



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOSÉ IRLANDIO SALES ALVES

**DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA DEPOSIÇÃO DE NITRETO DE
NÍÓBIO (NbN) COM GAIOLA CATÓDICA**

MOSSORÓ

2024

JOSÉ IRLANDIO SALES ALVES

**DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA DEPOSIÇÃO DE NITRETO DE
NIÓBIO (NbN) COM GAIOLA CATÓDICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação PPGCEM da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Materiais e processos para sustentabilidade do semiárido.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo

Co-orientador: Prof. Dr. Júlio César Pereira Barbosa

MOSSORÓ

2024

©Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

A474d Alves, José Irlandio Sales.
Determinação dos parâmetros para deposição de
Nitreto de Nióbio (NbN) com gaiola catódica / José
Irlandio Sales Alves. - 2024.
65 f. : il.

Orientador: Francisco Odolberto de Araújo.
Coorientador: Júlio César Pereira Barbosa.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2024.

1. Nitreto de Nióbio. 2. NbN. 3. Deposição. 4.
Gaiola catódica. 5. Plasma. I. Araújo, Francisco
Odolberto de , orient. II. Barbosa, Júlio César
Pereira, co-orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência

Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva

CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

JOSÉ IRLANDIO SALES ALVES

**DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA DEPOSIÇÃO DE NITRETO DE
NIÓBIO (NbN) COM GAIOLA CATÓDICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação PPGCEM da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Materiais e processos para sustentabilidade do semiárido.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo

Co-orientador: Prof. Dr. Júlio César Pereira Barbosa

Defendida em: 29 / 08 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo (UFERSA)
Presidente

Prof. Dr. Geovani Ferreira Barbosa (UFERSA)
Membro Examinador Interno

Prof. Dr. Júlio César Pereira Barbosa (UFERSA)
Membro Examinador Interno

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa (UFPI)
Membro Examinador Externo

DEDICATÓRIA

A minha amada filha Louise Marie Alves Araújo, que com sua força mostrou-me o significado da vida.

“A ciência é filha da verdade e não da autoridade.”

Niklas Koppnigk.

Agradecimentos

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo, pela liberdade e incentivo no desenvolvimento deste trabalho e imprescindível apoio à sua conclusão.
- Ao meu co-orientador Prof. Dr. Júlio César Pereira Barbosa pelos debates e incentivos que nortearam a trilha a ser seguida e suas colaborações imprescindíveis
- Ao Prof. Dr. Sabir Khan pelo apoio, debates e incentivo.
- Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa pelo apoio material, logístico e por ceder a utilização do laboratório no CT de engenharia da UFPI para realização experimental.
- Ao Prof. Dr. João Maria Soares, coordenador do Laboratório de Caracterização Estrutural do CSAMA da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.
- Ao pesquisador Dr. Ediones Maciel de Sousa pelo acolhimento no CT – UFPI e compartilhamento de seus aprendizados nas técnicas de nitretação e operação dos equipamentos.
- A UFERSA Universidade Federal Rural do Semi-Árido na qual fui muito bem recebido em um momento de incertezas.
- A coordenação do PPgCEM, pela infraestrutura e apoio oferecido.
- A todos os meus colegas e amigos do CITED e do LabPlasma, que me incentivaram ou contribuíram de alguma forma durante a realização deste trabalho.
- Aos funcionários do CITED pelos serviços prestados.
- A Finep e Capes pelo apoio financeiro.

RESUMO

As maiores reservas lavráveis no mundo de Nióbio (Nb) se encontram no Brasil, predominantemente em Araxá município de Minas Gerais com 742 Mt (megatoneladas) e Goiás nas cidades de Catalão e Ouvidor com 82,7 Mt de pirocloro, mineral composto por 71% de óxido de nióbio. O Nióbio apresenta características únicas em modificar as propriedades dos materiais e assim se estabelece como uma matriz mineral de elevado potencial tecnológico, econômico e sustentável. Como vertente tecnológica se têm a síntese de filmes finos de NbN (Nitreto de Nióbio), que no presente trabalho foram depositados sobre os substratos de vidro e silício utilizando-se a técnica de gaiola catódica. Essa técnica foi escolhida devido sua versatilidade para a deposição de filmes finos e em virtude da sua utilização para deposição de NbN, observou-se a necessidade de se comprovar o mecanismo e eficiência na deposição de filmes de NbN e suas fases em materiais para aplicação tecnológica, como os aços e ferramentas. Para realização deste trabalho o sistema foi configurado em um reator de plasma com uma gaiola catódica submetida a uma tensão DC média de 690 V, corrente de 0,64 A, temperatura de trabalho 673,15 K e fluxo em sccm de misturas gasosas de H₂ e N₂ à uma pressão de 150 Pa por um período de 1 hora. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração, fluorescência de raios-X e MEV para determinação da composição, fases e morfologia. Com base nos resultados obtidos identificou-se a condição mais adequada para deposição Nitreto de Nióbio, definindo-se em quais parâmetros ocorre a prevalência das fases δ -NbN cúbica e/ou δ' -NbN hexagonal no substrato de silício, dessa forma, oferece-se uma contribuição para o domínio na utilização deste mineral no desenvolvimento de novas tecnologias que agreguem valor à exploração deste recurso natural.

