

Análise da evolução estrutural e morfológica de filmes finos de $\text{Nb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ depositados via magnetron sputtering reativo

**Ronaldo Lima Rezende¹, Luís Fernando Santos Sabino², João Carlos de Jesus Santos²,
Fabio Santos de Oliveira², Eduardo Kirinus Tentardini^{1,2}**

¹*Departamento de Engenharia de Materiais/Universidade Federal de Sergipe,
São Cristóvão – SE, Brasil (ronaldo.lima.rl89@gmail.com)*

²*Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P²CEM),
São Cristóvão – SE, Brasil*

Resumo: Filmes finos de Nb-Cr-N foram depositados via *magnetron sputtering* reativo para avaliar o impacto do Cr na estrutura e morfologia. As micrografias de MEV-FEG evidenciaram crescimento colunar, independentemente do teor de Cr, enquanto a microestrutura foi alterada pelo refinamento dos cristalitos em baixos teores e pelo aumento de seu tamanho em maiores teores. Além disso, a variação linear do parâmetro de rede, em concordância com a Lei de Vegard, indicou a formação da solução sólida (Nb,Cr)N.

Palavras-chave: filmes finos; $\text{Nb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$; estrutura; morfologia; *magnetron sputtering* reativo.

INTRODUÇÃO

O estudo na área de Ciência dos Materiais, em especial na engenharia de superfícies, tem se desenvolvido ao longo de várias décadas, impulsionado por sua ampla aplicabilidade em setores como a indústria metalmeccânica, microeletrônica e catálise (Mozetič, et al., 2018). Essa diversidade de aplicações está diretamente relacionada à possibilidade de modificação das propriedades superficiais por meio da deposição de revestimentos (Sakthinathan et al., 2025). Nesse contexto, os nitretos de metais de transição (MeN) têm recebido destaque devido às suas propriedades mecânicas e térmicas superiores (Bobzin, 2017).

Dentre esses materiais, o nitreto de nióbio (NbN) apresenta propriedades estruturais e mecânicas de alto interesse no setor metalmeccânico por atender as necessidades desse mercado e, por isso, vem sendo amplamente investigado (Pogrebnjak et al., 2016). No entanto, a modificação de sua estrutura cristalina e microestrutura é frequentemente necessária para otimizar seu desempenho, especialmente no que diz respeito à morfologia de crescimento e estabilidade estrutural (Reithmaier et al., 2013).

Uma estratégia amplamente empregada para modificar as propriedades estruturais e microestruturais de nitretos de metais de transição consiste na adição de um terceiro elemento à matriz (Kumar e Mulik, 2023). Essa abordagem pode promover a formação de soluções sólidas substitucionais ou intersticiais, alterar os mecanismos de crescimento e modificar a cristalinidade dos

revestimentos, resultando em mudanças significativas na microestrutura final (Neto et al., 2018).

Embora tais efeitos sejam bem documentados em sistemas como TiN e AlN (Medjani et al., 2006; Mayrhofer et al., 2003; Abidi et al., 1991; Xu et al., 2018), ainda são escassos os estudos que investigam a influência de um terceiro elemento em filmes de NbN.

Nesse contexto, a adição de cromo surge como uma alternativa promissora para ajustar a estrutura e a morfologia desses revestimentos, uma vez que esse elemento tem sido amplamente empregado em sistemas similares, como TiCrN e AlCrN. Nesses materiais, a incorporação de Cr promove alterações na organização estrutural, na cristalinidade e na morfologia dos filmes, devido à sua influência na cinética de crescimento e na formação de soluções sólidas (Lee et al., 2001; Galindo et al., 2010).

