



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

**Dissertação de mestrado**

**Deposição e caracterização de filmes finos de  
NbAlN por *magnetron sputtering* reativo**

**Renata Gomes Carvalho**

São Cristóvão/SE

2016

RENATA GOMES CARVALHO

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE NbAIN POR  
*MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

São Cristóvão/SE - Brasil

Fevereiro de 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

C331d Carvalho, Renata Gomes  
Deposição e caracterização de filmes finos de NbAIN por  
*magnetron sputtering* reativo / Renata Gomes Carvalho ;  
orientador Eduardo Kirinus Tentardini. – São Cristóvão, 2016.  
78 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Filmes finos. 2. Compostos de nióbio. 3. Oxidação. 4.  
Proteção catódica. I. Tentardini, Eduardo Kirinus, orient. II. Título.

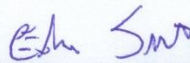
CDU 621.793:620.1

“DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE NbAIN POR  
MAGNETRON SPUTTERING REATIVO”

**Renata Gomes Carvalho**

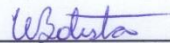
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



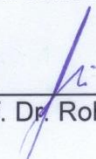
---

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini



---

Prof. Dr. Wilton Walter Batista



---

Prof. Dr. Roberto Hubler

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

FEVEREIRO/2016

*Dedico este trabalho aos  
meus pais e irmãos. Vocês sempre  
serão minha força e minha maior motivação.*

# Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Genivalda e Roberto, por todo o apoio e carinho. Aos meus irmãos, Roberta e Roger e ao meu cunhado Igor.

Agradeço muito ao meu orientador, o Prof. Dr. Eduardo Tentardini, por todos os ensinamentos ao longo desses quase quatro anos de trabalho, desde a iniciação científica, TCC e agora no mestrado.

Agradeço ao Prof. Dr. Roberto Hübler, ao André Vargas e ao GEPSI – PUCRS, pelas análises de nanodureza e por toda ajuda com RBS e Rump. Agradeço também ao Agenor Hentz e ao Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS pelas análises de RBS.

Agradeço a todos do DCEM e P<sup>2</sup>CEM, entre professores, colegas e amigos que direta ou indiretamente tiveram sua participação para realização deste trabalho.

Ao grupo de engenharia de superfície, em especial Daniel e Lucas, e a minha amiga Amanda, não só pelo apoio e torcida, mas por toda ajuda com o *sputtering* no início do trabalho, meu muito obrigada!

Agradeço muito a todos os meus amigos por toda a torcida e incentivo de sempre.

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

Por fim, agradeço muito a Deus por estar ao meu lado em mais um desafio realizado e a todos que torceram por mim, muito obrigada!

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

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE NbAlN POR  
*MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO

Renata Gomes Carvalho

Fevereiro/2016

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O objetivo do presente trabalho foi estudar filmes finos de NbAlN e verificar a influência da variação da concentração de alumínio na estrutura cristalina, propriedades mecânicas e resistência à oxidação desses revestimentos. Os filmes finos foram depositados por *magnetron sputtering* reativo e caracterizados por Difração de Raios X em Ângulo Rasante (GIXRD), Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS), Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS), análises de nanodureza e testes de oxidação a altas temperaturas. Primeiramente foi necessário definir os parâmetros de deposição de filmes finos de NbN com fase  $\delta$ -NbN (cfc). A partir disso, filmes finos de NbAlN foram depositados e apresentaram concentração em at% de Al de 10, 20 e 42. A fase cristalina obtida para os filmes de NbAlN foi a  $\delta$ -NbN, entretanto foi observado um deslocamento dos picos obtidos nos padrões de GIXRD para regiões de ângulos maiores para essas amostras, o que indica a formação de uma solução sólida. A maior temperatura de resistência à oxidação foi de 700°C para a amostra com 42 at% de Al. A partir das análises de MEV foi possível observar a superfície dos filmes após a oxidação, todos os filmes apresentaram defeitos, entretanto a quantidade desses defeitos foi menor nas amostras com maiores concentrações de alumínio. Os valores médios de dureza obtido para os filmes finos de NbAlN foi de 25 GPa.

**Palavras-chave:** Nitreto de nióbio; *sputtering*; filmes finos; oxidação.

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

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF NbAlN THIN FILMS BY  
REACTIVE *MAGNETRON SPUTTERING*

Renata Gomes Carvalho

February/2016

Advisor: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Department: Materials Science and Engineering

The objective of this work was to study NbAlN thin films and the influence of variation in the concentration of aluminum in the crystal structure, mechanical properties and oxidation resistance of these coatings. The thin films were deposited by reactive *magnetron sputtering* and characterized by Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), nanohardness analysis and oxidation tests at high temperatures. It was first necessary to define the deposition parameters of NbN thin films with  $\delta$ -NbN phase (fcc). From this, NbAlN thin films were deposited and present at concentration of 10, 20 and 42 at% Al. The NbAlN crystalline phase obtained was the  $\delta$ -NbN, however it was observed a shift of the peaks in the patterns obtained GIXRD of regions for larger angles for these samples, indicating the formation of a solid solution. The higher oxidation resistance temperature was 700° C for the sample with 42 in at% Al. From the SEM analysis it was possible to observe the surface of the film after oxidation, all films showed defects, however the amount of such defects was lower in samples with higher aluminum concentrations. The average hardness values obtained for thin films NbAlN was 25 GPa.

**Keywords:** *Niobium nitride; sputtering; thin films; oxidation.*



# Sumário

Resumo .....	v
Lista de tabelas .....	xiii
1 – Introdução .....	14
2 – Revisão da literatura .....	17
2.1 – Filmes finos .....	17
2.2 – Pulverização catódica ou <i>sputtering</i> .....	19
2.3 – Deposição de filmes finos por <i>sputtering</i> .....	20
2.3.1 – Processo de <i>sputtering</i> por corrente contínua (DC <i>sputtering</i> ) ...	23
2.3.2 – Processo de <i>sputtering</i> por rádio frequência (RF <i>sputtering</i> ).....	23
2.3.3 – <i>Magnetron sputtering</i> .....	24
2.3.4 – <i>Sputtering</i> reativo.....	25
2.4 – Nitretos refratários .....	25
2.4.1 – Nitretos intersticiais .....	27
2.4.2 – Nitreto de nióbio .....	27
2.4.3 – Nitretos covalentes.....	31
2.4.4 – Nitreto de alumínio .....	31
2.4.5 – Nitretos com adição de alumínio .....	32
2.5 – Principais técnicas de caracterização .....	34
2.5.1 – Difração de raios – X.....	34
2.5.2 – Espectroscopia por Espalhamento Rutherford (RBS) .....	36
2.5.3 – Nanodureza .....	40
2.5.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
3 – Procedimentos experimentais .....	44
4 – Resultados e discussões .....	48
4.1 – Obtenção dos parâmetros de deposição do NbN .....	48

4.2 – Filmes finos de NbAlN.....	51
5 – Conclusões.....	70
6 – Referências bibliográficas .....	71

## Lista de figuras

Figura 1: Seção transversal de um filme fino de NbAlN depositado em substrato de silício (Adaptado de FRANZ, 2010). .....	17
Figura 2: Esquematização ilustrativa do início da nucleação e início do crescimento do filme (AGUZZOLI, 2008). .....	18
Figura 3: Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem na superfície de um sólido bombardeado por partículas energéticas (TENTARDINI, 2000). .....	19
Figura 4: Esquematização do processo de deposição por <i>sputtering</i> (SCHEIDT, 2014). .....	21
Figura 5: <i>Sputtering yield</i> (rendimento) de alguns elementos em função da energia do íon de argônio (MATSUNAMI, 1984). .....	22
Figura 6: a) Esquematização da técnica de <i>magnetron sputtering</i> mostrando os íons confinados próximos a superfície do alvo; b) Alvo de AlN utilizado com a técnica de <i>magnetron sputtering</i> (MOURA, 2010). .....	24
Figura 7: Tabela de classificação dos elementos formadores de nitretos. Grupo 1: intersticiais; Grupo 2: covalentes; Grupo 3: intermediários; Grupo 4: nitretos tipo sal e Grupo 5: nitretos voláteis (Adaptado de ANDREW 1996). .....	26
Figura 8: Diagrama de fases Nb-N (Adaptado de ASM HANDBOOK, 1990). .....	28
Figura 9: Estrutura da wurtsita (Adaptado de ANDREW, 1996). .....	32
Figura 10: Esquematização do fenômeno de difração (PECHARSKY, 2005). .....	35
Figura 11: Esquematização do processo de difração de raios-X com incidência rasante. .....	36
Figura 12: Representação do processo de incidência e espalhamento do feixe de íons para análises de RBS. .....	37
Figura 13: Processo de retroespalhamento. .....	38
Figura 14: Esquematização de um espectro de RBS para um filme AB (HÜBLER, 1994). .....	39
Figura 15: Simulação realizada no programa Rump para uma amostra de NbN. ....	40
Figura 16: Representação do ensaio de nanodureza (Adaptado de ANTUNES, 2006). ..	41
Figura 17: Esquematização do microscópio eletrônico de varredura. ....	42
Figura 18: Padrão de difração para a amostra NbN1407 (NbN – PDF 01-071-0162)... ..	48

Figura 19: Espectro obtido por RBS e simulado através do Rump da amostra NbN1407. .....	49
Figura 20: Padrão de difração dos filmes finos de AlN, NbN, NbAlN_1, NbAlN_2 e NbAlN_3 (NbN – PDF 01-071-0162, AlN – PDF 03-065-3409 e Nb - PDF 00-035- 0789).....	52
Figura 21: Padrões de GIXRD para os filmes finos de AlN como depositado (CD), oxidado à 400, 500 e 600°C (AlN – PDF 03-065-3409).....	53
Figura 22: Padrões de GIXRD para os filmes finos de NbN como depositado (CD), oxidado à 400, 500 e 600°C (NbN – PDF 01-071-0162, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – PDF 01-071-0336 e Nb - PDF 00-035-0789).....	54
Figura 23: Padrões de GIXRD para os filmes finos de NbAlN_1 como depositado (CD), oxidado à 400, 500 e 600°C (NbN – PDF 01-071-0162, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – PDF 01-071-0336 e Nb - PDF 00-035-0789).....	55
Figura 24: Padrões de GIXRD para os filmes finos de NbAlN_2 como depositado (CD), oxidado à 400, 500, 600 e 700°C (NbN – PDF 01-071-0162, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – PDF 01-071- 0336, Nb - PDF 00-035-0789 e AlNbO <sub>4</sub> PDF – 01-073-6074).....	56
Figura 25: Padrões de GIXRD para os filmes finos de NbAlN_3 como depositado (CD), oxidado à 400, 500, 600 e 700°C (NbN – PDF 01-071-0162, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – PDF 01-071-0336 e Nb - PDF 00-035-0789).....	57
Figura 26: Imagem obtida por MEV da superfície da amostra NbAlN_1.....	58
Figura 27: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras de AlN oxidadas a 400°C (a); 500°C (b) e 600°C (c).....	59
Figura 28: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras de NbN oxidadas a 400°C (a); 500°C (b) e 600°C (c).....	61
Figura 29: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras de NbAlN_1 oxidadas a 400°C (a); 500°C (b) e 600°C (c).....	62
Figura 30: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras de NbAlN_2 oxidadas a 400°C (a); 500°C (b) e 600°C (c).....	64
Figura 31: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras de NbAlN_3 oxidadas a 400°C (a); 500°C (b) e 600°C (c).....	65
Figura 32: Valores de dureza obtidos para as amostras de AlN, NbN e NbAlN como depositadas. ....	66
Figura 33: Razão $H^3/E^2$ para os filmes de AlN, NbN e NbAlN.....	68

## Lista de tabelas

Tabela 1: Tabela de propriedades do AlN (ANDREW, 1996).....	31
Tabela 2: Fluxos dos gases (Ar e N <sub>2</sub> ) utilizados para a deposição dos filmes de NbN..	45
Tabela 3: Concentração elementar e espessura dos filmes finos de NbN. ....	50
Tabela 4: Concentração de Nb/Al nos filmes NbAlN (% átomos). ....	51

# 1 – Introdução

Filmes finos de elevada dureza compostos por nitretos de metais de transição vem sendo amplamente utilizados na indústria metal mecânica por suas excelentes propriedades mecânicas, inércia química e alta estabilidade térmica, sendo utilizados nos mais diversos setores, como revestimentos protetores resistentes ao desgaste e corrosão, aumentando a vida útil do material ou peça para que estes possam ser utilizados em ambientes mais agressivos.

Entre os nitretos de metais de transição, o nitreto de nióbio (NbN) tem obtido destaque, pois além de suas propriedades supercondutoras, esses revestimentos apresentam uma grande variedade de propriedades mecânicas e tribológicas, entre outras características que o torna um material interessante em aplicações que exijam bom desempenho mecânico (FENKER, 2003; HAN, 2004; KIM, 2004). Inicialmente, filmes finos de NbN foram utilizados como componente de filme tipo multicamada junto com nitreto de titânio (TiN), apresentando melhorias significativas quanto à dureza e também a resistência à corrosão desses filmes. Em alguns destes trabalhos, propriedades dos dois nitretos foram analisadas isoladamente, tendo o NbN apresentado maiores valores de dureza e resistência ao desgaste quando comparado ao TiN (JOUVE, 1996; RUTHERFORD, 1996; LARSSON, 1996; LARSSON 1997). No entanto, apesar destas boas propriedades, o NbN apresenta temperatura de oxidação próxima a 400° C (BARSHILIA, 2006; BENKAHOUL, 2004; FONTALVO, 2007; NEDFORS, 2014; SANDU, 2006; WEN, 2013), o que prejudica seu uso em aplicações como ferramentas de corte, onde o material está exposto a condições severas de desgaste, podendo alcançar temperaturas de até 1000°C em operação (PALDEY, 2003; ROGSTRÖM, 2015; SANCHÉZ, 2010).

O comportamento de filmes finos expostos a temperaturas elevadas, mais especificamente mudanças na microestrutura e nas propriedades mecânicas, vem sendo constantemente estudado nos últimos anos. JEONG *et al.* (2002) observaram o comportamento de filmes finos multicamadas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NbN após tratamento térmico, neste caso, foi possível verificar que o aumento da temperatura do envelhecimento provoca uma redução nos valores de dureza destes revestimentos, prejudicando também

a adesão dos mesmos. Em estudo mais recente, CABIBBO *et al.* (2015) fez uma análise constitutiva da redução de dureza de filmes finos multicamada compostos por NbN/CrN. Foi relatado no trabalho que a oxidação dos componentes do revestimento (NbN e CrN) seria um dos principais responsáveis pela degradação das propriedades mecânicas do material causada após a exposição à alta temperatura.

Uma das possibilidades de melhoria das propriedades destes revestimentos para uso em altas temperaturas é a adição de outros elementos químicos, a exemplo do alumínio, que já tem sido utilizado em outros nitretos, tais como nitreto de titânio e alumínio (TiAlN) TiAlN e nitreto de cromo e alumínio (CrAlN), apresentando bons resultados na melhoria de propriedades mecânicas e resistência à oxidação e estabilidade térmica destes materiais (JEHN, 1987; PALDEY, 2003; SUBRAMANIAN, 2011; WANG, 2012). LI *et al.* (2014) observaram a influência da concentração de alumínio em filmes finos de TiAlN para amostras com até 31 at% de Al houve um aumento nos valores de dureza, no entanto, para concentrações acima desse valor, foi observado uma redução drástica na dureza dos revestimentos. A introdução em excesso de alumínio na rede cristalina do filme fino promove a formação de AlN, que escoia para os contornos de grão e, devido a sua baixa dureza, é responsável pela queda na dureza do TiAlN. LIN *et al.* (2008) verificaram o comportamento frente à oxidação de filmes finos de CrN e CrAlN, sendo que os filmes finos de CrAlN apresentaram uma maior resistência à oxidação, suportando temperaturas de até 800°C, enquanto que os filmes de CrN puros oxidaram a 600°C.

Entretanto, poucos trabalhos a respeito dos filmes finos de NbAlN são encontrados na literatura. SELINDER *et al.* (1995) depositaram filmes finos de Nb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N em substrato de MgO fazendo um estudo das mudanças na microestrutura dos revestimentos com a adição do alumínio. FRANZ *et al.* (2010) mostraram que a adição de alumínio em filmes de NbAlN proporcionava uma melhoria significativa na dureza e na resistência frente a oxidação desses revestimentos, sendo que os melhores resultados obtidos foram para revestimentos que apresentavam maiores concentrações de alumínio em sua microestrutura. BARSHILIA *et al.* (2008) verificaram a influência do fluxo de nitrogênio adotado nas deposições por *magnetron sputtering* e a variação da tensão negativa aplicada ao substrato nas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas dos filmes finos de NbAlN. Testes de oxidação também foram realizados, filmes finos de NbN oxidavam em temperaturas entre 300 e 400°C, enquanto que os revestimentos com

adição de alumínio resistiram a temperatura de 700°C, entretanto a partir de 650°C a temperatura afeta na adesão do filme ao substrato provocando assim uma redução nos valores de dureza.

Através da literatura é possível constatar que a quantidade de alumínio que é adicionada ao revestimento afeta diretamente propriedades como dureza e o comportamento dos revestimentos frente à oxidação. Contudo informações como morfologia e tipo de ligações químicas existentes entre os elementos Nb, Al e N ainda não estão completamente esclarecidas na literatura, uma vez que o NbN é um material complexo e que apresenta diversas fases cristalinas (LENGAUER, 2000). Devido a essa característica do NbN, pequenas modificações nos parâmetros de deposição podem afetar a morfologia e microestrutura afetando diretamente as propriedades dos filmes finos obtidos.

A partir do que foi exposto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a influência da variação na concentração de alumínio em filmes finos de NbAlN depositados por *magnetron sputtering* reativo e caracterizar estes revestimentos por Difração de Raios X em Ângulo Rasante (GIXRD), Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS), Espectroscopia por Espalhamento Rutherford (RBS), análises de nanodureza e testes de oxidação a altas temperaturas, a fim de verificar possíveis mudanças morfológicas, químicas e mecânicas nas propriedades destes.



## 2 – Revisão da literatura

### 2.1 – Filmes finos

A utilização de filmes finos tem sido uma alternativa para melhoria de propriedades de materiais para vários setores, desde diferentes campos da engenharia, na área médica ou para fins decorativos. Tal prática é de grande interesse para as indústrias, principalmente a metal mecânica, pois a deposição de filmes finos pode proporcionar propriedades como resistência ao desgaste mecânico, corrosivo, resistência à abrasão, elevada dureza, estabilidade térmica, contribuindo assim no aumento da vida útil da peça a ser revestida (AGUZZOLI, 2008; BLANDO, 2005; TENTARDINI 2000).

Filmes finos são revestimentos com espessuras que variam numa escala de nanômetros até alguns micrômetros, tais filmes são depositados sobre uma superfície ou substrato. Na Figura 1 é mostrada uma micrografia obtida por MEV da seção transversal de um filme fino de NbAlN sobre silício monocristalino.



Figura 1: Seção transversal de um filme fino de NbAlN depositado em substrato de silício (Adaptado de FRANZ, 2010).

As técnicas de deposição são classificadas de acordo com suas características e podem ser agrupadas de acordo com as semelhanças entre os processos, como por exemplo, as técnicas que utilizam deposição física de vapor (PVD). Nesse tipo de deposição, ocorre a remoção de partículas de uma fonte sólida que são levadas

até uma superfície (substrato) dentro de uma câmara de alto vácuo (AGUZZOLI, 2008; BUNSHAH, 1994; SESHAN, 2002; TENTARDINI, 2000; WASA, 2004).

A formação dos filmes sobre o substrato irá envolver os processos de nucleação e crescimento. Nos processos PVD, à medida que os átomos são removidos da fonte sólida para o substrato, eles irão perder energia quando atingirem a superfície, podendo ocorrer a difusão interagindo com outros átomos adsorvidos ou voltarem à fase gasosa. Para que ocorra processo de formação dos filmes finos os átomos adsorvidos na superfície se juntam formando pequenos aglomerados, que são chamados clusters, estes crescem em ilhas e, devido sua alta mobilidade, essas ilhas coalescem. Com o decorrer da deposição, as ilhas continuam a crescer por coalescimento dando origem a canais e buracos isolados que são posteriormente preenchidos até a formação de um revestimento contínuo. A intensidade da mobilidade desses aglomerados vai depender da energia cinética dos mesmos e também da força de interação entre a superfície e os átomos adsorvidos sobre ela; quanto maior essa interação, mais denso será o núcleo formado. Uma esquematização das etapas do processo é mostrada na Figura 2 (AGUZZOLI, 2008; BUNSHAH, 1994; TENTARDINI, 2000; WASA, 2004).

