



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Influência dos parâmetros de processo
na deposição de nitreto de titânio por
plasma em gaiola catódica**

Natália de Freitas Daudt

Orientador: Clodomiro Alves Junior

Dissertação nº 93/PPGCEM

Natal, fevereiro de 2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Natália de Freitas Daudt

Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica

**Dissertação apresentada à Universidade
Federal do Rio Grande do Norte, Programa
de Pós Graduação em Ciência e
Engenharia dos Materiais como pré-
requisito para obtenção do grau de mestre
em ciência e engenharia dos materiais sob
a orientação do professor Dr. Clodomiro
Alves Junior**

Natal, fevereiro de 2012

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Daudt, Natália de Freitas.

Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica / Natália de Freitas Daudt. – Natal, RN, 2012.

122 f. : il.

Orientador : Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Filmes finos - Dissertação. 2. Nitreto de titânio – Dissertação. 3. Gaiola catódica – Dissertação. 4. Plasma – Deposição – Dissertação. 5. Propriedades ópticas – Dissertação. I. Alves Júnior, Clodomiro. II. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU 539.23

Natália de Freitas Daudt

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS
DE NITRETO DE TITÂNIO POR PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA**

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Curso de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Natal, 27 de Fevereiro de 2012.

Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Gabriel Ivan Medina Tapia
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcos Massi
Instituto Tecnológico da Aeronáutica

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais Rogério e Soraya.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador prof. Dr. Clodomiro Alves Junior pela orientação, paciência, pela acolhida no laboratório, pelo conhecimento transmitido.

Ao Dr. Júlio César Pereira Barbosa pela co-orientação não oficial, pela paciência, compreensão, amizade, carinho. Meu sincero reconhecimento.

À Msc. Marina de Oliveira Cardoso de Macêdo e ao Dr. Haroldo Reis Alves de Macêdo, pela colaboração nesta dissertação, pela companhia e por terem sido minha família em Natal.

Aos colegas do PPGCEM e do Labplasma que se tornaram verdadeiros amigos ao longo desses anos a citar Antonio Medeiros, Duciane Freitas, Jussier Oliveira, Laura Camila, Narayana Ferreira, Raquel Guilherme e Ricardo César.

Aos professores Dr. Marcelo Barbalho Pereira, Dra Ruth Hinrichs e Dr. Marcos Vasconcelos Zen do IF-UFRGS, pelas análises de difração de raios X, espectrofotometria, elipsometria e pelo conhecimento transmitido.

Ao Msc. Danilo Calvancante Braz pela ajuda com aquisição e interpretação das medidas de AFM, também pela amizade e incentivo.

A todos os colegas de laboratório pela colaboração neste trabalho e pelos conhecimentos trocados a citar, Antonio Nunes, Igor Oliveira, Samara Valcacer, Maria de Lourdes, Maria Elena, Poliana, Lino, Dr. Márcio Willians, Dr. Edalmy, Erisson, Arlindo, Abel Fumero, Tales e ao Leandro Augusto em especial pelas ilustrações das gaiolas catódicas.

Ao Hugo Mozer e ao Augusto Fernandes pelas análises de MEV.

Ao Érico Barreto de Oliveira pelo empenho em realizar as análises de GIXRD.

Aos professores do PPGCEM/UFRN pelo conhecimento transmitido em especial ao Dr. Wanderson Santana, Dr. Edson Ito, Dr. Rubens Nascimento e Dr. Umbelino Gomes.

Aos funcionários do PPGCEM.

A todos os professores do departamento de materiais da UFRGS que muito contribuíram na minha formação acadêmica a citar Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana que me iniciou na pesquisa com muita dedicação e paciência, Dra. Vânia de Sousa, Dra. Jane Zoppas, Dr. Altair Pereira, Dr. Álvaro Meneguzzi, Dr. Sandro Amico, Dr Carlos Ferreira e a Dra. Suzana Amaral do Instituto de Química.

À CAPES, ao Cnpq e a UFRN pelo suporte financeiro.

Aos queridos amigos que mesmo distante estão sempre presente através de palavras de incentivo, de carinho: Vilson Júnior, Jorama Stein, Katiusca, Leonardo, Sem. Diego, pe Alex Boardman e pe Lucas Peres.

Ao Filipe Peres, à Neides e à Vania Machado da Silva um reconhecimento em especial pela amizade, apoio, incentivo, compreensão, pelas orações, pelo exemplo que são para mim.

A todos os meus familiares pelo apoio, incentivo, por compreenderem minha ausência em especial a Maria Cleides (avó), Luís Carlos e Valéria (padrinhos), Marta (madrinha), Marcos e Eni (tios) e ao Lucas Eduardo (cunhado).

Aos meus sobrinhos do coração Carlos e Eduarda pela alegria que me transmitem.

Aos meus amados irmãos Paloma, Rodolfo e Marina pela companhia, paciência, compreensão e por serem meus grandes amigos. À Paloma pelo convívio durante os meses que passou comigo em Natal.

Ao meu querido pai Rogério Daudt e à minha amada mãe Soraya Regina por serem meus maiores incentivadores, pelo amor, carinho e dedicação, meu eterno agradecimento.

“Bendito o que semeia livros, livros a mão cheia! E manda o povo pensar! O livro caindo na alma é germe que faz a palma. É chuva que faz o mar!” Castro Alves

RESUMO

DAUDT, N. F. Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica. Natal, 2011. Dissertação de mestrado. 122 f. Centro de Ciência e Exatas e da Terra, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Filmes finos de nitreto de titânio foram crescidos sobre vidro utilizando a técnica de deposição por descarga em gaiola catódica a fim de averiguar a influência das variáveis de processo nas propriedades ópticas e estruturais do filme. Como atmosfera do plasma foi utilizada a mistura de gases Ar, N₂ e H₂, fixando o fluxo de Ar e N₂ em 4 e 3 sccm, respectivamente, e usando fluxos de 0, 1 e 2 sccm de H₂. O processo de deposição foi monitorado por Espectroscopia de Emissão Óptica (OES) para investigação das espécies ativas no plasma. Observou-se que com o aumento do fluxo de H₂ as intensidades das espécies luminescentes no plasma sofrem alterações e que a espécie N₂ (391,4 nm) não teve um crescimento proporcional ao fluxo de H₂. Outros parâmetros investigados foram o diâmetro e o número de furos da gaiola. As análises de difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD) comprovaram que os filmes obtidos são compostos por TiN, podendo ter variações quanto a quantidade de nitrogênio na rede e o tamanho de cristalito; a microscopia óptica forneceu dados sobre a homogeneidade, a partir da microscopia de força atômica (AFM) observou-se algumas características microestruturais do filme e a rugosidade. A espessura foi quantificada através das análises de elipsometria. As propriedades ópticas como refletância e transmitância (medidas por espectrofotometria) são bastante sensíveis a alterações na rede cristalina do material, composição química e espessura, sendo, portanto, uma boa ferramenta para verificação do controle do processo. De maneira geral, os filmes obtidos com fluxo de 0 sccm de H₂ possuem uma maior transmitância atribuída ao menor cristalinidade decorrente da maior quantidade de nitrogênio na rede cristalina do TiN. Os filmes obtidos nos fluxos de 1 e 2 sccm de H₂ obtiveram um aspecto dourado e o difratograma apresentou picos característicos do TiN com maior intensidade e menor largura a meia altura, sugerindo que com a presença de hidrogênio na atmosfera do plasma os filmes são mais estequiométricos e com maior

cristalinidade. Quanto à configuração da gaiola observou-se que com maior quantidade de furos na tampa, maior a proximidade da tampa com a amostra e menor o diâmetro do furo, maior é a espessura do filme, o que é justificado pela maior probabilidade das espécies do plasma atingirem efetivamente o substrato e promoverem o crescimento do filme.

Palavras – chaves: Gaiola Catódica, Filmes Finos de TiN, Deposição por plasma, Espectroscopia de Emissão Óptica, Propriedades Ópticas.

ABSTRACT

DAUDT, N. F. Influence of process parameters in titanium nitride deposition for plasma in Cathodic Cage. Natal, 2011. Master thesis. 122 p. Centro de Ciência e Exatas e da Terra, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Titanium nitride films were grown on glass using the Cathodic Cage Plasma Deposition technique in order to verify the influence of process parameters in optical and structural properties of the films. The plasma atmosphere used was a mixture of Ar, N₂ and H₂, setting the Ar and N₂ gas flows at 4 and 3 sccm, respectively and H₂ gas flow varied from 0, 1 to 2 sccm. The deposition process was monitored by Optical Emission Spectroscopy (OES) to investigate the influence of the active species in plasma. It was observed that increasing the H₂ gas flow into the plasma the luminescent intensities associated to the species changed. In this case, the luminescence of N₂ (391,4nm) species was not proportional to the increasing of the H₂ gas into the reactor. Other parameters investigated were diameter and number of holes in the cage. The analysis by Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) confirmed that the obtained films are composed by TiN and they may have variations in the nitrogen amount into the crystal and in the crystallite size. The optical microscopy images provided information about the homogeneity of the films. The atomic force microscopy (AFM) results revealed some microstructural characteristics and surface roughness. The thickness was measured by ellipsometry. The optical properties such as transmittance and reflectance (they were measured by spectrophotometry) are very sensitive to changes in the crystal lattice of the material, chemical composition and film thicknesses. Therefore, such properties are appropriate tools for verification of this process control. In general, films obtained at 0 sccm of H₂ gas flow present a higher transmittance. It can be attributed to the smaller crystalline size due to a higher amount of nitrogen in the TiN lattice. The films obtained at 1 and 2 sccm of H₂ gas flow have a golden appearance and XRD pattern showed peaks characteristics of TiN with higher intensity and smaller FWHM (Full Width at Half Maximum) parameter. It suggests that the hydrogen presence in the plasma makes the

films more stoichiometric and becomes it more crystalline. It was observed that with higher number of holes in the lid of the cage, close to the region between the lid and the sample and the smaller diameter of the hole, the deposited film is thicker, which is justified by the most probability of plasma species reach effectively the sample and it promotes the growth of the film.

Keywords: Cathodic Cage, TiN Thin Film, Plasma Deposition, Optical Emission spectroscopy, Optical properties.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – Absorbância

AFM – Atomic Force Microscopy – Microscopia de Força Atômica

AISI 316 L – Aço inoxidável austenítico baixo carbono

Ar – Argônio

ASPN – *Active Screen Plasma Nitriding* - Nitretação a plasma em tela ativa

CVD – *Chemical Vapor Deposition* – Deposição química de vapor

D - Coeficiente de difusão

D – Tamanho de cristalito

DC – Direct current – Corrente contínua

DCPN – *Direct Current Plasma Nitriding* - Nitretação a plasma de corrente contínua

e^- - Elétron

Fe – Ferro

Fe_xN_y – Nitreto de ferro

FWHM – Full width at half maximum – Largura a meia altura

G – Partícula neutra no estado fundamental

G^* - Partícula neutra excitada

G^+ - Partícula carregada positivamente no estado fundamental

G^{+*} - Partícula carregada positivamente no estado excitado

GIXRD – Grazing Incidence X Ray Diffraction – Difração de Raios X com ângulo de incidência rasante

h - Constante de Planck

H – Hidrogênio atômico

H_2 – Hidrogênio molecular

i – Corrente elétrica

I/I_{Ar} – Intensidade/Intensidade do Ar (750 nm)

I_A – Intensidade luminescente absorvida

I_O – Intensidade do feixe incidente

I_R – Intensidade do feixe refletido

I_T – Intensidade do feixe transmitido

k – Índice de extinção

n – Índice de refração

N – Nitrogênio atômico

N_2 – Nitrogênio molecular

OES – *Optical Emission Spectroscopy* – Espectroscopia de Emissão Óptica

P - Pressão

PACVD – *Plasma Assisted Chemical Deposition* – Deposição química de vapor assistida por plasma

PAPVD – *Plasma Assisted Physical Vapor Deposition* – Deposição física de vapor assistida por plasma

PVD – *Physical Vapor Deposition* - Deposição física de vapor

R – Refletância

r.f. – Descarga em rádio frequência

sccm – *Standard Centimeter Cubic per Minute* – Centímetro cúbico por minuto - Unidade de vazão

T – Transmitância

T (V) – Tensão em volts

TE – Polarização linear transversal elétrica

Ti – Titânio

TiN – Nitreto de titânio

TiN_xO_y – Oxinitreto de titânio

TM – Polarização linear transversal magnética

u.a. – Unidades Arbitrárias

$\alpha Ti(N)$ – Titânio alfa com átomos de nitrogênio nos interstícios

β – Largura a meia altura

φ - Espessura

λ – Comprimento de Onda

Φ - Diâmetro

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da sequência de etapas durante a formação de um filme (TENTARDINI, 2004)	11
Figura 2. Diagrama de Fases Ti-N (ZHECHEVA, 2005)	12
Figura 3. Esquema representando a estrutura característica do TiN. As esferas maiores são os íons de Ti e as menores os íons de N (Adaptado de CALLISTER, 2007)	13
Figura 4. Curva característica da corrente elétrica versus voltagem entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases (ALVES, Jr., 2001)	16
Figura 5. Perfil do plasma no regime abnormal, mostrando as regiões da bainha e luminescência catódica (BARBOSA, 2011)	17
Figura 6. Representação esquemática das possíveis interações dos íons do plasma com o substrato (BARBOSA, 2011)	18
Figura 7. Efeito de cátodo oco ocorrendo dentro de um cilindro oco (ALMEIDA, 2008).	22
Figura 8. Efeito de cátodo oco em um cilindro, para descarga dc.	22
Figura 9. Processos de deposição por plasma (Adaptado de ALVES Jr., 2001)	24
Figura 10. Perfil da taxa de deposição para um filme obtido por <i>magnetron sputtering</i> r.f. com alvo de SiC em função da distância alvo-amostra e da distância radial a partir do eixo do alvo (DE LA PUENTE, 2010)	28
Figura 11. Vista em corte da gaiola catódica (ARAÚJO, 2006)	30
Figura 12. Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola em função da pressão de trabalho: (a) $p = 2,5$ mbar e (b) $p = 5,0$ mbar (ARAÚJO, 2006)	31
Figura 13. Imagens de amostras de aço inoxidável AISI 316 nitretado a plasma. (DCPN) Nitretação a plasma convencional e (ASPN) Nitretação a plasma em gaiola catódica (GALLO, 2009)	32

Figura 14. Esquema da transição das partículas de dentro da gaiola para a superfície da amostra (AHANGARANI, 2007)	35
Figura 14. Ilustração dos processos envolvidos no mecanismo de nitretação e deposição por gaiola catódica. (ARAÚJO, 2006)	36
Figura 16. Representação esquemática do princípio do processo de transferência de massa na nitretação em gaiola catódica (HUBBARD, 2010)	37
Figura 17. Representação esquemática do mecanismo de nitretação por gaiola catódica (a) com tampa com furos e (b) com tampa sem furos (AHANGARANI, 2009)	39
Figura 18. Espectro eletromagnético, em destaque região do visível.	44
Figura 19. Luz incidente, transmitida e refletida.....	45
Figura 20. Fluxograma do processo de deposição por descarga em gaiola catódica. .	49
Figura 21. Amostra de vidro de borossilicato: (a) Antes da deposição e (b) Depois de deposição.	50
Figura 22. Representação esquemática do sistema de nitretação iônica utilizado (adaptado de BARBOSA, 2007)	51
Figura 23. Representação esquemática da gaiola catódica $L_2T_8F_{12}$ destacando as variáveis que dão origem a nomenclatura	53
Figura 24. Representação esquemática das gaiolas catódicas utilizadas nesse trabalho. Gaiola (A) $L_1T_4F_8$; (B) $L_1T_8F_8$; (C) $L_2T_4F_8$; (D) $L_2T_8F_8$; (E) $L_1T_4F_{12}$; (F) $L_1T_8F_{12}$; (G) $L_2T_4F_{12}$; (H) $L_2T_8F_{12}$	55
Figura 25. Vista em corte do reator de nitretação na configuração de deposição por descarga em gaiola catódica, mostrando em detalhe a gaiola	56
Figura 26. Representação esquemática do sistema OES, que inclui o reator de plasma e acessórios básicos, a fibra óptica, o espectrógrafo de emissão óptica e um microcomputador (adaptado de BARBOSA, 2007)	60
Figura 27. Geometria <i>Seeman-Bohlin</i> para difração de raios X.	62
Figura 28. Esquema do espectrofotômetro com esfera de integração (HIDRATA).	66

Figura 29. Aspecto visual do plasma para o processo de deposição com fluxo em sccm de 4Ar-3N ₂ -1H ₂ : (a) para gaiola L ₂ T ₄ F ₈ com diâmetro do furo de 12 mm (b) para gaiola L ₁ T ₈ F ₈ com diâmetro do furo de 8 mm.	71
Figura 30. Espectro de emissão óptica obtido da etapa de limpeza com atmosfera de H ₂ para a gaiola L ₁ T ₈ F ₈ , destacando-se as espécies ativas no plasma.	73
Figura 31. Espectro de emissão óptica obtido para o fluxo de gás em sccm de 4Ar-3N ₂ -1H ₂ para a gaiola L ₂ T ₄ F ₈ , destacando-se as espécies ativas no plasma	74
Figura 32. Espectro de emissão óptica obtido para o fluxo de gás de 4Ar-3N ₂ -1H ₂ com a gaiola L ₂ T ₄ F ₈ , no espectrógrafo HR4000CG para a região de 320 a 400 nm.	75
Figura 33. Perfil das intensidades luminescentes associada às espécies presentes no plasma em função do acréscimo de gás H ₂ na mistura do plasma para configuração convencional do reator.	76
Figura 34. Perfil das intensidades luminescentes associada às espécies presentes no plasma em função do acréscimo de gás H ₂ na mistura do plasma para configuração do reator para descarga em gaiola catódica.	76
Figura 35. Perfil das intensidades luminescentes associada às espécies presentes no plasma em função do acréscimo de gás H ₂ na mistura do plasma durante o processo de deposição por descarga em gaiola catódica. Para a gaiola (A) L ₁ T ₄ F ₈ ; (B) L ₁ T ₈ F ₈ ; (C) L ₂ T ₄ F ₈ ; (D) L ₂ T ₈ F ₈	78
Figura 36. Perfil das intensidades luminescentes associada às espécies presentes no plasma em função do acréscimo de gás H ₂ na mistura do plasma durante o processo de deposição por descarga em gaiola catódica. Para a gaiola (E) L ₁ T ₄ F ₁₂ ; (F) L ₁ T ₈ F ₁₂ ; (G) L ₂ T ₄ F ₁₂ ; (H) L ₂ T ₈ F ₁₂	79
Figura 37. Perfil da intensidade luminescente associada às espécies presentes no plasma em função do tempo de processo para gaiola L ₁ T ₈ F ₈ na atmosfera de plasma de 4Ar-3N ₂ -1H ₂	81

Figura 38. Perfil da intensidade luminescente associada às espécies presentes no plasma em função do tempo de processo para gaiola $L_1T_8F_{12}$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$	81
Figura 39. Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante de $0,5^\circ$ para filme depositado com a gaiola $L_2T_8F_{12}$ nas diferentes atmosferas de plasma conforme indicado no gráfico.	84
Figura 40. Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante em $0,5^\circ$ para filmes depositado com atmosferas de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$ para diferentes gaiola como na indicado na figura.	85
Figura 41. Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_{12}$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-0H_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D	88
Figura 42. Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_{12}$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D	88
Figura 43. Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_{12}$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-2H_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D	89
Figura 44. Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_8$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D	89
Figura 45. Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com a gaiola $L_1T_4F_{12}$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D	90
Figura 46. Micrografias obtidas com aumento de 50 x para os filmes obtidos nas diferentes condições de processo sendo o índice 1 referente a atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-0H_2$, o 2 referente a $4Ar-3N_2-1H_2$ e o 3 a $4Ar-3N_2-2H_2$ para as gaiolas	

(A) Gaiola L ₁ T ₄ F ₈ ; (B) L ₁ T ₈ F ₈ ; (C) L ₂ T ₄ F ₈ ; (D) L ₂ T ₈ F ₈	91
Figura 47. Micrografias obtidas com aumento de 50 x para os filmes obtidos nas diferentes conduções de processo sendo o índice 1 referente a atmosfera de plasma de 4Ar-3N ₂ -0H ₂ , o 2 a 4Ar-3N ₂ -1H ₂ e o 3 a 4Ar-3N ₂ -2H ₂ para as gaiolas (E) L ₁ T ₄ F ₁₂ ; (F) L ₁ T ₈ F ₁₂ ; (G) L ₂ T ₄ F ₁₂ ; (H) L ₂ T ₈ F ₁₂	92
Figura 48. Perfil de transmitância para amostra de vidro de borossilicato antes do tratamento de deposição	93
Figura 49. Perfil de transmitância para os filmes depositados nas diferentes atmosferas de plasma conforme indicado nos gráficos para cada gaiola. Para gaiola (A) L ₁ T ₄ F ₈ ; (B) L ₁ T ₈ F ₈ ; (C) L ₂ T ₄ F ₈ ; (D) L ₂ T ₈ F ₈	94
Figura 50. Perfil de transmitância para os filmes depositados nas diferentes atmosferas de plasma como indicado nos gráficos para cada gaiola. Para gaiola (E) L ₁ T ₄ F ₁₂ ; (F) L ₁ T ₈ F ₁₂ ; (G) L ₂ T ₄ F ₁₂ ; (H) L ₂ T ₈ F ₁₂	95
Figura 51. Transmitância para amostra obtida com a gaiola L ₁ T ₈ F ₁₂ nas diferentes composições de atmosfera do plasma.	96
Figura 52. Perfil de transmitância para a diferentes gaiolas na atmosfera de plasma de 4Ar-3N ₂ -1H ₂	97
Figura 53. Perfil da Refletância para amostra obtida com a gaiola L ₁ T ₈ F ₁₂ nas diferentes composições da atmosfera do plasma.	102
Figura 54. Perfil de refletância para a diferentes gaiolas na atmosfera de plasma de 4Ar-3N ₂ -1H ₂	103
Figura 55. Perfil dos índices de refração (n) e extinção (k).	104
Figura 56. Representação esquemática da interação do plasma com a superfície da gaiola. (A) Em um furo da tampa. (B) Em um furo da parede e (C) na gaiola.	106

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características das gaiolas utilizadas	54
Tabela 2 - Variáveis de processo para as diferentes gaiolas no fluxo de 4Ar-3N ₂ -0H ₂	58
Tabela 3 - Variáveis de processo para as diferentes gaiolas no fluxo de 4Ar-3N ₂ -1H ₂	58
Tabela 4 - Variáveis de processo para as diferentes gaiolas no fluxo de 4Ar-3N ₂ -3H ₂	59
Tabela 5 - Tamanho de cristalito para o pico em 2θ igual 42,8° referente ao δ-TiN (2 0 0)	86
Tabela 6 - Tamanho de cristalito para o pico em 2θ igual 36,8° referente ao δ-TiN (1 1 1)	87
Tabela 7 - Valores de Ra e o diâmetro médio das partículas obtido por AFM	87
Tabela 8 - Valores dos máximos de transmitância para os filmes obtidos com as diferentes gaiolas na atmosfera de plasma de 4Ar-3N ₂ -1H ₂	98
Tabela 9 - Valores de transmitância para o centro e a borda da amostra	100
Tabela 10 - Valores de transmitância de um laser monocromático para diferentes amostras	101
Tabela 11 - Valores de espessura (φ) e composição	103

SUMÁRIO

1. Introdução	5
2. Revisão da Literatura	8
2.1. Filmes Finos	8
2.1.1. Formação de filmes finos	9
2.2. Filmes de nitreto de titânio	11
2.3. Plasma	15
2.3.1. Interações íons superfície	18
2.3.1.1. Processo de <i>Sputtering</i>	19
2.3.1.2. Processo de Difusão	20
2.3.2. Descarga em cátodo oco.....	20
2.3.3. Abertura de arcos catódicos	23
2.3.4. Efeitos de bordas	22
2.4. Técnicas de Deposição por Plasma	23
2.4.1. Deposição física de vapor – PVD	25
2.4.1.1. Deposição por <i>Sputtering</i>	25
2.4.2. Deposição química de vapor– CVD	29
2.5. Plasma Gaiola Catódica	29
2.5.1. Mecanismos de deposição e nitretação por descarga em gaiola catódica	33
2.5.2. Influência dos parâmetros de processo na deposição e nitretação por descarga em gaiola catódica	38
2.5.3. Influência das espécies ativas no plasma	41
2.6. Propriedades Ópticas	43

2.6.1. Refração	46
2.6.2. Transmitância	46
2.6.3. Absorbância	47
2.6.4. Refletância	46
3. Materiais e Métodos	49
3.1. Preparação das amostras	50
3.2. Sistema de deposição por plasma	50
3.3. Gaiolas Catódicas	52
3.4. Condições de deposição utilizadas	57
3.5. Diagnóstico de Plasma por Espectroscopia de Emissão Óptica (OES)	59
3.6. Difração de Raios X com Ângulo de Incidência Rasante (GIXRD)	61
3.6.1. Cálculo do tamanho de cristalito	63
3.7. Microscopia Óptica	64
3.8. Espectrofotometria UV/VIS	64
3.9. Elipsometria	66
3.10. Microscopia de Força Atômica (AFM)	68
4. Resultados e Discussão	71
4.1. Aspecto Visual do Plasma	69
4.2. Espectroscopia de emissão óptica (OES).....	72
4.3. Difração de Raios X com ângulo de incidência rasante	82
4.3.1. Tamanho de cristalito	86
4.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)	87
4.5. Microscopia Óptica	91
4.6. Propriedades Ópticas	93

4.6.1. Transmitância	93
4.6.1.1. Influência da distância da amostra em relação à gaiola	99
4.6.2. Refletância	101
4.6.3. Elipsometria	103
4.7. Discussão geral a cerca dos resultados obtidos.	105
5. Conclusões	109
6. Perspectivas	112
7. Referências	115

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A técnica de nitretação e deposição em gaiola catódica (patente número PI0603213-3) surgiu como uma tentativa de reduzir os defeitos comuns da nitretação iônica como efeito de borda e de cátodo oco e permitir a nitretação de peças com geometria complexa. Nessa técnica os íons bombardeiam as paredes internas dos furos de uma gaiola metálica, no interior da qual se encontra a peça que se deseja nitretar. Os átomos arrancados são direcionados até a superfície da peça, onde são depositados e difundidos para o interior da mesma, produzindo uma camada nitretada semelhante àquela obtida na nitretação iônica. Essa é uma técnica promissora, já que além de nitretar permite a obtenção de filmes finos. Nesse último caso, com a vantagem de ser um processo que não exige alto vácuo, necessitando apenas uma bomba mecânica, diminuindo o custo do processo e tornando-o mais rápido. Além disso, promove o aquecimento do substrato o que resulta em propriedades interessantes para determinadas aplicações, tais como a maior cristalinidade do filme, a diminuição das tensões residuais e uma melhor adesão substrato-filme.

Essa técnica foi patenteada recentemente, portanto, pouco investigou-se sobre a influência dos seus parâmetros sobre as características do material obtido. Nesse sentido, foi proposto o presente trabalho com intuito de investigar a influência dos parâmetros de processo como o diâmetro e o número de furos na gaiola e a composição da atmosfera do plasma sobre a taxa e a uniformidade da deposição e as propriedades ópticas.

A deposição de filmes finos de TiN foi escolhida devido à sua importância e às limitações das atuais técnicas de produção. Como substratos, foram usadas lâminas de vidro, pois são fáceis de serem preparadas e permitem a análise das propriedades ópticas. Utilizaram-se diferentes configurações de gaiolas catódicas confeccionadas em titânio e distintas atmosferas de plasma, combinando diferentes proporções dos gases argônio, nitrogênio e hidrogênio.

A espectroscopia de emissão óptica (OES) é uma técnica de diagnóstico bem aceita, que vem sendo a principal ferramenta de análise da descarga luminescente. O

processo de deposição foi monitorado por OES com intuito de investigar as espécies ativas no plasma durante a deposição. Sabe-se que determinados valores de parâmetros de processo como pressão, corrente elétrica, fluxo de gases corresponde à presença mais numerosa de certas espécies do plasma, sendo de extrema importância, identificar e acompanhar as mais atuantes. Logo, o conhecimento da influência dessas espécies sobre a cinética e mecanismo de formação das fases, permitirá um melhor controle do processo.

Os filmes de nitreto de titânio vêm sendo utilizados para diversas aplicações tecnológicas como revestimento para biomateriais, janelas com controle solar, para as quais é necessária precisão na espessura e na composição dos filmes. As propriedades ópticas como refletância e transmitância são bastante sensíveis às alterações na rede cristalina do material, composição química e espessura sendo, portanto, uma boa ferramenta para o monitoramento do processo.

O capítulo 2 mostra uma revisão da literatura sobre filmes finos e seu mecanismo de crescimento; plasmas e o seu uso em processos de deposição de filmes finos, descargas em gaiola catódica e a influência das espécies ativas na modificação de superfícies por plasma. No capítulo 3 são descritos os materiais utilizados, o aparato experimental e a metodologia adotada desde a preparação das amostras até as análises realizadas. No capítulo 4 são apontados os resultados das análises realizadas bem como a discussão a cerca destes resultados. As conclusões são apresentadas no capítulo 5, e no capítulo 6 são propostos alguns trabalhos futuros baseados nas perspectivas apresentadas nessa dissertação.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Filmes Finos

Um filme fino é uma camada com uma dimensão muito pequena em relação às demais de um determinado material depositado sobre um substrato, normalmente a espessura é inferior a pouquíssimos micrometros. Dessa maneira, também podem ser definidos como materiais com grande razão área/volume. Os filmes finos não são definidos apenas pela espessura, mas também pela relação entre a espessura do filme e a espessura do substrato (WASA, 2004).

Estes filmes vêm sendo utilizados a mais de quatro milênios. Os egípcios foram os primeiros a produzir filmes finos, no caso folhas de ouro com espessura inferior a 0,3 µm para ornamentação e proteção contra corrosão (OHRING, 1992).

O estudo de filmes finos cerâmicos teve início na década de 80 devido à necessidade de miniaturização de dispositivos de alta tecnologia. A utilização dos filmes finos nesses dispositivos possibilitou muitas vantagens como a redução no tamanho, massa, fácil integração a tecnologia do circuito integrado, baixa tensão de operação e a possibilidade de fabricação de estruturas em nível microscópico. Logo, diversos materiais estudados apenas na forma de cerâmica passaram a ser desenvolvidos também como filmes finos (WASA, 2004).

Atualmente, os tratamentos superficiais através da deposição de filmes finos recebem grande importância em aplicações na indústria metal-mecânica como proteção para substratos sujeitos a esforços mecânicos tais como desgaste mecânico e corrosivo (TENTARDINI, 2004) e como revestimento decorativo (VAZ, 2004). Além disso, vem sendo muito utilizados na medicina e na odontologia como revestimentos com grande biocompatibilidade para implantes (CHUNG, 2004).

Os filmes finos são aplicados em componentes eletrônicos, normalmente constituídos de materiais semicondutores, isolantes e dielétricos, metal e metal refratário. São aplicados em displays eletrônicos que requerem filmes condutivos, transparentes, luminescentes ou fluorescentes e camadas dielétricas e isolantes; como revestimento óptico, os quais são aplicados para efeito anti-reflexivo, em filtros de

interferência nos painéis solares, chapas de vidro que refletem o infravermelho e laser ópticos.

Esses filmes também são aplicados em revestimentos magnéticos, dispositivos ópticos para o armazenamento de dados, revestimentos anti-estáticos, e ainda, para o endurecimento superficial, os quais geralmente são constituídos de nitretos, carbetos, silicatos e boretos, utilizados para aumentar a resistência ao desgaste e a corrosão de superfícies metálicas de ferramentas, rolamentos e máquinas (SESHAN, 2002).

2.1.1. Formação de filmes finos

Os filmes finos normalmente são formados a partir da solidificação de um vapor sobre o substrato, ou seja, deposição dos átomos e moléculas desse vapor sobre a amostra. Esse vapor comumente é originado a partir da evaporação térmica, e/ou evaporação do material de origem através de irradiação de espécies energéticas. Para estes casos, o processo é denominado deposição em fase vapor. Os filmes finos também podem ser formados por condensação de fase líquida como no *dip-coating*, por reações de polimerização.

Independentemente da técnica de deposição utilizada, o surgimento de um filme fino de qualquer material inicia-se por um processo de nucleação aleatória seguido pelos estágios de nucleação e crescimento (WASA, 2004).

Durante o processo de deposição em fase vapor, quando os átomos colidem contra uma superfície, eles perdem energia para esta. Estes átomos adsorvidos podem se difundir na superfície interagindo com outros átomos adsorvidos ou re-evaporarem. Uma fração dos átomos adsorvidos pode iniciar a formação de um núcleo, que poderá crescer em tamanho e coalescer, formando um filme contínuo.

Esses núcleos são termodinamicamente instáveis e podem se dissolver com o tempo, ou colidirem com outras espécies adsorvidas e começarem a crescer. Depois de atingirem um determinado tamanho crítico os núcleos se tornam termodinamicamente estáveis, então, pode-se afirmar que ultrapassaram a barreira de nucleação. Esta etapa é denominada nucleação.

Os núcleos críticos crescem em tamanho e número até atingirem uma densidade de saturação de nucleação. A densidade de nucleação e o tamanho médio do núcleo dependem da energia de impacto das espécies, taxa de colisão entre as espécies, energia de ativação de adsorção e dessorção, difusão térmica, temperatura, topografia e natureza química do substrato. Os núcleos podem crescer tanto paralelamente, como perpendicularmente ao substrato, sendo o crescimento paralelo muito maior que o perpendicular. Os núcleos crescidos passam a ser chamados de ilhas. Essa é a etapa de crescimento do núcleo.

Os estágios de nucleação e crescimento são dependes de várias condições de deposição como a temperatura, a taxa de crescimento e a química do substrato. A etapa de nucleação pode ser modificada significativamente por agentes externos como o bombardeamento de elétrons ou íons. A microestrutura do filme, a estrutura de defeitos associados e o stress do filme dependem das condições de deposição e da etapa de nucleação.

A próxima etapa na formação do filme é a coalescência, na qual as pequenas ilhas começam a coalescer umas com as outras na tentativa de reduzir a área exposta do substrato. Esta tendência de formar grandes ilhas é denominada aglomeração e é reforçada pelo aumento na mobilidade superficial das espécies adsorvidas. As ilhas maiores crescem juntas, deixando canais e furos descobertos no substrato. A estrutura do filme nessa etapa muda de uma ilha descontínua para uma rede porosa. Um filme completamente contínuo é formado com o preenchimento desses canais e furos.

As propriedades do filme como a composição, a fase cristalina, a orientação cristalina preferencial, a espessura e a microestrutura são controladas pelas condições de deposição. O filme apresenta propriedades únicas que não são observadas no material convencional, essas propriedades são resultantes do processo de crescimento atômico, como o efeito de tamanho, caracterizado pela espessura, orientação cristalina preferencial e aspectos multicamadas.

A figura 1 ilustra as etapas de formação de um filme.

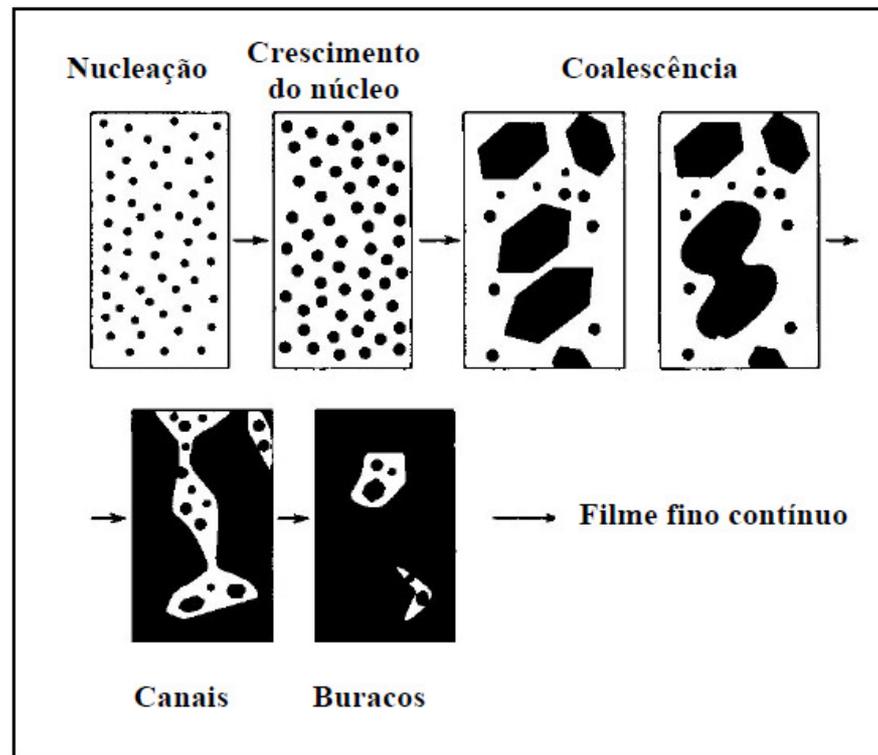


Figura 1. Representação esquemática da sequência de etapas durante a formação de um filme (TENTARDINI, 2004).