Palavras-chave: Nitreto de Nióbio, Deposição, Filmes Finos, Gaiola catódica, Plasma.

ABSTRACT

The largest extractable reserves of niobium (Nb) in the world are located in Brazil, predominantly in Araxá, a municipality in Minas Gerais with 742 Mt (megatonnes), and in Goiás, in the cities of Catalão and Ouvidor, with 82.7 Mt of pyrochlore, a mineral composed of 71% niobium oxide. Niobium exhibits unique characteristics in modifying the properties of materials, thus establishing itself as a mineral matrix with high technological, economic, and sustainable potential. As a technological aspect, the synthesis of thin films of niobium nitride (NbN) is considered. In the present study, these films were deposited on glass and silicon substrates using the cathodic cage technique. This technique was chosen due to its versatility for thin film deposition and its application for depositing NbN. It was observed that there was a need to verify the mechanism and efficiency of NbN film deposition and its phases in materials for technological applications, such as steels and tools. For this work, the system was configured in a plasma reactor with a cathodic cage subjected to an average DC voltage of 690 V, a current of 0.64 A, a working temperature of 673.15 K, and a flow rate in sccm of gas mixtures of H₂ and N₂ at a pressure of 150 Pa for a period of 1 hour. The obtained samples were characterized by diffraction, X-ray fluorescence, and scanning electron microscopy (SEM) to determine their composition, phases, and morphology. Based on the results, the most suitable condition for the deposition of niobium nitride (NbN) was identified, specifying the parameters under which the prevalence of cubic δ -NbN and/or hexagonal δ' -NbN phases occurs on the silicon substrate. Thus, this provides a contribution to the knowledge base for the use of this mineral in the development of new technologies that add value to the exploitation of this natural resource.

Keywords: Niobium Nitride, Deposition, Thin Films, Cathodic cage, Plasma.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico da curva característica de corrente elétrica versus voltagem entre dois eletrodos, numa descarga elétrica entre gases.	4
Figura 2 - Aspecto visual do plasma durante a descarga luminescente anômala, apresentando regiões escuras e luminosas.	6
Figura 3 - Variação do potencial, densidade de carga espacial e densidade de corrente para as respectivas regiões.	6
Figura 4 - Produção de íons na bainha catódica.	8
Figura 5 - Espectros de energia de íons que atingem o catodo em um plasma N ₂ à 37,33 Pa e 500 V.	8
Figura 6 - Eletrodo em forma de calota. Os elétrons são focalizados.	11
Figura 7 - Eletrodo vazado. Os elétrons secundários são refletidos pelas paredes, aumentando seu tempo de residência no plasma.	11
Figura 8 - Diagrama esquemático dos processos de niretação - DCPN.	12
Figura 9 - Esquema de tratamento convencional DCPN.	13
Figura 10 - Esquema de tratamento CCPD.	13
Figura 11 - Disposição espacial dos componentes do reator de plasma com CCPD.	13
Figura 12 - Gaiola catódica de aço inoxidável austenítico 316.	15
Figura 13 - Diagrama esquemático do processo de nitretação a plasma em gaiola catódica - CCPN.	15
Figura 14 - Cristais hexaocataédricos de pirocloro	17
Figura 15 - Produção brasileira anual de concentrado de minério (em termos de Nb ₂ O ₅), ligas Nb-Fe e Nb ₂ O ₅ comercial. Os dados foram obtidos dos dez mais recentes sumários minerais fornecidos pela Agência Nacional de Mineração.	18
Figura 16 - Estrutura cúbica de face centrada δ (NbN).	20
Figura 17 - Estrutura hexagonal δ' (NbN).	20
Figura 18 - Diagrama de fases do NbN _x - Transformação isobária.	21
Figura 19 - Micrografia obtida por SEM de um filme de NbN contendo a fase cúbica δ e a fase e hexagonal δ'	23
Figura 20 - Aspecto visual das lâminas de vidro Microscope Slides (20x25x1,5 mm), sem tratamento e com filme de NbN(70% N ₂ -H ₂) depositado para efeito ilustrativo.	25
Figura 21 - Difratoograma de raio-X do substrato de vidro como depositado.	26

