apesar das inúmeras variações presentes nesta técnica, o mecanismo de conversão de um alvo em fase sólida para a fase vapor explicado no tópico anterior é comum a todas elas.

Um dos parâmetros importantes desta técnica é a eficiência do *sputtering*, que é a taxa de remoção dos átomos do alvo devido ao bombardeamento iônico. Matematicamente, é a quantidade de átomos removidos em razão das partículas incidentes, as quais podem ser íons, átomos neutros, nêutrons, elétrons ou fótons energizados.

Este rendimento pode ser influenciado por diversos fatores: energia das partículas incidentes, material do alvo, ângulo de incidência das partículas e estrutura cristalina da superfície do alvo. Além do fenômeno do *sputtering*, alguns outros efeitos simultâneos podem ser observados quando partículas bombardeiam uma superfície. Eles são, em geral: retroespalhamento, aprisionamento e reemissão de partículas incidentes, dessorção de camadas superficiais, emissão de elétrons, emissão de fótons e mudança na estrutura e topografia da superfície [28-30].

A configuração mais simples de um equipamento de deposição por *sputtering* consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos planos, os quais estão separados por uma pequena distância. O potencial pode ser gerado no interior de uma câmara contendo gases reativos ou inertes por uma fonte de tensão de corrente contínua (DC) ou de corrente alternada em radiofrequência (RF).

No caso específico do *magnetron sputtering*, ímãs são instalados atrás do alvo com o objetivo de formar linhas de campo magnético se fechando sobre a superfície do mesmo, assim como demonstrado na Figura 2. Dessa forma, é possível aumentar a densidade de íons do gás de trabalho na região adjacente ao alvo e, conseqüentemente, melhorar a eficiência do processo de *sputtering* [31,32].

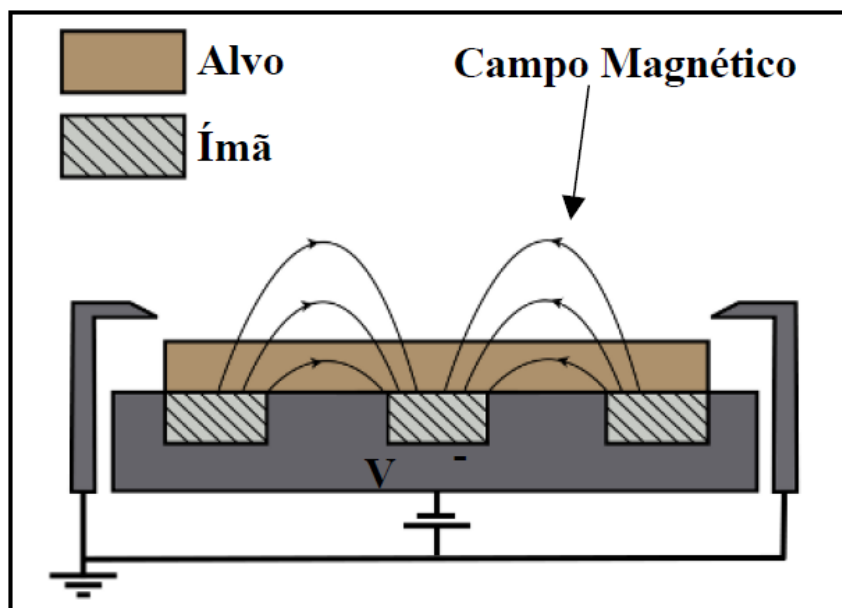


Figura 1. Esquemática do processo utilizado na técnica do *magnetron sputtering*

2.3 Nitretos refratários

Os metais puros raramente são utilizados em seu estado primitivo. Na maioria das vezes eles são utilizados na forma de ligas que exploram ou fortalecem as propriedades desejadas e superam características que limitam o desempenho. Ligas baseadas em carbetos e nitretos de metais de transição dos grupos IV a VI da tabela periódica (Ti, Zr, V, Hf, Nb, Ta) têm exibido propriedades físicas e mecânicas elevadas, quando comparadas aos metais puros. Estas propriedades estão diretamente relacionadas com as forças de ligação interatômicas. Nos nitretos de metais de transição, acredita-se que as ligações metálicas podem receber contribuições covalentes e iônicas. Átomos de nitrogênio que ocupam sítios intersticiais na estrutura do metal podem promover fortes ligações metal com não metal e metal com metal [33,34].

Baseado na sua estrutura eletrônica e nas características das ligações, os nitretos podem ser classificados em cinco categorias: intersticiais, covalentes, intermediários, tipo sal gema e voláteis. O titânio, por exemplo, faz parte do grupo IV da tabela periódica e forma um nitreto intersticial com o nitrogênio, caracterizado pela diferença na eletronegatividade e no raio atômico das duas espécies. O nitreto de titânio, assim como alguns nitretos dos grupos IV e V, apresentam um elevado ponto de fusão (acima de 1800 °C) e são denominados de nitretos refratários. Esses possuem inúmeras aplicações na indústria e são conhecidos por possuírem alta dureza e resistência química [35,36].

2.4 Nitreto de titânio

Atualmente uma gama de materiais pode ser aproveitada em uma série de situações. O nitreto de titânio, TiN, é bastante versátil e está presente em aplicações espaciais, na biomedicina, na indústria de microeletrônicos, na indústria de corte, e tudo isso devido a suas excelentes propriedades físicas, químicas, elétricas e mecânicas [37].

Esse tipo de cerâmica pode ser implementado como barreira difusora, revestimento protetivo ou decorativo, circuitos elétricos e outras aplicações. As propriedades que permitem a viabilidade dessas operações são alta dureza, boa adesão, resistência à corrosão, alta temperatura de fusão, estabilidade química e biocompatibilidade. Assim como mencionado no tópico 4, o titânio forma um nitreto intersticial com o nitrogênio ocupando os sítios octaédricos e formando uma estrutura cristalina B1 cúbica do tipo NaCl [38,39].

2.5 Nitreto de alumínio

O nitreto de alumínio é frequentemente utilizado em equipamentos eletrônicos devido a sua ampla banda larga de energia (6,4 eV); em filmes ópticos em razão do seu alto índice de refração; em aplicações acústicas devido a sua alta velocidade ultrassônica; e em camadas apassivadoras e isolantes para dispositivos semicondutores. Além disso, é detentor de alta estabilidade térmica ($>2400\text{ }^{\circ}\text{C}$), baixa condutividade elétrica ($>10^{10}\text{ }\Omega\text{cm}$), elevada dureza ($>11\text{ GPa}$) e uma boa condutividade térmica ($>100\text{ W/mK}$) [40-42].

Revestimentos de nitreto de alumínio são produzidos por várias técnicas como deposição por laser pulsado (PLD), vapor químico metalorgânico, deposição química de vapor (CVD) e nitretação a plasma. A maioria destes processos necessitam de altas temperaturas de deposição para alcançar altas taxas de deposição, ao contrário da técnica de *sputtering*, que permite elevadas taxas de deposição, com melhores acabamentos superficiais e em temperaturas baixas. É importante salientar que o alumínio forma um nitreto covalente e pode apresentar uma estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita ou cúbica do tipo NaCl [1, 41,42].

2.6 Solução sólida e estrutura dos nitretos depositados via *sputtering*

Assim como citado em tópicos anteriores, a adição de um terceiro elemento químico na estrutura dos nitretos binários é uma prática comum em estudos científicos e aplicações industriais. Contudo, a natureza deste elemento químico, seja formando uma solução sólida ternária ou uma fase binária independente, ainda é um tópico que carece de evidências. Esta

sessão abordará os resultados encontrados na literatura que construíram a definição de qual configuração estrutural os nitretos ternários produzidos via *sputtering* se encontram.

Primeiramente é importante estabelecer a definição de uma solução sólida, mecanismo no qual três elementos químicos distintos se estruturariam como um nitreto ternário. Sendo assim, uma solução sólida se forma quando são adicionadas impurezas (elemento hóspede) a um material hospedeiro e sua estrutura cristalina é mantida, ou seja, nenhuma nova fase é formada. Cada átomo apresenta diferentes limites de solubilidade dentro da estrutura do material hospedeiro, de forma que, uma vez atingido este limite, inicia-se a formação de precipitados que formam outras fases.

Estas novas fases são constituídas pelos átomos ou aglomerados dos átomos adicionados que saem de solução sólida [43;44]. Além disso, a solução sólida é dividida em dois grupos: substitucional, no qual o elemento adicionado assume a posição de um dos elementos existentes na estrutura cristalina; e intersticial, no qual o elemento hóspede se estabelece dentro de sítios estruturais menores como octaédrico e tetraédrico [45].

Especificamente os sólidos iônicos, que é o caso dos nitretos dos metais de transição, exibem sítios cristalinos que são completamente distintos um do outro. De forma geral, eles são divididos entre sítios aniônicos (que recebem os ânions) e os sítios catiônicos (que recebem os cátions). Assim, o cristal iônico possui dois diferentes arranjos, sendo que dentro desta configuração a probabilidade de que um íon referente a um tipo de sítio troque de posição com o íon do sítio oposto é praticamente nula [46]. Por exemplo, ao adicionar Al em um nitreto binário como TiN, ZrN ou TaN, a posição preferencial que o alumínio irá assumir será a do Ti, Zr ou Ta, que corresponde ao sítio catiônico da estrutura.

O $Zr_{1-x}Si_xN$ é um dos nitreto ternários largamente estudados. Apesar disso, não existe um consenso na literatura quanto ao tipo de solução sólida formada ao adicionar o Si na estrutura do ZrN. Alguns autores apontam para a formação de uma solução sólida intersticial [47,48], enquanto que estudos mais recentes sugerem que o silício substitui o zircônio na estrutura do ZrN, formando a ligação ternária Zr-Si-N [49,50]. Em todos os estudos citados, a única evidência é o deslocamento dos picos de DRX do ZrN puro à medida que o teor de Si aumenta.

Essa conclusão se baseia na relação entre o ângulo de difração e a distância interplanar prevista pela lei de Bragg. Sendo assim, o deslocamento observado para ângulos maiores infere uma redução na distância dos planos atômicos e a substituição dos átomos de Zr

por átomos de Si no reticulado (solução sólida substitucional). Enquanto que o deslocamento em direção a ângulos menores significa um aumento da distância interplanar e a formação de uma solução sólida intersticial, na qual os átomos de silício se localizam nos sítios tetraédricos da estrutura do ZrN [51-53] Esta mesma hipótese se expande para diversos estudos com nitretos ternários produzidos por PVD, se apresentando como a principal evidência da formação da solução sólida nos materiais desta natureza [10,54-56].

Um estudo publicado recentemente [21] avaliou e comprovou uma terceira possibilidade estrutural: a formação de dois nitretos binários independentes ZrN e Si₃N₄, independente do teor de silício adicionado. Neste estudo foi concluído que a presença de dois nitretos binários simultâneos também pode provocar redução na distância interplanar e um consequente deslocamento dos picos de DRX da fase binária hospedeira.

Tratando-se dos sistemas com adição de alumínio como terceiro elemento (Ti_{1-x}Al_xN, Ta_{1-x}Al_xN, Nb_{1-x}Al_xN, Cr_{1-x}Al_xN), ao contrário dos sistemas com Si, não existe divergência na literatura de qual tipo de solução sólida é formada durante a deposição dos revestimentos destes materiais, sendo majoritariamente definidos como uma solução substitucional [1,7,57-59]. Apesar do consenso quanto a natureza da solução sólida, a principal evidência da presença de um nitreto ternário se mantém baseada nos deslocamentos observados em difratogramas.

ZHOU *et al.* [16], por exemplo, estudaram o Ti_{1-x}Al_xN em diferentes teores de alumínio e, a partir do deslocamento para ângulos maiores observados no DRX, identificaram que o parâmetro de rede da estrutura NaCl do TiN caiu linearmente - de 4,2448 Å para 4,1462 Å – à medida que o teor de Al crescia. Os autores sugeriram que os átomos de titânio no reticulado do TiN foram substituídos por átomos de alumínio, os quais possuem menor raio atômico em comparação com o titânio, reduzindo a distância interplanar da fase de TiN. Diversos outros estudos do sistema Ti-Al-N também sugerem a formação da solução sólida considerando apenas o deslocamento dos picos da fase de TiN [5,7,9,11,60,61].

2.7 Técnicas de caracterização

Neste tópico serão abordados os fundamentos básicos associados às técnicas de caracterização utilizadas na realização deste trabalho.

2.7.1 Difração de raios X (DRX)

A descoberta dos raios X pelo físico alemão Wihelm Conrad Rontgen é datada em 1894. Inicialmente essa descoberta teve um impacto maior na área da saúde, mais especificamente na implementação da radiografia. Anos mais tarde, em 1912 e 1913, dois pesquisadores, Max Von Laue e W.L. Bragg, desenvolveram o estudo da difração de raios X em cristais e possibilitaram a aplicação desse fenômeno como técnica de caracterização de materiais. Laue formulou uma importante teoria associada a difração para estruturas tridimensionais (cristais) e Bragg desenvolveu a reconhecida Lei de Bragg, na qual é descrita uma relação geométrica do processo de interação entre os raios X e a matéria. Desde então, a cristalografia se tornou um método valioso para entender a estrutura dos materiais [62,63].

A técnica de difração de raios X, ou DRX, é um método implementado na análise de uma grande variedade de materiais. Especificamente no estudo de filmes finos, é recorrente o uso do recurso de ângulo rasante. Este recurso, denominado difração de raios X de ângulo rasante (GAXRD), foi proposto pela primeira vez em 1979 por W. C. Marra et al. e configura uma variação da técnica principal, a qual permite que os raios incidam na amostra com ângulos mais baixos (tipicamente $< 5^\circ$), reduzindo a influência do substrato sobre a análise [64-66]. A Figura 2 exemplifica a diferença entre a difração de raios X com e sem o uso do ângulo rasante.

