




DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES FINOS DE TIN OBTIDOS POR GAIOLA CATÓDICA EM PLASMA H_2/N_2

DEPOSITION AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF TIN THIN FILMS OBTAINED BY CATHODIC CAGE IN H_2/N_2 PLASMA

DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE ESTAÑO OBTENIDAS POR JAULA CATÓDICA EN PLASMA H_2/N_2

 <https://doi.org/10.56238/isevmjv4n5-015>

Recebimento dos originais: 17/09/2025

Aceitação para publicação: 17/10/2025

Sandro Santos da Silva

Mestre em Metalurgia e Ciência dos Materiais
Instituição: Instituto Federal do Espírito Santo (IFES)
E-mail: sandro.silva@ifes.edu.br

Leonardo Cabral Gontijo

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Instituição: Instituto Federal do Espírito Santo (IFES)
E-mail: pleoog@gmail.com

RESUMO

Este trabalho investiga a deposição de filmes finos de nitreto de titânio (TiN) por descarga a plasma em gaiola catódica sobre substratos de vidro, em baixa temperatura (300 °C) e curta distância substrato–tampa (7 mm), com o objetivo de avaliar o efeito da relação H_2/N_2 do plasma nas propriedades dos filmes. As deposições foram realizadas a 1 Torr, e os filmes foram caracterizados por difração de raios X, reflectometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A análise por EIS possibilitou estimar a resistividade elétrica e a estabilidade química, evidenciando condições de deposição que favorecem maior resistência à corrosão. O diferencial deste estudo reside na combinação de: (i) geometria da gaiola catódica com elevado número de furos; (ii) curta distância substrato–tampa de 7 mm, que potencializa os efeitos de cátodo oco; e (iii) abordagem eletroquímica (EIS) para correlacionar processo, microestrutura e propriedades.

Palavras-chave: Gaiola Catódica. TiN. Filmes Finos. Plasma. Impedância Eletroquímica.

ABSTRACT

This study investigates the deposition of titanium nitride (TiN) thin films by cathodic cage plasma discharge on glass substrates at low temperature (300 °C) and short substrate-to-lid distance (7 mm), aiming to evaluate the effect of the H_2/N_2 ratio in the plasma on the film properties. Depositions were carried out at 1 Torr, and the films were characterized by X-ray diffraction, X-ray reflectometry, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It was observed that the deposition rate is influenced by the H_2/N_2 proportion, with adequate hydrogen content favoring higher growth rates. EIS analysis enabled the estimation of electrical resistivity and chemical stability, revealing deposition conditions that enhance corrosion resistance. The novelty of this work lies in the combination of: (i) a cathodic cage geometry with a high number of holes; (ii) a short 7 mm substrate-to-lid spacing that intensifies hollow-cathode effects; and (iii) an electrochemical approach (EIS) to correlate process, microstructure, and properties.



Keywords: Cathodic Cage. TiN. Thin Films. Plasma Deposition. Electrochemical Impedance.

RESUMEN

Este trabajo investiga la deposición de películas delgadas de nitruro de titanio (TiN) mediante descarga de plasma de jaula catódica sobre sustratos de vidrio a baja temperatura (300 °C) y una distancia corta entre el sustrato y la tapa (7 mm). El objetivo fue evaluar el efecto de la relación H_2/N_2 del plasma en las propiedades de la película. Las deposiciones se realizaron a 1 Torr y las películas se caracterizaron mediante difracción de rayos X, reflectometría y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). El análisis EIS permitió estimar la resistividad eléctrica y la estabilidad química, demostrando condiciones de deposición que favorecen una mayor resistencia a la corrosión. La singularidad de este estudio reside en la combinación de: (i) geometría de jaula catódica con un alto número de agujeros; (ii) una distancia corta entre el sustrato y la tapa (7 mm), que potencia los efectos de cátodo hueco; y (iii) un enfoque electroquímico (EIS) para correlacionar el proceso, la microestructura y las propiedades.

Palabras clave: Jaula Catódica. TiN. Películas Delgadas. Plasma. Impedancia Electroquímica.

1 INTRODUÇÃO

O nitreto de titânio (TiN) é um material de grande interesse industrial devido à sua elevada dureza, resistência ao desgaste, estabilidade térmica, baixa reatividade química e aparência atrativa. Essas propriedades justificam sua aplicação em ferramentas de corte, componentes sujeitos à corrosão, implantes biomédicos e revestimentos ópticos de baixa emissividade para vidros arquitetônicos.

Estudos recentes também destacam o potencial do TiN como material biocompatível e em barreiras contra difusão em microeletrônica (ANNUNZIATA, 2011; SHAMSUDDIN et al., 2024; MADUREIRAA et al., 2023).