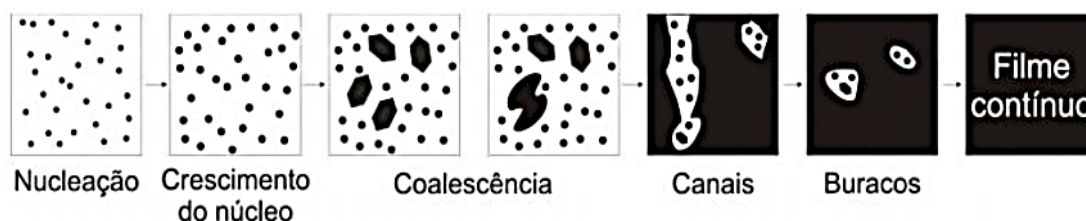


Figura 2: Esquematização ilustrativa do início da nucleação e início do crescimento do filme (AGUZZOLI, 2008).

Entre as várias técnicas de deposição de filmes finos por PVD, um dos processos mais utilizados é a deposição por pulverização catódica ou *sputtering*.

## 2.2 – Pulverização catódica ou *sputtering*

O choque entre os átomos acelerados contra uma superfície sólida pode provocar vários fenômenos. Para que esses fenômenos ocorram, alguns fatores são levados em consideração, entre eles é possível citar a natureza dos átomos do sólido e da partícula incidente, a massa e carga desses átomos e partículas e suas respectivas energias cinéticas, que é um dos principais responsáveis por definir qual dos efeitos irá ocorrer (SESHAN, 2002; TENTARDINI, 2004).

A Figura 3 mostra a esquematização das interações que ocorrem quando há o choque entre as partículas e a superfície do material.

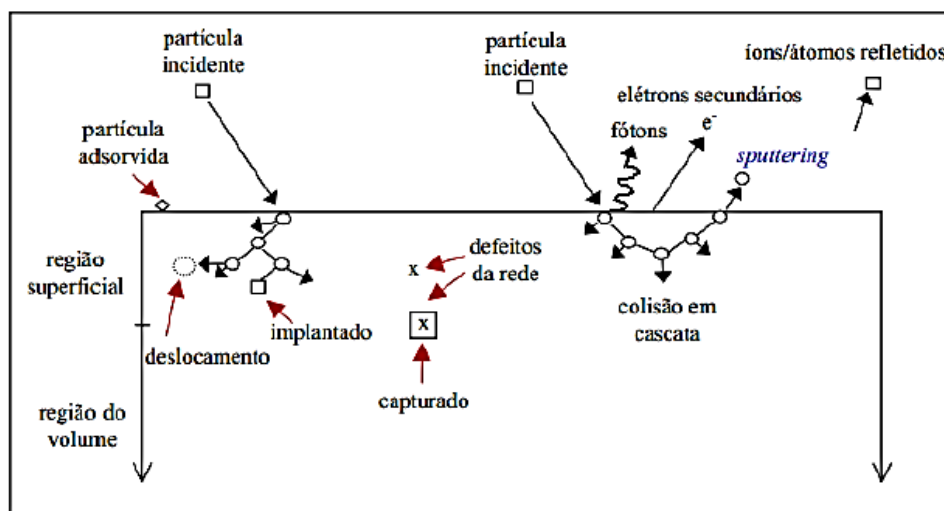


Figura 3: Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem na superfície de um sólido bombardeado por partículas energéticas (TENTARDINI, 2000).

É chamado de *sputtering* o fenômeno no qual átomos ou moléculas da superfície de um sólido são arrancados no momento que colidem com partículas incidentes, o efeito ocorre através da transferência de energia entre as partículas do sólido e as partículas incidentes. Para isso, a partícula incidente deve apresentar energia cinética maior ou igual a energia de ligação dos átomos da superfície do sólido, quando a colisão ocorre a energia é então transferida para os átomos da superfície do sólido fazendo com que estes sejam movidos para posições adjacentes, empurrando átomos

vizinhos, gerando assim colisões em efeito cascata, o efeito *sputtering* ocorre caso esse processo promova a ejeção de algum átomo da rede do sólido para a fase gasosa (BLANDO, 2005; SESHAN, 2001; TENTARDINI, 2004).

As partículas que são arrancadas do sólido possuem, em média, energia que varia de 10 a 100 eV. Quando as partículas são removidas do sólido pode ocorrer o processo de neutralização das mesmas ou também podem ser depositadas em uma amostra previamente preparada (BLANDO, 2005; BUNSHAD, 1982; TENTARDINI, 2004).

As partículas incidentes utilizadas no processo geralmente são íons, devido a possibilidade de acelerá-los com auxílio da aplicação de um campo elétrico até uma dada energia cinética. Durante a deposição, para que haja o efeito do *sputtering*, as dimensões da partícula incidente são de grande importância. Partículas muito pequenas não são eficientes, pois não possuem seção transversal satisfatória para promover a locomoção dos átomos no sólido, partículas grandes também não são indicadas, pois o choque das mesmas com o alvo pode causar retirada de aglomerados no lugar de átomos, por isso se faz necessário que a partícula incidente apresente tamanhos equivalentes a um átomo. Em geral, gases nobres são adotados devido a sua inércia química, entre eles, o argônio é bastante utilizado por apresentar uma massa atômica considerável (40), com dimensões adequadas para promover a remoção dos átomos, tendo também como vantagem a facilidade de se obter o gás em sua forma pura (TENTARDINI, 2000).

## **2.3 – Deposição de filmes finos por *sputtering***

Dentre os diversos processos de deposição de filmes finos a técnica por *sputtering* se destaca pelas características do filme obtido, como boa aderência, a possibilidade de controle dos parâmetros de crescimento do filme, deposição de filmes compostos, entre outras.

Essa técnica consiste na retirada de átomos de um alvo e deposição destes em um substrato, todo o processo ocorre em câmaras de vácuo com gases em baixa

pressão. A evacuação da câmara é importante, pois isso aumenta a distância entre colisões entre duas partículas, o chamado livre caminho médio, fazendo com que a maioria dos átomos ejetados do alvo chegue até o substrato.

Durante o processo, uma alta tensão é aplicada formando assim uma diferença de potencial entre o alvo, que é conectado ao polo negativo de uma fonte, no caso de corrente contínua, e o substrato (ânodo), estabelecendo entre eles uma descarga elétrica luminosa, que é uma região eletricamente neutra composta por íons do gás de trabalho (Ar) e elétrons denominada plasma. Assim, é possível acelerar íons provenientes da descarga do plasma e orientá-los na direção do alvo por conta do campo elétrico gerado. Elétrons livres presentes na câmara vão seguir em direção ao substrato, ionizando átomos de argônio quando eventuais colisões acontecem, carregando estes positivamente. O choque entre os íons e o alvo ejetam átomos que seguem em direções aleatórias, parte deles chega ao substrato criando condições para a formação do filme (OHRING, 1992).

Na Figura 4 é apresentado um esquema do processo de deposição por *sputtering*.

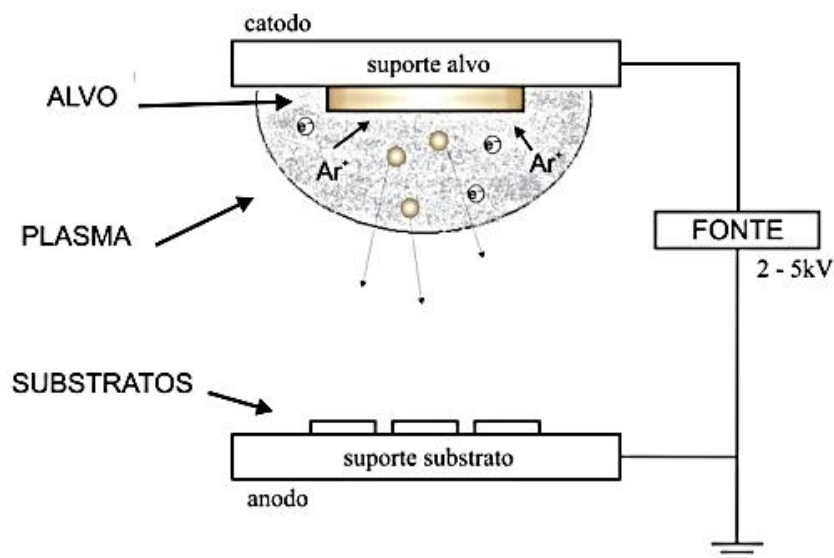


Figura 4: Esquemática do processo de deposição por *sputtering* (SCHEIDT, 2014).

O plasma deve se tornar autossustentável a partir de um determinado valor de corrente, quando os átomos começam a ser ejetados, íons do gás de trabalho vão produzir elétrons secundários a partir do choque com o alvo, esses elétrons ajudam na manutenção do plasma à medida que ocorrem colisões entre eles e partículas neutras presentes no sistema.

Uma variável importante na caracterização de um sistema de *sputtering* é o seu rendimento (*sputtering yield*), conhecido pela sigla *S*, que mede a eficiência que os átomos do alvo são arrancados. O rendimento vai depender diretamente do tipo de material do alvo, por conta dos valores de energia de ligação e massa dos átomos, do gás utilizado e também da temperatura e pressão que determinam as taxas de deposição dos materiais no processo. O valor de *S* é dado pela razão entre o número de átomos arrancados pelo número de íons incidentes (MOURA, 2010).

Na Figura 5 é mostrado um gráfico do rendimento (*S*) para vários elementos em função da energia do íon do gás argônio, entre eles o rendimento para íons de alumínio.

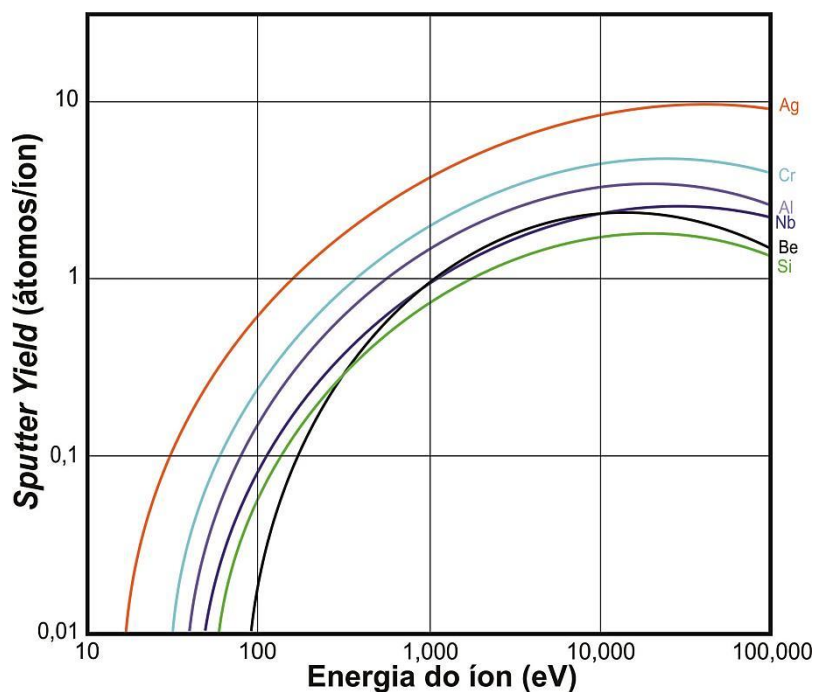


Figura 5: *Sputtering yield* (rendimento) de alguns elementos em função da energia do íon de argônio (Adaptado de MATSUNAMI, 1984).

### **2.3.1 – Processo de *sputtering* por corrente contínua (DC *sputtering*)**

Todo o processo de deposição explicado até aqui foi para o sistema DC *sputtering* ou diodo *sputtering*, nesse caso a fonte de tensão utilizada para o processo de deposição dos filmes finos é de corrente contínua, sendo utilizada para deposição de materiais condutores. A utilização da técnica DC *sputtering* para materiais isolantes ou semicondutores vai provocar um acúmulo de carga positiva na superfície do alvo e por consequência vai haver uma redução na eficiência do processo de *sputtering* provocando a extinção do plasma.

### **2.3.2 – Processo de *sputtering* por rádio frequência (RF *sputtering*)**

A técnica RF *sputtering* é utilizada no caso de alvos não condutores ou que apresentam condutividade baixa, nesse caso há uma modificação no processo mostrado anteriormente com aplicação de um sinal alternado de alta frequência a partir de uma fonte de corrente alternada, geralmente em rádio frequência, cujo espectro de frequências varia tipicamente entre os 5 e 30 MHz, sendo a de 13,56 MHz a mais utilizada. Quando o potencial negativo é aplicado, os íons positivos são atraídos pelo alvo carregando-o positivamente, durante a alternância positiva da fonte, elétrons são atraídos à superfície do alvo descarregando o mesmo. Devido a constante descarga de elétrons, o alvo volta a assumir o papel de cátodo durante maior parte do processo. Dessa forma é possível a produção de filmes a partir de alvos dos mais variados tipos, não dependendo da resistividade do mesmo (MOURA, 2010; OHRING, 1992).

### 2.3.3 – Magnetron sputtering

No *sputtering* convencional nem todos os elétrons vão contribuir para a ionização do gás de trabalho, alguns deles são acelerados em direção à parede da câmara, o que pode produzir radiação e aquecimento. Para otimizar o processo de deposição e evitar eventuais problemas a técnica de *magnetron sputtering* foi desenvolvida. Nessa técnica um campo magnético é aplicado na direção perpendicular à tensão aplicada ao alvo. Assim, a partir do produto vetorial entre o campo magnético e elétrico presentes no processo, o cruzamento entre esses campos vai produzir o confinamento dos elétrons secundários emitidos em uma região próxima ao alvo. Esse acúmulo de elétrons vai dar origem a um aumento significativo na probabilidade de ocorrência de uma colisão entre os elétrons e os átomos do gás, e conseqüentemente há um aumento no grau de ionização tornando o plasma mais denso. Uma esquematização do processo é mostrada na Figura 6a. A utilização desse método permite a diminuição da pressão do gás, em pressões menores o número de colisões também é reduzido, tornando o *sputtering* mais direcional (ADAM, 2013; BOM, 2011; MOURA, 2010; SESHAN, 2002).

Na Figura 6b é mostrado o efeito do confinamento dos elétrons, onde apenas a região periférica do alvo é erodida.

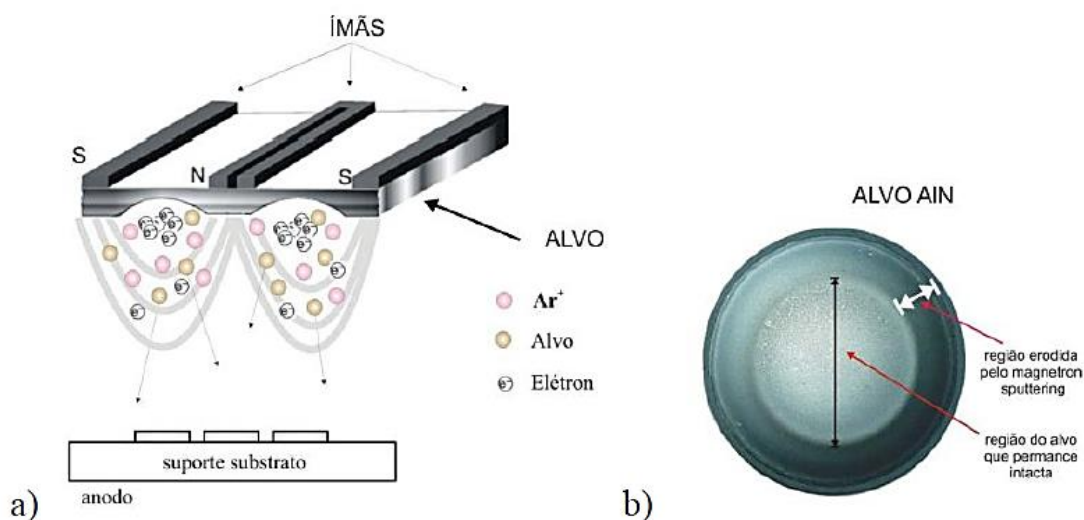


Figura 6: a) Esquematização da técnica de *magnetron sputtering* mostrando os íons confinados próximos a superfície do alvo; b) Alvo de AlN utilizado com a técnica de *magnetron sputtering* (MOURA, 2010).



### **2.3.4 – *Sputtering* reativo**

Uma alternativa para a pesquisa de novos materiais e propriedades de filmes finos é a técnica de *sputtering* reativo devido a grande variedade de filmes que podem ser depositados com composições variadas, como óxidos, nitretos e carbetos. O método é utilizado com alvos de materiais puros, porém além do gás de trabalho outro gás, o nitrogênio, por exemplo, é adicionado ao processo. Esse gás adicional vai reagir com os átomos que são ejetados da superfície do alvo.

O processo é simples, porém pode ser afetado por um grande número de parâmetros. Nessa técnica, a presença do gás reativo pode reagir não só com os átomos depositados no substrato, mas também na superfície do alvo, o que pode causar contaminação do mesmo. As propriedades e estrutura do filme obtido vão depender dos parâmetros adotados na deposição e da razão entre as pressões parciais dos gases utilizados. O uso da técnica possibilita a obtenção de compostos complexos utilizando alvos metálicos, permite também um maior controle dos parâmetros do processo.

## **2.4 – Nitretos refratários**

Os compostos formados pelo nitrogênio e elementos com valores de eletronegatividade menores ou iguais a do mesmo são chamados de nitretos. Os nitretos são classificados em grupos a depender de suas características e propriedades, a exemplo dos nitretos refratários, que é uma classe de material que tem como principais características elevado ponto de fusão, acima de 1800°C, alta dureza e estabilidade química. São materiais que atraem um grande interesse industrial por ter uma vasta gama de aplicações, tal como o uso para proteção de ferramentas de corte, resistência ao desgaste, usados em semicondutores, entre outras aplicações (ANDREW, 1996).

A classificação dos nitretos pode ser definida basicamente em cinco grupos, os intersticiais, covalentes, intermediários, tipo sal e os voláteis. Esta divisão é feita

baseada nas características da ligação eletrônica entre os átomos e também na sua estrutura eletrônica como é mostrado na Figura 7.

Grupo 4						Grupo 2		Grupo 5								
Li	Be					B	C	N	O	F						
Na	Mg		Grupo 1		Grupo 3		Al	Si	P	S	Cl					
K	Ca	Sc	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	<b>Ge</b>	<b>As</b>	Se	Br
Rb	Sr	Y	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	Te				Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Ca	Ba	La	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	Re				Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra	Ac														
						Grupo 4										

Figura 7: Tabela de classificação dos elementos formadores de nitretos. Grupo 1: intersticiais; Grupo 2: covalentes; Grupo 3: intermediários; Grupo 4: nitretos tipo sal e Grupo 5: nitretos voláteis (Adaptado de ANDREW 1996).

Os elementos em negrito na tabela: Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta, Ba, Al e Si, formam os nitretos refratários.

Nitretos de metais de transição refratários se destacam no estudo de revestimentos protetores por possuírem características como estabilidade térmica e elevado ponto de fusão, sendo um campo de vasta aplicação na indústria. Dentre esses nitretos, o nitreto de titânio (TiN), que já vem sendo estudado há mais tempo, é usado como referência na verificação do potencial de outros revestimentos.

O interesse no estudo de outros nitretos, compostos também por metais de transição, surgiu da necessidade de desenvolvimento de materiais que trabalhassem em condições extremas que não seria possível a aplicação do TiN, como por exemplo o fato do material não apresentar resistência a oxidação em temperaturas maiores que 550° C (PALDEY, 2003).

## **2.4.1 – Nitretos intersticiais**

Nesses nitretos, a diferença de eletronegatividade e de tamanho atômico entre o nitrogênio e o metal é muito grande, fazendo com que os átomos de nitrogênio se posicionem nos interstícios do metal. Entre os nitretos intersticiais, apenas os metais do grupo IV e V da tabela periódica vão dar origem à nitretos refratários, o nitreto de nióbio é um deles. As ligações eletrônicas entre esses nitretos são, em sua maioria, metálicas, podendo haver ligações covalentes e iônicas, o que promove características como condutividade elétrica e térmica, inércia química, sendo responsável também pelo alto ponto de fusão, entre outras propriedades (ANDREW, 1996).

## **2.4.2 – Nitreto de nióbio**

Além das propriedades supercondutoras, o nitreto de nióbio, assim como outros nitretos de metais de transição, apresentam excelentes propriedades como dureza, resistência ao desgaste, resistência à corrosão, entre outras. Devido a essas propriedades, o nitreto tem atraído o interesse não só da comunidade científica, mas também do setor industrial por sua vasta gama de aplicações.

Alguns pesquisadores estudaram a possibilidade de utilização do NbN como componente de filmes finos tipo multicamada na formação de filmes como CrN/NbN, TiN/NbN (BARSHILIA, 2004; HOVSEPIAN, 2005; WEN, 2009; ZENG, 1999), tais filmes são investigados para a obtenção de revestimentos com alta dureza e resistência a corrosão elevada.