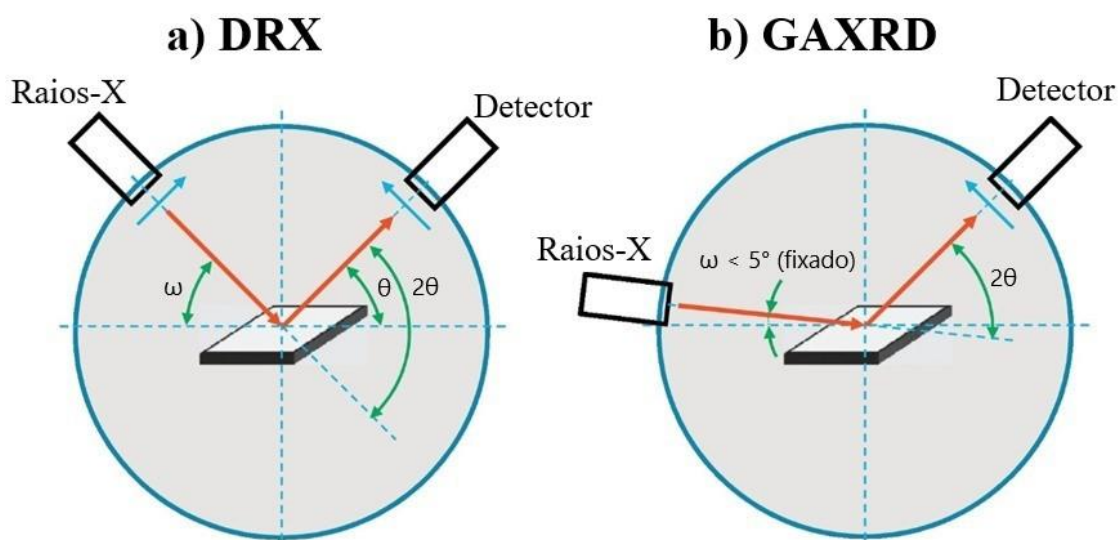


Figura 2. Esquematização do processo de difração de raios X. a) Sem ângulo rasante b) Com ângulo rasante. Adaptado de [66].

2.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Até o início do século XX, o microscópio ótico era a principal ferramenta para a inspeção de corpos e materiais muito pequenos, primordialmente voltado para a biologia e análise metalográfica. Entretanto, a sua limitação, associado ao comprimento de onda da luz visível, exigiu o desenvolvimento de microscópios que utilizavam radiações com menores comprimentos de onda.

Em 1924 de Broglie postulou a dualidade onda-partícula para elétrons, o que permitiu entender a conexão inversamente proporcional entre a aceleração do elétron (provocada por uma tensão V) e o seu comprimento de onda (λ). Ou seja, quanto maior a tensão aplicada, menor será o seu comprimento de onda – podendo alcançar comprimentos em escalas de nível atômico. Este foi o fenômeno que permitiu o desenvolvimento dos microscópios eletrônicos de varredura (MEV), provocando o rápido avanço das técnicas de microscopia [67].

Devido a presença de carga nos elétrons é possível defletir-los a partir de campos eletromagnéticos e eletrostáticos, o que permite a construção de lentes dessa natureza. O equipamento, representado na Figura 3, possui três componentes principais: a câmara de vácuo, o canhão de elétrons e as lentes eletromagnéticas. O canhão possui um filamento (fonte de elétrons), geralmente de tungstênio, no qual é aplicada uma diferença de potencial, possibilitando que elétrons do material sejam arrancados e acelerados. Depois de produzido, o feixe de elétrons é colimado e focalizado em direção à amostra através das lentes eletromagnéticas, iniciando o processo de varredura. É importante dizer que todo o processo é realizado em alto vácuo, com o objetivo de evitar espalhamentos indesejados dos elétrons, provocando perda de foco e resolução das imagens [68].

Assim que atinge a superfície da amostra, o feixe de elétrons interage com os átomos e produz diversos fenômenos como a emissão de elétrons secundários e raios X característico, além do retroespalhamento de elétrons. Cada um destes sinais pode ser coletado por detectores específicos e gerar diferentes resultados. Os elétrons secundários e retroespalhados se diferem principalmente pela energia que são adquiridos. Elétrons secundários possuem menor energia (na faixa de 50 eV) e surgem a partir de interações inelásticas dos elétrons do feixe com a amostra, produzindo imagens topográficas tridimensionais da superfície [69].

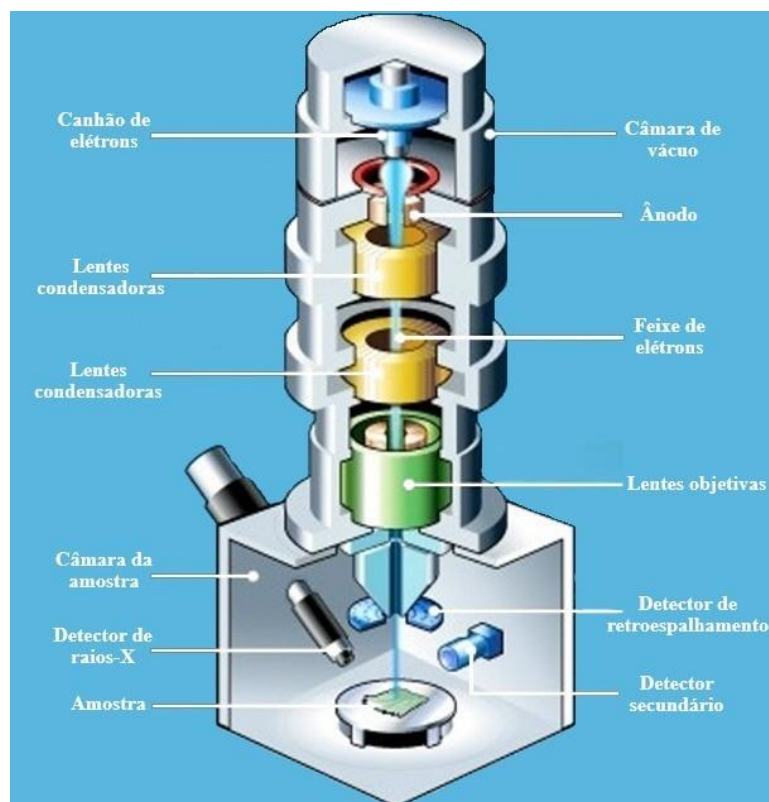


Figura 3. Esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Em contrapartida, os retroespalhados representam a parcela dos elétrons que sofreram interação coulombiana (colisão elástica) com o núcleo dos átomos e retornaram ao detector sem perda de energia. A detecção deste fenômeno gera imagens da amostra com contraste de composição, já que átomos mais pesados (maior número atômico) produzem imagens com zonas mais claras, ao passo que átomos mais leves correspondem a zonas mais escuras do material. Por fim, o detector de raios X característicos possibilitam a análise elementar semiquantitativa do material e recebem o nome de uma técnica específica denominada espectroscopia de energia dispersiva (EDS) [70].

A técnica de MEV possui algumas variantes a depender do filamento acoplado ao canhão de elétrons. Uma dessas variantes é o MEV de emissão de campo (FEG), o qual possui um monocristal de tungstênio como fonte de elétrons. A presença desse monocristal permite ao equipamento atingir grandes aumentos (> 300.000 vezes) sem a perda de resolução, gerando imagens com alta qualidade.

2.7.3 Nanodureza

O ensaio de nanodureza é extensamente utilizado na área de engenharia de superfície, principalmente no estudo dos filmes finos, e tem como objetivo avaliar a resistência

mecânica dos revestimentos diante da penetração de um indentador. Em razão da dimensão das espessuras (na casa de centenas ou dezenas de nanômetros), ensaios comuns de dureza e microdureza não são recomendados para investigar filmes finos, já que a força aplicada no ensaio provocaria uma indentação com profundidade superior à espessura do revestimento, obtendo valores de dureza influenciados pelo substrato.

O ensaio se inicia com a aplicação de uma carga P sobre o indentador. Essa carga aumenta em uma certa taxa à medida que penetra o revestimento até atingir um valor $P_{\text{máx}}$ definido para o ensaio, se mantendo neste valor por um determinado período antes de ser removido da amostra. A profundidade da indentação é função da carga P aplicada. Outro fator importante é a geometria do indentador, sendo o Berkovich (formato de uma pirâmide de base triangular) um dos mais utilizados [71]. A Figura 4 esquematiza o processo de indentação de uma amostra e sua curva característica.

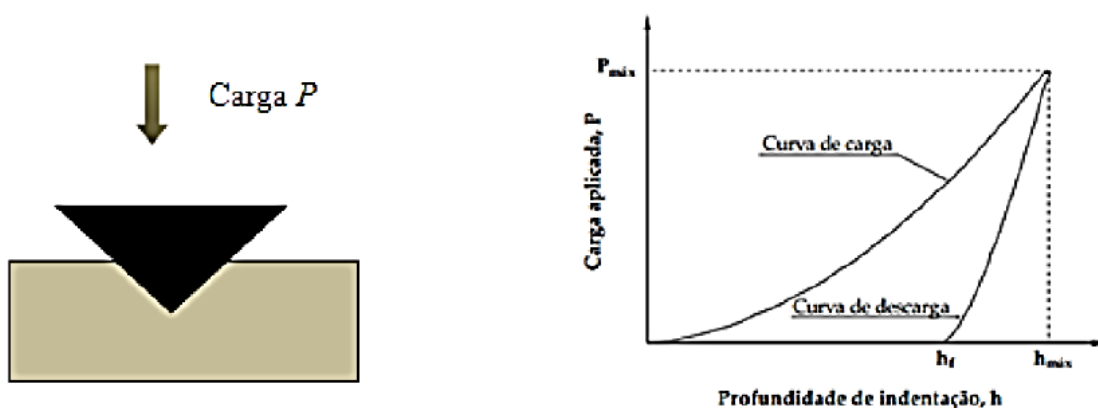


Figura 4. Processo de indentação de uma amostra e curva característica. Adaptado de [72].

Sendo assim, a partir da geometria do indentador e com a obtenção dos valores de carga e profundidade de indentação, é possível obter o valor de dureza do material de acordo com a norma ISO 14577 (2002) [72].

2.7.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Desenvolvida na Suécia (1940-1950) por Kai Siegbahn e colaboradores, O XPS é uma poderosa ferramenta de investigação para análises superficiais e pode fornecer informações como a composição elementar, a fórmula empírica, o estado químico e o mapeamento eletrônico dos elementos que existem no interior da amostra. O sucesso e a larga aplicação dessa técnica se devem principalmente a sua versatilidade, a qual possibilita o estudo

de uma gama de materiais como metais, óxidos, semicondutores, vidros, cerâmicas, polímeros, compósitos e biomateriais [73].

O XPS trabalha a partir do princípio do efeito fotoelétrico, em que radiações eletromagnéticas de frequência suficientemente alta aplicadas a um material promovem a emissão de elétrons dos átomos, chamados de fotoelétrons. Geralmente são utilizados raios-X do Mg K α (1253,6 eV) e do Al K α (1486,6 eV). O mecanismo se baseia na interação de um fóton de raio-X com um elétron de uma camada mais interna, o que provoca transferência de energia e a emissão do elétron [73-75].

A energia cinética de um fotoelétron (E_k) é a diferença entre a energia do fóton de raio X $h\nu$ (h é a constante de Planck e ν é a frequência do raio-X) e a energia de ligação (E_b) de um elétron do núcleo (elétrons que não fazem parte da camada de valência). A energia do raio-X é conhecida, a energia cinética do fotoelétron pode ser experimentalmente determinada e a energia de ligação do elétron emitido é dada pela seguinte equação (1):

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_s \quad \text{eq (1)}$$

Na qual Φ_s é a função trabalho do espectrômetro. Uma vez que a energia de ligação de um elétron, em uma respectiva camada de um átomo, é única para cada elemento, se faz possível avaliar os elementos (menos hidrogênio e hélio) e a composição presente na superfície do material.

A excitação e consequente emissão do fotoelétron pode provocar o aparecimento de dois outros fenômenos: liberação de um fóton de raio X devido ao decaimento de um elétron da camada superior (fluorescência de raio X) ou ejeção de um elétron Auger. Ambas as partículas podem ser detectadas e utilizadas como forma de caracterização, mas não serão descritas neste texto. O processo de fotoemissão é esquematicamente descrito na Figura 5. Os espectros de XPS são identificados a partir da camada interna de onde o elétron foi emitido (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc) [73,74,76].

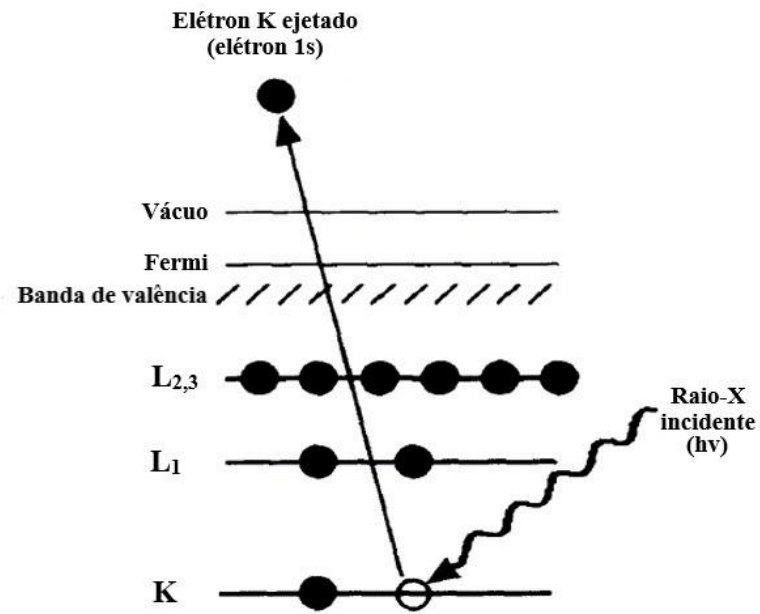


Figura 5. Diagrama esquemático do processo de fotoionização de um átomo pela emissão de um elétron 1s.
Adaptado de [73].

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo principal

O objetivo principal deste trabalho é confirmar se existe a formação de uma solução sólida na estrutura de filmes finos de $Ti_{1-x}Al_xN$ quando adicionados teores até 60 % de alumínio.

3.2 Objetivos específicos

- Depositar filmes finos de $Ti_{1-x}Al_xN$ com teores de 20, 40 e 60 Al at.% por meio do *sputtering* reativo;
- Analisar a composição dos revestimentos por meio das caracterizações de EDS;
- Investigar a morfologia dos revestimentos a partir do MEV-FEG da superfície e da seção transversal;
- Avaliar a dureza dos filmes depositados;
- Identificar as fases cristalinas presentes no sistema $Ti_{1-x}Al_xN$ através do GAXRD;
- Verificar, a partir do GAXRD, a estabilidade e a formação de novas fases cristalinas após ensaio térmico a 600 °C;
- Investigar as ligações realizadas pelos elementos presentes no sistema $Ti_{1-x}Al_xN$ a partir do XPS.

4 METODOLOGIA

Nesta sessão serão apresentados os procedimentos necessários para produzir os filmes finos de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de titânio com alumínio ($\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$), desde a preparação da câmara de vácuo e dos substratos até a deposição dos revestimentos em si.