Apesar disso, ainda são escassos os estudos que investigam os efeitos da adição de Cr sobre a estrutura cristalina e a morfologia de crescimento de filmes de NbN, limitando a compreensão de como o teor de Cr influencia a evolução da microestrutura durante a deposição. O avanço desse conhecimento é essencial para elucidar os mecanismos de formação desses revestimentos e fornecer subsídios para o controle de sua estrutura, contribuindo para o desenvolvimento de filmes do sistema Nb-Cr-N com microestruturas adequadas às diferentes aplicações.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo investigar a influência de diferentes teores de Cr na estrutura cristalina e na morfologia de crescimento de

filmes finos de Nb Cr N. Para isso, filmes de NbN e NbCrN foram depositados por *magnetron sputtering* reativo. A caracterização estrutural e morfológica dos revestimentos foi realizada por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Difração de Raios X de Incidência Rasante (GIXRD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e com emissão de campo (MEV-FEG).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizadas deposições de NbN e de NbCrN, com teor de 5 e 15at.% de Cr, em substratos de grafite e wafers de silício monocristalino (100), por meio da técnica de *magnetron sputtering* reativo. O equipamento utilizado para as deposições foi o AJA Orion 5-HV *Sputtering System*, empregando alvos de Nb e Cr, ambos com pureza de 99,9 %, operando com fontes de corrente contínua (DC) e de radiofrequência (RF), respectivamente.

A limpeza dos substratos foi realizada em banho ultrassônico por 15 min em acetona. Os parâmetros de deposição dos filmes finos consistiram em uma pressão base de 3×10^{-5} Pa e a pressão de trabalho de 4×10^{-1} Pa. O fluxo dos gases Ar e N₂ foi de 14/7 sccm, e o tempo de deposição foi de 15 min para os substratos de grafite, utilizados nas análises de RBS, e de 90 min para as demais amostras depositadas sobre Si. A Tabela 1 apresenta as nomenclaturas e potências utilizadas na obtenção das amostras.

Tabela 1. Parâmetros de deposição dos filmes finos.

Nomenclatura	Potência nos alvos		Ar/N ₂ (sccm)
	Nb (W)	Cr (W)	
NbN	100	-	14/7
Nb ₉₅ Cr ₅ N	100	20	14/7
Nb ₈₅ Cr ₁₅ N	100	60	14/7

Para a análise da composição química dos filmes depositados, foi realizada a técnica de RBS em um acelerador Tandetron de 3 MeV utilizando-se uma energia de feixe de 1,2 MeV e posteriormente modelados por meio do software SIMNRA.

Para estudar a estrutura dos filmes foram realizadas análises de GIXRD, empregando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000. As medidas foram realizadas com velocidade de varredura de 1°/min, passo angular de 0,02°, ângulo de incidência de 1,6°, e geração de feixe com 40 kV e 30 mA.

A análise da morfologia superficial dos revestimentos como depositados foram realizadas por meio de MEV, no microscópio eletrônico JEOL JCM 5700 (5 kV), enquanto que para análises da morfologia de crescimento da seção transversal, foi-se utilizado um MEV-FEG modelo ZEISS AURIGA 40

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS)

As análises de RBS foram realizadas visando quantificar os teores dos elementos que compõem os filmes de NbN e NbCrN. A Figura 1 apresenta os espectros de RBS das amostras de NbN, de Nb₉₅Cr₅N e Nb₈₅Cr₁₅N.

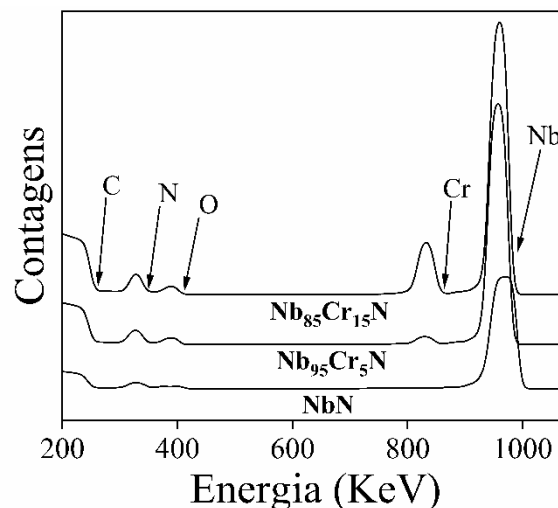


Figura 1. Espectros obtidos por RBS das amostras de NbN e de NbCrN.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 1, observa-se a presença de carbono, associado ao substrato de grafite, bem como de nióbio, cromo, nitrogênio e oxigênio, provenientes do filme depositado. A presença de oxigênio é atribuída à sua existência residual na atmosfera da câmara de deposição, bem como à sua adsorção na superfície do revestimento após a retirada da câmara.

