



PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DE FILMES SEMICONDUTORES À BASE DE TITÂNIO DESENVOLVIDOS POR MÉTODO DE NITRETAÇÃO À PLASMA EM DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE GAIOLA CATÓDICA E FONTES DE ALIMENTAÇÃO

Vinicius Alexandre e Joel Stryhalski

Instituto Federal de Santa Catarina

Bacharelado em Engenharia Elétrica – TCC II

Câmpus Jaraguá do Sul – Rau

Email: vinicius.alexandre.js@gmail.com, joel@ifsc.edu.br

04/01/2025

RESUMO

Este trabalho investiga o desenvolvimento e caracterização de semicondutores à base de nitreto de titânio (TiN), depositados por plasma em gaiola catódica. O estudo examina a influência da aplicação de uma fonte assimétrica bipolar pulsada (ABiPPS) na formação de filmes finos, analisando suas propriedades ópticas e elétricas. Os filmes produzidos foram caracterizados por espectrofotometria para determinar transmitância e refletância, e por medições elétricas utilizando a técnica de quatro pontas e efeito Hall na configuração de Van der Pauw. Os resultados demonstraram que a técnica ABiPPS permitiu a otimização dos parâmetros de deposição, resultando em filmes com elevada refletância na região ultravioleta e boa transmitância no infravermelho, características úteis para revestimentos reflexivos e janelas ópticas. Além disso, a resistividade elétrica das amostras variou significativamente, sugerindo influência da deposição sobre a densidade de portadores de carga. Os resultados indicam o potencial da técnica ABiPPS para aplicações em dispositivos avançados, destacando a necessidade de um maior controle das condições experimentais para melhorar a estabilidade do plasma e a reprodutibilidade dos filmes.

Palavras-chave: semicondutores, nitretação à plasma, gaiola catódica, fonte assimétrica bipolar pulsada, propriedades mecânicas e elétricas.

ABSTRACT

This study investigates the development and characterization of titanium nitride (TiN)-based semiconductors deposited by cathodic cage plasma. The research examines the influence of applying an asymmetric bipolar pulsed power supply (ABiPPS) on the formation of thin films, analyzing their optical and electrical properties. The produced films were characterized by spectrophotometry to determine transmittance and reflectance and by electrical measurements using the four-point probe technique and Hall effect in the Van der Pauw configuration. The results demonstrated that the ABiPPS technique enabled the optimization of deposition parameters, resulting in films with high reflectance in the ultraviolet region and good transmittance in the infrared, making them suitable for reflective coatings and optical windows. Additionally, the electrical resistivity of the samples varied significantly, suggesting that the deposition process influences charge carrier density. The findings highlight the potential of the ABiPPS technique for advanced device applications while emphasizing the need for greater

control of experimental conditions to improve plasma stability and film reproducibility.

Keywords: semiconductors, plasma nitriding, cathodic cage, asymmetric bipolar pulsed power supply, optical and electrical properties.

1 INTRODUÇÃO

Devido às novas aplicações tecnológicas relacionadas à placas solares, vidros autolimpantes, telas inteligentes e tratamentos superficiais, há crescente demanda por materiais com propriedades mecânicas e elétricas aprimoradas, o que tem impulsionado a pesquisa em técnicas de deposição de filmes finos semicondutores [1]. Com relação à processamento de materiais, a técnica de nitretação à plasma, especialmente quando realizada por meio da técnica de gaiola catódica, tem se mostrado uma abordagem promissora para a modificação e tratamento superficial de materiais metálicos; no entanto, a combinação dessa técnica com uma fonte de alimentação de tensão assimétrica bipolar pulsada em plasma (ABiPPS) é um campo pouco explorado na literatura científica, uma vez que foi desenvolvida e aplicada pela primeira vez recentemente no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies da UDESC [2].

Estudos anteriores, como os realizados por [3] e [4], demonstraram que a otimização e parametrização do procedimento da técnica de nitretação à plasma são significativos para a obtenção de filmes com propriedades especiais. A atenção e a compreensão de efeitos elétricos e outros efeitos físicos elementares da matéria já foram demonstrados essenciais para a melhoria dos mecanismos de obtenção de filmes finos metálicos; dessa maneira, alguns desses efeitos e propriedades são denominados “catodo oco”, “energia de banda proibida”, bem como o estudo da matéria em estado de plasma e a utilização de fontes elétricas de corrente contínua em pulsos na ordem de centenas de volts de amplitude e comprimentos reguláveis [3][2].

Diante da lacuna na literatura científica citada, este trabalho visa relatar uma pesquisa exploratória no campo de desenvolvimento e caracterização de semicondutores à base de nitreto de titânio (TiN); testando a fonte ABiPPS aplicada ao método de nitretação à plasma em gaiola catódica. A pesquisa se concentra no relato da produção do semicondutor, bem como na análise da resistividade elétrica dos filmes produzidos, utilizando a técnica de quatro pontas por efeito Hall na configuração de Van der Pauw, além de caracterizar a

transmitância e refletância dos filmes por espectrofotometria. A fundamentação teórica aborda os princípios de funcionamento da gaiola catódica, da ABiPPS e os alguns métodos de caracterização físicas dos materiais estudados, destacando sua importância para melhoria das propriedades elétricas e ópticas dos materiais. A pesquisa busca não apenas contribuir para o entendimento dos mecanismos envolvidos nesse processo, mas também fornecer dados relevantes que possam servir como base para futuras investigações.

Por ser uma técnica recente e com poucos dados na literatura, este trabalho buscou investigar a aplicação de fontes assimétricas bipolares pulsadas (ABiPPS) associadas à técnica de plasma em gaiola catódica, concentrando-se na fabricação e caracterização de filmes semicondutores de nitreto de titânio (TiN). Dada a natureza introdutória e a infraestrutura disponível, optou-se por focar nas análises ópticas e elétricas dos filmes produzidos, enquanto parâmetros críticos, como pressão e temperatura do sistema, foram mantidos constantes com base em boas práticas experimentais para garantir a viabilidade dos testes. Apesar dessas limitações, o presente estudo visa avançar o conhecimento na área de engenharia de materiais e eletrônica, promovendo inovações que atendam às exigências do mercado por materiais e de superfícies.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Deposição por plasma em gaiola catódica

O plasma pode ser utilizado para modificar as propriedades ópticas, elétricas, fotocatalíticas e da superfície dos materiais. Essa técnica destaca-se pela simplicidade em termos de fabricação, uma vez que não exige altas temperaturas e apresenta baixo impacto ambiental por conta dos baixos resíduos. No método de plasma, com o aumento da tensão dentro do plasma, a energia é transferida para as partículas carregadas, permitindo que elas gerem mais partículas carregadas por meio de colisões inelásticas com partículas neutras de um gás no sistema, resultando em um aumento significativo na corrente. No entanto, essa corrente é limitada pela impedância de saída da fonte. A transição do gás neutro para o plasma ocorre durante a descarga *Townsend*, quando há geração de cargas devido à ionização dos átomos causada por impacto eletrônico [5].

De acordo com [6], o uso de plasma como agente físico permite gerar um intenso fluxo de íons de um gás, como o nitrogênio (N₂) ou argônio (Ar), direcionado a uma superfície sólida conhecida como alvo. Esse alvo, posicionado como o cátodo em um circuito elétrico e submetido a uma tensão negativa, recebe os íons, que transferem momento linear para os átomos de sua superfície. Quando a energia dos íons é suficientemente alta, alguns átomos podem ser ejetados do alvo, fenômeno conhecido como *sputtering*.

Segundo [6], além desse processo de ejeção, outros fenômenos podem ocorrer no alvo devido ao impacto dos íons, tais como:

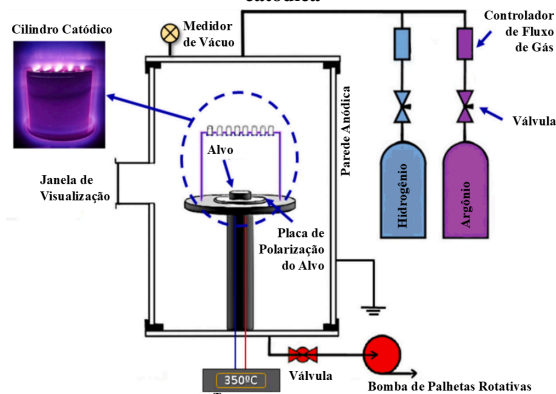
- O íon pode ser refletido e, nesse processo, possivelmente neutralizado.
- O impacto do íon pode levar à ejeção de um ou mais elétrons do alvo, conhecidos como elétrons secundários, que desempenham um papel importante na manutenção da descarga luminescente.
- O íon também pode penetrar no alvo, um processo conhecido como implantação iônica, amplamente aplicado na tecnologia de microeletrônica.
- O impacto do íon pode ainda causar um rearranjo no material, levando a mudanças na posição dos átomos ou à criação de lacunas e defeitos na rede cristalina.