4.1 Equipamento de deposição

A deposição dos filmes finos de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ foi realizada pela técnica de deposição *magnetron sputtering*, através do equipamento da marca AJA, modelo *Orion 5-HV sputtering system*, apresentado na Figura 6, que comporta um porta amostras giratório com velocidade angular de 10 rpm, localizado a 100 mm de distância dos alvos. Todas as deposições foram feitas utilizando o argônio (Ar) como gás de trabalho e o nitrogênio (N_2) como gás reativo, além do uso de alvos de titânio e alumínio com pureza de 99,99 %.



Figura 6. Equipamento de deposição *magnetron sputtering* utilizado nas deposições dos filmes finos.

O equipamento consta de uma câmara de vácuo (câmara principal), a qual permanece constantemente em vácuo (exceto no processo de limpeza e troca de alvos) e onde são realizadas as deposições. No interior desta câmara ficam os alvos, sendo especificamente o Ti e o Al no caso deste trabalho; além do obturador (*shutter*), acionado por gás comprimido e responsável por impedir ou permitir a ejeção do material do alvo em direção ao substrato. Adicionalmente, uma pré-câmara (*load lock*) é utilizada para inserir os substratos na câmara principal sem que haja a necessidade de quebrar o vácuo da câmara principal.

4.2 Preparação da câmara principal e dos substratos

Antes do procedimento de deposição foi necessário realizar a limpeza e o condicionamento da câmara de vácuo do equipamento. Inicialmente, o interior da câmara e seus componentes foram lixados, aspirados e limpos com acetona e papel toalha. Esta etapa foi necessária para eliminar o máximo de impurezas vindas do ambiente externo e minimizar a quantidade de resíduos deixados em deposições anteriores.

Na sequência, a câmara foi mantida em vácuo por 24 horas, antes de passar pelo condicionamento, até alcançar a pressão de base de 10^{-5} Pa. Este processo consiste em aplicar ciclos de aquecimento (aproximadamente 200 °C) e resfriamento (até a temperatura ambiente) na câmara, com a finalidade de remover as partículas adsorvidas nas paredes internas, como moléculas de água e oxigênio. Os ciclos de condicionamento (aquecimento seguido de resfriamento) foram repetidos quatro vezes para garantir a limpeza completa da câmara e permitir a produção de filmes com menor teor de impurezas.

Após a limpeza e preparação da câmara, os substratos foram selecionados e passaram pelo processo de limpeza. A escolha foi feita com base na técnica de caracterização que será empregada para o filme depositado, com intuito de minimizar a influência do mesmo sob os resultados. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de substrato: polietileno (PE) para as análises de RBS e *wafers* de silício monocristalino para as análises restantes (DRX, MEV, XPS, nanodureza e ensaios de oxidação).

Imediatamente antes de serem colocados na câmara de vácuo, os substratos foram sujeitos a quatro etapas de limpeza: 15 min de banho ultrassônico com água destilada e detergente; 3 sessões de 5 min de banho ultrassônico com água destilada pura; 15 min de banho ultrassônico com acetona; e secagem a partir de um soprador de ar quente; totalizando 45 min de limpeza.

Em cada deposição foram utilizados seis substratos simultâneos e posteriormente direcionados para as respectivas técnicas de caracterização. Antes de iniciar o processo, os alvos passam por um processo de limpeza (bombardeamento iônico) com argônio durante 5 min e com fluxo de 19 sccm, realizado com o *shutter* fechado. Esse procedimento visa eliminar os óxidos nativos presentes na superfície dos alvos.

4.3 Parâmetros de deposição

Na pesquisa foram depositados filmes finos de TiN estequiométrico e de $Ti_{1-x}Al_xN$ com adição de teores baixos de alumínio (< 60 %), mantendo a estrutura cúbica do nitreto de titânio. A razão entre os gases (Ar/N_2) de 19/2 foi aplicado para obtenção do TiN estequiométrico nas deposições. Este parâmetro foi otimizado por SERRA [77] a partir do teste de diversas razões entre argônio e nitrogênio, utilizando o mesmo equipamento de deposição empregado neste projeto. O filme foi analisado por RBS com o objetivo de verificar a sua estequiometria, além da análise de DRX para comprovar presença da fase do tipo sal-gema (NaCl) do nitreto de titânio.

Em seguida, filmes finos com composição ainda desconhecida foram depositados, mantendo-se a potência no alvo de Ti em 150 W e variando a potência do alvo de Al. Estas amostras foram analisadas por EDS, a fim de se encontrar a proporcionalidade entre os valores de potência e o teor de alumínio, para então definir os parâmetros que foram utilizados nas deposições. A Tabela 1 destaca os parâmetros de deposição selecionados.

Tabela 1. Principais parâmetros de deposição

Amostras	Pressão de trabalho (Pa)	Potência no alvo de titânio(W)	Potência no alvo de alumínio (W)	Fluxo dos gases (Ar/N_2 – sccm)
TiN	4×10^{-1}	150	-	19/2
TiAlN_50			50	
TiAlN_100			100	
TiAlN_200			200	

4.4 Caracterização das amostras

A razão entre a porcentagem atômica do Ti e Al presente no filme foi estimada através do EDS, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL

modelo JCM 5700, pertencente ao Condomínio de Laboratórios Multiusuários do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (CLMDCEM).

A evolução microestrutural dos revestimentos foi obtida a partir da difratometria de raios-X de ângulo rasante (GAXRD) em um equipamento *Shimadzu*, modelo XRD-6000, com radiação Cu- α (40 kV, 30 mA, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), ângulo de incidência de $1,5^\circ$, varredura de 30 a 70° , passo de $0,02^\circ$, e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, com o objetivo de verificar a presença da fase cúbica de TiN e a influência do teor de alumínio na matriz. Além disso, os picos de difração foram confrontados com o ICSD (*International Centre for Diffraction Data*) para identificação das fases presentes.

As análises de espectroscopia (XPS) foram realizadas no Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (CERN) – RJ. O modelo do equipamento é um NAP-XPS da Specs, dispondo de um analisador hemisférico Phoibos 150; fonte monocromática de raio-x Al α (1486,6 eV), operando numa potência de 70 W. Os espectros survey e de alta resolução foram adquiridos com uma energia de passagem (epass) de 50 eV e 30 eV, respectivamente. O espectrômetro foi calibrado usando um monocristal de prata (Ag (001)) tendo como referência o pico Ag 3d 5/2 (aprox. 368,2 eV), obtendo um FWHM de 0,7 eV. Todas as medidas foram conduzidas numa pressão da ordem de 10^{-10} mbar. Adicionalmente, um sputtering de Ar^+ (800 eV, pressão = $2,1 \times 10^{-6}$ mbar, $I_e = 10 \text{ mA}$, tempo = 15 min) foi empregado com o objetivo de minimizar os sinais provenientes dos óxidos superficiais. O *software* Casa XPS foi utilizado para realizar a deconvolução das regiões analisadas.

Imagens de microscopia MEV-FEG das seções transversais dos filmes finos foram adquiridas por meio de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, modelo MEV-FEG ZEISS AURIGA 40. Para tanto, as amostras foram clivadas e analisadas a partir da seção transversal de cada filme fino. As análises foram realizadas no pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN - CT - DEMAT).

A dureza de todos os revestimentos foi verificada através dos ensaios de nanodureza realizados em um nanodurômetro *Fisherscope HV 100* pertencente ao Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI) – PUC/RS, com indentador *Berkovich*, carga de 50 mN sob os filmes de TiN e TiAlN como depositados. Foram realizadas dez medidas em locais diferentes de cada uma das amostras para se obter um valor médio das medidas desejadas.

Os ensaios térmicos foram realizados em um forno de resistência elétrica, do tipo mufla, modelo JUNG LF00612, pertencente ao Laboratório de Tratamentos Térmicos do P2CEM. As amostras foram expostas a temperatura de 600 °C por um período de 30 minutos em atmosfera ambiente, a uma taxa de aquecimento de 12 °C/min, totalizando 80 min no ensaio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Composição química por EDS

Com o objetivo de verificar a razão de alumínio (Al) em relação ao total de átomos metálicos (Al + Ti), as amostras depositadas com alumínio utilizando as potências de 50, 100 e 200 W foram analisadas por EDS. Essa abordagem permitiu a comparação com outros estudos, visto que este parâmetro é constantemente utilizado na literatura [7,10,15]. Os espectros adquiridos são apresentados na Figura 7 (a-c).

Nas análises realizadas por EDS, é possível identificar a presença de três elementos químicos, sendo o silício proveniente do substrato e titânio e alumínio das amostras depositadas. O nitrogênio, por ser um elemento químico leve, não pode ser analisado quantitativamente por esta técnica de caracterização.

Observando o pico referente ao alumínio, observa-se que há um crescimento gradual à medida que a potência aplicada ao alvo de alumínio foi aumentada e, conseqüentemente, maior é a quantidade deste elemento químico nos filmes finos.

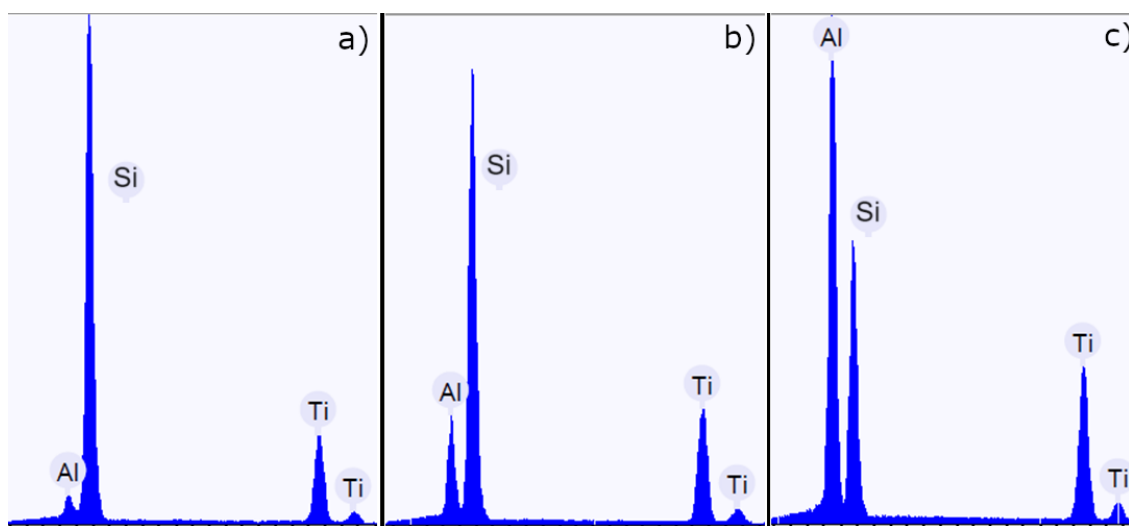


Figura 7. Espectros de EDS dos filmes de $Ti_{1-x}Al_xN$ depositados com as potências no alvo de alumínio de a) 50 W b) 100 W e c) 200 W.

Os resultados da composição química em porcentagem atômica (at. %), e a nomenclatura de cada amostra são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Razão Al/ (Al + Ti) nos filmes de $Ti_{1-x}Al_xN$ em função das potências aplicadas.

Amostra	Potência no alvo de Al (W)	Ti (at. %)	Al (at. %)
$Ti_{0,80}Al_{0,20}N$	50	80	20
$Ti_{0,60}Al_{0,40}N$	100	60	40
$Ti_{0,40}Al_{0,60}N$	200	40	60

5.2 MEV-FEG

Com a finalidade de investigar a integridade, adesão e morfologia dos filmes, as amostras TiN , $Ti_{0,80}Al_{0,20}N$, $Ti_{0,60}Al_{0,40}N$ e $Ti_{0,40}Al_{0,60}N$ foram submetidas a análises por MEV-FEG da superfície e seção transversal. Estas análises podem fornecer evidências preliminares da presença ou não de uma solução sólida $Ti_{1-x}Al_xN$, pois, caso existam dois nitretos binários ($TiN + AlN$), é possível que os grãos de ambos sejam visivelmente distintos nas imagens de microscopia.

5.2.1 MEV-FEG superficial

As Figs. 8(a-d) apresentam as imagens de microscopia para a superfície de todos os filmes com aumento de 100000x. Nenhuma das amostras exibiu eventuais defeitos provenientes da deposição como trincas, poros ou bolhas, o que demonstra uma boa integridade superficial dos filmes depositados.

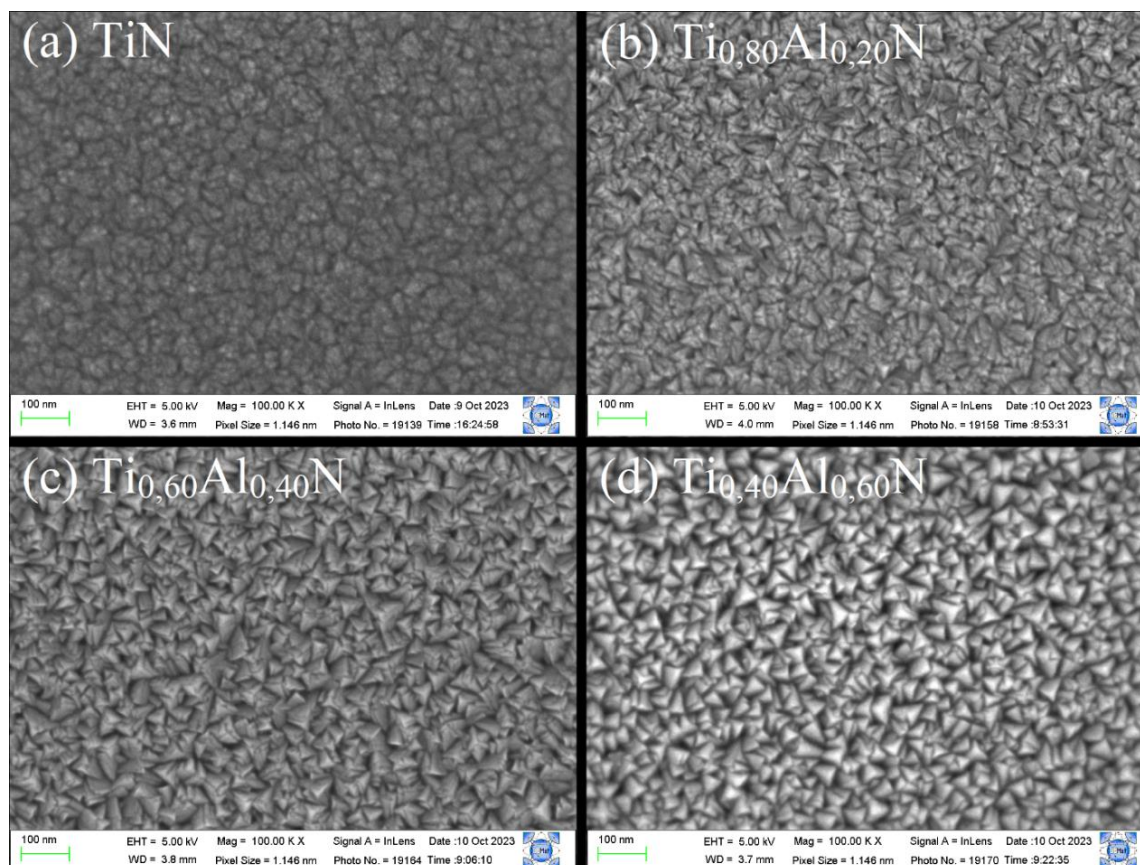


Figura 8. MEV-FEG da superfície de todas as amostras.