Utilizando-se os espectros de RBS foi-se construída a Tabela 2, que apresenta os teores obtidos após o tratamento dos dados.

Tabela 2. Concentração dos revestimentos obtidos pelo RBS.

Amostras	Nb (% at.)	Cr (% at.)	N (% at.)
NbN	48,3 ± 0,4	-	51,7 ± 0,4
Nb ₉₅ Cr ₅ N	38,1 ± 0,5	4,8 ± 0,2	58,1 ± 0,3
Nb ₈₅ Cr ₁₅ N	26,4 ± 0,3	14,7 ± 0,3	58,9 ± 0,2

A Tabela 2 apresenta as concentrações obtidas de Nb, Cr e N. Observa-se que os revestimentos exibem uma relação metal/não metal próxima de 1, indicando a formação de compostos estequiométricos.

O teor de oxigênio não foi explicitado na tabela, uma vez que o foco foi apresentar apenas os elementos constituintes dos revestimentos. Além disso, de acordo com a literatura, quando o teor de oxigênio é inferior a 5 at.%, não ocorrem alterações significativas

na estrutura e propriedades gerais em filmes finos de nitretos de metais de transição e por esse motivo, esse elemento não foi considerado na composição dos filmes finos (Neto et al., 2018).

Análise da morfologia dos revestimentos depositados

Com objetivo de verificar a integridade e morfologia de crescimento dos revestimentos, foram obtidas imagens de MEV e MEV-FEG, como mostrado nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

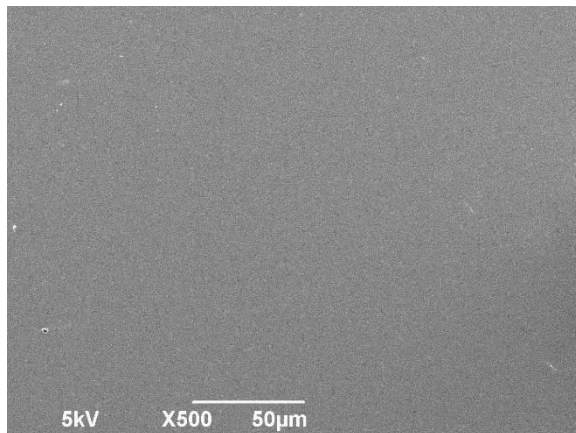


Figura 2. Imagem de MEV da superfície da amostra de NbN como depositada.

Na Figura 2, observa-se que a amostra de NbN apresentou uma superfície uniforme, sem a presença de defeitos como bolhas, trincas e delaminações, indicando uma boa aderência do revestimento. Este comportamento também foi observado nas demais composições.

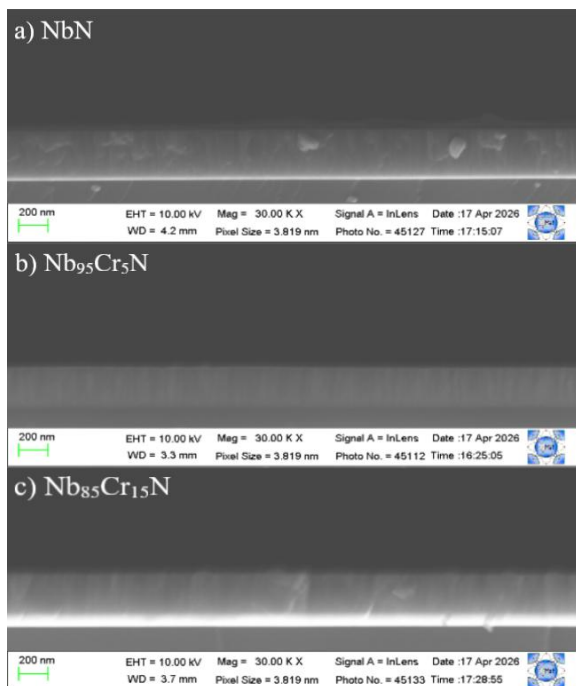


Figura 3. Micrografias de MEV-FEG da seção transversal das amostras como depositadas de NbN (a), Nb₉₅Cr₅N (b) e Nb₈₅Cr₁₅N (c).