A gaiola catódica (ou cilindro catódico, a depender da configuração) é uma configuração amplamente utilizado em processos de tratamento de superfícies metálicas e deposição de filmes finos via técnicas de plasma, como a pulverização catódica. Este sistema é constituído por um cilindro e uma tampa perfurada, ambos feitos de material condutor, que pode ser o próprio material a ser depositado ou um componente do filme. O substrato (alvo), sobre o qual o filme será depositado, é colocado no interior da gaiola, posicionado de forma isolada eletricamente em relação ao cátodo do reator. Esse arranjo permite o confinamento do plasma e a deposição controlada de materiais no substrato, tornando o processo atrativo para a produção de filmes com propriedades específicas [6].

Na deposição por plasma, a gaiola catódica é exposta ao bombardeamento de átomos ionizados, gerando o efeito de *sputtering*, ou pulverização catódica. Como citado anteriormente, durante esse processo os átomos do material da gaiola são ejetados, e um dos efeitos engloba os átomos serem depositados sobre o substrato, formando o filme.

Na Fig. 01 é possível ver um exemplo de um sistema de deposição por plasma em gaiola catódica, assim como uma foto do cilindro catódico envolto em plasma; no exemplo são injetados gás hidrogênio (H₂) e gás argônio (Ar) como fonte de íons e átomos livres para reações físicas de energização e choque com o componente a ser depositado no substrato (Alvo).

Figura 01: Esquemático do sistema de deposição por plasma em gaiola catódica



Fonte: Adaptado de [24].



A geometria da gaiola, a quantidade e o diâmetro dos furos, bem como a espessura das paredes, são fatores determinantes na eficiência do processo de deposição. Como mencionado por [7], essas variáveis influenciam diretamente a taxa de deposição e as características do filme depositado, como rugosidade e espessura [7]. A aplicação dessa técnica tem mostrado resultados promissores, especialmente em materiais como o nitreto de titânio, conforme discutido por [7] e [8].

Outra característica é o efeito de borda nas regiões dos furos, que por sua vez pode aumentar a taxa de *sputtering*, favorecendo a deposição do filme sobre o substrato [9]. A otimização dos parâmetros de deposição é essencial para obter filmes com propriedades desejadas, sendo necessárias mais pesquisas relacionadas a cada tipo de influência que cada componente gera no sistema, uma vez que muitos desses parâmetros são dependentes entre si, dificultando o controle do processo.

Estudos como o de [10] abordaram a nitretação iônica em gaiola catódica, analisando a influência de parâmetros como pressão no reator e posição da amostra em relação à gaiola. Essas pesquisas destacaram a importância da configuração da gaiola e seus efeitos na eficiência da deposição e nas propriedades dos filmes depositados.

Além disso, a espessura da tampa da gaiola também desempenha um papel crítico no confinamento do plasma e na qualidade do filme. Estudos comparativos com gaiolas de diferentes espessuras, como investigado por [3], mostram que o aumento da espessura da tampa intensifica o efeito de cátodo oco, resultando em filmes com maior rugosidade e uma taxa de deposição significativamente maior [3].

2.1.1 Cátodo oco

A presença de furos na estrutura da gaiola catódica pode gerar o chamado efeito de cátodo oco, que ocorre quando o campo elétrico se intensifica nas regiões dos furos, aumentando significativamente a taxa de pulverização nesses pontos. Durante o processo, os elétrons ficam confinados nessas áreas e oscilam, promovendo a ionização e a excitação adicional dos átomos. Ao iniciar-se a descarga, a região luminescente é restrita ao interior da cavidade, onde ocorre uma alta densidade de partículas pulverizadas, as quais são expulsas da cavidade pelo fluxo de gás e pelo próprio campo elétrico da área de furo [11]. Este efeito resulta em uma maior densidade de íons e, conseqüentemente, em uma maior deposição de material sobre o substrato.

Conforme [12], o cátodo oco é amplamente utilizado devido à sua eficiência em aumentar a densidade de plasma em aplicações industriais. Isso ocorre porque a configuração geométrica da cavidade cria condições para o confinamento dos elétrons, prolongando sua trajetória efetiva e, conseqüentemente, aumentando a probabilidade de colisões inelásticas que resultam em ionização e excitação. O plasma gerado na cavidade apresenta alta densidade de íons e baixa temperatura de elétrons, o que contribui para a uniformidade

da deposição em tratamentos superficiais e produção de filmes finos.

Além disso, a configuração do cátodo oco influencia diretamente as propriedades finais do filme depositado. [8] demonstraram que a variação no diâmetro e na quantidade de furos impacta na uniformidade do filme, bem como na densidade e adesão do material ao substrato. [12] destacam que as descargas de cátodo oco são especialmente úteis para sistemas que requerem altas taxas de deposição e baixa contaminação, como no caso de processos de pulverização catódica e deposição assistida por plasma.

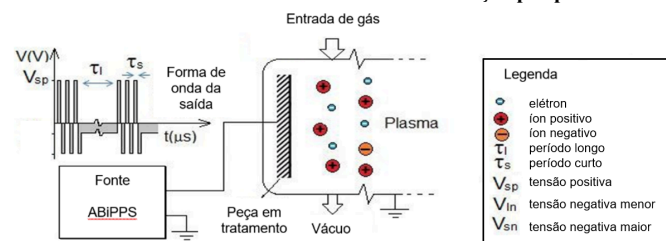
Outro aspecto importante é o comportamento oscilatório dos elétrons confinados na cavidade, que produz regiões de potencial elevado no interior do cátodo. Essas regiões promovem a formação de zonas de alta luminosidade, conhecidas como regiões de descarga brilhante, típicas de sistemas de cátodo oco. O controle desses parâmetros, como o tamanho e a forma da cavidade, é essencial para otimizar o processo e garantir a repetibilidade dos resultados [12].

2.2 Fonte de tensão assimétrica bipolar pulsada em plasma (ABiPPS)

Com base na hipótese de que os pulsos positivos aumentariam a emissão de elétrons secundários do cátodo devido ao bombardeamento eletrônico, foi desenvolvida por [2], no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies da UDESC, uma fonte de tensão pulsada bipolar que oferece maior flexibilidade na configuração da forma de onda de tensão. Nessa fonte, as amplitudes dos pulsos positivo e negativo são controladas de maneira independente. A forma de onda proposta é composta por pulsos curtos positivos, seguidos por pulsos curtos negativos e um pulso longo negativo. Essa fonte é denominada *Asymmetric Bipolar Plasma Power Supply* ou simplesmente ABiPPS [13]. Por ser recentemente construída, a ABiPPS é uma tecnologia pouco explorada no estudo de tratamento de superfícies de materiais, sendo uma das suas aplicações documentadas na criação de camadas de óxidos em aço AISI 1006 pelos próprios desenvolvedores do equipamento [14].

A ABiPPS utiliza uma forma de onda de tensão pulsada assimétrica, alternando entre picos curtos e intensos de tensões positivas e negativas, com largura de pulso ajustável a partir de 500 ns. Esse padrão pulsado permite o bombardeamento intercalado de íons e elétrons na superfície da amostra, o que contribui para uma maior estabilidade do plasma além de uma melhora na taxa de ionização [14]. A Fig. 02 ilustra o esquema experimental do sistema ABiPPS, destacando a forma de onda de tensão fornecida pela fonte.

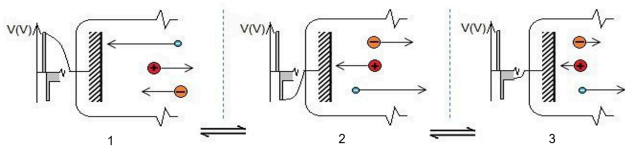
Figura 02: Forma de onda de tensão fornecida pela fonte de alimentação ABiPPS conectada às amostras durante a oxidação por plasma.



Fonte: Adaptado de [14]

Durante o pico de tensão positiva, a amostra é bombardeada por elétrons excitados e íons negativos de oxigênio, enquanto no pico de tensão negativa, íons positivos são acelerados em direção à superfície. Esse comportamento intercalado facilita o controle sobre a energia entregue à superfície, promovendo uma distribuição homogênea de energia, o que favorece a formação de camadas de óxido coesas e uniformes [14]. A Fig. 03 detalha o bombardeamento sequencial de íons e elétrons nos diferentes estágios de tensão, representando os momentos em que a amostra é impactada por cargas de polaridades diferentes.

Figura 03: Forças experimentadas por elétrons e íons em diferentes momentos no gráfico da forma de onda de tensão: Legenda: (1) alta tensão positiva, de modo que os portadores de carga negativa (elétrons e íons negativos) são acelerados em direção ao eletrodo (amostras); (2) alta tensão negativa, de modo que os íons positivos são acelerados em direção ao eletrodo; (3) tensão negativa mais baixa (por um período mais longo), de modo que os íons positivos atingem o eletrodo com energia média moderada.



Fonte: Adaptado de [14]

Esse bombardeamento alternado é o diferencial da tecnologia ABiPPS para a manutenção do plasma, mesmo quando camadas de óxido isolante começam a se formar na superfície do material. Em processos de oxidação ou nitretação convencionais, a formação de camadas isolantes pode gerar arcos de plasma (*arcing*), resultando em danos à superfície e dificuldades na continuidade do processo. A ABiPPS minimiza esse risco ao promover a emissão de elétrons secundários, que mantém a descarga de plasma estável durante todo o tratamento [14].