Na Fig. 8(a) é possível observar a presença de uma característica morfológica densa e pouco definida na superfície da amostra TiN. Conforme as Figuras 8 (b-d), não foi possível identificar grãos distintos de TiN + AlN nas amostras $\text{Ti}_{0,80}\text{Al}_{0,20}\text{N}$ (Fig. 8b), $\text{Ti}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$ (Fig. 8c) e $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ (Fig. 8d). Adicionalmente, as amostras com adição de alumínio exibiram grãos maiores quando comparadas ao TiN puro, o que não parece plausível caso existisse a nucleação de duas fases distintas, visto que o crescimento concorrente dificultaria o crescimento de ambos, assim como observado em outros trabalhos [21,79].

Por fim, a topografia da amostra $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$, Figura 7(d), foi a que apresentou maior concentração de vazios e de grãos com geometria piramidal bem definida. Esse aspecto microestrutural é frequentemente associado a piores propriedades térmicas e mecânicas, visto que apresentam mais defeitos e irregularidades superficiais [80].

5.2.2 MEV-FEG seção transversal

As micrografias da seção transversal dos filmes com aumento de 50000x são mostradas na Fig. 9 (a-d). As imagens confirmam uma boa adesão dos revestimentos com o substrato, uma vez que não é possível observar o desprendimento de nenhum dos filmes. Além

disso, as imagens não revelam a presença de trincas ou outros defeitos que poderiam estar associados à deposição.

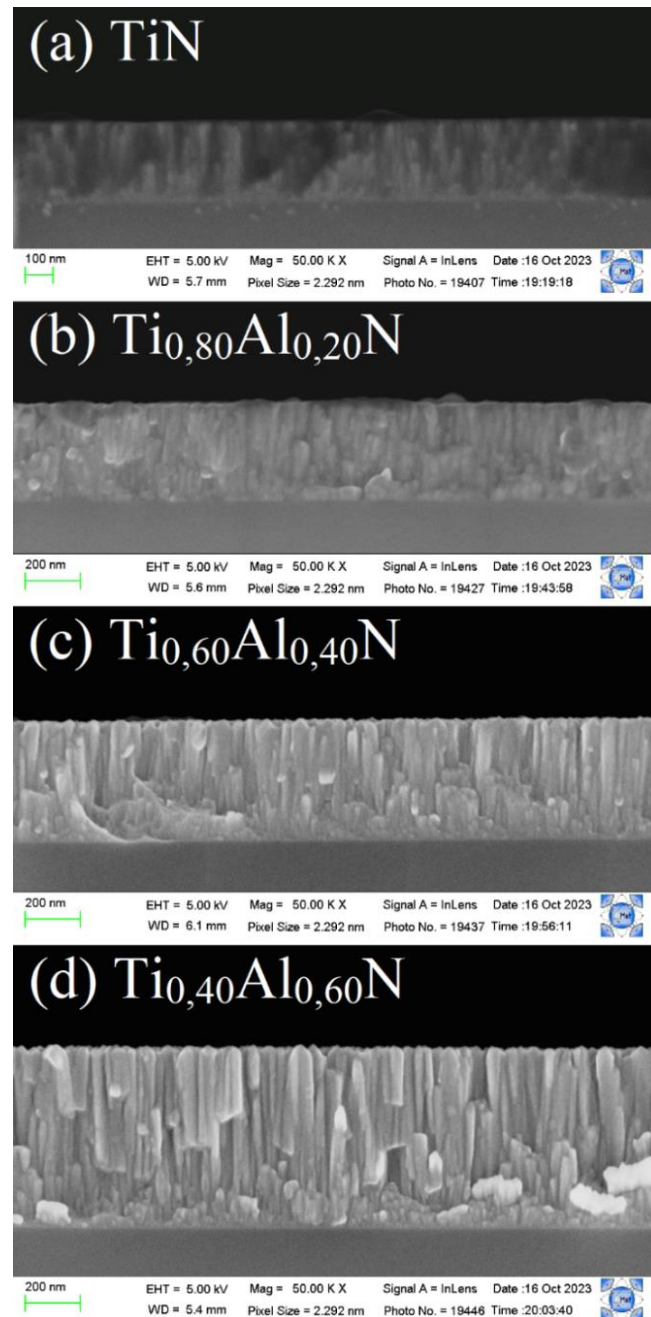


Figura 9. MEV-FEG das seções transversais de todas as amostras.

As amostras indicadas na Figura 9 (a) TiN, (b) $\text{Ti}_{0,80}\text{Al}_{0,20}\text{N}$, (c) $\text{Ti}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$ e (d) $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ apresentaram 280, 340, 440 e 640 nm, respectivamente; além de taxas de deposição de 3,1; 3,8; 4,9 e 7,1 nm/min. O crescimento da taxa de deposição está diretamente associado ao aumento progressivo da potência no alvo de alumínio, o que eleva a densidade do

plasma, o número de partículas ejetadas e, conseqüentemente, a espessura dos filmes, uma vez que o tempo de deposição foi de 90 minutos para todas as amostras.

Analisando as imagens, é possível observar que o filme de TiN, Fig. 9(a), apresentou uma morfologia mais densa e a presença de um crescimento colunar menos definido. Em contrapartida, o crescimento colunar se tornou mais evidente ao longo das amostras (b) $\text{Ti}_{0,80}\text{Al}_{0,20}\text{N}$, (c) $\text{Ti}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$ e (d) $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$. De forma análoga às análises superficiais, não houve evidência da formação de grãos de TiN e AlN separadamente, e as imagens apontam para um aumento na largura das colunas com a presença do alumínio.

Apesar das observações, a hipótese da formação de dois nitretos binários não pode ser descartada, visto que a resolução e a ampliação utilizadas na técnica podem não ser suficientes para discernir os dois tipos de nitretos, o que torna necessário a aplicação de outras caracterizações para elucidar a questão.

5.3 Dureza

Após as caracterizações por MEV-FEG, os revestimentos foram submetidos a ensaios de nanodureza. De acordo com a literatura, o TiN exibe valores de dureza próximos ao AlN, na faixa de 19 GPa [80,81].

Sendo assim, é possível que o comportamento mecânico dos filmes forneça evidências a respeito da estrutura dos revestimentos a partir de dois cenários possíveis: 1) não se observa uma tendência no aumento da dureza das amostras à medida que o teor de alumínio aumenta, o que só poderia ser possível com a presença de dois nitretos binários (TiN + AlN) se comportando de acordo com a regra das misturas; 2) há o aumento nos valores de dureza, a qual poderia ser justificada tanto pela formação de um nitreto ternário quanto de dois binários, porém através de mecanismos diferentes.

Os resultados dos ensaios de nanodureza das amostras TiN, $\text{Ti}_{0,80}\text{Al}_{0,20}\text{N}$, $\text{Ti}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$ e $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ depositados neste trabalho são mostrados na Figura 10.

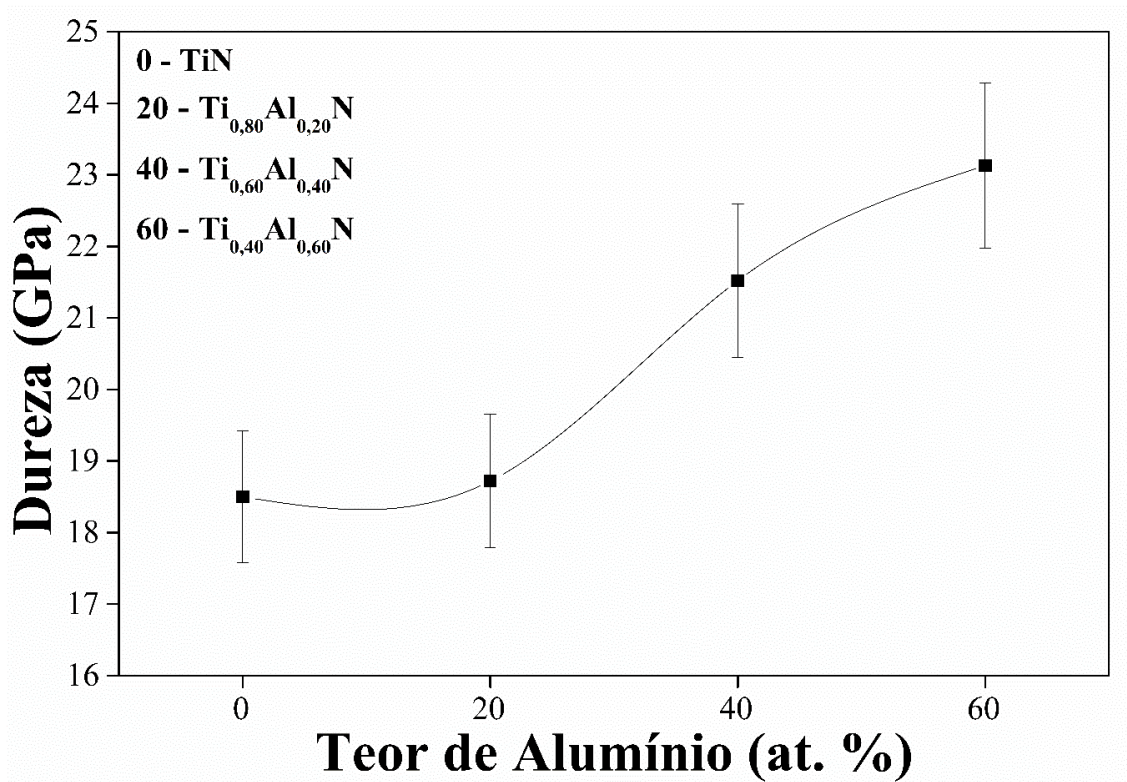


Figura 10. Dureza dos revestimentos em função do teor de alumínio.

As amostras TiN e Ti_{0,80}Al_{0,20}N apresentaram valor de dureza semelhante, aproximadamente 18 GPa, resultado similar ao encontrado por [16,79,82]. Em contrapartida, os filmes com adição de 40 e 60 % de alumínio manifestaram um aumento considerável na dureza dos revestimentos, de 22 e 23 GPa, respectivamente - o que corresponde a um acréscimo de 16 e 25 % quando comparados à amostra TiN.

Como dito anteriormente, o aumento da dureza pode estar atrelado a duas possibilidades estruturais distintas. A primeira possibilidade é a nucleação individual das fases de TiN e AlN, o que aumentaria a concentração de barreiras e impediria o crescimento dos grãos, provocando um aumento na dureza devido ao refinamento da microestrutura e do aumento no stress residual.

Por outro lado, a formação de uma solução sólida Ti_{1-x}Al_xN também poderia provocar o aumento na dureza do material a partir da indução de três fenômenos: (1) dificuldade do deslocamento das discordâncias devido à presença de diferentes átomos no reticulado; (2) o aumento no stress residual da estrutura cristalina, provocado pela redução dos parâmetros de rede, ou (3) aumento no tamanho dos cristalitos - grãos maiores absorvem a deformação localizada e impedem o acionamento de mais grãos durante a deformação causada pela

nanoindentação. O aumento da dureza devido ao último fator parece ser controverso para materiais depositados em *bulk*, mas já foi observado em amostras nanocristalinas [83-85].

Com base nos resultados, o aumento na dureza foi inconclusivo para definir em qual configuração estrutural os filmes se encontram.

5.4 Análises de difração de raios X em ângulo rasante (GAXRD)

Com a finalidade de avaliar as fases presentes nos revestimentos depositados, a Figura 11 apresenta as análises de GAXRD das amostras TiN, Ti_{0,80}Al_{0,20}N, Ti_{0,60}Al_{0,40}N e Ti_{0,40}Al_{0,60}N.

Nos difratogramas é possível identificar, confrontando com o padrão JCPDS#00-038-1420, a presença única da estrutura cristalina do tipo NaCl do TiN (c-TiN) nas amostras com 20 e 40 at. % de alumínio, e a estrutura sal-gema compatível com o AlN (c-AlN) para a amostra com 60 Al at. %, de acordo com o JCPDS#00-025-1495.

O pico do substrato (Si) é identificado em aproximadamente 53,4°, e sua intensidade diminui devido ao aumento na espessura dos filmes. Além disso, em nenhuma das análises foi verificada a coexistência de duas fases, pressupondo duas hipóteses: a formação de uma fase única da solução sólida Ti_{1-x}Al_xN, ou de duas fases binárias distintas TiN + AlN, na qual o AlN poderia estar presente como uma fase amorfa.

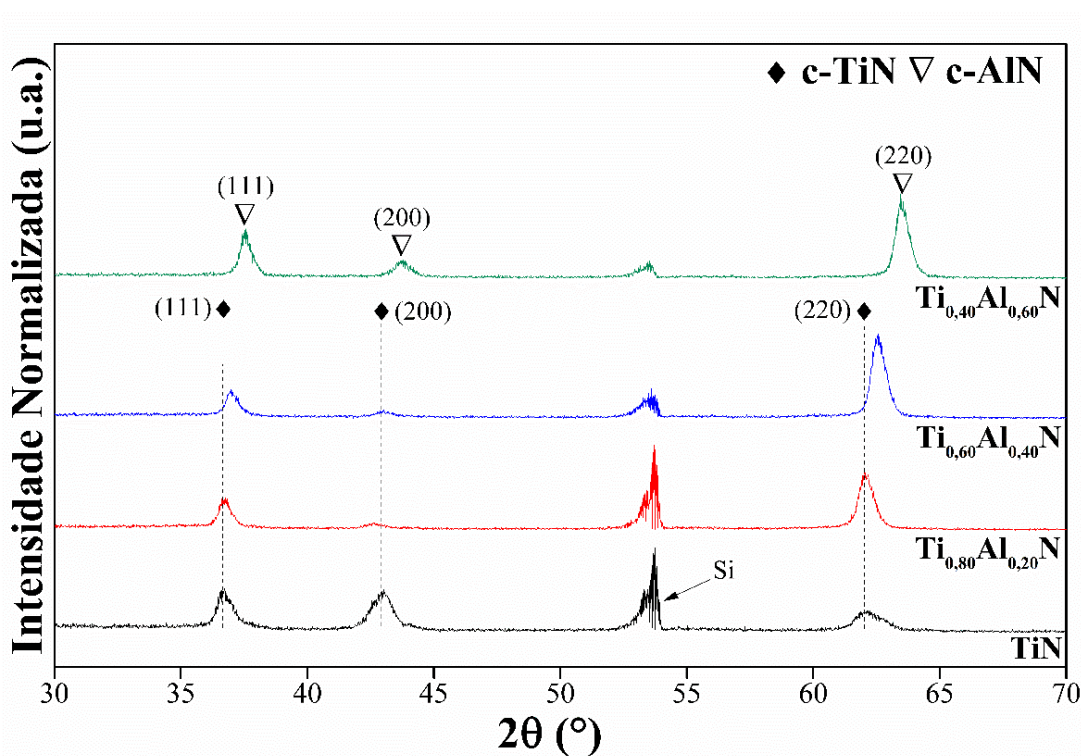


Figura 11. DRX de todas as amostras.