A deposição de TiN pode ser realizada por diferentes técnicas de deposição física a partir da fase de vapor (PVD), como *magnetron sputtering*, arco catódico e descarga a plasma. Entre elas, a técnica de gaiola catódica a plasma (Cathodic Cage Plasma Deposition – CCPD) vem ganhando destaque por apresentar baixo custo, simplicidade de implementação e possibilidade de tratamento de peças de geometria complexa (DAUDT et al., 2012; YAZDANI et al., 2011; BARBOSA et al., 2021; SAMPAIO et al., 2023). Na CCPD, a gaiola de titânio atua como fonte de material, e o efeito de cátodo oco nos furos intensifica o bombardeio iônico, aumentando a taxa de sputtering e a quantidade de material depositado sobre os substratos.

Diversos estudos investigaram os efeitos do número e do diâmetro dos furos da gaiola, da proporção de gases e do tempo de deposição sobre a morfologia e as propriedades dos filmes de TiN

Contudo, a maioria utilizou distâncias substrato–tampa superiores a 32 mm (DAUDT et al., 2012; YAZDANI et al., 2011). Trabalhos mais recentes ainda exploram diferentes configurações de gaiola e parâmetros de deposição, mas poucos avaliaram a influência de distâncias reduzidas entre substrato e tampa ou realizaram caracterização detalhada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), técnica relevante para compreender a estabilidade química e a resistividade elétrica dos filmes (ÇAHA et al., 2019; JÍRŮ et al., 2023; DE ABREU et al., 2022).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar a deposição de filmes finos de TiN sobre vidro por descarga a plasma em gaiola catódica, avaliando o efeito de três combinações distintas de H_2/N_2 no plasma: uma com baixa fração de nitrogênio (20%, A2), outra com fração intermediária (80%, A1) e uma terceira muito rica em nitrogênio (96%, A3). Essas condições foram escolhidas para permitir a comparação entre atmosferas com diferentes teores de nitrogênio, verificando em especial se o aumento da fração de N_2 poderia acentuar diferenças nas

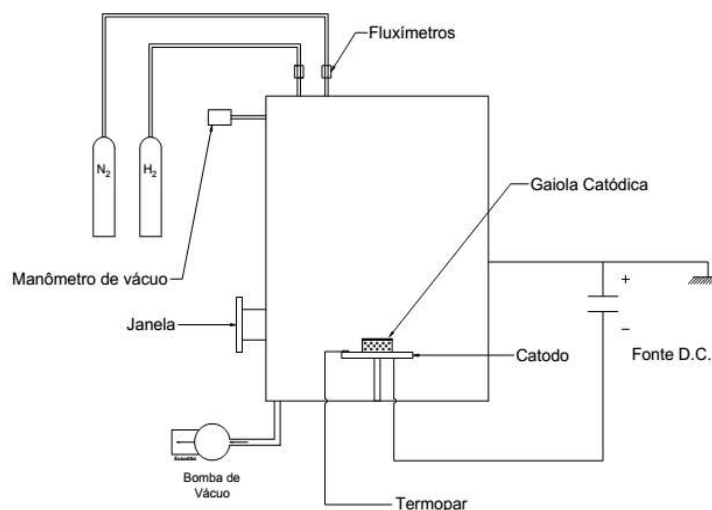
propriedades dos filmes em relação às demais condições, no que diz respeito à taxa de deposição, rugosidade, resistividade elétrica e estabilidade química.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 REATOR E CONFIGURAÇÃO DA GAIOLA CATÓDICA

As deposições foram realizadas em um reator de nitretação a plasma, constituído por uma câmara cilíndrica de aço com tampa articulada, janelas de visualização e sistema de bombeamento a vácuo. A técnica de gaiola catódica a plasma (Cathodic Cage Plasma Deposition – CCPD) tem sido aplicada em diferentes estudos (DAUDT et al., 2012; YAZDANI et al., 2011; BARBOSA et al., 2021; SAMPAIO et al., 2023), destacando-se por sua simplicidade de implementação, baixo custo e possibilidade de tratamento de peças de geometria complexa.

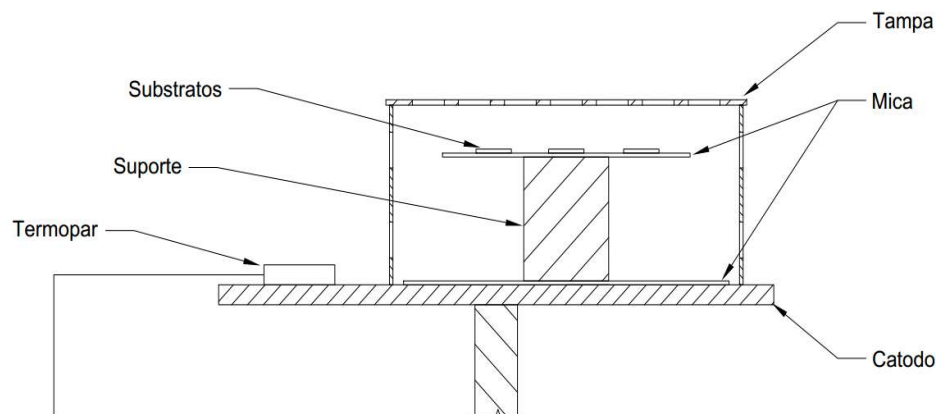
Figura 1 - Representação do equipamento usado na deposição



Fonte: Autor.