A partir da literatura é possível notar que os processos de formação de nitretos de nióbio estão associados, principalmente, a fatores como a temperatura, pressão e a concentração química de nitrogênio que a deposição é realizada, a mudança em qualquer um desses fatores vai influenciar na estrutura, morfologia e propriedades do filme obtido (BENKAHOUL, 2004; CANSEVER, 2008; FONTALVO, 2007; KIM, 2004).

O diagrama de fases nióbio-nitrogênio é mostrado na Figura 8. Nesse diagrama é possível verificar as diversas fases presentes ao longo da variação de nitrogênio em uma liga Nb-N. Essa variação é notada tanto em porcentagem de átomos quanto em porcentagem em peso de nitrogênio, os limites são dados nas taxas de 63% e 20%, respectivamente. Um dos pontos importantes do diagrama é o limite de solubilidade do nitrogênio no nióbio, os valores observados ficam em aproximadamente 3% em peso de nitrogênio e temperatura próxima de 2300° C (BORCZ, 2010).

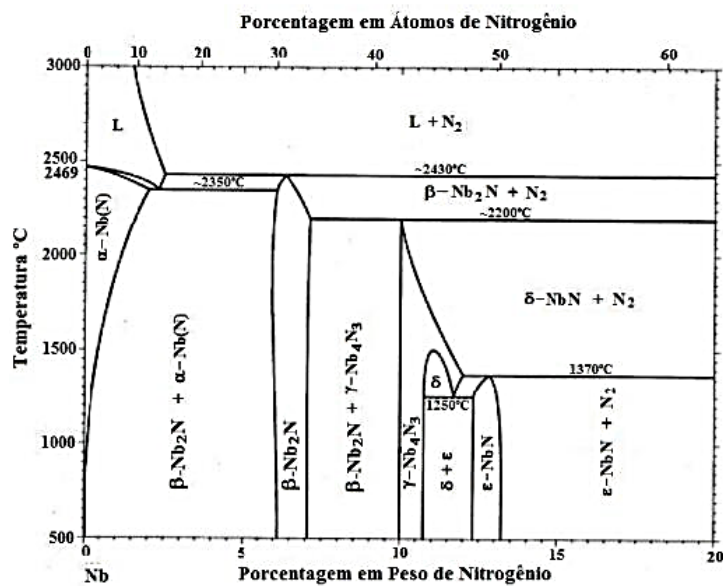


Figura 8: Diagrama de fases Nb-N (Adaptado de ASM HANDBOOK, 1990).

Dentre as diversas fases encontradas para o sistema Nb-N, as mais comuns encontradas na literatura são as fases hexagonais simples ( $\beta$  - Nb<sub>2</sub>N e  $\epsilon$  - NbN) e a fase cúbica de corpo centrado ( $\delta$  - NbN). As cores características desses filmes variam da coloração prateada, nos casos de filmes finos de NbN na fase hexagonal, para a coloração dourada, que são características dos filmes com fase cúbica (MERCIER, 2014). Segundo pesquisadores como FONTALVO et al, (2007), que realizou ensaios tribológicos em filmes finos de nitretos de nióbio depositados em um substrato de aço rápido M2, o nitreto  $\beta$  - Nb<sub>2</sub>N pode apresentar dureza variando entre 30 e 35 GPa e módulo de Young de 400 GPa, a dureza para estrutura cúbica encontrada em seu

trabalho pode variar de 25 a 28 GPa, apresentando módulo de Young de 430 GPa, resultado similar foi encontrado por BENKAHOUL et al. (2004).

Para alguns filmes finos de metais de transição, a exemplo do ZrN e TiN, a coloração dourada encontrada é também um indício da obtenção de uma estrutura com estequiometria 1:1 (DEBESSAI, 2004; LAMNI, 2004). A partir da literatura, os filmes finos de NbN com estrutura cúbica de face centrada e estequiometria 1:1 apresentavam melhores propriedades supercondutoras em comparação à outras fases, e por esse motivo eram as mais utilizadas nos trabalhos (OLAYA, 2008; TORCHE, 2003). KRISHNAN *et al.* (2011) em seu trabalho, depositaram filmes finos de NbN variando parâmetros como pressão parcial de nitrogênio e temperatura, como resultado, foram obtidos filmes finos com fase  $\delta$  – NbN, sendo que os maiores valores de dureza e as menores taxa de rugosidade superficial obtida foi para o filme que apresentou valores de concentração de nióbio e nitrogênio próximo aos valores estequiométricos.

FENKER *et al.* (2003) depositaram filmes finos de NbN em aço rápido por *magnetron sputtering* reativo. O estudo foi realizado para verificar a influência da variação da pressão parcial de nitrogênio na microestrutura dos revestimentos, propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Nove amostras foram depositadas e a pressão parcial de nitrogênio ( $P_{N_2}$ ) variou de  $1 \times 10^{-2}$  a  $4 \times 10^{-1}$  Pa. As três principais fases do NbN encontradas nos filmes depositados foram  $\beta$  – Nb<sub>2</sub>N, para a amostra com menor  $P_{N_2}$ , as amostras com valores de  $P_{N_2}$  intermediários apresentaram a fase  $\delta$  – NbN e a fase hexagonal  $\delta'$  – NbN foi encontrada para o filme com maior  $P_{N_2}$ . As amostras de médio valor de  $P_{N_2}$  e fase  $\delta$  – NbN apresentaram os melhores resultados tanto de dureza quanto nos testes de corrosão, exibindo microestrutura mais densa e com menos poros.

SANDU *et al.* (2006) estudaram a influência da variação da pressão parcial de nitrogênio na estrutura cristalina, morfologia e dureza em filmes finos de NbN<sub>x</sub> depositados por *magnetron sputtering* reativo. Como já foi dito anteriormente, filmes finos de NbN são compostos, geralmente, por uma mistura de fases, a fase dominante determina a dureza do revestimento. Nesse trabalho a concentração dessas fases foi calculada a partir da Equação (1), onde  $\sum I_A$  e  $\sum I_B$  são a soma das intensidades dos picos presentes nos padrões de difração para cada fase, A e B.

$$A [\%] = \frac{\sum I_A}{\sum I_A + \sum I_B} \quad (1)$$

Os filmes que continham mais que 95% de uma determinada fase foram considerados puros. A partir dos resultados de difração de raios X foi possível verificar que quanto maior a  $P_{N_2}$  maior a presença da fase hexagonal nos filmes. A morfologia obtida nos filmes, a depender da fase encontrada, exibiu grande influência nas características dos filmes. As amostras com menores concentrações da fase  $\delta'$  possuíam estrutura mais refinada, enquanto que os filmes com uma maior quantidade dessa fase tinham grãos maiores e estrutura colunar. A dureza obtida para os filmes finos puros foi de 35 GPa para a fase  $\beta - Nb_2N$ , 40 GPa para a fase  $\delta' - NbN$  e 25 GPa para a fase  $\delta - NbN$ . As estruturas hexagonais possuem uma estrutura mais covalente que a cúbica, o que pode explicar a diferença nos valores de dureza entre as fases. Entretanto, não só a força entre as ligações são responsáveis pela dureza do filme, uma vez que a fase  $\beta - Nb_2N$  chega a ser mais covalente e mesmo apresentando grãos mais refinados ainda tem dureza menor que a fase  $\delta' - NbN$  (SANJINÉS, 2006). A partir de imagens de microscopia de transmissão foi possível observar que a fase  $\beta - Nb_2N$  possuía uma microestrutura com colunas em formato de penas compostas por cristalitos em forma de lamelas, diferente do que foi visto para as fases  $\delta'$  e  $\delta$ , que apresentaram estrutura predominantemente cristalina, sem a presença de defeitos planares ou deslocamentos.

As propriedades apresentadas pelo nitreto de nióbio descritas até agora, torna o mesmo um material bastante interessante em diversos campos de aplicação, desde componentes mecânicos a eletrônicos. Como foi citado anteriormente através de trabalhos já publicados, é possível promover melhorias no material a partir de mudanças em alguns parâmetros de deposição ou até através da adição de outros elementos no processo, tornando possível a obtenção de materiais que resistam a ambientes cada vez mais agressivos, sem que haja danos à peça ou ferramenta utilizada.

### 2.4.3 – Nitretos covalentes

Os nitretos covalentes não são compostos metálicos, como os intersticiais. As diferenças de tamanho e eletronegatividade atômica entre o nitrogênio e o outro elemento são pequenas e apresentam ligação eletrônica covalente. Os nitretos covalentes são formados por elementos do Grupo XIII (B, Al, Ga, In, Tl), além do silício e fósforo. Destes, apenas três são considerados refratários: nitreto de boro, nitreto de silício, e nitreto de alumínio (ANDREW, 1996).

### 2.4.4 – Nitreto de alumínio

O AlN está entre os materiais mais estáveis, com a combinação de propriedades como alta condutividade térmica e excelente resistividade elétrica. As principais propriedades do nitreto de alumínio estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Tabela de propriedades do AlN (ANDREW, 1996).

Composição	AlN
Cor	Branco quando puro, cinza com impurezas
Ponto de fusão	2200°C
Condutividade térmica	Até 320 W/m°C para um monocristal
Resistividade elétrica	$10^{13} \Omega\text{cm}$
Dureza	12-19 GPa
Módulo de elasticidade	315 GPa
Resistência à oxidação	Até 1350°C
Resistência química	Inerte para a maioria dos reagentes em temperatura ambiente

O AlN pode apresentar as fases hexagonal (wurtsita), hexagonal compacta e cúbica. A fase mais comum é a wurtsita, sua estrutura é mostrada na Figura 9.

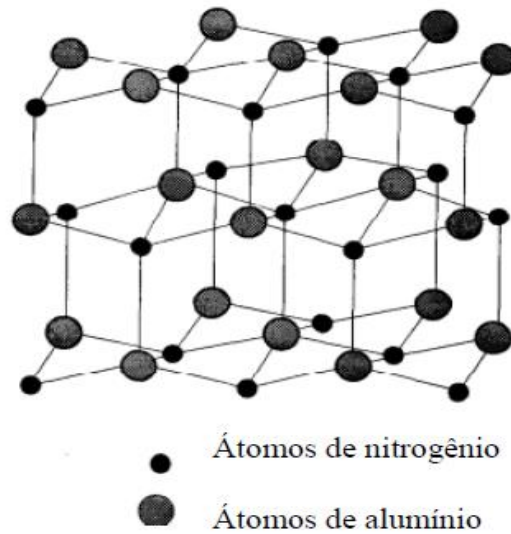


Figura 9: Estrutura da wurtzita (Adaptado de ANDREW, 1996).

Filmes de nitreto de alumínio são geralmente utilizados na fabricação de componentes supercondutores por conta de propriedades como elevada condutividade térmica, filmes piezelétricos entre outros. Eles são comumente utilizados na produção de estruturas compostas que contém alumínio para componentes com aplicações eletrônicas ou estruturais apresentando boa compatibilidade com metais refratários. A combinação de filmes de AlN com outros nitretos é feita para promover melhorias na resistência a oxidação e corrosão dos mesmos (CHENG, 2003; LEE, 2003; WU, 2006).

#### **2.4.5 – Nitretos com adição de alumínio**

Uma alternativa para a melhoria das propriedades dos filmes finos, como dureza e comportamento de revestimentos frente à oxidação, é a adição de outros elementos químicos à estrutura dos mesmos. Filmes compostos por nitretos ternários como o TiAlN e CrAlN tem sido estudados e vem apresentando ótimos resultados na melhoria das propriedades mecânicas e da resistência a oxidação e corrosão dos



revestimentos (BARSHILIA, 2006; BANAKH, 2003; RAMADOSS, 2013; WANG, 2012).

Apesar dos revestimentos de TiAlN e CrAlN já serem utilizados no setor industrial, a demanda por novos materiais que resistam a ambientes cada vez mais agressivos ainda é grande. Com isso, filmes de metais de transição, como o nióbio e zircônio, tem sido estudados também com adição do alumínio em sua estrutura apresentando bons resultados na melhoria das propriedades dos filmes como resistência a oxidação e dureza (BELIARDOUH, 2015; SHI, 2013).

Em seu trabalho, YANG *et al.* (2013) estudaram a influência da adição de pequenas quantidades de zircônio (Zr) em filmes TiAlN. Com os resultados, houve um aumento no valor de dureza desses revestimentos, alcançando uma dureza de até 37,9 GPa, porém foi observado uma mudança da estrutura cúbica de face centrada para hexagonal, devido a redução do limite de solubilidade do AlN no TiAlN por conta da adição do Zr. As amostras com adição de Zr tiveram resultados ainda melhores nos valores de resistência à oxidação, por volta de 900° C. Para filmes finos de ZrAlN, a partir do trabalho feito por FRANZ *et al.* (2012) foi possível observar que esses revestimentos apresentaram resistência a oxidação de 800°C, sendo que os maiores valores de dureza foram obtidos para as amostras com maiores concentrações de alumínio em sua microestrutura.

BARSHILIA *et al.* (2006) fizeram uma comparação de filmes finos tipo multicamada de TiN/NbN e TiAlN/TiN, como resultado foi possível observar que os revestimentos com camadas de NbN tiveram os maiores valores de dureza, porém apresentaram uma baixa temperatura de resistência a oxidação, fazendo a dureza ser reduzida a metade quando expostos a temperaturas elevadas, as amostras com a presença de alumínio, apresentaram valor de dureza menor e uma maior temperatura de resistência a oxidação, de 800°C, sendo que a redução nos valores de dureza quando submetidos a temperaturas elevadas não tinham uma redução tão acentuada.

SANCHÉZ *et al.* (2010) depositaram filmes finos de Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N por RF *magnetron sputtering* e fizeram um estudo sobre a variação das propriedades mecânicas, tribológicas e eletroquímicas dos filmes finos a partir da variação da concentração de alumínio. As concentrações obtidas nas amostras foram 51, 54, 63 e 69 at%. Foi possível verificar que entre 51 e 54 at% de Al, a dureza dos filmes é de 23 e 30 GPa,

respectivamente. No entanto, para concentrações acima de 60% de Al, a dureza tem uma redução drástica devido a presença da fase AlN na microestrutura dos revestimentos.

FRANZ *et al.* (2010) depositaram filmes de NbAlN por evaporação catódica a arco e fez uma análise do comportamento mecânico e a resistência a oxidação dos filmes. Os filmes foram depositados variando a concentração de alumínio na estrutura, Nb<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>, com y variando de 0,4 a 0,8. Para esses filmes, o valor máximo de dureza encontrado foi de 33,5 GPa e a temperatura de resistência a oxidação foi de 800° C.

PALDEY *et al.* (2003) fizeram uma revisão sobre filmes finos (Ti, Al)N. A partir de sua pesquisa é possível observar que a adição do alumínio melhora significativamente as propriedades destes revestimentos quando comparados ao TiN puro. A partir do levantamento feito no trabalho, o aumento na dureza visto nos filmes de TiAlN pode ser explicada pela redução da distância interatômica na microestrutura desses revestimentos. Quando expostos em altas temperaturas, uma densa camada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é formada na superfície dos filmes, aumentando assim a resistência à oxidação do revestimento. Essa camada reduz a difusão de elementos entre o filme e o ambiente, mutuamente.

## **2.5 – Principais técnicas de caracterização**

### **2.5.1 – Difração de raios X**

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada para a identificação das fases cristalinas presentes no material, orientação preferencial dos planos, análise da composição e tamanho do cristalito, desde que a estrutura do material apresente organização em longo alcance.

Para isso, um feixe monocromático de raios X incide sobre a superfície do material, a distribuição atômica dos materiais cristalinos vai provocar o fenômeno de difração do feixe de raios X incidente, a partir da medida dos ângulos de difração e de suas intensidades é possível identificar a estrutura cristalina do material. É necessário

que, após a incidência do feixe, as ondas espalhadas interajam entre si de forma construtiva, ou seja, as ondas espalhadas por planos de átomos em um cristal devem estar em fase (PECHARSKY, 2005).

A Figura 10 abaixo mostra uma esquematização do fenômeno de difração.

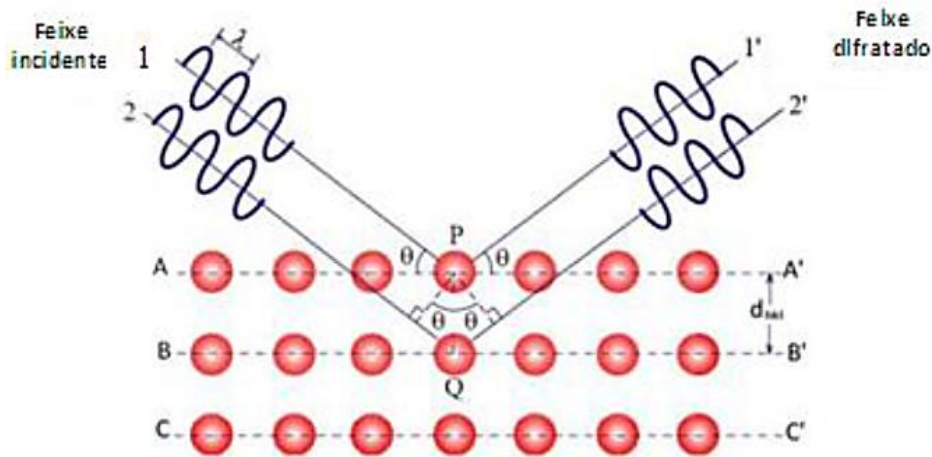


Figura 10: Esquematização do fenômeno de difração (PECHARSKY, 2005).

As condições de difração são expressas pela equação de Bragg, Equação (2). Onde  $N$  é um número inteiro relacionado à ordem da difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raios X e  $d$  é a distância interplanar do cristal (PECHARSKY, 2005).

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

É possível a análise de camadas superficiais a partir a difração de raios X com incidência de ângulo rasante (GIXRD - *Grazing Incidence X-ray Diffraction*). Nesse caso, o feixe de raios X vai incidir na amostra a baixos ângulos, o que reduz a profundidade de penetração do feixe na amostra, permitindo assim a análise apenas em camadas superficiais. Para caracterização de filmes finos, a utilização do ângulo rasante permite então a análise apenas do filme, reduzindo a influência do substrato no

resultado. Uma esquematização do processo é mostrada na Figura 11, o ângulo  $\alpha$  formado entre o feixe incidente e a superfície é mantido fixo e o ângulo de varredura pode variar em  $2\theta$ .

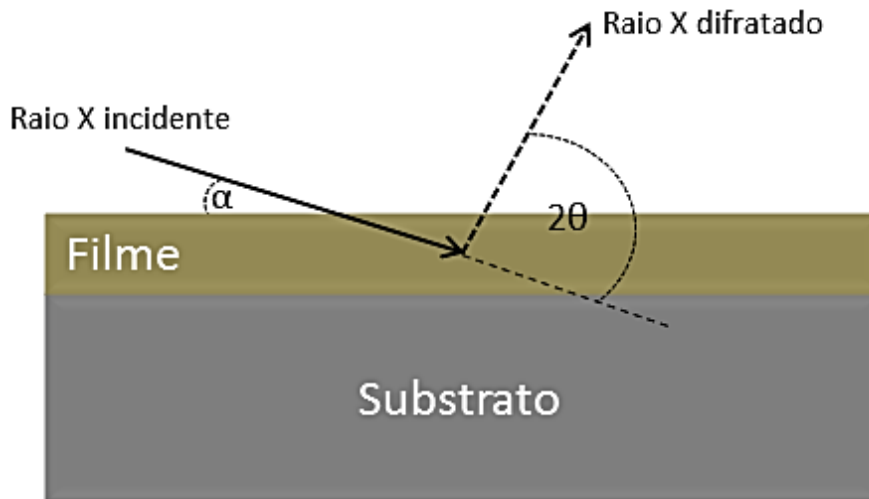


Figura 11: Esquematização do processo de difração de raios-X com incidência rasante.

## 2.5.2 – Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford (RBS - *Rutherford Backscattering Spectrometry*) permite uma análise elementar quantitativa e qualitativa em profundidade de um filme fino de forma não destrutiva. A técnica consiste na medição de energia de partículas de um feixe monoenergético de íons, geralmente de  $\text{He}^+$ , com energia que varia de 1 a 3 MeV, que colidem com átomos da superfície a ser analisada. Após a colisão um detector mede a energia com que esses íons foram retroespalhados (CHU, 1978; HÜBLER, 1994).

Durante a colisão, vai haver uma transferência de energia da partícula incidente para átomos da superfície a ser analisada. A redução de energia da partícula retroespalhada vai depender da razão entre as massas das partículas envolvidas no processo, a partir disso é possível identificar qual a massa dos átomos do alvo e

consequentemente reconhecer o elemento químico presente na superfície (CHU, 1978; KRUG, 2000). Uma representação do processo é mostrada na Figura 12.