2.2. Filmes de nitreto de titânio

O nitreto de titânio é um composto cerâmico formado por átomos de titânio e nitrogênio. A fase mais comum de nitreto de titânio é com composição estequiométrica TiN.

Na figura 2 é mostrado um diagrama de fases Ti-N.

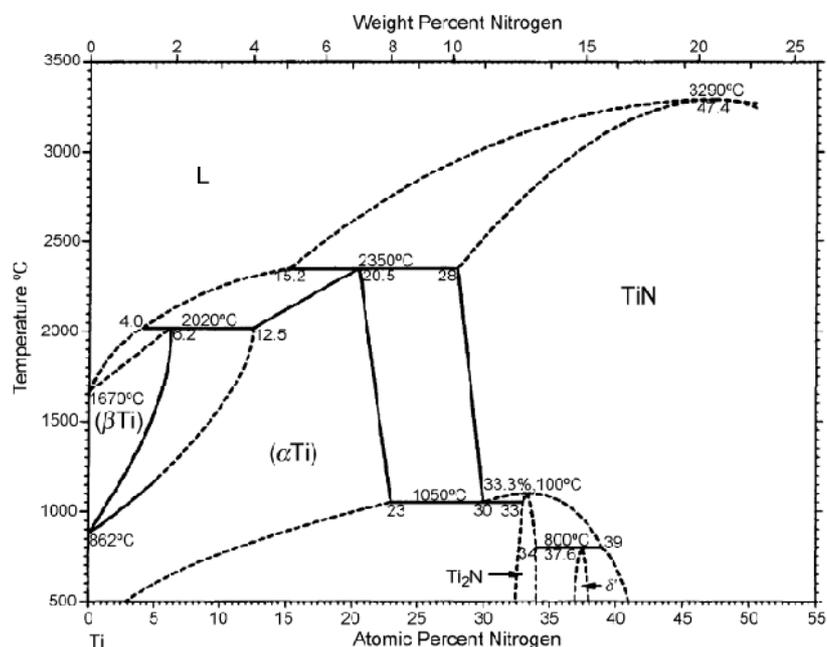


Figura 2. Diagrama de fases Ti-N (ZHECHEVA, 2005).

Diferentes nitretos de titânio, com composição química distinta, podem ser formados dependendo da quantidade de átomos de nitrogênio presentes. Esses nitretos têm diferentes fases com estruturas cristalinas distintas, pode-se citar a fase TiN cúbica de face centrada com o nitrogênio nos sítios octaédricos como mostrado na figura 3, a fase ϵ -TiN tetragonal, a fase δ -Ti₂N cúbica e a fase ϵ -Ti₂N tetragonal (ZHECHEVA, 2005).

A fase TiN cúbica de face centrada possui parâmetro de rede de 0,424 nm, densidade de 5,40 g/cm³ e peso molecular de 64,95 g/mol.

Os compostos de TiN possuem ligações características metálicas (Ti-Ti) e covalentes (Ti-N). As propriedades metálicas são condutividade elétrica (resistividade elétrica igual a $20 \pm 10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) e refletância metálica e as propriedades oriundas das ligações covalentes, ou seja da forte ligação entre o titânio e o nitrogênio, são alto ponto de fusão (2950 °C), alta dureza (dureza Vickers entre 18 - 21 GPa), alto módulo de elasticidade (251 GPa), elevada fragilidade, e excelente estabilidade térmica e química

(resistência a oxidação ao ar até aproximadamente 800 °C) (PIERSO, 1996 e JEYACHANDRAN, 2007).

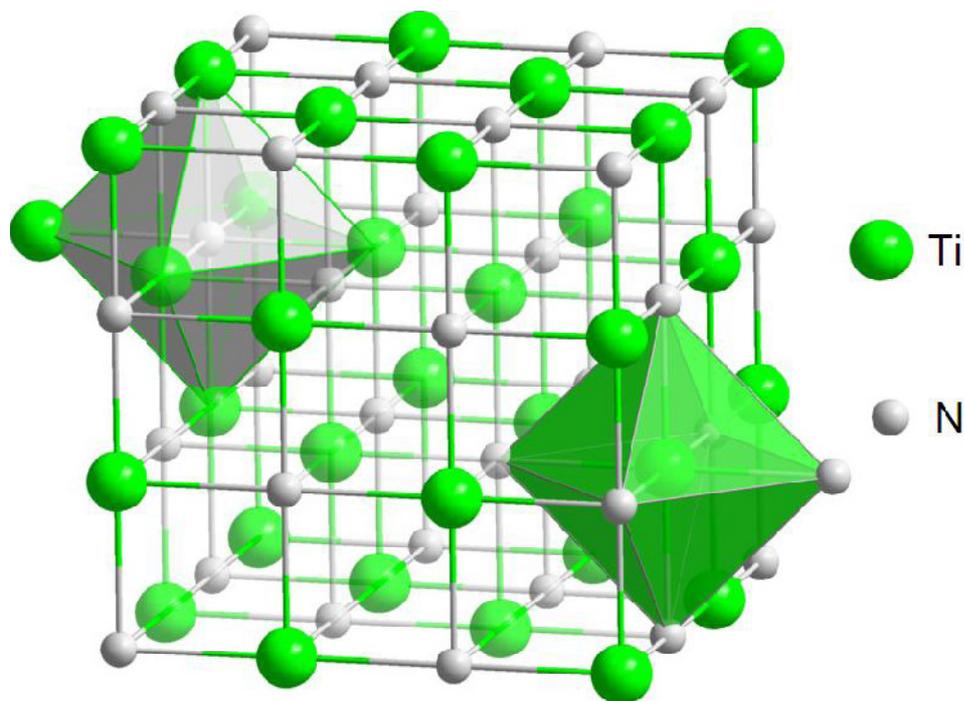


Figura 3. Esquema representando a estrutura característica do TiN. As esferas maiores são os íons de Ti e as menores os íons de N (Adaptado de CALLISTER, 2007).

Os filmes de TiN foram desenvolvidos inicialmente para aplicação como revestimento em ferramentas de corte a fim de melhorar as propriedades superficiais como a dureza, a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste e por consequência prolongar a vida dessas ferramentas. Ainda hoje o nitreto de titânio é muito utilizado como revestimento em ferramentas de corte e em rolamentos (PENG, 2003).

De acordo com a fase presente, a composição química e a espessura, os filmes de nitreto de titânio podem ter diferentes colorações. De acordo com Roquiny (1999) a cor do nitreto de titânio depende da relação N/Ti, variando desde o cinza claro até o marrom avermelhado, sendo em condições estequiométricas dourado. Facilmente obtém-se o TiN dourado, com aparência similar ao ouro, que é muito utilizado como

revestimento decorativo substituindo o ouro em bijuterias e artigos de decoração em geral. Uen (2007) obteve filmes de nitreto de titânio com aspecto dourado com potencial para substituir os filmes de ouro em diversas aplicações através de deposição química de vapor assistida por plasma utilizando fluxos de $[\text{NH}_3]/[\text{TiCl}_4]$.

Smith (2001) obteve filmes finos de TiN com elevada relação Ti/N (1,3) sem destruir as propriedades metálicas características do TiN estequiométrico. Segundo ele, a mudança na densidade de mobilidade eletrônica mostra que ao depositar filmes finos, o início no aumento da refletância foi deslocado para região vizinha ao infravermelho próximo; o que torna possível a produção de filmes capazes de transmitir a luz branca do dia em níveis razoavelmente altos, enquanto mantém o controle solar no infravermelho próximo e uma baixa emitância. Isto pode ser aplicado em janelas com controle solar, visto que uma janela que transmite de maneira uniforme os componentes da luz visível e bloqueia o infravermelho e o ultravioleta proveniente da radiação incidente do sol por reflexão é interessante por promover uma economia no consumo de energia.

Yuste (2011) também obteve revestimentos baseados em nitreto de titânio com elevada transmitância e baixa emissividade comprovando o alto potencial para ser aplicado em janelas com controle solar e em coletores solares térmicos.

Desde a década de 80, o nitreto de titânio também vem sendo estudado como revestimento para semicondutores. A baixa resistividade elétrica ($55 \mu\Omega\text{cm}$) em relação aos filmes de Ti puro ($65 \mu\Omega\text{cm}$), bem como a boa estabilidade metalúrgica e química torna-o muito atrativo para o uso em dispositivos semicondutores (WITTMER, 1981 e WITTMER, 1983).

As características elétricas e biocompatíveis dos filmes finos de nitreto de titânio os tornam candidatos a utilização em microeletrodos da matriz neural. Estes dispositivos são utilizados para medir sinais elétricos de uma rede neural em uma cultura de células e necessitam de certas propriedades como resistência à corrosão, condições favoráveis ao cultivo de células, baixos valores de impedância eletroquímica e biocompatibilidade. Cyster (2002) obteve filmes de TiN sobre vidro através de deposição por *magnetron sputtering* reativo, seus resultados indicaram que o filme com

uma estrutura mais nanocristalina resulta em uma superfície química mais favorável a adesão de células neurais e ao crescimento de neurônios.

2.3. Plasma

O plasma pode ser definido como um volume material no qual átomos, radicais, moléculas e formas excitadas e/ou ionizadas dessas partículas interagem física e quimicamente entre si e com os elétrons livres. Contudo no volume total o plasma é eletricamente neutro. No plasma nem todos os átomos precisam estar ionizados. Por exemplo, no plasma frio, usado no processamento de materiais a plasma, apenas 1 - 10% das partículas estão ionizadas, o restante são átomos e moléculas neutras (CHEN, 2002).

Comumente, afirma-se que cerca de 95% do universo é composto por plasma, o que não é comprovado cientificamente. Contudo é fato que a maior parte do universo é composta por plasma: as estrelas, as nebulosas, o espaço interestelar e o vento solar são preenchidos com plasma.

A ciência do plasma começou a ser estudada a partir de experiências sobre descargas de gás na década de 1920, pelo cientista norte-americano Irving Langmuir. A partir daí, começou o desenvolvimento do plasma artificial que é muito utilizado na ciência e engenharia dos materiais para o tratamento superficial, polimerização e sinterização de materiais.

No processo laboratorial, o plasma é formado através da aplicação de uma diferença de potencial a um gás que gera um campo elétrico, provocando a aceleração de elétrons livres. Esses elétrons adquirem energia cinética e colidem com partículas neutras transferindo sua energia. Esse impacto faz com que mais elétrons sejam liberados, esses elétrons são novamente influenciados pelo campo elétrico, colidem com outras partículas, gerando a ionização do gás. Esse efeito é representado pela seguinte equação:



Onde “G” representa a partícula neutra do gás, “G⁺” o íon positivo dessa partícula e “e⁻” o elétron.

É possível estabelecer uma relação entre a corrente elétrica devido às colisões e a diferença de potencial entre os dois eletrodos no interior da câmara, como mostrado na figura 4.

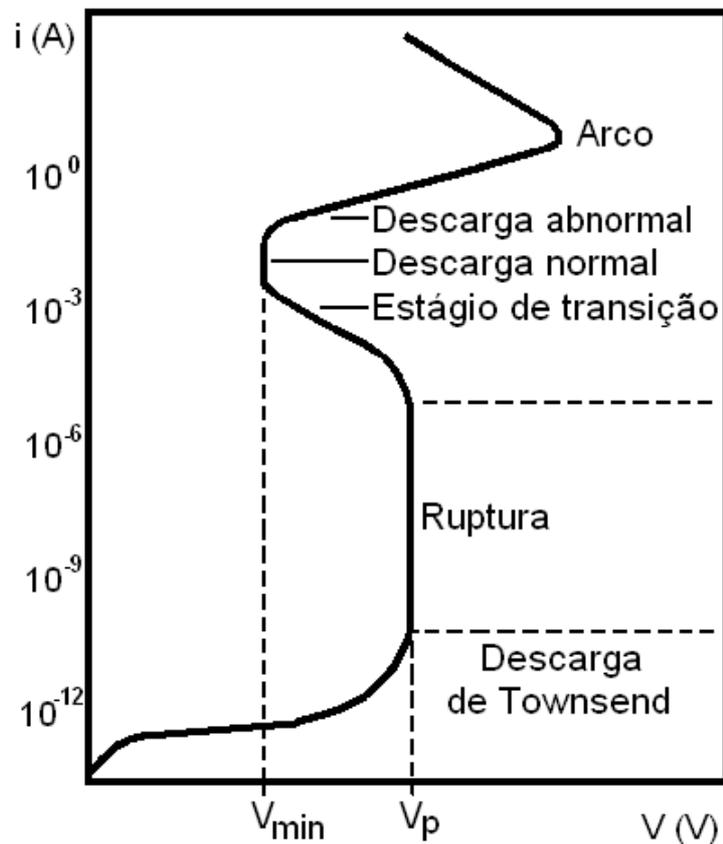


Figura 4. Curva característica da corrente elétrica versus tensão entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases (ALVES, Jr., 2001).

Nesta curva, pode-se observar uma região denominada de anormal que é usada na grande maioria nos processos de deposição por plasma em baixa pressão.

Nesta descarga, observa-se uma série de espaços luminosos e escuros que podem ser distinguidos pela de densidade de cargas, potencial e corrente.

A figura 5 mostra uma representação esquemática da região de potencial elétrico mais baixo, na qual ocorrem os efeitos do plasma DC.

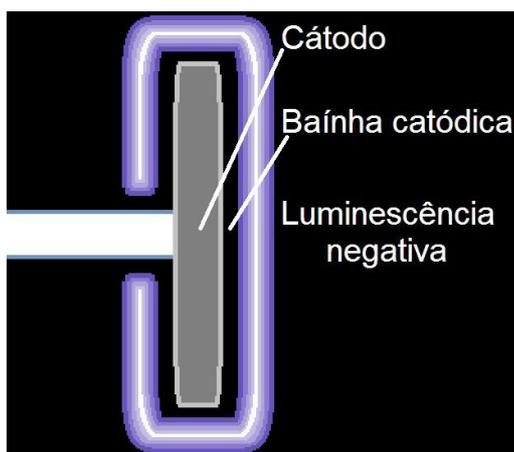


Figura 5. Perfil do plasma no regime anômalo, mostrando as regiões da bainha e luminescência catódica (BARBOSA, 2011).

A região luminosa próxima ao cátodo é chamada de luminescência negativa ou catódica. A cor da luminescência varia com a composição da mistura de gases do plasma e com o material do cátodo. A luz e outras radiações surgem devido aos processos de excitação e decaimento entre dois estados quânticos das partículas presentes no plasma. O espaço escurecido entre a região luminescente e o cátodo ocorre, pois, os portadores de carga precisam de um espaço mínimo para ganhar energia cinética suficiente para excitar e ionizar as partículas do estado fundamental. Os elétrons secundários que são arrancados do cátodo por colisões iônicas se chocam com as partículas do gás imediatamente após o seu surgimento, ou percorrem um pouco mais de espaço conforme a pressão for mais baixa. Logo, a região escura, denominada bainha catódica, corresponde ao espaço mínimo de percurso de elétrons sem que haja colisão ionizante em determinada pressão (LIEBERMAN, 1994).

2.3.1. Interações íons superfície

A figura 6 mostra uma representação esquemática das prováveis interações dos íons do plasma sobre a superfície de um material condutor.

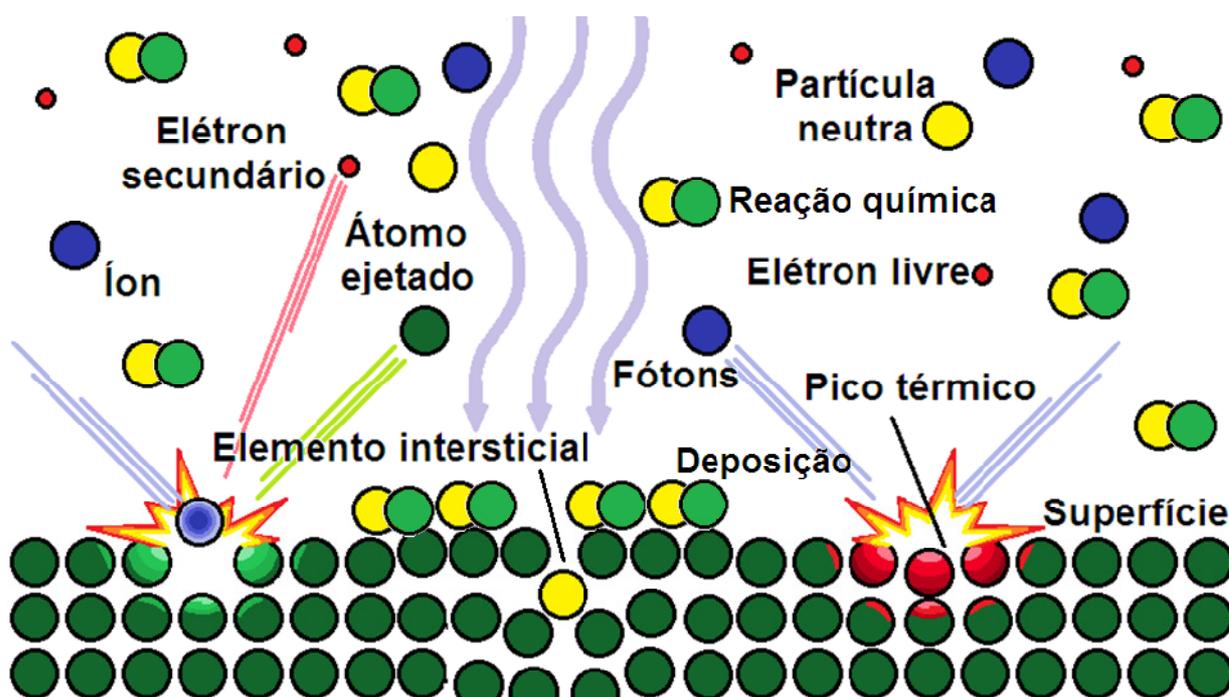


Figura 6. Representação esquemática das possíveis interações dos íons do plasma com o substrato (BARBOSA, 2011).

O plasma pode interagir de diferentes maneiras com uma superfície, para o caso da descarga em gaiola catódica esta interação ocorre com a superfície da gaiola. A atividade do plasma com a superfície pode ser diferenciada em duas interações: química e física. Na interação química, o plasma é composto por um gás reativo, isto é, capaz de se ligar quimicamente com os elementos de um material modificando sua superfície, ou formar grupos funcionais antes de atingir o substrato. A interação física é atribuída aos impactos de íons presentes na descarga que são direcionados a superfície da gaiola devido ao campo elétrico originado da diferença de potencial entre

a gaiola e uma referência positivamente eletrizada. Comumente nos tratamentos termoquímicos e de deposição os gases do plasma são misturas e um deles é reativo. Dessa forma, os dois efeitos ocorrem simultaneamente, já que a erosão da superfície é motivada pelo ataque químico da molécula e/ou átomo reativo e a colisão dos íons resulta em um arrancamento de materiais da superfície e a deposição de outras partículas, levando a formação de radicais livres naquela região (LIEBERMAN, 1994).

2.3.1.1. Processo de *Sputtering*

O *sputtering* é definido como um processo de desarranjo e ejeção de átomos na superfície de um sólido devido à troca de quantidade de movimento associado com o bombardeamento da superfície por partículas energéticas. Para haver *sputtering* na superfície de um material, é necessário que a espécie incidente possua energia maior ou igual à energia de ligação do átomo na superfície.

O número de átomos ejetados por íon incidente é definido como taxa de *sputtering*, Y . Várias tentativas foram feitas no sentido de prever teoricamente a taxa de *sputtering*, mas, devido à grande dependência da mesma com o estado em que se encontra a superfície bombardeada (orientação cristalina preferencial, contaminação, topografia, etc.), torna-se difícil esta previsão. Atualmente, o modelo de Sigmund é o que melhor ajusta os dados experimentais para superfícies monoelementares, livre de contaminação e com incidência normal das espécies incidentes. Segundo Sigmund, a taxa de *sputtering* para íons com energias inferiores a 1 keV é dada por:

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_i M_t}{M_i + M_t} \frac{E}{U_0} \quad (2.2)$$

Onde M_i é a massa do íon incidente; M_t é a massa do átomo do alvo; E , a energia do íon incidente; U_0 é a energia de ligação dos átomos da superfície e α uma constante de proporcionalidade .

Esta expressão informa que a taxa de *sputtering* (Y) aumenta com a energia do íon incidente. Em termos gerais, a taxa de *sputtering* depende das massas relativas dos átomos dos projéteis e do alvo (cátodo), da energia das partículas incidentes, da estrutura e orientação cristalina preferencial do alvo, do ângulo de incidência das partículas, da morfologia da superfície e da pressão do gás (WASA, 2004).

2.3.1.2. Processo de Difusão

A difusão é o processo de transferência de massa através do movimento dos átomos. Nesse processo os átomos adsorvidos na superfície se deslocam para o interior do substrato. A força motriz para difusão é o gradiente de concentração entre a superfície e o interior do material. A temperatura e as características microestruturais, como rede cristalina, tamanho do raio atômico do soluto exercem uma grande influência sobre o processo de difusão.

2.3.2. Descarga em cátodo oco

Próximo ao cátodo há uma região escura no plasma denominada bainha catódica. Quando duas superfícies são polarizadas catodicamente, a uma distância inferior a duas vezes a distância da bainha catódica, será impossível a existência do plasma, uma vez que os elétrons não poderão ionizar átomos. Contudo, se as duas superfícies polarizadas catodicamente estiverem a uma distância ligeiramente superior a duas vezes a bainha catódica, haverá uma região estreita, luminosa entre essas duas superfícies, com uma concentração de íons resultantes da colisão de elétrons oriundos dos dois cátodos. Além disso, os elétrons entre os dois cátodos são repelidos aumentando ainda a mais a densidade de íons. Esses dois efeitos resultam no efeito de cátodo oco (ALMEIDA, 2008).

O efeito de cátodo oco aparece quando as superfícies de furos, canaletas, ou de superfícies planas estão posicionadas a uma distância próxima o suficiente para que

haja sobreposição das regiões luminescentes do plasma. Os elétrons são confinados nestas regiões e oscilam, causando a ionização e a excitação adicional dos átomos. Quando a descarga inicia, a região luminescente é confinada dentro da cavidade, onde uma elevada densidade de partículas pulverizadas e evaporadas são produzidas e ejetadas da cavidade, devido o fluxo de gás.

Podem ocorrer os seguintes processos dentro da cavidade do cátodo: a ionização dos átomos do gás na região da bainha próxima à parede interna onde os elétrons são acelerados; a emissão de elétrons secundários da parede interna devido ao impacto de íons e de fótons; a emissão termiônica dos elétrons da superfície interna, quando íons energéticos no interior da cavidade atingem as paredes perdem sua energia, aumentando a temperatura das paredes do cátodo; o confinamento eletrostático dos elétrons rápidos na cavidade, ou seja, a oscilação desses elétrons entre as superfícies opostas, este efeito pendular incrementa a ionização e a excitação dos átomos na região da descarga luminescente negativa; a produção de partículas pulverizadas devido ao impacto de íons do gás nas paredes e ao aquecimento do cátodo.

Quando as luminescências negativas de cátodos paralelos se sobrepõem, o brilho torna-se mais intenso. Esta característica indica o surgimento do regime de cátodo oco. O efeito de cátodo oco para uma determinada composição de gases do plasma depende consideravelmente da pressão e do diâmetro do furo, portanto, esse aspecto visual surge apenas em uma faixa estreita de pressão. Se o diâmetro do furo for menor que o comprimento da zona escura do cátodo, não se formará uma descarga luminescente no seu interior (ARAÚJO, 2006).

A figura 7 mostra uma representação esquemática do efeito de cátodo oco para um plasma de argônio e a figura 8 mostra um exemplo de cátodo oco em um cilindro, no qual é possível observar o aumento da intensidade luminescente no interior do cilindro.

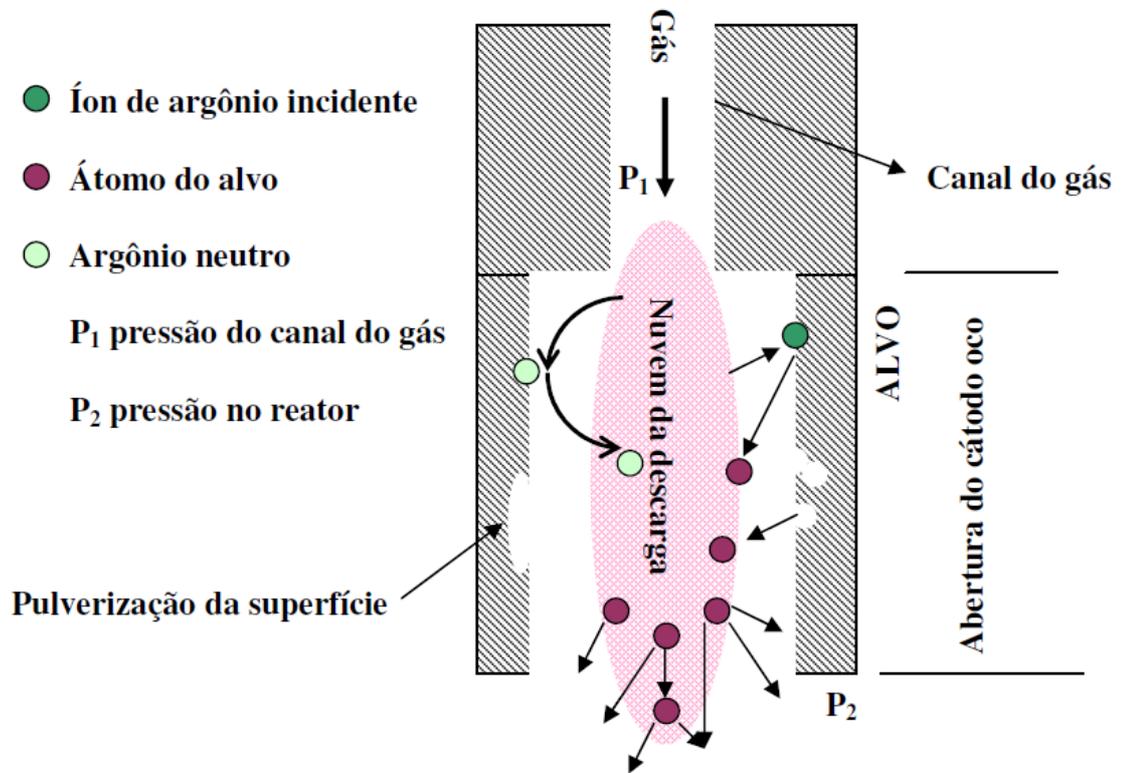


Figura 7. Efeito de cátodo oco ocorrendo dentro de um cilindro oco (ALMEIDA, 2008).



Figura 8. Efeito de cátodo oco em um cilindro, para descarga dc.

2.3.3. Abertura de arcos catódicos

Ao nitretar peças com geometrias complexas, normalmente há um confinamento do plasma nas regiões como furos, arestas, pontas, cantos, microprojeções, contaminantes adsorvidos, contornos de grãos. Se este confinamento gerar uma densidade de corrente superior aquela existente na descarga abnormal, haverá a abertura de arcos. Quando o arco é aberto, há uma queda de potencial e como, este novo potencial é normalmente inferior à tensão de ruptura, o plasma se extingue. Se o equipamento for de alta potência, haverá uma fusão localizada, que poderá danificar as peças (ALVES Jr., 2001).

2.3.4. Efeito de bordas

Quando peças com geometria complexa, como, por exemplo, cilindros e engrenagens, são nitretados, aparecem anéis de restrição próximos às bordas da peça. Esses anéis são detectados visualmente por uma coloração não uniforme na superfície não nitretada e são caracterizados por falha na camada. Isso pode ser confirmado através do ensaio de microdureza, já que essa região apresenta uma queda acentuada na microdureza (ALVES Jr., 2001).

2.4. Técnicas de Deposição por Plasma

A tecnologia de deposição pode ser considerada como a principal chave para o desenvolvimento de dispositivos para a microeletrônica e semicondutores. Todos esses dispositivos são baseados em estruturas materiais criadas por deposição de filmes finos. Os engenheiros eletrônicos e de materiais requerem cada vez mais filmes mais sofisticados e com melhor qualidade para esses dispositivos, o que exigiu uma rápida evolução das técnicas de deposição. Outra importante razão para o desenvolvimento

das técnicas de deposição foi uma melhora na compreensão da física e da química dos filmes, das superfícies, interfaces e microestruturas, possível devido aos avanços na instrumentação analítica nos últimos 20 anos (SESHAN, 2002).

As técnicas de deposição a plasma podem ser divididas de maneiras diferentes. Originalmente, foram divididas de acordo com o tipo de reações envolvidas no plasma, podendo ser puramente física, conhecida como deposição física de vapor; ou puramente química conhecida como deposição química de vapor; ou ainda envolverem reações químicas e físicas sendo classificado como método de deposição físico-químico, como é o caso do *sputtering* reativo. Também podem ser divididas em técnicas assistidas por plasma, por feixe de íons, etc.

Neste trabalho para fim de simplificação foi adotada a divisão em deposição física de vapor e deposição química de vapor, conforme descrito no organograma da figura 9:

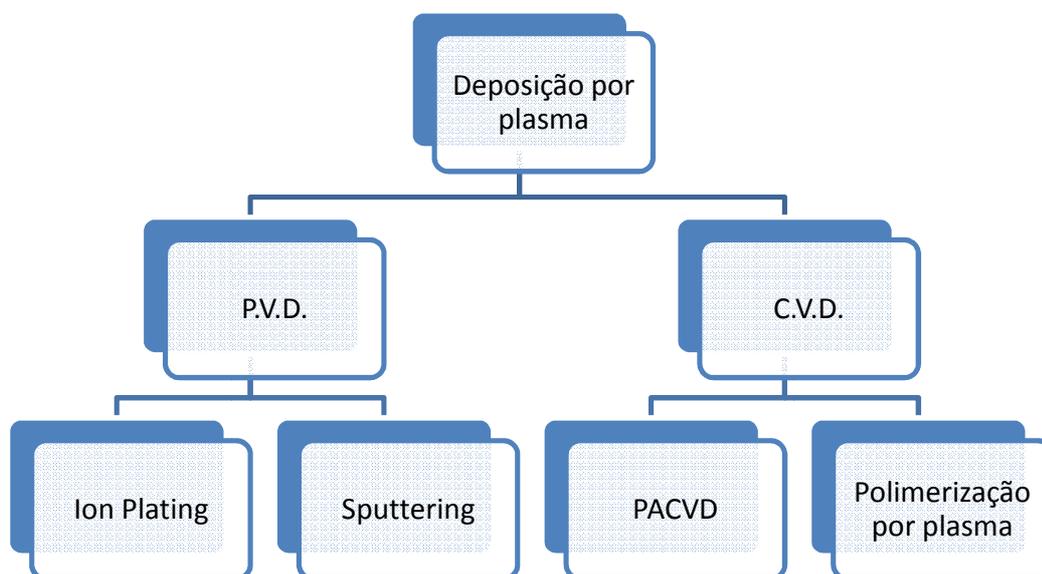


Figura 9. Processos de deposição por plasma (Adaptado de ALVES Jr., 2001).

2.4.1. Deposição física de vapor - PVD

O processo de deposição física de vapor é um processo de deposição atômico, no qual o material é vaporizado a partir de uma fonte sólida ou líquida na forma de átomos ou moléculas e transportado na fase vapor através de um vácuo, ou um gás em baixa pressão, ou um plasma de baixa pressão até o substrato, no qual condensa sob a forma de um filme. Os processos PVD, normalmente, são utilizados para deposição de filmes com espessura variando de alguns até milhares de nanômetros, contudo podem ser utilizados para formar revestimentos multicamadas, filmes muito espessos e até mesmo estruturas independentes.

Existem inúmeros processos de deposição física de vapor. No próximo item é descrito o processo de *sputtering* que é o principal processo de deposição física de vapor assistida por plasma (PAPVD).

2.4.1.1. Deposição por *Sputtering*

O *sputtering* físico é um processo de vaporização não térmico, no qual, os átomos são fisicamente ejetados da superfície de um sólido através da transferência de quantidade de movimento pelo bombardeamento de íons acelerados, devido à diferença de potencial elétrico. Esse processo pode ser realizado através do bombardeamento de uma superfície sólida (alvo) em vácuo utilizando um feixe de íons, ou plasma de baixa pressão, onde as partículas arrancadas sofrem poucas, ou nenhuma colisão no espaço entre o alvo e o substrato.

O plasma utilizado no *sputtering* pode ser confinado próximo ao alvo, ou preencher a região entre o alvo e o substrato. O alvo do *sputtering* pode ser um elemento, uma mistura, uma liga, ou um composto. O material é vaporizado com a composição do volume do alvo. O alvo pode ser montado de modo a ser vaporizado em qualquer direção.

O processo convencional de *sputtering* conhecido como d.c. *sputtering* consiste em um sistema simples. Uma câmara de vácuo, na qual o material a ser depositado (alvo) é parte integrante de um dos eletrodos do sistema elétrico, no caso o cátodo, sendo polarizado negativamente em relação ao substrato que está aterrado. Os eletrodos estão em uma câmara de vácuo. Aplica-se uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato, ativando-se o plasma, normalmente utiliza-se o fluxo de um gás inerte como o argônio. Os íons positivos são acelerados para o cátodo, os átomos superficiais são ejetados em todas as direções e parte deles chega ao substrato, onde condensa e forma um filme do material do alvo. Para este caso, no qual a fonte de tensão é contínua, somente materiais condutores podem ser utilizados no alvo, contudo quando se utiliza alternância na polarização, tanto materiais condutores como isolantes podem ser depositados.

Quando se deseja depositar uma substância composta como TiO_2 ou TiN pode-se utilizar um alvo confeccionado com a composição dessa substância. No entanto, a força de ligação entre os elementos diferentes é alta, aumentando a energia necessária para que haja *sputtering*, assim há uma diminuição no rendimento do plasma e o filme é formado com uma taxa de deposição menor. Uma alternativa para aumentar a eficiência do *sputtering* é utilizar uma substância pura no alvo e colocar o elemento químico faltante no gás (PASCOALI, 2007). Esse processo é uma variável do processo de *sputtering* denominado *suputtering* reativo que consiste em introduzir um gás reativo como nitrogênio, metano e oxigênio na atmosfera do plasma. Os átomos do gás reativo reagem com átomos arrancados do alvo, levando a deposição de um filme composto pelos átomos arrancados do alvo com incorporação dos átomos do gás reativo. Essa técnica permite a deposição de nitreto, carbetos e carbonitreto como o nitreto de titânio utilizando uma fonte de tensão contínua (ALVES JR., 2001; SOETHE, 2004 e MORETTO, 2004).

Como a taxa de deposição no *sputtering* convencional é muito baixa, o *magnetron sputtering* surgiu como uma alternativa para aumentar a taxa de deposição. Ele consiste em uma simples modificação do processo convencional, a principal diferença está no confinamento do plasma na região próxima a superfície do cátodo, este confinamento se dá com o auxílio de um campo magnético, utilizando um arranjo

de ímãs permanentes ou eletroímãs, a finalidade deste campo é aprisionar os elétrons secundários nessa região, fazendo-os espiralar em torno das linhas de campo, promovendo um aumento significativo na taxa de ionização do plasma e, por conseqüência, um maior bombardeamento do alvo o que favorece o trabalho em pressões menores e uma maior taxa de deposição (KELLY, 2000 e FERREIRA, 2011).

Há ainda outros métodos de deposição por *sputtering* como triodo *magnetron sputtering*, *sputtering* via radio frequência, *bias sputtering* (WASA, 2004).