A análise da amostra do nitreto de titânio puro (TiN) não apresentou um plano preferencial, sendo os picos (111) em $36,7^\circ$ e (200) em $42,9^\circ$, os mais evidentes quando comparados ao plano (220) em $62,2^\circ$.

Esse comportamento já foi observado em revestimentos de nitreto de titânio [86,87], e a presença destes planos é uma característica de filmes finos depositados pela técnica de *sputtering*, a qual está atribuída aos defeitos causados pelo bombardeamento atômico e pelo processo de crescimento dos revestimentos em condições desfavoráveis [88]. Adicionalmente, a falta de orientação preferencial desse filme pode ocasionar o desenvolvimento de uma morfologia menos definida e homogênea [89,90], assim como observado no MEV-FEG da amostra TiN.

Outra característica das análises é o crescimento do plano (220) nas amostras com adição de alumínio, se tornando preferencial em relação ao filme de TiN. O crescimento deste plano pode estar associado a dois fatores possíveis: maior energia de incidência das partículas em razão das potências mais elevadas no alvo de Al, o que aumenta a mobilidade dos átomos depositados e facilita a difusão superficial em direção a planos mais densos; ou a formação de uma solução sólida – que também favorece a cristalização de planos com maior densidade.

Estudos com TiAlN e outros sistemas de nitretos ternários já identificaram anteriormente estes fenômenos [91-93]. De acordo com a literatura, o crescimento preferencial do plano com direção (220) pode provocar a formação de uma morfologia com a presença de grãos piramidais [89], tal qual foi encontrado nas imagens de MEV-FEG das amostras $\text{Ti}_{0,80}\text{Al}_{0,20}\text{N}$, $\text{Ti}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$ e $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$.

Por fim, uma questão relevante dos difratogramas é o deslocamento dos picos para ângulos maiores à medida que o teor de alumínio aumenta. De acordo com a Lei de Bragg, quanto maior o ângulo de difração menor será o parâmetro de rede da estrutura cristalina, ou seja, a presença do alumínio pode ter reduzido as dimensões da estrutura NaCl do TiN puro, sugerindo a formação de uma solução sólida $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ através da substituição dos átomos de titânio por átomos menores de alumínio no reticulado, comportamento frequentemente reportado em trabalhos anteriores [5,7,11].

Outra possibilidade razoável seria a nucleação concorrente do AlN e TiN, na qual o alumínio se apresentaria como uma fase amorfa nos contornos de grão, promovendo tensões de compressão na fase do nitreto de titânio e uma consequente redução dos parâmetros de rede dessa estrutura.

Com o propósito de se obter mais evidências a respeito do tipo de estrutura formada nas amostras, o método de Scherrer [94] foi aplicado para calcular o tamanho médio de cristalito em todas as amostras. Esse método é descrito pela equação 2, na qual T representa o tamanho dos cristalitos, λ o comprimento de onda dos raios X incidentes, β é a largura à meia altura do pico de difração e θ o ângulo de difração. Diante disso, a Tabela 3 apresenta os valores encontrados.

$$T = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{eq (2)}$$

Tabela 3. Tamanho de cristalito (nm).

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
TiN	8,1
Ti_{0,80}Al_{0,20}N	12,3
Ti_{0,60}Al_{0,40}N	12,4
Ti_{0,40}Al_{0,60}N	13,0

A partir da Tabela 3 é possível perceber uma tendência no aumento de cristalito dos revestimentos devido à presença do alumínio, corroborando com o que foi observado nas análises de MEV-FEG. Uma possibilidade é que inicialmente - na amostra TiN - existe uma distribuição aleatória de planos em orientações distintas, assim como evidenciado pelo difratograma, servindo como barreiras para o crescimento dos grãos. Posteriormente, à medida que o Al é introduzido na estrutura, ocorre o favorecimento do plano (220) em detrimento dos grãos orientados na direção (200), facilitando a nucleação dos grãos nas orientações remanescentes.

Esse crescimento seria improvável caso houvesse a presença de dois nitretos binários (TiN + AlN), visto que a nucleação simultânea destas duas fases aumentaria a concentração de barreiras e dificultaria o crescimento dos cristais, assim como foi observado para o sistema $Zr_{1-x}Si_xN$ [21,78]. Além disso, o mecanismo do aumento de dureza devido ao refinamento dos grãos não parece ser plausível, visto que tanto os resultados de MEV-FEG quanto os de DRX apontam para o aumento no tamanho dos cristalitos.

Assim como as imagens de MEV-FEG, as análises de DRX sugerem a formação de uma solução sólida em todas as composições, estruturada como nitreto ternário (c-Ti_{1-x}Al_xN)

nos revestimentos até 40 Al at.% e do nitreto ternário ($c\text{-Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$) para o teor de 60 at. %. Contudo, o fornecimento de energia ao sistema através de ensaios de oxidação pode permitir a visualização de uma possível fase instável ou amorfa do AlN, as quais seriam imperceptíveis nas análises de DRX das amostras como depositadas.

5.5 Análises de GAXRD após ensaio de oxidação

Um comportamento térmico frequentemente observado no sistema $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ e outros sistemas ternários com adição de alumínio é a possibilidade da decomposição espinodal [95,96]. Esse fenômeno ocorre a partir de pequenas perturbações, como a presença de altas temperaturas, e pode fazer com que fases instáveis dentro de sistemas binários se manifestem separadamente [97,98].

Além disso, caso o AlN esteja presente como uma fase amorfa, a temperatura pode dar energia suficiente para que ocorra a sua cristalização, ou até mesmo para a formação da fase de Al_2O_3 . Diante disso, os revestimentos foram submetidos ao ensaio térmico em atmosfera ambiente à temperatura de 600 °C com o objetivo de investigar a possível presença de um AlN instável ou não cristalino. O padrão de difração de todas as amostras após a realização do ensaio térmico à 600 °C é apresentado na Figura 12.

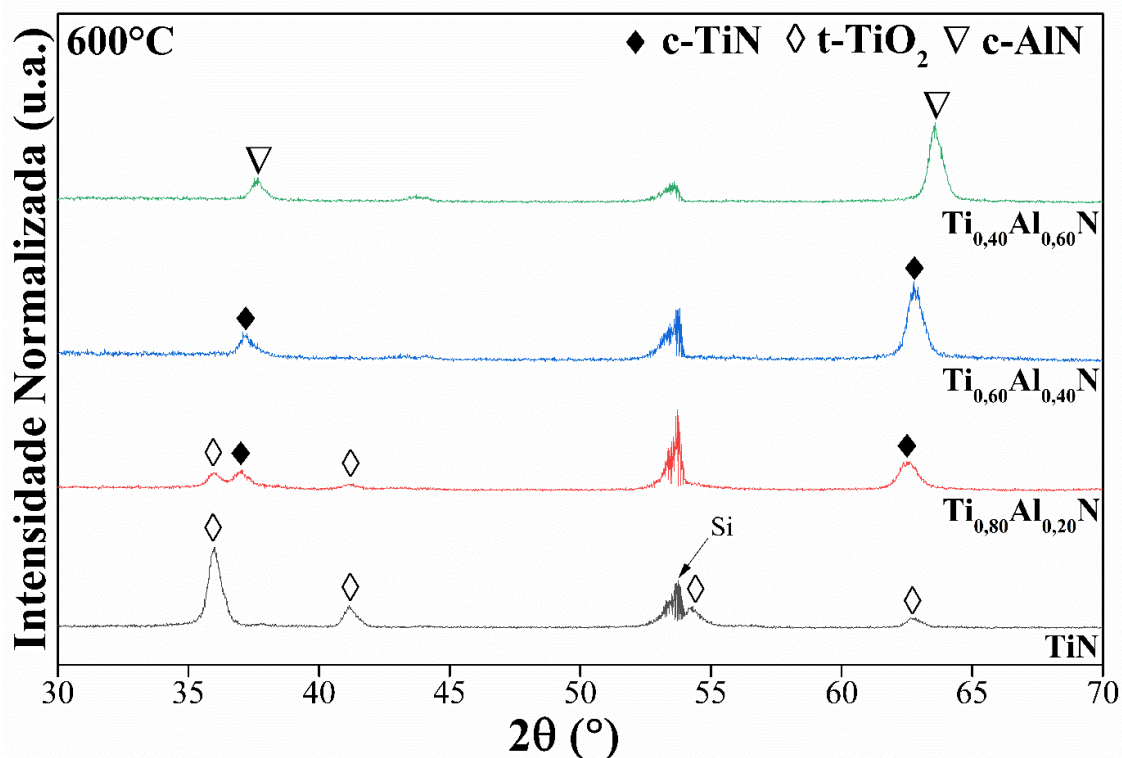


Figura 12. DRX após ensaio térmico à 600 °C.

Vale ressaltar que, mesmo sem apresentar o alumínio em sua composição, a amostra TiN foi completamente oxidada com o objetivo de obter o padrão da fase cristalina tetragonal do óxido de titânio (t-TiO₂), facilitando a identificação dessa fase nos outros revestimentos.

Dentre os filmes com a presença do alumínio, nenhum dos revestimentos apresentou picos relacionados ao AlN ou Al₂O₃, o que seria um indicativo da presença de duas fases binárias simultâneas, sendo que apenas a amostra Ti_{0,80}Al_{0,20}N manifestou a cristalização de uma nova fase, identificada como t-TiO₂.

Uma observação importante sobre os revestimentos com adição de alumínio é a redução da intensidade relativa dos picos (111) e a manutenção do plano (220). Como apresentado no GAXRD anterior aos ensaios térmicos, a formação da solução sólida é um dos mecanismos que pode favorecer o crescimento do plano (220), sendo possivelmente o plano mais estável dentro da estrutura do nitreto ternário Ti_{1-x}Al_xN e, conseqüentemente, o que sofre menor influência da temperatura. Essa característica pode ser um indicativo da formação de uma fase estável do Ti_{1-x}Al_xN, visto que houve apenas a perda na intensidade do plano menos estável (111) ao invés da separação em duas fases distintas de TiN e AlN.

Visto que não houve indícios da decomposição espinodal ou da cristalização da fase do Al₂O₃ em nenhum dos revestimentos, os ensaios térmicos sugerem a existência de uma fase ternária estável do Ti_{1-x}Al_xN em todas as amostras com a presença do alumínio.

Apesar das evidências, a presença da ligação ternária Ti-Al-N só pode ser precisamente avaliada a partir da investigação do ambiente eletrônico e das ligações químicas realizadas pelos átomos presentes nos revestimentos, o que só pode ser realizada diante de uma análise mais específica, como o XPS.

5.6 XPS

A fim de se obter informações sobre as ligações químicas entre os átomos de titânio, alumínio e nitrogênio nos filmes finos depositados, foram realizadas análises de XPS das regiões do Ti 2p, Al 2p e N 1s de todas os filmes. A deconvolução dos espectros foi feita a partir de um *background Shirley* e de um *line shape* pseudo-Voigt (Gaussian-Lorentzian), variando de 10 a 80 % de uma função gaussiana. Com o propósito de facilitar a visualização dos componentes, as curvas em azul foram utilizadas para identificar os nitretos, enquanto as curvas vermelhas representam os oxinitretos. Adicionalmente, a energia de ligação do C-C

(256,8 eV) na região do C 1s foi utilizada como forma de calibração [99,100]. A Figura 13 apresenta o espectro do Ti 2p para as amostras TiN, $\text{Ti}_{0,80}\text{Al}_{0,20}\text{N}$, $\text{Ti}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$, $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$.

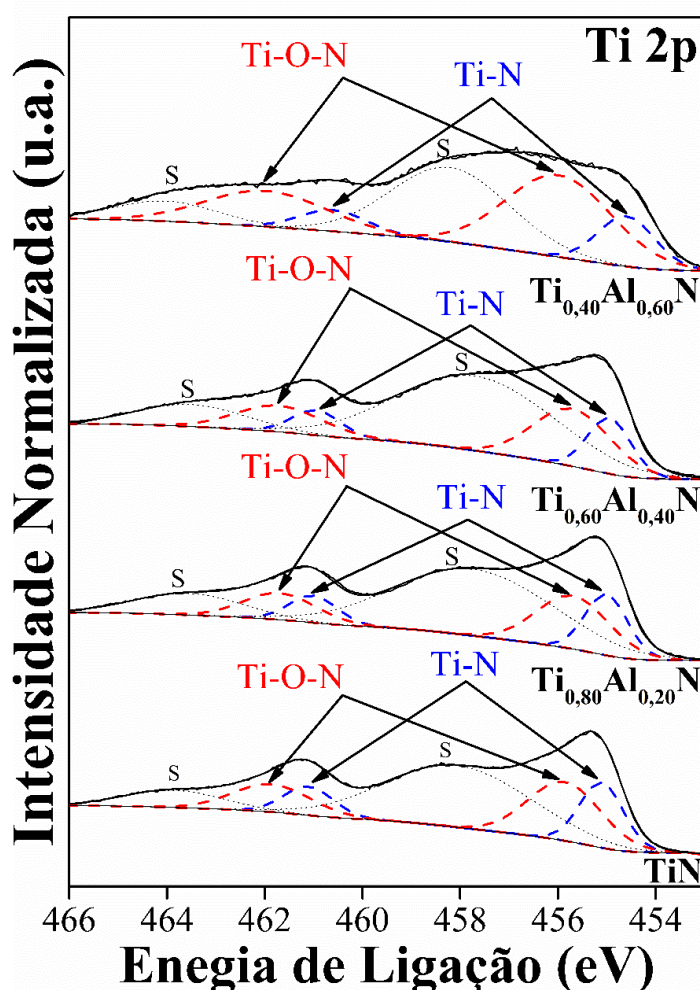


Figura 13. Deconvolução da região do Ti 2p para todas as amostras.