A gaiola catódica utilizada neste trabalho foi construída em titânio grau II, com 100 mm de diâmetro, 45 mm de altura e 1 mm de espessura. Possuía 54 furos laterais e 37 furos na tampa, todos com 9 mm de diâmetro. O substrato de vidro foi posicionado sobre uma folha de mica de 70 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, mantido a uma distância de 7 mm da tampa da gaiola. O uso de vidro como substrato foi escolhido por ser um material inerte, permitindo avaliar as propriedades eletroquímicas exclusivamente do filme (MASSIANI et al., 1990). A Figura 2 apresenta um corte esquemático da gaiola catódica sobre o cátodo do reator, mostrando o posicionamento dos substratos, folhas de mica, suporte e termopar.

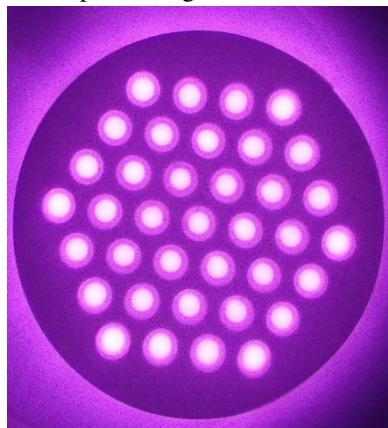
Figura 2 - Corte da gaiola catódica sobre o catodo do reator mostrando como eram posicionados os substratos, as folhas de mica, o suporte e o termopar



Fonte: Autor.

A Figura 3 apresenta a tampa da gaiola catódica, construída em titânio grau II, na qual se observam os 37 furos com 9 mm de diâmetro uniformemente distribuídos. Essa configuração é fundamental para a distribuição do plasma sobre os substratos. Durante a deposição, verificou-se que, sob atmosfera com alta fração de N_2 ($\approx 80\%$), a tampa exibia efeito característico de cátodo oco, resultante da maior concentração de descargas ao longo dos orifícios. Esse comportamento está associado à intensificação do plasma na região, favorecendo processos de ativação e dissociação das espécies nitrogenadas.

Figura 3 – Vista superior da gaiola catódica dentro do reator.



Fonte: Autor.

2.2 CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO

Inicialmente, foi utilizada uma atmosfera de hidrogênio até que o sistema atingisse $300\text{ }^\circ\text{C}$, etapa que contribuiu para a limpeza da gaiola e do substrato e favoreceu a participação do H_2 nas reações subsequentes de formação do filme, conforme descrito por Tamaki et al. (2000). Em

seguida, o fluxo de nitrogênio foi acionado e o plasma foi mantido atuando sobre a gaiola por 40 minutos.

O fluxo dos gases N_2 e H_2 foi controlado por fluxímetros, enquanto a pressão no interior da câmara foi mantida em 1 Torr, regulada por uma válvula manual de saída de gases. A temperatura foi monitorada por um termopar apoiado sobre o cátodo, isolado eletricamente por uma folha de mica.

Foram realizadas três deposições com diferentes combinações de fluxos N_2/H_2 , conforme indicado na Tabela 1:

Tabela 1 – Parâmetros da deposição (fluxo de gases H_2/N_2)

Ensaio	H_2 (sccm)	N_2 (sccm)	Fração de N_2 (%)
A1	50	200	80
A2	200	50	20
A3	10	240	96

Fonte: Autor.

Após cada deposição, a gaiola foi limpa por lixamento manual com lixas até 600 mesh, de modo a remover resíduos acumulados nas paredes internas e furos.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização estrutural dos filmes foi realizada por difração de raios X (DRX), utilizando o equipamento Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm), tensão de 30 kV e corrente de 10 mA. As varreduras foram realizadas na faixa de 2θ entre 10° e 80° , com passo de $0,01^\circ$ e tempo de 3 s por passo, permitindo identificar as fases presentes nos revestimentos.

A reflectometria de raios X (XRR) foi empregada para estimar a espessura dos filmes. As medidas foram realizadas no sistema Bruker D8 Discover, com radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm), em varredura angular entre 0° e 7° , com passo de $0,025^\circ$ e tempo de 1 s por passo. A espessura foi estimada a partir do espaçamento angular entre franjas de Kiessig consecutivas, utilizando a relação aproximada,

$$t \approx \frac{\lambda}{2 \cdot \Delta\theta \cdot \cos \theta_{\text{média}}}$$

em que:

t representa a espessura do filme, λ o comprimento de onda da radiação, $\Delta\theta$ a diferença angular entre duas franjas adjacentes e $\theta_{\text{média}}$ o ângulo médio correspondente. Esse procedimento fornece valores de ordem de grandeza, não considerando ajustes refinados de rugosidade superficial ou densidade, mas adequado para comparações relativas entre as amostras produzidas.