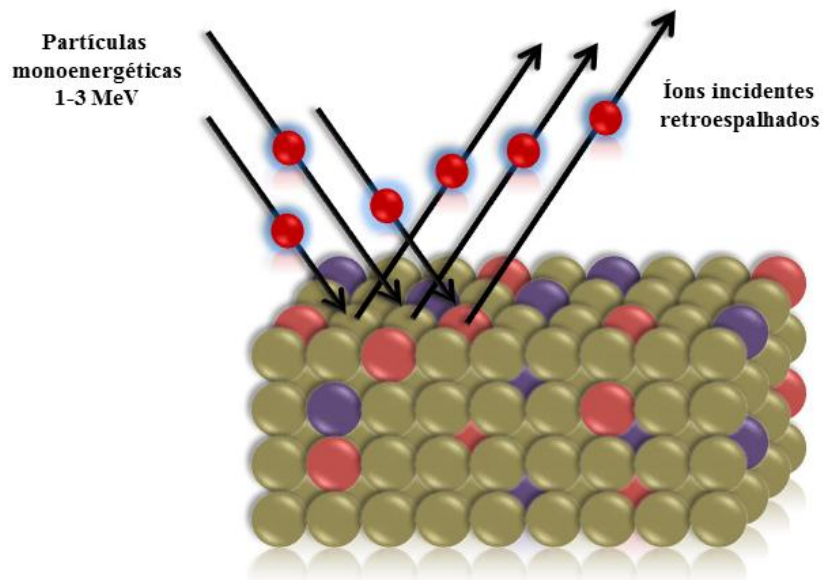


Figura 12: Representação do processo de incidência e espalhamento do feixe de íons para análises de RBS.

O processo de retroespalhamento dos íons ocorre da seguinte forma, as partículas monoenergéticas, de massa  $M_1$ , são aceleradas com energia  $E_0$ , provocando a colisão elástica com o campo nuclear dos átomos da superfície da amostra, como é mostrado na Figura 13.

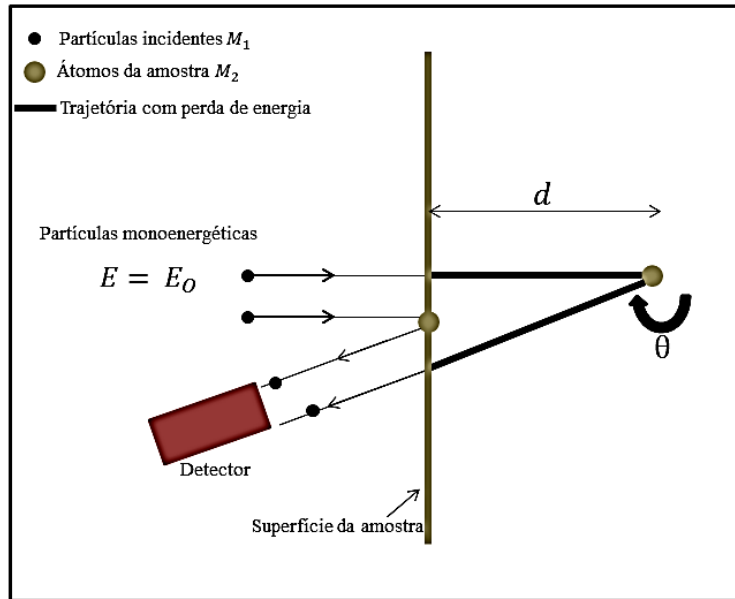


Figura 13: Processo de retroespalhamento.

Quando ocorre colisão com átomos a uma distância  $d$  da superfície da amostra, além da perda de energia causada pela colisão, a partícula incidente perde energia também a medida que penetra na amostra, devido às múltiplas colisões durante a trajetória, com isso é possível identificar a espessura do filme fino analisado.

O fator cinemático  $K$  é utilizado na identificação do elemento químico presente na superfície da amostra, ele é definido pela razão entre a energia após a colisão ( $E$ ) e a energia das partículas monoenergéticas ( $E_0$ ) com mostra a Equação (3) (CHU, 1978).

$$K = \frac{E}{E_0} \quad (3)$$

Sendo que  $K$  tem uma relação direta entre as massas ( $M_1$  e  $M_2$ ) das partículas e o ângulo de detecção como mostra a Equação (4).

$$K = \left[ \frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (4)$$

O espectro da análise de RBS é um gráfico de energia por intensidade. A Figura 14 mostra uma representação de um espectro de um filme composto pelos elementos A e B, sendo que A tem massa maior que B. Quanto maior a massa, maior o fator cinemático e, conseqüentemente, maior a energia do íon retroespalhado (CHU, 1978).

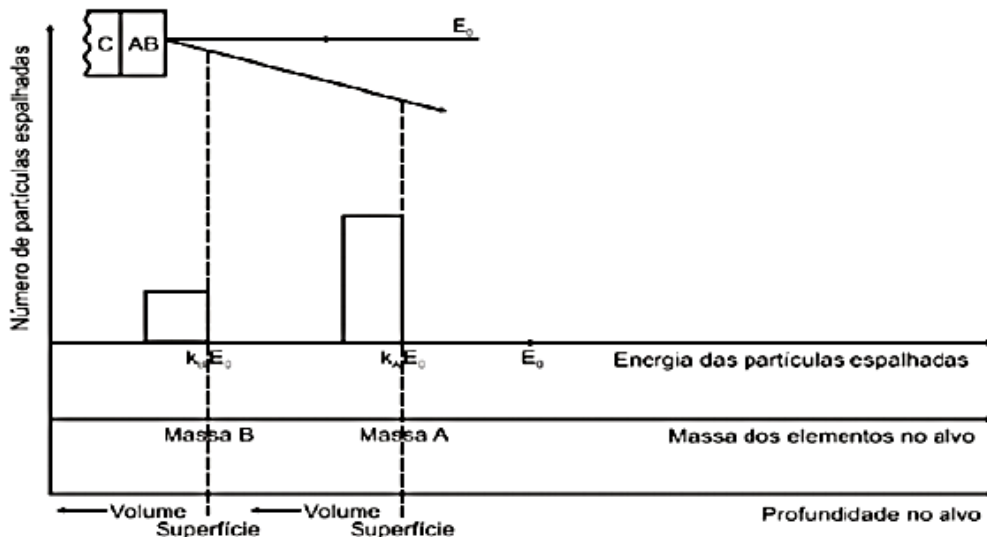


Figura 14: Esquemática de um espectro de RBS para um filme AB (HÜBLER, 1994).

A técnica nos fornece como resultado um gráfico da energia característica de cada elemento por sua intensidade. A interpretação desse gráfico é feita através de um software de simulação chamado Rump. Com este programa de computador é possível identificar qual elemento representa cada pico do gráfico de acordo com suas energias, e sobre o gráfico original fornecido pelo equipamento é feito um gráfico simulado no qual são fornecidos os valores de concentração dos elementos e espessura do filme. A simulação é feita pelo método de tentativa e erro, vários valores de

concentração e espessura são testados até que o gráfico simulado coincida com o gráfico original, como é mostrado na Figura 15.

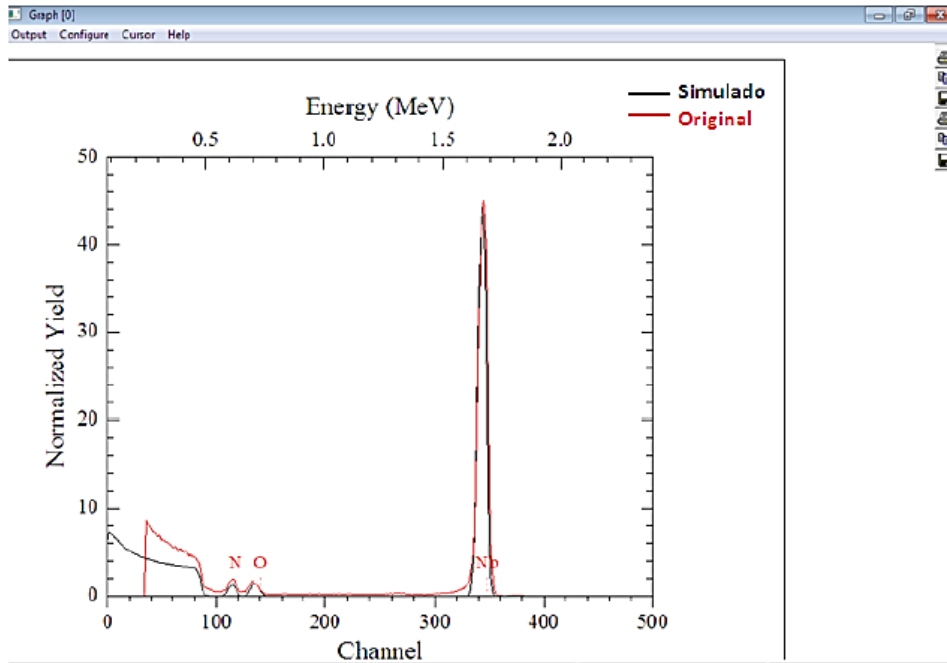


Figura 15: Simulação realizada no programa Rump para uma amostra de NbN.

### 2.5.3 – Nanodureza

O ensaio de nanodureza é de fundamental importância na avaliação da resistência superficial de materiais com uso de revestimentos de filmes finos ou com algum tipo de modificação na superfície. O ensaio é realizado para a determinação de valores de dureza e módulo de elasticidade de camadas superficiais a partir da aplicação de uma carga, medindo-se o tempo e a deformação da superfície do material analisado. A representação do processo é mostrada na Figura 16, onde uma carga  $P$  é aplicada a um indentador sobre a superfície do material, o deslocamento do indentador é medido à medida que a carga vai sendo aplicada (ANTUNES, 2006; SILVA, 2009; VASCO, 2014).



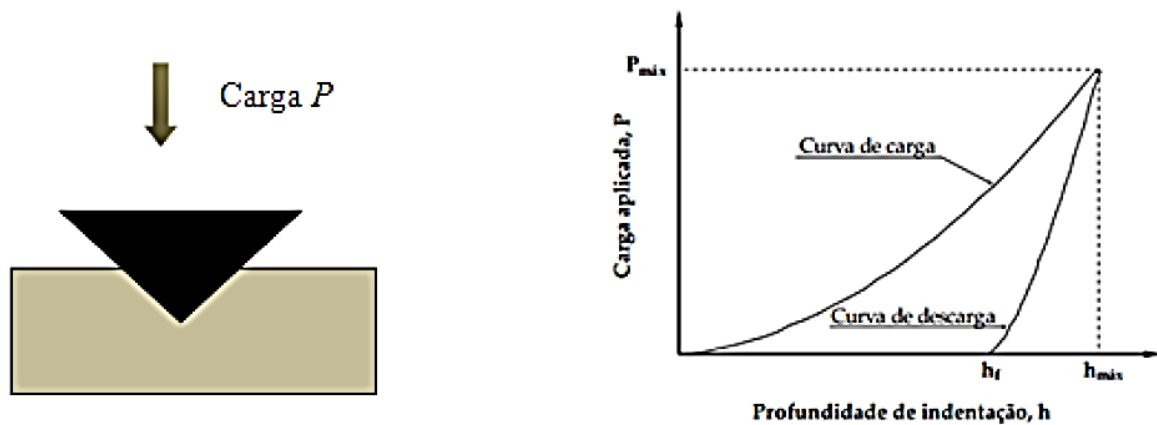


Figura 16: Representação do ensaio de nanodureza (Adaptado de ANTUNES, 2006).

O processo ocorre da seguinte forma, uma carga  $P$  é aplicada a uma determinada taxa até atingir um valor  $P_{\max}$ , é necessário deixar a carga constante por um pequeno intervalo de tempo para que haja a estabilização da deformação induzida pela carga, essa deformação pode ser considerada elástica, plástica ou elastoplástica. Por fim a carga é retirada e o indutor retirado da amostra. A profundidade de penetração do indutor é medida em função da carga  $P$  aplicada.

Através de modelos matemáticos específicos para essa técnica é possível calcular a dureza e o módulo de elasticidade a partir dos valores de carga aplicada e da penetração. Entre esses modelos o mais utilizado é o método de Oliver Pharr (OLIVER, 1992). Os penetradores mais usados são do tipo Berkovich, que possui o formato de uma pirâmide de base triangular. A partir da geometria do indutor e com a obtenção dos valores de carga e deformação causada durante a penetração no material é possível estimar a indentação causada no ensaio (ANTUNES, 2006). Devido às dificuldades de realização de ensaios dinâmicos, alguns parâmetros a respeito dos testes de nanodureza foram normalizados a partir da elaboração da norma ISO 14577 (2002).

## 2.5.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para a avaliação da superfície de materiais a partir de imagens em alta resolução da área a ser analisada. As

imagens são obtidas a partir da incidência de um feixe de elétrons que faz uma varredura na superfície da amostra. Uma representação do processo é mostrada na Figura 17.

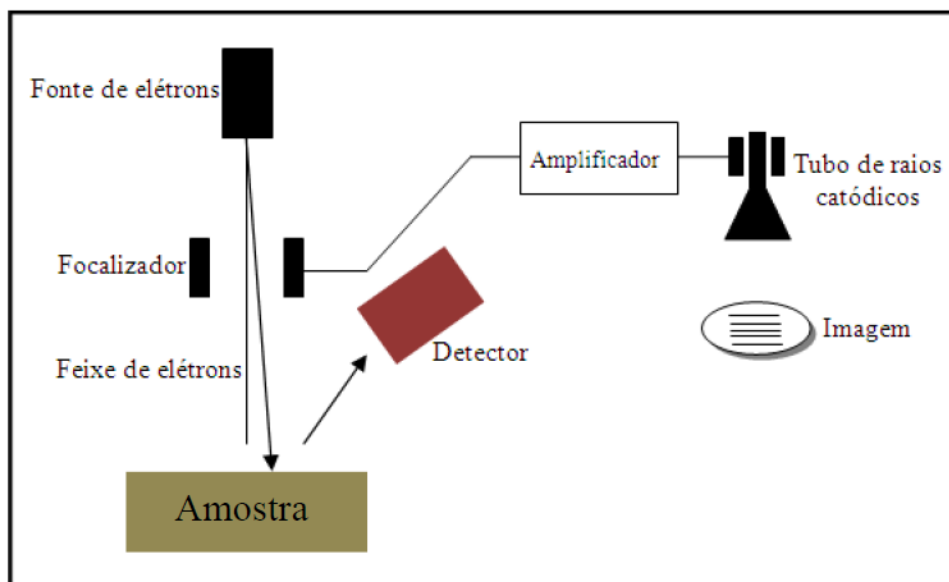


Figura 17: Esquemática do microscópio eletrônico de varredura.

O feixe de elétrons é gerado a partir de um filamento, geralmente de tungstênio, por efeito termiônico. O feixe é então acelerado em alto vácuo através de uma diferença de potencial, o diâmetro desse feixe é então reduzido através de lentes eletromagnéticas sendo focalizado em um ponto da superfície da amostra, dando início ao processo de varredura na região desejada. A interação entre o feixe de elétrons e os átomos da superfície vai produzir fenômenos como a emissão de elétrons secundários, retroespalhamento de elétrons, raios X característicos ou emissão de fótons, a partir da detecção desses sinais é possível a formação da imagem e também a identificação de elementos presentes no material (WILLIAMS, 1996; GOLDSTEIN, 2003).

A diferenciação do tipo de elétrons é feita pela diferença de energias. Elétrons secundários são aqueles que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas com elétrons do feixe incidente. Por convenção, os elétrons secundários são aqueles que apresentam energias menores que 50 eV e são originados a profundidades de poucos nanômetros da superfície, a detecção destes elétrons vai dar

origem a imagens da topografia do material. Já os elétrons retroespalhados são elétrons do feixe incidente que sofreram colisões elásticas, quando há mudança na direção sem perda significativa de energia, com átomos da superfície. O retroespalhamento vai ocorrer a partir do choque entre os elétrons e elementos presentes no material que possuam número atômico elevado, quanto maior o número atômico do material em uma região, maior o brilho na imagem obtida após a detecção do sinal. Com isso é possível a aquisição de imagens com diferenciação de contraste, a depender do número atômico dos átomos presentes em cada região da superfície (GOLDSTEIN, 2003). Com o uso de um detector de raios X característicos é possível a análise elementar da região analisada a partir da técnica de microanálise conhecida como espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

### 3 – Procedimentos experimentais

Os filmes finos utilizados no trabalho foram depositados por *magnetron sputtering* reativo, com equipamento AJA Orion, modelo 5-HV Sputtering Systems. Alvos de nióbio e alumínio com pureza de 99,99% foram utilizados simultaneamente. Antes das deposições houve o condicionamento da câmara de vácuo para que a pressão de base de  $1,33 \times 10^{-5}$  Pa fosse atingida e um pré-*sputtering* foi realizado nos alvos para a retirada da camada de óxidos da superfície dos mesmos.

Os filmes finos foram depositados em substrato de silício monocristalino e polietileno. O tipo de substrato adotado dependeu da técnica de caracterização utilizada.

- Limpeza dos substratos

Dois procedimentos de limpeza de substratos foram adotados ao decorrer do trabalho, ambas as formas são descritas abaixo.

- I. Na primeira etapa do trabalho a limpeza dos substratos de silício de polietileno foi realizada em banho ultrassônico em acetona P.A. por 15 minutos, logo após foram limpos com água destilada e secos com um soprador de ar quente. Após o processo de limpeza, os substratos foram colocados em vácuo imediatamente.
  
- II. Nesse caso, os substratos de silício passaram por um procedimento de limpeza mais rigoroso seguindo os passos listados a seguir:
  - Banho ultrassônico em álcool por 5 minutos;
  - Banho ultrassônico com água deionizada e sabão por 5 minutos;
  - Banho ultrassônico com água deionizada por 5 minutos. Esse processo foi realizado por duas vezes;
  - Banho ultrassônico em acetona P.A. por 20 minutos;

- As amostras então foram retiradas da acetona e imediatamente imersas numa solução de 1% de ácido fluorídrico para retirada da camada de óxidos da superfície das mesmas. As amostras ficaram expostas à solução até que todos os resíduos fossem totalmente eliminados após a imersão.
- Os substratos foram secos com ajuda de um soprador de ar quente e colocados em vácuo.

- Obtenção dos parâmetros de deposição para os filmes de NbN ( $\delta$  – NbN)

Antes da deposição dos filmes finos de NbAlN, foi necessário encontrar experimentalmente os parâmetros para a deposição do NbN puro, na fase cúbica de face centrada (CFC). Para tanto, todos os parâmetros de deposição foram mantidos constantes, com exceção do fluxo do nitrogênio e argônio utilizados nas deposições, como pode ser observado na Tabela 2. A pressão de trabalho utilizada foi de 0,4 Pa, a potência no alvo de Nb foi de 150W e o tempo de deposição dos filmes finos foi de 60 minutos em temperatura ambiente.

Tabela 2: Fluxos dos gases (Ar e N<sub>2</sub>) utilizados para a deposição dos filmes de NbN.

Amostras	Fluxo dos gases (Ar - N <sub>2</sub> sccm)
NbN1209	12 – 09
NbN1407	14 – 07
NbN1605	16 – 05
NbN1902	19 – 02

Após a deposição, os filmes finos foram analisados por difração de raios X de ângulo rasante (GIXRD) em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000 com ângulo de incidência de 1° (radiação Cu- $\alpha$  –  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) para observação das fases presentes nos filmes finos de NbN.

Com esses mesmos parâmetros, novos filmes finos foram depositados em substrato de polietileno e foram então submetidos a análises por espectroscopia por retroespalhamento Rutherford (RBS) para quantificação elementar desses revestimentos. O tempo de deposição para essas amostras foi de 20 minutos. As análises por RBS foram realizadas utilizando um equipamento 3 MV Tandetron, geometria ibm, com partículas de  $\text{He}^+$  aceleradas com energia de 2 MeV, o ângulo de detecção foi de  $165^\circ$  e resolução de 12 keV. Todas as análises foram obtidas no Laboratório de Implantação Iônica pertencente ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A quantificação elementar e espessura dos filmes foram estimadas por meio de simulação através do software de simulação Rump.

A partir dessas caracterizações, foi possível observar que o filme que apresentou a fase cúbica desejada e também estequiometria 1:1 foi a amostra NbN1407. Após esse processo, um filme fino de AlN foi depositado com os mesmos parâmetros adotados para a obtenção do NbN. A deposição deste filme teve como objetivo a análise da estrutura cristalina obtida para o AlN nas condições utilizadas.