Os dubletos ($\text{Ti } 2p_{3/2}$ e $\text{Ti } 2p_{1/2}$) são separados por uma energia de 6 eV e a região associada ao nível eletrônico do $\text{Ti } 2p_{3/2}$ da amostra TiN apresenta 3 componentes com energias de ligação de: 455,1 eV, atribuída ao Ti-N [56,101]; 455,9 eV, associado ao Ti-O-N [102-104]; e 458,1 eV, correspondente ao pico satélite do Ti-N $2p_{3/2}$.

O último componente, identificado pela letra S, é frequentemente encontrado nos espectros do Ti 2p, principalmente após a aplicação do desbaste iônico com Ar^+ , e é localizado com um deslocamento de 3 eV em relação ao pico principal [105,106]. Além disso, é possível perceber que sua intensidade relativa aumenta com a concentração do alumínio, sendo um indicativo da formação da ligação entre alumínio e nitrogênio. Esse comportamento já foi observado por [14].

Os picos associados ao nitreto e oxinitreto de titânio não sofrem deslocamentos à proporção que o teor de alumínio aumenta. Quando comparada ao filme de TiN puro, apenas a amostra $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ apresentou uma variação de 0,3 eV em relação ao pico do Ti-N, sugerindo que a ligação entre titânio e nitrogênio não é influenciada pela presença do alumínio na estrutura dos filmes.

Na literatura, variações de $\pm 0,3$ eV entre os componentes do Ti 2p em diferentes revestimentos são constantemente atribuídas à formação do TiAlN [10,107,108], entretanto, em análises espectroscópicas é comum o deslocamento de energia em até 0,4 eV a depender dos parâmetros utilizados na deposição [109], tornando-se uma evidência questionável a respeito da presença de uma solução sólida.

Adicionalmente, a região do Ti 2p sugere que o Ti na ligação Ti-N (fase TiN) esteja coordenado exclusivamente ao nitrogênio independente do acréscimo de alumínio na estrutura dos filmes, visto que o componente da ligação Ti-Al em faixas menores de energia ($71,8 \pm 0,2$ eV) não foi detectado [101,110,111] e nenhum deslocamento significativo foi observado no pico do Ti-N.

Por fim, tanto o Ti-N quanto o Ti-Al-N são identificados na literatura com energias muito próximas de $455,2 \pm 0,3$ eV [10,38,56,89,101,102,110-115], sendo um fator adicional que torna o espectro do Ti 2p inviável para identificar a existência da ligação Ti-Al-N.

A deconvolução do espectro do Al 2p, Figura 14, fornece a presença de 1 par de dubletos ($\text{Al } 2p_{3/2}$ e $\text{Al } 2p_{1/2}$), separados por uma energia de 0,6 eV, no qual o $\text{Al } 2p_{3/2}$ da amostra TiN apresenta uma energia de 74,3 eV correspondente à ligação Al-N [56,116,117]. O espectro do Al 2p sugere que o Al esteja coordenado unicamente ao nitrogênio na ligação Al-N em todas as amostras, visto que não apresenta variações na energia deste componente à medida que a concentração de alumínio aumenta.

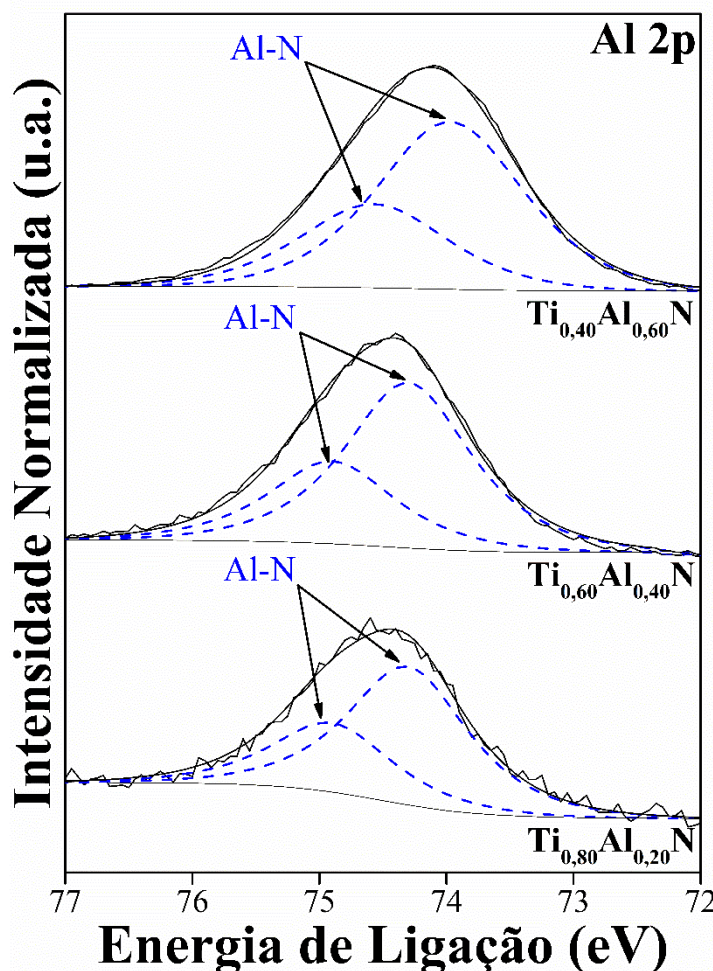


Figura 14. Deconvolução da região do Al 2p para todas as amostras.

O deslocamento de 0,3 eV para energias menores também é observado na região do Al 2p da amostra $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$ em relação ao filme $\text{Ti}_{0,80}\text{Al}_{0,20}\text{N}$. Similar ao Ti 2p, este deslocamento não fornece evidências claras da formação da ligação Ti-Al-N por apresentar uma variação dentro do estabelecido na literatura ($74,1 \pm 0,4$ eV), podendo ser atribuído aos diferentes parâmetros de deposição utilizados [10,56,101].

A partir das regiões do Ti 2p e Al 2p, não é possível definir se o filme se estrutura como dois nitretos binários (Ti-N + Al-N) ou como um nitreto ternário Ti-Al-N. Sendo assim, com o propósito de adquirir evidências mais precisas, é necessário analisar a região do nitrogênio, que é um elemento químico presente na estrutura de todos os filmes e que sofre influência tanto do titânio quanto do alumínio. A Figura 15 apresenta o espectro do N 1s de todas as amostras com suas respectivas deconvoluções.

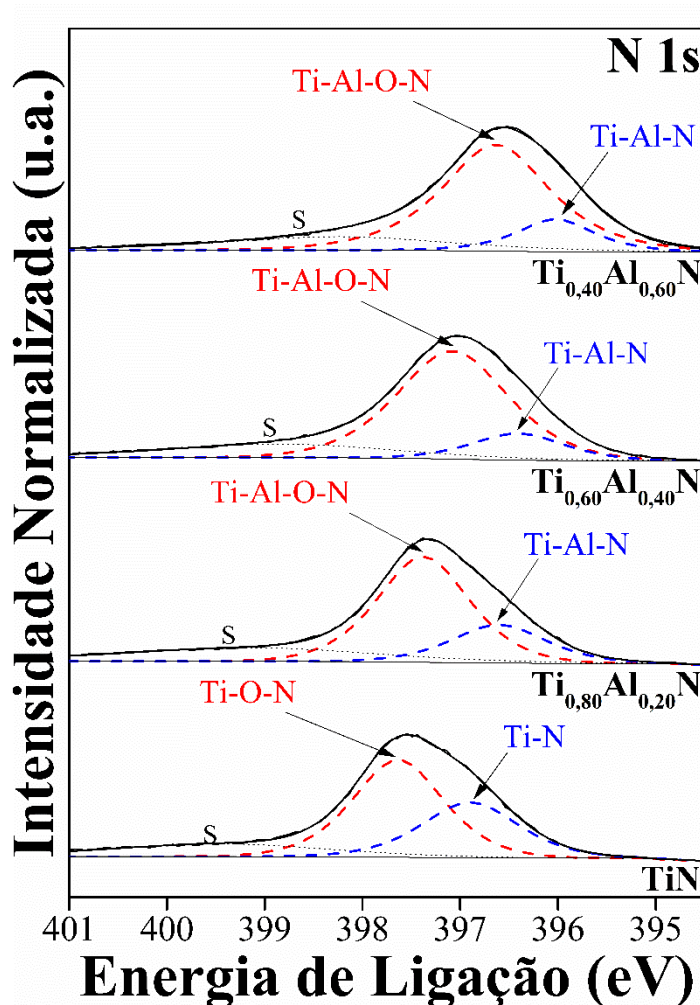


Figura 15. Deconvolução da região do N 1s para todas as amostras.

Por apresentar o subnível de energia s, a região do N 1s não contém dubletos e possui três componentes associados à deconvolução do envelope da amostra TiN: 397,0; 397,7 eV e 399,3 eV; identificados como ligações de Ti-N (1), Ti-O-N (2) e o pico satélite (S), respectivamente [38,102,118]. O pico satélite (S) já foi observado em outros estudos e sua presença está associada à aplicação do desbaste iônico com Ar^+ antes das análises de XPS [119-121].

Além disso, conforme o teor de alumínio aumenta, a energia do componente (1) da amostra TiN reduz consideravelmente - exibindo um deslocamento de 0,4; 0,6 e 1 eV em relação aos filmes $\text{Ti}_{0,80}\text{Al}_{0,20}\text{N}$, $\text{Ti}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$ e $\text{Ti}_{0,40}\text{Al}_{0,60}\text{N}$. Com o intuito de facilitar a observação do deslocamento presente na região do nitrogênio, a Figura 16 apresenta o espectro do N 1s sem a presença das deconvoluções.

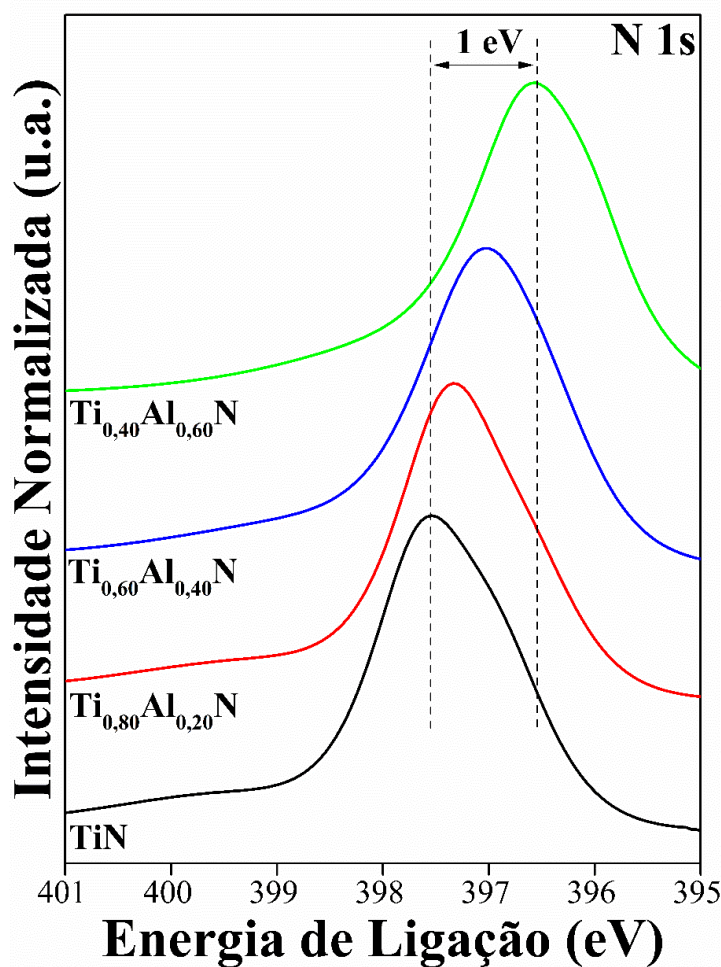


Figura 16. Envelope e deslocamento da região do N 1s.

A tendência nítida para energias menores entre as ligações do Ti-N na região fotoeletrônica do N 1s pode ser associada a uma perturbação no ambiente eletrônico deste composto, possivelmente atrelada à ligação do alumínio com a molécula de Ti-N por meio do átomo de nitrogênio, formando a ligação ternária Ti-Al-N.

Diante do exposto, os resultados de XPS apontam para a presença do nitreto ternário $Ti_{1-x}Al_xN$, na qual o Ti e o Al estão exclusivamente ligados ao N e não exibem variações consideráveis da energia de ligação nos componentes dos seus respectivos espectros (Ti 2p e Al 2p), independente da quantidade de alumínio no filme. Em contrapartida; na região do N 1s das amostras $Ti_{0,80}Al_{0,20}N$, $Ti_{0,60}Al_{0,40}N$ e $Ti_{0,60}Al_{0,40}N$; o nitrogênio se liga com ambos os metais na estrutura e manifesta valores de energia menores (até – 1 eV) quando comparadas com a amostra TiN, evidenciando a presença da ligação Ti-Al-N e a formação da solução sólida $Ti_{1-x}Al_xN$.

6 CONCLUSÕES

Filmes finos de TiN e $Ti_{x-1}Al_xN$ com diferentes concentrações de alumínio foram depositados via *magnetron sputtering* reativo. As análises de EDS mostraram uma razão (Al / Ti+Al) nos valores de 20, 40 e 60 at.% de Al.

Nas caracterizações realizadas por MEV-FEG (superficial e seção transversal) foi possível confirmar que todos os filmes apresentaram boa adesão e a ausência de defeitos como bolhas e trincas. A principal evidência desta análise foi o aparente crescimento dos cristalitos. Esse crescimento não se apresentou coerente com a hipótese da formação de dois nitretos binários TiN + AlN, já que o crescimento concorrente impediria o aumento dos grãos de TiN, sugerindo a formação do nitreto ternário $Ti_{x-1}Al_xN$.

Os ensaios de nanodureza revelaram que as amostras $Ti_{0,60}Al_{0,40}N$ e $Ti_{0,40}Al_{0,60}N$ exibiram um aumento de 16 e 25%, respectivamente, em comparação com o revestimento de TiN, o que se tornou inconclusivo para definir em qual arranjo estrutural (TiN + AlN ou $Ti_{x-1}Al_xN$) os filmes se encontram, visto que ambas as configurações podem gerar mecanismos de endurecimento no material.