Uniformidade da espessura do filme depositado por *sputtering*

No processo de *sputtering* a distância entre o alvo e o substrato pode ser variada. Quanto menor a distância entre o alvo e o substrato menor é a probabilidade de colisão entre as partículas arrancadas do alvo, dessa maneira elas chegam à superfície da amostra com uma energia maior, promovendo uma maior taxa de deposição, conseqüentemente um filme mais espesso.

A taxa de deposição em um *magnetron sputtering* planar com descarga contínua pode ser descrita pela equação:

$$d(r) = \frac{2Sh}{\pi\rho(r_2^2 - r_1^2)} \int_{r_1}^{r_2} \frac{(h^2 + R^2 + r^2)rdr}{[(h^2 + R^2 + r^2 + 2Rr)(h^2 + R^2 + r^2 - 2Rr)]^{3/2}} \quad (2.3)$$

Onde S é a taxa de *sputtering* do alvo, ρ é a densidade do alvo, r_1 é raio interno da área erodida, r_2 é raio externo da área erodida, h é a distância entre o alvo e substrato, R é a distância de um ponto arbitrário (P) até o centro do substrato, e r a distância do ponto arbitrário até o centro do alvo (FU, 2006).

De La Puente (2010) a partir de medidas de transmitância ao longo da amostra obteve um perfil de espessura da amostra em função da distância entre a amostra e o alvo, mostrado na figura 10.

Contudo, a maior proximidade entre o alvo e o substrato resulta em uma falta de homogeneidade da espessura ao longo da amostra, que é maior na proximidade das trilhas do plasma e menor longe delas.

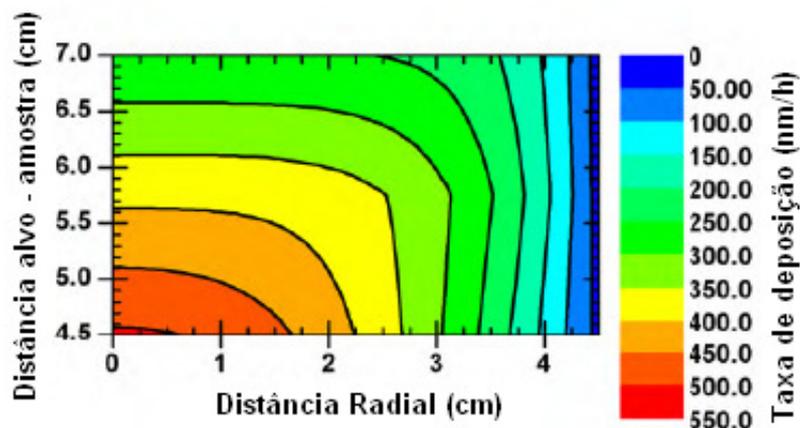


Figura 10. Perfil da taxa de deposição para um filme obtido por *magnetron sputtering* r.f. com alvo de SiC em função da distância alvo-amostra e da distância radial a partir do eixo do alvo (DE LA PUENTE, 2010).

Para obtenção de um filme mais homogêneo é necessário afastar o alvo do substrato a fim que haja interação entre a deposição de duas trilhas e o espalhamento dos átomos arrancados do cátodo ajuda na uniformização da espessura do filme. Entretanto, o aumento do espalhamento dos átomos provoca a formação de um filme poroso e diminui o aproveitamento dos átomos arrancados do alvo (PASCOALI, 2007).

A taxa de deposição também depende do ângulo de incidência dos íons. Wasa (2004) cita que o estudo da influência do ângulo de incidência dos íons iniciou-se com Fetz em 1942 e mais tarde com Wehner. A taxa de deposição aumenta com o ângulo de incidência até um máximo entre os ângulos de 60° e 80° e diminui para ângulos maiores.

2.4.2. Deposição química de vapor – CVD

A técnica de CVD consiste na deposição de filmes sólidos em substrato a partir de gases precursores. O processo ocorre através da vaporização da substância a ser depositado, este vapor é termicamente decomposto em átomos e moléculas, que podem reagir com outros gases, vapores ou líquidos a fim de produzir um filme sólido na superfície do substrato.

Um processo comum de deposição química de vapor é a deposição química de vapor assistida por plasma (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition – PACVD*), neste sistema utiliza-se um plasma frio gerado a partir de uma diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos. A principal vantagem de utilizar plasma nos processos CVD é a possibilidade de criar espécies reativas através do plasma, que permitem a obtenção de novos materiais e boas taxas de deposição, em baixas temperaturas, o que não é possível na técnica convencional de CVD (WASA, 2004).

Processos CVD a plasma também podem ser utilizado para depositar um filme de polímero (polimerização a plasma). Neste caso, o vapor precursor é um monômero que é reticulado no plasma e condensa na superfície do substrato para formar um filme polimérico. Estes filmes têm baixa porosidade e uma excelente cobertura da superfície (MATTOX, 1998).

2.5. Plasma em Gaiola Catódica

A gaiola catódica foi desenvolvida no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma na UFRN (Labplasma) e surgiu como uma adaptação da nitretação iônica, com o objetivo de minimizar alguns defeitos da técnica convencional, como o efeito de borda, a abertura de arcos, o efeito de cátodo oco em amostras com geometria complexa.

A gaiola catódica consiste em uma chapa cilíndrica com furos e uma tampa circular também com furos similares, conforme ilustrado na figura 11. Nessa

configuração a gaiola funciona como cátodo na qual é aplicada a diferença de potencial em relação às paredes da câmara. Assim, o plasma se concentra na gaiola e não sobre a amostra.

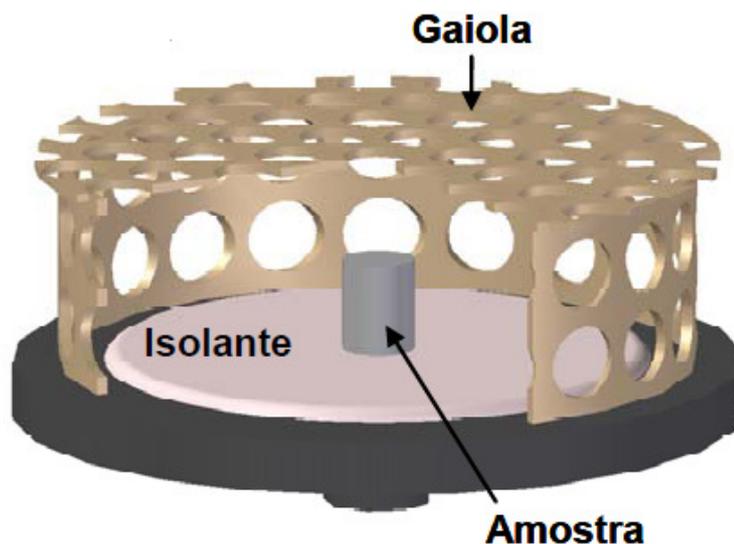


Figura 11. Vista em corte da gaiola catódica (ARAÚJO, 2006).

A figura 12 mostra o aspecto visual do plasma formado sobre a gaiola, sendo possível observar a intensificação luminosa do plasma em cada furo, quando é atingida uma determinada pressão de trabalho. Este efeito, típico de cátodo oco, apresenta um direcionamento da região luminescente do plasma para fora dos furos da gaiola, semelhante à multi-cátodos cilíndricos, devido à diferença de potencial entre essas regiões. Esse efeito depende do diâmetro do furo e da pressão de trabalho; acontecendo em uma pressão específica para cada diâmetro do furo.

O efeito de multi-cátodos cilíndricos indica que o *sputtering* dos átomos se dá sobre a gaiola, o que evita que a superfície das amostras (no potencial flutuante) sofra danos. Como o circuito elétrico de geração do plasma é fechado na gaiola e não na superfície da amostra, os efeitos superficiais indesejáveis que ocorrem na técnica convencional de nitretação a plasma como abertura de arco, efeito de cátodo oco, só atingem a própria gaiola, permitindo, assim, a nitretação de peças com geometrias

diferentes e complexas, pois além de minimizar esses efeitos indesejáveis, reduz significativamente o gradiente térmico nas amostras (SOUSA, 2006 e SOUSA, 2007).

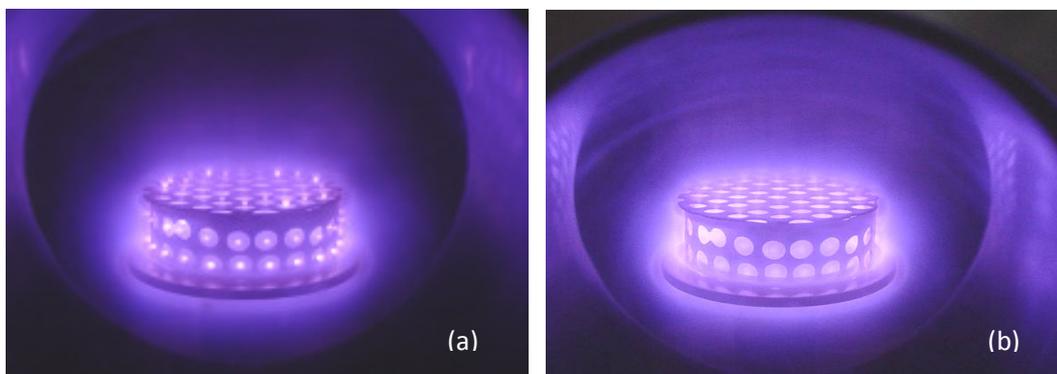


Figura 12. Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola em função da pressão de trabalho: (a) $P = 2,5$ mbar e (b) $P = 5,0$ mbar (ARAÚJO, 2006).

Os átomos arrancados da superfície da gaiola podem se combinar com o gás reativo da atmosfera do plasma, formando compostos que se depositam na superfície da amostra. Dessa forma a gaiola deve ser confeccionada no material do qual se deseja depositar (ARAÚJO, 2006). Como nessa técnica a amostra encontra-se em potencial flutuante isolada por um disco de alumina, é possível depositar um filme em substratos isolantes, como vidro, usando uma fonte de tensão contínua.

O estudo da descarga em gaiola catódica comprovou que esta é uma técnica dual que permite tanto a nitretação como a deposição de um filme em um substrato; e, assim, uma melhor adesão entre o filme e o substrato. Sendo, por exemplo, possível nitretar uma amostra de aço e ao mesmo tempo depositar um filme de nitreto titânio, o que pode ser aplicado em ferramentas de corte e na indústria metal-mecânica.

Nagatsuka (2010) utilizando a técnica de tela ativa (do inglês *active screen*, é uma técnica similar a gaiola catódica que consiste em uma tela do material, o qual se deseja depositar, colocada sobre o cátodo do reator em potencial catódico, concentrando o plasma na tela e não nas amostras, diferenciando da gaiola catódica pela ausência de múltiplos cátodos ociosos) e Ribeiro (2008) utilizando a técnica de

descarga em gaiola catódica nitretaram amostras de aço inoxidável e obtiveram um filme sem efeito de borda, com dureza e resistência ao desgaste mais elevada, com maior homogeneidade (observada através de uma dureza uniforme ao longo da superfície da amostra) em relação à técnica convencional. Com base nessas propriedades, Ribeiro (2008) afirmou que é viável o uso da gaiola catódica para nitretar lâminas de corte em escala industrial.

Gallo (2009) e Alves Jr. (2006) também observaram através da nitretação em gaiola catódica a ausência do efeito de borda na amostra nitretada comprovada pela análise micrográfica, e microdureza, como ilustrado na fotografia da figura 13. Essa técnica produziu uma significativa melhora na qualidade da superfície, homogeneidade e um aumento na espessura da camada nitretada.

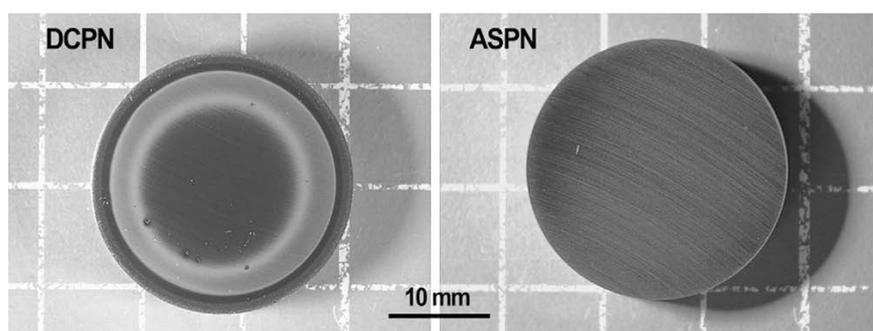


Figura 13. Imagens de amostras de aço inoxidável AISI 316 nitretado a plasma. (DCPN) Nitretação a plasma convencional e (ASPN) Nitretação a plasma em gaiola catódica (GALLO, 2009).

Apesar da espessura e da morfologia da camada nitretada serem bastante influenciadas pela temperatura e atmosfera do plasma, a morfologia praticamente não sofre influência do método de nitretação. Os processos de nitretação a plasma convencional e em gaiola catódica produzem microestruturas com composição praticamente idênticas, o que foi comprovado através da análise de difração de raios X (GALLO, 2010, SOUSA, 2006, ZHAO, 2006 e Ribeiro 2007).

Sousa (2007b) e Ribeiro (2007) observaram que as amostras nitretadas por plasma em gaiola catódica apresentaram uma rugosidade bastante inferior as nitretadas por plasma de tensão contínua, aproximando-se da rugosidade do substrato devidamente polido. Sabendo que as amostras nitretadas convencionalmente apresentaram superfície texturizada devido ao bombardeamento iônico. Isto os levou a crer que a nitretação em gaiola catódica ocorre pelo *sputtering* de átomos da gaiola e posterior condensação no substrato dos compostos formados na atmosfera do plasma e que as espécies nitretantes ao chegarem à superfície da amostra não possuem energia suficiente para realizar *sputtering*, pois não há aceleração de partículas por campo elétrico, já que a amostra permanece isolada do cátodo e, portanto, a rugosidade quase não varia.

Na literatura há relatos da utilização de gaiola catódica de titânio para nitretação e deposição de TiN em amostras de aço e titânio (SÁ, 2009) e também gaiola de aço com adição de prata para deposição de prata para uso como bactericida em amostras de aço inoxidável, sendo possível um tratamento dual: a deposição de prata e a nitretação do substrato utilizando uma atmosfera de plasma rica em nitrogênio (DONG, 2010 e DONG, 2011).

2.5.1. Mecanismos de deposição e nitretação por descarga em gaiola catódica

Os mecanismos de deposição em gaiola catódica ainda não são bem conhecidos. Na literatura há diferentes mecanismos propostos. A seguir serão descritos alguns desses mecanismos.

Zhao (2006) e Shivaee (2010) propuseram que a nitretação por tela ativa (*active screen*) e por gaiola catódica de aço é um processo multi-estágio que envolve *sputtering*, adsorção física, desorção, difusão e deposição. Logo após iniciar o processo de nitretação convencional em aços, a superfície do aço é coberta por uma camada de compostos contendo nitretos de ferro. Portanto é provável que o alvo do *sputtering* e os produtos do alvo do *sputtering* sejam nitretos de ferro. Essas partículas de nitretos têm

tamanho submicrometro e uma grande relação entre área superficial e volume o que as torna muito ativas. Ao passar pela atmosfera do plasma as partículas irão adsorver química e fisicamente os átomos de nitrogênio ativo, que também estão no plasma. Depois as partículas ricas em nitrogênio são depositadas na superfície da amostra, e os átomos de nitrogênio adsorvidos fisicamente desorvem, devido ao contato entre as partículas e a superfície do substrato, e a alta temperatura. Logo, os átomos de nitrogênio liberados se difundem na matriz da amostra na temperatura de nitretação, de acordo com a taxa de difusão do nitrogênio no substrato formando uma zona de difusão logo abaixo da camada de compostos. Uma parte dos átomos de nitrogênio adsorvida quimicamente combina-se e forma nitretos, dando origem a camada de composto na superfície da amostra. A concentração de nitrogênio em uma determinada distância obedece à segunda lei de Fick para difusão:

$$C(x, t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{tD_N}} \right) \right] \quad (2.4)$$

Onde x é a distância da superfície, t o tempo, D_N o coeficiente total de difusão do nitrogênio e C_s a concentração de nitrogênio na superfície das amostras nitretadas.

Ahangarani (2007) propôs que a nitretação em gaiola catódica segue o esquema da figura 14, para amostras e gaiola confeccionadas em aço baixa liga. As partículas de nitreto de ferro se formam através do *sputtering* dos átomos de ferro da gaiola que reagem com o nitrogênio ativo do plasma, parte das partículas de nitreto de ferro liberadas são espalhadas através da gaiola catódica e outra parte é transportada para amostra através dos buracos da gaiola. A deposição de nitretos de ferro na superfície da amostra aumenta com o aumento das espécies ativas dentro da gaiola catódica e conseqüentemente aumenta com o fluxo de nitrogênio, com tempo e temperatura fixos. Os resultados de OES mostraram que a ativação das moléculas neutras de N_2 é maior na gaiola de aço do que na superfície da amostra no processo de nitretação convencional. Zhao (2006) através de OES dentro da tela de aço observou a presença de picos referentes a íons de N_2^+ e moléculas neutras de N_2 . Estes resultados

sugerem que as partículas de NH e Fe não são espécies críticas para nitretação com tela ativa, ou gaiola catódica. Dessa maneira, um aumento na quantidade de N_2 na mistura de gás e/ou um aumento no tempo de tratamento deve levar a um aumento na quantidade de partículas neutras dentro da gaiola e conseqüentemente um aumento na adsorção de átomos de nitrogênio ativo no nitreto de ferro metaestáveis arrancado e rapidamente essas espécies mudam para partículas estáveis de Fe_xN ($x > 2$) em volta da amostra e partículas ricas em nitrogênio se depositam na superfície da amostra. Nestas condições o nitrogênio é liberado do nitreto de ferro na camada de composto e transferido para dentro do substrato na rede do Ferro- α para formar uma camada de difusão por processo de difusão similar ao que ocorre na nitretação convencional. Assim, a fase ϵ (com microestrutura hexagonal e tamanho submicrometro) aumenta na camada de composto.

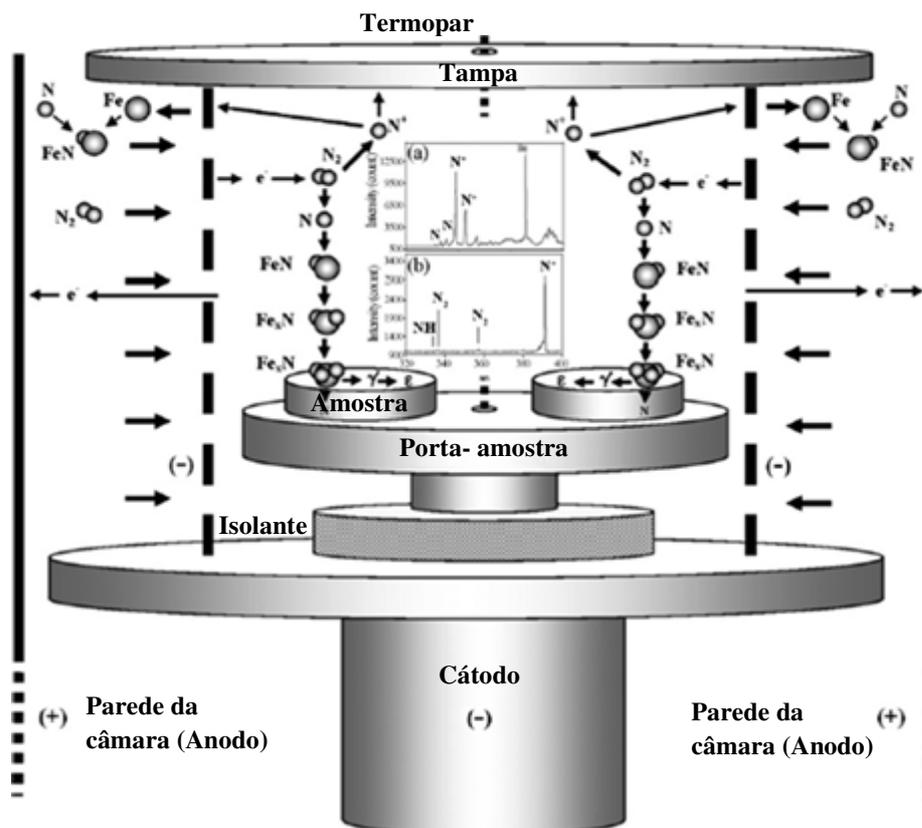


Figura 14. Esquema da transição das partículas de dentro da gaiola para a superfície da amostra (AHANGARANI, 2007).

Segundo Sousa (2007) o mecanismo de nitretação e deposição em gaiola catódica está associado à deposição por *sputtering* dos átomos da parede dos furos da gaiola para a superfície da amostra a ser nitretada, formando compostos de nitretos, que condensam na superfície da amostra, esses nitretos se decompõem em nitretos mais estáveis, e o excesso de nitrogênio é difundido para o interior da amostra formando a zona de difusão, como ilustrado na figura 15. Barbosa (2007) cita que neste processo para a difusão do nitrogênio não é necessário frequente choque de alta energia (mesmo porque a amostra se mantém em um potencial flutuante), uma vez que existem duas formas de aquecimento no interior da gaiola: por condução (este o meio menos eficiente para transferência de calor já que a amostra está isolada eletricamente do cátodo) e radiação; esse aquecimento junto com a diferença de concentração de nitrogênio na superfície e interior da amostra são a força motriz para ocorrência da difusão.

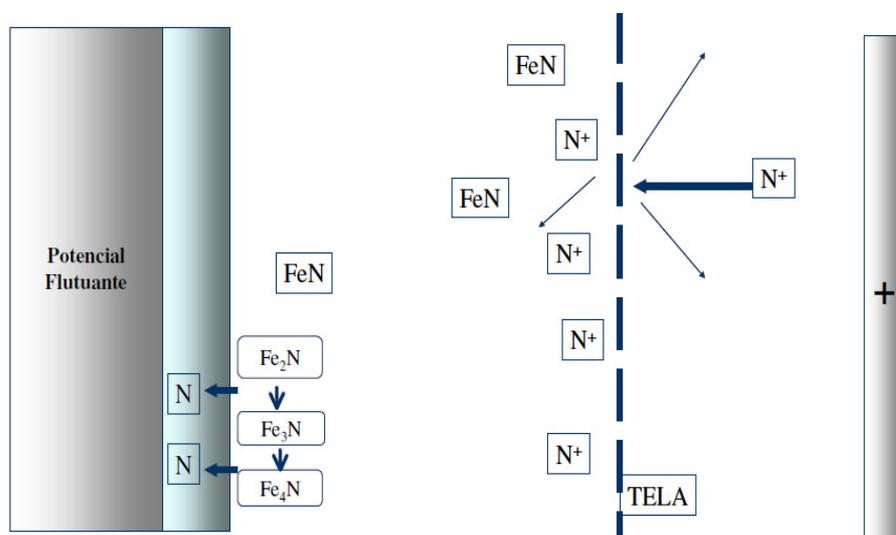


Figura 15. Ilustração dos processos envolvidos no mecanismo de nitretação e deposição por gaiola catódica de aço (ARAÚJO, 2006).

Hubbard (2010) propôs o mecanismo descrito na figura 16. No qual, o nitrogênio ionizado nas proximidades da gaiola catódica é acelerado em direção a ela. O *sputtering* pode ocorrer se os íons impactarem na superfície da gaiola com energia

suficiente, resultando na deposição do material da gaiola na amostra (evento A na figura 16). Alternativamente, se as espécies energéticas são aceleradas através de um furo da gaiola e tem alcance suficiente, elas podem impactar com a superfície da amostra (evento B na figura 16). Destas espécies energéticas uma proporção irá se tornar neutra através de colisões e captura de elétrons (evento C na figura 16). Desde que não sejam carregadas e nem desviadas por um campo elétrico, as espécies energeticamente neutras terão um alcance que excede dos íons com mesma energia. Neste processo, elétrons secundários são gerados e são confinados no volume em torno das amostras, devido ao potencial negativo na gaiola reduzindo a amostra.

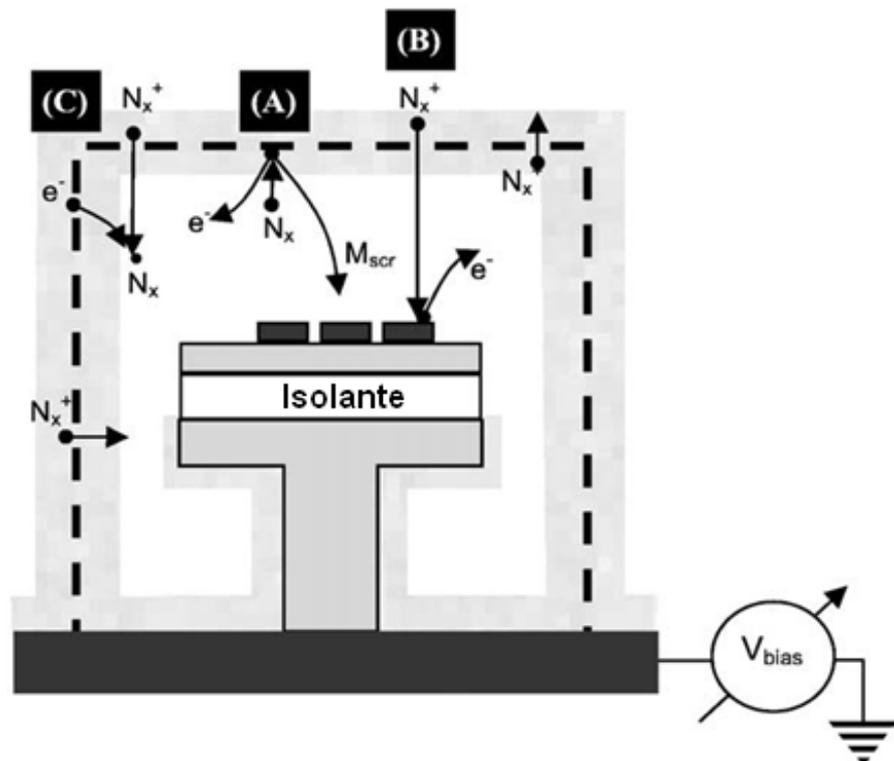


Figura 16. Representação esquemática do princípio do processo de transferência de massa na nitretação em gaiola catódica (HUBBARD, 2010).

Segundo Gallo (2010), o principal mecanismo de nitretação em gaiola catódica se dá por *sputtering* e redeposição. Além disso, há transferência de material da gaiola para amostra. E ainda, ocorrem importantes mecanismos paralelos que contribuem para nitretação em diferentes condições de tratamento, como no caso de um reator em escala industrial, cuja distância entre a gaiola e amostra é muito maior que em um reator experimental, resultando em amostras com diferentes camadas nitretadas. A gaiola pode ser pensada com uma fonte adicional de elétrons, similar ao usado nas descargas triodo. Os elétrons são conhecidos por serem agentes primários no plasma e a função de distribuição de densidade e energia deles é de fundamental importância na reatividade do plasma. Além disso, as características do reator de nitretação, com a gaiola em volta da carga de trabalho, produzem um tipo de confinamento eletrostático dos elétrons que contribui para a reatividade e uniformidade do plasma.

2.5.2. Influência dos parâmetros de processo na deposição e nitretação por descarga em gaiola catódica

Ahangarani (2006 e 2009) estudou a influência de algumas variáveis de processo durante a nitretação em gaiola catódica de amostras de aço baixa liga, para tal, utilizou distintas configurações no sistema (figura 17), a citar, diferentes diâmetros e números de furos na gaiola, inclusive a ausência de furos na tampa, e ainda, o tempo, a temperatura e a quantidade de nitrogênio na nitretação.

Os perfis de dureza obtidos foram elevados em todas as amostras, sendo que o maior foi para as amostras nitretadas com maior quantidade de nitrogênio e tempo, havendo uma ligeira diminuição na dureza quando utilizada a tampa sem furos. Ao analisar a espessura da camada de difusão, observou-se que ela aumenta com o tempo de tratamento, diâmetro do furo, presença de furos na tampa e quantidade de nitrogênio, contudo na temperatura de processo mais alta (580 °C), a espessura diminuiu com o tempo de tratamento, o que foi justificado pelo *sputtering* na superfície da amostra passar a ser maior do que a taxa de difusão do nitrogênio. Logo, o aumento na eficiência da nitretação com maior diâmetro de furo e presença de furos na tampa é

atribuído à facilidade de transição das espécies ativas (nitrogênio neutro e íons de nitrogênio formados na gaiola) através dos furos da gaiola para a superfície da amostra, levando a formação de uma camada de composto mais espessa.

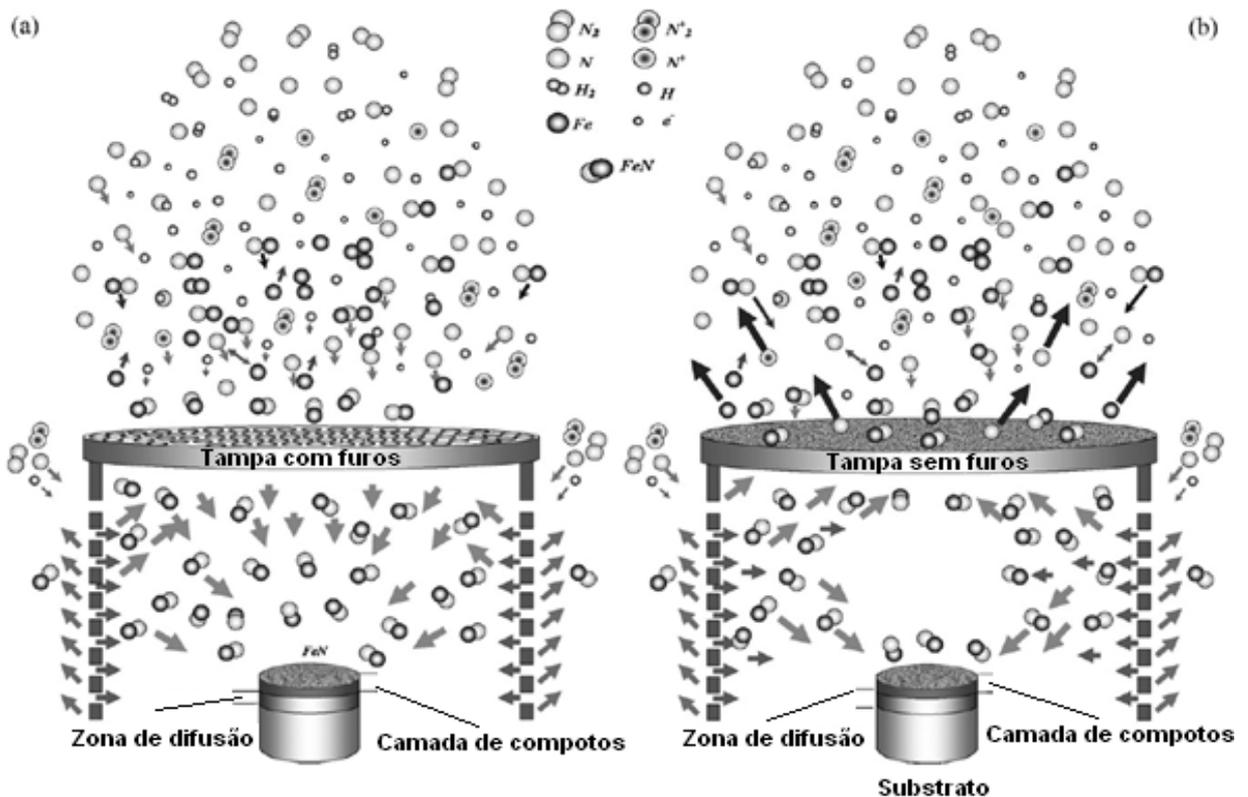


Figura 17. Representação esquemática do mecanismo de nitretação por gaiola catódica (a) com tampa com furos e (b) com tampa sem furos (AHANGARANI, 2009).

Nashimoto (2010) e Sousa (2009) estudaram a influência da posição da amostra na nitretação por gaiola catódica e concluíram que quanto mais próximo da gaiola estiver a amostra maior a espessura, a dureza e quantidade de nitretos no filme formado. Isto foi justificado pelo *sputtering* ocorrer na gaiola, de modo que quanto mais próxima da gaiola a amostra estiver, menor será a distância que os átomos arrancados da gaiola precisarão percorrer para chegar à amostra, tendo assim uma menor probabilidade de colidirem com outras espécies presentes no plasma e se dispersarem.

E, além disso, as partículas arrancadas das paredes da gaiola atingem a superfície da amostra mais próxima a parede em maior quantidade e com maior energia do que as amostras no centro da gaiola; como a amostra está isolada do cátodo, a temperatura da amostra diminui com a distância entre a amostra e gaiola, diminuindo a taxa de difusão, por consequência a camada de difusão na amostra.

Barbosa (2007) e Sousa (2007) observaram que a espessura da camada nitretada utilizando gaiola catódica varia inversamente com a pressão no reator para uma mesma corrente elétrica. Tal propriedade é justificada pelo fato do livre caminho médio ser maior quanto menor for a pressão. Assim, as partículas em média são mais rápidas e promovem colisões de mais alta energia, resultando em uma maior disponibilidade de elementos arrancados da gaiola, permitindo uma maior eficiência na deposição na superfície da amostra.

Sousa (2007) e Barbosa (2007) também estudaram a influência da polarização das amostras e concluíram que quando a amostra está polarizada, ou seja, posicionada diretamente sobre o cátodo a camada de nitretos obtida é maior do que quando a amostra está em potencial flutuante, ou seja, sobre um isolante, contudo há presença de defeitos comuns da nitretação iônica convencional. Para a amostra nitretada sobre o potencial flutuante a nitretação se dá por deposição dos átomos arrancados e por difusão, essa fortemente influenciada pela temperatura na amostra que depende da transferência de calor que praticamente ocorre só por irradiação do plasma; para o sistema em que a amostra é polarizada a nitretação também se dá pelo mesmo mecanismo, contudo a temperatura na amostra é muito maior já que a transferência de calor se dá por condução, radiação, além do bombardeamento de partículas carregadas, que contribui para maior taxa de difusão do nitrogênio e consequentemente uma camada mais espessa. A amostra polarizada sofre bombardeamento direto, menos intenso que na nitretação iônica convencional, entretanto mais energético que na amostra em potencial flutuante. Esse bombardeamento leva a formação de um filme com maior rugosidade, menor uniformidade e ocorrência de efeito de bordas.

2.5.3. Influência das espécies ativas no plasma

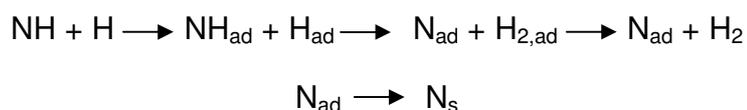
Tem sido crescente o número de publicações que relacionam modificações superficiais de sólidos por plasma com elementos químicos presentes nos gases que compõe a atmosfera do plasma (ASAHI, 2007 e TAMAKI, 2000). É conhecido que os elementos químicos dos gases em conjunto com a temperatura do material são os maiores responsáveis pela variação das fases formadas na superfície, como o caso de materiais nitretados a plasma que tem sua fase superficial modificada para uma camada de nitretos, carbetos, óxidos, carbonitretos, ou oxinitretos.

Ao longo dos últimos anos muitas idéias estão sendo divulgadas com o intuito de descrever com maior precisão as interações do plasma com a superfície e de que forma estas interações estão relacionadas com as propriedades superficiais obtidas no sólido. Os estudos recentes concentram-se principalmente no controle de elementos intersticiais através do monitoramento das espécies ativas do plasma (ASAHI, 2007).

O argônio é utilizado por ser um gás com conhecido poder de *sputtering*, ou seja, possui facilidade em arrancar os átomos da superfície de sólidos. O nitrogênio é utilizado para promover a reação para formação dos compostos. O hidrogênio é utilizado como catalisador já que há estudos mostrando que ele aumenta a taxa de nitretação, através do aumento da taxa de ionização das espécies presentes no plasma (TAMAKI, 2000; MUBARACK ALI, 2010; MISHRA, 2003).