O comportamento eletroquímico dos filmes finos foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), em ensaios realizados entre 23 e 26 °C, utilizando o equipamento Ivium CompactStat pertencente ao Laboratório de Corrosão do Propemmm/IFES. Para os testes, uma área de 1,0 cm² da superfície dos filmes foi delimitada com cola epóxi e exposta a solução de NaCl a 3,5% em peso. O contato elétrico foi feito por meio de uma presilha fixada na extremidade da amostra, a 1 cm da superfície da solução. Essa configuração possibilitou tanto a obtenção dos espectros de impedância, usados para avaliar a estabilidade química, quanto a medição da resistência elétrica dos filmes, a partir da qual foi calculada sua resistividade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes obtidos são mostrados na Figura 4. Observa-se recobrimento uniforme dos substratos e diferenças de tonalidade entre as amostras: A1 e A3 apresentaram coloração alaranjada, enquanto A2 mostrou tom mais próximo do cinza. Essas variações visuais serão discutidas adiante à luz das condições de deposição.

Figura 4 – Substratos de vidro após a deposição dos filmes finos (A1, A2, A3).



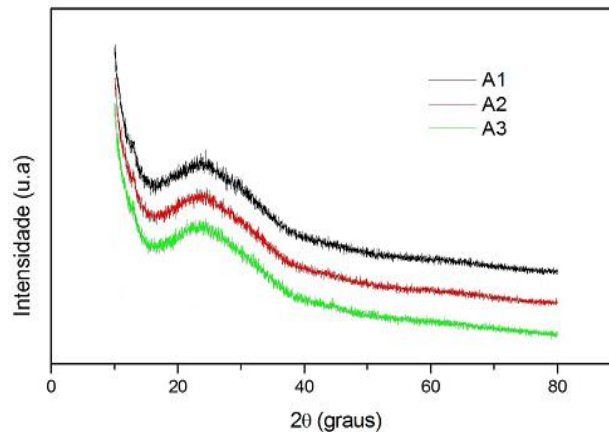
Fonte: Autor.

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos filmes são mostrados na Figura 5. Não se observam picos cristalinos definidos associados ao TiN cúbico, indicando baixa cristalinidade (filmes amorfos ou

nanocristalinos). Esse comportamento é compatível com as condições de deposição empregadas (temperatura moderada e tempo relativamente curto de plasma), que limitam o crescimento cristalino.

Figura 5 – Difratogramas de raios X dos filmes A1, A2 e A3.



Fonte: O Autor

Como a fonte metálica é a gaiola de titânio e a atmosfera contém nitrogênio e hidrogênio, admite-se que os filmes sejam constituídos de nitreto de titânio; a ausência de picos é coerente com estrutura amorfa/nanocristalina (ver, por exemplo, TARNIOWY et al., 1997). A diferença de cor entre as amostras relaciona-se à composição: filmes mais alaranjados costumam estar associados a maior teor de nitrogênio em comparação aos acinzentados (ROQUINY et al., 1999). No presente conjunto, A3 (alaranjado) foi produzido com maior fração de N_2 (96%), enquanto A2 (acinzentado) correspondeu à menor fração (20%).

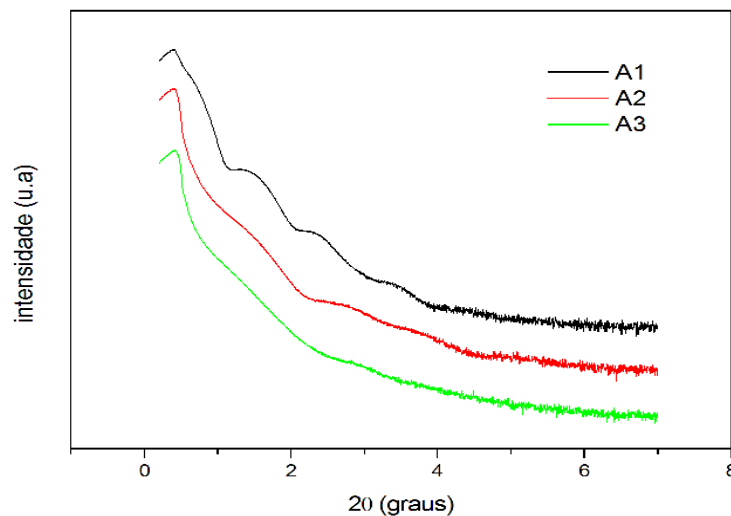
3.2 REFLECTOMETRIA DE RAIOS X (XRR)

A Figura 6 apresenta os reflectogramas obtidos para as amostras A1, A2 e A3. Em todas as curvas é possível observar a presença de oscilações de Kiessig, mais evidentes no filme A1. Essas oscilações decorrem da interferência entre os feixes refletidos pela superfície do filme e pela interface filme/substrato, sendo diretamente relacionadas à espessura da camada depositada.