A flexibilidade da ABiPPS também se revela na capacidade de controlar o crescimento da camada de óxido, ajustando os parâmetros dos pulsos, como os picos de tensão e a duração dos períodos de baixa tensão. Dessa forma, o aquecimento controlado da superfície facilita a difusão de átomos, permitindo um alívio de tensões na camada de óxido e melhorando a coesão entre a camada e o substrato.

Sobre as complicações relacionadas à fonte aplicada no tratamento de superfícies, é relatado que o uso da ABiPPS requer atenção rigorosa ao ajuste dos parâmetros da máquina, como os valores de pico de tensão e os períodos entre os pulsos, para garantir a eficácia do tratamento. O processo de

oxidação pode ser sensível a esses parâmetros, sendo necessário monitoramento contínuo para evitar sobrecargas que poderiam causar um aquecimento inadequado ou uma formação de camadas não homogêneas [14]. Além disso, a manutenção do equilíbrio entre o bombardeamento de íons e elétrons ao longo do processo pode exigir ajustes frequentes, dependendo das condições do material e do tratamento.

Em experimentos com aço AISI 1006, a ABiPPS foi capaz de gerar camadas de óxido com até 6 μm de espessura após apenas 0,5 horas de tratamento a 500°C, o que demonstra a eficiência desse método em operar com temperaturas mais baixas e tempos de tratamento reduzidos, se comparado a outros métodos de oxidação por plasma [14]. Contudo, essa eficiência depende diretamente do controle preciso dos parâmetros da fonte de tensão, o que destaca a importância de um ajuste cuidadoso durante o processo.

2.3 Caracterização de propriedades ópticas

A caracterização das propriedades ópticas de filmes finos é realizada por espectrofotometria, um método comum para compreender a interação da radiação eletromagnética com o material. Essa técnica permite determinar parâmetros como refletância (R), transmitância (T) e absorção (α), que estão diretamente relacionados à estrutura eletrônica e à microestrutura do material [15].

As propriedades ópticas são descritas pelo índice de refração complexo ($\tilde{n} = n + ik$), em que a parte real de \tilde{n} é o índice de refração $n(\lambda)$ e a parte imaginária $k(\lambda)$ é o coeficiente de extinção e é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção α [16].

A refletância e a transmitância medem a quantidade de luz refletida e transmitida pelo material, respectivamente [16]. Em filmes semicondutores, esses parâmetros são fortemente influenciados pela dopagem e pela densidade de defeitos. [17] destaca que a dopagem com metais como nióbio em filmes de TiO₂ pode alterar significativamente o comportamento óptico, reduzindo a energia de banda proibida e aumentando a absorção em regiões específicas do espectro.

Através da determinação e quantificação dos valores ópticos, outros importantes dados podem ser retirados dos materiais, por exemplo, a determinação da energia de banda proibida (Eg) é realizada a partir de curvas de absorção utilizando o método de Tauc. Este método correlaciona o coeficiente de absorção à energia do fóton (hv), considerando a relação $(\alpha hv)^n = B(hv - Eg)$, onde B é uma constante do material e n depende do tipo de transição eletrônica (n = 2 para transições diretas e n = 1/2 para transições indiretas). A extrapolação linear da região linear do gráfico permite determinar Eg com precisão [16].

Estudos baseados no modelo de dielétrico complexo, que integra termos de Drude e Tauc-Lorentz, permitem descrever detalhadamente as transições eletrônicas intrabandas e entre bandas de valência e condução. O termo de Drude modela a

dinâmica dos portadores de carga livres, enquanto o de Tauc-Lorentz descreve as transições eletrônicas interbandas, permitindo calcular não apenas E_g , mas também a densidade de portadores de carga e sua mobilidade.

2.3.1 Energia de banda proibida

A energia de banda proibida (E_g) (*band gap energy*) é uma propriedade eletrônica fundamental que descreve a diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) em materiais sólidos. Essa lacuna de energia determina a capacidade do material de conduzir eletricidade e é amplamente utilizada para caracterizar semicondutores e isolantes. Em semicondutores, o E_g é a quantidade mínima de energia necessária para promover um elétron da BV para a BC, criando portadores de carga livres essenciais para a condução elétrica [18][12].

A largura do E_g é uma propriedade intrínseca de cada material e está relacionada à sua estrutura cristalina. Por exemplo, no dióxido de titânio (TiO_2), a fase anatase possui um E_g de aproximadamente 3,2 eV (transição indireta), enquanto a fase rutilo apresenta E_g de 3,0 eV (transição direta). Esses valores definem o comportamento óptico e eletrônico do material, tornando-o adequado para aplicações como fotocatalise e dispositivos optoeletrônicos [19].

A transição eletrônica entre as bandas de energia pode ser direta ou indireta:

- Transição Direta: Acontece sem necessidade de interação com um fônon, o que facilita a absorção de fótons. Essa característica é típica em materiais como arseneto de gálio (GaAs) e na fase rutilo do TiO_2 [18][17].
- Transição Indireta: Requer a interação com um fônon para conservar o momento cristalino. Esse tipo de transição ocorre na fase anatase do TiO_2 e no silício (Si), resultando em tempos de vida mais longos para os portadores de carga [18][17].

A determinação experimental do E_g é realizada pelo método de Tauc, utilizando medições de absorvância (Ab), transmitância (T) e refletância (R). O coeficiente de absorção (α) é calculado pela equação 01:

$$\alpha d = - \ln \left(\frac{T}{1-R} \right) \quad \text{Eq.1}$$

Para transições diretas e indiretas, os gráficos de Tauc ajustam os dados conforme Eq. 02 e 03:

$$(\alpha h\nu)^2 = B_i^2 (h\nu - E_g) \quad \text{(direto)} \quad \text{Eq.2}$$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B_i^{1/2} (h\nu - E_g) \quad \text{(indireto)} \quad \text{Eq.3}$$

Essas equações permitem extrapolar E_g com base em medições ópticas do material [18][12].

2.4 Caracterização de propriedades elétricas

Segundo [16], as características elétricas do material produzido na técnica de deposição a plasma, como resistividade, concentração de portadores de carga e mobilidade, podem ser analisadas utilizando a técnica de quatro pontas associada ao efeito Hall, configurada conforme o modelo de Van der Pauw (1958/59). A resistividade e a tensão Hall podem ser obtidas por meio de um nanovoltímetro de alta precisão, capaz de medir até 1 nV no fundo de escala, em um campo magnético de 1 Tesla (1 T) gerado por um eletroímã.

A técnica do efeito Hall é amplamente reconhecida por sua confiabilidade e objetividade na caracterização elétrica de materiais semicondutores [20], permitindo determinar tanto a concentração de portadores de carga n_D quanto a mobilidade dos portadores μ [21]. A concentração de portadores é calculada conforme a Equação 04, e a mobilidade, pela Equação 05:

$$nD = \frac{8 \cdot 10^{18} \cdot I \cdot B}{d \cdot q \cdot |V_s|} \quad \text{Eq.4}$$

$$\mu = \frac{1}{q \cdot n_D \cdot d \cdot R_s} \quad \text{Eq.5}$$

Nas equações 04 e 05, “I” representa a corrente elétrica, “B” o campo magnético (em Gauss), “d” a espessura do filme, “q” carga elementar, “ V_s ” a tensão Hall e “ R_s ” a resistência do filme [21].

3 METODOLOGIA

Este trabalho utilizou uma abordagem experimental para a fabricação e caracterização de filmes de titânio por meio de duas técnicas de deposição (com fonte de corrente contínua (CC) e com a ABiPPS), além de configurações físicas diferentes de gaiola catódica. Os procedimentos realizados foram divididos em três etapas principais: fabricação dos filmes, análise óptica e caracterização da resistividade elétrica. A seguir, cada etapa é descrita em detalhes.

3.1 Fabricação dos Filmes

Os filmes de titânio foram fabricados utilizando a técnica de plasma em gaiola catódica, empregando duas fontes distintas de energia: uma fonte CC isolada modelo Supplier FCCT 350-100i e uma fonte assimétrica bipolar pulsada (ABiPPS). O processo foi realizado no Instituto Federal de Santa Catarina campus Jaraguá do Sul-Rau (IFSC), em uma câmara de plasma especialmente projetada para este tipo de deposição.

Durante os experimentos, os gases de trabalho utilizados foram argônio (Ar) e nitrogênio (N_2), com fluxos variados nas etapas iniciais, a fim de identificar os melhores parâmetros para a deposição, sendo que o sistema era

regulado através dos gases pela verificação do efeito cátodo oco na gaiola. Nos últimos três testes, os fluxos foram estabilizados em torno de 80 sccm (± 4) para o argônio e 18 sccm (± 4) para o nitrogênio. Além disso, foi testada uma proporção mais equilibrada entre os dois gases, com fluxos de 34 sccm para o argônio e 30 sccm para o nitrogênio. Embora os valores exatos de pressão e temperatura do sistema não tenham sido registrados, estas variáveis foram mantidas dentro de faixas constantes entre experimentos para deposições deste tipo, considerando o efeito do cátodo oco como parâmetro de regulagem.

