FILMES DE NITRETO DE NIÓBIO COM GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO

Kauã Pioli da Rosa, Nathan Henrique de Melo Quintino da Silva, Josieli Honorato, Julio César Sagás

INTRODUÇÃO

Células a combustível com membrana de troca de prótons (PEMFCs – *proton exchange membrane fuel cells*) são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica sem combustão[1], utilizando hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) tendo como produto água (H_2O). Das partes que compõem as PEMFCs, as placas bipolares são responsáveis pela conexão elétrica e integridade estrutural, assim como pela maior parte do peso e custo[1]. Para aplicações em aviação, o uso de placas bipolares metálicas permite manter a integridade estrutural com menor volume, levando à redução de peso. Porém, a reação eletroquímica na célula provoca corrosão em metais, tornando necessária a deposição de um revestimento protetor que mantenha a boa condutividade elétrica e a hidrofobicidade. Neste contexto, os nitretos metálicos são candidatos promissores.

Trabalhos anteriores do grupo de pesquisa[2,3] avaliaram filmes de nitreto de titânio (TiN) sobre alumínio (Al) em duas condições: (i) filme homogêneo ao longo da espessura; e (ii) filme com gradiente de concentração de nitrogênio ao longo da espessura (gradado). Para iniciar estudo semelhante para o nitreto de nióbio (NbN), é preciso antes determinar as condições de deposição destes filmes. Na técnica de deposição por *magnetron sputtering* reativo, um plasma confinado magneticamente é gerado em frente a um alvo (metálico, neste caso), de forma a bombardeá-lo com íons positivos, causando a ejeção de átomos (*sputtering*) que se depositam sobre o substrato. A inserção de N_2 promove a formação do nitreto[4]. À medida que o N_2 é inserido, a concentração de nitrogênio no filme cresce até não haver mais superfície livre para reação (correspondendo à formação do nitreto estequiométrico). Isto causa o fenômeno de envenenamento do alvo e o aumento da vazão ocasiona uma mudança abrupta dos parâmetros de processo. Ao reduzir a vazão, observa-se histerese nestes parâmetros. Portanto, a obtenção da curva de histerese é fundamental para entender as condições para deposição de NbN estequiométrico e como variar a concentração de nitrogênio ao longo do filme, no caso de filmes gradados.

Neste trabalho investigou-se a influência dos parâmetros de controle (tensão, corrente e potência) nas curvas de histerese para deposição de NbN. Posteriormente, algumas condições de deposição foram definidas e os filmes foram caracterizados.

DESENVOLVIMENTO

Os experimentos foram realizados em um sistema *grid-assisted magnetron sputtering* instalado no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies da UDESC[5]. O sistema consiste em reator de aço inoxidável (diâmetro 28 cm; altura de 23 cm), equipado com bombas mecânica e turbomolecular. Foi utilizado um alvo de Nb (99,5 %) e os gases Ar (99,999%) e N_2 (99,999%). Uma tela aterrada (que consiste no ânodo principal da descarga) é posicionada entre o alvo e o substrato a uma distância de 14 mm do alvo. A vazão dos gases foi ajustada com controladores de vazão mássica do tipo térmico e a pressão de trabalho foi monitorada através de um sensor de pressão do tipo capacitivo. A pressão de fundo foi de $1,5 \times 10^{-4}$ mbar. O plasma foi gerado utilizando uma fonte Pinnacle Plus operando no modo de corrente contínua.

Para a obtenção das curvas de histerese, a pressão de Ar foi fixa em 3,0 mTorr, inserindo o N_2 aos poucos. Curvas com diferentes parâmetros de controle (tensão, corrente e potência) fixos foram obtidas, de modo a identificar o primeiro ponto crítico (envenenamento do alvo e deposição de NbN

estequiométrico) e o segundo ponto crítico (desenvenenamento do alvo). Posteriormente, escolheu-se a condição de tensão fixa em 380 V para realizar três deposições sobre amostras de Si (100) durante 10 minutos na proximidade do primeiro ponto crítico, a fim de verificar a reprodutibilidade da deposição e certificar a formação de NbN. Antes da deposição, as amostras foram limpas, com álcool isopropílico em banho ultrasônico de 10 minutos. Os filmes foram analisados por perfilometria e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