A espessura dos filmes foi estimada a partir do espaçamento angular entre franjas de Kiessig consecutivas. Os valores obtidos foram de aproximadamente 8,8 nm para A1, 7,4 nm para A2 e 6,3 nm para A3. Observa-se que a amostra A1 apresentou maior espessura, em concordância com as franjas mais evidentes registradas experimentalmente, enquanto A2 e A3 mostraram espessuras inferiores.

Esses valores devem ser considerados como estimativas de primeira ordem, uma vez que efeitos como rugosidade superficial e camadas superficiais de oxidação podem atenuar as franjas e introduzir incertezas adicionais. Ainda assim, a análise evidencia que a variação da razão N_2/H_2 no plasma influenciou a espessura final dos filmes.

Figura 6 – Reflectogramas de raios X dos filmes A1, A2 e A3.



Fonte: Autor.

Comparando-se as espessuras estimadas para os três filmes, observa-se que a amostra A1 ($H_2/N_2 = 50/200$ sccm) apresentou o maior valor, cerca de 8,8 nm, em relação a A2 ($H_2/N_2 = 200/50$ sccm, $\approx 7,4$ nm) e A3 ($H_2/N_2 = 20/240$ sccm, $\approx 6,3$ nm). Nota-se que, embora a amostra A3 tenha sido produzida com a maior fração de nitrogênio (96%), ela não apresentou a maior taxa de deposição.

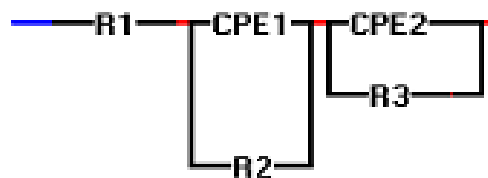
Inicialmente, poderia-se esperar que o aumento da fração de nitrogênio no plasma resultasse em maior taxa de deposição, já que haveria mais espécies de N disponíveis e maior sputtering da gaiola, liberando mais titânio para formação do filme. No entanto, os resultados mostraram que o excesso de nitrogênio, acompanhado da redução proporcional de hidrogênio, não levou a um aumento da taxa de crescimento. Esse resultado sugere que a maior concentração de N_2 não implica necessariamente em maior deposição, indicando que outros fatores, como a presença de hidrogênio no plasma, exercem influência importante no processo. Esse comportamento pode ser compreendido à luz do papel catalítico do hidrogênio: Tamaki et al. (1998) sugerem que os radicais H e NH presentes na atmosfera atuam na ativação da espécie nitrogenada, convertendo NH em nitrogênio atômico altamente reativo na superfície do substrato.

Dessa forma, a presença de hidrogênio em quantidades adequadas favorece a formação de espécies de N ativas, promovendo maior taxa de deposição. No presente trabalho, a maior espessura obtida para a amostra A1, mesmo não sendo a de maior fração de N₂, indica que a proporção de hidrogênio contribuiu de forma decisiva para o crescimento do filme.

3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Para interpretar os resultados de impedância foi proposto o circuito equivalente da Figura 7, composto por três resistências (R1, R2 e R3) e dois elementos de fase constante (CPE1 e CPE2). Nesse modelo, R1 representa a resistência da solução eletrolítica, R2 corresponde à resistência elétrica da porção do filme que atua como caminho condutor entre a região em contato com a solução e o conector metálico, e R3 está associado à resistência de transferência de carga na interface filme/solução. Os elementos CPE1 e CPE2 descrevem os comportamentos capacitivos não ideais: o primeiro relacionado ao filme propriamente dito e o segundo à interface eletroquímica. O uso de CPEs é necessário porque superfícies de filmes finos tendem a apresentar heterogeneidades, como rugosidade, porosidade ou variações locais de composição (NOBRE e LANFREDI, 2000; CUNHA et al., 2009).

Figura 7 - Circuito elétrico usado para ajustes das curvas de impedância.

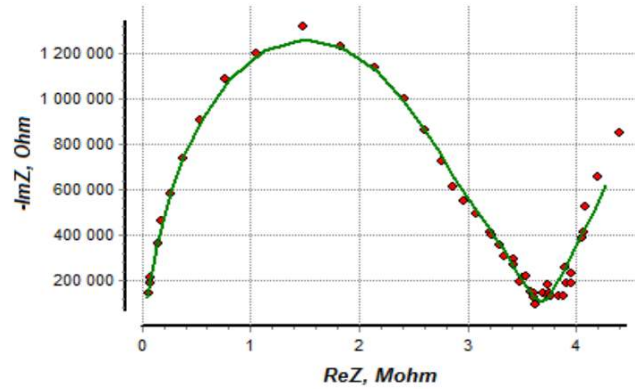


Fonte: Autor.