Tamaki (2000) estudou o processo de nitretação iônica do titânio, utilizando um jato de plasma com mistura N_2-H_2 , com o objetivo de entender o papel do hidrogênio no processo. Foi obtida uma camada de nitretos composta por $\gamma-TiN$, $\epsilon-Ti_2N$ e $\alpha Ti(N)$ sem a presença de hidretos de titânio como TiH e TiH_2 , apesar de haver uma grande quantidade de gás hidrogênio na câmara. Observou-se através de OES que com aumento no fluxo de H_2 até 80% houve um aumento nas espécies de hidrogênio e NH ativas no plasma, a partir de 80% a intensidade das espécies de NH diminuem, ao comparar esse resultado com a espessura da camada obtida, constatou-se que a espessura da camada aumentou com a intensidade do NH , sendo a camada nitretada na atmosfera de plasma N_2-H_2 mais espessa e com maior dureza que a nitretada

apenas em atmosfera de plasma de N_2 . O autor propôs que os radicais NH assim como os radicais H têm um importante papel na nitretação. A presença de numerosos radicais H deve converter o radical NH em um átomo de nitrogênio ativo mais eficaz na nitretação da superfície. Os radicais H agem como um tipo de catalisador de acordo com as seguintes reações:



Neste modelo, os radicais NH e H do plasma são adsorvidos na superfície da amostra, e em seguida tornam-se NH_{ad} e H_{ad} . A colisão de NH_{ad} e H_{ad} na superfície do sólido resulta na formação de N_{ad} e $H_{2,ad}$. Então o $H_{2,ad}$ é convertido em gás H_2 , que é liberado a partir da superfície, enquanto o N_{ad} transforma-se em N_2 , que então é absorvido para dentro da amostra e forma a camada nitretada. Esse modelo pode explicar porque pouco hidrogênio é absorvido pela amostra. Além disso, a nitretação somente com gás N_2 puro é menos eficiente, o que é atribuído a não existência radicais NH no plasma, pois provavelmente além dos radicais N_2 , os radicais NH devem participar do processo de nitretação.

Mubarak Ali (2010) e Mishra (2003) estudaram a influência da atmosfera do plasma durante a nitretação no comportamento do titânio e suas ligas. Foram utilizadas como atmosfera do plasma: nitrogênio puro, mistura de nitrogênio e hidrogênio, misturas de nitrogênio e argônio e misturas dos três gases em várias proporções. A adição de hidrogênio no nitrogênio aumentou a eficiência em termos de solubilidade de nitrogênio no titânio, taxa de nitretação, dureza e resistência ao atrito. O hidrogênio no plasma causa mudanças sistemáticas no parâmetro de rede, levando a um aumento no volume da célula unitária, e promove a formação de uma microestrutura distinta, os nitretos crescem com uma estrutura de rede do tipo dendritas vítreas, o que foi atribuído a maior taxa de nitretação. Entretanto a adição de argônio na mistura nitrogênio-hidrogênio reduz a solubilidade do nitrogênio e conseqüentemente a formação de camada diminui.

Para o caso da nitretação e deposição em gaiola catódica supõe-se que o hidrogênio, por ter uma alta taxa de ionização se comparado ao nitrogênio e ao argônio, logo, aumenta a taxa de *sputtering* dos átomos de titânio e nitreto de titânio da superfície da gaiola, fazendo com que a camada de composto seja mais espessa. Contudo, essa camada de composto espessa age como uma barreira diminuindo a taxa de difusão dos átomos de nitrogênio, e por consequência, diminui a camada de difusão. Estudos anteriores concluíram que para uma maior eficiência da nitretação por gaiola catódica de aço, a composição da atmosfera de plasma contém uma proporção ideal, 80%N₂-20%H₂ ou 75%N₂-25%H₂ diferentemente da nitretação convencional cuja proporção ideal é 20%N₂-80%H₂ (BARBOSA, 2007 e ZHAO, 2006). Para deposição por descarga em gaiola catódica tendo o vidro como substrato é esperado que com maiores composições de hidrogênio sejam obtidas camadas mais espessas já que a difusão pouco influencia na camada.

Para o caso da gaiola catódica de titânio são esperadas algumas dificuldades quanto ao *sputtering* superficial, já que é formado um óxido muito estável e aderente na superfície. É esperado que o argônio consiga arrancar uma boa parte desse óxido e que o hidrogênio aja reduzindo-o, permitindo assim que os átomos de titânio arrancados se combinem com os átomos de nitrogênio presentes na atmosfera do plasma.

2.6. Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas são a resposta de um material à radiação eletromagnética, especialmente a região do espectro que engloba a luz visível, com extensão ao infravermelho e ultravioleta. Os materiais possuem diferentes respostas à radiação eletromagnética, sendo importante para determinadas aplicações prever e alterar esta resposta (CALLISTER, 2007).

A radiação eletromagnética possui característica ondulatória sendo constituída de campo elétrico e campo magnético, os quais são perpendiculares um ao outro e a direção de propagação. O espectro eletromagnético abrange uma larga faixa que vai

desde os raios γ , passando pelos raios X, ultravioleta, visível, infravermelho, até onda de rádio, como mostrado na figura 18. A região do visível concentra-se em uma região muito estreita que varia de aproximadamente 400 nm a 700 nm.

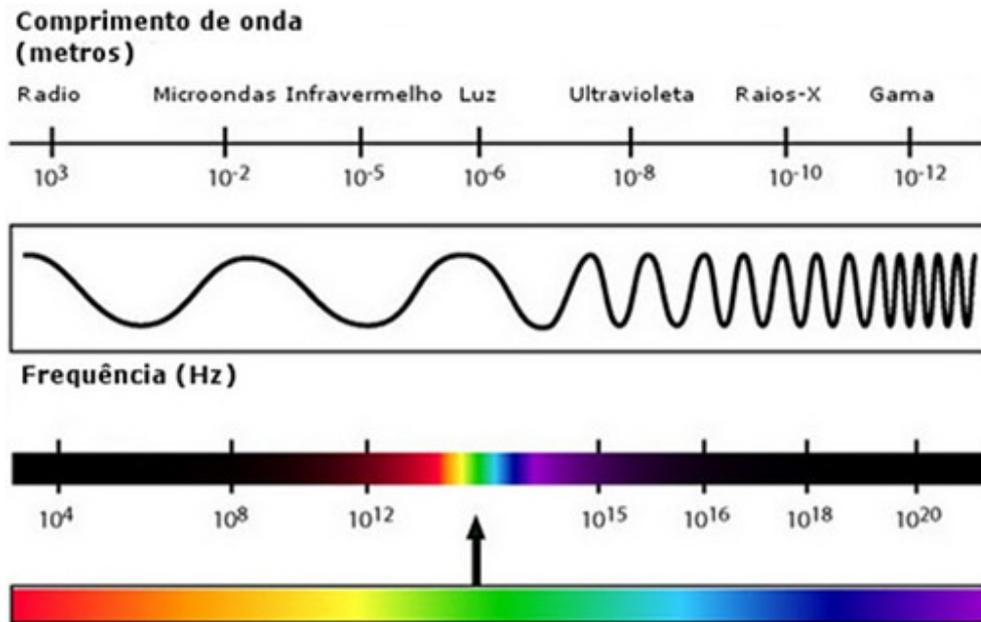


Figura 18. Espectro eletromagnético, em destaque região do visível.

Quando a luz segue de um meio para o outro, como por exemplo, do ar para um material sólido, diferentes fenômenos podem ocorrer. Uma parte da radiação luminosa pode ser transmitida através do meio, uma parte será absorvida e uma parte será refletida na interface entre os dois meios. A intensidade do feixe incidente (I_0) será igual a intensidade dos feixes absorvidos (I_A), transmitidos (I_T) e refletidos (I_R), como representado na equação 5:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R \quad (2.5)$$

A figura 19 mostra um feixe de luz que incide sobre um filme depositado em um substrato, onde parte do feixe é refletida e parte transmitida.

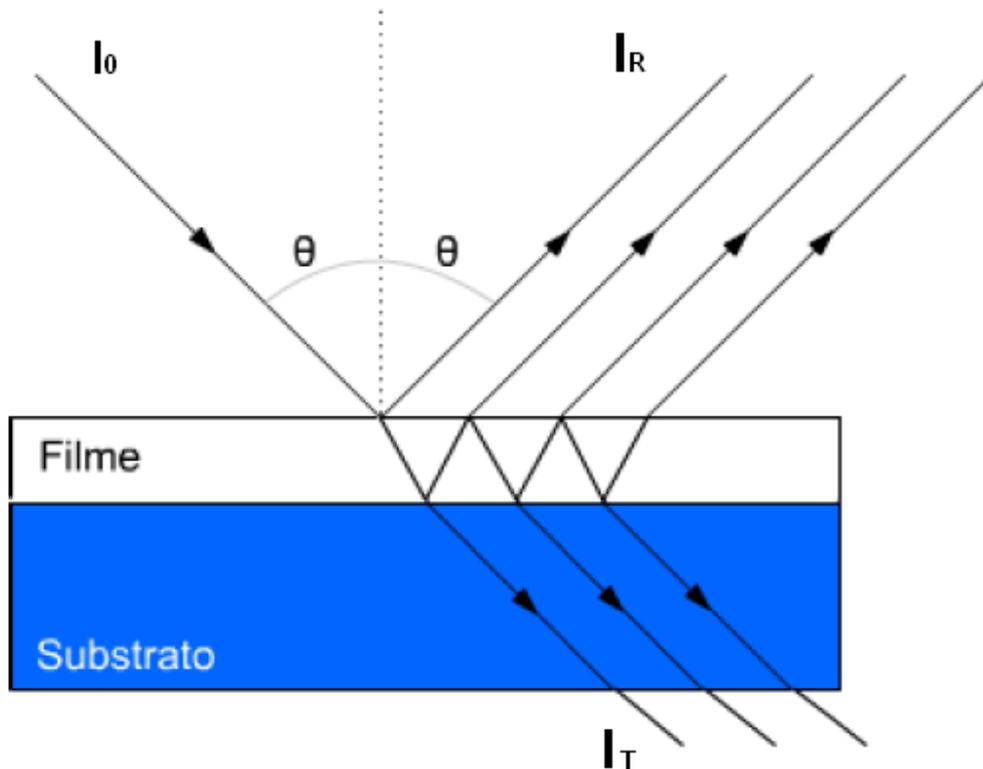


Figura 19. Luz incidente, transmitida e refletida.

Os materiais capazes de transmitir a luz com absorção e reflexão relativamente pequenas são transparentes. Os materiais nos quais a luz é transmitida de uma maneira difusa, ou seja, a luz é dispersa no interior do material são translúcidos e os materiais opacos são aqueles que a luz visível não é transmitida.

É notável que as características ópticas como a transmitância e a refletância, condutividade elétrica e térmica de filmes crescidos estão associadas com a distância entre as bandas de valência e de condução num composto dopado. Sendo que através de tratamentos superficiais a plasma é possível dopar alguns materiais, alterando a distância entre as bandas de valência e de condução e por consequência modificar tais propriedades (TAO, 2003; TARNIOWY, 1997 e CARP, 2004).

As propriedades ópticas de filmes finos como transmitância e refletância são bastante sensíveis as suas características como estrutura cristalina, fase, composição química e espessura.

2.6.1. Refração

A luz transmitida para o interior de materiais transparentes diminui a velocidade, esse fenômeno é denominado refração. O índice de refração, n , é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo, c , e a velocidade da luz no meio, v :

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.6)$$

2.6.2. Transmitância

A transmitância é a fração da luz que incide com comprimento de onda específico e atravessa um material. A transmitância é representada pela equação:

$$T = I_T/I_O \quad (2.7)$$

Onde T representa a transmitância, I_O a intensidade do feixe incidente sobre o material e I_T a intensidade da luz transmitida pelo material.

A intensidade da luz transmitida pode ser dada pela Lei de Lambert - Beer.

$$I_T = I_O(1 - R)e^{-\beta l} \quad (2.8)$$

Onde β é o coeficiente de absorção do meio, R a refletividade e l o caminho óptico percorrido pelo feixe luminoso.

2.6.3. Absorbância

A absorbância é a propriedade dos materiais absorverem a radiação eletromagnética em determinadas frequências.

Nos materiais não-metálicos a radiação luminosa pode ser absorvida por dois mecanismos: a polarização eletrônica e as transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução

A absorbância pode ser descrita pela lei de Beer:

$$A = \log (I_T/I_0) = \epsilon bc \quad (2.9)$$

Onde A é absorbância, c é a concentração molar e ϵ a absorvidade molar.

2.6.4. Refletância

Quando a radiação eletromagnética passa de um meio para o outro com índice de refração diferente, uma parte da luz é dispersa na interface entre os dois meios. A refletividade R representa aquela fração da luz incidente que é refletida na interface:

$$R = I_R/I_0 \quad (2.10)$$

Onde I_R representa a intensidade do feixe refletido.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 20 mostra o fluxograma do processo de deposição por descarga em gaiola catódica, utilizado neste trabalho, cujas etapas são descritas no decorrer deste capítulo.

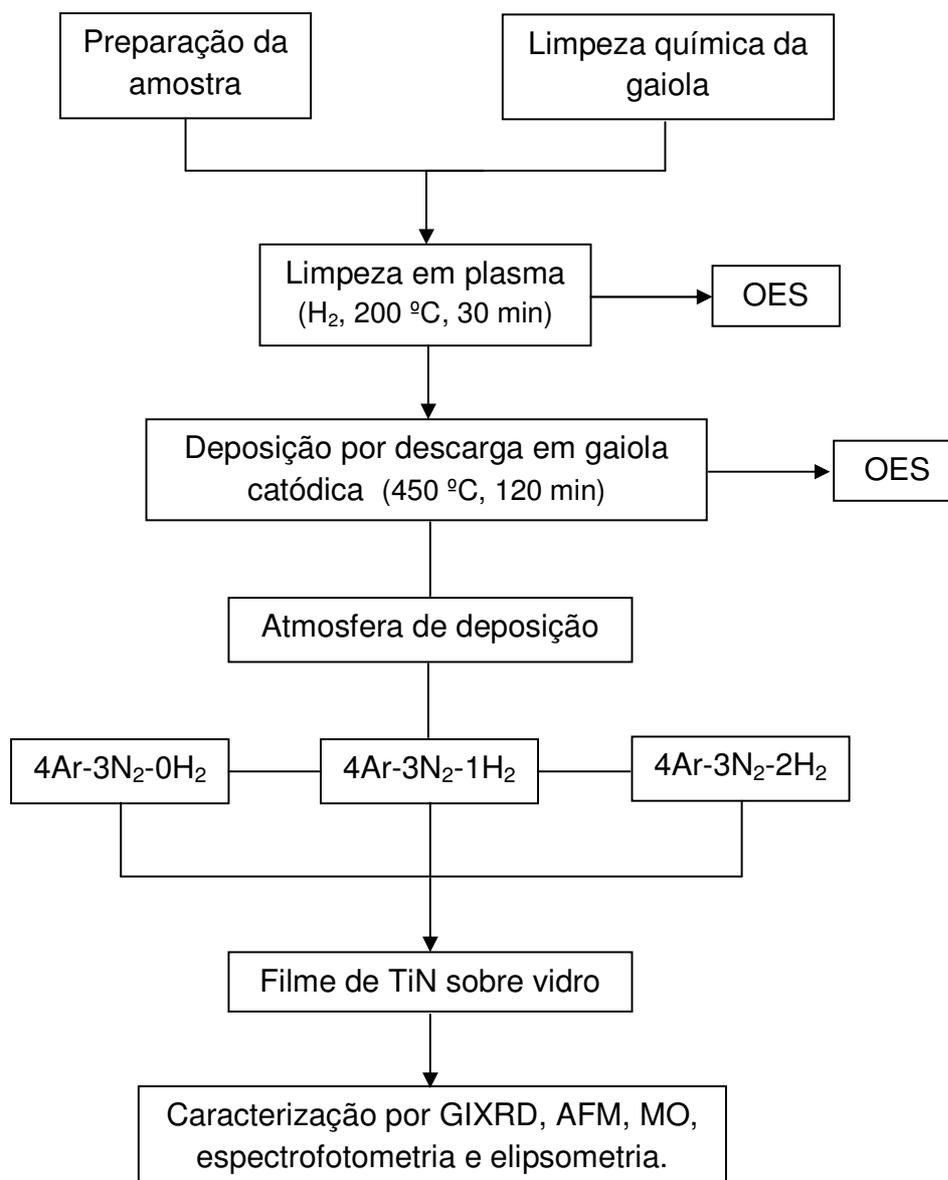


Figura 20. Fluxograma do processo de deposição por descarga em gaiola catódica.

3.1. Preparação das amostras

Como substrato para deposição dos filmes de nitreto de titânio foram utilizadas amostras de vidro de borossilicato com dimensões de 10 mm de largura, 25 mm de comprimento e 2 mm de espessura.

Essas amostras tiveram as bordas lixadas com lixa d'água de SiC com granulometria de 100, 220 e 400.

Após lixadas, as amostras foram limpas em um banho de acetona p.a. em ultrassom por 10 minutos e secas com uma corrente de ar a 60 °C.

A figura 21 mostra a imagem da amostra de vidro antes e após a deposição por plasma.

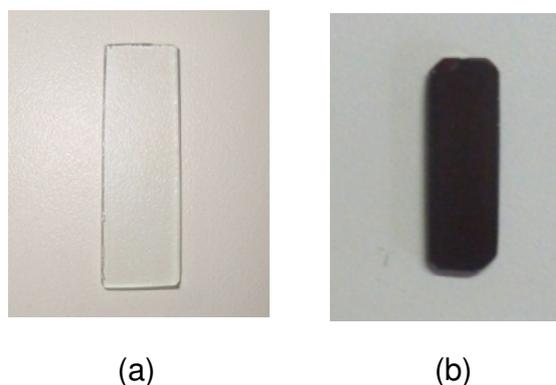


Figura 21. Amostra de vidro de borossilicato: (a) antes da deposição e (b) depois de deposição.

3.2. Sistema de deposição por plasma

O estudo dos parâmetros de processo durante a deposição de nitreto de titânio por descarga em gaiola catódica foi realizado em um sistema desenvolvido no próprio

LabPlasma (Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma) – UFRN. O equipamento consiste em uma câmara de vácuo, sistema de exaustão, sistema de alimentação de gases, fonte de tensão e periféricos. A figura 22 ilustra esquematicamente o sistema de nitretação desenvolvido e montado no laboratório.

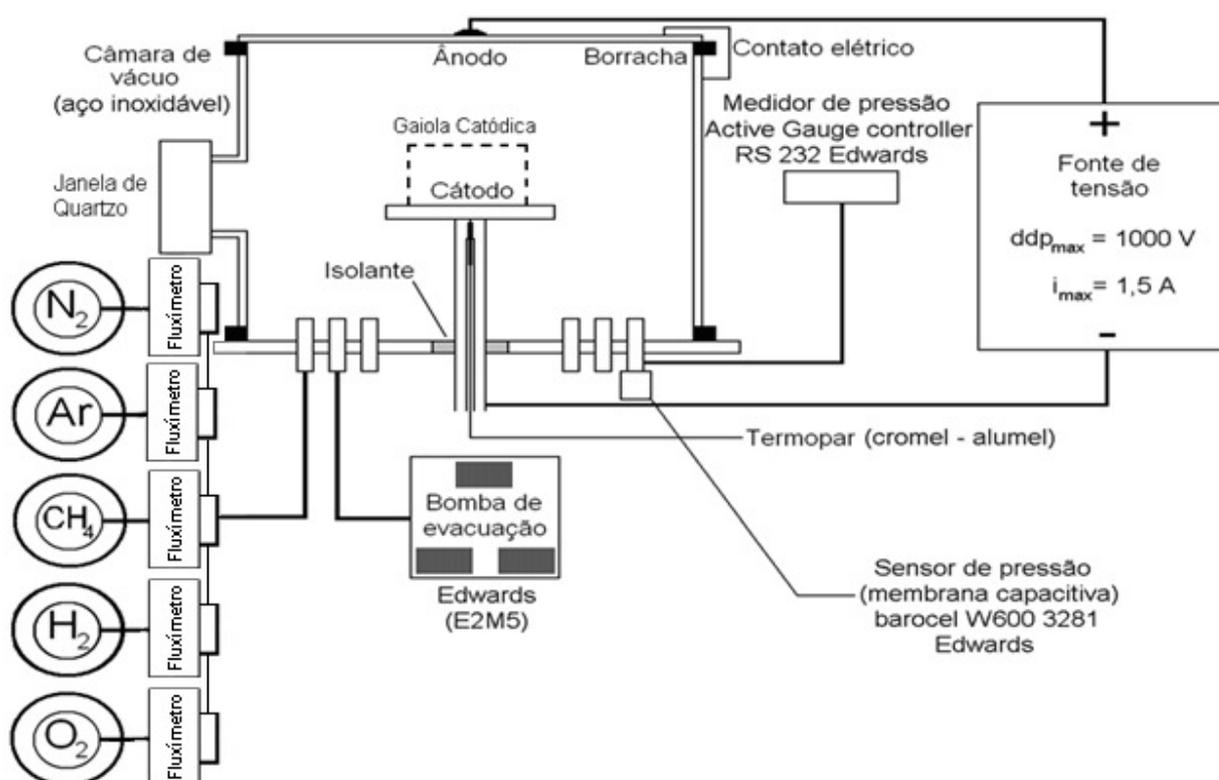


Figura 22. Representação esquemática do sistema de nitretação iônica utilizado (adaptado de BARBOSA, 2007).

A câmara de nitretação consiste em um reator tubular de aço inoxidável com diâmetro de 0,3 m e 0,4 m de altura, resultando em um volume útil de 0,12 m³. As extremidades desse tubo são fechadas por flanges de aço inoxidável, vedadas por gaxetas de viton em perfil “L”. O flange inferior dispõe de conexões para o sensor de pressão, entrada de gás e para mangueira da bomba de vácuo. O porta-amostras, que também é o eletrodo potencialmente negativo tem inserido no seu centro um termopar

cromel-alumel para monitoramento indireto da temperatura. Essa leitura é feita através de um voltímetro cuja sensibilidade é de 0,1 mV que corresponde a 2 °C. Toda carcaça do reator está conectada ao terminal positivo da fonte de tensão devidamente aterrado. Todo o processo pode ser observado por meio de uma janela lateral confeccionada em quartzo.

A potência necessária para formação da descarga luminescente é fornecida por uma fonte de tensão. Ela consiste em um sistema de retificação que converte a tensão da rede elétrica (corrente alternada, 220 V) em corrente contínua (0–1200 V).

Essa fonte também é capaz de gerar, em condições normais, corrente elétrica de até aproximadamente 1,5 A.

A pressão de trabalho é obtida por uma bomba mecânica rotativa Edwards (modelo E2M5), com capacidade de sucção que promove a pressão mínima no interior do reator de até 0,2 mbar. O monitoramento da pressão de trabalho é feito por um sensor de membrana capacitiva Edwards, modelo Barocel W600 3281. O acompanhamento da pressão é feito por um leitor multicanal Active Gauge Controller RS 232 da marca Edwards.

Para estabelecer uma vazão de gás de trabalho para o reator foi utilizado um controlador de fluxo de volume digital MKS (modelo 247). Os gases são inseridos na câmara individualmente por meio de fluxímetros 1179A. Os gases são misturados no encontro das mangueiras antes de chegarem à câmara de vácuo.

3.3. Gaiolas Catódicas

Diferentes configurações de gaiola catódica foram utilizadas a fim de compreender a influência do diâmetro do furo, quantidade de furos na tampa e na lateral no processo de deposição de filmes finos de TiN. Para tal, foram confeccionadas 4 gaiolas e 4 tampas, com 70 mm de diâmetro, 1 mm de espessura em titânio comercialmente puro grau II, somando um total de 8 configurações distintas de gaiolas. Foram utilizados dois diâmetros de furos distintos de 8 mm e 12 mm, sendo que para o

diâmetro de furo de 8 mm a distância entre o centro dos furos foi 9,2 mm e para o diâmetro do furo de 12 mm a distância foi 13,2 mm.

Para facilitar a apresentação dos resultados em função das configurações das gaiolas, foi adotada uma nomenclatura para as gaiolas $L_xT_yF_z$. Onde “L” representa o número de linhas de furos na lateral da gaiola, “T” o número de linhas na tampa, “F” o diâmetro do furo em mm e “x”, “y” e “z” são os valores que definem as variáveis “L”, “T” e “F”. A figura 23 esquematiza a nomenclatura utilizada, tendo como exemplo a gaiola $L_2T_8F_{12}$, que como indicado na figura tem duas linhas de furos na lateral, 8 linhas de furos na tampa e o diâmetro do furo é 12 mm.

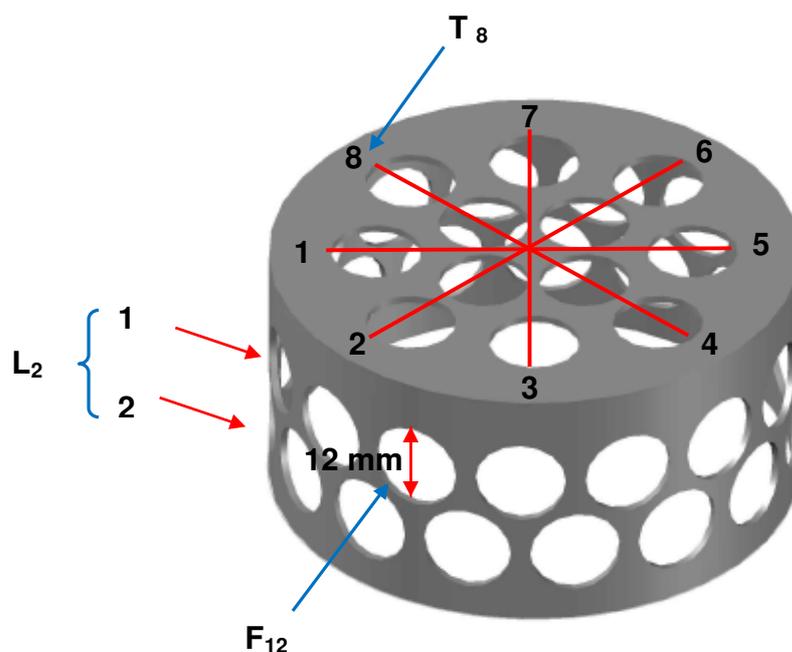


Figura 23. Representação esquemática da gaiola catódica $L_2T_8F_{12}$ destacando as variáveis que dão origem a nomenclatura.

As gaiolas catódicas foram nomeadas em $L_1T_4F_8$, $L_1T_8F_8$, $L_2T_4F_8$, $L_2T_8F_8$, $L_1T_4F_{12}$, $L_1T_8F_{12}$, $L_2T_4F_{12}$ e $L_2T_8F_{12}$.

A tabela 1 mostra as variáveis das gaiolas estudadas.

Tabela 1 - Características das gaiolas utilizadas.

Gaiola	Nº de furos na lateral	Nº de furos na tampa	Φ do furo (mm)	Altura da gaiola (mm)	Área total de furos (cm ²)
L ₁ T ₄ F ₈	23	9	8	34	64,3
L ₁ T ₈ F ₈	23	17	8	34	80,4
L ₂ T ₄ F ₈	45	9	8	42	188,6
L ₂ T ₈ F ₈	45	17	8	42	124,7
L ₁ T ₄ F ₁₂	16	8	12	34	108,6
L ₁ T ₈ F ₁₂	16	12	12	34	126,7
L ₂ T ₄ F ₁₂	31	8	12	45	176,4
L ₂ T ₈ F ₁₂	31	12	12	45	194,5

A figura 24 mostra uma representação esquemática das gaiolas utilizadas nesse trabalho.

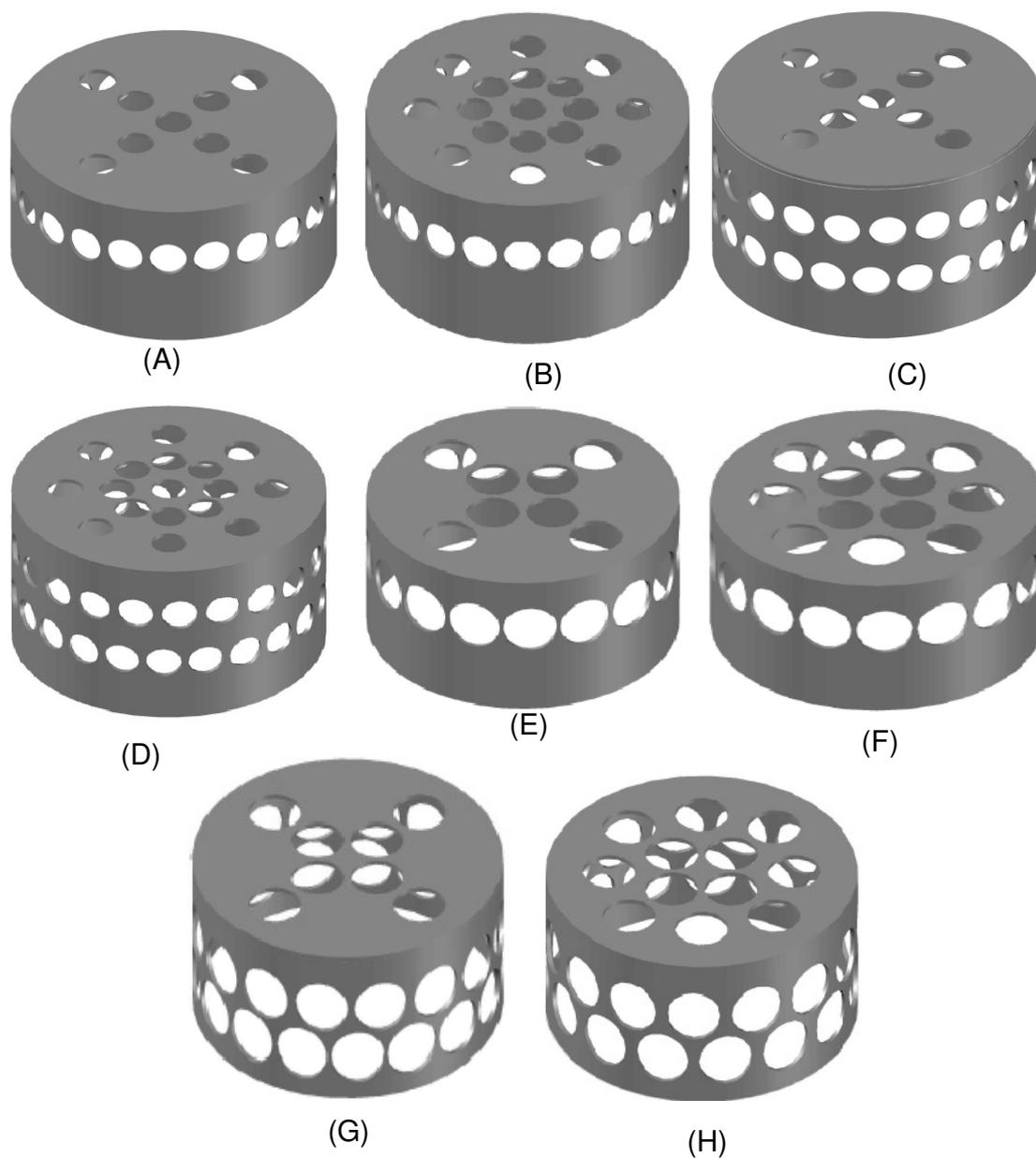


Figura 24. Representação esquemática das gaiolas catódicas utilizadas nesse trabalho.

Gaiola (A) $L_1T_4F_8$; (B) $L_1T_8F_8$; (C) $L_2T_4F_8$, (D) $L_2T_8F_8$; (E) $L_1T_4F_{12}$; (F) $L_1T_8F_{12}$; (G) $L_2T_4F_{12}$; (H) $L_2T_8F_{12}$.

A gaiola é posicionada sobre o cátodo do reator de nitretação conforme o ilustrado na figura 25. O circuito elétrico de geração do plasma é fechado na gaiola catódica, que funciona como cátodo (a parede da câmara é o ânodo), e não na

superfície da amostra, que permanece em potencial flutuante, posicionada sobre uma superfície isolante, que consiste em dois discos de alumina posicionados um sobre o outro para garantir que mesmo após a deposição a amostra continue em potencial flutuante. O disco posicionado sobre o cátodo possui 30 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, o disco de alumina posicionado sobre esse disco possui 55 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

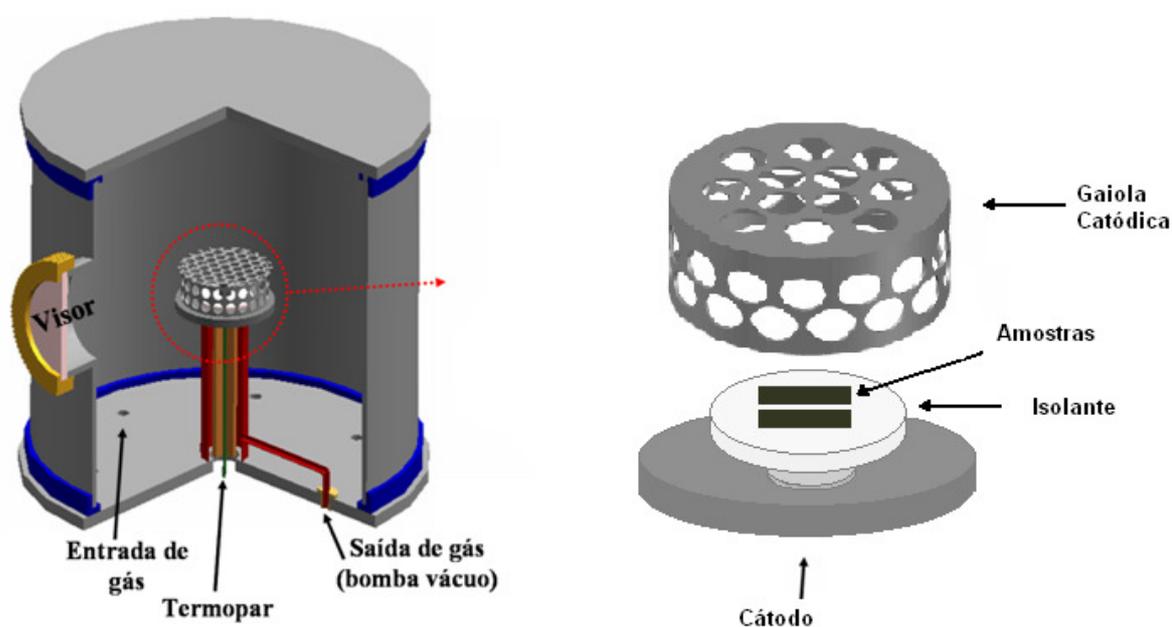


Figura 25. Vista em corte do reator de nitretação na configuração de deposição por descarga em gaiola catódica, mostrando em detalhe a gaiola.

Antes dos tratamentos de deposição as gaiolas passaram por uma etapa de limpeza química, que consistiu em uma decapagem ácida por imersão em uma solução de água régia (33,3% em volume de água deionizada, 33,3% em volume de ácido clorídrico e 33,3% em volume de ácido nítrico) por 12 horas, seguida por lixamento com lixas d'água de granulometria 220 e 600.

3.4. Condições de deposição utilizadas

Antes de todos os tratamentos, o reator foi desmontado e submetido a uma limpeza mecânica utilizando-se lixas de modo a remover resíduos de processos anteriores. Novamente posto em funcionamento, já com as amostras devidamente preparadas e posicionadas, uma segunda etapa de limpeza foi efetuada, dessa vez utilizando o plasma de H₂, a uma temperatura de 200 °C, com fluxo de H₂ de 8 sccm por 30 minutos.

As deposições foram executadas utilizando as diferentes configurações de gaiola catódica mencionadas no item 3.3. em três diferentes atmosferas de plasma de Ar, N₂ e H₂, a 450 °C por 120 minutos.

O fluxo de Ar e N₂ são fixos em 4 sccm e 3 sccm respectivamente, foram escolhidos com base em trabalhos anteriores obtidos no Labplasma (BARBOSA, 2011). O fluxo de hidrogênio é um dos objetos de estudo, a fim de investigar a sua influência no processo de deposição, sendo, portanto, variável. Os fluxos de H₂ utilizados foram 0 sccm, 1 sccm e 2 sccm.

Foi adotada a seguinte nomenclatura com índices se referindo ao fluxo de gás utilizado em sccm para facilitar a apresentação dos resultados: 4Ar-3N₂-0H₂; 4Ar-3N₂-1H₂; e 4Ar-3N₂-2H₂.

O argônio foi utilizado devido ao seu conhecido poder de *sputtering*. O nitrogênio para promover a reação de formação do nitreto de titânio e o hidrogênio devido sua facilidade de ionizar foi utilizado como um “catalisador”.

A tabela 2 apresenta as condições de processo, corrente, tensão, potência e pressão para o fluxo (em sccm) de 4Ar-3N₂-0H₂.