Figura 22 - Pastilha de silício (400) da qual foram extraídas as amostras para deposição e com filme de NbN (70% N ₂ -H ₂) depositado para efeito ilustrativo.	27
Figura 23 - Difratoograma de raio-X do substrato de silício não depositado.	27
Figura 24 - Aspecto visual do reator de plasma no centro de engenharia da UFPI.....	28
Figura 25 - Diagrama esquemático do equipamento de nitretação em plasma DCPN.....	28
Figura 26 - Diagrama esquemático da gaiola cilíndrica de Nióbio.	29
Figura 27 - Gaiola cilíndrica de Nióbio.....	29
Figura 28 - Difrátômetro de raios-X, XRD – 6000- PROTO.....	31
Figura 29 - Espectrômetro de Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva, EDX – 7000 da Shimadzu's.	31
Figura 30 - TESCAN da Oxford Instruments, modelo 51-ADD0007.....	32
Figura 31 - Tratamento CCPD, o plasma de coloração roseada se forma sobre a superfície da gaiola (catodo).	33
Figura 32 - (a) Difratoograma de raios-X do filme de NbN (tratamento I) depositado em substrato de silício e (b) identificação das fases presentes no filme.	34
Figura 33 - (a) Difratoograma de raios-X do filme de NbN (Tratamento II) depositado em substrato de silício e (b) identificação das fases presentes no filme.	35
Figura 34 - Espectro das intensidades do EDXRF para as composições gasosas utilizadas na deposição em vidro.....	36
Figura 35 - Refinamento do espectro tratamento I - 70N ₂ -H ₂	37
Figura 36 - Refinamento do espectro mostrado na figura 35, indicando os elementos predominantes no filme como depositado.	38
Figura 37 - Imagem vista de topo do filme de NbN como depositado no substrato de silício (tratamento I), mostrando a disposição dos grãos recobrando a superfície do substrato. .	39
Figura 38 - Vista oblíqua do mesmo filme de NbN como depositado no substrato de silício (tratamento I), mostrando a disposição dos grãos num ponto de delaminação mecânica.	40
Figura 39 – Espectro EDS da uma amostra na condição do tratamento I.	41
Figura 40 - Imagem vista de topo do filme de NbN como depositado no substrato de silício (tratamento I), mostrando a disposição dos grãos recobrando a superfície do substrato. .	42
Figura 41 - Vista oblíqua do mesmo filme de NbN como depositado no substrato de silício (tratamento II), mostrando a disposição dos grãos na parede lateral do substrato.	43
Figura 42 – Espectro EDS da uma amostra na condição do tratamento II.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela de fases para NbN.....	21
Tabela 2 - Parâmetros para deposição de NbN com gaiola catódica em vidro.	30
Tabela 3 - Parâmetros de nitretação e deposição de NbN com gaiola catódica em Silício.....	30
Tabela 4 - Parâmetros para caracterização das amostras.....	31
Tabela 5 - Resultado da análise do silício tratado em CCPD em atmosfera 70 sccm N ₂ + 30 sccm H ₂	37

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

NbN	Nitreto de Nióbio
δ -NbN	Nitreto de nióbio fase cúbica
δ' -NbN	Nitreto de nióbio fase hexagonal
Nb	Nióbio elementar
H ₂	Hidrogênio molecular
N ₂	Nitrogênio molecular
Si	Silício elementar
ASPN	Nitretação a plasma com tela ativa
DCPN	Nitretação a plasma convencional
CCDP	Deposição por plasma em gaiola catódica
CCPN	Nitretação a plasma em gaiola catódica
COD	Cristalografia do banco Crystallography
sccm	Centímetros cúbicos padrão por minuto
eV	Eletro-volt
cm ⁻³	Centímetros cúbicos
n _e	Número de elétrons
Te	Temperatura eletrônica
e ⁻	Elétron, partícula elementar
G	Espécie química monoatômica neutra
Mt	Mega tonelada
L	Comprimento
G ⁺	Espécie química monoatômica excitada, íons cátion
g.mol ⁻¹	Massa molar
A	Número de massa atômica
DC	Corrente contínua
Z	Número atômico
V	Diferença de potencial
Pa	Pascal – Unidade de medida de pressão
K	Temperatura absoluta Kelvin
ϕ	Phi – Diâmetro
δ	Delta minúsculo, indica parcialidade. Indicação de fase