- Deposição dos filmes finos de NbAlN

Finalmente, com o intuito de verificar a influência do alumínio nos revestimentos de NbN, os filmes de NbAlN foram depositados utilizando os parâmetros encontrados para obtenção do NbN. Nesse caso, todos os parâmetros de deposição utilizados anteriormente foram mantidos constantes, com exceção dos valores de potência aplicada ao alvo de alumínio, que foram de 10 W para a amostra NbAlN\_1, 60 W para a amostra NbAlN\_2 e 100 W para a amostra NbAlN\_3. Todos os filmes foram obtidos com tempo de deposição de 60 minutos e sem aquecimento do substrato. Em todas as amostras houve a deposição de uma camada de Nb antes do filme fino de NbAlN para favorecer a adesão desses filmes ao substrato. A camada intermediária teve tempo de deposição de 5 minutos.

Após as deposições os filmes finos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com isso foi possível observar a morfologia da superfície das amostras e composição química dos

filmes. As análises de MEV e EDS foram realizadas com equipamento modelo JCM 5700 da JEOL.

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

Análises de RBS foram realizadas nos filmes para verificação quantitativa e elementar. A espessura dos revestimentos também foi estimada a partir desta técnica. Os parâmetros utilizados foram os mesmo já descritos anteriormente.

Para verificação da resistência à oxidação dos filmes, as amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até as temperaturas de 400, 500, 600 e 700°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min e mantidas na temperatura de teste por 30 minutos. Análises de GIXRD foram realizadas para identificação das fases presentes nos filmes antes e depois do processo de oxidação. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram obtidas para a observação da superfície dos filmes após a oxidação.

## 4 – Resultados e discussões

### 4.1 – Obtenção dos parâmetros de deposição do NbN

Inicialmente foram realizadas as deposições para determinar os parâmetros para a obtenção do NbN na fase cúbica de face centrada com estequiometria 1:1. Após as deposições foi possível observar que as amostras NbN1407 e NbN1605 apresentaram coloração dourada. As cores características para filmes de NbN variam da coloração prateada, nos casos de filmes finos de NbN na fase hexagonal, para a coloração dourada, que são características dos filmes com fase cúbica (MERCIER, 2014). Para alguns filmes finos de metais de transição, a exemplo do ZrN e TiN, a coloração dourada encontrada é também um indício da obtenção de uma estrutura com estequiometria 1:1 (DEBESSAI, 2004; LAMNI, 2004). Os filmes obtidos foram submetidos a análises de GIXRD para verificação das fases presentes nos filmes finos de NbN. Todas as amostras apresentaram resultados semelhantes, na Figura 18 é apresentado o resultado de GIXRD para a amostra NbN1407.

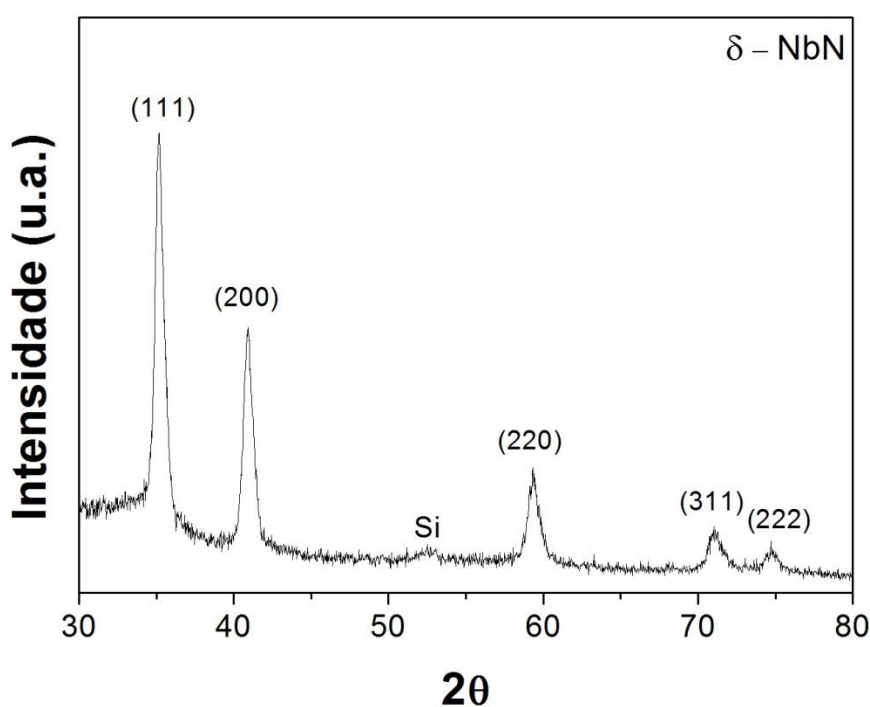


Figura 18: Padrão de GIXRD para a amostra NbN1407 (NbN – PDF 01-071-0162).



Os filmes analisados apresentaram estrutura cúbica de face centrada ( $\delta$  – NbN), com os cinco picos característicos desta fase. Para verificação da estequiometria dos revestimentos de NbN, as amostras foram submetidas a análises de RBS. Na Figura 19 é apresentado o espectro de RBS obtido para a amostra NbN1407 e também o espectro simulado através do Rump para este filme.

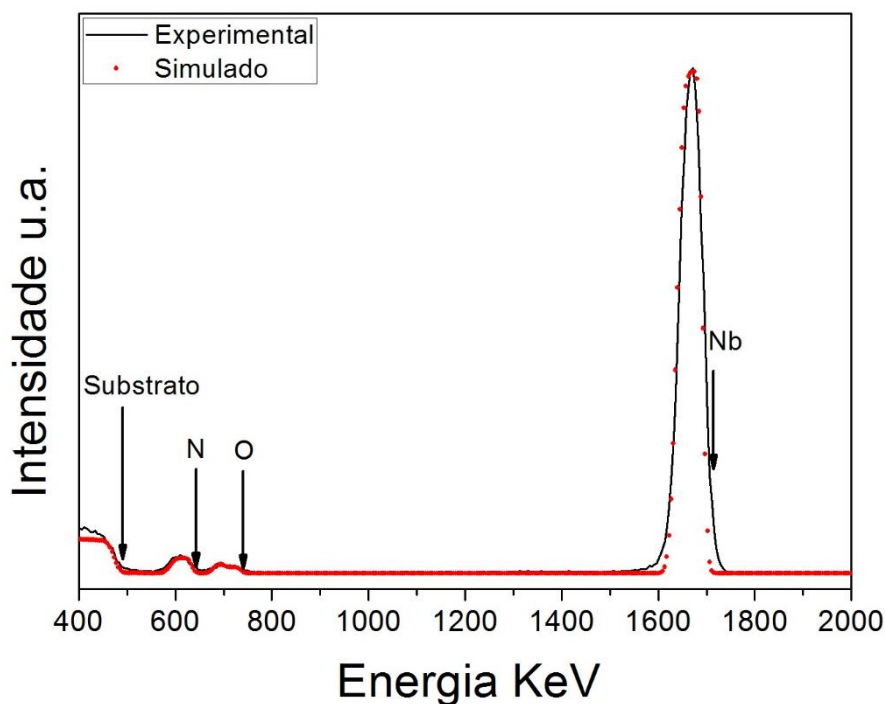


Figura 19: Espectro obtido por RBS e simulado através do Rump da amostra NbN1407.

A partir da simulação realizada foi possível fazer a quantificação elementar desses revestimentos e estimar a espessura de cada filme, a simulação foi realizada adotando a geometria ibm, ângulo de detecção 0 a 15°. Na Tabela 3 são mostrados os valores percentuais para cada elemento presente nos filmes finos e a espessura obtida após 20 min de deposição.

Tabela 3: Concentração elementar e espessura dos filmes finos de NbN.

Amostras	Nb (at%)	N (at%)	O (at%)	Espessura (nm)
NbN1209	35,29	41,18	23,53	120
NbN1407	43,48	43,48	13,04	105
NbN1605	40,12	41,92	17,96	125
NbN1902	49,04	25,48	25,48	165

A partir dos resultados foi possível observar a presença de oxigênio nos revestimentos obtidos, entretanto, não foi observada a partir das análises por GIXRD a formação de óxidos. Alguns artigos na literatura relatam o aparecimento de oxigênio em filmes finos de nióbio depositados por *sputtering*. Apesar das deposições serem realizadas em alto vácuo, vários fatores pode acarretar na contaminação dos filmes finos por oxigênio, tais como O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O residuais presentes na câmara de vácuo ou difusão de oxigênio através de defeitos ou microporos, devido a grande reatividade dos átomos de nióbio com átomos de oxigênio (BARSHILIA, 2008; HAVEY, 1997; HALBRITTER, 1987). HAVEY *et al.* (1997) relataram em seu trabalho que o oxigênio em filmes finos de NbN pode estar na forma de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, geralmente na superfície, esse óxido permite a difusão de oxigênio para o interior do revestimento permitindo a formação de um oxinitreto Nb<sub>x</sub> N<sub>(1-y)</sub> O<sub>y</sub> que cresce ao longo dos grãos criando uma estrutura do tipo Nb – NbN<sub>(1-x)</sub> O<sub>x</sub>. Nesse caso, átomos de oxigênio presentes na microestrutura do filme fino preenchem vacâncias de nitrogênio na rede. Nesse trabalho, a ausência de picos de óxidos nos padrões de DRX confirma essa possibilidade, uma vez que a fase cúbica NbN<sub>0,9</sub> O<sub>0,1</sub> possui picos que coincidem com os picos do padrão de difração da fase δ – NbN. Nenhum dos trabalhos encontrados na literatura cita prejuízos quanto às propriedades mecânicas dos revestimentos apesar da presença de oxigênio nos mesmos.

A variação da pressão de nitrogênio na câmara pode reduzir a taxa de deposição dos filmes, mais átomos de nitrogênio na câmara promovem a formação de uma maior quantidade de nitretos na superfície do alvo, tornando o fenômeno de *sputtering* mais difícil (SOUZA, 2013). A partir da espessura estimada dos filmes finos de NbN é possível observar esse fato, com exceção da amostra NbN1209, os filmes

finos tendem a apresentar uma maior espessura a medida que o fluxo de nitrogênio é reduzido.

Levando em consideração apenas as concentrações de Nb – N é possível verificar que a amostra NbN1407 foi a única que apresentou a estequiometria 1:1 desejada, sendo esta a amostra com os parâmetros escolhidos para a deposição dos filmes finos com adição de alumínio.

## 4.2 – Filmes finos de NbAlN

Após a obtenção dos parâmetros de deposição para o NbN estequiométrico na fase cúbica  $\delta$  – NbN, os filmes finos com adição de alumínio foram depositados e submetidos a análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Na Tabela 4 é possível observar a concentração de Nb-Al obtida nos filmes finos depositados, sendo o erro das análises estimado em 5%. Nitrogênio e oxigênio, por serem elementos químicos leves, não podem ser analisados de maneira quantitativa neste caso.

Tabela 4: Concentração de Nb/Al nos filmes NbAlN (% átomos).

<b>Amostras</b>	<b>Nb (at%)</b>	<b>Al (at%)</b>
NbAlN_1	90	10
NbAlN_2	80	20
NbAlN_3	58	42

Na Figura 20 são mostrados os padrões de difração obtidos a partir das análises realizadas nas amostras de AlN, NbN, NbAlN\_1, NbAlN\_2 e NbAlN\_3 como depositadas.

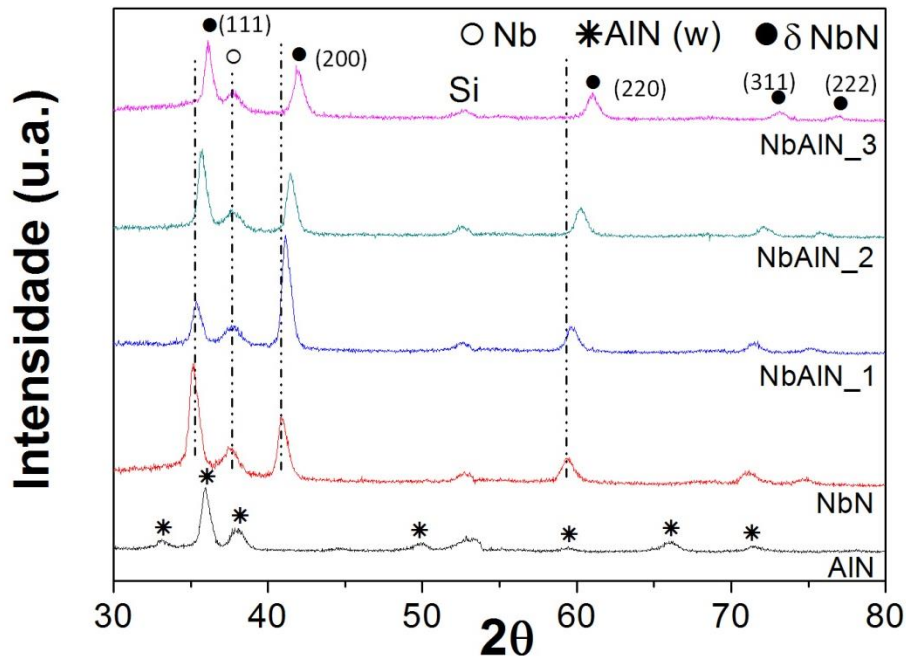


Figura 20: Padrão de GIXRD dos filmes finos de AIN, NbN, NbAlN\_1, NbAlN\_2 e NbAlN\_3 (NbN – PDF 01-071-0162, AIN – PDF 03-065-3409 e Nb - PDF 00-035-0789).

O filme de AIN depositado apresentou estrutura hexagonal wursita, que é a fase termodinamicamente estável do AIN (ANDREW, 1996). Os filmes de NbN puro e com adição de alumínio apresentaram a fase cúbica de face centrada ( $\delta$  – NbN), entretanto é possível observar que o aumento da concentração de alumínio nos revestimentos promove um deslocamento dos picos de NbN para regiões de ângulos maiores, esse comportamento para filmes finos de NbAlN pode ser observado também em trabalhos anteriores (BARSHILIA, 2008; FRANZ, 2010). Provavelmente esse fato ocorre devido à incorporação dos átomos de Al causando uma redução na distância interplanar da rede do NbN. Esse fato ocorre devido à substituição de átomos de nióbio por átomos de alumínio na rede cristalina dos revestimentos, o menor raio atômico dos átomos de alumínio promove uma redução no parâmetro de rede. Comportamento semelhante foi observado em filmes finos de TiAlN em estudos anteriores (LI, 2014; PALDEY, 2004).

Além dos picos referentes ao NbN, foi observado um pico da fase cúbica de corpo centrado do nióbio puro proveniente da camada intermediária depositada previamente para melhoria da adesão dos filmes finos ao substrato de silício. Para confirmação da origem do nióbio identificado nas análises de GIXRD, um filme fino de

NbN sem a camada intermediária foi depositado, o padrão de difração deste filme não apresentou o pico referente ao nióbio.

Após a verificação das fases presentes nos revestimentos como depositados, as amostras foram submetidas aos testes de oxidação em altas temperaturas. Os padrões de GIXRD nos filmes finos de AlN como depositado e após oxidação em três temperaturas diferentes é mostrado na Figura 21.

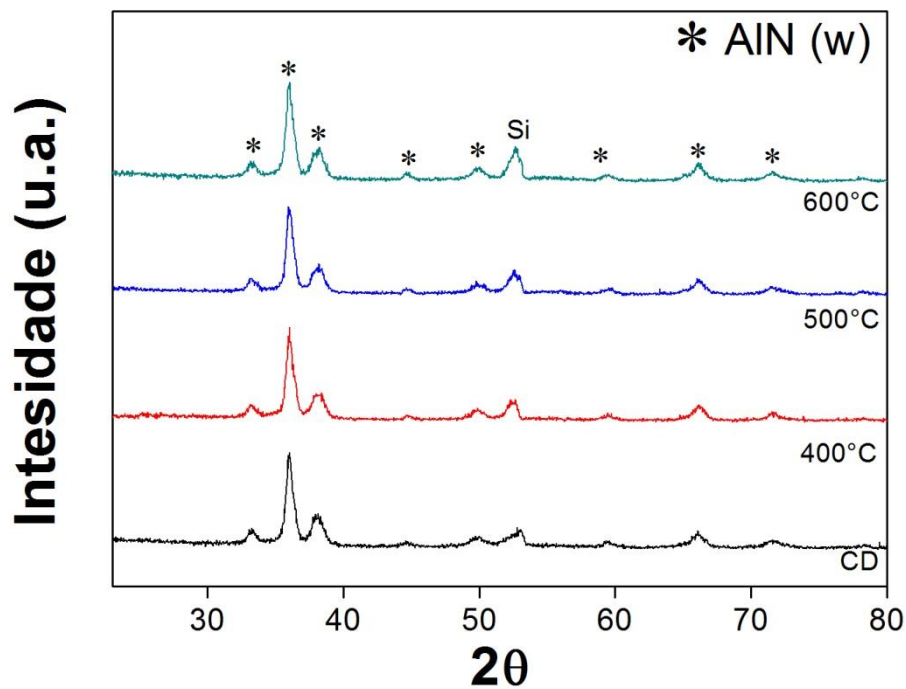


Figura 21: Padrões de GIXRD para os filmes finos de AlN como depositado (CD), oxidado à 400, 500 e 600°C (AlN – PDF 03-065-3409).

Devido a sua grande estabilidade em altas temperaturas, o AlN resistiu às temperaturas a que foram expostos como esperado, uma vez que filmes finos de AlN oxidam em temperaturas acima de 1000°C (KAR, 2005; SHAH, 2015).

Na Figura 22 são mostrados os padrões de GIXRD para os filmes finos de NbN como depositado e oxidados a 400, 500 e 600°C.

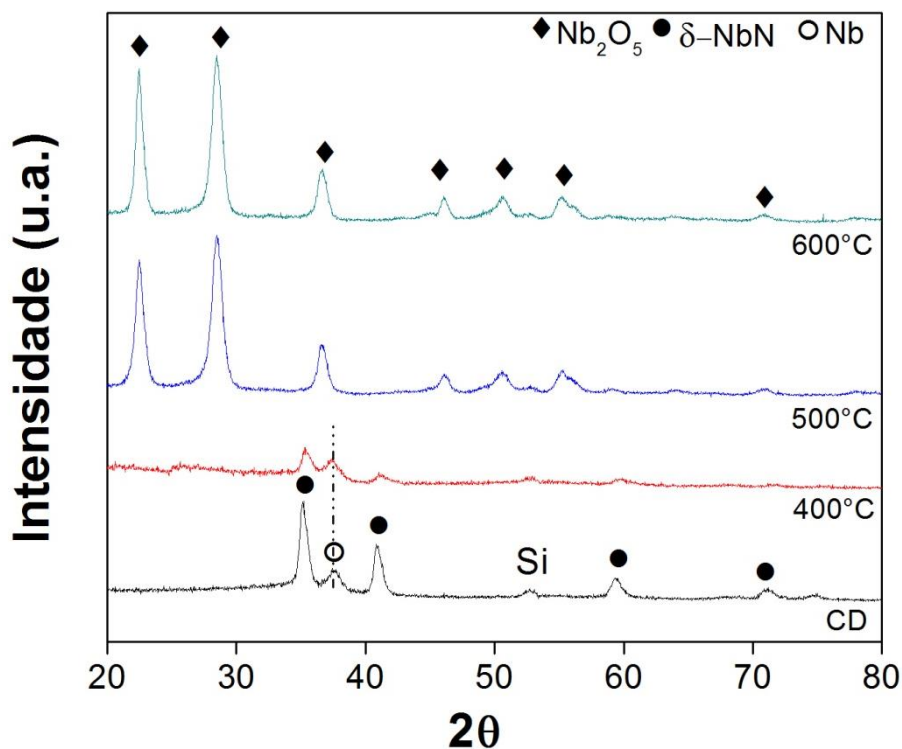


Figura 22: Padrões de GIXRD para os filmes finos de NbN como depositado (CD), oxidado à 400, 500 e 600°C (NbN – PDF 01-071-0162, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – PDF 01-071-0336 e Nb - PDF 00-035-0789).

A partir das análises de GIXRD é possível observar que a 400°C houve uma redução da intensidade dos picos pertencentes à fase CFC do NbN, apenas o pico referente ao nióbio da camada intermediária aparentemente não sofreu mudanças, indicando que a temperatura utilizada não promoveu alterações nessa região do revestimento. Quando as amostras foram expostas a temperaturas de 500 e 600°C, apenas os picos referentes ao óxido de nióbio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são detectados nas análises. A decomposição da fase δ – NbN em função da fase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ocorre entre as temperaturas de 400 e 500°C. A temperatura de oxidação do NbN encontrada está de acordo com o que foi visto na literatura em trabalhos anteriores (BARSHILIA, 2008; BENKAHOUL, 2004; CANSEVER, 2008; FONTALVO, 2007; KIM, 2004; NEDFORS, 2014).