Os alvos de titânio foram escolhidos como material base por serem amplamente estudados em aplicações de deposição de filmes finos, conforme demonstrado em estudos recentes, e também por serem materiais acessíveis para o início do projeto. No início do trabalho, foi utilizado um alvo de titânio de alta pureza, mas já utilizado em outros tratamentos de deposição a plasma. Esse alvo antigo tinha formato retangular, com dimensões de 90 x 120 x 6 mm, e furos dispostos de maneira aleatória com diâmetro de 8 mm (variáveis devido ao uso prévio em experimentos). Durante o projeto, novas peças de titânio de alta pureza foram adquiridas, confeccionadas no formato de cilindro com 50,8 mm de diâmetro, 10 mm de profundidade e furos dispostos de forma ordenada, todos com diâmetro de 8 mm. Essa transição permitiu a realização de testes mais controlados e comparativos em relação à peça antiga devido a geometria bem definida.

Além das condições de fluxo de gases, foram realizados sete testes com diferentes configurações de gaiola e condições da peça de titânio. O quadro 01 apresenta um resumo das configurações dos testes.

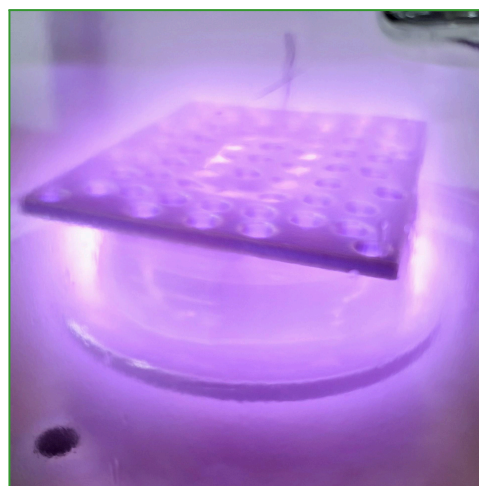
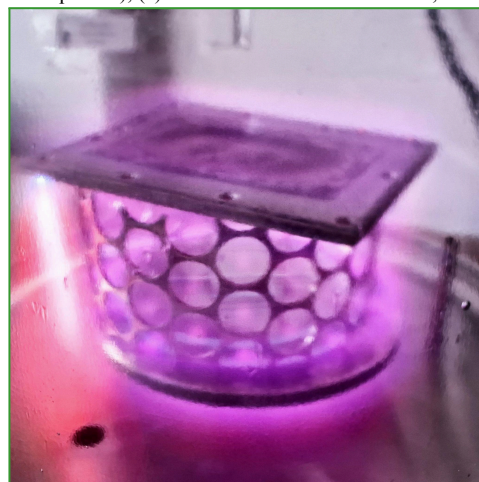
Quadro 01: Resumo da configuração física da gaiola catódica

| Teste | Paredes da Gaiola | Condição da Peça de Titânio | Fonte |
|-------|-------------------|-----------------------------|--------|
| 1 | Grade de aço inox | Alvo antigo | CC |
| 2 | Malha de aço | Alvo antigo | CC |
| 3 | Malha de aço | Alvo antigo | CC |
| 4 | Malha de aço | Alvos novos | CC |
| 5 | Malha de aço | Alvo antigo | CC |
| 6 | Grade de aço inox | Alvos novos | ABiPPS |
| 7 | Malha de aço | Alvos novos | ABiPPS |

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Na Fig. 04 são apresentadas 3 fotos relacionadas aos testes.

Figura 04: Algumas fotos dos experimentos
Legenda: (a) Parede em grade / alvo antigo; (b) Parede em malha / alvo antigo / fluxo maior de nitrogênio (o que denota-se pela cor mais clara de plasma); (a) Parede em malha / alvos novos;



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

3.2 Caracterização Óptica

A análise óptica dos filmes foi realizada por meio de espectrofotometria, usando espectrômetro Shimadzu modelo UV-3101 PC equipado com esfera integradora para medidas de refletância. As medidas ópticas foram feitas com comprimentos de onda entre 250 e 2500 nm, de maneira a



varrer comprimentos de onda dentro da faixa visível e infravermelho próximo, permitindo correlacionar os resultados ópticos às condições de fabricação e características estruturais dos filmes.

3.3 Determinação de energia de banda proibida

Para análise dos resultados foi desenvolvido um programa com auxílio de inteligência artificial para automatizar a identificação e determinação do valor de energia de banda proibida através do método de Tauc. Em decorrência de que na literatura científica não há consenso para o método de transição de energia para semicondutores a base de titânio, o programa desenvolvido foi elaborado para retornar dois gráficos, isto é, um expressando os valores de energia de banda proibida de transição direta e outro com transição indireta. O código do programa foi executado na plataforma Google Colab, que por sua vez permite executar códigos na linguagem Python em seu navegador; o código pode ser analisado nos anexos.

No tratamento de dados, foi definido $2,302 \text{ Acm}^{-1}$ como coeficiente de absorção (α); $6,625 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$ como constante de Planck (h) e a unidade de energia resultante das transições nesse estudo é o elétron-volt (eV) ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$).

3.4 Determinação da resistividade Elétrica

A resistividade elétrica dos filmes de titânio foi determinada por meio da técnica de quatro pontas, utilizando o efeito Hall na configuração de Van der Pauw. Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Plasmas Filmes e Superfícies da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). Para a medição, foi utilizado um nanovoltímetro com sensibilidade de 1 nV, operando sob um campo magnético de 1 Tesla gerado por um eletroímã. A fonte de corrente elétrica foi fornecida pelo equipamento Keithley modelo 2410. Este método permitiu medir com alta precisão a resistividade dos filmes e avaliar a influência das condições de deposição sobre as propriedades elétricas do material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Fabricação dos filmes

Durante os testes de deposição a plasma, foi constatado que após aproximadamente 1h30min o sistema apresentava superaquecimento, resultando em instabilidade no plasma e ocasionando curtos-circuitos no sistema. Segundo [22], a temperatura e a pressão exercem influência direta sobre o livre caminho médio das partículas no gás, impactando a frequência e a intensidade das colisões entre íons, elétrons e moléculas neutras. O aumento da temperatura gera maior energia cinética para as partículas, o que pode elevar a frequência de colisões e provocar recombinação de íons e elétrons, diminuindo a eficiência da ionização e desestabilizando o plasma.

Além disso, variações na pressão alteram o livre caminho médio das partículas, modificando a densidade de íons no sistema. Em pressões elevadas, o livre caminho médio diminui, aumentando a taxa de colisões e, consequentemente, a dissipação de energia na forma de calor. Esse ciclo de aquecimento pode intensificar a instabilidade do plasma, levando a oscilações no campo elétrico e ao surgimento de descargas disruptivas. Esses fatores são responsáveis pelos curtos-circuitos observados no sistema de deposição. Conforme descrito por Nasser (1971), a interação entre temperatura, pressão e dinâmica do plasma deve ser cuidadosamente controlada para evitar perdas de eficiência e danos ao sistema.

No entanto, devido à impossibilidade de se medir pressão e temperatura durante as análises realizadas, a desestabilização do plasma resultou no encerramento de praticamente todos os testes. Essa limitação impediu um controle mais preciso das variáveis críticas do sistema, tornando evidente a necessidade de ajustes técnicos ou instrumentação adequada para monitorar essas grandezas em tempo real, a fim de garantir maior estabilidade e eficiência nos processos futuros.

Além disso, os testes 4 e 6 foram encerrados ainda mais precocemente por problemas relacionados à formação de pontos de alta temperatura em pontas expostas nas paredes da gaiola catódica, bem como no tubo de entrada dos gases. Este comportamento pode ser explicado pelo efeito do poder das pontas, um fenômeno no qual extremidades ou regiões pontiagudas intensificam os campos elétricos, gerando um aumento da densidade de plasma e resultando em superaquecimento localizado. De acordo com o texto, "o aumento desta densidade afetará a temperatura da peça e a taxa de *sputtering* na superfície próxima a esta região", provocando instabilidade e possivelmente danos ao sistema [23]. Devido isso, os 7 testes resultaram em 5 amostras, sugerindo que o processo precisa ser melhor estudado e controlado.

4.2 Propriedades ópticas

Os dados ópticos provindos da espectrofotometria foram normalizados de maneira a retirar incongruências físicas (medidas negativas), pulsos grandes de trocas de detector da máquina, bem como para destacar a proporcionalidade entre absorvância, refletância e transmitância. Assim, os resultados obtidos para as propriedades ópticas das cinco amostras analisadas são apresentados a seguir, com base nos parâmetros de absorvância, refletância e transmitância ao longo do espectro de comprimentos de onda de 200 a 1200 nm. Os gráficos individuais para cada amostra ilustram a relação entre esses parâmetros e suas variações com o comprimento de onda. Observou-se que as amostras apresentam características ópticas distintas, as quais estão intrinsecamente relacionadas às suas estruturas e composições materiais de semicondutores.