As curvas de Nyquist obtidas experimentalmente para os filmes A1, A2 e A3 são apresentadas nas Figuras 8, 9 e 10. Em todos os casos, observam-se dois arcos distintos. O primeiro, localizado à esquerda do gráfico (alta frequência), está relacionado à resistência e capacitância associadas à condução transversal da corrente elétrica ao longo do próprio filme, desde a região em contato com a solução até o conector metálico. Em outras palavras, parte do filme funciona como uma “trilha condutora”, semelhante a uma fita adesiva, conduzindo a corrente até o contato elétrico. Já o segundo arco, situado em baixas frequências (à direita), corresponde aos processos de transferência de carga e à interação eletroquímica na interface filme/solução. A comparação entre os filmes mostra que A1 e A2 apresentam arcos mais pronunciados em baixas

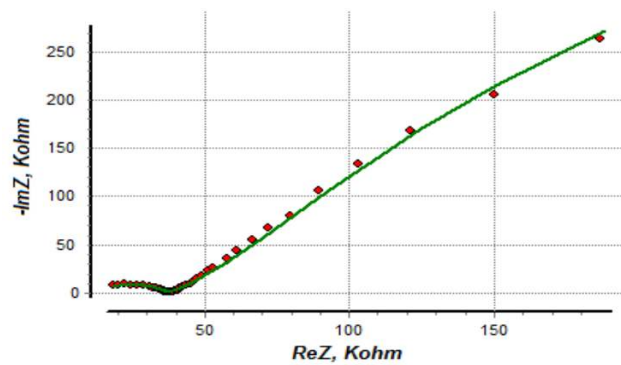
frequências, sugerindo maior resistência à corrosão, enquanto A3 exibe um arco reduzido nessa região, indicando menor estabilidade química frente ao eletrólito.

Figura 8 - Curvas de Nyquist do filme A1, curva teórica em verde e a experimental, os pontos vermelhos.



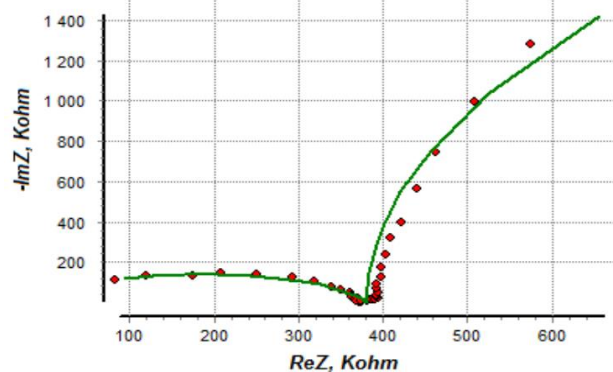
Fonte: Autor.

Figura 9 – Curva de Nyquist do filme A2.



Fonte: Autor.

Figura 10 – Curva de Nyquist do filme A3.



Fonte: Autor.

Ajustando as curvas experimentais ao circuito equivalente da Figura 7, obtiveram-se os parâmetros resumidos na Tabela 3. Esses valores permitem comparar a resistência elétrica dos filmes (R2), a resistência de transferência de carga (R3) e os elementos capacitivos associados ao comportamento do filme e da interface eletroquímica (CPE1 e CPE2).

Tabela 2 - Parâmetros dos elementos do circuito elétrico obtidos por ajuste às curvas de impedância.

Parâmetro	A1	A2	A3
R2 (Ω)	$3,4 \times 10^6$	$3,9 \times 10^4$	$3,8 \times 10^5$
CPE1 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	$2,7 \times 10^{-10}$	$3,5 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-10}$
n1	0,82	0,53	0,81
R3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$8,8 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	$7,6 \times 10^6$
CPE2 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	$9,3 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$
n2	0,38	0,69	1,00

Fonte: Autor.

A análise da Tabela 3 permite observar diferenças significativas entre os três filmes. Como o substrato de vidro é quimicamente inerte, os valores de R3 refletem unicamente a resistência de transferência de carga na interface filme/solução, servindo como um indicativo da estabilidade eletroquímica do TiN depositado. Nota-se que A1 ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 50/200$ sccm) apresentou o maior valor de R3 ($8,8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$), seguido de A2 ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 200/50$ sccm, $1,0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$), enquanto A3 ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 10/240$ sccm) exibiu uma resistência muito inferior ($7,6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Isso sugere que a presença de hidrogênio em quantidades adequadas favorece a formação de um filme mais estável, enquanto a maior fração de nitrogênio, no caso de A3, não resultou em melhor desempenho frente ao eletrólito. Além disso, os valores do expoente n2, que descreve a idealidade do comportamento capacitivo da interface, variaram entre 0,38 (A1), 0,69 (A2) e 1,00 (A3). O valor unitário obtido para A3 indica uma superfície mais homogênea do ponto de vista eletroquímico, ainda que esse filme tenha sido o menos estável em termos de resistência à interação com a solução.