Tabela 2 – Variáveis de processo para as diferentes gaiolas no fluxo de 4Ar-3N₂-0H₂.

Gaiola	Pressão (mbar)	Corrente (A)	Tensão (V)	Potência (W)
L ₁ T ₄ F ₈	2,36	0,31	815	252,6
L ₁ T ₈ F ₈	2,38	0,32	822	263,1
L ₂ T ₄ F ₈	2,40	0,37	812	300,4
L ₂ T ₈ F ₈	2,37	0,35	795	278,2
L ₁ T ₄ F ₁₂	2,35	0,30	877	263,1
L ₁ T ₈ F ₁₂	2,38	0,33	868	286,4
L ₂ T ₄ F ₁₂	2,40	0,35	846	296,1
L ₂ T ₈ F ₁₂	2,35	0,35	890	311,5

A tabela 3 apresenta as condições de processo, corrente, tensão, potência e pressão para o fluxo (em sccm) de 4Ar-3N₂-1H₂.

Tabela 3 – Variáveis de processo para as diferentes gaiolas no fluxo de 4Ar-3N₂-1H₂.

Gaiola	Pressão (mbar)	Corrente (A)	Tensão (V)	Potência (W)
L ₁ T ₄ F ₈	2,46	0,30	783	234,9
L ₁ T ₈ F ₈	2,45	0,30	805	241,5
L ₂ T ₄ F ₈	2,44	0,34	803	273,0
L ₂ T ₈ F ₈	2,49	0,35	824	288,4
L ₁ T ₄ F ₁₂	2,43	0,30	860	258
L ₁ T ₈ F ₁₂	2,47	0,31	820	254,2
L ₂ T ₄ F ₁₂	2,46	0,33	811	267,6
L ₂ T ₈ F ₁₂	2,49	0,36	878	316,1

A tabela 4 apresenta as condições de processo, corrente, tensão, potência e pressão para o fluxo (em sccm) de 4Ar-3N₂-2H₂.

Tabela 4 – Variáveis de processo para as diferentes gaiolas no fluxo de 4Ar-3N₂-2H₂.

Gaiola	Pressão (mbar)	Corrente (A)	Tensão (V)	Potência (W)
L ₁ T ₄ F ₈	2,53	0,31	788	244,3
L ₁ T ₈ F ₈	2,53	0,32	800	256
L ₂ T ₄ F ₈	2,58	0,36	785	282,6
L ₂ T ₈ F ₈	2,54	0,36	800	288
L ₁ T ₄ F ₁₂	2,53	0,32	808	258,6
L ₁ T ₈ F ₁₂	2,47	0,31	820	254,2
L ₂ T ₄ F ₁₂	2,54	0,35	817	286
L ₂ T ₈ F ₁₂	2,54	0,36	828	298,1

3.5. Diagnóstico de plasma por Espectroscopia de Emissão Óptica (OES)

Os processos de deposição foram monitorados através de espectroscopia de emissão óptica (*Optical Emission Spectroscopy* – OES) a fim de estudar a influência das espécies ativas no plasma na microestrutura e nas propriedades ópticas dos filmes de nitreto de titânio.

O sistema de OES utilizado consiste em um espectrógrafo *Ocean Optics* USB 4000 com resolução óptica de 0,3 a 10 nm, comprimento focal de 42 mm de entrada e 62 mm de saída e resposta óptica entre 200 – 1100 nm. Possui um detector Toshiba TCD1304AP série CDD linear. Este sistema possui uma fibra óptica de 2 m que interliga

a luz proveniente do plasma ao espectrógrafo. A fibra óptica foi posicionada na janela da câmara apontando diretamente para descarga luminescente.

Também foi utilizado o espectrógrafo *Ocean Optics* HR4000CG para resolução de alguns picos. Este espectrógrafo possui alto poder de resolução óptica: 0,75 nm, comprimento focal de 101,6 mm de entrada e saída, com resposta óptica entre 200 – 1050 nm. Possui um detector Toshiba TCD1304AP série CDD linear. A fibra óptica foi posicionada da mesma maneira que o anterior.

A figura 26 mostra uma representação esquemática do sistema de OES utilizado acoplado ao reator de plasma.

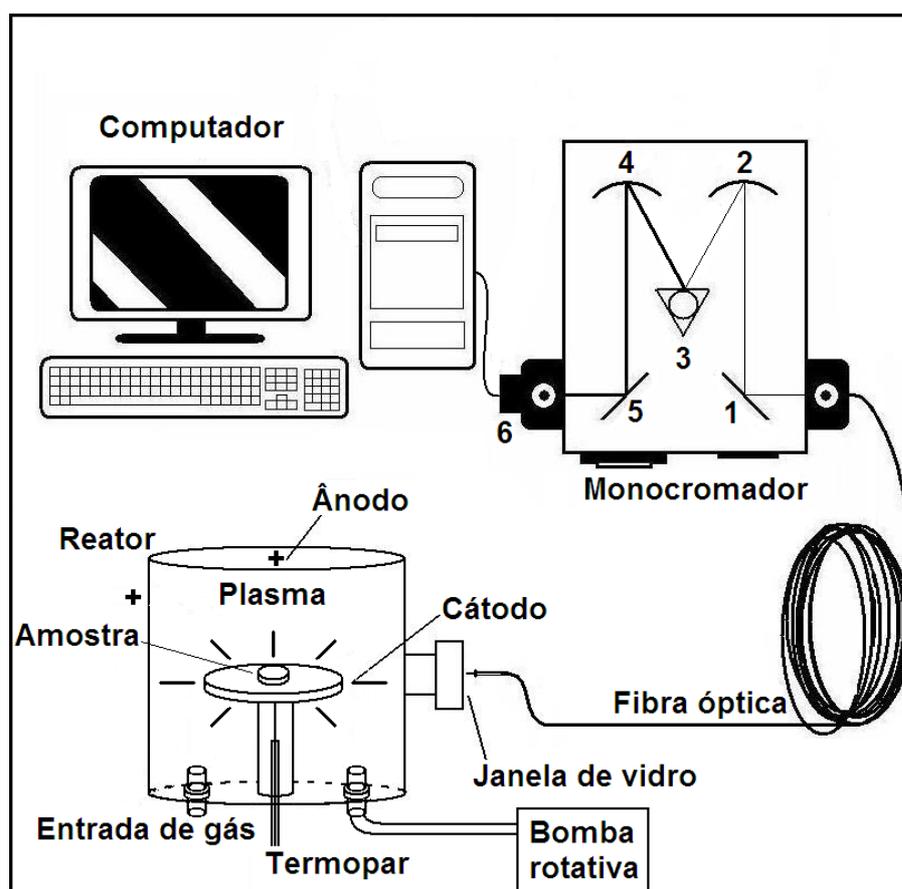


Figura 26. Representação esquemática do sistema OES, que inclui o reator de plasma e acessórios básicos, a fibra óptica, o espectrógrafo de emissão óptica e um microcomputador (adaptado de BARBOSA, 2007).

Os espectros de emissão adquiridos foram comparados com os valores encontrados no banco de dados de transição atômica disponível na página eletrônica do National Institute of Standards and Technology – NIST (http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html). A identificação das transições quânticas relativa às linhas de moléculas e radicais foi feita utilizando-se um livro de banco de dados (PEARSE, 1976).

Neste trabalho os resultados de OES são apresentados na forma de perfil óptico, a fim de evidenciar as alterações ocorridas nas espécies ativas no plasma com a mudança nos parâmetros de deposição. Para isto, os espectros coletados foram multiplicados por um fator de tal forma que os picos associados ao argônio Ar (750,3 nm) tiveram o valor de intensidade luminescente igualados. Portanto, todas as outras espécies exibem valores de intensidade luminosa referentes à linha de emissão do argônio. Os perfis ópticos tiveram suas intensidades normalizadas.

As medidas de OES foram realizadas ao longo do processo de deposição, os resultados apresentados serão de 60 minutos após atingida a temperatura de deposição (450 °C) para os perfis ópticos que visam comparar a influência da gaiola e do fluxo de H₂. Quando a variável de estudo é o tempo de processo, os espectros foram coletados a cada 30 minutos após atingida a temperatura de deposição (450 °C).

Para obtenção dos perfis ópticos que investigam a influência da presença da gaiola catódica, não foi utilizada amostra e os dados foram coletados após 30 minutos que a composição do gás estava estável.

3.6. Difração de Raios X com Ângulo de Incidência Rasante (GIXRD)

Na difração de raios X convencional com geometria $\theta - 2\theta$ (Bragg-Bretano) os ângulos de incidência são iguais em relação à superfície da amostra policristalina, que tem cristalitos orientados de forma aleatória e homogênea em todas as direções. O difratograma permite obter informações sobre composição, estrutura cristalina, grau de cristalinidade e tamanho de grão a partir das posições, intensidades e larguras dos

picos de difração. Quando o material analisado não está na forma de pó, como é o caso dos filmes finos observa-se frequentemente a intensificação de alguns picos devido às orientações cristalinas preferenciais (texturas).

A profundidade da análise de difração de raios X está condicionada a composição elementar da amostra, a densidade do material, ao ângulo de incidência do feixe e ao comprimento de onda da radiação. Para análise de filmes finos, cuja, a espessura está na ordem de 10^{-6} a 10^{-8} m, a geometria $\theta - 2\theta$ torna-se inconveniente, pois a caminho percorrido pelo feixe dentro do filme é muito pequeno, proporcionando uma relação sinal-ruído baixa e uma contribuição muito maior do substrato.

Para realização de difração de raios X em filmes finos é adequado utilizar a geometria *Seeman-Bohlin*, na qual o ângulo de incidência é rasante e fixo enquanto o detector faz a varredura 2θ . Essa técnica é chamada de difração de raios X em ângulo rasante – GIXRD (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) e promove um significativo aumento no caminho óptico do feixe no interior do filme, de modo que a informação estrutural do difratograma é principalmente oriunda deste filme. Como o feixe atenua-se ao adentrar na amostra, as camadas superficiais contribuem com o difratograma de maneira mais efetiva que as mais profundas.

A figura 27 mostra esquematicamente como o feixe incide na geometria *Seeman-Bohlin*.

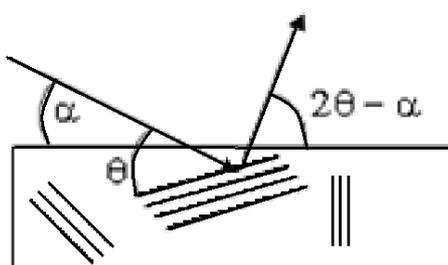


Figura 27. Geometria *Seeman-Bohlin* para difração de raios X.

A variação no ângulo de incidência altera significativamente a profundidade da região em que os raios X são difratados. A camada que contribui com 95% na intensidade dos picos é considerada relevante, ou seja, toda informação contida no difratograma é tida como dessa camada. Assim variando os ângulos de incidência de $0,5^\circ$ a 6° , varia-se a profundidade de análise de $\sim 0,25 \mu\text{m}$ ($\alpha = 0,5^\circ$) a $\sim 3,0 \mu\text{m}$ ($\alpha = 6^\circ$).

A obtenção de difratogramas em diferentes ângulos de incidência torna possível a obtenção de informações estruturais de camadas superficiais com espessuras distintas, de modo que a comparação das intensidades relativas de picos de diferentes fases permite concluir sobre a homogeneidade da distribuição de fases em profundidade (LIMA, 2010 e CULLITY, 1978).

As medidas de difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD) foram realizadas no laboratório do Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN) na UFRN e no laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS, utilizando um difratômetro SHIMADZU XRD-6000, com acessório para filmes finos, com radiação Cu $K\alpha$. Utilizou-se uma varredura 2θ de 30° a 45° , uma vez que nesta faixa concentra-se a formação dos picos.

3.6.1. Cálculo do tamanho de cristalito

O tamanho de cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Onde D é o tamanho de cristalito, k é uma constante que depende da forma do cristal, λ o comprimento de onda do Cu $k\alpha$ e β é a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração em radianos.

Para o caso de partículas esféricas o valor de k utilizado é 0,9. O comprimento de onda da radiação $k\alpha$ do Cu tem valor de 1,54056 Å.

O valor do tamanho de cristalito é uma aproximação, uma vez que foi desconsiderado o valor da FWHM do pico da amostra padrão de silício e os resultados foram calculados a partir dos difratogramas obtidos com ângulo de incidência rasante, o que diminui a precisão dos resultados.

3.7. Microscopia Óptica

As amostras foram observadas em um microscópio óptico *Olympus*, modelo BX60M com câmera *Express - Series* acoplada e a captura de imagem foi feita através do software *Image Pro - Plus*.

Esta análise foi realizada com intuito de verificar a homogeneidade e as características superficiais do filme.

3.8. Espectrofotometria UV/VIS

O espectrofotômetro UV/VIS permite caracterizar opticamente líquidos e sólidos através da absorbância, da transmitância e refletância.

Para este trabalho foram coletadas medidas de refletância e transmitância tendo sempre o ar como branco.

As medidas de transmitância foram feitas utilizando um espectrofotômetro *Genesys 10 UV*, com lâmpada de xenônio, com capacidade de varredura na faixa de comprimento de onda entre 190 e 1100 nm, com exatidão de ± 1 nm, com largura de banda espectral de 1,8 nm, com caminho óptico de 10 mm, com leitura de transmitância na faixa de 0,3 a 125 %T.

Para analisar a influência do fluxo de gás, da quantidade dos furos na gaiola, a transmitância foi medida sempre na mesma altura da amostra.

As amostras também foram analisadas em duas regiões distintas no centro e na borda para verificar a homogeneidade do filme depositado.

As medidas de transmitância e refletância total para as amostras obtidas com as gaiolas $L_1T_8F_8$ e $L_1T_4F_{12}$ na atmosfera de $4Ar-3N_2-1H_2$ e gaiola $L_1T_8F_{12}$ nas atmosferas de $4Ar-3N_2-0H_2$, $4Ar-3N_2-1H_2$ e $4Ar-3N_2-2H_2$ foram obtidas num espectrofotômetro Cary-5000 da Varian Inc no Laboratório de Laser e Óptica no Instituto de Física da UFRGS. Este espectrofotômetro possui lâmpadas de tungstênio e deutério com precisão de 0,0006 nm. Foi feita a varredura de 350 nm a 1100 nm

Para obtenção das medidas de refletância a amostra é iluminada de forma direta, o que consiste na incidência de luz que atinge tanto a amostra quanto a referência, perpendicularmente. A primeira camada de partículas espalhadoras, aleatoriamente orientadas, espalha a luz em todas as direções independentemente do ângulo de incidência, assegurando a iluminação difusa das outras partículas. A luz espalhada pela amostra e a referência é coletada por uma esfera de integração, e detectada por uma fotomultiplicadora (visível e UV), situada no topo da esfera (figura 28). Como a esfera deve espalhar toda a luz e não absorver nenhuma, ela é inteiramente revestida com um pigmento branco. O espectro experimental contém uma parte de absorção e uma parte de espalhamento. Em cada comprimento de onda o programa do espectrofotômetro faz a comparação entre o feixe da amostra e o feixe de luz branca.

Para o estudo de transmitância foi removida a esfera de integração, o espectrofotômetro foi colocado no modo transmitância direta.

A figura 28 mostra uma representação esquemática do espectrofotômetro com a esfera de integração.

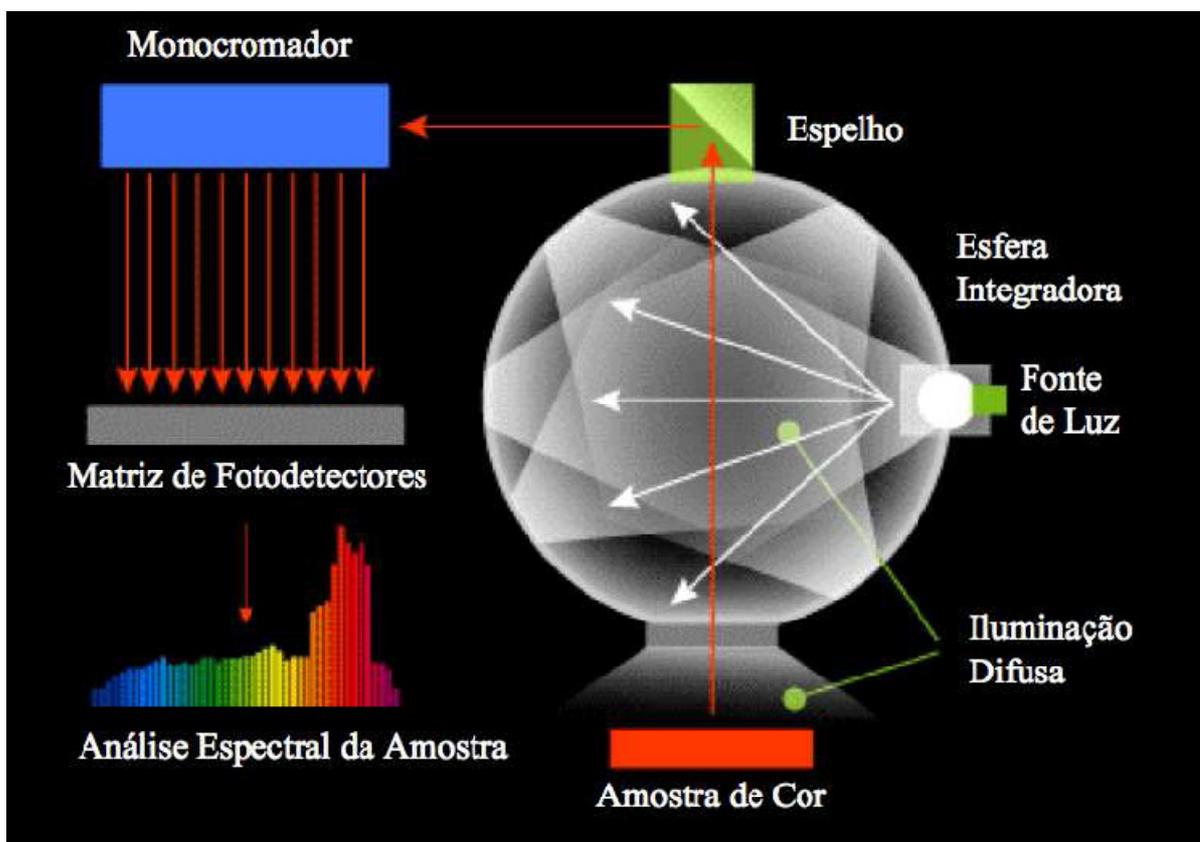


Figura 28. Esquema do espectrofotômetro com esfera de integração (HIDRATA, 2008).

As medidas de transmitância para luz monocromática foram feitas utilizando um laser monocromático, laser vermelho de HeNe com comprimento de onda de 632,8 nm. Para aquisição dos valores de transmitância foi utilizado um espectrômetro de emissão Acton Spectrapro 2500i com comprimento focal de 500 nm e resolução focal mínima de 0,05 nm.

3.9. Elipsometria

A elipsometria é uma técnica de análise não destrutiva que permite medir o índice de refração (n) e o índice de extinção (k) e a espessura de filmes finos, através

da mudança do estado de polarização de feixes colimados de luz monocromática polarizada causada pela reflexão em superfícies. Uma medição elipsométrica envolve a incidência de um feixe colimado elipticamente polarizado de luz monocromática sobre a superfície de uma amostra e a posterior determinação do estado de polarização do feixe refletido.

As medidas das constantes ópticas bem como da espessura foram feitas através de um Elipsômetro Espectral Sopra GES-5E.

O elipsômetro GES-5E é composto por uma lâmpada de xenônio, um polarizador rotativo, um polarizador analisador fixo e um espectrômetro, permitindo assim, a obtenção das constantes ópticas de filmes finos na faixa espectral de 0,25 a 1,88 μm . O elipsômetro utiliza o método de Hadamard para analisar a polarização da luz e extrair duas componentes, σ e τ para cada comprimento de onda (λ), sendo:

$$\sigma = \frac{\tan^2 \psi - \tan^2 A'}{\tan^2 \psi + \tan^2 A'} \quad (3.2)$$

e

$$\tau = 2 \cdot \cos \Delta \frac{\tan^2 \psi \cdot \tan^2 A'}{\tan^2 \psi + \tan^2 A'} \quad (3.3)$$

Onde $\tan \psi$ e Δ são respectivamente, a razão entre amplitudes e a diferença de deslocamento de fases entre valores associados com a polarização TM e TE da luz (paralela e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente) e A' é o ângulo entre o eixo de transmissão do polarizador analisador e plano de incidência da luz.

Para obtenção do $n(\lambda)$ e espessura dos filmes foi utilizado o software de análise e modelamento do próprio elipsômetro, Winelli II, no ajuste dos pontos experimentais.

Todas as medidas foram realizadas utilizando de luz incidindo no ângulo de (φ) de $68,3^\circ$, com a normal e no intervalo de comprimento de onda de 300 nm a 700 nm.

Para o cálculo da espessura e das constantes ópticas foi adotado o modelo de regressão de Bruggmann para o ajuste da curva experimental. Para o filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_{12}$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$ obteve-se uma aproximação de 73,43 %, para o filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_{12}$ na atmosfera de $4Ar-3N_2-2H_2$ a aproximação foi de 73,47 %, para o filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_8$ na atmosfera de $4Ar-3N_2-1H_2$ obteve-se uma aproximação de 93,22 %, no filme depositado com a gaiola $L_1T_4F_{12}$ na atmosfera de $4Ar-3N_2-1H_2$ a aproximação foi de 65,91 %. Para o filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_{12}$ na atmosfera de $4Ar-3N_2-0H_2$ não foi possível obter uma regressão com uma aproximação razoável, portanto foram desconsiderados os resultados para este filme.

3.10. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM – Atomic Force Microscopy) possui um princípio de funcionamento simples e possibilita a visão da superfície dos objetos em três dimensões, numa escala não observada em outros aparelhos. O equipamento de AFM é composto basicamente por uma ponta de prova que varre a superfície da amostra. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície e através de recursos computacionais os resultados são transformados em imagens da amostra.

As forças de interação envolvidas são de diversas naturezas. Fundamentalmente podemos resumi-las a forças atrativas de Van der Waals (origem química) e forças repulsivas provenientes do princípio da exclusão de Pauli. As forças de Van der Waals agem a distâncias entre 1 – 100 nm, enquanto que as forças repulsivas agem quando a ponta aproxima-se muito da superfície da amostra. Neste caso, os átomos da sonda e da amostra estão tão próximos que começam a se repelir.

A permanência da ponteira próxima ou em contato com a superfície da amostra possibilita a obtenção de imagens com resoluções de 1Å (10^{-10} m) no plano da superfície e de 10Å na direção perpendicular a ela. As forças medidas pelo AFM entre a ponta e a superfície da amostra dependem de algum modo, da natureza da amostra e

da ponta, da distância entre elas, da geometria da ponta e da contaminação que houver sobre a superfície da amostra (BRAZ, 2010).

O microscópio de força atômica, além da topografia, fornece também dados de rugosidade. Dentre os parâmetros de rugosidade, pode-se destacar:

- Ra - Média aritmética do somatório dos valores absolutos das ordenadas $Z(x)$ em relação à linha média, no comprimento de amostragem.
- Rp - Altura máxima dos picos do perfil (Z_p) em relação à linha média, no comprimento da amostragem.
- Rv - Profundidade máxima do vale do perfil (Z_v) em relação à linha média, no comprimento da amostragem.
- Rz - Altura máxima do perfil: calculado pela soma da altura máxima dos picos com a profundidade máxima dos vales, no comprimento da amostragem.
- Rms – O desvio padrão dos valores de z (variações no eixo z , perpendicular a linha) e é descrito pela equação:

$$Rms = \sum \left(\frac{(Z_i - Z_{ave})^2}{N} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

Onde Z_{ave} é média dos valores de Z dentro de uma determinada área, Z_i é o valor de Z corrente e N é o número de pontos dentro da área determinada.

O Ra é o parâmetro mais comumente utilizado, todavia ele possui uma desvantagem. A existência de picos ou vales não típicos numa superfície de avaliação poderá adulterar o valor da medição, por se tratar de um valor médio (BRAZ, 2010).

A análise topográfica da superfície do titânio foi analisada por um microscópio da marca SHIMADZU modelo SPM 9600. O modo utilizado para a varredura da amostra foi o modo contato, obtendo imagens com áreas de 1 micron, analisando os valores de rugosidade citados acima.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos neste trabalho bem como discussão a cerca destes resultados, tendo em vista avaliar a influência dos parâmetros de processo nas propriedades ópticas e microsestuturais dos filmes de nitreto de titânio obtidos por plasma em gaiola catódica.

4.1. Aspecto Visual do Plasma

O aspecto visual do plasma é apresentado na figura 29, para duas gaiolas distintas nas mesmas condições de temperatura, pressão e fluxo de gás, variando o diâmetro do furo da gaiola.

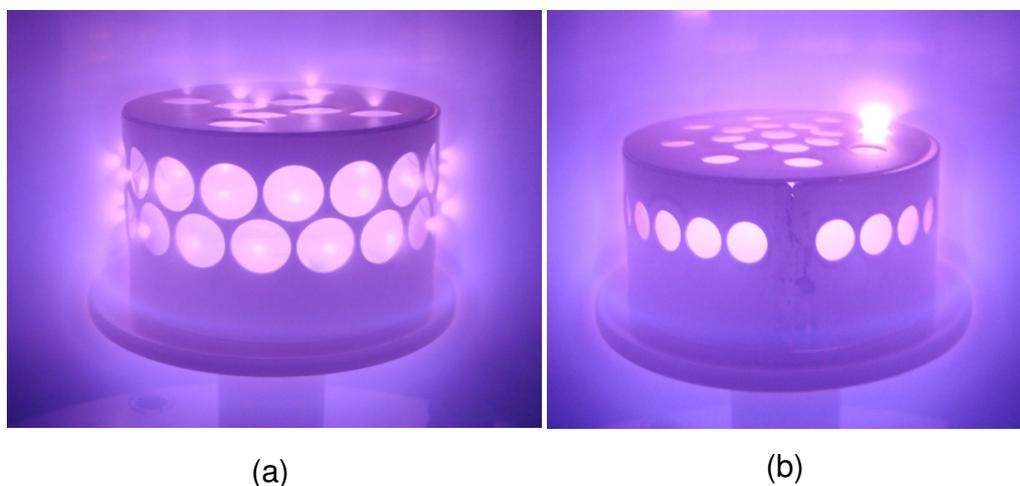


Figura 29. Aspecto visual do plasma para o processo de deposição com fluxo em sccm de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$ para: (a) a gaiola $L_2T_4F_{12}$ com diâmetro do furo de 12 mm e (b) a gaiola $L_1T_8F_8$ com diâmetro do furo de 8 mm.

Observa-se que na gaiola com furos de 12 mm de diâmetro houve a presença de múltiplos cátodos ocos (efeito de cátodos ocos em todos os furos), o que não

ocorreu com diâmetro de furo de 8 mm. Na gaiola com diâmetro de 8 mm houve uma alternância do efeito de cátodo oco nos diversos furos o que se repetiu em todas as configurações de gaiola com esse diâmetro do furo. Da mesma forma o efeito de múltiplos cátodos ocos se repetiu em todas as configurações de gaiola com 12 mm de diâmetro do furo. Isto confirma que além de depender da pressão de trabalho o efeito de cátodos ocos depende do diâmetro do furo, sendo para o diâmetro do furo de 8 mm necessário uma pressão maior que a pressão de trabalho para obtenção múltiplos cátodos ocos.

4.2. Espectroscopia de Emissão Óptica (OES)

O processo de limpeza da gaiola é extremamente importante para obtenção de filmes finos utilizando a gaiola catódica de titânio, uma vez que é formado um óxido aderente na superfície da gaiola que dificulta o *sputtering* dos átomos de titânio da gaiola. Sem esta etapa o processo de deposição não é eficiente.

A figura 30 apresenta o espectro obtido durante a etapa de limpeza por plasma numa atmosfera de H_2 .

A partir deste espectro foi possível correlacionar alguns picos às espécies ativas no plasma. Sendo estes picos: 308,9 nm correspondendo ao OH; 337,1 nm a N_2 ; 391,4 nm a N_2^+ ; 486,1 nm a $H\beta$ e 656,3 nm a $H\alpha$.

São inúmeras as reações que ocorrem no plasma e levam a excitação preferencial de algumas partículas. De uma maneira simplificada os picos de hidrogênio são atribuídos a excitação do hidrogênio que é o gás de trabalho, os picos de nitrogênio a excitação de partículas provenientes da atmosfera residual que está presente no reator e o pico correspondente ao radical OH à reação do hidrogênio presente na atmosfera do plasma com oxigênio presente na superfície da gaiola indicando que o processo de limpeza está sendo realizado, ou seja, o óxido superficial está sendo arrancado da gaiola.

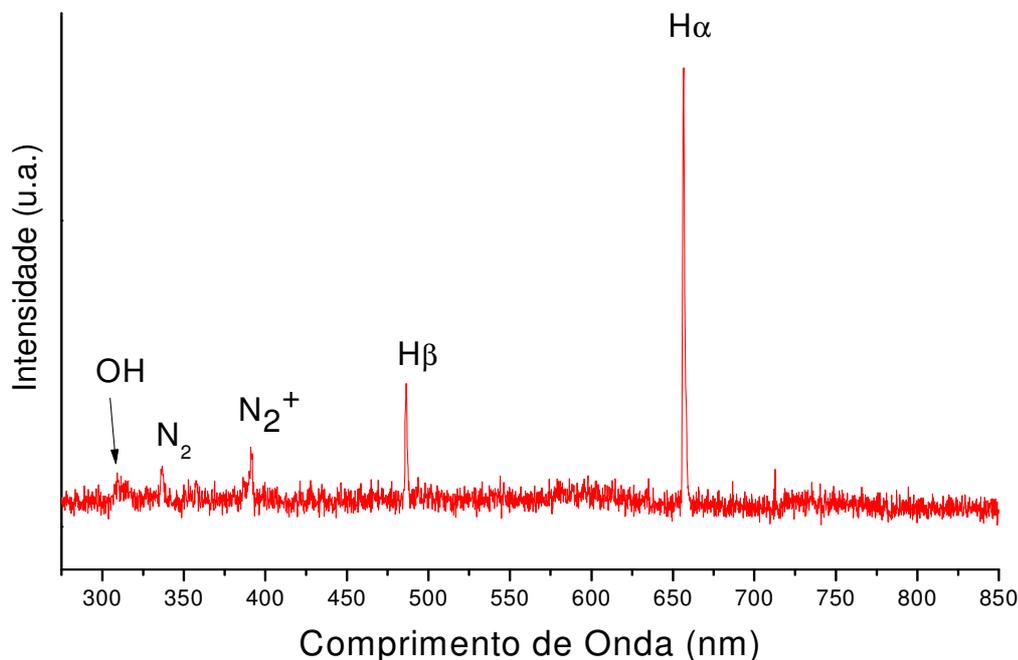


Figura 30. Espectro de emissão óptica da etapa de limpeza com atmosfera de H_2 para a gaiola $L_1T_8F_8$, destacando-se as espécies ativas no plasma.

A figura 31 mostra o espectro obtido para o fluxo de gás em sccm de $4Ar-3N_2-1H_2$ para a gaiola $L_2T_4F_8$, durante o processo de deposição. A partir deste espectro foi possível correlacionar alguns picos a algumas espécies ativas no plasma. Sendo estes picos: 308,9 nm correspondendo ao radical OH, 315,5 nm a N_2 ; 336,0 nm a NH; 337,1 nm a N_2 ; 357,7 a N_2 ; 388,3 nm a CN; 391,4 nm a N_2^+ ; 427,8 nm a N_2^+ ; 486,1 nm a $H\beta$;; 656,3 nm a $H\alpha$; 696,5 nm a Ar; 738,4 nm a Ar; 750,4 nm a Ar; 751,5 nm a Ar; 763,5 a Ar; 772,4 nm a Ar; 811,5 nm a Ar; 842,5 nm a Ar.

São inúmeras e difíceis de descrever as reações que ocorrem no plasma e levam a excitação preferencial de determinadas partículas, de uma forma resumida e muito simplificada, os picos das espécies Ar, N_2 , N_2^+ , H são decorrentes da excitação dos gases presentes na atmosfera do plasma, o NH é resultado da combinação dessas espécies, já o OH provavelmente é decorrente da combinação do hidrogênio presente

na atmosfera do plasma com os óxidos superficiais presentes na superfície da gaiola. O CN provavelmente é liberado pela borracha de vedação do reator.

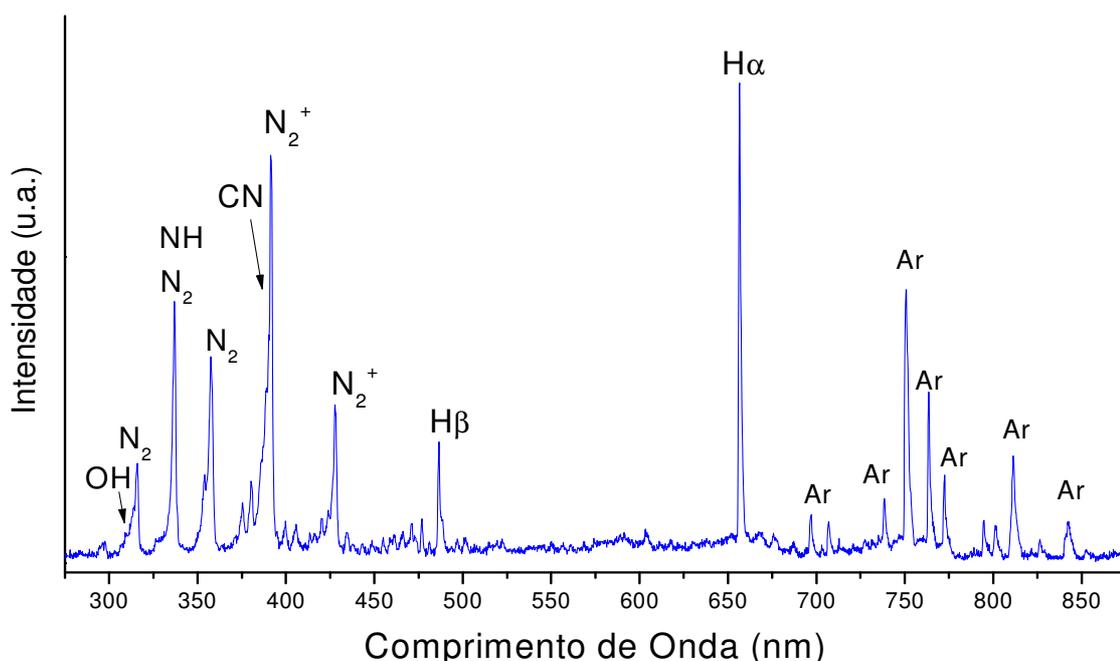


Figura 31. Espectro de emissão óptica obtido para o fluxo de gás em sccm de 4Ar-3N₂-1H₂ para a gaiola L₂T₄F₈, destacando-se as espécies ativas no plasma.

Com esta análise não foi possível identificar picos referentes ao nitreto de titânio e nem mesmo ao titânio, o que pode ser associado à menor quantidade dessas partículas se comparado as espécies decorrentes da excitação dos gases que compõem a atmosfera do plasma.

A figura 32 mostra o espectro obtido para o fluxo de gás em sccm de 4Ar-3N₂-1H₂ para a gaiola L₂T₄F₈ na região de 320 a 400 nm, obtido com espectrógrafo HR4000CG, que possui abertura de fendas mais estreitas, possibilitando uma melhor resolução dos picos.

A partir do espectro da figura 32 nota-se que o pico em aproximadamente 337 nm mostrado na figura 31, na verdade é uma sobreposição de dois picos: um em 336,0

nm e outro em 337,1 nm correspondendo respectivamente ao NH e ao N₂ e os picos referentes ao CN em 386,2 nm; 387,1 nm e 388,4 nm puderam ser melhores identificados.