A análise da absorvância revelou que, em todas as amostras, os valores foram consistentemente baixos em todo o espectro estudado. Isso indica que os materiais possuem uma interação

mínima com a luz na forma de absorção, sendo a energia luminosa predominantemente refletida ou transmitida. A baixa absorvância sugere que esses materiais não convertem uma parcela significativa da luz incidente em calor ou outras formas de energia interna, característica frequentemente associada a materiais dielétricos ou metálicos com superfícies refletivas.

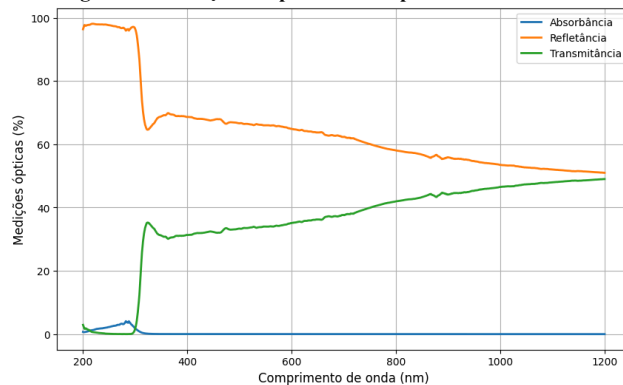
A refletância, por outro lado, foi o parâmetro mais expressivo em todas as amostras, especialmente na região do ultravioleta e parte do visível (200-500 nm). A Amostra 5 destacou-se como a mais reflexiva, apresentando os maiores valores em todo o espectro. A curva de refletância para esta amostra manteve-se elevada, com uma diminuição gradual em direção ao infravermelho. Esse comportamento sugere que a superfície dessa amostra possui alta eficiência na reflexão da luz, possivelmente devido a densidade dos portadores de carga. As demais amostras, embora também reflexivas, exibiram valores inferiores, com reduções mais pronunciadas da refletância à medida que o comprimento de onda aumentava.

No que diz respeito à transmitância, verificou-se que este parâmetro aumentou progressivamente com o comprimento de onda em todas as amostras. No espectro do infravermelho próximo (acima de 800 nm), as amostras apresentaram transmitância moderadas a altas, indicando uma maior capacidade de permitir a passagem de luz nessa região. A Amostra 1, por exemplo, mostrou-se particularmente transmissiva no infravermelho, com valores que se estabilizaram próximos ao limite superior observado. Esse comportamento é característico de materiais dielétricos com baixa absorção, sendo adequados para aplicações que demandam transparência em faixas específicas do espectro.

A seguir, os gráficos individuais destacam os comportamentos ópticos de cada amostra:

Amostra 1: Nesta amostra, a refletância apresentou dois picos distintos nas regiões do ultravioleta (~250 nm) e do visível (~800 nm), provavelmente devido à troca do detector no equipamento; enquanto a transmitância aumentou rapidamente após os 300 nm, estabilizando-se em valores elevados na faixa do infravermelho. Esses resultados indicam que a Amostra 1 possui propriedades reflexivas específicas, mas também apresenta uma boa capacidade de transmissão em comprimentos de onda mais longos.

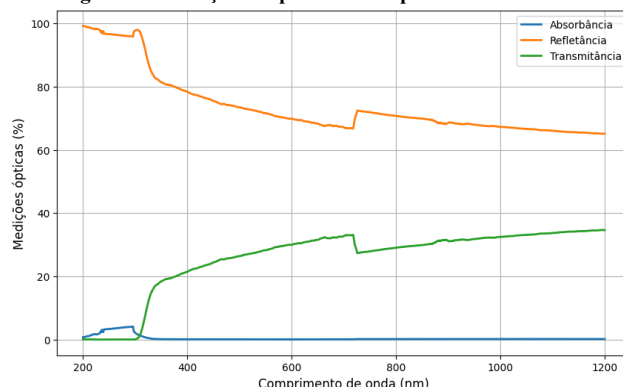
Figura 05: Medições de parâmetros ópticos da Amostra 1



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Amostra 2: A curva de refletância da Amostra 2 apresentou um comportamento similar ao da Amostra 1 na região ultravioleta, com um pico elevado próximo aos 250 nm. No entanto, a transmitância dessa amostra foi ligeiramente inferior à da Amostra 1, estabilizando-se em valores moderados no infravermelho. Esses resultados sugerem que a Amostra 2 é ligeiramente menos transparente, mas ainda mantém uma boa capacidade de transmissão na região do infravermelho.

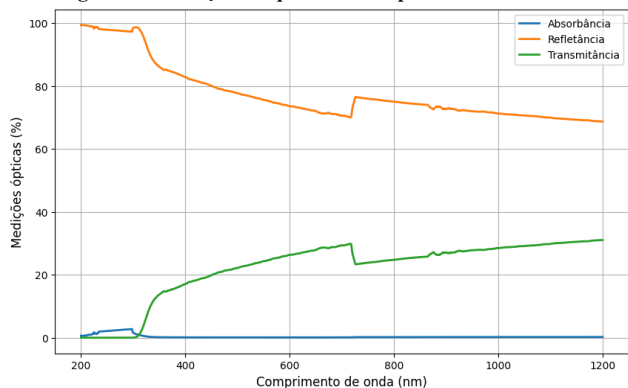
Figura 06: Medições de parâmetros ópticos da Amostra 2



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

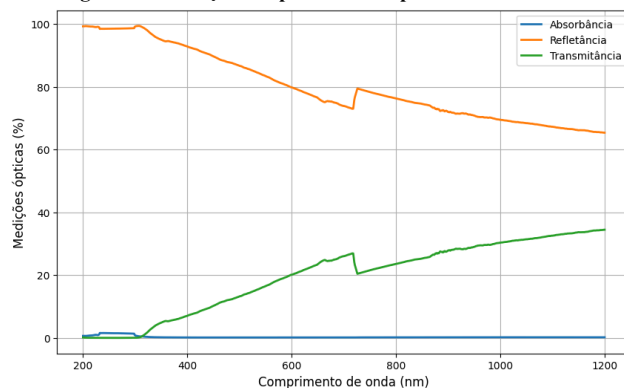
Amostra 3: A Amostra 3 apresentou a curva de refletância mais elevada dentre as primeiras três amostras, especialmente na região do visível, enquanto sua transmitância manteve-se um pouco inferior em relação às Amostras 1 e 2. Esses resultados reforçam o caráter reflexivo desse material, com uma ligeira limitação na transmissão da luz em comprimentos de onda mais longos.

Figura 07: Medições de parâmetros ópticos da Amostra 3



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

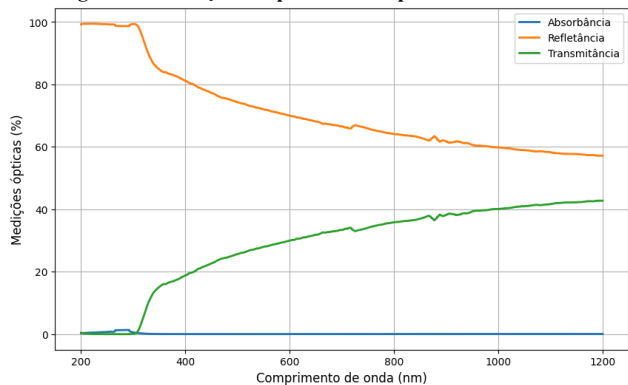
Figura 09: Medições de parâmetros ópticos da Amostra 5



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Amostra 4: Esta amostra apresentou refletância elevada no ultravioleta, com uma diminuição gradual em direção ao infravermelho. A transmitância foi relativamente constante e moderada, estabilizando-se em valores entre 50 e 100 na região do infravermelho. Esses resultados indicam que a Amostra 4 combina propriedades reflexivas e transmissivas de forma equilibrada, sendo potencialmente útil em aplicações onde ambos os efeitos são desejáveis.

Figura 08: Medições de parâmetros ópticos da Amostra 4



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Amostra 5: Por fim, a Amostra 5 foi a mais reflexiva entre todas, apresentando valores significativamente elevados de refletância em todo o espectro analisado. Sua transmitância foi a mais baixa, destacando-se como o material com menor capacidade de permitir a passagem de luz. Esse comportamento é típico de materiais altamente polidos ou de composição metálica, projetados para maximizar a reflexão da luz.

Os resultados obtidos sugerem que as amostras possuem comportamentos ópticos bem definidos e distintos, sendo adequadas para diferentes aplicações conforme suas características predominantes. Materiais com alta refletância, como a Amostra 5, podem ser utilizados como revestimentos reflexivos ou espelhos, enquanto aqueles com maior transmitância no infravermelho, como a Amostra 1, são indicados para janelas ópticas ou sensores. Assim, a análise comparativa das propriedades ópticas forneceu uma base para a classificação e seleção de materiais em aplicações específicas.

4.3 Determinação de banda proibida

A energia de banda proibida (E_g) foi determinada para diferentes amostras semicondutoras por meio da técnica de espectroscopia de absorvância, utilizando o método de Tauc para transições diretas e indiretas permitidas. A análise permitiu avaliar o comportamento óptico das amostras e identificar diferenças significativas entre os dois tipos de transições.