Nas análises de GAXRD foi possível observar a presença única da estrutura cristalina do tipo NaCl do TiN (c-TiN) nas amostras TiN, $Ti_{0,80}Al_{0,20}N$ e $Ti_{0,60}Al_{0,40}N$, e a estrutura sal-gema compatível com o AlN (c-AlN) para a amostra com $Ti_{0,40}Al_{0,60}N$, além do deslocamento dos picos em direção a ângulos maiores em comparação com a amostra de TiN puro. O método de Scherrer foi aplicado e os resultados mostraram um aumento do tamanho dos cristalitos nas amostras com adição de alumínio, corroborando com as imagens adquiridas por MEV-FEG. O deslocamento dos picos e o aumento dos grãos sugeriram a formação do nitreto ternário $Ti_{x-1}Al_xN$ a partir da substituição do alumínio na estrutura do TiN.

Nos difratogramas após ensaio térmico à 600 °C, apenas a amostra $Ti_{0,80}Al_{0,20}N$ apresentou uma nova fase (t-TiO₂) dentre os filmes com adição de alumínio, apontando para a existência de uma fase ternária estável do $Ti_{1-x}Al_xN$ em todos os revestimentos, visto que não houve indícios da decomposição espinodal ou da cristalização da fase do Al₂O₃.

As análises de XPS confirmaram o que foi sugerido nas outras caracterizações, indicando a presença do nitreto ternário $Ti_{1-x}Al_xN$, no qual o Ti e o Al estão exclusivamente ligados ao N e não exibiram variações consideráveis da energia de ligação nos componentes dos seus respectivos espectros (Ti 2p e Al 2p). Na região do N 1s das amostras $Ti_{0,80}Al_{0,20}N$,

$\text{Ti}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$ e $\text{Ti}_{0,60}\text{Al}_{0,40}\text{N}$; o nitrogênio se liga com ambos os metais na estrutura e manifesta valores de energia menores (até -1 eV) quando comparadas com a amostra TiN, constatando a presença da ligação Ti-Al-N e confirmando a formação da solução sólida $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

REFERÊNCIAS

- [1] 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, pp. 58–79, Fev. 2003.
- [2] AIT-DJAFER, A. Z. et al. “Deposition and characterization of titanium aluminum nitride coatings prepared by RF magnetron sputtering”, **Applied Surface Science**, v. 350, pp. 6–9, Set. 2015.
- [3] CHAKRABARTI, K. et al. “Effects of nitrogen flow rates on the growth morphology of TiAlN films prepared by an rf-reactive sputtering technique”, **Thin Solid Films**, v. 406, n. 1–2, pp. 159–163, Mar. 2002.
- [4] GAGO, R.; SOLDERA, F.; HÜBNER, R. et al. “X-ray absorption near-edge structure of hexagonal ternary phases in sputter-deposited TiAlN films”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 561, pp. 87–94, Jun. 2013.
- [5] ELMKHAH, H. et al. “Surface characteristics for the Ti Al N coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering technique at the different bias voltages”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, pp. 820–827, Dez. 2016.
- [6] SAFI, I. “Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review”, **Surface and Coatings Technology**, v. 127, n. 2–3, pp. 203–218, Mai. 2000.
- [7] CHANG, C.-L.; YANG, F.-C. Reprint of “Effect of target composition on the microstructural, mechanical, and corrosion properties of TiAlN thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering”, **Surface and Coatings Technology**, v. 376, pp. 124784, Out. 2019.
- [8] LIU, L. et al. “Comparative study of TiAlN coatings deposited by different high-ionization physical vapor deposition techniques”, **Ceramics International**, v. 46, n. 8, pp. 10814–10819, Jun. 2020.
- [9] BARSHILIA, H. C.; YOGESH, K.; RAJAM, K. S. “Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering”, **Vacuum**, v. 83, n. 2, pp. 427–434, Set. 2008.
- [10] RIZZO, A. et al. “Improved properties of TiAlN coatings through the multilayer structure”, **Surface and Coatings Technology**, v. 235, pp. 475–483, Nov. 2013.
- [11] GROSSMANN, B. et al. “Phase composition and thermal stability of arc evaporated $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ hard coatings with $0.4 \leq x \leq 0.67$ ”, **Surface and Coatings Technology**, v. 309, pp. 687–693, Jan. 2017.
- [12] CHAVEE, L. et al. “A mechanistic approach of oxidation resistance, structural and mechanical behaviour of TiAlN coatings” **Applied Surface Science**, v. 586, pp. 152851, Jun. 2022.

- [13] MAYRHOFER, P. H. et al. "Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system. **Applied Physics Letters**", v. 83, n. 10, pp. 2049–2051, Set. 2003.
- [14] GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L.; ODÉN, M. "X-ray photoelectron spectroscopy studies of Ti_{1-x}Al_xN (0 ≤ x ≤ 0.83) high-temperature oxidation: The crucial role of Al concentration", **Surface and Coatings Technology**, v. 374, pp. 923–934, Set. 2019.
- [15] LIU, S.; CHANG, K.; MRÁZ, S.; CHEN, X. et al. "Modeling of metastable phase formation for sputtered Ti_{1-x}Al_xN thin films", **Acta Materialia**, v. 165, pp. 615–625, Fev. 2019.
- [16] ZHOU, M. et al. "Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering", **Thin Solid Films**, v. 339, n. 1–2, pp. 203–208, Fev. 1999.
- [17] WÜSTEFELD, CH. et al. "Effect of the aluminium content and the bias voltage on the microstructure formation in Ti_{1-x}Al_xN protective coatings grown by cathodic arc evaporation", **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 5, pp. 1345–1349, Nov. 2010.
- [18] KIMURA, A. et al. "Metastable Ti_{1-x}Al_xN films with different Al content", **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, n. 7, pp. 601–602, Abr. 2000.
- [19] MUSIL, J.; HRUBÝ, H. "Superhard nanocomposite Ti_{1-x}Al_xN films prepared by magnetron sputtering", **Thin Solid Films**, v. 365, n. 1, pp. 104–109, Abr. 2000.
- [20] KIM, K. H.; LEE, S. H. "Comparative studies of TiN and Ti_{1-x}Al_xN by plasma-assisted chemical vapor deposition using a TiCl₄/AlCl₃/N₂/H₂/Ar gas mixture", **Thin Solid Films**, v. 283, n. 1–2, pp. 165–170, Set. 1996.
- [21] DIAS, I. L.; TERTO, A. R.; SILVA NETO, P. C.; RAMIREZ, D. A.; TENTARDINI, E. K. "Structural investigation of ZrN + Si₃N₄ thin films co-deposited by magnetron sputtering", **Surface Engineering**, v. 38, n. 7–9, pp. 761–768, Set. 2022.
- [22] MARTIN, P. M. **Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2010.
- [23] GREENE, J. E. "Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017", **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 35, n. 5, pp. 05C204, Set. 2017.
- [24] OHRING, M. **The materials science of thin films**. Boston: Academic Press, 1992.
- [25] GREENE, J. E. "Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from ~3000 BC to the early 1900s AD", **Applied Physics Reviews**, v. 1, n. 4, pp. 041302, Dez. 2014.
- [26] BUNSHAH, R. F., **Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications**. 2 ed. Park Ridge, N.J: Noyes Publications, 1994.
- [27] FREUND, L. B.; SURESH, S. **Thin film materials: stress, defect formation, and surface evolution**. Cambridge, England; New York: Cambridge University Press, 2003.
- [28] WESTWOOD, W. D., **98/1 Reactive sputtering**. Bristol; Philadelphia: Institute of Physics Pub, 1998.

- [29] WASA, K.; HAYAKAWA, S. **Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and applications**. Park Ridge, N.J., U.S.A: Noyes Publications, 1992.
- [30] ANDERSEN, H. H., **Sputtering by particle bombardment. 1: Physical sputtering of single-element solids / with contrib. by H. H. Andersen**. Berlin Heidelberg: Springer, 1981.
- [31] WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H., **Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nanomaterials and MEMS**. 2nd ed ed. Waltham, MA: William Andrew, 2012.
- [32] TENTARDINI, E. K., **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti,Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**, Tese de D.Sc., UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.
- [33] RIEDEL, R., **Handbook of ceramic hard materials**. Weinheim; New York: Wiley-VCH, 2000.
- [34] OYAMA, S. T., **The chemistry of transition metal carbides and nitrides**. 1 ed, London Weinheim: Blackie Academic & Professional, 1996.
- [35] PIERSON, H. O., **Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications**. Park Ridge, N.J: Noyes Publications, 1996.
- [36] TOTH, L. E. **Transition metal carbides and nitrides**. New York: Academic Press, 1971.
- [37] PIHOSH, Y. et al. "Influence of reacting nitrogen gas consistence on the properties of TiN films prepared by rf. magnetron sputtering", **Applied Surface Science**, v. 244, n. 1–4, pp. 244–247, Mai. 2005.
- [38] SUBRAMANIAN, B.; ANANTHAKUMAR, R.; JAYACHANDRAN, "M. Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings", **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 11, pp. 3485–3492, Fev. 2011.
- [39] MERIE, V. et al. "Research on titanium nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering for MEMS applications", **Applied Surface Science**, v. 358, pp. 525–532, Dez. 2015.
- [40] FIGUEROA, U.; SALAS, O.; OSEGUERA, J. "Deposition of AlN on Al substrates by reactive magnetron sputtering", **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 5–6, pp. 1768–1776, Nov. 2005.
- [41] BARSHILIA, H. C.; DEEPHI, B.; RAJAM, K. S. "Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering", **Thin Solid Films**, v. 516, n. 12, p. 4168–4174, Abr. 2008.
- [42] KALE, A.; BRUSA, R. S.; MIOTELLO, A. "Structural and electrical properties of AlN films deposited using reactive RF magnetron sputtering for solar concentrator application", **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, pp. 3450–3454, Fev. 2012.
- [43] FRITZE, S. **Microstructure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered Refractory Metal Thin Films**. M.Sc. dissertation, Faculty of Science and Technology, Uppsala University, Uppsala, Sweden, 2020.

- [44] OLIVEIRA, B. F. **Efeito Dos Tratamentos Térmicos Sobre a Microestrutura E As Propriedades De Um Aço Arbl Microligado Com Estrutura Bruta De Solidificação**. Dissertação de M.Sc., Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, 2014.
- [45] COLLINGS, E. W.; GEGEL, H. L. (EDS.). **Physics of Solid Solution Strengthening**. Boston, MA: Springer New York, 1975.
- [46] SOUSTELLE, M.; SOUSTELLE, M. **Thermodynamic modeling of solid phases**. London: ISTE, 2015.
- [47] PILLOUD, D.; PIERSON, J. F.; MARCO DE LUCAS, M. C.; ALNOT, M. “Stabilisation of tetragonal zirconia in oxidised Zr-Si-N nanocomposite coatings”, **Applied Surface Science**, v. 229, n. 1–4, pp. 132–139, Mai. 2004.
- [48] ZHOU, M.; NOSE, M.; DEGUCHI, Y.; MAE, T.; NOGI, K. “Influence of sputtering conditions on microstructure and mechanical properties of Zr–Si–N films prepared by radio-frequency-reactive sputtering”, **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 21, n. 5, pp. 1791–1795, Set. 2003.
- [49] CHOI, H.; JANG, J.; ZHANG, T.; KIM, J.-H.; PARK, I.-W.; KIM, K. H. “Effect of Si addition on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of Zr–Si–N nanocomposite coatings deposited by a hybrid coating system”, **Surface and Coatings Technology**, v. 259, pp. 707–713, Nov. 2014.
- [50] YALAMANCHILI, K.; JIMÉNEZ-PIQUÉ, E.; PELCASTRE, L. et al. “M. Influence of microstructure and mechanical properties on the tribological behavior of reactive arc deposited Zr-Si-N coatings at room and high temperature”, **Surface and Coatings Technology**, v. 304, pp. 393–400, Out. 2016.
- [51] SANDU, C. S.; MEDJANI, F.; SANJINÉS, R.; KARIMI, A.; LÉVY, F. “Structure, morphology and electrical properties of sputtered Zr–Si–N thin films: From solid solution to nanocomposite”, **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, pp. 4219–4223, Dez. 2006.
- [52] YALAMANCHILI, K.; FORSÉN, R.; JIMÉNEZ-PIQUÉ, E. et al. “Structure, deformation and fracture of arc evaporated Zr–Si–N hard films”, **Surface and Coatings Technology**, v. 258, pp. 1100–1107, Nov. 2014.
- [53] PILLOUD, D.; PIERSON, J. F.; MARQUES, A. P.; CAVALEIRO, A. “Structural changes in Zr–Si–N films vs. their silicon content”, **Surface and Coatings Technology**, v. 180–181, pp. 352–356, Mar. 2004.
- [54] LI, Z.; MUNROE, P.; JIANG, Z.; ZHAO, X.; XU, J. et al. “Designing superhard, self-toughening CrAlN coatings through grain boundary engineering”, **Acta Materialia**, v. 60, n. 16, pp. 5735–5744, Set. 2012.
- [55] GHAFOR, N.; JOHNSON, L. J. S.; KLENOV, D. O. et al. “Nanolabyrinthine ZrAlN thin films by self-organization of interwoven single-crystal cubic and hexagonal phases”, **APL Materials**, v. 1, n. 2, pp. 022105, Ago. 2013.
- [56] KUMAR, D. D.; RANI, R.; KUMAR, N.; PANDA, K. et al. “Tribocchemistry of TaN, TiAlN and TaAlN coatings under ambient atmosphere and high-vacuum sliding conditions”, **Applied Surface Science**, v. 499, pp. 143989, Jan. 2020.