Analisando a Figura 3a, observa-se que o revestimento de NbN possui um crescimento colunar, evidenciado pela presença de sombras verticais, característicos de revestimentos obtidos por processos de PVD (Thorton, 1974).

Em relação às amostras de Nb₉₅Cr₅N e Nb₈₅Cr₁₅N, não foram observadas modificações significativas na morfologia em função da adição de cromo à matriz de NbN. Além disso, verifica-se que as espessuras dos filmes são semelhantes, com valores médios em torno de 350 nm, havendo um leve aumento para a amostra Nb₈₅Cr₁₅N, que apresenta aproximadamente 380 nm. Esse aumento pode ser atribuído à maior potência aplicada ao alvo de Cr.

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

Visando-se verificar as estruturas cristalinas dos filmes depositados foram realizadas análises de GIXRD das amostras depositadas, conforme pode ser evidenciado na Figura 2.

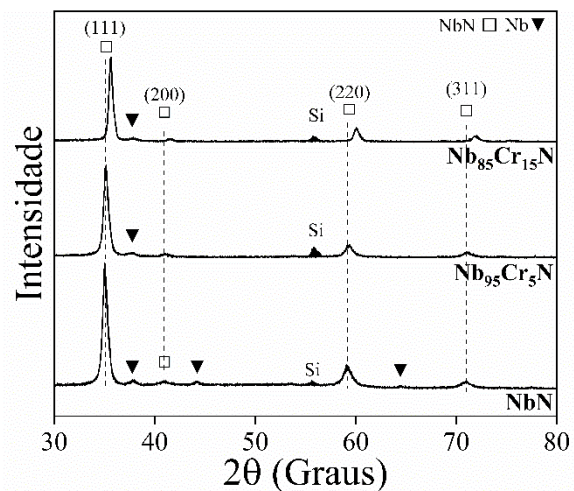


Figura 4. GIXRD dos filmes finos de NbN e NbCrN.

A partir dos difratogramas é possível identificar que o filme de NbN possui estrutura tipo NaCl, com picos característicos dos planos (111), (200) e (220) (PDF-38-1155). O crescimento preferencial ocorre no plano (111), o que pode ser atribuído à energia de deformação elástica, que se torna predominante conforme há o aumento da espessura do revestimento (Pelleg et al., 1991).

Além disso, revestimentos com essa textura tendem a crescer perpendicularmente ao plano do substrato (Freitas et al., 2015), favorecendo o desenvolvimento de uma morfologia colunar, conforme observado na Figura 3.

Vale ressaltar que todas as amostras apresentam picos de Nb e Si em seus padrões de difração. Os picos de Nb estão associados à deposição de uma camada intermediária de Nb puro, utilizada para melhorar a adesão do revestimento. Já os picos de Si são provenientes do substrato de silício monocristalino empregado na deposição dos filmes finos analisados via GIXRD.

Para a amostra Nb₉₅Cr₅N é apresentado um perfil semelhante ao da amostra de NbN, com os mesmos padrões de difração. Não evidenciando-se grandes modificações estruturais. Contudo, para a amostra Nb₈₅Cr₁₅N com maiores teores de cromo, é notável um deslocamento para ângulos maiores de difração em seus picos, este deslocamento pode ser explicado pela formação de uma solução sólida, na qual a substituição parcial de átomos de Nb (raio iônico 0,072 nm) por átomos de Cr (raio iônico de 0,0615 nm) (Kelly e Knowles, 2012), resultando na contração do parâmetro de rede.