Os valores de E_g foram determinados a partir de espectros de absorção, que foram convertidos em representações de $(\alpha h\nu)^n$ em função da energia do fóton ($h\nu$), onde α é o coeficiente de absorção. Para transições diretas permitidas, $n=2$, enquanto para transições indiretas permitidas, $n=1/2$ (Tauc, 1966). Os valores de E_g foram obtidos pela extrapolação linear da região de absorção significativa, conforme ilustrado nos gráficos 10 a 19.

A tabela 01 resume os valores de energia de banda proibida para as transições diretas e indiretas de todas as amostras analisadas:

Tabela 01: Resumo dos valores de energia de banda proibida das amostras

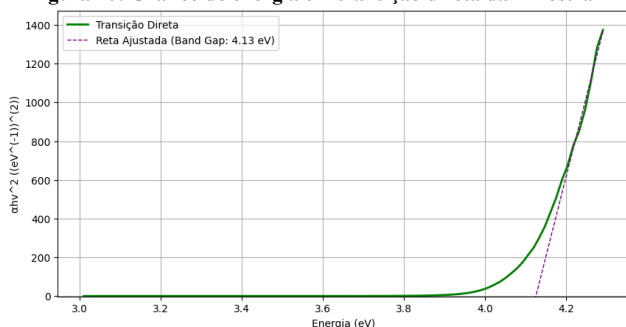
| Amostra | Transição Direta (E_g) | Transição Indireta (E_g) | Diferença (E_g) |
|---------|----------------------------|------------------------------|---------------------|
| 1 | 4,13 | 3,80 | 0,33 |
| 2 | 4,10 | 3,88 | 0,22 |

| | | | |
|---|------|------|------|
| 3 | 4,05 | 3,81 | 0,24 |
| 4 | 4,13 | 3,88 | 0,25 |
| 5 | 4,10 | 3,96 | 0,14 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

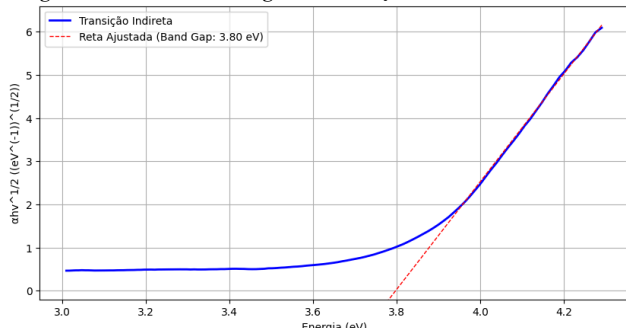
A Amostra 1 apresentou a maior diferença entre valores de transição, com $E_g=4.13$ eV para transição direta e $E_g=3.80$ eV para transição indireta, o que indica potencial para aplicação em dispositivos que requerem maior seletividade espectral. Os gráficos 10 e 11 correspondentes à Amostra 1 estão dispostos para melhor visualização dos dados analisados.

Figura 10: Gráfico de energia em transição direta da Amostra 1



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

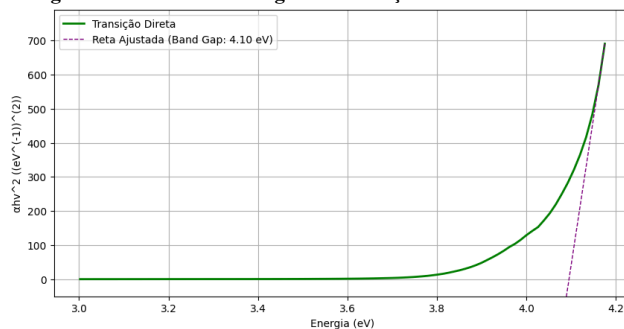
Figura 11: Gráfico de energia em transição indireta da Amostra 1



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

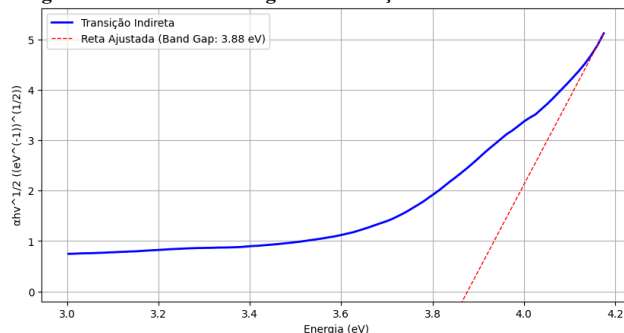
A Amostra 2 apresentou valores próximos para as transições direta e indireta, sugerindo maior homogeneidade na estrutura eletrônica do material. Isso pode indicar que as condições de deposição favoreceram menor densidade de estados intermediários. Esses valores são ideais para aplicações em dispositivos fotônicos que interagem tanto com luz UV quanto com luz visível, devido à energia de transição indireta ligeiramente maior. Os gráficos correspondentes a esta amostra também foram incluídos para referência visual (Fig. 12 e 13).

Figura 12: Gráfico de energia em transição direta da Amostra 2



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

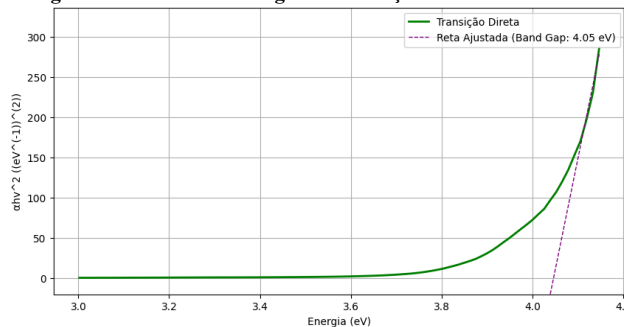
Figura 13: Gráfico de energia em transição indireta da Amostra 2



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

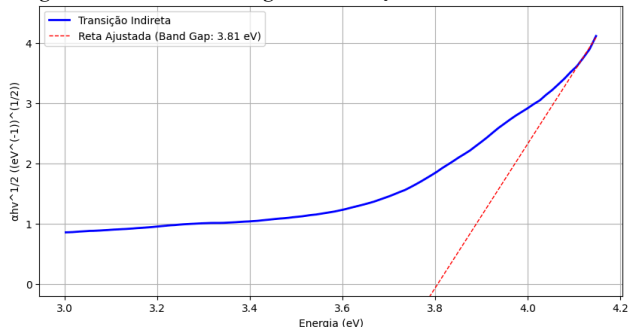
Com os menores valores de E_g para transição direta, a Amostra 3 destaca-se por sua potencial utilização em aplicações que demandam maior absorção de luz na faixa do visível. A diferença moderada entre as transições direta e indireta indica uma estrutura intermediária em termos de uniformidade eletrônica, tornando-a versátil para múltiplos propósitos, como revestimentos ópticos gerais. Os gráficos correspondentes a essas amostras são apresentados nas Fig. 14 a 17.

Figura 14: Gráfico de energia em transição direta da Amostra 3



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

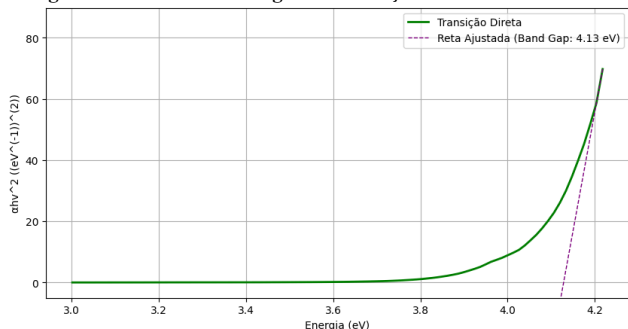
Figura 15: Gráfico de energia em transição indireta da Amostra 3



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

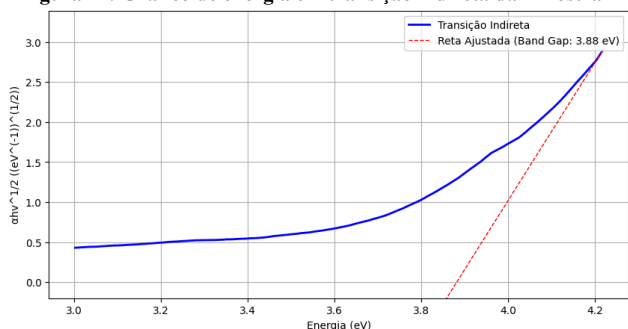
Os valores de *band gap* da Amostra 4 são semelhantes aos da Amostra 2, com uma diferença ligeiramente maior entre as transições direta e indireta. Este comportamento indica características semelhantes entre os dois materiais, sugerindo que a Amostra 4 poderia apresentar desempenho semelhante à Amostra 2 em dispositivos optoeletrônicos. As propriedades ópticas reforçam sua aplicabilidade em filtros UV-vis. Os gráficos 16 e 17 correspondentes à Amostra 1 estão dispostos para melhor visualização dos dados analisados.