A partir dos valores de R2 e das espessuras estimadas para cada amostra, foi possível calcular a resistividade elétrica dos filmes. Esses resultados estão resumidos na Tabela 4. A comparação entre as amostras permite avaliar não apenas a condutividade intrínseca do TiN depositado, mas também o impacto da composição gasosa utilizada na deposição sobre as propriedades elétricas finais dos filmes.

Tabela 3 - Resistividades elétricas dos filmes a partir das resistências elétricas obtidas dos resultados de impedância eletroquímica

Amostra	Resistividade ($\Omega \cdot m$)
A1	$6,0 \times 10^{-2}$
A2	$5,8 \times 10^{-4}$
A3	$4,8 \times 10^{-3}$

Fonte: Autor.

Os valores de resistividade apresentados na Tabela 4 mostram que a amostra A2 ($H_2/N_2 = 200/50$ sccm), obtida com a maior fração de hidrogênio, apresentou o menor valor, cerca de $5,8 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$, indicando melhor condução elétrica entre os filmes analisados. Em contraste, A1 ($H_2/N_2 = 50/200$ sccm), com predomínio de nitrogênio, apresentou a maior resistividade, aproximadamente $6,0 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$, enquanto A3 ($H_2/N_2 = 10/240$ sccm), depositada praticamente sem hidrogênio, exibiu valor intermediário, $4,8 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$. Esses resultados reforçam que a presença de hidrogênio em quantidades adequadas no plasma desempenha papel decisivo no crescimento de filmes mais condutores, possivelmente pela ativação mais eficiente das espécies de nitrogênio.

Os valores de resistividade obtidos neste trabalho ($5,8 \times 10^{-4}$ a $6,0 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$) são muito menores do que os reportados por Tarniowy et al. (1997) para filmes de TiN amorfos (1 a $10 \Omega \cdot m$), mas ainda várias ordens de magnitude maiores que os valores típicos de TiN cristalino, que se situam na faixa de dezenas a centenas de $\mu\Omega \cdot cm$ ($\approx 10^{-7}$ a $10^{-6} \Omega \cdot m$) (WANG et al., 2019; CAMERON et al., 2023). Isso indica que os filmes produzidos não apresentam comportamento puramente cristalino nem totalmente amorfo, mas se encontram em um regime intermediário, possivelmente associado à sua baixa espessura (inferior a 10 nm), estrutura nanocristalina/amorfizada e às particularidades do processo de deposição por gaiola catódica. Esse regime híbrido de condução merece investigação complementar, sobretudo por sugerir a coexistência de caminhos condutores localizados com regiões menos ordenadas, o que pode ter implicações relevantes na aplicação tecnológica de filmes ultrafinos.

4 CONCLUSÕES

A deposição de filmes finos de TiN por gaiola catódica a plasma, em substratos de vidro, mostrou-se viável em baixa temperatura (300 °C) e curta distância substrato–tampa (7 mm). A configuração da gaiola, com elevado número de furos, associada ao efeito de cátodo oco, permitiu taxas de deposição adequadas mesmo em espessuras inferiores a 10 nm.

A difração de raios X revelou a formação de filmes com baixa cristalinidade, compatíveis com estruturas amorfas ou nanocristalinas. A reflectometria de raios X permitiu estimar espessuras entre 6,3 e 8,8 nm, destacando o papel do hidrogênio como catalisador na ativação de espécies nitrogenadas, o que favoreceu maior taxa de crescimento em determinadas condições.

Os ensaios de impedância eletroquímica mostraram diferenças significativas no comportamento eletroquímico dos filmes. As amostras produzidas com fração intermediária de nitrogênio e maior teor de hidrogênio apresentaram maior resistência à corrosão e menor resistividade elétrica. Por outro lado, o excesso de nitrogênio no plasma reduziu a estabilidade química e não contribuiu para a melhora da condução.

A resistividade elétrica variou entre $5,8 \times 10^{-4}$ e $6,0 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$, valores muito inferiores aos relatados para TiN amorfo ($1-10 \Omega \cdot m$) (TARNIOWY et al., 1997), mas ainda ordens de magnitude superiores ao TiN cristalino ($\approx 10^{-7}$ a $10^{-6} \Omega \cdot m$) (WANG et al., 2019; CAMERON et al., 2023). Isso indica que os filmes produzidos apresentam um comportamento intermediário, associado à baixa espessura e à estrutura parcialmente amorfizada, sugerindo um regime híbrido de condução elétrica.