Com o objetivo de verificar a possível formação de uma solução sólida, foram realizados cálculos do parâmetro de rede para os picos (111), (220) e (311), conforme pode ser observado da Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de rede calculados para as amostras depositadas.

Amostra	Composição (%Cr)	$a_{\text{médio}}$ (Å)
NbN	0	$4,42 \pm 0,02$
Nb ₉₅ Cr ₅ N	5	$4,41 \pm 0,01$
Nb ₈₅ Cr ₁₅ N	15	$4,36 \pm 0,01$

Baseando-se na Tabela 3, o parâmetro de rede médio calculado apresenta uma redução proporcional com o aumento do teor de Cr, variando de aproximadamente 4,42 Å para o NbN, 4,41 Å para o Nb₉₅Cr₅N e 4,36 Å para Nb₈₅Cr₁₅N. Esse comportamento é consistente com a substituição de átomos de Nb por Cr na rede cristalina, uma vez que o Cr possui menor raio átomo. Assim, sua incorporação na rede promove uma contração do parâmetro de rede e maior distorção da estrutura cristalina.

Essa variação constitui um possível indicativo da formação de uma solução sólida do tipo (Nb,Cr)N. Entretanto, esta variação no parâmetro de rede pode estar associada à existência de stress residual compressivo.

Além disso, a variação do parâmetro de rede presente pode ser descrita dentro da Lei de Vegard (Vegard, 1921), a qual estabelece que, em soluções sólidas substitucionais ideais, o parâmetro de rede varia linearmente com a fração atômica dos elementos

constituintes. Esse comportamento está associado à substituição homogênea de átomos na rede cristalina, sem mudanças estruturais significativas, sendo geralmente observado quando os elementos apresentam estrutura cristalina compatível e raios atômicos semelhantes, características presentes no sistema estudado.

No caso de uma solução sólida não ideal, ou seja, fora da Lei de Vegard, seria esperado que o parâmetro de rede para maiores teores de Cr fugisse da linearidade, conforme já evidenciado (Nelson-Fitzpatrick et al., 2007). Além disso, seria perceptível no difratograma o início do alargamento dos picos, causados pelo aumento do stress e microdeformação, causado pelo surgimento de outras fases, conforme evidenciado em outros sistemas (Forsén et al., 2012; Lee et al., 2012; Rieto-Novoa et al., 2022; Wang et al., 2010).

Com base nos dados obtidos, foi construído um gráfico do parâmetro de rede em função do teor de cromo, a fim de verificar a linearidade desse comportamento e verificar se esta solução sólida é uma solução ideal, conforme apresentado na Figura 5.

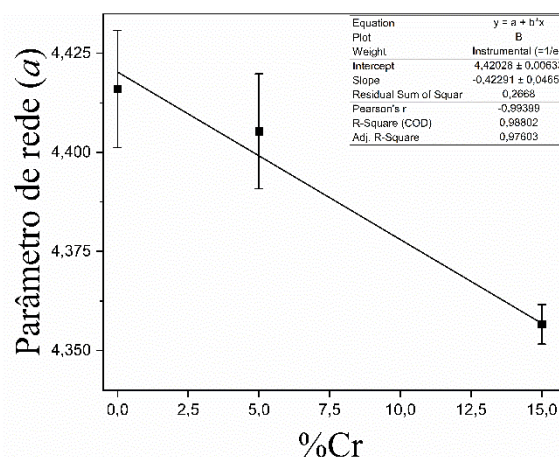


Figura 5. Composição do Cr na matriz de NbN em relação ao parâmetro de rede médio.

Na Figura 5, observa-se que a variação do parâmetro de rede apresenta comportamento altamente linear com o aumento do teor de cromo. Por meio de regressão linear, verifica-se uma excelente correlação, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,988$. O pequeno desvio do parâmetro de rede em relação à Lei de Vegard pode ser associado à presença de tensões residuais nos revestimentos (Pofu et al., 2025), as quais provocam leves variações no parâmetro de rede, sendo essa uma característica típica de filmes finos depositados por *sputtering* (Windischmann, 1992).