Figura 16: Gráfico de energia em transição direta da Amostra 4



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 17: Gráfico de energia em transição indireta da Amostra 4

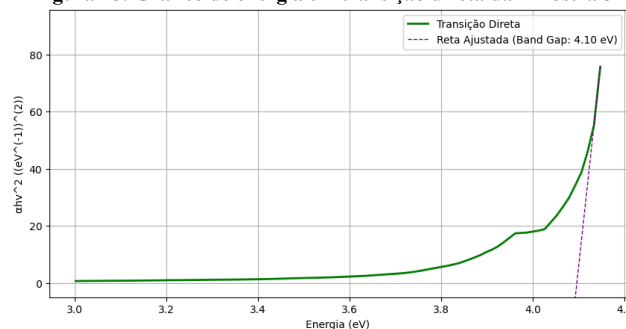


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Com a menor diferença entre as transições direta e indireta, a Amostra 5 sugere uma estrutura eletrônica mais uniforme. Isso pode indicar menor presença de defeitos ou estados intermediários que contribuem para a absorção indireta. Os altos valores de E_g indireta sugerem aplicação em dispositivos que operam no limite superior da faixa do visível e início do UV. Esta amostra tem maior potencial para revestimentos ópticos ou aplicações que demandam alta

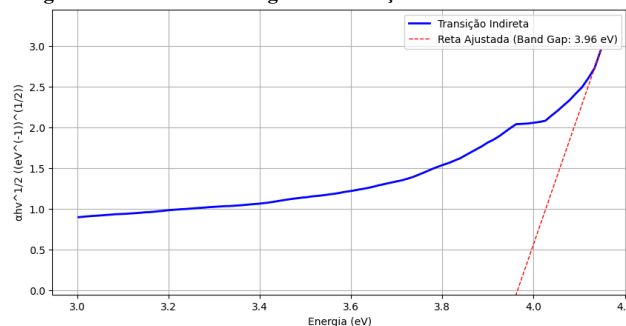
estabilidade em condições espectrais variadas. Os gráficos correspondentes à Amostra 5 estão apresentados na Fig. 18 e 19.

Figura 18: Gráfico de energia em transição direta da Amostra 5



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 19: Gráfico de energia em transição indireta da Amostra 5



Fonte: do autor.

No geral, observou-se que os valores de E_g para transições diretas foram consistentemente maiores do que aqueles observados para transições indiretas em todas as amostras. A diferença média entre essas duas transições foi de aproximadamente 0.24 eV, com variações que podem ser atribuídas a diferenças na morfologia ou no grau de defeitos estruturais.

A interpretação dos dados confirma a validade do método de Tauc para a determinação de energia de banda proibida e destaca a diversidade de comportamentos ópticos das amostras estudadas, refletindo suas diferenças estruturais e eletrônicas.

4.4 Propriedades elétricas

Os resultados obtidos a partir das medições realizadas nas cinco amostras evidenciam variabilidade de resistividade entre os materiais analisados. Essa variabilidade reflete diferenças significativas nas propriedades elétricas, como a densidade de portadores de carga e o grau de dopagem, permitindo identificar características únicas e potenciais aplicações específicas para cada amostra. A Tabela 02 apresenta as médias das resistividades medidas, seguidas pela análise detalhada e discussão sobre cada material.



Tabela 02: Média dos valores de resistividade elétrica das amostras

| Amostra | Resistividade ($\Omega \cdot m$) |
|---------|------------------------------------|
| 1 | $3,63 \times 10^{-4}$ |
| 2 | $7,28 \times 10^{-3}$ |
| 3 | $1,32 \times 10^{-2}$ |
| 4 | $4,12 \times 10^{-1}$ |
| 5 | 1,037 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

As medições de resistividade elétrica realizadas nas cinco amostras revelaram diferenças significativas entre estas, com valores variando de $3.63 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ até $1.037 \Omega \cdot m$. Isso reflete materiais com diferentes graus de dopagem e características elétricas. A Amostra 1 apresentou a menor resistividade, indicando um material fortemente dopado, com alta densidade de portadores e comportamento próximo ao de um semicondutor degenerado, sendo ideal para contatos ôhmicos ou transistores de alta velocidade. A Amostra 2 apresentou resistividade um pouco maior, sugerindo dopagem moderada, apropriada para sensores de efeito Hall ou dispositivos optoeletrônicos.

Medidos em triplicata como todas as análises, os resultados das Amostra 3 e 4 revelaram um valor discrepante entre os outros dois, fora de duas vezes o desvio padrão e por isso foi descartado. Após a correção, a Amostra 3 revelou resistividade intermediária, característica de semicondutores fracamente dopados ou com maior dispersão devido a defeitos estruturais, tornando-a indicada para dispositivos de potência ou elementos de junção. Já a Amostra 4, após exclusão de um valor discrepante, indicou resistividade próxima de semicondutores intrínsecos, adequada para substratos semicondutores ou materiais de isolamento parcial.

Por fim, a Amostra 5, com a maior resistividade, indicou um material próximo de semicondutores intrínsecos ou isolantes elétricos, com condução limitada por portadores termicamente excitados, sendo adequado para camadas dielétricas ou isolamento em dispositivos semicondutores. De forma geral, a variação significativa das resistividades evidencia o impacto da dopagem e da estrutura cristalina nas propriedades elétricas dos materiais. Essa diversidade demonstra a possibilidade de aplicações variadas, desde dispositivos de alta condutividade até camadas de isolamento ou substratos semicondutores. A correção dos dados para as Amostras 3 e 4 reforça a importância de eliminar valores discrepantes para uma análise precisa.

4.5 Correlação das medidas e discussões

A integração dos resultados ópticos e elétricos permite uma análise mais completa das cinco amostras, destacando as

relações entre refletância, transmitância, absorvância, energia de banda proibida (band gap) e resistividade.

A Amostra 1 apresentou maior transmitância na região do infravermelho, associada a uma refletância moderada e uma absorvância relativamente baixa. O band gap para transições diretas foi de 4.13 eV e para transições indiretas de 3.80 eV, indicando potencial para dispositivos que operam na região ultravioleta. A resistividade de $3.63 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ demonstra alta condutividade, possivelmente devido à elevada densidade de portadores de carga. Essa combinação de propriedades torna a Amostra 1 uma forte candidata para sensores ópticos condutores e contatos ôhmicos.

A Amostra 2 apresentou refletância e transmitância equilibradas, com absorvância distribuída de forma homogênea no espectro analisado. O band gap direto foi determinado em 3.96 eV, enquanto o indireto foi de 3.78 eV. Esses valores são ligeiramente inferiores aos da Amostra 1, refletindo uma estrutura eletrônica menos ordenada. A resistividade de $7.28 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ aponta para uma condutividade também elevada, embora inferior à da Amostra 1, tornando-a útil para dispositivos optoeletrônicos intermediários, como sensores e detectores.

Com refletância ligeiramente reduzida e uma absorvância moderada, a Amostra 3 demonstrou valores de band gap direto de 3.87 eV e indireto de 3.69 eV, apontando para um comportamento óptico de menor energia em comparação às amostras anteriores. A resistividade corrigida foi de $1.32 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$, indicando uma condutividade reduzida, provavelmente devido à presença de defeitos estruturais ou dopagem menos eficaz. Essa combinação de propriedades a posiciona para aplicações em dispositivos de potência ou em substratos semicondutores.

A Amostra 4 apresentou absorvância elevada e refletância moderada, com uma transmitância limitada em todo o espectro. O band gap direto foi determinado em 3.75 eV e o indireto em 3.62 eV, sugerindo uma estrutura eletrônica mais desordenada. A resistividade corrigida de $4.12 \times 10^{-1} \Omega \cdot m$ indicou um comportamento mais próximo de um semicondutor intrínseco, reforçando seu potencial como substrato semicondutor ou camada de isolamento elétrico.

A Amostra 5 apresentou alta refletância em todo o espectro analisado, acompanhada de uma absorvância reduzida e baixa transmitância. Os valores de band gap direto (4.10 eV) e indireto (3.96 eV) indicaram uma estrutura eletrônica uniforme, o que é consistente com a resistividade elevada de $1.037 \Omega \cdot m$. Essas propriedades destacam a Amostra 5 como um material isolante ideal para aplicações em camadas dielétricas e revestimentos reflexivos.

A integração das propriedades ópticas e elétricas das amostras evidencia como o método de plasma permite o controle simultâneo de parâmetros fundamentais para aplicações tecnológicas. Desde materiais condutores, como a Amostra 1, até isolantes altamente reflexivos, como a Amostra 5, a flexibilidade dos parâmetros de deposição



garante ampla versatilidade para os filmes produzidos. Essa análise destaca o papel central da dopagem e da uniformidade estrutural na definição das propriedades dos revestimentos, abrindo caminho para otimizações futuras e aplicações em dispositivos ópticos e eletrônicos de alta performance.

5 CONCLUSÃO

Este estudo exploratório avaliou a influência da técnica de plasma em gaiola catódica associada à fonte assimétrica bipolar pulsada (ABiPPS) na deposição e caracterização de filmes semicondutores de nitreto de titânio (TiN). Os resultados demonstraram que a aplicação da ABiPPS permitiu a otimização dos parâmetros de deposição, resultando em filmes com elevada refletância na região ultravioleta e boa transmitância no infravermelho, características úteis para aplicações em revestimentos reflexivos e janelas ópticas.