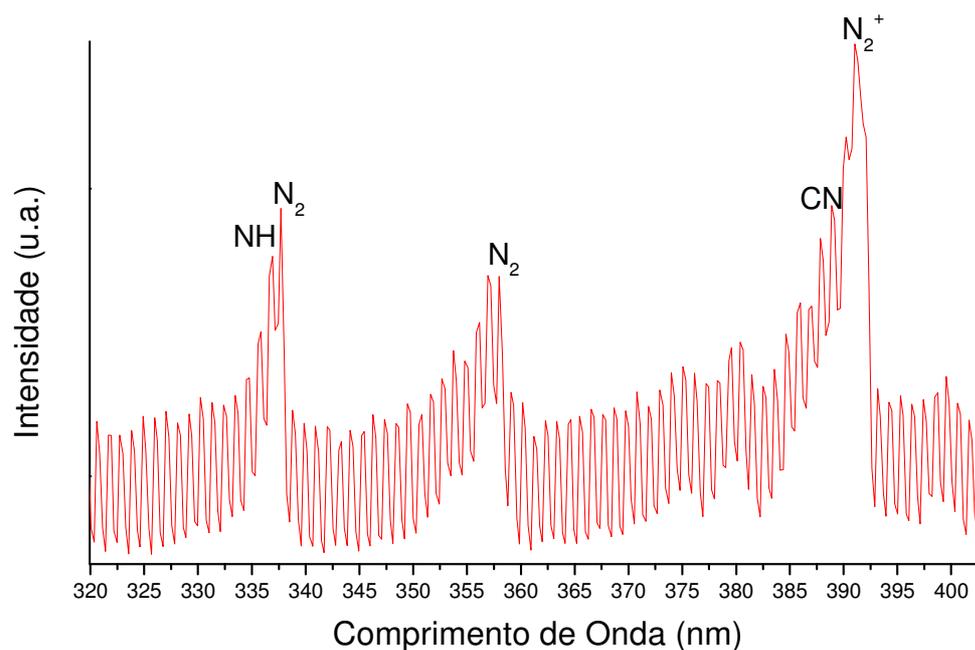


Figura 32. Espectro de emissão óptica obtido para o fluxo de gás de 4Ar-3N₂-1H₂ com a gaiola L₂T₄F₈, no espectrógrafo HR4000CG para a região de 320 a 400 nm.

As figuras 33 e 34 mostram os perfis de emissão óptica de algumas espécies ativas no plasma para o sistema sem gaiola catódica e com gaiola catódica, respectivamente, em função do acréscimo de H₂ na mistura do plasma, obtidos sem amostra.

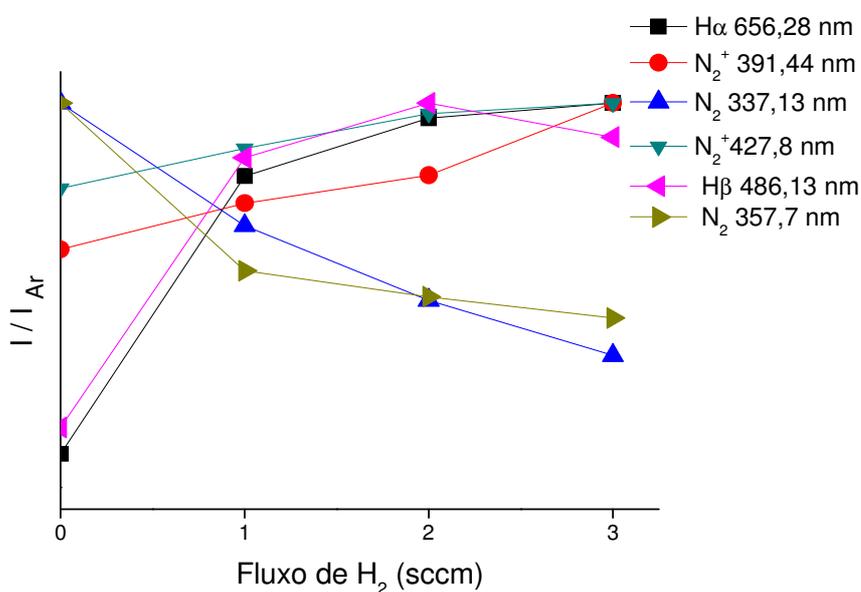


Figura 33. Perfil das intensidades luminescentes associada às espécies presentes no plasma em função do acréscimo de gás H_2 na mistura do plasma para configuração convencional do reator.

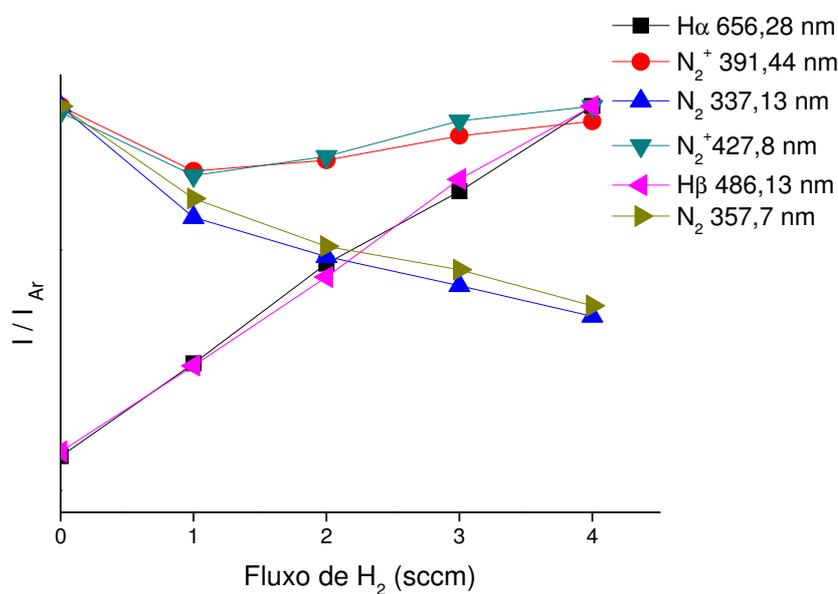


Figura 34. Perfil das intensidades luminescentes associada às espécies presentes no plasma em função do acréscimo de gás H_2 na mistura do plasma para configuração do reator para descarga em gaiola catódica.

Nota-se um comportamento distinto no sistema sem gaiola e com gaiola. Com gaiola os picos referentes ao H α e H β possuem um comportamento similar e praticamente linear, enquanto que sem gaiola eles possuem comportamentos distintos, o H β possui um ponto de máximo em 2 sccm de H $_2$ e o H α tem um comportamento crescente. Os picos referentes ao N $_2$ tiveram comportamento similar nas duas configurações. Já os picos referentes ao N $_2^+$ tiveram comportamentos distintos nos dois casos: sem gaiola os picos foram crescentes com o aumento do fluxo de H $_2$, com gaiola em 1 sccm de H $_2$ houve um decréscimo e depois passou a ser crescente com o aumento do fluxo de H $_2$.

Para tratamentos superficiais por plasma como a nitretação sabe-se que a espécie referente ao N $_2^+$ (391,4 nm) influencia diretamente no processo, e na camada de nitretos obtidos. A partir disso, essa curva foi escolhida como objeto de estudo.

Desconsiderando as reações que envolvem a ionização preferencial de determinadas espécies, é esperado que com o acréscimo de hidrogênio na atmosfera do plasma haja uma diminuição das espécies de N $_2^+$ e N $_2$, contudo isto não foi observado, o perfil das espécies N $_2$ foi decrescente, enquanto as espécies de N $_2^+$ obtiveram um crescimento não linear. Com a presença da gaiola, em 1 sccm de H $_2$, as curvas correspondentes ao N $_2^+$ (391,4 nm e 427,8 nm) não foram lineares, por isto foram escolhidos o ponto com composição de atmosfera do plasma em sccm de 4Ar-3N $_2$ -1H $_2$ bem como os dois pontos mais próximos, com composição da atmosfera do plasma em sccm de 4Ar-3N $_2$ -0H $_2$ e 4Ar-3N $_2$ -2H $_2$, a fim de investigar a influência do fluxo de gases no processo de deposição.

As figuras 35 e 36 mostram os perfis das intensidades luminescentes para todas as configurações de gaiolas utilizadas, obtidos durante o processo de deposição, tendo como variável a composição da atmosfera do plasma (fluxo de hidrogênio). Foram monitoradas as espécies N $_2^+$ em 391,4 nm, N $_2$ em 337,1 nm e H α em 656,3 nm, pois a espécie N $_2^+$ em 427,8 nm teve o mesmo comportamento que o N $_2^+$ em 391,4 nm, assim como o N $_2$ em 357,7 nm obteve o mesmo perfil que o N $_2$ em 337,1 nm e o H β em 486,1 nm foi similar ao H α em 656,3 nm.

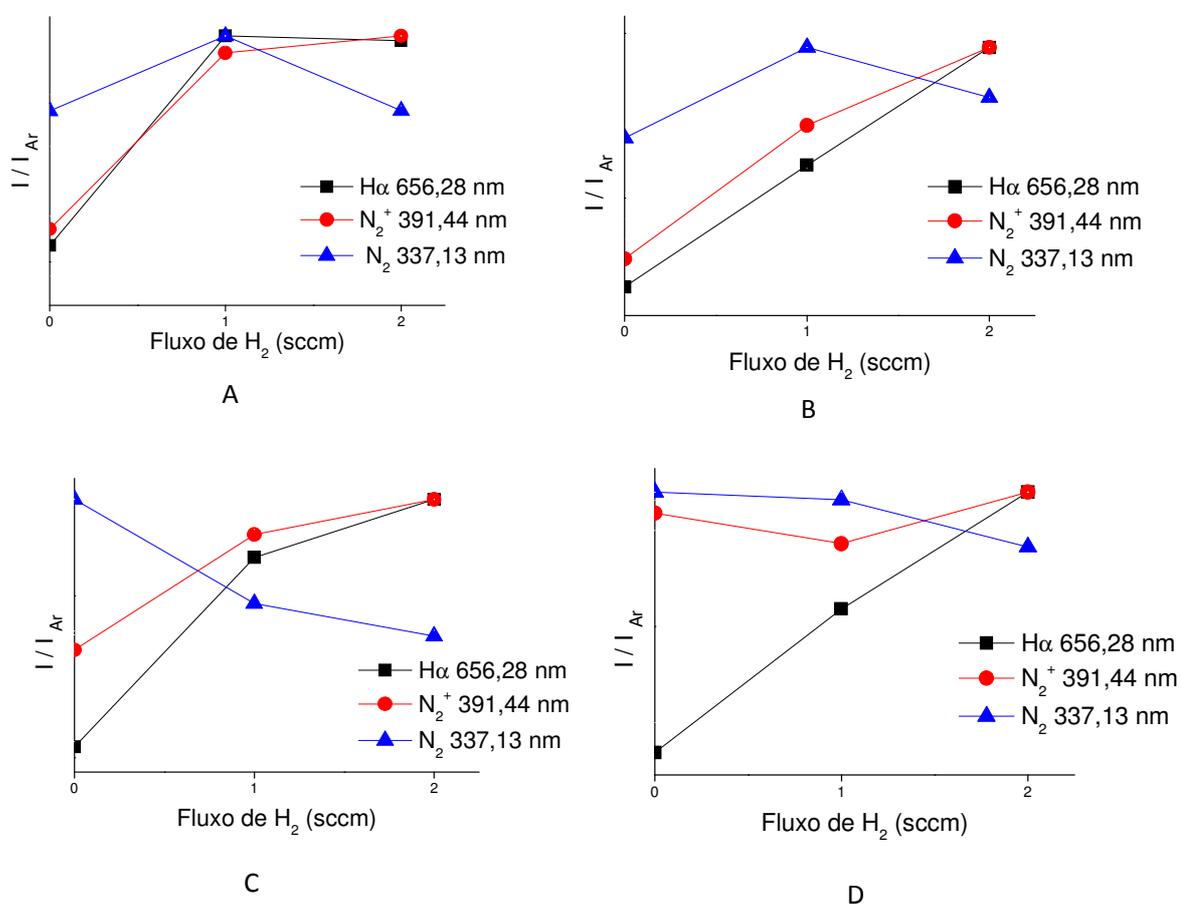


Figura 35. Perfil das intensidades luminescentes associada às espécies presentes no plasma em função do acréscimo de gás H_2 na mistura do plasma durante o processo de deposição por descarga em gaiola catódica. Para a gaiola (A) $L_1T_4F_8$; (B) $L_1T_8F_8$; (C) $L_2T_4F_8$; (D) $L_2T_8F_8$.

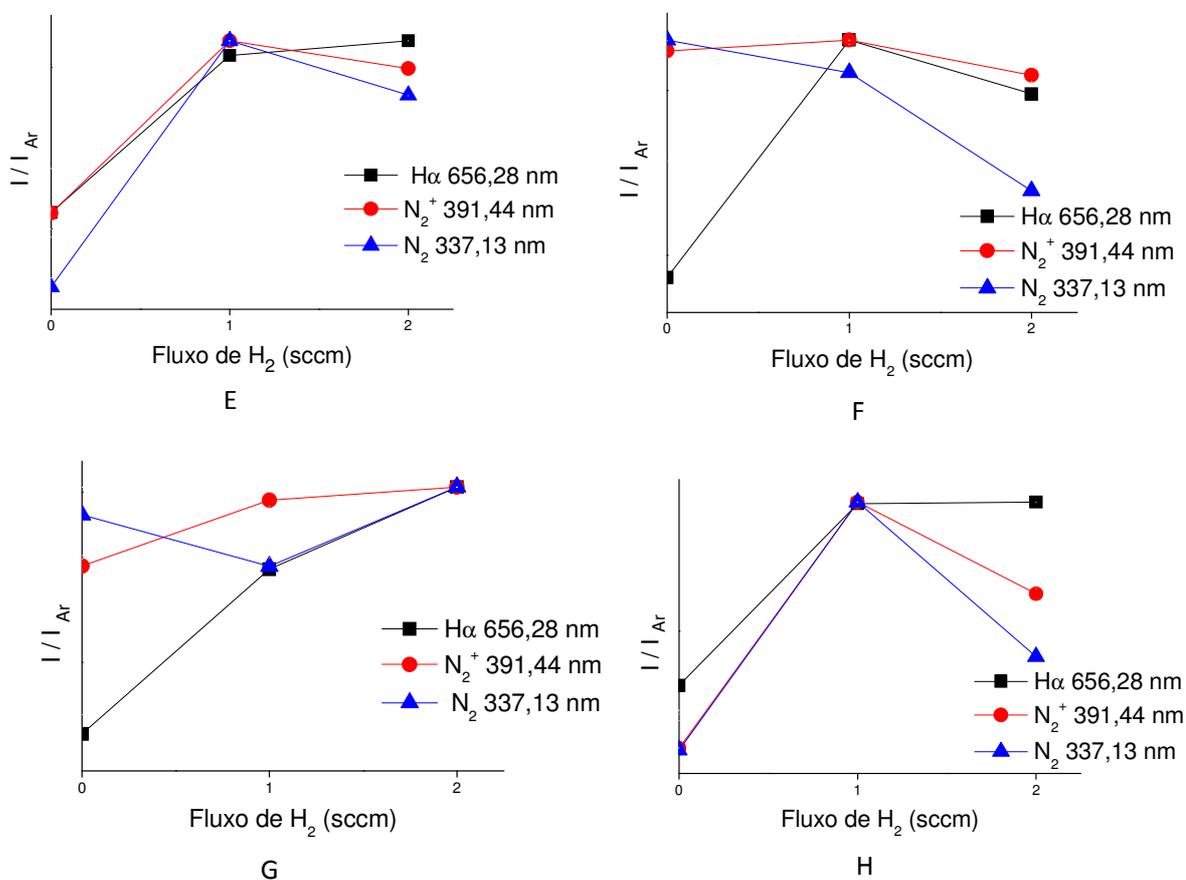


Figura 36. Perfil das intensidades luminescentes associada às espécies presentes no plasma em função do acréscimo de gás H_2 na mistura do plasma durante o processo de deposição por descarga em gaiola catódica. Para a gaiola (E) $L_1T_4F_{12}$; (F) $L_1T_8F_{12}$; (G) $L_2T_4F_{12}$; (H) $L_2T_8F_{12}$.

Nota-se que para as diferentes gaiolas há um comportamento distinto das espécies ativas no plasma.

Observa-se que para as gaiolas $L_1T_4F_8$, $L_1T_8F_8$, $L_1T_4F_{12}$, $L_2T_8F_{12}$ em 1 sccm de H_2 há um aumento na intensidade luminescente dos picos referentes as espécies de H , N_2 e N_2^+ em relação ao Ar (750,3 nm) utilizado como referencial. A partir desse resultado, pode-se afirmar que há um aumento na energia cinética dos elétrons, uma vez que há um aumento na intensidade das espécies de N_2 e N_2^+ , que possuem um

menor comprimento de onda, portanto maior energia. Em 2 sccm de H_2 para a gaiola $L_1T_8F_8$ os picos de H, e N_2^+ continuam a crescer, enquanto o N_2 cai; para as gaiolas $L_1T_4F_8$, $L_1T_4F_{12}$ e $L_2T_8F_{12}$ o pico referente ao H permanece constante e os demais picos diminuem a intensidade, esta diminuição pode estar associada a diminuição de energia, ou a diminuição destas espécies no plasma, não sendo possível através de OES descrever as modificações na energia cinética dos elétrons.

Para gaiola $L_2T_8F_8$, com aumento no fluxo de H_2 os picos referentes ao H aumentam de intensidade luminescente e os picos de N_2 diminuem. Com relação aos picos de N_2^+ a intensidade sofre uma baixa em 1 sccm de H_2 , e um crescimento em 2 sccm.

Nas gaiolas $L_2T_4F_8$ e $L_2T_4F_{12}$ com acréscimo de H_2 , os picos referentes às espécies N_2^+ e H têm um aumento na intensidade e os picos referentes à espécie N_2 um decréscimo na gaiola $L_2T_4F_8$ e um decréscimo seguido por um aumento em 2 sccm.

Na gaiola $L_1T_8F_{12}$ com o aumento no fluxo de H_2 , os picos de N_2 e N_2^+ , têm um comportamento decrescente e o pico de H em 1 sccm tem sua intensidade constante e em 2 sccm decrescente.

Apenas com OES é praticamente impossível prever e descrever as inúmeras reações que ocorrem na descarga em gaiola catódica que levam a uma resposta óptica diferente do plasma com a utilização de configurações de gaiolas distintas. Esta mudança na intensidade relativa dos picos referentes às espécies estudadas pode estar associada à corrente que varia com a gaiola, a presença ou não de cátodos ociosos, ao potencial de ionização das espécies.

As figuras 37 e 38 mostram a evolução de algumas espécies ativas presentes no plasma com o tempo. A figura 37 para a gaiola $L_1T_8F_8$ e a 38 para gaiola $L_1T_8F_{12}$, variando o diâmetro do furo.

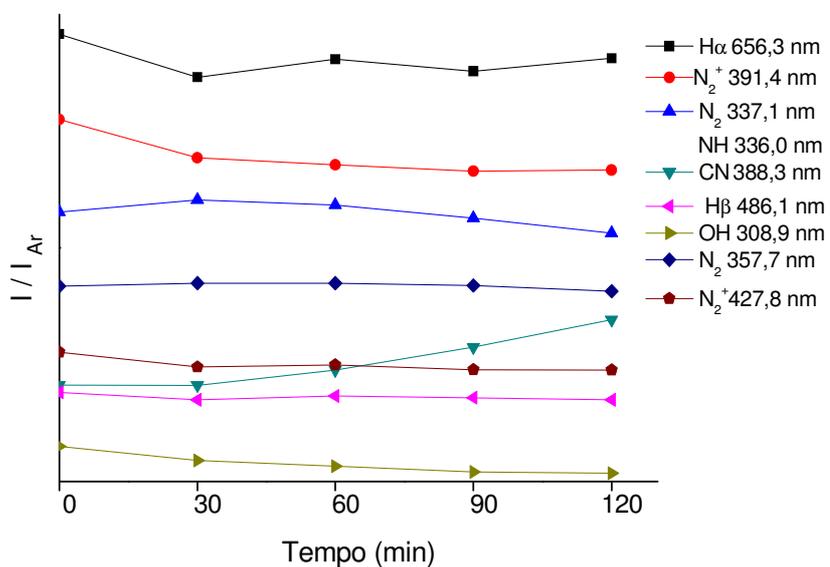


Figura 37. Perfil da intensidade luminescente associada às espécies presentes no plasma em função do tempo de processo para gaiola L₁T₈F₈ na atmosfera de plasma de 4Ar-3N₂-1H₂.

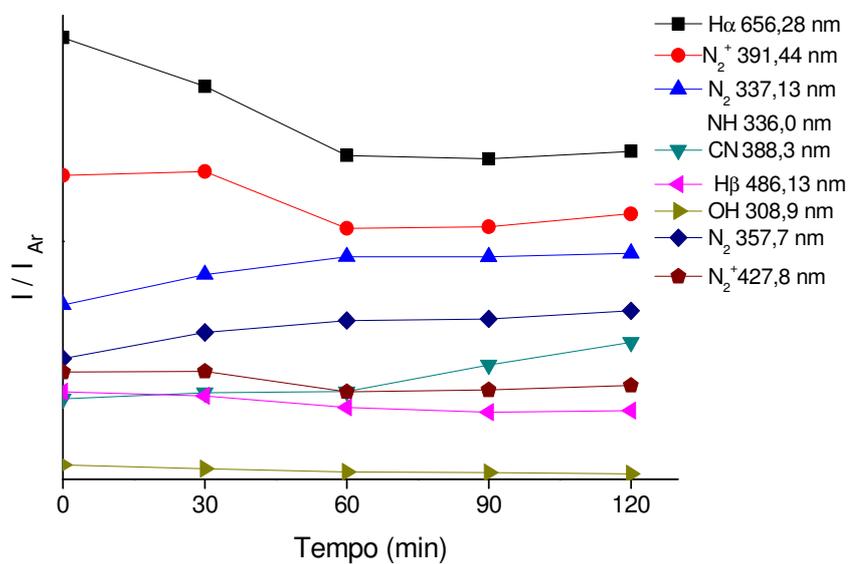


Figura 38. Perfil da intensidade luminescente associada às espécies presentes no plasma em função do tempo de processo para gaiola L₁T₈F₁₂ na atmosfera de plasma de 4Ar-3N₂-1H₂.

Observam-se comportamentos distintos para os diferentes diâmetros de furos da gaiola. Para a gaiola $L_1T_8F_8$ (figura 37), com diâmetro de furo de 8 mm as espécies permanecem praticamente constantes, com exceção do pico em 388,3 nm que tem sua intensidade crescente.

Para a gaiola $L_1T_8F_{12}$ (figura 38), diâmetro de furo de 12 mm, nota-se que até 60 minutos há um decréscimo na intensidade relativa dos picos correspondentes ao N_2^+ , $H\alpha$ e $H\beta$, e um aumento na intensidade dos picos correspondentes ao N_2 e ao NH. Essa provável diminuição da quantidade das espécies de H e N_2^+ pode estar relacionada à formação de NH. Após os 60 minutos os picos aparecem praticamente constantes com exceção do 388,3 nm.

Nota-se que em ambas as gaiolas o pico em 388,3 nm tem sua intensidade crescente com o tempo. Este pico provavelmente corresponde ao CN, que é liberado pela borracha de vedação do reator. O pico em 308,9 nm atribuído ao OH, decorrente do processo de limpeza da gaiola tem sua intensidade decrescente com o tempo, indicando que o processo de limpeza é eficiente já que a quantidade de oxigênio arrancado da gaiola que se combina com o hidrogênio está diminuindo, provavelmente devido à diminuição do óxido superficial.

4.3. Difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD)

Na figura 39 é apresentado o difratograma de raios X com ângulo de incidência de $0,5^\circ$ para o filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_{12}$ nas diferentes atmosferas de plasma estudadas. A partir desse difratograma, identificou-se dois picos que caracterizam o nitrato de titânio, um em $37,25^\circ$ referente ao δ -TiN (1 1 1) e outro em $43,30^\circ$ ao δ -TiN (2 0 0) de acordo com a carta de referência 87-0632. Há um deslocamento nos picos para direita em relação à carta de referência, para o pico em $37,25^\circ$ de $0,4^\circ$ e em $43,30^\circ$ de $0,5^\circ$ o que pode ser atribuído à presença de tensões residuais decorrentes do resfriamento.

Observa-se também que com fluxo de hidrogênio em 0 sccm possuem uma intensidade muito menor, em 1 sccm o pico é mais intenso e com menor largura a meia altura (FWHM) do que em 2 sccm.

Provavelmente, a menor intensidade dos picos de TiN no difratograma do filme depositado na atmosfera de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-0\text{H}_2$ indica uma baixa cristalinidade do filme, devido a maior incorporação de nitrogênio na rede cristalina do nitreto de titânio. Proporcionalmente esta atmosfera de plasma é mais rica em nitrogênio, portanto, leva à formação de um filme com maior relação N/Ti.

Sabe-se que a largura a meia altura está associada com tensão residual não uniforme, com a diminuição do tamanho do cristalito (CULLITY, 1978), e com o aumento ou diminuição do número de nitrogênio na rede cristalina do TiN, ou seja, pequenas variações na composição do TiN, que não chegam a formar outra fase. A partir disso, supõe-se que em $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$ o filme é mais cristalino, com maior tamanho de cristalito; em $4\text{Ar}-3\text{N}_2-0\text{H}_2$ o filme é praticamente amorfo e em $4\text{Ar}-3\text{N}_2-2\text{H}_2$ o filme tem menor que cristalinidade, ou seja, menor tamanho de cristalito do que em $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$.

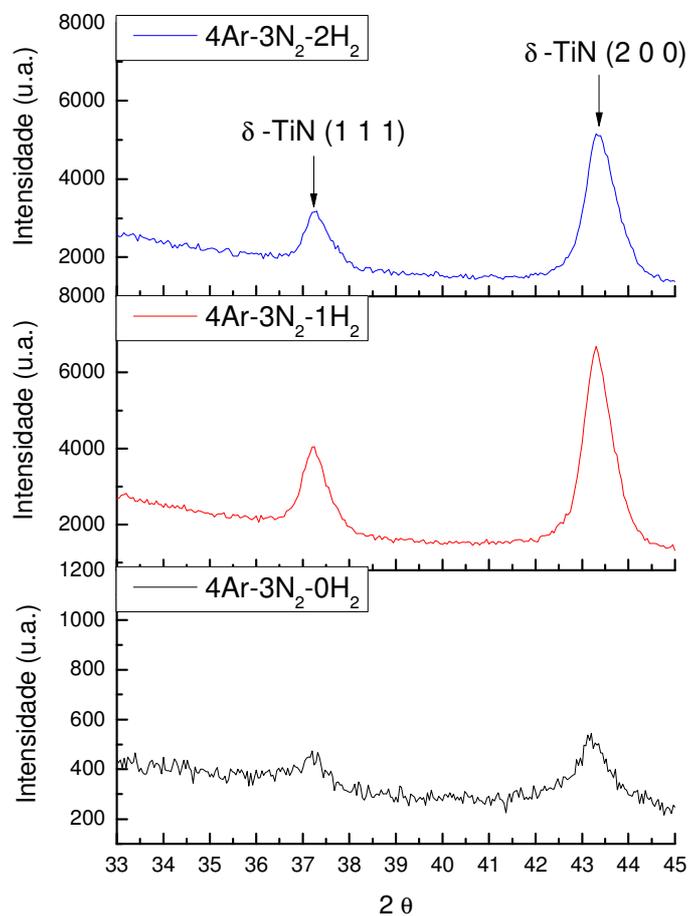


Figura 39. Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante de $0,5^\circ$ para o filme depositado com a gaiola $\text{L}_1\text{T}_8\text{F}_{12}$ nas diferentes atmosferas de plasma conforme indicado no gráfico.

A figura 40 mostra os difratogramas para diferentes gaiolas na mesma atmosfera de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$.

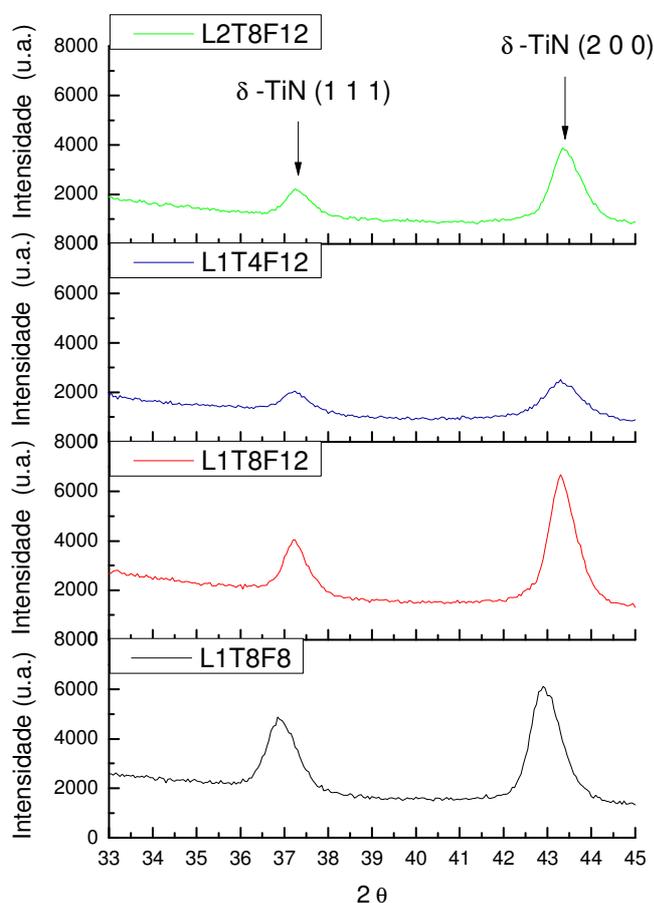


Figura 40. Difratoograma de raios X com ângulo de incidência rasante em $0,5^\circ$ para os filmes depositados com diferentes gaiolas na atmosfera de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$ como na indicado na figura.

Em todas as gaiolas são observados os mesmos dois picos referentes ao δ -TiN (1 1 1) e ao δ -TiN (2 0 0). Nota-se diferentes intensidades relativas dos picos o que deve estar associado a quantidade de nitreto de titânio no filme depositado, ou seja a espessura do filme, e o alargamento de alguns picos devido a diminuição do tamanho de cristalito. Observam-se diferentes deslocamentos dos picos: para as gaiolas $\text{L}_2\text{T}_8\text{F}_{12}$, $\text{L}_1\text{T}_4\text{F}_{12}$ e $\text{L}_1\text{T}_8\text{F}_{12}$ os picos estão em $37,3^\circ$ com deslocamento de $0,5^\circ$ e em $43,35^\circ$ com deslocamento de $0,5^\circ$ e para gaiola $\text{L}_1\text{T}_8\text{F}_8$ os picos estão em $36,85^\circ$ e $42,9^\circ$ com

deslocamento de $0,01^\circ$ e $0,1^\circ$ em relação à carta de referência. Estes deslocamentos são atribuídos a presença de tensões residuais no filme.

4.3.1. Tamanho de Cristalito

As tabelas 5 e 6 apresentam o tamanho de cristalito calculado para diferentes amostras usando a equação de Scherrer.

Observa-se que o menor tamanho de cristalito foi obtido para a gaiola $L_1T_4F_{12}$ e o maior para a gaiola $L_1T_8F_{12}$.

Ao comparar as atmosferas de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$ e $4Ar-3N_2-2H_2$, nota-se que em $4Ar-3N_2-1H_2$ o tamanho de cristalito foi maior, indicando uma maior cristalinidade do filme.

Tabela 5 - Tamanho de cristalito para o pico em 2θ igual $42,8^\circ$ referente ao δ -TiN (2 0 0)

Gaiola	Atmosfera	(h k l)	2θ	D (nm)
$L_1T_8F_{12}$	$4Ar-3N_2-2H_2$	2 0 0	43,3	1,11
$L_1T_8F_{12}$	$4Ar-3N_2-1H_2$	2 0 0	43,3	1,24
$L_1T_8F_8$	$4Ar-3N_2-1H_2$	2 0 0	42,9	1,07
$L_2T_8F_{12}$	$4Ar-3N_2-1H_2$	2 0 0	43,35	1,08
$L_1T_4F_{12}$	$4Ar-3N_2-1H_2$	2 0 0	43,3	0,89

Tabela 6 - Tamanho de cristalito para o pico em 2θ igual $36,8^\circ$ referente ao δ -TiN (1 1 1)

Gaiola	Atmosfera	(h k l)	2θ	D (nm)
L ₁ T ₈ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -2H ₂	1 1 1	37,3	1,09
L ₁ T ₈ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -1H ₂	1 1 1	37,25	1,20
L ₁ T ₈ F ₈	4Ar-3N ₂ -1H ₂	1 1 1	36,85	0,94
L ₂ T ₈ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -1H ₂	1 1 1	37,25	1,06
L ₁ T ₄ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -1H ₂	1 1 1	37,25	0,83

4.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A tabela 7 mostra os valores obtidos para o parâmetro de rugosidade Ra e Rms e para o diâmetro médio das partículas nas diferentes condições de deposição analisadas.

Tabela 7 – Valores de Ra, Rms e o diâmetro médio das partículas obtido por AFM.

Gaiola	Atmosfera	Rms (nm)	Ra (nm)	Φ médio das partículas (nm)
L ₁ T ₈ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -0H ₂	4,49	3,60	48
L ₁ T ₈ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -1H ₂	4,27	3,53	53
L ₁ T ₈ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -2H ₂	4,32	3,49	59
L ₁ T ₈ F ₈	4Ar-3N ₂ -1H ₂	6,61	5,35	68
L ₁ T ₄ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -1H ₂	3,66	2,95	55

As imagens obtidas por AFM são apresentadas nas figuras 41, 42, 43, 44 e 46.