Em síntese, os resultados demonstram que a técnica de gaiola catódica pode produzir filmes ultrafinos de TiN com propriedades elétricas e químicas ajustáveis pela composição gasosa do plasma. O controle da fração H_2/N_2 mostrou-se determinante para a estabilidade e a condução dos filmes. Investigações adicionais envolvendo aumento de espessura, variação da temperatura de deposição e análises avançadas de estrutura local são recomendadas para aprofundar a compreensão desse regime intermediário de condução em TiN ultrafino.



REFERÊNCIAS

- ANNUNZIATA, M.; OLIVA, A.; BASILE, M. A.; GIORDANO, M.; MAZZOLA, N.; RIZZO, A.; LANZA, A.; GUIDA, L. The effects of titanium nitride-coating on the topographic and biological features of TPS implant surfaces. *Journal of Dentistry*, v. 39, n. 11, p. 720-728, 2011. ISSN 0300-5712.
- BARBOSA, M. G. C. et al. Surface modification of tool steel by cathodic cage TiN deposition. *Surface Engineering*, v. 37, n. 3, p. 334-342, 2021.
- CAMERON, D. C. et al. Electrical properties of TiN thin films grown by ALD. *ACS Applied Electronic Materials*, v. 5, n. 7, p. 3056-3065, 2023. doi:10.1021/acsaelm.3c00379.
- ÇAHA, I. et al. Corrosion and tribocorrosion behaviour of titanium nitride thin films grown on titanium under different deposition times. *Surface and Coatings Technology*, v. 374, p. 878-888, 2019. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.073.
- CUNHA, L. T. et al. The role of composition, morphology and crystalline structure in the electrochemical behaviour of TiN_x thin films for dry electrode sensor materials. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 1, p. 59-67, 2009. ISSN 0013-4686.
- DAUDT, F. N. et al. TiN thin film deposition by cathodic cage discharge: effect of cage configuration and active species. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 406, 12th High-Tech Plasma Processes Conference, 2012. ISSN 1742-6588.
- DE ABREU, L. H. P. et al. The effect of cathodic cage plasma TiN deposition on surface properties of conventional plasma nitrided AISI-M2 steel. *Metals*, v. 12, n. 6, art. 961, 2022. doi:10.3390/met12060961.
- JÍRŮ, J. et al. The use of electrochemical methods to determine the effect of nitrides of alloying elements on the electrochemical properties of titanium β -alloys. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 24, n. 2, art. 1656, 2023. doi:10.3390/ijms24021656.
- MADUREIRA, H. P. et al. Study of the optoelectronic properties of titanium nitride thin films deposited on glass by reactive sputtering in the cathodic cage. *Materials Research*, v. 26, e20230187, 2023. doi:10.1590/1980-5373-MR-2023-0187.
- MASSIANI, Y. et al. Electrochemical study of titanium nitride films obtained by reactive sputtering. *Thin Solid Films*, v. 191, p. 305-306, 1990.
- NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Dielectric spectroscopy on Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramic: an approach based on the complex impedance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, p. 2457-2464, 2003. ISSN 0022-3697.
- ROQUINY, Ph.; BODART, F.; TERWAGNE, G. Color control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100 °C. *Surface and Coatings Technology*, v. 116-119, p. 278-283, 1999.
- SAMPAIO, W. R. V. et al. Influence of using different titanium cathodic cage plasma deposition configurations on the mechanical, tribological, and corrosion properties of AISI 304 stainless



steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 475, art. 130149, 2023.
doi:10.1016/j.surfcoat.2023.130149.

SHAMSUDDIN, M. et al. Titanium nitride (TiN) as a promising alternative to plasmonic metals: a comprehensive review of synthesis and applications. *Materials Advances*, v. 5, n. 2, p. 457-476, 2024. doi:10.1039/D3MA01034J.

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.

TARNIOWY, A.; MANIA, R.; REKAS, M. The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films. *Thin Solid Films*, v. 298, p. 221-225, 1997.

TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering R: Reports*, v. 45, p. 1-88, 2004. ISSN 0927-796X.

VASU, K.; KRISHNA, M. G.; PADMANABHAN, K. A. Conductive-atomic force microscopy study of local electron transport in nanostructured titanium nitride thin films. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 22, p. 7702-7706, 2011.

WANG, C. et al. Resistivity of 30 nm thick TiN films deposited on various 10 nm thick interfacial layers. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 37, n. 6, 2019.
doi:10.1116/1.5122878.

YAZDANI, A.; SOLTANIEH, M.; AGHAJANI, H.; RASTEGARI, S. A new method for deposition of nano sized titanium nitride on steels. *Vacuum*, v. 86, n. 2, p. 131-139, 2011.

YUSTE, M. et al. Improving the visible transmittance of low-e titanium nitride based coatings for solar thermal applications. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 5, p. 1784-1788, 2011. ISSN 0169-4332.