RESULTADOS

O estudo das curvas de histerese em diferentes parâmetros de controle revelou diferenças de comportamento. Sob tensão constante, observa-se transições abruptas entre o modo metálico e o modo composto (envenenado), com os pontos críticos bem definidos. Ao observar o comportamento da corrente (Figura 1), nota-se uma queda abrupta no ponto em que o alvo envenena (primeiro ponto crítico) e uma subida igualmente repentina quando ele desenvenena (segundo ponto crítico). O NbN que se forma (também na superfície do alvo), possui um coeficiente de emissão de elétrons secundários menor que o Nb[6], causando uma redução de corrente sob tensão constante. Menos elétrons secundários reduzem a taxa de ionização do gás, gerando menos íons positivos no plasma. Como a corrente é o fluxo de partículas carregadas, essa falta de íons leva à sua queda abrupta.

Por outro lado, sob corrente constante as transições para o modo envenenado são mais suaves, tanto na tensão da descarga (Figura 2) quanto na pressão parcial de N_2. A subida (descida) mais suave dos parâmetros com o aumento (diminuição) da vazão de N_2 torna a identificação dos pontos críticos mais difícil.

Com a potência constante, as transições são bem definidas, embora não tanto quanto para o caso de tensão constante. Nota-se uma subida abrupta da tensão no primeiro ponto crítico e uma queda no segundo ponto crítico, consequentemente, como a potência é mantida constante, a corrente possui o comportamento inverso, caindo no envenenamento e subindo no desenvenenamento. Isto se deve ao fato da potência ser o produto da tensão e da corrente, logo os comportamentos precisam ser opostos para que a potência se mantenha constante.

Para as deposições, foi escolhido como parâmetro de controle a tensão da descarga, pois a transição mais abrupta observada na curva de histerese permite identificar mais claramente o primeiro ponto crítico. Deste modo, três deposições (com tensão fixa em 380 V) foram realizadas na proximidade do primeiro ponto crítico. Pela análise de perfilometria, os filmes tiveram espessuras de 478 nm, 563 nm e 572 nm, resultando em uma espessura média de (538 ± 52) nm, o que corresponde a uma taxa de deposição média de aproximadamente 54 nm/min. A partir da composição química medida por XPS, observa-se superfícies quimicamente semelhantes, todos tendo proporção Nb/N em torno de 0,58, 0,57, 0,52, ou seja, com valor médio de $(0{,}56 \pm 0{,}03)$. Estes valores estão mais próximos do esperado para Nb_2N do que para o NbN, indicando uma deficiência de nitrogênio mesmo com a deposição próxima ao primeiro ponto crítico.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise das curvas de histerese mantendo diferentes parâmetros de controle fixos é fundamental para obter maior compreensão do processo de deposição. Como demonstrado, parâmetros de controle distintos levam a comportamentos e formatos de curvas diferentes. Tanto o comportamento mais suave observado para as curvas de histerese mantendo corrente constante quanto a deficiência de nitrogênio observada na análise química por XPS indicam a formação de outras fases que não NbN antes do primeiro ponto crítico. Como o projeto de pesquisa prossegue, outras análises estão em andamento, como a difração de raios X, fundamental para a identificação das fases formadas.

Palavras-chave: Filme fino; Nitreto de Nióbio; *Magnetron Sputtering*.