A caracterização elétrica revelou uma significativa variação na resistividade entre as amostras, sugerindo que as condições de deposição influenciaram diretamente a densidade de portadores de carga. A Amostra 1 apresentou menor resistividade, indicando potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos condutores, enquanto a Amostra 5 exibiu maior resistividade, sendo mais adequada para aplicações como isolantes elétricos ou dielétricos.

A correlação entre as propriedades ópticas e elétricas reforçou a importância do controle dos parâmetros de deposição na definição das características dos filmes. No entanto, o estudo também evidenciou desafios experimentais, como a instabilidade do plasma e dificuldades no controle térmico do sistema, que impactaram a reprodutibilidade dos filmes. A ausência de monitoramento direto da temperatura e da pressão limitou a análise detalhada do impacto dessas variáveis, indicando a necessidade de instrumentação mais precisa para estudos futuros.

Dessa forma, este trabalho estabelece uma base para pesquisas futuras na área de deposição de filmes semicondutores via plasma, destacando a relevância da ABiPPS como uma ferramenta promissora para o controle das propriedades ópticas e elétricas dos materiais. Para trabalhos subsequentes, recomenda-se um monitoramento da temperatura e pressão das condições experimentais, otimização da geometria da gaiola catódica e investigação da influência de diferentes composições gasosas no processo de deposição.

REFERÊNCIAS

1. STRYHALSKI, Joel et al. Nb-doped Ti₂O₃ films deposited through grid-assisted magnetron sputtering on glass substrate: electrical and optical analysis. *Materials Research*, v. 22, n. 2, e20180524, 2019. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0524. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0524>
4. Acesso em: 13 abr. 2024.
2. SCHOLTZ, J. S.; FONTANA, L. C.; MEZARоба, M. Asymmetric Bipolar Plasma Power Supply to Increase the Secondary Electrons Emission in Capacitive Coupling Plasmas. In: *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 46, n. 8, p. 2999-3007, Aug. 2018. DOI: 10.1109/TPS.2018.2851071.
3. SILVA, Sandro Santos da. Desenvolvimento da técnica de descarga a plasma em gaiola catódica para produção de filmes de nitreto de titânio. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.
4. FERNANDES, Fernanda de Melo et al. Deposição de filmes finos de cobre por gaiola catódica: análise do confinamento do plasma em função do aumento da espessura da tampa da gaiola catódica. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 15, n. 3, p. 296-302, 2018.
5. CHAPMAN, Brian; VOSSEN, J. L. Glow discharge processes: sputtering and plasma etching. 1981.
6. RECCO, Abel André Cândido. Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
7. DAUDT, Natália de Freitas et al. TiN thin film deposition by cathodic cage discharge: effect of cage configuration and active species. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2012. p. 012021.
8. YAZDANI, Arash et al. A new method for deposition of nano sized titanium nitride on steels. *Vacuum*, v. 86, n. 2, p. 131-139, 2011.
9. WATTERSON, P. A. Child-Langmuir sheath structure around wedge-shaped cathodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 22, n. 9, p. 1300, 1989.
10. DE SOUSA, R. R. M. et al. Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. *Materials Science and Engineering: A*, v. 465, n. 1-2, p. 223-227, 2007.
11. ARAÚJO, Francisco Odolberto de. Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para reposição de filmes finos por descarga em cátodo oco. 2006. 113 f. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada; Astrofísica e Cosmologia; Física da Ionosfera) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
12. LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. Principles of Plasma Discharges and Materials



- Processing. 2. ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005.
13. VIEIRA, Thaís Macedo. Fluxo de energia e formas de onda de plasmas de ar gerados por fontes pulsadas bipolares. 2021. 73 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2021. Disponível em: https://www.udesc.br/arquivos/cct/id_cpmenu/7425/Disserta_o_Thais_1644425578745_7425.pdf. Acesso em: 22 out. 2024.
 14. FIN, P.; RECCO, A. A. C.; SCHOLTZ, J. S.; FONTANA, L. C. Oxide Layers Growth on AISI 1006 Steel through 'Asymmetric Bipolar Pulsed Plasma' Process. *Materials Research*, 2022, 25, e20210475. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0475>.
 15. REBOUTA, L., et al. Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO₂ absorber for solar selective applications. *Surface & Coatings Technology*, 2011.
 16. FOX, Mark. *Optical properties of solids*. Oxford university press, 2010.
 17. STRYHALSKI, Joel. Propriedades óticas e elétricas de filmes de óxido de titânio dopados com nióbio. 2015. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2015.
 18. TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi*, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.
 19. RESENDE, Sérgio Machado. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. Editora Livraria da Física, 2004.
 20. HALL, E. H. On a New Action of the Magnet on Electric Currents. *The Johns Hopkins University Press*, 1879: Set. 1879 pp. 287-292.
 21. TAVARES, C. J., et al. Reactive sputtering deposition of photocatalytic TiO₂ thin films on glass substrates. *Materials Science and Engineering: B*, 2007, p. 139–143.
 22. NASSER, E. *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*. New York: Wiley-Interscience, 1971.
 23. ALVES JUNIOR, Clodomiro. Nitretação por plasma e técnicas correlatas: fundamentos, aplicações industriais e científicas. [S.l.]: [s.n.], 2001. Disponível em: https://www.cimm.com.br/portal/uploads/cimm/publicacao/arquivo/316/livro_NITRETA_O.pdf. Acesso em: 19 jan. 2025.
 24. MEDEIROS NETO, João Freire de et al. Plasma deposition from cathodic cylinders: A technology for reduction of metallic oxides and deposition of wear-resistant films. *Surface and Coatings Technology*, p. 131027, 2024.



ANEXOS

Anexo 1: CÓDIGO PARA DEFINIÇÃO DE ENERGIA DE BANDA PROIBIDA (BAND GAP ENERGY):

```
import pandas as pd
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from google.colab import files

# Solicitação do arquivo no Google Colab
uploaded = files.upload()

# Identificar o nome do arquivo enviado
file_name = list(uploaded.keys())[0]

# Função para identificar a região linear e ajustar uma reta
def fit_linear_region(energy, y_values, start_energy=4.0):
    # Filtrar dados acima de start_energy
    mask = energy >= start_energy
    filtered_energy = energy[mask]
    filtered_y = y_values[mask]

    # Calcular coeficientes da reta (ajuste linear)
    coefficients = np.polyfit(filtered_energy, filtered_y, 1)
    linear_fit = np.poly1d(coefficients)

    # Encontrar o ponto em que a reta cruza o eixo X
    band_gap = -coefficients[1] / coefficients[0]

    return linear_fit, band_gap

# Função para gerar gráficos de Band Gap (Transição Indireta e Direta)
def plot_band_gap(file_path, amostra):
    # Leitura do arquivo Excel
    data = pd.read_excel(file_path)

    # Extração das colunas relevantes
    energy = data.iloc[:, 0] # Coluna 1: Energy (eV)
    alpha_hv_half = data.iloc[:, 1] # Coluna 2:  $\alpha_{hv}^{1/2}$  ((eV-1)(1/2))
    alpha_hv_square = data.iloc[:, 2] # Coluna 3:  $\alpha_{hv}^2$  ((eV-1)(2))

    # Identificar reta e Band Gap para transição indireta
    linear_fit_half, band_gap_half = fit_linear_region(energy, alpha_hv_half)

    # Identificar reta e Band Gap para transição direta
    linear_fit_square, band_gap_square = fit_linear_region(energy, alpha_hv_square)

    # Configuração do primeiro gráfico (Transição Indireta)
    plt.figure(figsize=(10, 5))
    plt.plot(energy, alpha_hv_half, label='Transição Indireta', color='blue', linewidth=2)
    plt.plot(energy, linear_fit_half(energy), label=f'Reta Ajustada (Band Gap: {band_gap_half:.2f} eV)', color='red',
linestyle='--', linewidth=1)
    plt.title(f'Band Gap - Transição Indireta (Amostra {N})')
    plt.xlabel('Energy (eV)')
    plt.ylabel('αhv1/2 ((eV-1)(1/2))')
    plt.ylim(-0.2, alpha_hv_half.max() + 0.5) # Limitar o eixo Y ao máximo + 0,5 unidades
    plt.legend()
    plt.grid(True)
    plt.savefig(f'band_gap_trans_indireta_amostra_{amostra}.png')
    plt.show()

    # Configuração do segundo gráfico (Transição Direta)
    plt.figure(figsize=(10, 5))
    plt.plot(energy, alpha_hv_square, label='Transição Direta', color='green', linewidth=2)
    plt.plot(energy, linear_fit_square(energy), label=f'Reta Ajustada (Band Gap: {band_gap_square:.2f} eV)',
color='purple', linestyle='--', linewidth=1)
    plt.title(f'Band Gap - Transição Direta (Amostra {N})')
    plt.xlabel('Energy (eV)')
    plt.ylabel('αhv2 ((eV-1)(2))')
    plt.ylim(-200, alpha_hv_square.max() + 500) # Limitar o eixo Y ao máximo + 500 unidades
    plt.legend()
    plt.grid(True)
    plt.savefig(f'band_gap_trans_direta_amostra_{amostra}.png')
    plt.show()

# Exemplo de uso:
plot_band_gap(file_name, 'N')
```