Além do cálculo do parâmetro de rede, foram determinados o tamanho de cristalito e as

microdeformações por meio do método *Strain-Size Plot* (SSP) (Pal, 2025) e o cálculo do grau de cristalinidade presente para todas as depositadas. Todos os cálculos realizados utilizando-se do método SSP presentes na tabela abaixo referente ao tamanho do cristalito e à microdeformação apresentaram um $R^2 \geq 0,95$.

Tabela 4. Tamanho de cristalito, microdeformação e grau de cristalinidade calculados pelo GIXRD.

Amostras	Cristalito (nm)	σ_{micro} (%)	Cristalinidade (%)
NbN	17,9	1,2	81,6
Nb ₉₅ Cr ₅ N	16,7	1	78,8
Nb ₈₅ Cr ₁₅ N	22,0	0,9	79,2

A redução inicial do tamanho de cristalito com a adição de 5% de Cr sugere um efeito de refinamento de grão, possivelmente associado ao aumento da taxa de nucleação e à redução da mobilidade superficial durante o crescimento do filme. Esse comportamento pode estar relacionado à atuação do Cr como agente nucleante, promovendo a formação de um maior número de núcleos e, consequentemente, de contornos de grão, os quais dificultam o crescimento dos cristalitos (Li et al., 2018). Como consequência, observa-se também uma redução no grau de cristalinidade, indicando aumento da desordem estrutural e do volume de contornos de grão (Ungár, 2004).

Ademais, observa-se na amostra de 15% de Cr um mesmo grau de cristalinidade comparando-se com a amostra com 5% de Cr, sugerindo que esse fenômeno pode estar associado à formação de uma solução sólida substitucional ideal, na qual a maior incorporação de cromo não promoveu alterações significantes no reticulado. No entanto, com o maior teor de Cr, foi possível observar um aumento no tamanho do cristalito. Esse comportamento sugere a existência de um regime de transição microestrutural em função do teor de Cr. Para baixos teores (~5%), a adição de cromo atua predominantemente como agente nucleante da rede, promovendo aumento da taxa de nucleação e redução da mobilidade superficial, resultando em cristalitos menores e maior microdeformação.

Entretanto, para maiores teores, observa-se uma tendência à estabilização estrutural do sistema, possivelmente associada à formação de uma solução sólida substitucional ideal (Nb,Cr)N. Nesse caso, houve a redução da microdeformação interna, mantendo-se o mesmo grau de cristalinidade, favorecendo o crescimento dos cristalitos.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados anteriormente abordados, seguem algumas conclusões:

- As imagens de MEV e MEV-FEG mostraram que os filmes finos como depositados apresentavam superfícies íntegras, homogêneas e livres de defeitos. A partir das análises das seções transversais das amostras, foi verificado que as amostras possuíam um crescimento colunar devido ao crescimento voltado ao plano (111), característica de revestimentos obtidos por PVD;
- Por meio do GIXRD é possível notar que a adição de Cr influencia diretamente na microestrutura dos revestimentos promovendo mudanças no tamanho de cristalito, cristalinidade e microdeformação;
- A adição de Cr promove uma transição microestrutural nos revestimentos NbN: baixos teores favorecem refinamento de grão, enquanto maiores teores resultam em aumento do tamanho de cristalito sem grandes alterações no grau de cristalinidade;
- A variação linear do parâmetro de rede com o teor de Cr, em concordância com a Lei de Vegard, reforça a formação de uma solução sólida substitucional ideal do tipo (Nb,Cr)N;

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- ADIBI, F. *et al.* Effects of Al incorporation on the microstructure, phase composition, and mechanical properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ / $\text{MgO}(001)$ epitaxial layers. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 9, p. 6437–6448, 1991.
- BOBZIN, K. High-performance coatings for cutting tools. **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, v. 18, p. 1–9, 2017.
- FORSÉN, R. *et al.* Decomposition and phase transformation in TiCrAlN thin coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 30, n. 6, p. 061506, 2012.
- FREITAS, F. G. R. *et al.* Structural and Mechanical Properties of Zr-Si-N Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. **Materials Research**, v. 18, p. 30–34, 2015.
- GALINDO, R. *et al.* Improving the oxidation resistance of AlCrN coatings by tailoring chromium out-diffusion. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, n. 11, p. 950–958, 2010.
- KELLY, A.; KNOWLES, K. M. Appendix 7: Crystal Structure Data. In: KELLY, A.; KNOWLES, K. M.