Os padrões de difração para as amostras NbAlN<sub>1</sub> como depositada e oxidada a 400, 500 e 600°C são mostrados na Figura 23.

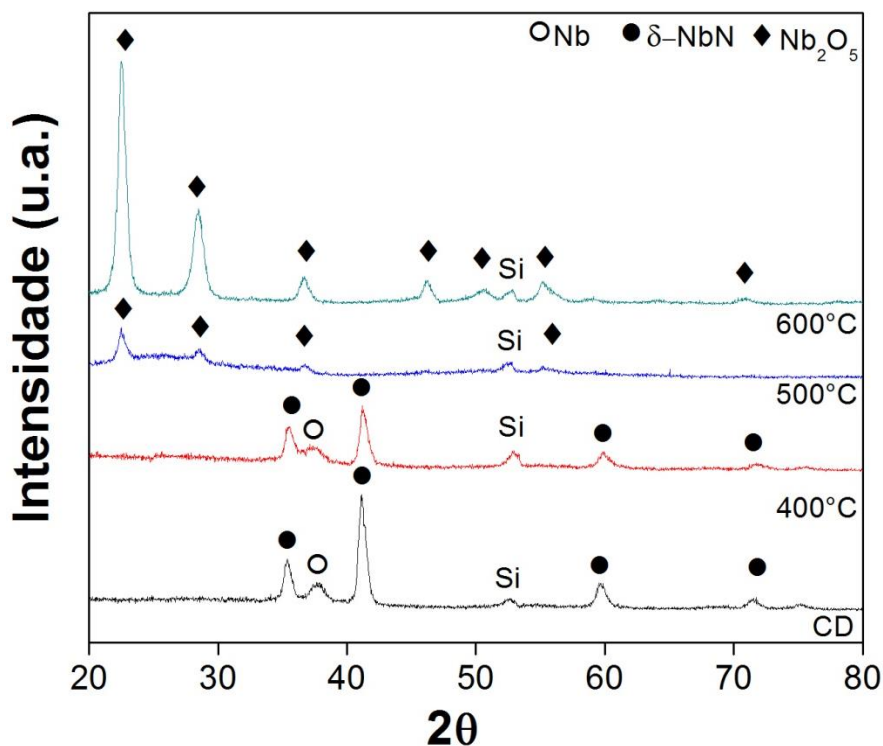


Figura 23: Padrões de GIXRD para os filmes finos de NbAlN<sub>1</sub> como depositado (CD), oxidado à 400, 500 e 600°C (NbN – PDF 01-071-0162, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – PDF 01-071-0336 e Nb - PDF 00-035-0789).

Para as amostras NbAlN<sub>1</sub> com 10% em concentração de alumínio foi possível constatar que a fase  $\delta$  – NbN resiste a temperatura de 400°C e a redução na intensidade dos picos referentes à esta fase é pequena. Na temperatura de 500°C, já é possível verificar o aparecimento dos picos referentes ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entretanto, diferente do que foi visto nos filmes finos de NbN, os picos aparecem com uma intensidade mais baixa. A 500°C o pico referente ao nióbio pertencente à camada intermediária já não aparece mais, o que indica que apesar da baixa intensidade dos picos do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o filme já está completamente oxidado.

Os testes de oxidação nas amostras NbAlN<sub>2</sub> e NbAlN<sub>3</sub> foram realizados até a temperatura de 700°C. Os padrões de GIXRD realizados nas amostras NbAlN<sub>2</sub> são mostrados na Figura 24. Nesse caso, a fase  $\delta$  – NbN permanece estável até a temperatura de 500°C. A partir de 600°C é possível observar o surgimento de picos referentes ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entretanto picos referentes ao NbN e ao nióbio da camada intermediária ainda são identificados, o que é um indício de que o filme fino ainda não foi oxidado por completo. A 700°C além dos picos pertencentes a fase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, um pico em torno de 25° foi verificado. Resultado semelhante foi relatado no trabalho de

FRANZ *et al.* (2010), em temperaturas de oxidação mais elevadas, além do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a fase AlNbO<sub>4</sub> também é identificada.

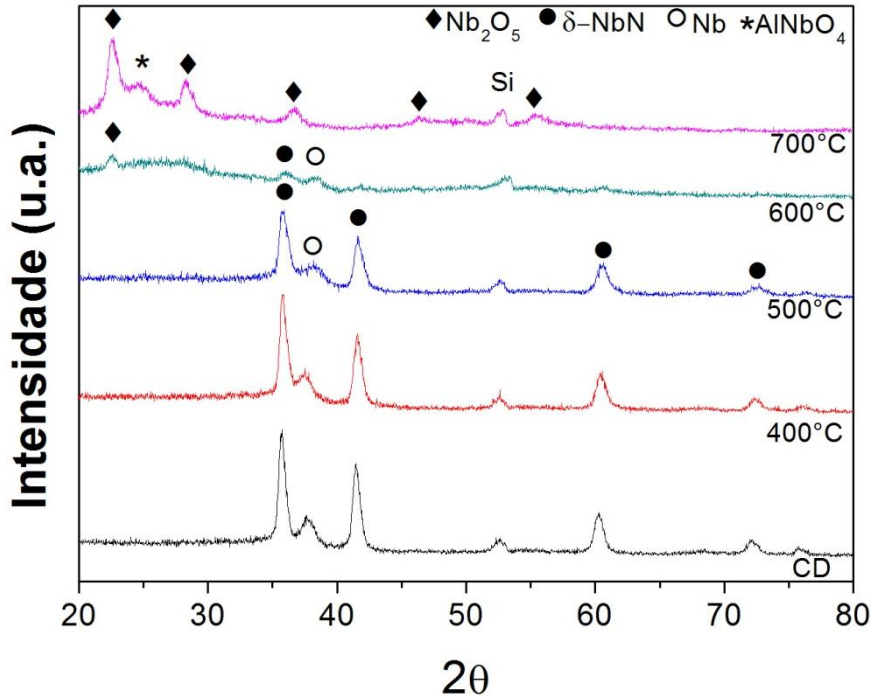


Figura 24: Padrões de GIXRD para os filmes finos de NbAlN<sub>2</sub> como depositado (CD), oxidado à 400, 500, 600 e 700°C (NbN – PDF 01-071-0162, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – PDF 01-071-0336, Nb - PDF 00-035-0789 e AlNbO<sub>4</sub> PDF – 01-073-6074).

Na Figura 25 são mostrados os padrões de difração para as amostras NbAlN<sub>3</sub>. Picos referentes à fase δ – NbN resistiram a temperatura de até 600°C, a oxidação do filme é observada apenas quando expostos à temperatura de 700°C. Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura. BARSHILIA *et al.* (2008) analisaram a estabilidade térmica de filmes finos de NbAlN. Nesse trabalho, a temperatura de oxidação para um filme de Nb<sub>0,36</sub>Al<sub>0,21</sub>N<sub>0,36</sub>O<sub>0,05</sub> foi aproximadamente 700°C. Considerando apenas a relação de Nb-Al no filme, a porcentagem das concentrações seria de 63% de nióbio e 37% de alumínio, essa relação é comparável à razão Nb/Al da amostra NbAlN<sub>3</sub>, que apresentou 58 e 42 at% em concentração de nióbio e alumínio respectivamente. No trabalho de FRANZ *et al.* (2010), para filmes com 45% de alumínio a oxidação tem início a 700°C, a oxidação do filme ocorre por completo entre 700 e 800°C.



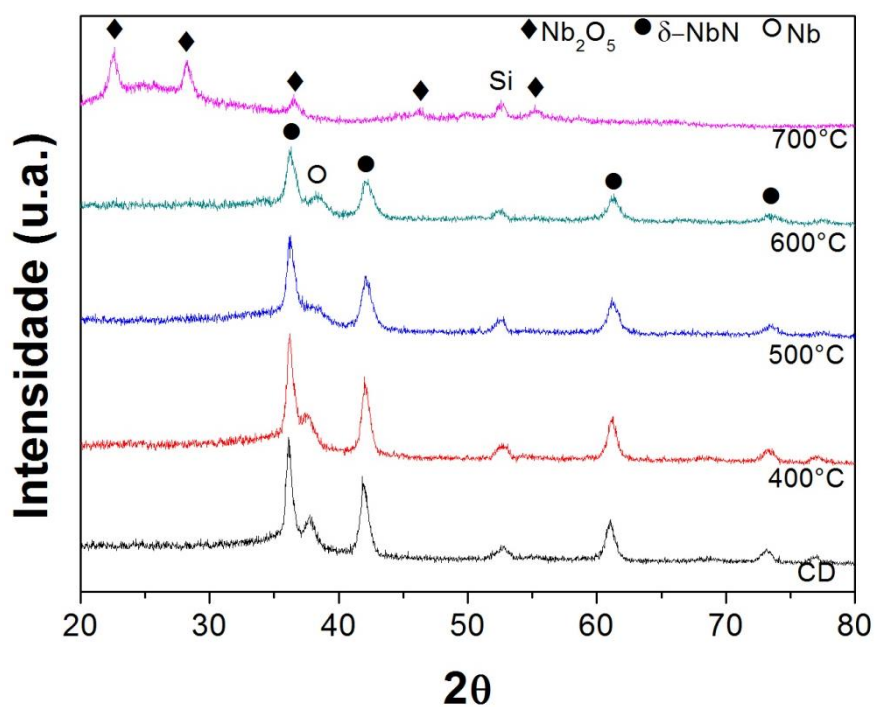


Figura 25: Padrões de GIXRD para os filmes finos de NbAlN<sub>3</sub> como depositado (CD), oxidado à 400, 500, 600 e 700°C (NbN – PDF 01-071-0162, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – PDF 01-071-0336 e Nb - PDF 00-035-0789).

Através das análises obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível verificar que nenhum filme fino apresentou irregularidades ou trincas aparentes na superfície das mesmas, sendo esse um comportamento para todas as amostras como depositadas analisadas. A Figura 26 mostra a imagem obtida por MEV da amostra NbAlN<sub>1</sub>.

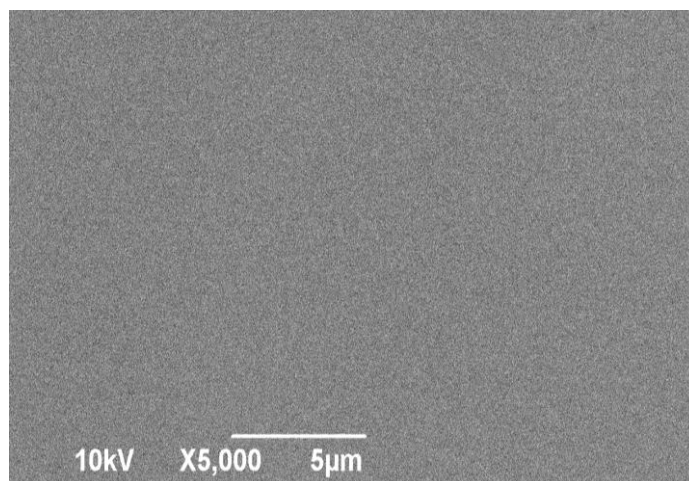


Figura 26: Imagem obtida por MEV da superfície da amostra NbAlN\_1.

Análises por MEV foram realizadas após a oxidação dos filmes nas temperaturas de 400, 500 e 600°C. Para os filmes finos de AlN foi possível verificar o surgimento de trincas na superfície das amostras, a medida que a temperatura de oxidação era aumentada, como pode ser visto nas imagens da Figura 27 (a), (b) e (c). Filmes finos de AlN apresentam boa resistência à oxidação quando expostos a temperaturas elevadas, entretanto são revestimentos que apresentam características frágeis. Tal comportamento também é observado em trabalhos que estudam a estabilidade térmica de revestimentos de AlN (PĂTRU, 2015). No trabalho de KAR *et al.* (2005) filmes finos de AlN são envelhecidos nas temperaturas de 400, 600 e 1000°C. Nesse caso, a 600°C apenas um aumento do tamanho de grão foi observado e as fissuras só foram identificadas nas amostras que foram expostas à temperatura de 1000°C. Tal comportamento pode estar associado com a diferença de coeficiente de expansão térmica entre o AlN e os substratos de silício monocristalino gerado a partir do resfriamento rápido das amostras, ou até defeitos preexistentes na microestrutura do filme que podem ser pontos de nucleação e propagação de defeitos.

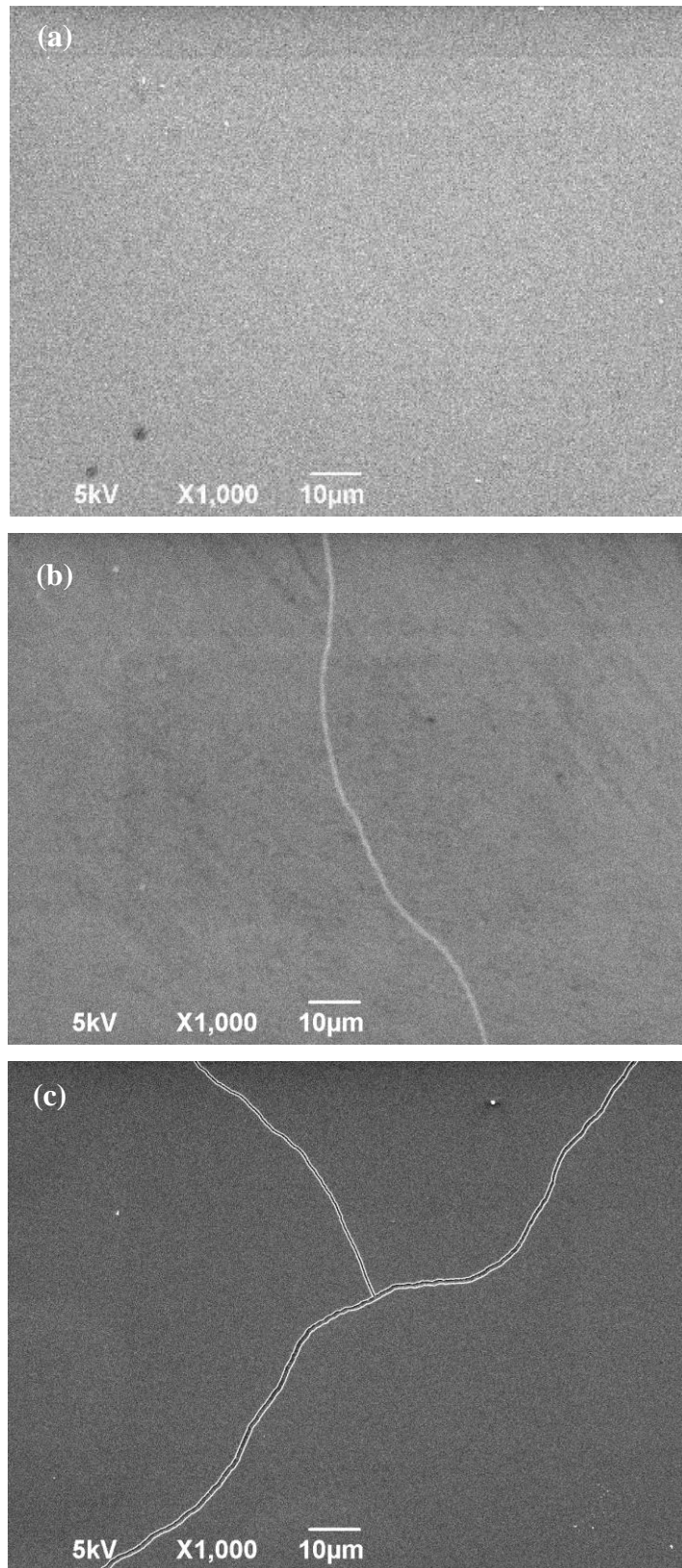
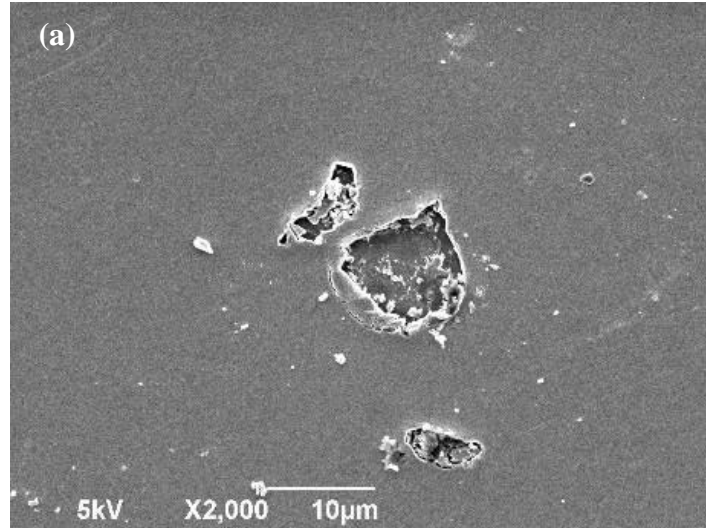


Figura 27: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras de AlN oxidadas a 400°C (a); 500°C (b) e 600°C (c).

As micrografias obtidas a partir da verificação da superfície dos filmes finos de NbN após a oxidação são mostradas na Figura 28. A formação de bolhas no material após o processo confirma a reação de oxidação com liberação de gás nitrogênio após a transformação de NbN em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em algumas regiões houve o rompimento dessas bolhas, como pode ser visto nas imagens da Figura 28 (a), (b) e (c). CUI *et al.* (2013) estudaram os efeitos do tratamento térmico em filmes finos de NbN e Nb. As temperaturas utilizadas nesse trabalho foram de 300 e 400°C. Imagens da morfologia da superfície dos filmes foram feitas após o aquecimento dos mesmos. A partir das imagens foi possível constatar o tratamento térmico provocou um refinamento nas partículas dos filmes de NbN a 300°C, o mesmo comportamento foi observado quando a amostra é exposta a temperatura de 400°C, promovendo também a formação de microtrincas entre as partículas da microestrutura dos filmes. A liberação de nitrogênio resultante da transformação do NbN em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> associada a possibilidade do surgimento de trincas na microestrutura do NbN podem ter levado ao rompimento das bolhas permitindo a exposição do substrato.



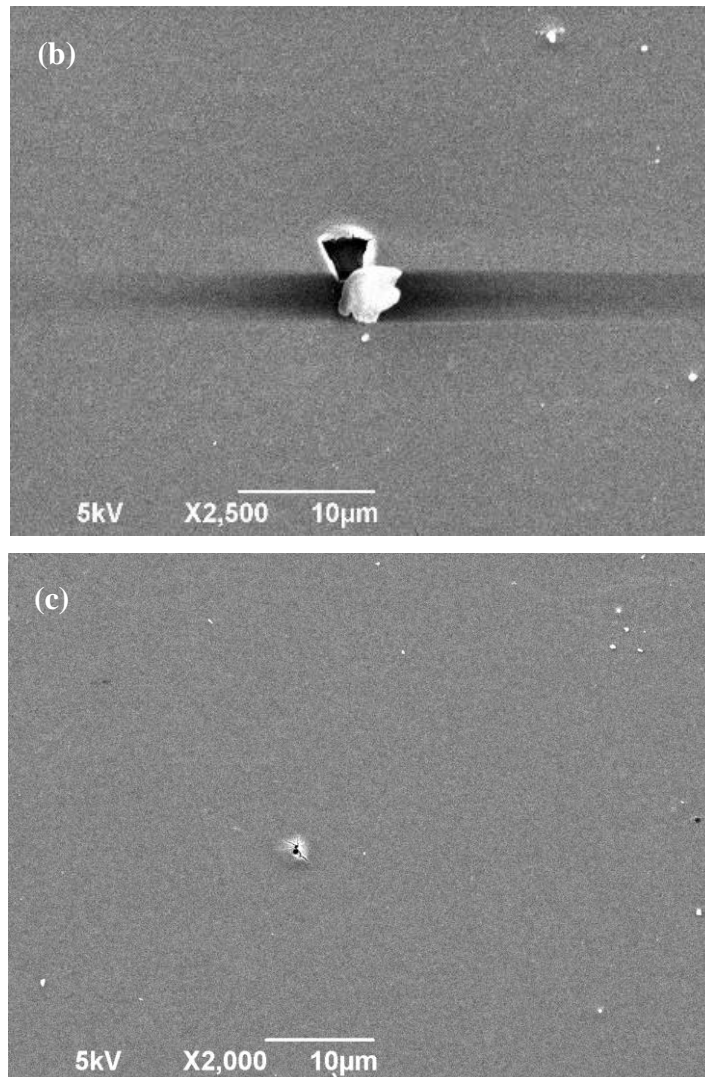


Figura 28: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras de NbN oxidadas a 400°C (a); 500°C (b) e 600°C (c).