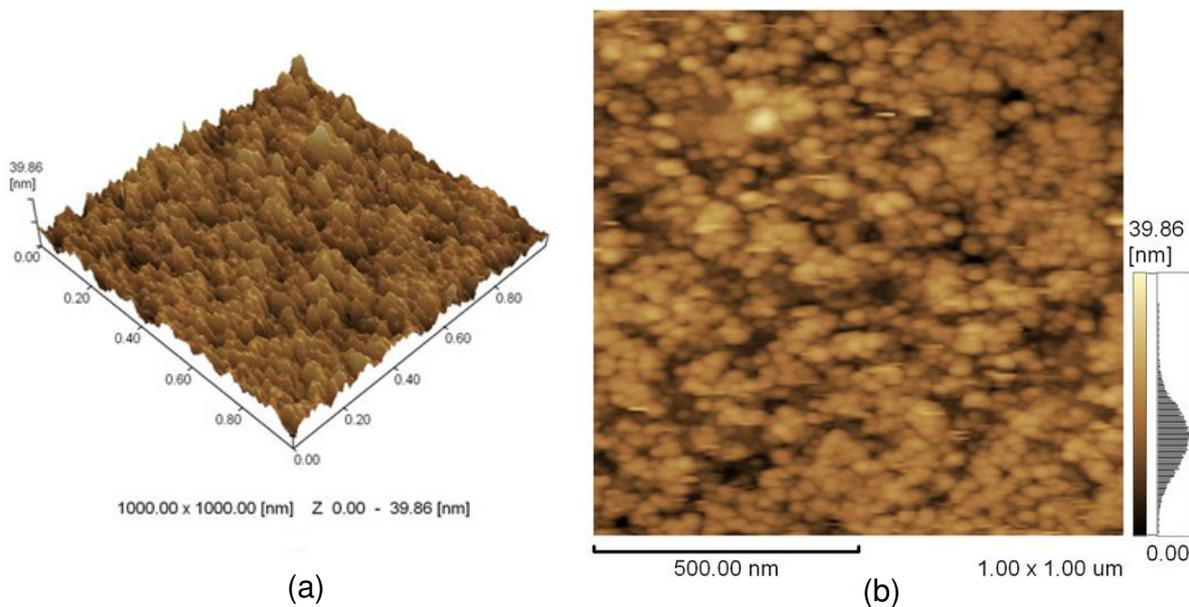


Figura 41. Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_{12}$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-0H_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

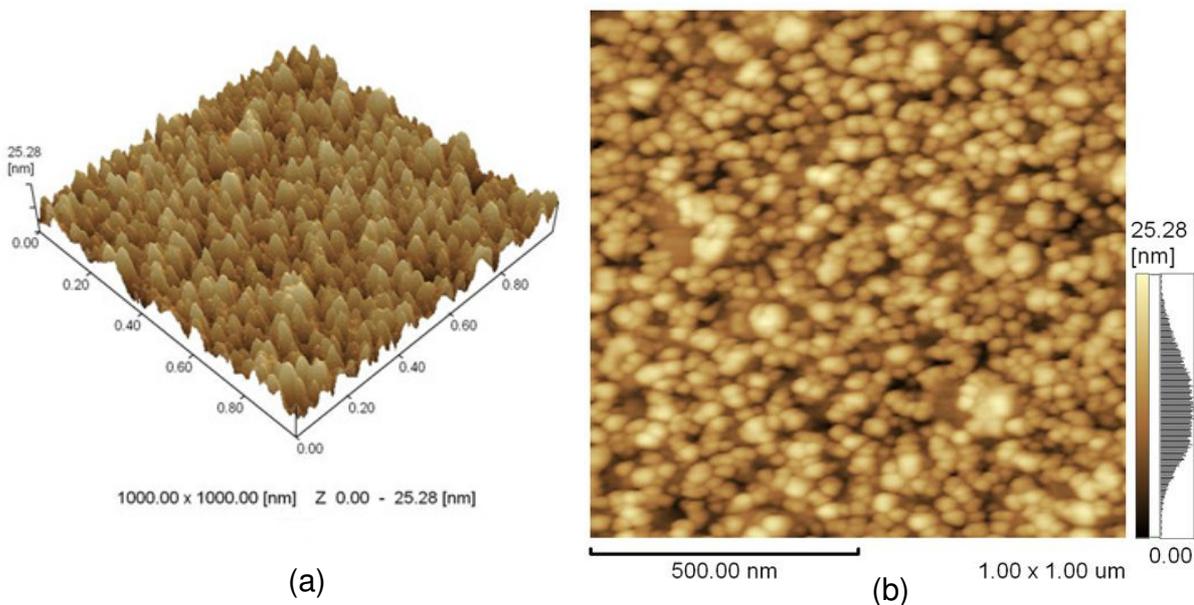


Figura 42. Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_{12}$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

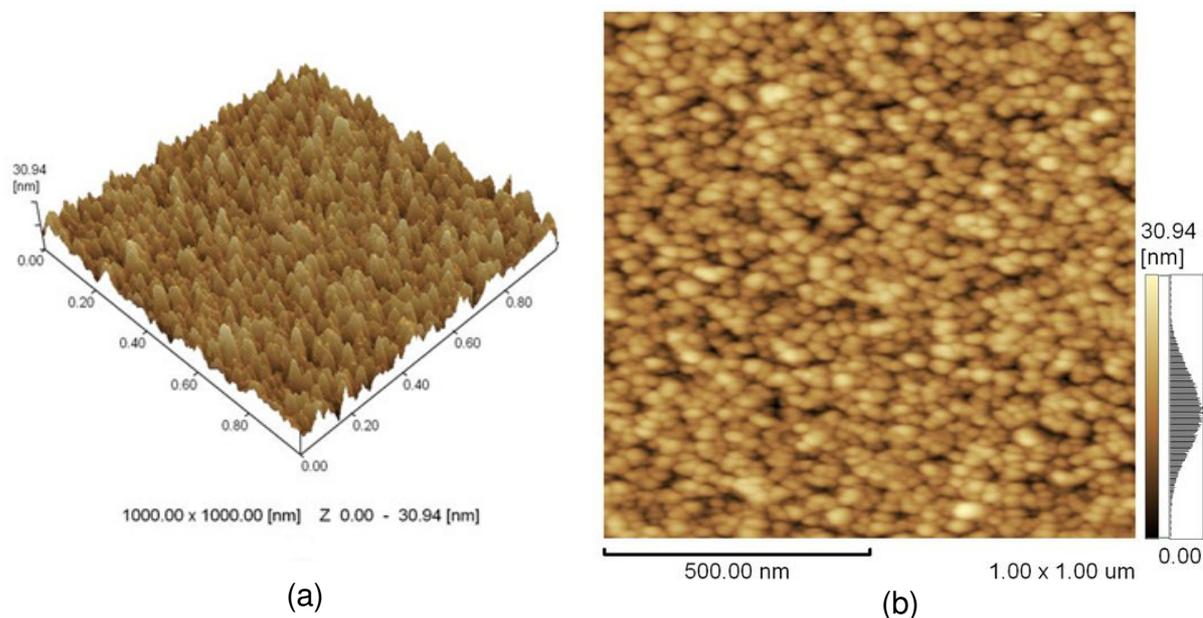


Figura 43. Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_{12}$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-2H_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

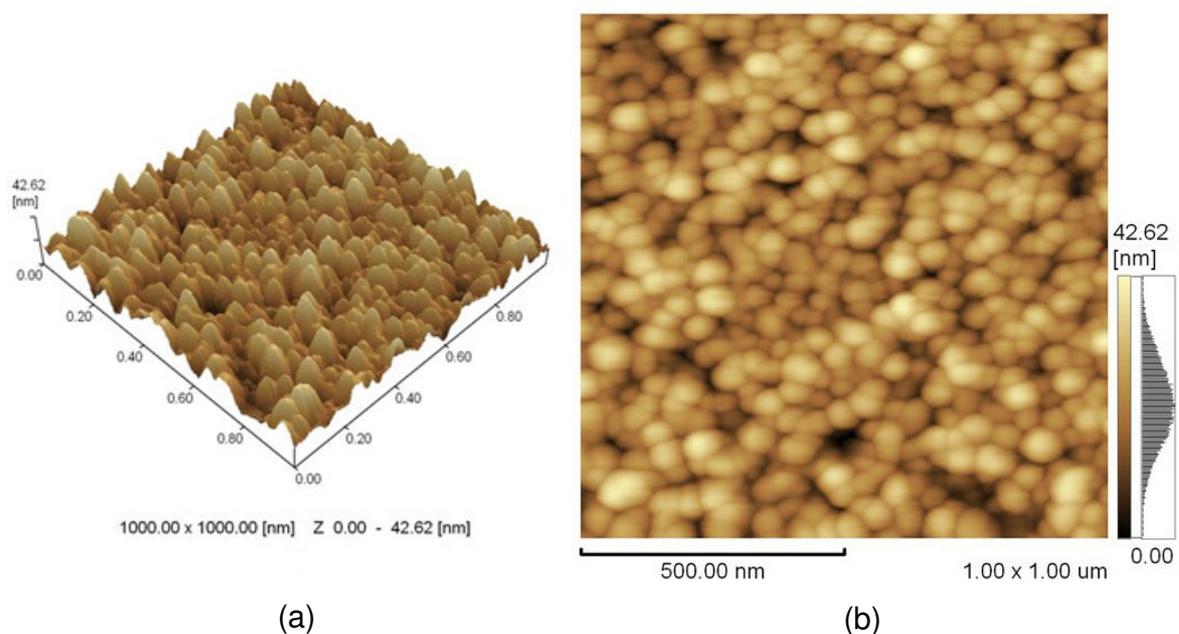


Figura 44. Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com a gaiola $L_1T_8F_8$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

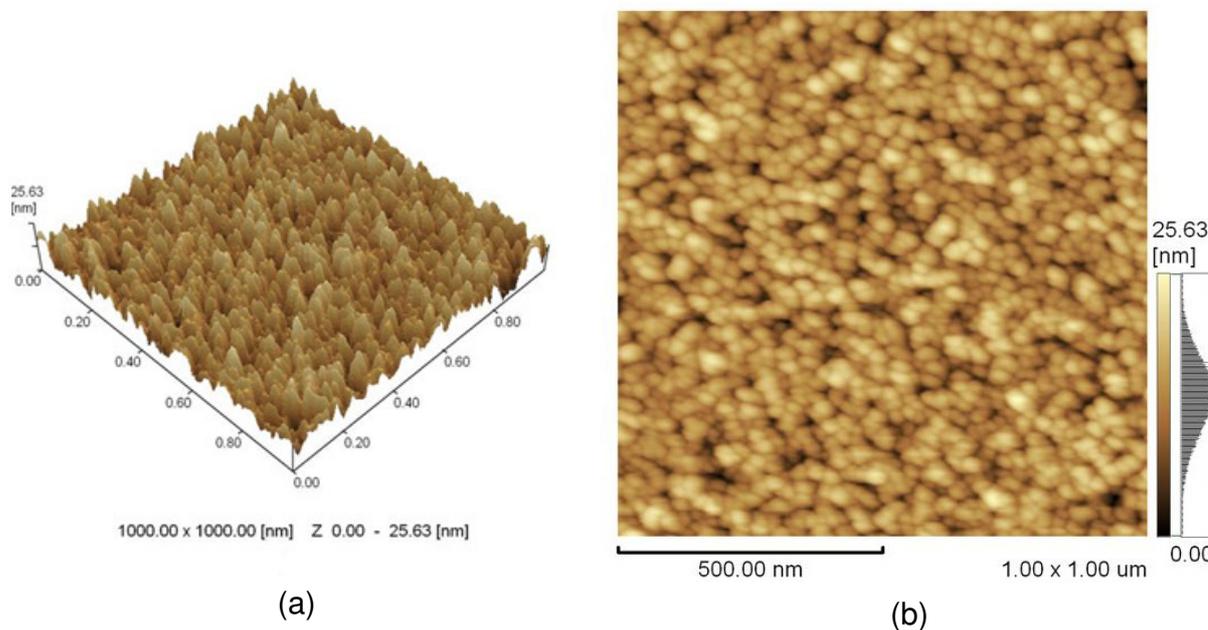


Figura 45. Imagem topográfica obtida por AFM da superfície do filme depositado com a gaiola $L_1T_4F_{12}$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$. Imagem em (a) 3D e (b) 2D.

Ao comparar os filmes das figuras 41, 42 e 43, para os quais a variável foi o fluxo de hidrogênio durante a deposição, notou-se que sem a presença de hidrogênio (figura 41) o filme possui uma aparência amorfa, caracterizado por um crescimento desorganizado das partículas. Com o acréscimo no fluxo de hidrogênio observou-se um crescimento mais organizado do filme, um ligeiro aumento no tamanho das partículas e uma pequena diminuição na rugosidade.

Ao comparar as imagens das figuras 42, 44 e 45, nas quais a variável é a gaiola utilizada durante a deposição, observou-se que com menor diâmetro de furo, gaiola $L_1T_8F_8$ (figura 44), as partículas são maiores o que evidencia uma maior taxa de crescimento dos grãos em detrimento da taxa de nucleação, observou-se também um maior parâmetro de rugosidade, ocasionado pelo maior tamanho das partículas. Para as gaiolas com mesmo diâmetro de furo $L_1T_8F_{12}$ e $L_1T_4F_{12}$ (figuras 42 e 45) notou-se que com a diminuição do número de furos na tampa, o diâmetro das partículas manteve-se praticamente constante e houve uma pequena diminuição no parâmetro de rugosidade R_a .

4.5. Microscopia Óptica

As micrografias ópticas são apresentadas na figura 46 e 47.

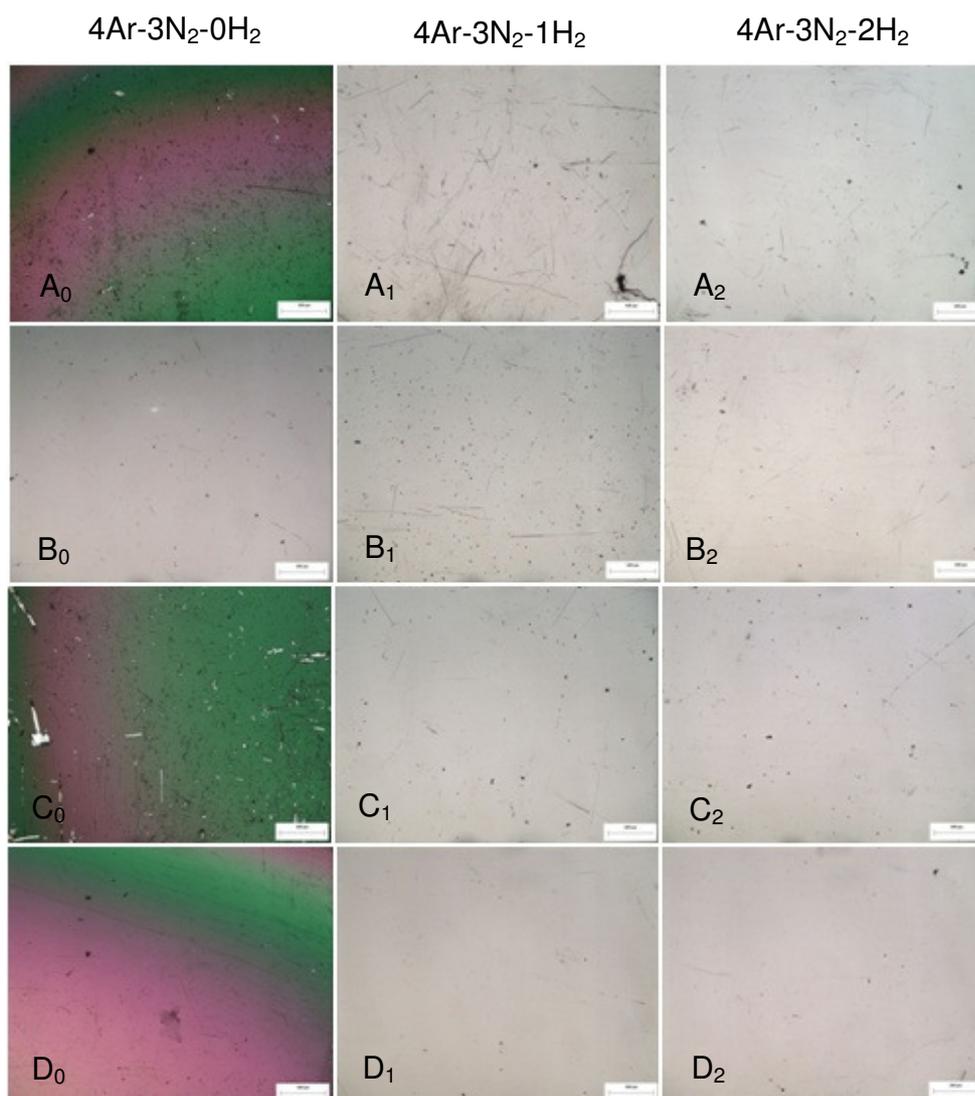


Figura 46. Micrografias obtidas com aumento de 50 x para os filmes obtidos nas diferentes condições de processo sendo o índice 0 referente a atmosfera de plasma de 4Ar-3N₂-0H₂, o 1 referente a 4Ar-3N₂-1H₂ e o 2 a 4Ar-3N₂-2H₂ para as gaiolas (A) Gaiola L₁T₄F₈; (B) L₁T₈F₈; (C) L₂T₄F₈; (D) L₂T₈F₈.

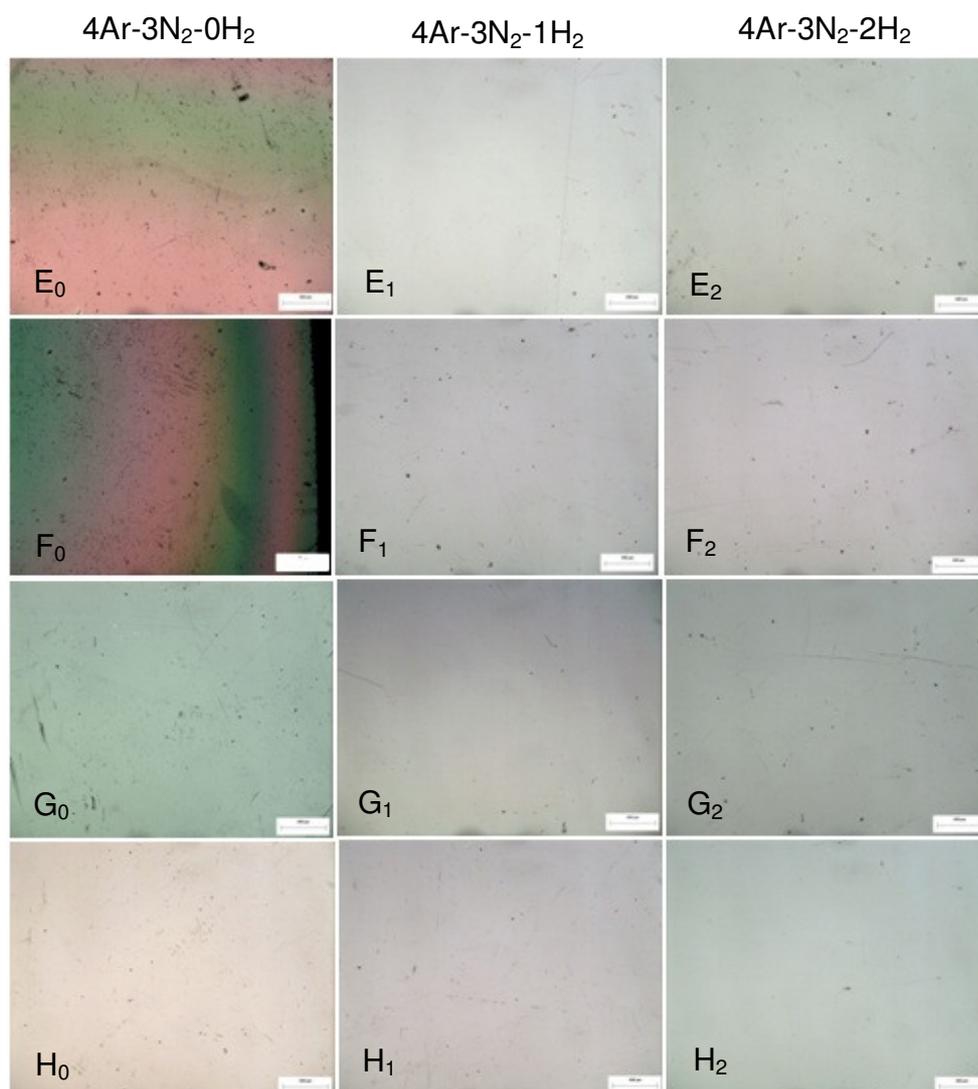


Figura 47. Micrografias obtidas com aumento de 50 x para os filmes obtidos nas diferentes conduções de processo sendo o índice 0 referente a atmosfera de plasma de 4Ar-3N₂-0H₂, o 1 a 4Ar-3N₂-1H₂ e o 2 a 4Ar-3N₂-2H₂ para as gaiolas (E) L₁T₄F₁₂; (F) L₁T₈F₁₂; (G) L₂T₄F₁₂; (H) L₂T₈F₁₂.

As amostras obtidas na atmosfera do plasma de 4Ar-3N₂-0H₂ possuem uma aparência bem distinta das demais, caracterizado por um aspecto não homogêneo, com mais de uma coloração ao longo da amostra variando do esverdeado no centro ao vermelho na borda, além de pontos sem a presença de filmes. Com exceção das gaiolas L₁T₈F₈, L₂T₄F₁₂ e L₂T₈F₁₂ cuja aparência variou de um verde escuro ao preto,

sem brilho metálico. Nas atmosferas de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$ e $4\text{Ar}-3\text{N}_2-2\text{H}_2$, para as quais há presença de hidrogênio, os filmes obtidos têm aparência similar, brilho metálico e aspecto dourado.

4.6. Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas dos filmes de nitreto de titânio foram estudadas através de espectrofotometria a partir dos resultados de transmitância e refletância total e por elipsometria. Estas propriedades são muito sensíveis a alterações microestruturais e a espessura do filme sendo, portanto, uma boa ferramenta para verificação do controle de processo.

4.6.1. Transmitância

A figura 48 mostra o perfil de transmitância para amostra de vidro de borossilicato antes da deposição.

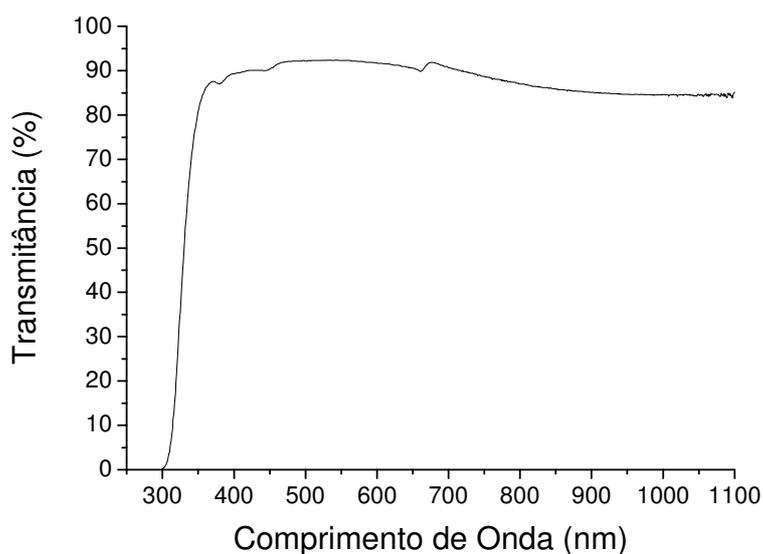


Figura 48. Perfil de transmitância para amostra de vidro de borossilicato antes do tratamento de deposição.

As figuras 49 e 50 mostram os perfis de transmitância para os filmes depositados nas diferentes condições de processo.

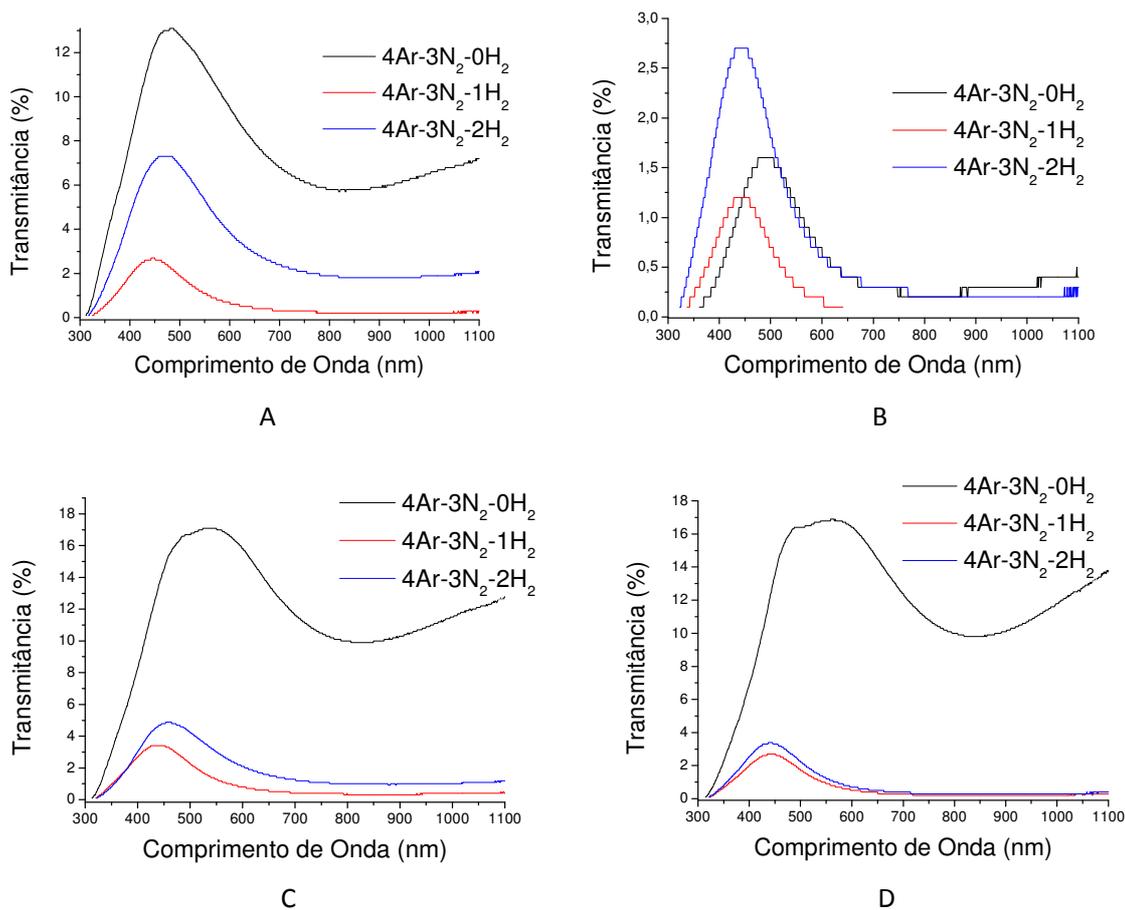


Figura 49. Perfil de transmitância para os filmes depositados nas diferentes atmosferas de plasma conforme indicado nos gráficos para cada gaiola. Para gaiola (A) L₁T₄F₈; (B) L₁T₈F₈; (C) L₂T₄F₈; (D) L₂T₈F₈.

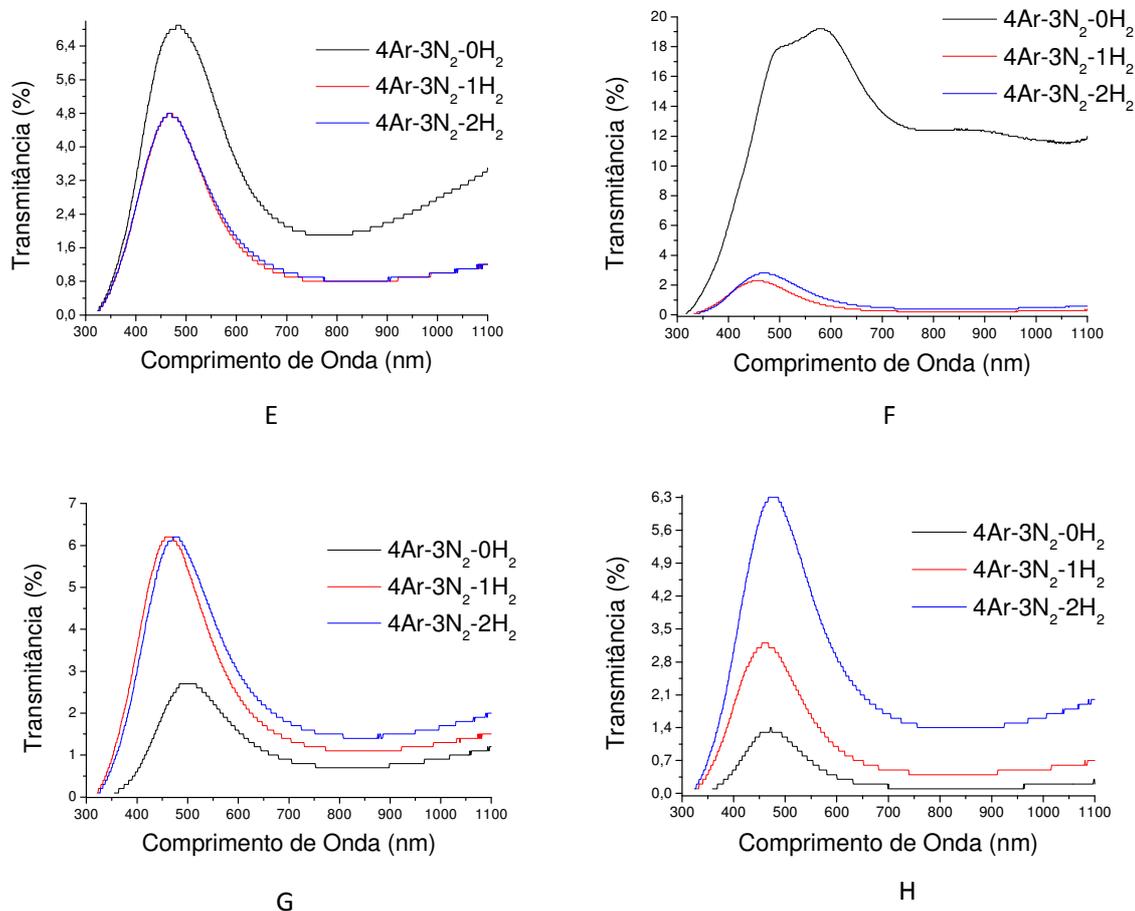


Figura 50. Perfil de transmitância para os filmes depositados nas diferentes atmosferas de plasma como indicado nos gráficos para cada gaiola. Para gaiola (E) $L_1T_4F_{12}$; (F) $L_1T_8F_{12}$; (G) $L_2T_4F_{12}$; (H) $L_2T_8F_{12}$.

Em geral a transmitância foi maior para o fluxo de gás (em sccm) de $4Ar-3N_2-0H_2$ e menor para o fluxo de $4Ar-3N_2-1H_2$. As gaiolas $L_1T_8F_8$, $L_2T_4F_{12}$ e $L_2T_4F_{12}$ apresentaram comportamentos distintos tendo a menor transmitância para o fluxo $4Ar-3N_2-0H_2$, o que vem em concordância com os resultados de microscopia óptica já que para essas gaiolas, o aspecto visual do filme foi bem diferente dos demais.

Os deslocamentos nos picos de transmitância, tanto na quantidade transmitida como no comprimento de onda de máxima transmitância está correlacionado com

características estruturais do filme como densidade, tensões residuais, espessura e estrutura cristalina.

A maior transmitância para a atmosfera de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-0\text{H}_2$ pode estar associada a diminuição da cristalinidade do filme, devido ao aumento do número de nitrogênio na rede cristalina do TiN, já que é conhecido da literatura (SMITH, 2001) que com aumento do número de nitrogênio na rede cristalina há um aumento na transmitância do filme.

A menor transmitância obtida para atmosfera de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$ em comparação com $4\text{Ar}-3\text{N}_2-2\text{H}_2$ deve estar relacionada com pequena variação na espessura.

A figura 51 mostra os resultados de transmitância para a gaiola $\text{L}_1\text{T}_4\text{F}_{12}$ nas diferentes composições de atmosfera do plasma.

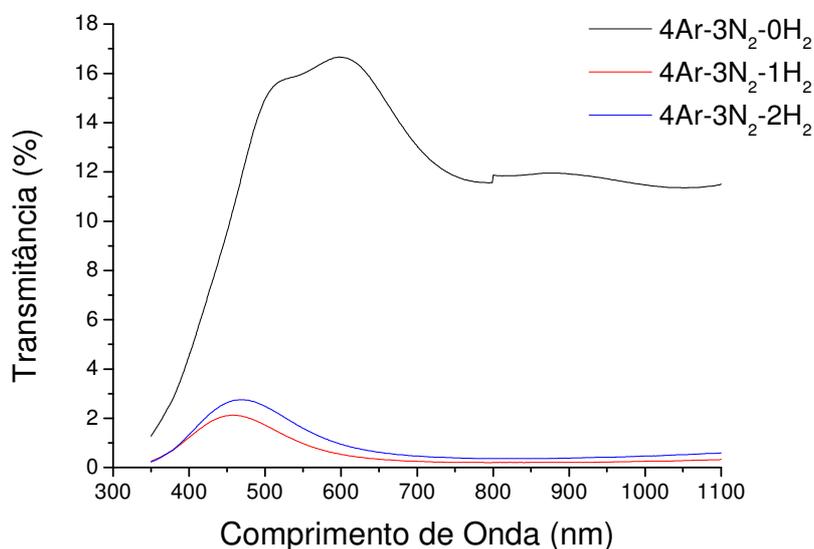


Figura 51. Transmitância para amostra obtida com a gaiola $\text{L}_1\text{T}_8\text{F}_{12}$ nas diferentes composições de atmosfera do plasma.

Através das curvas de transmitância observadas na figura 51, torna-se evidente um perfil de transmitância distinto para a atmosfera $4\text{Ar}-3\text{N}_2-0\text{H}_2$ justificado pela diminuição da cristalinidade do filme devido a maior relação N/Ti.

A figura 52 mostra o perfil de transmitância para a diferentes gaiolas na atmosfera de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$.

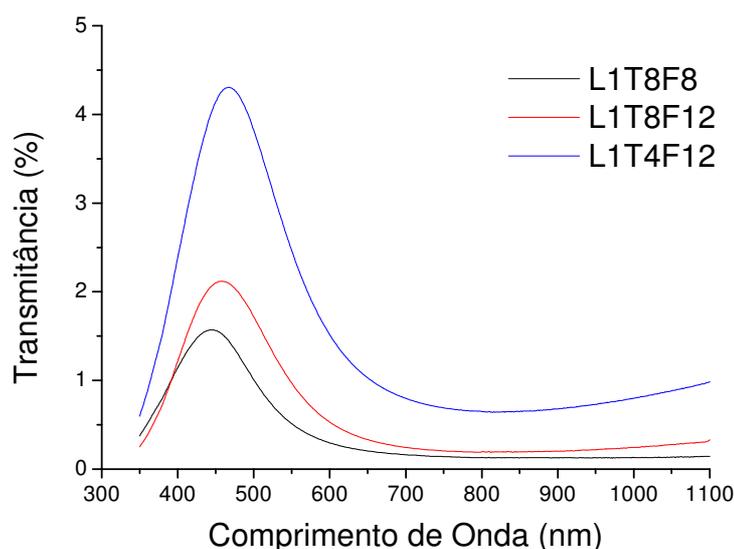


Figura 52. Perfil de transmitância para a diferentes gaiolas na atmosfera de plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$.

Ao comparar as diferentes gaiolas na mesma atmosfera do plasma supõe-se que a mesma fase cristalina é formada, já que foram observados os mesmos picos no difratograma, assim os deslocamentos nos picos de transmitância são decorrentes de diferença na espessura, de modo que com aumento na espessura há uma diminuição na transmitância.

A gaiola que apresentou menor transmitância, decorrente de uma maior espessura para todas as atmosferas de plasma foi a gaiola $L_1T_8F_8$, a gaiola com maior número de furos na tampa e com esse furos mais próximos da amostra.

Tabela 8 – Valores dos máximos de transmitância para os filmes obtidos com as diferentes gaiolas na atmosfera de plasma de 4Ar-3N₂-1H₂.

Diâmetro do furo		Número de furos na tampa		Número de furos na gaiola	
Gaiola	% Transmitância	Gaiola	% Transmitância	Gaiola	% Transmitância
L ₁ T ₄ F ₈	2,7	L ₁ T ₄ F ₈	2,7	L ₁ T ₄ F ₈	2,7
L ₁ T ₄ F ₁₂	4,8	L ₁ T ₈ F ₈	1,2	L ₂ T ₄ F ₈	3,4
L ₁ T ₈ F ₈	1,2	L ₂ T ₄ F ₈	3,4	L ₁ T ₈ F ₈	1,2
L ₁ T ₈ F ₁₂	2,3	L ₂ T ₈ F ₈	2,7	L ₂ T ₈ F ₈	2,7
L ₂ T ₄ F ₈	3,4	L ₁ T ₄ F ₁₂	4,8	L ₁ T ₄ F ₁₂	4,8
L ₂ T ₄ F ₁₂	6,2	L ₁ T ₈ F ₁₂	2,3	L ₂ T ₄ F ₁₂	6,2
L ₂ T ₈ F ₈	2,7	L ₂ T ₄ F ₁₂	6,2	L ₁ T ₈ F ₁₂	2,3
L ₂ T ₈ F ₁₂	3,2	L ₂ T ₈ F ₁₂	3,2	L ₂ T ₈ F ₁₂	3,2

A partir destes resultados das figuras 49, 50 e 52 escritos na tabela 8 para melhor visualização da influência das variáveis da gaiola na espessura do filme, observou-se que a transmitância diminui com a diminuição do diâmetro do furo para todas as configurações de gaiola estudadas, o que está relacionado com o aumento na espessura do filme. Este aumento na espessura provavelmente é ocasionado pelo aumento no número de furos, uma vez que com menor diâmetro de furo há mais furos na gaiola, resultando numa maior probabilidade das espécies ativas no plasma atingirem a superfície da amostra e promoverem o crescimento do filme.

Também foi observado que com o aumento do número de furos na tampa há uma diminuição na transmitância. A maior espessura do filme deve-se ao aumento na taxa de deposição, pois o aumento no número de furos na tampa aumenta a

probabilidade das espécies ativas no plasma chegarem ao substrato e promoverem o crescimento do filme.

E por último observou-se que o aumento no número de furos na gaiola, conseqüentemente aumento na altura da gaiola, promove um aumento na transmitância decorrente da diminuição da espessura do filme. Essa diminuição na espessura está associada ao aumento da altura da gaiola que resulta no aumento da distância entre a amostra e a tampa da gaiola. Supõe-se que a tampa influencia mais no processo de deposição do que as paredes da gaiola, pois a probabilidade das espécies que saem da tampa colidirem com o substrato é muito maior do que as das espécies provenientes da parede da gaiola. Com a tampa mais próxima ao substrato, menor é o caminho que as partículas resultantes do *sputtering* têm que percorrer para atingir a amostra, assim diminui a probabilidade das partículas se chocarem com outras, perderem energia, se dissiparem e não atingirem a superfície da amostra. Logo, mais partículas atingem o substrato tornando o processo mais efetivo.

4.6.1.1. Influência da distância da amostra em relação à gaiola

A tabela 9 mostra os valores máximos do pico de transmitância para duas regiões distintas das amostras: no centro e na borda.