Crystallography and Crystal Defects. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2012. p. 491-498.

KUMAR, A.; MULIK, R. S. Improving tribological behavior of titanium nitride (TiN) hard coatings via zirconium (Zr) or vanadium (V) doping. **Tribology International**, v. 189, p. 108997, 2023.

LEE, D. B. *et al.* High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating. **Surface and Coatings Technology**, v. 141, n. 2-3, p. 232-239, 2001.

LEE, J-W. *et al.* Effects of Boron and Nitrogen Contents on the Microstructures and Mechanical Properties of Cr-B-N Nanocomposite Thin Films. **Procedia Engineering**, v. 36, p. 360-367, 2012.

LI, X. G. *et al.* Tuning the microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered Cu-Cr thin films: The optimal Cr addition. **Acta Materialia**, v. 151, p. 87-97, 2018.

MAYRHOFER, P. H. *et al.* Self-hardening in TiN/AlN as a structure-performance simulator for Ti-Al-N thin films. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 10, p. 2049-2051, 2003.

MEDJANI, F. *et al.* Effect of substrate temperature and bias voltage on the crystallite orientation in RF magnetron sputtered AlN thin films. **Thin Solid Films**, v. 496, n. 2, p. 339-344, 2006.

MOZETIČ, M. *et al.* Recent developments in surface science and engineering, thin films, nanoscience, biomaterials, plasma science, and vacuum technology. **Thin Solid Films**, v. 660, p. 120-160, 2018.

NELSON-FITZPATRICK, N. *et al.* Synthesis and characterization of Au-Ta nanocomposites for nanomechanical cantilever devices. **Nanotechnology**, v. 18, n. 35, p. 355303, 2007.

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

PAL, A. A dimensionally consistent size-strain plot method for crystallite size and microstrain estimation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1048, p. 185324, 2025.

PELLEG, J.; ZEVIN, L. Z.; LUNGO, S. Reactive sputter deposited TiN films on glass substrate. **Thin Solid Films**. Ed. 197, p. 117-128, 1991.

POFU, P. *et al.* On the reliability of Vegard's law in compositional analysis of chemical vapor deposited $Al_xTi_{1-x}N$. **Surface & Coatings Technology**, v. 518, 132898, 2025.

POGREBNJAK, A. D. *et al.* Structural and mechanical properties of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and molecular dynamics simulations.

Ceramics International, v. 42, n. 10, p. 11743-11754, 2016.

REITHMAIER, G. *et al.* Optimisation of NbN thin films on GaAs substrates for in-situ single photon detection in structured photonic devices. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 14, p. 143507, 2013.

RIETO-NOVOA, G. *et al.* Effects of Cr Concentration on the Structure and the Electrical and Optical Properties of Ti-Al-Cr-N Thin Films Prepared by Means of Reactive Co-Sputtering. **Crystals**, v. 12, n. 12, p. 1831, 2022.

SAKTHINATHAN, S. *et al.* A review of thin-film growth, properties, applications, and future prospects. **Processes**, v. 13, n. 2, p. 587, 2025.

THORNTON, John A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 11, n. 4, p. 666-670, 1974.

UNGÁR, T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. **Scripta Materialia**, v. 51, n. 8, p. 777-781, 2004.

VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. **Zeitschrift für Physik**, Berlin, v. 5, n. 1, p. 17-26, 1921.

WANG, L. *et al.* Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 2, p. 570-577, 2010.

WINDISCHMANN, H. Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 17, n. 6, p. 547-596, 1992.

XU, Z. *et al.* Insight into the structural evolution during TiN film growth via atomic resolution TEM. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 754, p. 257-267, 2018.