Na Figura 29 são mostradas as imagens obtidas por MEV da superfície das amostras NbAlN<sub>1</sub>, com 10% em concentração de alumínio, após a oxidação. O filme fino de NbAlN<sub>1</sub> resistiu a temperatura de 400°C sem oxidar, apresentando superfície uniforme, como pode ser visto na Figura 29 (a). A 500°C é possível verificar o surgimento de bolhas e alguns defeitos pontuais ao longo da superfície, em alguns casos promovendo a exposição do substrato, Figura 29 (b). Quando a amostra foi submetida à temperatura de 600°C também houve a formação de bolhas causadas pela liberação de nitrogênio da microestrutura, desta vez em maior quantidade. Na Figura 29 (c) é possível constatar o rompimento de algumas dessas bolhas formadas na superfície da amostra. Os resultados verificados estão de acordo com os resultados obtidos nas análises por GIXRD, nos quais a oxidação dos filmes é observada a partir de 500°C.

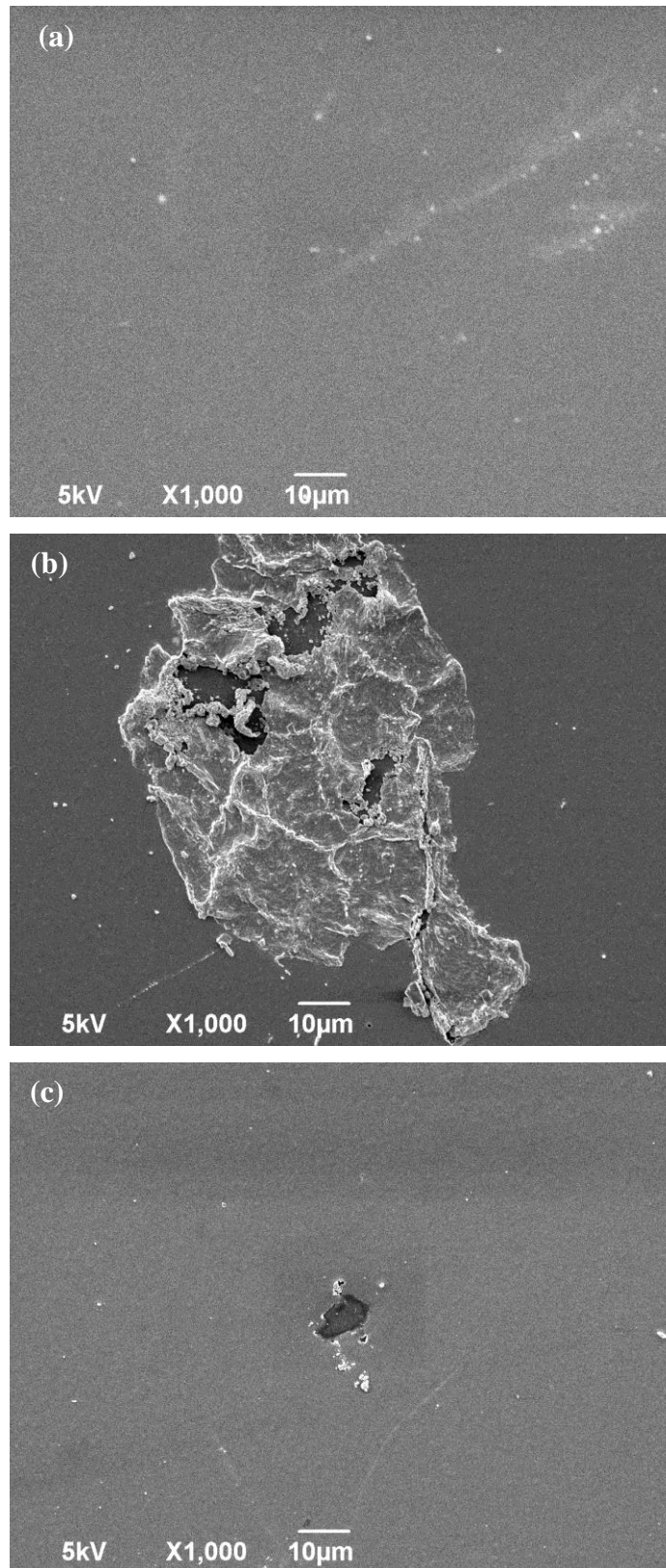
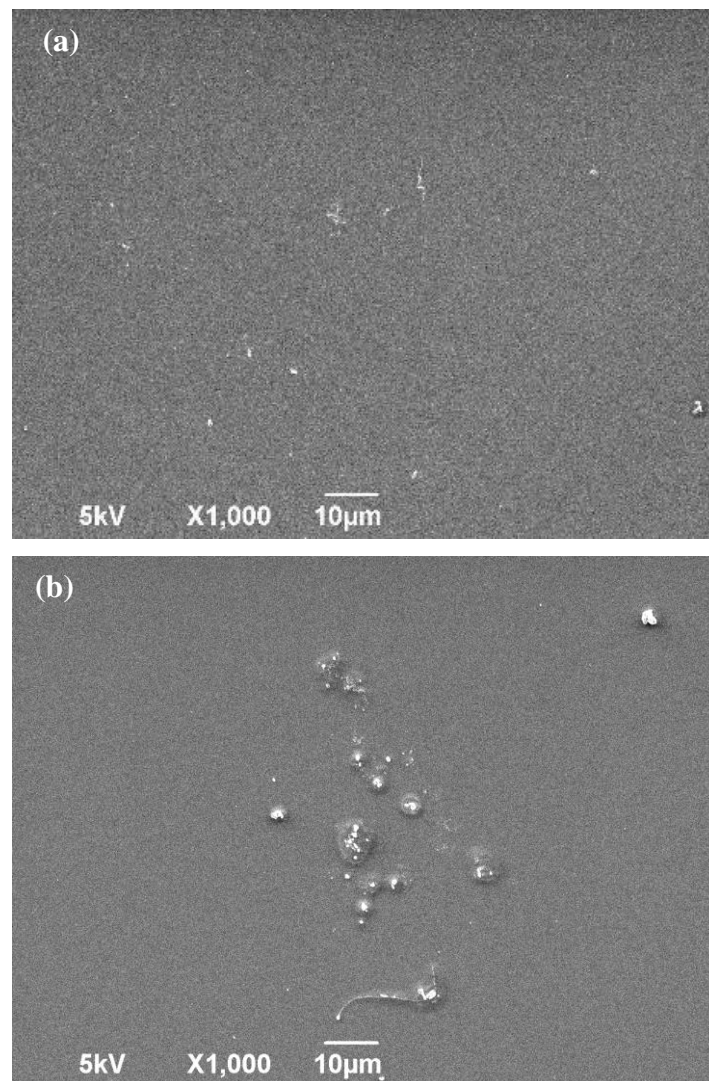


Figura 29: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras de NbAlN<sub>1</sub> oxidadas a 400°C (a); 500°C (b) e 600°C (c).

As micrografias obtidas a partir da análise da superfície dos filmes finos de NbAlN<sub>2</sub>, que apresentaram um teor de alumínio de 20%, são mostradas na Figura 30. A 400°C esses filmes apresentaram superfície uniforme com a presença de pequenos defeitos pontuais que surgem ao longo do filme, como alguns aglomerados brancos, mostrado na Figura 30 (a). Na Figura 30 (b) é possível constatar um aumento desses aglomerados na superfície do filme, alguns deles acompanhados de bolhas. Resultado semelhante foi observado após a oxidação a 600°C, como mostrado na Figura 30 (c).



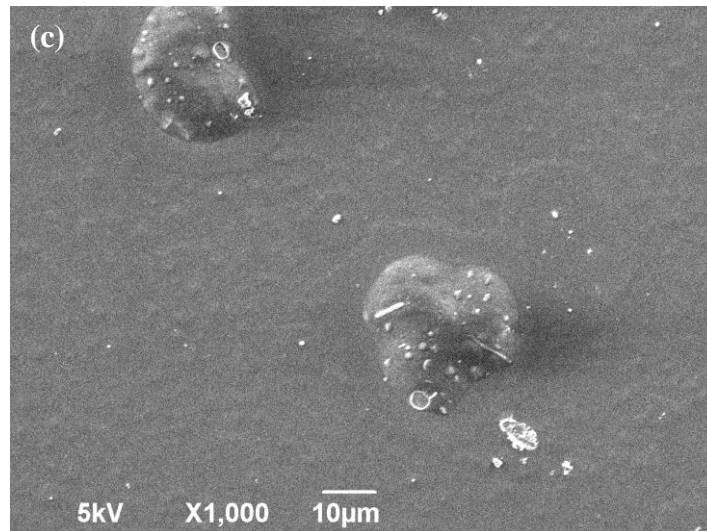


Figura 30: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras de NbAlN<sub>2</sub> oxidadas a 400°C (a); 500°C (b) e 600°C (c).

Segundo estudos anteriores, a resistência à oxidação de filmes finos de nitretos com adição de alumínio é melhorada devido à formação de uma densa camada amorfa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície desses revestimentos, essa fina camada irá funcionar como barreira impedindo a difusão de oxigênio para dentro da estrutura do filme (LI, 2014; PALDEY, 2003). FRANZ *et al.* (2010) observaram através de imagens da seção transversal de filmes finos de NbAlN, que para um filme com 27 at% em concentração de alumínio havia a formação de uma camada de óxido equivalente a aproximadamente 10% da espessura total do filme em sua superfície, quando este era submetido à temperatura de 600°C. Em filmes com 45 e 71 at% de alumínio as imagens são obtidas após a oxidação a 700 e 800°C, respectivamente. Para essas amostras, a camada de óxido compromete até a metade do filme. Entretanto, a camada de óxidos presente nos revestimentos só foi observada nas análises por MEV, pois possuem estrutura predominantemente amorfa, impedindo a identificação das mesmas através das análises por GIXRD. Nesse trabalho é possível verificar também a presença de aglomerados na superfície dos filmes, proveniente da camada de óxidos.

Na Figura 31 são mostradas as micrografias obtidas a partir da análise superficial das amostras NbAlN<sub>3</sub>, que apresentaram uma quantidade de 42 at% de alumínio em sua microestrutura. As amostras oxidadas apresentaram resultado semelhante ao que foi observado nas amostras NbAlN<sub>2</sub>, com a presença de defeitos pontuais quando oxidadas a 400°C, Figura 31 (a); aglomerados a 500°C, como



mostrado na Figura 31 (b) e a 600°C um maior número de aglomerados em conjunto com a formação de bolhas na superfície da amostra exibida na Figura 31 (c).

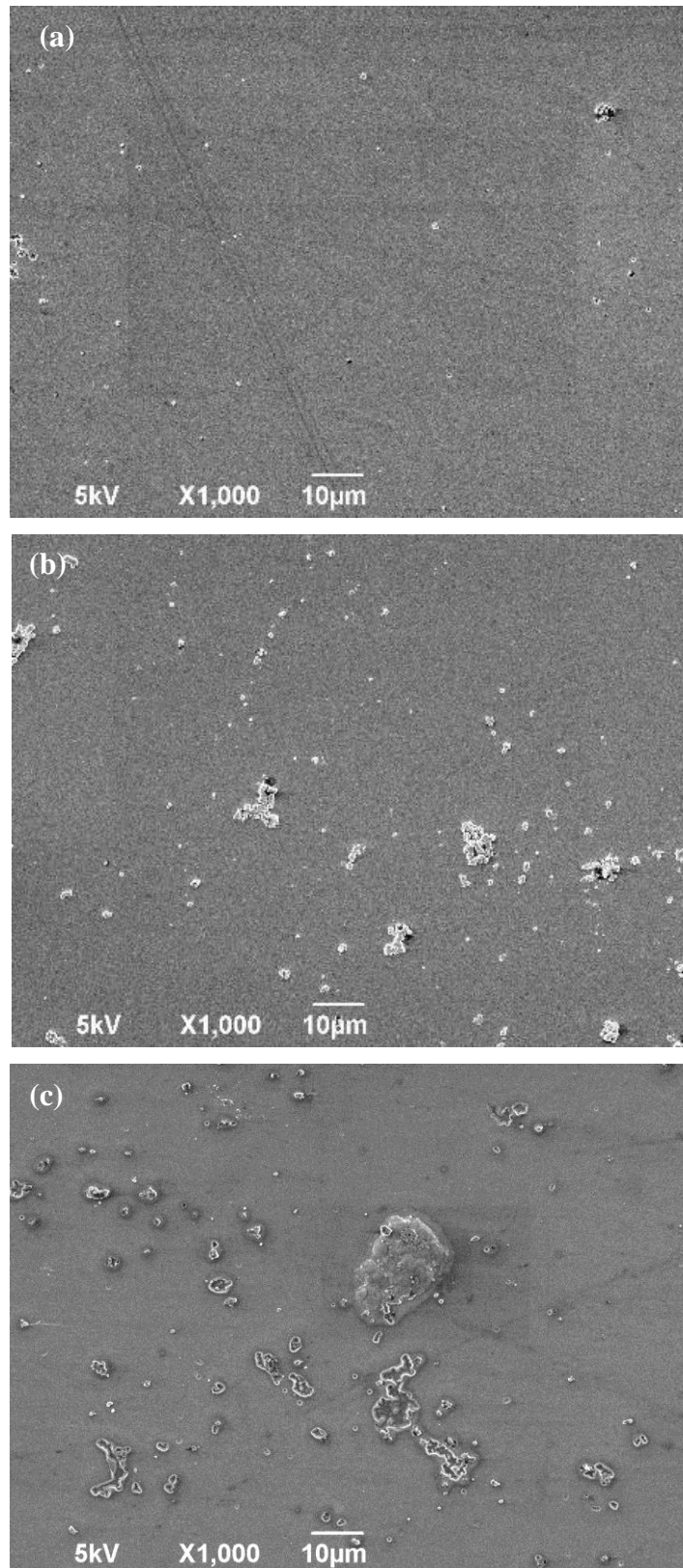


Figura 31: Imagens obtidas por MEV da superfície das amostras de NbAlN<sub>3</sub> oxidadas a 400°C (a); 500°C (b) e 600°C (c).

Após as análises superficiais nas amostras de NbN e NbAlN foi possível constatar que as amostras NbAlN\_2 e NbAlN\_3 apresentaram um menor número de defeitos quando comparadas às amostras de NbN puro e NbAlN\_1.

O comportamento mecânico dos filmes finos utilizados neste trabalho como depositados foi verificado através de testes de nanodureza. Na Figura 32 são mostrados os valores de dureza obtidos para as amostras de AlN, NbN e as amostras de NbAlN com variação da concentração de alumínio.

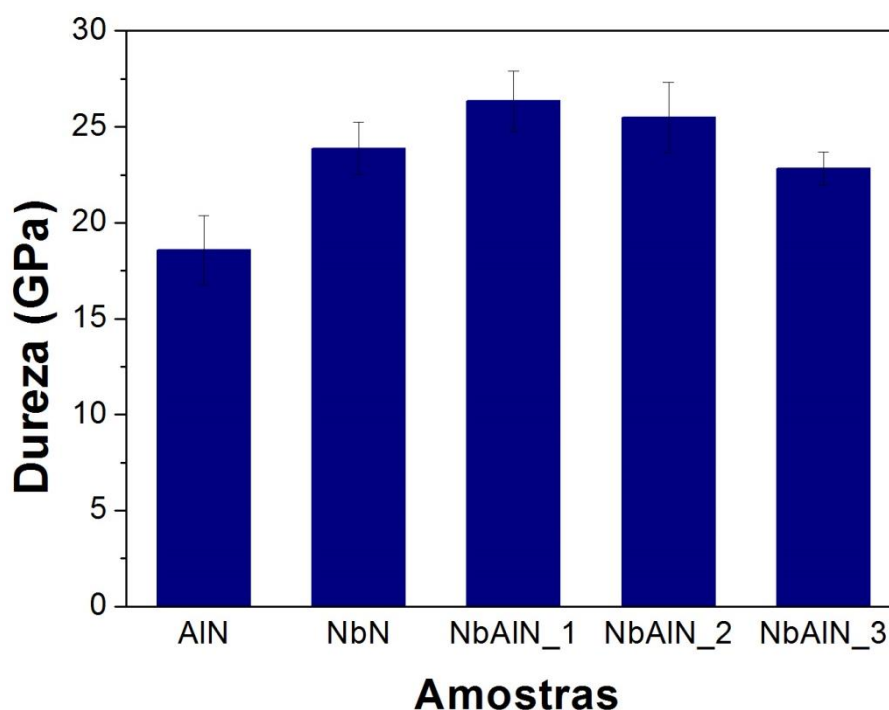


Figura 32: Valores de dureza obtidos para as amostras de AlN, NbN e NbAlN como depositadas.

Para a amostra de AlN o valor de dureza obtido foi de 18 GPa, o que está de acordo com o que foi observado na literatura, onde os valores médios de dureza obtidos para filmes de AlN variam entre 10 – 20 GPa, a depender das condições de deposição (WEI, 2014). O valor de dureza observado para a amostra de NbN puro foi de 23 GPa, resultados similares foram observados em trabalhos anteriores para a fase  $\delta$  – NbN (BENKAHOUL, 2004; FONTALVO, 2007; SANDU, 2006; WEN, 2009). Entre as amostras com adição de alumínio não houve mudança significativa entre os valores

quando comparados ao NbN puro, levando em consideração a margem de erro nas medidas. Os valores médios obtidos para estes filmes foram de 26, 25 e 23 GPa para as amostras NbAlN\_1, NbAlN\_2 e NbAlN\_3, respectivamente.

BARSHILIA *et al.* (2008) obtiveram valores de dureza entre 20 e 28 GPa para filmes finos de  $\text{Nb}_{0,36}\text{Al}_{0,21}\text{N}_{0,36}\text{O}_{0,05}$ . FRANZ *et al.* (2010) observaram valores de dureza entre 24 e 33 GPa, com concentrações de alumínio que variavam de 27 a 71 at%. Em ambos os casos, as deposições ocorreram com aplicação da tensão bias ao substrato, o que aumenta a tensão residual na microestrutura do filme influenciando diretamente na dureza do revestimento.

Alguns trabalhos vem sendo realizados analisando o comportamento mecânico de materiais a partir da razão entre os valores de dureza e o módulo de elasticidade obtido em filmes finos ( $H/E$ ). Esse parâmetro pode ser usado para medir a resistência do material à deformação plástica em um evento de contato, uma vez que um material que apresenta um módulo de elasticidade menor pode deformar elasticamente e distribuir uma carga aplicada em contato com a superfície em uma maior área, reduzindo a pressão de contato sofrida pelo material. Portanto, danos decorrentes de cargas de contato com a superfície são menores em materiais que apresentam elevada dureza e baixo módulo de elasticidade (TSUI, 1995). O fator  $H^3/E^2$  é então utilizado para avaliar a resistência à deformação plástica em filmes finos, sendo um parâmetro que pode ser usado como um indício da resistência ao desgaste dos mesmos (LEYLAND, 2000; LV, 2008).

Na Figura 38 é mostrado um gráfico com os valores da razão  $H^3/E^2$  obtidos nas amostras de AlN, NbN e NbAlN.

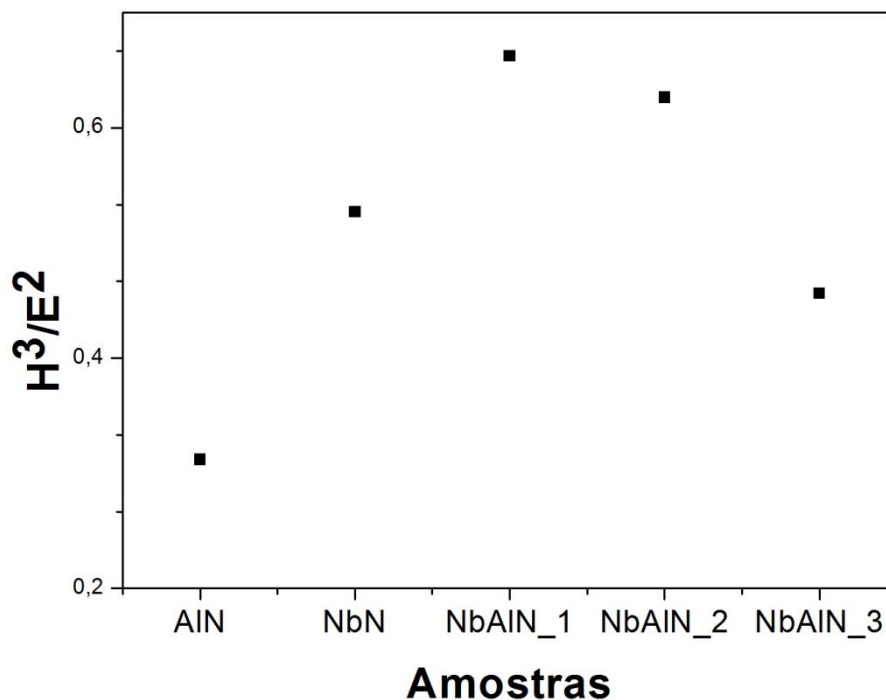


Figura 33: Razão  $H^3/E^2$  para os filmes de AlN, NbN e NbAlN.