A diferença na transmitância ao longo da amostra está associada à falta de homogeneidade do filme, ou seja, o filme possui espessuras diferentes ao longo da amostra, o que é decorrente da deposição preferencial em determinadas regiões.

Em geral, na borda a transmitância é menor o que significa que o filme é mais espesso nessa região. A maior taxa de deposição na borda está provavelmente relacionada com a maior proximidade da amostra com a gaiola, pois quanto mais próximo a amostra estiver da gaiola, menor a probabilidade das partículas arrancadas da gaiola se dissiparem, assim chega uma maior quantidade de partículas no substrato. Há algumas exceções que tiveram comportamentos contrários: gaiola $L_2T_8F_{12}$ com atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-2H_2$, gaiola $L_1T_8F_{12}$ com atmosfera de plasma de $4Ar-$

$3\text{N}_2-2\text{H}_2$ e $\text{L}_1\text{T}_8\text{F}_8$ com atmosfera de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$, o que deve estar relacionado com a formação de um cátodo oco apenas em um furo da gaiola, levando a um maior arrancamento de partículas naquela região e conseqüentemente a deposição preferencial na área do substrato mais próxima a este cátodo oco.

Observou-se ainda que para a gaiola $\text{L}_1\text{T}_4\text{F}_{12}$ o filme foi praticamente homogêneo em todas as composições de plasma estudadas.

Tabela 9 – Valores de transmitância para o centro e a borda da amostra.

Atmosfera	4Ar-N ₂ -0H ₂		4Ar-N ₂ -1H ₂		4Ar-N ₂ -2H ₂	
	Transmitância (%)		Transmitância (%)		Transmitância (%)	
	borda	centro	borda	centro	borda	centro
$\text{L}_{148}\text{T}_4\text{F}_8$	6,0	11,6	1,1	1,6	6,8	6,8
$\text{L}_{188}\text{T}_8\text{F}_8$	2,1	1,8	1,2	0,7	2,7	2,3
$\text{L}_{248}\text{T}_4\text{F}_8$	16,4	15,1	2,3	3,6	3,1	4,8
$\text{L}_{288}\text{T}_8\text{F}_8$	16,2	16,7	1,8	2,6	2,6	3,4
$\text{L}_{1412}\text{T}_4\text{F}_{12}$	7,1	6,8	4,8	4,9	4,2	4,4
$\text{L}_{1812}\text{T}_8\text{F}_{12}$	16,4	15,7	1,9	2,3	2,9	1,8
$\text{L}_{2412}\text{T}_4\text{F}_{12}$	2,2	2,4	4,0	5,6	5,2	7,0
$\text{L}_{2812}\text{T}_8\text{F}_{12}$	1,7	1,6	0,8	3,0	5,3	4,2

A tabela 10 apresenta os valores de transmitância de um laser monocromático (laser HeNe com comprimento de onda de 632,8 nm) obtidos em três regiões distintas das amostras.

Tabela 10 – Valores de transmitância de um laser monocromático para diferentes amostras.

Gaiola	Atmosfera/ Distância	Transmitância (%)		
		0,5 cm	1,25 cm	2,0 cm
L ₁ T ₈ F ₈	4Ar-3N ₂ -0H ₂	1,05409	0,49333	0,86258
	4Ar-3N ₂ -1H ₂	0,1114	0,1265	0,15914
L ₁ T ₈ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -0H ₂	5,64564	8,71782	11,91731
	4Ar-3N ₂ -1H ₂	0,23008	0,23331	0,21106
	4Ar-3N ₂ -2H ₂	0,55752	0,61174	0,49967
L ₁ T ₄ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -1H ₂	0,96265	1,13649	0,91356

Observam-se diferentes transmitâncias ao longo da amostra que comprovam que o filme possui diferentes espessuras ao longo da superfície da amostra. Essas diferentes espessuras são em decorrência da deposição preferencial em determinadas regiões, sendo mais efetiva na região próxima ao cátodo oco formado na gaiola e na região mais próxima a parede da gaiola.

4.6.2. Refletância

A figura 53 mostra o perfil de refletância para as amostras obtidas para a deposição com a gaiola L₁T₈F₁₂ nas diferentes atmosferas de plasma estudadas.

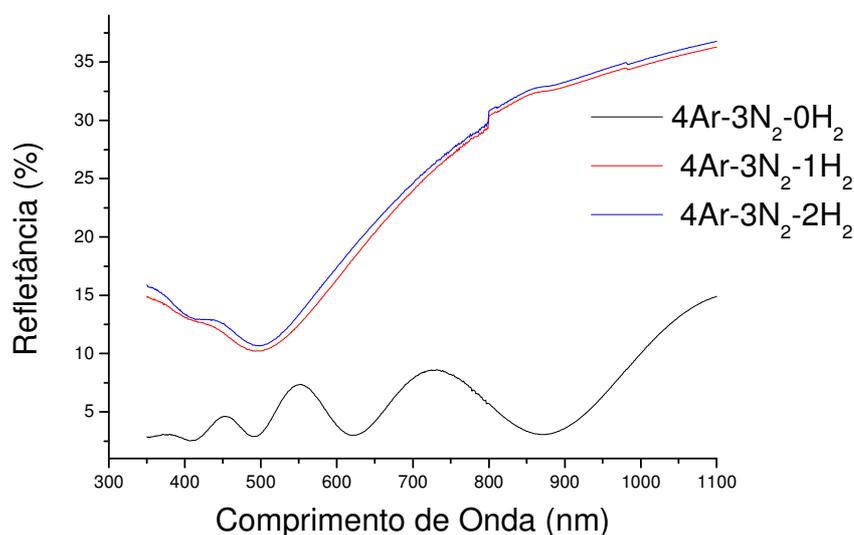


Figura 53. Perfil da Refletância para amostra obtida com a gaiola $L_1T_8F_{12}$ nas diferentes composições da atmosfera do plasma.

Os resultados de refletância confirmam os resultados transmitância, mostrando um perfil distinto para a amostra obtida no fluxo de $4Ar-3N_2-0H_2$, decorrente da mudança na estrutura cristalina desse filme.

A figura 54 mostra os perfis de refletância para as diferentes gaiolas na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$, que se mostram similares com mudança nas intensidades decorrentes das diferentes espessuras dos filmes.

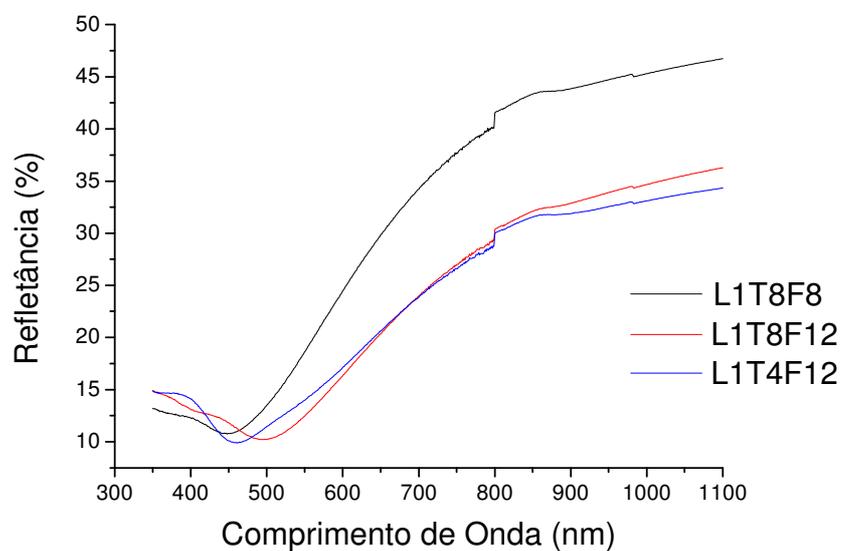


Figura 54. Perfil de refletância para a diferentes gaiolas na atmosfera de plasma de 4Ar-3N₂-1H₂.

4.6.3. Elipsometria

A tabela 11 mostra os valores de espessura e composição para as diferentes amostras analisadas por elipsometria.

Tabela 11 – Valores de espessura (φ) e composição.

Gaiola	Atmosfera	φ (nm)	TiN (%)	Titânio (%)	Porosidade (%)
L ₁ T ₈ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -2H ₂	21,4 ± 5,3	40,7	16,9	42,4
L ₁ T ₈ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -1H ₂	21,1 ± 5,2	39,9	15,9	44,1
L ₁ T ₈ F ₈	4Ar-3N ₂ -1H ₂	44,5 ± 7,7	35,0	15,0	50,0
L ₁ T ₄ F ₁₂	4Ar-3N ₂ -1H ₂	21,1 ± 5,4	38,3	17,8	43,8

Os resultados da tabela 11 mostram que ao se comparar as diferentes configurações da gaiola, como esperado, o filme com menor transmitância (obtido com a gaiola $L_1T_8F_8$) possui maior espessura. Para os demais filmes analisados a espessura é praticamente a mesma, tendo as variações dentro do erro. Para a amostra obtida na composição do plasma de $4Ar-3N_2-0H_2$ não foi possível encontrar uma função matemática que permitisse calcular as constantes ópticas e a espessura, provavelmente devido ao aumento da relação N/Ti no filme, não sendo possível um ajuste para TiN .

As curvas dos índices de refração e extinção estão apresentadas na figura 55. Nota-se uma pequena variação nesses índices, essa pequena variação interfere no perfil de transmitância e refletância das amostras.

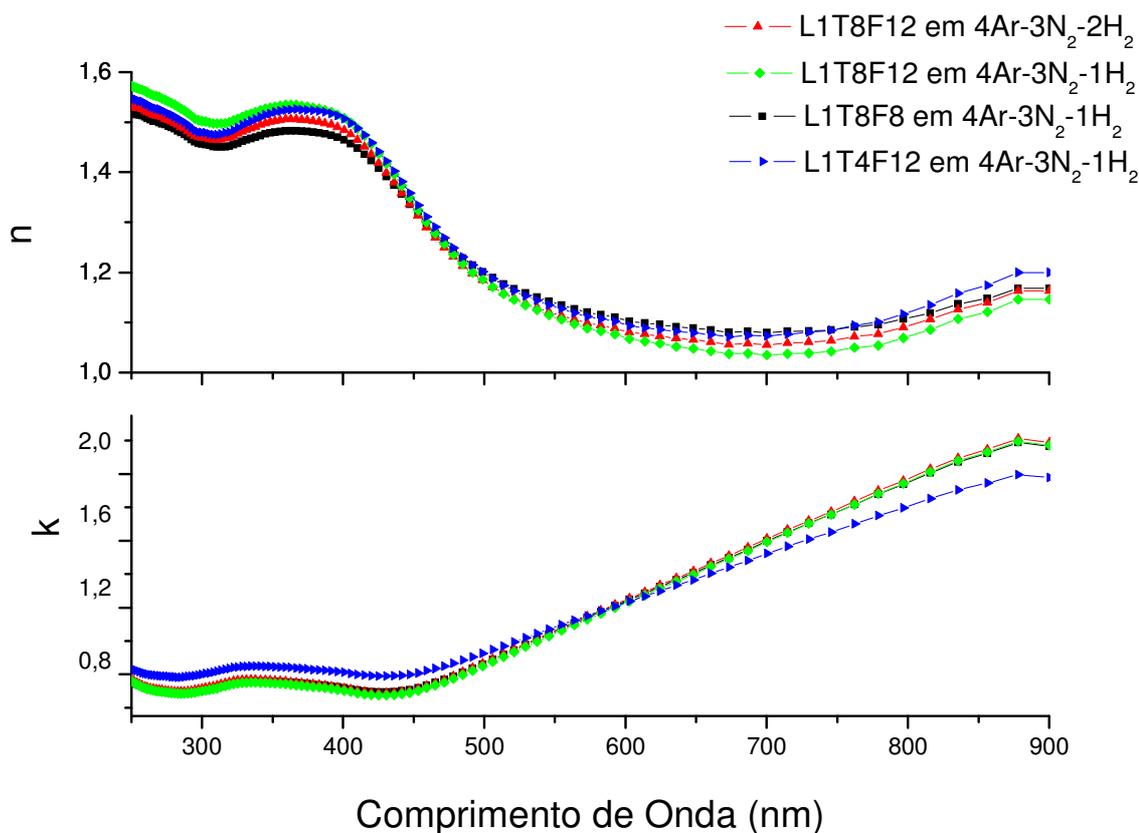


Figura 55. Perfil dos índices de refração (n) e extinção (k).

4.7. Discussão geral a cerca dos resultados obtidos

A presença de cátodos ocos em todos os furos da gaiola não exerce uma influência direta na taxa de deposição. Mais importante é a baixa pressão que garante maior valor do livre caminho médio e conseqüentemente maior taxa de deposição, já que uma maior quantidade de espécies chega até a amostra e promove o crescimento do filme.

A atmosfera do plasma influencia diretamente no processo de deposição de filmes finos por descarga em gaiola catódica.

Na atmosfera do plasma de $4\text{Ar}-3\text{N}_2-0\text{H}_2$ a quantidade de nitrogênio no plasma é proporcionalmente maior, a partir disso, supõe-se que há a formação de um composto com maior número de nitrogênio na rede cristalina e menor cristalinidade, o que explica a baixa intensidade dos picos de TiN no difratograma. A falta de organização das partículas observada na imagem de AFM, bem como a maior transmitância e o comportamento muito diferente dos demais na refletância. Estes resultados estão em concordância com a literatura (SMITH, 2001) já que o maior número de nitrogênio na rede, tende a tornar o filme menos cristalino e mais transparente.

Com hidrogênio na atmosfera do plasma, $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$ e $4\text{Ar}-3\text{N}_2-2\text{H}_2$, houve a formação de um filme com brilho metálico e aspecto dourado o que é característico do TiN estequiométrico concordando com os picos de difração de raios X que caracterizam a formação de TiN com alta cristalinidade e estequiometria, e portanto, menor transmitância. Para a atmosfera $4\text{Ar}-3\text{N}_2-1\text{H}_2$, os picos do difratograma foram mais intensos e a transmitância foi menor do que para $4\text{Ar}-3\text{N}_2-2\text{H}_2$, indicando uma maior presença de TiN no filmes. Contudo, os resultados de elipsometria mostraram uma espessura praticamente igual para esses dois casos, provavelmente devido à variação na espessura ser muito pequena e os filmes não serem homogêneos, a aproximação feita pelo cálculo da espessura não foi suficiente para quantificar essa diferença.

A configuração gaiola catódica influencia diretamente no processo de deposição. Sendo que a tampa exerce uma influência maior que as paredes da gaiola, conforme ilustrado na figura 56.

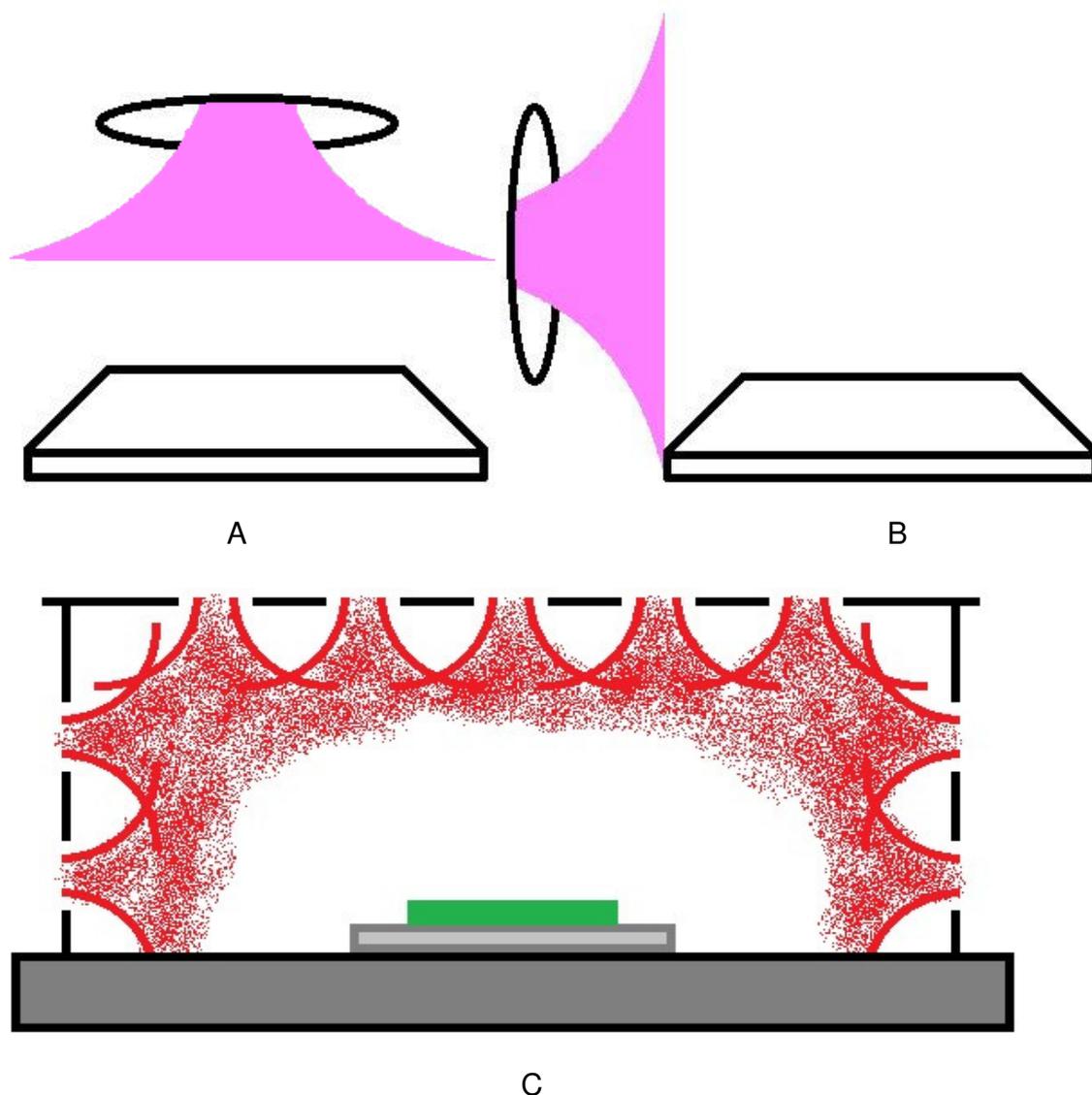


Figura 56. Representação esquemática da interação do plasma com a superfície da gaiola. (A) Em um furo da tampa, (B) em um furo da parede e (C) na gaiola.

Para os casos estudados, quanto maior a quantidade de furos na tampa e mais próxima ela estiver da amostra mais eficiente é o processo de deposição, pois há um aumento na taxa de deposição em consequência da maior probabilidade das espécies presentes no plasma atingirem a superfície da amostra. Nota-se a partir da figura 56 que as espécies provenientes da tampa têm uma maior probabilidade de atingirem o substrato que as espécies provenientes da parede da gaiola. O diâmetro do furo

também influenciou no processo, quanto menor o diâmetro do furo maior a eficiência, o que provavelmente está associado à maior quantidade de furos e conseqüentemente à maior probabilidade das espécies ativas no plasma atingirem efetivamente a superfície da amostra e promoverem o crescimento do filme.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Para todas as condições de processo estudadas foi possível obter filmes de nitreto de titânio, comprovado pela análise de difração de raios X. Isto confirma a eficiência da técnica de descarga em gaiola catódica para obtenção de filmes finos.

Os processos de limpeza da gaiola tanto o químico como por plasma são essenciais para obtenção do filme. Para o caso do plasma a presença de uma atmosfera redutora composta por H_2 é fundamental para a redução do óxido aderido a superfície da gaiola.

Tanto a configuração da gaiola como atmosfera de plasma influenciam no processo de deposição de filmes finos. De modo que pequenas modificações no processo implicam em um filme com propriedades e espessuras diferentes.

Para atmosfera de plasma sem a presença de hidrogênio (em sccm $4Ar-3N_2-0H_2$) a razão de nitrogênio torna-se maior no volume do plasma, promovendo a formação de um filme de nitreto de titânio mais amorfo devido a maior razão N/Ti, justificando a maior transmitância e a baixa intensidade dos picos no difratograma.

Para as atmosferas de plasma com hidrogênio (em sccm $4Ar-3N_2-1H_2$ e $4Ar-3N_2-2H_2$) houve a formação de um filme mais estequiométrico caracterizado por picos bem definidos na análise de difração de raios X. Sendo que com $4Ar-3N_2-1H_2$ o filme apresentou um pico mais intenso no difratograma e uma menor transmitância o que leva a concluir que este filme é um pouco mais espesso que em $4Ar-3N_2-2H_2$, o que pode ser explicado pelo excesso de hidrogênio na atmosfera do plasma inibir a formação do TiN resultando numa diminuição da taxa de deposição.

A configuração da gaiola influencia no processo de deposição, de modo que com maior quantidade de furos na tampa e mais próxima esta estiver da amostra maior é eficiência do processo de deposição, caracterizado por uma maior espessura da camada depositada e conseqüentemente menor transmitância para mesma atmosfera de plasma. Quanto ao diâmetro do furo nota-se que com menor diâmetro mais efetivo é o processo de deposição decorrente da maior quantidade de furos na gaiola.

O filme depositado não possui uma espessura constante ao longo da amostra o que é observado pela diferença de transmitância ao longo da amostra. Essa diferença está associada à maior proximidade da borda da amostra com a gaiola, estando mais próxima da gaiola, maior a probabilidade das espécies atingirem a superfície da amostra e formarem filme, e a presença de cátodo oco em um único furo da gaiola, aumento a eficiência do *sputtering* nesse ponto, resultando em uma deposição não homogênea ao longo do substrato.

Com a gaiola $L_1T_8F_8$ na atmosfera de plasma de $4Ar-3N_2-1H_2$ foi obtido o filme mais espesso e para a gaiola $L_1T_8F_{12}$ na atmosfera de $4Ar-3N_2-1H_2$ o filme foi mais homogêneo.

CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS

6. PERSPECTIVAS

A descarga em gaiola catódica é uma técnica eficiente tanto para nitretação como para deposição e também para a nitretar e depositar ao mesmo tempo. Como sequência para este estudo seria interessante utilizar como substrato ligas metálicas, utilizando gaiola de titânio. Dessa maneira será possível um tratamento dual, ou seja, depositar uma camada de nitreto de titânio, ou oxinitreto, ou mesmo carbeto de titânio e ao mesmo tempo nitretar a liga metálica, ou que pode garantir uma melhor aderência entre o substrato e o filme depositado, sendo muito interessante para ligas de aço ferramenta, aço inoxidável e ligas biomédicas.

Esta é uma técnica promissora para deposição de filmes de TiN_xO_y em ligas biomédicas já que o nitreto e oxinitreto tem uma alta biocompatibilidade. E, além disso, há estudos que mostram que com maior cristalinidade do filmes de TiN_xO_y maior é adesão celular, e como para descarga em gaiola catódica a amostra é aquecida a temperaturas maiores que nas técnicas convencionais de deposição por plasma, o filme tende a ser mais cristalino e conseqüentemente mais biocompatível.

A descarga em gaiola catódica exige um aparato experimental mais simples que o *sputtering* sem a necessidade da utilização de bombas de vácuo difusoras ou turbomoleculares com potencial para substituí-lo para deposição em amostras não-metálicas como vidros e metálicas, para este caso com vantagem de fazer o tratamento dual.

Para o caso da deposição em vidros com filmes finos de TiN_xO_y é interessante explorar as propriedades ópticas desses filmes para aplicações em janelas com controle solar e em células solares.

Ainda, é necessária uma melhor compreensão do processo de nitretação e deposição por descarga em gaiola catódica, através do monitoramento das espécies ativas no plasma e sua influência no processo. Sendo interessante uma melhor investigação sobre a influência da distância entre a amostra e a gaiola na taxa de deposição e homogeneidade do filme.

Para o maior conhecimento e compreensão dessa técnica é interessante formulação de um modelo matemático a fim de equacionar a influência tanto da geometria e distribuição dos furos na gaiola como das espécies que constituem a atmosfera do plasma, de modo que seja possível prever para determinadas condições de processo qual será a espessura e as principais propriedades do filme obtido.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

- AHANGARANI, Sh., MAHBOUNI, F., SABOUR, A. R. **Effect of various nitriding parameters on active screen plasma nitriding behavior of low-alloy steel.** Vacuum, v. 80, p. 1032-1037, 2006.
- AHANGARANI, Sh., SABOUR, A. R., MAHBOUNI, F., SHAHRABI, T. **The influence of active screen plasma nitriding parameters on corrosion behavior of a low-alloy steel.** Alloys and Compounds, v. 484, p. 222-229, 2009.
- AHANGARANI, Sh., SABOUR, A. R., MAHBOUNI, F., **Surface modification of 30CrNiMo8 low-alloy steel by active screen setup and conventional plasma nitriding methods.** Applied Surface Science, v. 254, p. 1427-1435, 2007.
- ALVES JR., C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações.** Natal: EDFRN, 2001.
- ALVES JR., C., ARAÚJO, F. O., RIBEIRO, K. J. B., da COSTA, J. A. P., SOUSA R. R. M., SOUSA R. S. **Use of cathodic cage in plasma nitriding.** Surface and coatings Technology, v. 201, p. 2450-2454, 2006.
- ARAÚJO, F. O. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para a deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco.** Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- ASAHI, R., MORIKAWA, T. **Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis.** Chemical Physics, v. 339, p. 57-63, 2007.
- BARBOSA, J. C. P. **Diagnóstico das espécies ativas do plasma usado em tratamentos termoquímicos do titânio.** Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

BARBOSA, J. C. P. **Análise por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica das espécies ativas em nitretação iônica e gaiola catódica.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

BRAZ, D. C. **Tratamento termoquímico do titânio auxiliado por plasma de Ar – N₂ – O₂.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

CALLISTER Jr., W. D. **Materials Science and Engineering an introduction**, 7ed, John Wiley and Sons Inc., 2007.

CARP, O., HUISMAN, C. L., RELLER, A. **Photoinduced reactivity of titanium dioxide.** Progress in Solid State Chemistry, v. 32, p. 33-177, 2004.

CHEN, F. F., CHANG, J. P. **Principles of Plasma Processing.** Plenum/Kluwer Publishers, 2002.

CHUNG, K. H., LIU, G. T., DUH, J. B., WANG, J. H. **Biocompatibility of titanium-aluminum nitride film coating on dental alloys.** Surface and Coatings Technology, v. 188-189, p. 745-749, 2004.

CYSTER, L. A., GRANT, D. M., PARKER, K. G., PARKER, T. L. **The effect of surface chemistry and structure of titanium nitride (TiN) films on primary hippocampal cells.** Biomolecular Engineering, v. 19, p. 171-175, 2002.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**, 2ed, Addison-Wesley, 1978.

DE LA PUENTE, G. G., TORRES, J. A. G., ERLÉNACH, O., STEIDL, M., WIENGÄRTNER, R., DE ZELA, F., WINNACKER, A. **Determination of the sputter rate variation pattern of silicon carbide target for radio frequency magnetron sputtering using optical transmission measurements.** Materials Science and Engineering B, v. 174, p. 127-131, 2010.

DONG. Y., LI, X., SAMMONS, R., DONG, H. **The generation of wear resistance antimicrobial stainless steel surface by active screen plasma alloy with N and**

nanocrystalline Ag. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, v. 93, p. 185-193, 2010.

DONG, Y., LI, X., TIAN, L., BELL, T., SAMMONS, R., DONG, H. **Towards long-lasting antibacterial stainless steel surfaces by combining double glow plasma silvering with active screen plasma nitride.** Acta Biomaterialia, v. 7, 447-457, 2011.

FERREIRA, N. M. **Adição de nanopartículas de Ti em matriz de Fe através de deposição por Magnetron Sputtering.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

FU, C., YANG, C., HAN, L., CHEN, H. **The thickness uniformity of film deposited by magnetron sputtering with rotation and revolution.** Surface and Coating Technology, v.200, p. 3687-3698, 2006.

GALLO, S. C., DONG, H. **Study of active screen plasma processing conditions for carburizing and nitriding austenitic stainless steel.** Surface and Coatings Technology, v. 203, p. 3669-3675, 2009.

GALLO, S. C., DONG, H. **On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding.** Vacuum, v. 84, p. 321-325, 2010.

HIDRATA, R. Avaliação da refletância, transmitância direta e fluorescência de resinas compostas. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Odontologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2008.

HUBBARD, P., DOWEY, S. J., PARTRIDGE, J. G., DOYLE, E. D., MCCULLOCH, D. G. **Investigation of nitrogen mass transfer within an industrial plasma nitriding system II: Application of a biased screen.** Surface and coatings technology, v. 204, p. 1151-1157, 2010.

JEYACHANDRAN, Y. L., NARAYANDASS, Sa. K, MANGALARAJ, D., AREVA, S., MIELKCZARSKI, J. A. **Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering.** Materials Science Engineering A, v. 445-446, p. 223-236, 2007.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. **Magnetron Sputtering: a review of recent developments and applications**, Vacuum, v. 56, p. 159-172, 2000.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharge and materials processing**. John Willey and Sons, Inc., 1994.

LIMA, S. C. **Desenvolvimento de um sistema de nitretação a plasma e investigação da influência da temperatura e composição da atmosfera na nitretação da liga Ti-6Al-4V**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

LIU, G. T., DUH, J. G., CHUNG, K. H., WANG, J. H. **Mechanical characteristics and corrosion behavior of (Ti, Al)N coatings on alloy dentals**. Surface and Coatings Technology, v. 200, p. 2100-2105, 2005.

LIU, C., LIN, G., YANG, D., QI, M. **In vitro corrosion behavior of multilayered Ti/TiN coating biomedical AISI 316 L stainless steel**. Surface and Coating Technology, v. 200, p. 4011-1016, 2006

MATTOX, D. M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) processing: Film formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control**. Noyes Publications, 1998.

MISHRA, S. C., NAYAK, B. B., MOHANTHY, B. C., MILLS, B. **Surface nitriding of titanium in arc plasma**. Journal of Materials Processing Technology, v. 132, p. 143-148, 2003.

MORETTO, L. R. **Avaliação eletroquímica da resistência à corrosão de amostras de latão c360 recobertas com filmes de inconel 600, Cr/Ni e TiN_x via triodo magnetron sputtering**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2004.

MUBARACK ALI, A., RAMAM, S. G. S., PATHAK, S. D., GANANAMOORTHY, R. **Influence of plasma nitriding on fretting wear behaviour of Ti-6Al-4V**. Tribology International, v.42, p. 152-160, 2010.

NAGATSUKA, K., NASHIMOTO, A., AKAMATSU, K. **Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding**. Surface and Coatings Technology, v. 205, p. S295-S299, 2010.

NASHIMOTO, A., NAGATSUKA, K., NARITA, R., NII, H., AKAMATSU K. **Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties**. Surface and Coatings Technology, v. 205, p. S365-S368, 2010.

OHRING, M. **The Materials Science of thin films**, Academic Press, 1992.

PASCOLI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering DC**. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2007.

PEARSE, R. W. B., GAYDON, A. B. **The identification of molecular spectra**. 4^o Edição, Chapman and Hall, London, 1976.

PENG, Z., MIAO H., LONGHAO QI, SIZE YANG, CHIZI LIU, **Hard and wear-resistant titanium nitride coatings for cemented carbide cutting tools by pulsed high energy density plasma**. Acta Materialia, v. 51, p. 3085-3094, 2003.

PIERSON, H. O. **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides Properties, Characteristics, Processing and Applications**. William Andrew Inc., 1996.

RIBEIRO, K. J. B. **Nitreção a plasma com gaiola catódica: Caracterização e avaliação do desempenho da camada nitretada em facas de corte**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

RIBEIRO, K. J. B., SOUSA, R. R. M., ARAÚJO, F. O., BRITO, R. A., BARBOSA, J. C. P., ALVES JR., C. **Industrial application of AISI 4340 steel treated by in cathodic cage plasma nitriding technique**. Materials Science and Engineering A, v. 479, p. 142-147, 2008.

ROQUINY, Ph, BODART F., TERWAGNE, G. **Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less 100°C.** Surface and Coatings Technology, v. 116-119, p. 278-283, 1999.

SÁ, J. C. **Efeito da modificação de superfícies de titânio tratadas por plasma na proliferação de células-tronco visando aplicações odontológicas.** Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

SHIVAE, H. A., HOSSEINI, H. R. M., LOTFABAD, E. M., ROOSTAIE, S. **Study of nanocrystallization in FINEMET alloys by active screen plasma nitriding.** Journal of Alloys and Compounds, v. 491, p. 487—494, 2010.

SMITH, G. B., BEN-DAVID, A., SWIFT, P. D. **A new type of TiN coating combining broad band visible transparency and solar control.** Renewable Energy, v. 22, p. 79-84, 2001.

SESHAN, K. **Handbook of thin films deposition process and technology.** 2 ed. William Andrew Publishing, 2002.

SOETHE, V. L. **Deposição de filmes metálicos sobre poli(tereftalato de etileno) via triodo - magnetron - sputtering: influência da corrente e da voltagem nas propriedades dos filmes.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2004.

SOUSA, R. R. M., ARAÚJO, F. O., da Costa J. A. P., DUMELow, T., de OLIVEIRA, R. S., ALVES Jr., C. **Nitriding in cathodic cage of stainless steel AISI 316: Influence of sample position.** Vacuum, v. 83, p.1402-1405, 2009.

SOUSA, R. R. M. **Nitreção em plasma com gaiola catódica: Investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitreção plasma de tensão contínua.** Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007b

SOUSA, R. R. M., ARAÚJO, F. O., RIBEIRO, K. J. B., MENDES, M. W. D., da COSTA, J. A. P., ALVES Jr., C. **Cathodic Cage nitriding of samples with different dimensions**. Materials Science and Engineering A, V. 465, p. 223-227, 2007.

TAMAKI, M., TOMII Y. YAMOTO, M. **The role of hydrogen in plasma nitriding: Hydrogen behavior in the titanium nitride layer**. Plasma and Ions v. 3, p. 33-39, 2000.

TAO, M., UDESHI. D., AGARWAL, S., MALDONADO E., KIRK, W. P. **Negative Schottky barrier between titanium and n-type Si (001) for low-resistance ohmic contacts**. Solid States Electronics, v.48, p. 335-338, 2004.

TARNIOWY, A., MANIA, R., RECAS, M. **The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride films**. Thin Solid Films, v. 311, p. 93-100, 1997.

TENTARDINI, E., K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti,Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**. Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

UEN, W. Y., LI, Z. H., LAN, S. M., YANG, T. N., LIAO, S. M. **Fabrication of low-resistivity and gold-colored TiN films by halide chemical vapor deposition with a low [NH₃]/[TiCl₄] flow ratio**. Thin Solid Films, v. 516, p. 99-103, 2007.

VAZ F. et al. **Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films**. Thin Solid Films, v. 447-448, p. 449-454, 2004.

VERSHININ, N. et al. **Corrosion resistance of the vacuum arc deposited Ti, TiN and TiO₂ coatings on large area glass substrates**. Surface and Coatings Technology, v. 125, p. 223-228, 2000.

WASA, K., KITABATAKE, M., ADACHI, H. **Thin Films Materials Technology – Sputtering of Compound Materials**. William Andrew Inc., Springer, 2004.

WITTMER, M., NOSER, J. R., MELCHIOR, H. **Characteristics of TiN gate metal-oxide-semiconductor field effect transistors.** Journal of Applied Physical, v. 54, p. 1423-1428, 1983.

WITTMER, M., STUDER, B., MELCHIOR, H. **Electrical characteristics of TiN contacts to N silicon.** Journal of Applied Physical, v. 52, p. 5722-5726, 1981.

YIN, Y., HANG, L., ZHANG, S., BUI, X. L. **Thermal oxidation properties of titanium nitride and titanium - aluminum nitride materials – A perspective for high temperature air stable solar selective absorber applications.** Thin Solid Films, v. 515, p. 2829-2832, 2007.

YUSTE, M., GALINDO, R. E., CARVALHO, S., ALBELLA, J. M., SÁNCHEZ, O. **Improving the visible transmittance of low-e titanium nitride based coatings for solar thermal applications.** Applied Surface Science, Disponível em: doi:10.1016/j.apasuc.2011.10.046. 2011.

ZHAO, C., LI, C. X., DONG, H., BELL, T. **Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism.** Surface and Coatings Technology, v. 201, p. 2320-2325, 2006.

ZHECHEVA, A., SHA, W., MALINOV, S., LONG, A. **Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods.** Surface and Coatings Technology v. 200, p. 2192-22017, 2005.