ANEXOS

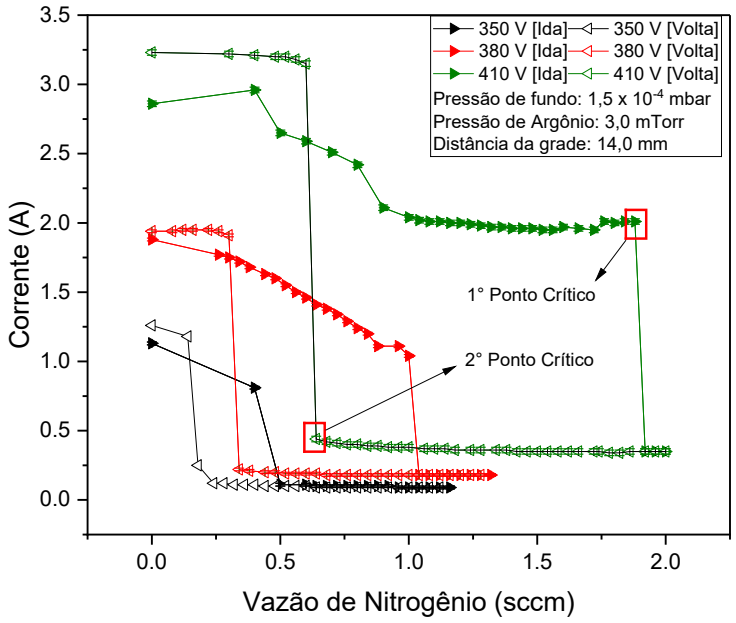


Figura 1. *Curva de histerese da corrente da descarga em função da vazão de N_2 para diferentes valores fixos de tensão.*

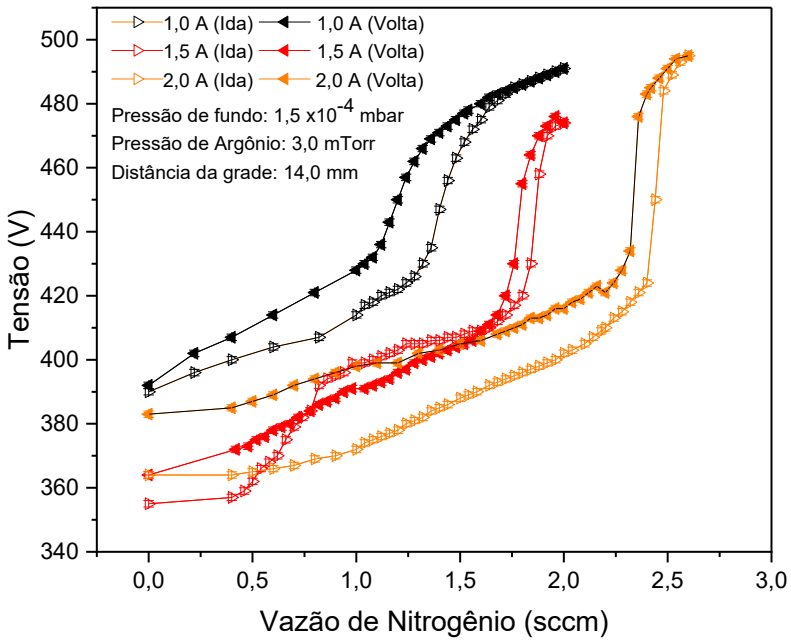


Figura 2. *Curva de histerese da tensão da descarga em função da vazão de N_2 para diferentes valores fixos de corrente.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] OHAR, Mohammadhossein *et al*. Niobium and tantalum nitride-based coatings for improved corrosion resistance and conductivity of titanium-based bipolar plates for PEMFCs. **Corrosion Science**, v. 270, p. 113993, 2026.

[2] SILVA, F. C. da *et al*. Grid-assisted magnetron sputtering deposition of nitrogen graded TiN thin films. **SN Applied Sciences**, [*S. l.*], v. 2, n. 2, p. 1-8, 2020.

[3] SILVA, F. C. da *et al*. High-Performance Titanium Nitride Structural Coatings for Corrosion Protection of Aluminum-Based Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **ACS Materials Letters**, v.6, p. 4564-4570, 2024.

[4] BERG, S.; NYBERG, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 476, n. 2, p. 215–230, abr. 2005.

[5] FONTANA, L.C.; MUZART, J.L.R. Characteristics of the triode magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v.107, p. 24-30, 1998.

[6] DEPLA, D. *et al*. Determination of the effective electron emission yields of compound materials. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 20, p. 202003, 2008.