Os maiores valores de  $H^3/E^2$  foram obtidos para as amostras NbAlN\_1 e NbAlN\_2 com 0,66 e 0,63 GPa, respectivamente. O filme fino de NbAlN\_3 apresentou um valor de 0,46 GPa. A partir dos valores de dureza e módulo de elasticidade encontrados para filmes finos de NbAlN no trabalho de FRANZ *et al.* (2010) foi possível fazer o cálculo do fator  $H^3/E^2$  para esses revestimentos. Para a amostra com 45 at% de Al, concentração comparável à amostra NbAlN\_3 que apresentou 42 at%, o valor obtido foi de 0,3 GPa, enquanto que para amostra com 27% de alumínio o valor calculado foi de 0,19 GPa, bem abaixo do valor obtido para a amostra NbAlN\_2, com 20% em átomos de alumínio em sua microestrutura.

No trabalho de EZIRMIK *et al.* (2014) foi avaliada a influência da adição de cobre em filmes finos de NbN. Neste trabalho foi possível fazer uma comparação entre os valores obtidos a partir da razão  $H^3/E^2$  com resultados de testes tribológicos realizados nos revestimentos obtidos. Os valores do fator  $H^3/E^2$  foram de 0,59 GPa para filmes finos de NbN puro, sendo que sua estrutura cristalina apresentava uma mistura das fases cúbica e hexagonal. O maior valor para  $H^3/E^2$  obtido foi para o filme com 1% em concentração de cobre, com 1,16 GPa, as fases cúbicas e hexagonais foram observadas a partir de análises por GIXRD nesta amostra. A amostra com maior valor

de  $H^3/E^2$  foi a que apresentou os melhores resultados nas análises tribológicas. CABRERA *et al.* (2011) fizeram um estudo tribológico em filmes finos tipo multicamada de CrN/AlN. Como resultado o filme de CrN/AlN com maior número de camadas apresentou o melhor valor quanto ao fator  $H^3/E^2$ , igual a 0,28 GPa, sendo também a amostra que obteve o melhor desempenho nos testes de desgaste da superfície. No trabalho de CAICEDO *et al.* (2010) propriedades tribológicas de filmes finos de TiCN/TiNbCN foram analisadas e o melhor valor obtido para a razão  $H^3/E^2$  nestes revestimentos foi de 0,45 GPa. Em STRAPASSON *et al.* (2011) filmes finos de TiN-MoS<sub>2</sub> foram analisados. Para a amostra de TiN puro foi observado valor resultante da razão  $H^3/E^2$  de 0,1 GPa. Os maiores valores de  $H^3/E^2$  para estes filmes foram 0,14 e 0,18 GPa para em amostras que apresentaram concentração de MoS<sub>2</sub> menor que 12%. Em trabalhos mais recentes, WANG *et al.* (2016) encontraram valores para o fator  $H^3/E^2$  entre 0,075 e 0,282 GPa para filmes de TiN/CrAlN. CHEN *et al.* (2015) verificaram um valor de 0,056 GPa para filmes finos de CrAlN.

## 5 – Conclusões

Foi realizado neste trabalho o estudo da influência da concentração de alumínio em filmes finos de NbAlN. A partir da variação da concentração de nitrogênio foi possível obter filmes finos de NbN com estrutura cúbica de face centrada, fase  $\delta$  – NbN, estequiométrico sem aquecimento do substrato, como foi comprovado pelo resultado do RBS. A estrutura do AlN encontrada nessas condições foi a fase hexagonal wurstita (w). Foi possível também a deposição de filmes finos de NbAlN.

Os resultados obtidos por EDS mostraram que os filmes finos de NbAlN tiveram concentrações de alumínio de 10, 20 e 42 at%, respectivamente. Com os resultados de GIXRD foi possível observar que a adição de alumínio nos filmes não alterou a fase  $\delta$  – NbN observada no NbN puro, entretanto foi observado um deslocamento dos picos para regiões de ângulos maiores, indicando a formação de uma solução sólida. Com as imagens obtidas por MEV foi possível constatar a integridade da superfície dos filmes finos após a deposição. Os filmes de NbN, AlN, NbAlN\_1, NbAlN\_2 e NbAlN\_3 foram submetidos às temperaturas de 400, 500, 600 e 700°C para análise da resistência a oxidação. O filme fino de AlN apresentou maior resistência a oxidação que o NbN. Entre os filmes de NbAlN a amostra NbAlN\_3, com 42 at% em concentração de alumínio, apresentou a maior temperatura de oxidação de 700°C. Com as imagens obtidas por MEV foi possível constatar a integridade da superfície dos filmes finos após a deposição. Após os testes de oxidação, todos os revestimentos apresentaram defeitos, trincas ou bolhas em diferentes temperaturas, entretanto as amostras NbAlN\_2 e NbAlN\_3 apresentaram menos defeitos que NbN e NbAlN\_1. Não houve mudanças significativas nos valores de dureza obtidos quando comparadas ao NbN puro, os valores ficaram em torno de 25 GPa. A relação entre a dureza e módulo de elasticidade obtida nos filmes ( $H^3/E^2$ ) mostrou que os filmes com 10 e 20 at% de alumínio apresentaram melhores resultados, sendo um bom indício do grande potencial desses filmes para aplicações de desgaste.

## 6 – Referências bibliográficas

ADAM, M. C. **Nitreto de silício depositado por sputtering reativo para a aplicação em memória não volátil**. 2013. 107f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ANDREW, W. **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides**, 1996.

ANTUNES, J. M. A. **A indentação de materiais maciços e filmes finos: modelação e análise inversa**. Coimbra, 2006. 197f. Dissertação (Doutorado). Universidade de Coimbra Faculdade de Ciências e tecnologia.

AGUZZOLI, C. **Transporte atômico e reações químicas em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma**. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.

ASM International Handbook Committee, **ASM Handbook**, 10th ed, v.2-4, 1990.

BANAKH, O; SCHMID, P. E.; SAJINÉS, R; *et al.* High-temperature oxidation resistance of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films deposited by reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 164, p. 57–61, 2003.

BARSHILIA, H. C.; DEEPHI, B.; RAJAM, K. S.; *et al.* Structure and properties of reactive direct current magnetron sputtered niobium aluminum nitride coatings. **J. Mater. Res.**, v. 23, n. 5, p. 1258–1268, 2008.

BARSHILIA, H. C.; RAJAM, K. S.; JAIN, A.; *et al.* A comparative study on the structure and properties of nanolayered TiN/NbN and TiAlN/TiN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 503, n. 1-2, p. 158–166, 2006.

BARSHILIA, H. C.; SELVAKUMAR, N.; RAJAM, K. S.; BISWAS, A. Spectrally selective NbAlN/NbAlON/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tandem absorber for high-temperature solar applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 4, p. 495–504, 2008.

BARSHILIA, H. C.; SURYA PRAKASH, M.; POOJARI, A.; RAJAM, K. . Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process. **Thin Solid Films**, v. 460, n. 1-2, p. 133–142, 2004.

BELIARDOUH, N. E.; BOUZID, K.; NOUVEAU, C.; *et al.* Tribological and electrochemical performances of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN multilayer coatings deposited by RF magnetron sputtering. **Tribology International**, v. 82, p. 443–452, 2015.

BENKAHOUL, M.; MARTINEZ, E.; KARIMI, A.; *et al.* Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN<sub>x</sub> thin films. **Surface and Coatings**

**Technology**, v. 180-181, p. 178–183, 2004.

BLANDO, E. **Estudo, desenvolvimento e caracterização de revestimentos do tipo super-rede de dureza**. 2005. 137f. Dissertação (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BOM, N. M. **Propriedades físico-químicas de filmes finos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por sputtering sobre Ge**. 2001. 91f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BORCZ, C. **Estudo do processo de nitretação por plasma de nióbio**. 2010. 151f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

BUNSHAD, R.F. **Deposition Technologies for Films and Coatings**. USA: Noyes Publications, 1982. 582p.

CABIBBO, M.; CLEMENTE, N.; EL MEHTEDI, M.; *et al.* Constitutive analysis for the quantification of hardness decay in a superlattice CrN/NbN hard-coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 155–166, 2015.

CABRERA, G.; CAICEDO, J. C.; AMAYA, C.; *et al.* Enhancement of mechanical and tribological properties in AISI D3 steel substrates by using a non-isostructural CrN/AlN multilayer coating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 3, p. 576–586, 2011.

CAICEDO, J. C.; AMAYA, C.; YATE, L.; *et al.* TiCN/TiNbCN multilayer coatings with enhanced mechanical properties. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 20, p. 5898–5904, 2010.

CANSEVER, N.; DANIŞMAN, M.; KAZMANLI, K. The effect of nitrogen pressure on cathodic arc deposited NbN thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 24, p. 5919–5923, 2008.

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

CHENG, H.; SUN, Y.; ZHANG, J.; *et al.* AlN films deposited under various nitrogen concentrations by RF reactive sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v. 254, n. 1-2, p. 46–54, 2003.

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

CUI, X.; CUI, H.; GUO, T.; *et al.* Effects of Heat-treatment on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of NbN Films. **Physics Procedia**, v. 50, n. October 2012, p. 433–437, 2013.

DEBESSAI, M.; FILIP, P.; AOUADI, S. . Niobium zirconium nitride sputter-deposited protective coatings. **Applied Surface Science**, v. 236, n. 1-4, p. 63–70, 2004.



- EZIRMIK, K. V.; ROUHI, S. Influence of Cu additions on the mechanical and wear properties of NbN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 260, p. 179–185, 2014.
- FENKER, M.; BALZER, M.; BÜCHI, R.; *et al.* Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p. 169–175, 2003.
- FONTALVO, G. A.; TERZIYSKA, V.; MITTERER, C. High-temperature tribological behaviour of sputtered NbN<sub>x</sub> thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 4-7, p. 1017–1022, 2007.
- FRANZ, R.; LECHTHALER, M.; POLZER, C.; MITTERER, C. Structure, mechanical properties and oxidation behaviour of arc-evaporated NbAlN hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 15, p. 2447–2453, 2010.
- FRANZ, R.; LECHTHALER, M.; POLZER, C.; MITTERER, C. Oxidation behaviour and tribological properties of arc-evaporated ZrAlN hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 8-9, p. 2337–2345, 2012.
- GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.E.; JOY, D.C. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. Third edition, Springer US, 2003.
- HALBRITTER, H; DARLINSKI, A. XPS studies of oxides at Nb-, NbN-, NbC-, and Nb<sub>3</sub>S<sub>n</sub> surfaces. **IEEE Transactions on magnetics**, v.23, n. 2, p. 1381-1384, 1987.
- HAN, Z.; HU, X.; TIAN, J.; *et al.* Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, n. 2-3, p. 188–192, 2004.
- HAVEY, K. S.; ZABINSKI, J. S.; WALCK, S. D. The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films. **Thin Solid Films**, v. 303, n. 1-2, p. 238–245, 1997.
- HOVSEPIAN, P. E.; LEWIS, D. B.; LUO, Q.; FARINOTTI, A. Corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings grown by various physical vapour deposition techniques. **Thin Solid Films**, v. 488, n. 1-2, p. 1–8, 2005.
- HÜBLER, R. **Revestimentos Protetores com Filmes Finos de TiN e Multicamadas de Ti/TiN**. Porto Alegre, 1994. 201f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, UFRGS, 1994.
- JEHN, H. A.; HOFMANN, S. Surface and interface characterization of heat-treated (Ti/Al)N coatings on high speed steel substrates. **Thin Solid Films**, v. 153, p. 45–53, 1987.
- JEONG, J. J.; LEE, C. M. Effects of post-deposition annealing on the mechanical and chemical properties of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NbN multilayer coatings. **Applied Surface Science**, v. 214, n. 1-4, p. 11–19, 2003.

- JOUVE, G.; CANTACUZ, S. XPS study of NbN and ( NbTi ) N superconducting coatings. **Thin Solid Films** v. 287, p. 146–153, 1996.
- KAR, J. P.; BOSE, G.; TULI, S. Influence of rapid thermal annealing on morphological and electrical properties of RF sputtered AlN films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 8, n. 6, p. 646–651, 2005.
- KIM, S. K.; CHA, B. C.; YOO, J. S. Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process. **Surface and Coatings Technology**, v. 177-178, p. 434–440, 2004.
- KRISHNAN, R.; DAVID, C.; AJIKUMAR, P. K.; *et al.* Reactive pulsed laser deposition and characterization of niobium nitride thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 6, p. 1196–1202, 2011.
- KRUG, C. **Superfícies porosas recobertas com metalocenos: análise multivariada envolvendo caracterização com feixe de íons**. Porto Alegre, 2000. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- LARSSON, M.; BROMARK, M.; HEDENQVIST, P.; HOGMARK, S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/NbN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 91, n. 1-2, p. 43–49, 1997.
- LARSSON, M.; HOLLMAN, P.; HEDENQVIST, P.; *et al.* Deposition and microstructure of PVD TiN□NbN multilayered coatings by combined reactive electron beam evaporation and DC sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 86-87, p. 351–356, 1996.
- LEE, S.; HYUN, K.; CHEONG, D.; LEE, J. Relationship between residual stress and structural properties of AlN films deposited by r.f. reactive sputtering. **Thin Solid Films**, v. 435, p. 193–198, 2003.
- LENGAUER, W.; BOHN, M.; WOLLEIN, B.; LISAK, K. Phase reactions in the Nb-N system below 1400°C. **Acta Materialia**, v. 48, p. 2633–2638, 2000.
- LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, v. 246, n. 1-2, p. 1–11, 2000.
- LI, D.; CHEN, J.; ZOU, C.; *et al.* Effects of Al concentrations on the microstructure and mechanical properties of Ti–Al–N films deposited by RF-ICPIS enhanced magnetron sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 609, p. 239–243, 2014.
- LIN, J.; MISHRA, B.; MOORE, J. J.; SPROUL, W. D. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 14, p. 3272–3283, 2008.
- LV, F.; WEN, S. P.; ZONG, R. L.; *et al.* Nanoindentation study of amorphous-Co79Zr13Nb8/Cr multilayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 14, p. 3239–3245, 2008.

- MATSUNAMI, N.; YAMAMURA, Y.; ITIKAWA, Y.; *et al.* Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 31, n. 1, p. 1–80, 1984.
- MERCIER, F.; COINDEAU, S.; LAY, S.; *et al.* Niobium nitride thin films deposited by high temperature chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, 2014.
- MOURA, J. A. S. **Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito peltier**. 2010. 147f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- NEDFORS, N.; TENGSTRAND, O.; LU, J.; *et al.* Superhard NbB<sub>2-x</sub> thin films deposited by dc magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 257, p. 295–300, 2014.
- NORMA ISO 14577, Metallic Materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, 2002.
- OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**, Academic Press Inc., San Diego, 1992.
- OLAYA, J. J.; HUERTA, L.; RODIL, S. E.; ESCAMILLA, R. Superconducting niobium nitride films deposited by unbalanced magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 23, p. 8768–8773, 2008.
- OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal Materials**. v. 7, n. 6, 1992.
- PALDEY, S.; DEEVI, S. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. **Materials Science and Engineering: A**, v. 342, n. 1-2, p. 58–79, 2003.
- PALDEY, S.; DEEVI, S. .; ALFORD, T. . Cathodic arc deposited thin film coatings based on TiAl intermetallics. **Intermetallics**, v. 12, n. 7-9, p. 985–991, 2004.
- PĂTRU, M.; ISAC, L.; CUNHA, L.; *et al.* Structural, mechanical and piezoelectric properties of polycrystalline AlN films sputtered on titanium bottom electrodes. **Applied Surface Science**, v. 354, p. 267–278, 2015.
- PERCHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. New York: Springer, 2005.
- RAMADOSS, R.; KUMAR, N.; PANDIAN, R.; *et al.* Tribological properties and deformation mechanism of TiAlN coating sliding with various counterbodies. **Tribology International**, v. 66, p. 143–149, 2013.
- ROGSTRÖM, L.; JOHANSSON-JÖESAAR, M. P.; LANDÄLV, L.; AHLGREN, M.; ODÉN, M. Wear behavior of ZrAlN coated cutting tools during turning. **Surface and**

**Coatings Technology**, v. 282, p. 180–187, 2015.

RUTHERFORD, K. L.; HATTO, P. W. *et al.* Abrasive wear resistance of TiN/NbN multi-layers: measurement and neural network modelling. **Surface and Coatings Technology**, v. 86, p. 472-479, 1996.

SANCHÉZ, J. E.; SANCHÉZ, O. M.; IPAZ, L.; *et al.* Mechanical, tribological, and electrochemical behavior of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings deposited by r.f. reactive magnetron co-sputtering method. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 8, p. 2380–2387, 2010.

SANDU, C. S.; BENKAHOUL, M.; PARLINSKA-WOJTAN, M.; SANJINÉS, R.; LÉVY, F. Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22-23, p. 6544–6548, 2006.

SANJINÉS, R.; BENKAHOUL, M.; SANDU, C. S.; *et al.* Electronic states and physical properties of hexagonal  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>N and  $\delta'$ -NbN nitrides. **Thin Solid Films**, v. 494, n. 1-2, p. 190–195, 2006.

SCHEIDT, G. **Caracterização óptica de filmes finos de NbO<sub>x</sub> obtidos por sputtering reativo**. São Paulo, 2014. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN.

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

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

SHAH, A.; MAHMOOD, A.; ALI, Z.; *et al.* Influence of annealing temperature on the magnetic properties of Cr<sup>+</sup> implanted AlN thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 379, p. 202–207, 2015.

SHI, Y.; PAN, F.; BAO, M.; YANG, Z.; WANG, L. Effect of N<sub>2</sub> flow rate on structure and property of ZrNbAlN<sub>x</sub> multilayer films deposited by magnetron sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 559, p. 196–202, 2013.

SILVA, C.A. **Análise de propriedades mecânicas, tribológicas, e metalográficas de material submetido ao processo de erosão-corrosão com sulfetação**. Curitiba, 2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná.

SOUZA, P.B. **Crescimento de filmes finos de NbN por magnetron sputtering reativo**. Santa Maria, 2013. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria.

STRAPASSON, G.; BADIN, P. C.; SOARES, G. V.; *et al.* Structure, composition, and mechanical characterization of dc sputtered TiN-MoS<sub>2</sub> nanocomposite thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 13-14, p. 3810–3815, 2011.

SUBRAMANIAN, B.; MURALEEDHARAN, C. V.; ANANTHAKUMAR, R.; JAYACHANDRAN, M. A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 21-22, p. 5014–5020, 2011.

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

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

TORCHE, M.; SCHMERBER, G.; GUEMMAZ, M.; *et al.* Non-stoichiometric niobium nitrides: structure and properties. **Thin Solid Films**, v. 436, n. 2, p. 208–212, 2003.

TSUI, T.Y.; PHARR, G. M.; OLIVER, W. C. Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks, **Mater. Res. Soc.** 1995.

VASCO, M.C. **Efeito da radiação gama sobre as propriedades mecânicas de compósitos de fibra de sisal/poliuretana sem uso de agentes de acoplamento**. Curitiba, 2014. Dissertação (Mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

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

WANG, Y. X.; ZHANG, S.; LEE, J.-W.; *et al.* Influence of bias voltage on the hardness and toughness of CrAlN coatings via magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 24, p. 5103–5107, 2012.

WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Film Materials Technology, Sputtering of Compound Materials**. 2004.

WEI, Q.; ZHANG, X.; LIU, D.; *et al.* Effects of sputtering pressure on nanostructure and nanomechanical properties of AlN films prepared by RF reactive sputtering. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, n. 9, p. 2845–2855, 2014.

WEN, M.; HUANG, H.; ZHANG, K.; *et al.* Effects of modulation periodicity on microstructure, mechanical and tribological properties of NbN/AlN nanostructured multilayer films. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 331–339, 2013.

WEN, M.; MENG, Q. N.; HU, C. Q.; *et al.* Structure and mechanical properties of  $\delta$ -NbN/SiNx and  $\delta'$ -NbN/SiNx nano-multilayer films deposited by reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 12, p. 1702–1708, 2009.

WILLIAMS, B.D.; CARTER, C.B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. Springer Science & Business Media, 1996.

WU, Z. G.; ZHANG, G. A.; WANG, M. X.; *et al.* Structure and mechanical properties of Al/AlN multilayer with different AlN layer thickness. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2733–2738, 2006.

YANG, B.; CHEN, L.; XU, Y. X.; *et al.* Effect of Zr on structure and properties of Ti–Al–N coatings with varied bias. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 38, p. 81–86, 2013.

ZENG, X. T. TiN/NbN superlattice hard coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 113, n. 1-2, p. 75–79, 1999.