- [57] ANĖAY, F.; CAMELIO, S.; EYIDI, D.; KRAUSE, B.; ABADIAS, G. “Structure, electrical, and optical properties of reactively sputter-deposited Ta-Al-N thin films”, **Journal of Applied Physics**, v. 131, n. 10, pp. 105303, Mar. 2022.
- [58] CHEN, Y.-I.; LIN, J.-H.; CHOU, C.-C. “Oxidation resistance and mechanical properties of Ta–Al–N coatings”, **Surface and Coatings Technology**, v. 303, pp. 41–47, Out. 2016.
- [59] BENKAHOUL, M.; ZAYED, M. K.; SANDU, C. S.; MARTINU, L. 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, pp. 172–178, Dez. 2017.
- [60] KUTSCHEJ, K.; MAYRHOFER, P. H.; KATHREIN, M.; POLCIK, P.; TESSADRI, R.; MITTERER, C. “Structure, mechanical and tribological properties of sputtered Ti1–xAlxN coatings with $0.5 \leq x \leq 0.75$ ”, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, pp. 2358–2365, Dez. 2005.
- [61] DEVIA, D. M.; RESTREPO-PARRA, E.; ARANGO, P. J.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; VELEZ, J. M. “TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage”, **Applied Surface Science**, v. 257, n. 14, pp. 6181–6185, Mai. 2011.
- [62] WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [63] PIETSCH, U.; HOLÝ, V.; BAUMBACH, T. **High-Resolution X-Ray Scattering**. New York, NY: Springer New York, 2004.
- [64] MARRA, W. C.; EISENBERGER, P.; CHO, A. Y. “X-ray total-external-reflection–Bragg diffraction: A structural study of the GaAs–Al interface”, **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 11, pp. 6927–6933, Nov. 1979.
- [65] LEE, M. **X-ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications**. Oakville, ON Waretown, NJ: Apple Academic Press, 2016.
- [66] STABRAWA, I.; KUBALA-KUKUŚ, A.; BANAŚ, D.; PEPPONI, G.; BRAZIEWICZ, J.; PAJEK, M.; TEODORCZYK, M. “Characterization of the morphology of titanium and titanium (IV) oxide nanolayers deposited on different substrates by application of grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectometry techniques”, **Thin Solid Films**, v. 671, pp. 103–110, Fev. 2019.
- [67] MANNHEIMER, W. A.; VOORT, G. F. V.; WILLIAMS, D. B.; SCHMIDT, P. F. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: 2002.
- [68] KAZMIRUK, V. **Scanning Electron Microscopy**. Rijeka, Croácia. 2012.
- [69] CROFT, W. J. **Under the microscope: a brief history of microscopy**. Hackensack, NJ: World Scientific, 2006.
- [70] HAWKES, P. W.; SPENCE, J. C. H. (EDS.). **Springer Handbook of Microscopy**. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- [71] BRABAZON, D. “Nanocharacterization techniques for dental implant development”, **Emerging Nanotechnologies in Dentistry**, Elsevier, pp. 327–354, 2018.

- [72] ANTUNES, J. M. A. **A indentação de materiais maciços e filmes finos: modelação e análise inversa**. Tese de D.Sc , Universidade de Coimbra Faculdade de Ciências e tecnologia, Coimbra, 2006.
- [73] WAGNER, J. M., **X-ray photoelectron spectroscopy**. New York: Nova Science Publishers, 2011.
- [74] MOULDER, J. F.; CHASTAIN, J., **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data**. Update ed. Eden Prairie, Minn: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [75] ELLIS, A. M.; FEHÉR, M.; WRIGHT, T. G. **Electronic and photoelectron spectroscopy: fundamentals and case studies**. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2005.
- [76] WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. **An introduction to surface analysis by XPS and AES**. Chichester, West Sussex, England; New York: J. Wiley, 2003.
- [77] SERRA, E. C., **Influência da temperatura e do teor de WSx no comportamento tribológico e de oxidação em filmes finos de TiN + WSx depositados por magnetron sputtering reativo**, Tese de D.Sc., UFS, Aracaju, SE, Brasil, 2019.
- [78] OLIVEIRA, F. S.; DIAS, I. L.; ARAÚJO, P. L. L. et al. "Influence of Substrate Temperature on Microstructure of Zirconium Silicon Nitride Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering", **Materials Research**, v. 26, pp. e20230235, Set. 2023.
- [79] PATEL, S. B.; MOHAMMADPOUR, E.; MONDINOS, N. et al. "High temperature in-situ phase stability of sputtered TiAl_xN coatings", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 786, pp. 507–514, Mai 2019.
- [80] YANG, P.-F.; JIAN, S.-R.; WU, S.; LAI, Y.-S.; WANG, C.-T.; CHEN, R.-S. "Structural and mechanical characteristics of (103) AlN thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering", **Applied Surface Science**, v. 255, n. 11, pp. 5984–5988, Mar. 2009.
- [81] CHENG, G.; HAN, D.; LIANG, C.; WU, X.; ZHENG, R. "Influence of residual stress on mechanical properties of TiAlN thin films", **Surface and Coatings Technology**, v. 228, pp. S328–S330, Ago. 2013.
- [82] KLOSTERMANN, H.; BÖCHER, B.; FIETZKE, F.; MODES, T.; ZYWITZKI, O. "Nanocomposite oxide and nitride hard coatings produced by pulse magnetron sputtering", **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1–4, pp. 760–764, Out. 2005.
- [83] LIU, X.; YUAN, F.; WEI, Y. "Grain size effect on the hardness of nanocrystal measured by the nanosize indenter", **Applied Surface Science**, v. 279, pp. 159–166, Ago. 2013.
- [84] CHOKSHI, A. H.; ROSEN, A.; KARCH, J.; GLEITER, H. "On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials," **Scripta Metallurgica**, v. 23, n. 10, pp. 1679–1683, Out. 1989.
- [85] MASUMURA, R. A.; HAZZLEDINE, P. M.; PANDE, C. S. "Yield stress of fine grained materials", **Acta Materialia**, v. 46, n. 13, pp. 4527–4534, Ago. 1998.
- [86] CHEN, L.; PAULITSCH, J.; DU, Y.; MAYRHOFER, P. H. "Thermal stability and oxidation resistance of Ti–Al–N coatings", **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 11–12, pp. 2954–2960, Fev. 2012.

- [87] KIMURA, A.; HASEGAWA, H.; YAMADA, K.; SUZUKI, T. "Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films", **Surface and Coatings Technology**, v. 120–121, pp. 438–441, Nov. 1999.
- [88] ABADIAS, G.; DJEMIA, PH.; BELLIARD, L. "Alloying effects on the structure and elastic properties of hard coatings based on ternary transition metal ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ or Ta) nitrides", **Surface and Coatings Technology**, v. 257, pp. 129–137, Oct. 2014.
- [89] CHEN, J. T.; WANG, J.; ZHANG, F. et al. "Characterization and temperature controlling property of TiAlN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1–2, pp. 91–96, Mar. 2009.
- [90] ZYWITZKI, O.; KLOSTERMANN, H.; FIETZKE, F.; MODES, T. "Structure of superhard nanocrystalline $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$ layers deposited by reactive pulsed magnetron sputtering", **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22–23, pp. 6522–6526, Jun. 2006.
- [91] ARIF, M.; SAUER, M.; FOELSKE-SCHMITZ, A.; EISENMENGER-SITTNER, C. "Characterization of aluminum and titanium nitride films prepared by reactive sputtering under different poisoning conditions of target", **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 35, n. 6, pp. 061507, Nov. 2017.
- [92] ZHAO, J. P.; WANG, X.; CHEN, Z. Y.; YANG, S. Q.; SHI, T. S.; LIU, X. H. "Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition", **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 30, n. 1, pp. 5–12, 7 Jan. 1997.
- [93] GAGO, R.; REDONDO-CUBERO, A.; ENDRINO, J. L.; JIMÉNEZ, I.; SHEVCHENKO, N. "Aluminum incorporation in $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films studied by x-ray absorption near-edge structure", **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 11, pp. 113521, Jun. 2009.
- [94] PATTERSON, A. L. "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," **Physical Review**, v. 56, n. 10, pp. 978–982, 15 Nov. 1939.
- [95] MAYRHOFER, P. H.; SONNLEITNER, D.; BARTOSIK, M.; HOLEC, D. "Structural and mechanical evolution of reactively and non-reactively sputtered Zr-Al-N thin films during annealing", **Surface and Coatings Technology**, v. 244, pp. 52–56, Apr. 2014.
- [96] ROGSTRÖM, L.; JOHANSSON, M. P.; GHAFOR, N.; HULTMAN, L.; ODÉN, M. "Influence of chemical composition and deposition conditions on microstructure evolution during annealing of arc evaporated ZrAlN thin films", **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 30, n. 3, pp. 031504, May 2012.
- [97] KNUTSSON, A.; SCHRAMM, I. C.; ASP GRÖNHAGEN, K.; MÜCKLICH, F.; ODÉN, M. "Surface directed spinodal decomposition at TiAlN/TiN interfaces", **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 11, pp. 114305, Mar. 2013.
- [98] POVSTUGAR, I.; CHOI, P.-P.; TYTKO, D.; AHN, J.-P.; RAABE, D. "Interface-directed spinodal decomposition in TiAlN/CrN multilayer hard coatings studied by atom probe tomography", **Acta Materialia**, v. 61, n. 20, pp. 7534–7542, Dec. 2013.
- [99] BARR, T. L.; SEAL, S. "Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard", **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 13, n. 3, pp. 1239–1246, May 1995.

- [100] GRECZYNSKI, G.; PRIMETZHOFFER, D.; LU, J.; HULTMAN, L. “Core-level spectra and binding energies of transition metal nitrides by non-destructive x-ray photoelectron spectroscopy through capping layers”, **Applied Surface Science**, v. 396, pp. 347–358, Fev. 2017.
- [101] BADINI, C.; DEAMBROSIO, S.; PADOVANO, E. et. Al. “Thermal Shock and Oxidation Behavior of HiPIMS TiAlN Coatings Grown on Ti-48Al-2Cr-2Nb Intermetallic Alloy”, **Materials**, v. 9, n. 12, pp. 961, Nov. 2016.
- [102] TILLMANN, W.; GRISALES, D.; ECHAVARRÍA, A. M.; CALDERÓN, J. A.; GAITAN, G. B. “Effect of Ag Doping on the Microstructure and Electrochemical Response of TiAlN Coatings Deposited by DCMS/HiPIMS Magnetron Sputtering”, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 31, n. 5, pp. 3811–3825, Mai. 2022.
- [103] CHEN, W.; HUANG, J.; PENG, J. “Characterisation of TiAlN PVD coatings on AZ31 magnesium alloy”. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, n. 3, pp. 1257–1266, Mar. 2013.
- [104] ANANTHAKUMAR, R.; SUBRAMANIAN, B.; KOBAYASHI, A.; JAYACHANDRAN, M. “Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings”, **Ceramics International**, v. 38, n. 1, pp. 477–485, Jan. 2012.
- [105] ARRANZ, A.; PALACIO, C. “Screening effects in the Ti 2p core level spectra of Ti-based ternary nitrides”, **Surface Science**, v. 600, n. 12, pp. 2510–2517, Jun. 2006.
- [106] BERTÓTI, I. “Characterization of nitride coatings by XPS”, **Surface and Coatings Technology**, v. 151–152, pp. 194–203, Mar. 2002.
- [107] RIZZO, A.; SIGNORE, M. A.; MIRENGHI, L.; DI LUCCIO, T. “Synthesis and characterization of titanium and zirconium oxynitride coatings”, **Thin Solid Films**, v. 517, n. 21, pp. 5956–5964, Set. 2009.
- [108] YI, P.; PENG, L.; HUANG, J. “Multilayered TiAlN films on Ti6Al4V alloy for biomedical applications by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating process”, **Materials Science and Engineering: C**, v. 59, pp. 669–676, Fev. 2016.
- [109] MOTAMEDI, P.; CADIEN, K. “XPS analysis of AlN thin films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition”, **Applied Surface Science**, v. 315, pp. 104–109, Out. 2014.
- [110] MARCO, J. F.; GANCEDO, J. R.; AUGER, M. A.; SÁNCHEZ, O.; ALBELLA, J. M. “Chemical stability of TiN, TiAlN and AlN layers in aggressive SO₂ environments”, **Surface and Interface Analysis**, v. 37, n. 12, pp. 1082–1091, Dez. 2005.
- [111] YANG, Y.; SHANG, H.; SHAO, T. “Influence of nitrogen implantation on adhesion strength of TiAlN film on γ -TiAl alloy”, **Applied Surface Science**, v. 508, pp. 145141, Abr. 2020.
- [112] ZHOU, B.; WANG, YIMING; LIU, Z. et al. “Effect of modulation ratio on microstructure and tribological properties of TiAlN/TiAlCN multilayer coatings prepared by multi-excitation source plasma”, **Vacuum**, v. 211, pp. 111917, Mai. 2023.

- [113] LIANG, C.-L.; CHENG, G.-A.; ZHENG, R.-T.; LIU, H.-P. "Fabrication and performance of TiN/TiAlN nanometer modulated coatings", **Thin Solid Films**, v. 520, n. 2, pp. 813–817, Nov. 2011.
- [114] FOX-RABINOVICH, G. S.; YAMOMOTO, K.; VELDHUIS, S. C.; KOVALEV, A. I.; DOSBAEVA, G. K. "Tribological adaptability of TiAlCrN PVD coatings under high performance dry machining conditions", **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 5–6, pp. 1804–1813, Nov. 2005.
- [115] WIESING, M.; DE LOS ARCOS, T.; TO BABEN, M.; RUESS, H.; SCHNEIDER, J. M.; GRUNDMEIER, G. "Analysis of the inhibition of thermal degradation of molten polycarbonate at tool steel interfaces by thin TiAlN coatings", **Polymer Degradation and Stability**, v. 143, pp. 196–206, Set. 2017.
- [116] WEICHENG, K.; HUI, S.; DEJUN, K. "Microstructure and Tribological Properties of Cathodic Arc Ion Plated TiAlN and TiSiN Coatings at High Temperatures", **Journal of Tribology**, v. 140, n. 4, pp. 041301, Jul. 2018.
- [117] SUBRAMANIAN, B.; ANANTHAKUMAR, R.; JAYACHANDRAN, M. "Microstructural, mechanical and electrochemical corrosion properties of sputtered titanium–aluminum–nitride films for bio-implants". **Vacuum**, v. 85, n. 5, pp. 601–609, Nov. 2010.
- [118] BARSHILIA, H. C.; DEEPTHI, B.; RAJAM, K. S.; BHATTI, K. P.; CHAUDHARY, S. "Growth and characterization of TiAlN/CrAlN superlattices prepared by reactive direct current magnetron sputtering", **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 27, n. 1, pp. 29–36, Jan. 2009.
- [119] GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L. "Towards reliable X-ray photoelectron spectroscopy: Sputter-damage effects in transition metal borides, carbides, nitrides, and oxides", **Applied Surface Science**, v. 542, pp. 148599, Mar. 2021.
- [120] OBROSOV, A.; GULYAEV, R.; RATZKE, M.; VOLINSKY, A.; BOLZ, S.; NAVEED, M.; WEISS, S. "XPS and AFM Investigations of Ti-Al-N Coatings Fabricated Using DC Magnetron Sputtering at Various Nitrogen Flow Rates and Deposition Temperatures", **Metals**, v. 7, n. 2, pp. 52, Fev. 2017.
- [121] PRIETO, P.; KIRBY, R. E. "X-ray photoelectron spectroscopy study of the difference between reactively evaporated and direct sputter-deposited TiN films and their oxidation properties", **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 13, n. 6, pp. 2819–2826, Nov. 1995.