Y	Taxa de sputtering
M_i	Massa do íon incidente
M_t	Massa atômica do alvo
E	Energia da espécie iônica incidente
U_0	Energia de ligação do átomo superficial
α	Constante de proporcionalidade
KeV	Kiloelectronvolt
V_b	Tensão de ruptura
A	Amperagem, intensidade da corrente elétrica
NbN _x	Nitreto de Nióbio genérico
CCC	Estrutura cúbica de face centrada
μm	Micrómetro
mm	Milímetro
Mt	megatonelada
λ	Lambda, comprimento de onda
mW	miliwatts, potência
a.u	Unidades arbitrárias
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difratometria de raios-X
EDXRF	Fluorescência de raio-X por energia dispersiva
EDX	Difratometria de raio-X por energia dispersiva
CT	Centro tecnológico
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
voids	vazios
APEC	Aplicação de potencial elétrico contínuo
CSAMA	Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados
UERN	Universidade Estadual do Rio Grande do Norte

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Plasma.....	3
2.1.1	Efeito Catodo Oco	10
2.2	Nitretação por plasma	11
2.3	Gaiola catódica.....	14
2.4	Nióbio.....	16
2.5	Nitreto de níobio	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1	Preparação das amostras de Vidro	25
3.2	Preparação das amostras de Silício.....	26
3.3	Reator de tratamento a plasma	27
3.4	Dispositivo de tratamento Gaiola catódica.....	29
3.5	Parâmetros de nitretação	30
3.6	Caracterização das amostras.....	30
3.6.1	Difratometria de Raios-X	30
3.6.2	Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva - EDXRF	31
3.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Aspecto do plasma	33
4.2	Análise da difratometria de raios-X - substrato de silício	33
4.3	Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva – EDXRF	36
4.4	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	39
5	CONCLUSÕES	45
	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Na nitretação por plasma o bombardeamento de íons e espécies neutras sobre uma determinada superfície é realizado por meio de uma descarga elétrica em um gás contendo nitrogênio à baixas pressões. Assim, dado o bombardeamento dos átomos superficiais, estes por sua vez, são dissociados da rede cristalina do metal por ação de partículas que constituem o plasma, em seguida, reagem com as espécies químicas ativas do plasma e por equilíbrio termodinâmico se difundem sobre a superfície do substrato para em seguida sofrerem decaimento para fases mais estáveis. Desse modo, os nitretos são depositados se recombinando, o que acaba por originar duas camadas, a de compostos e zona de difusão, a relação de espessuras existentes entre essas camadas e suas respectivas composições químicas determinam suas propriedades físico-químicas e mecânicas da camada nitretada (Kölbel, 1965).

As propriedades cristalinas da superfície do alvo e sua reatividade química interferem no processo de deposição e crescimento da camada de nitretos e de outras espécies como nitretos metálicos. Essas propriedades podem determinar o crescimento epitaxial dos filmes, isto é, o crescimento de uma monocamada cristalina sobre um substrato monocristalino, ou determinar a formação de uma camada de passivação, para assim reduzir as tensões entre elas. A nitretação e deposição a plasma com gaiola catódica (CCPN) é uma nova técnica em ascensão e que apresenta vantagens em relação às outras técnicas já conhecidas como deposição em tela ativa ASPN e nitretação a plasma convencional DCPN, notadamente o controle do efeito de cátodo oco, o que, aliado a ausência de efeitos de borda proporciona elevado controle estrutural do material a ser depositado com base nos parâmetros de tratamento (Araújo, 2006).

Quanto a deposição do NbN, observa-se na literatura uma variedade de fases e características das camadas depositadas dependendo da técnica utilizada, uma vez que este material apresenta grande versatilidade de formação de inúmeras fases como, β -Nb₂N (hexagonal), η -NbN (hexagonal), ε -NbN (hexagonal), NbN (hexagonal), δ -NbN (cúbica de face centrada) e γ -Nb₄N₃ (tetragonal) e suas propriedades únicas como supercondução, aumento da dureza, estabilidade química em sistemas extremos e até mesmo na microeletrônica (Schneider, 1997). Quando consideramos a utilização do CCPN para a obtenção destes filmes, constata-se a necessidade da determinação dos melhores parâmetros, bem como a comprovação das fases de nitreto de nióbio depositadas sobre aços, notadamente

quando aplicadas com vistas a obtenção de filmes de alto desempenho e estabilidade mecânica (Souza, 2013).

Assim, para este trabalho foram escolhidos substratos de vidro e silício monocristalino, que dadas suas composições químicas e arranjos estruturais, e com base nas análises de composição e os respectivos difratogramas dos filmes depositados, nos permitam a inequívoca constatação da efetividade da técnica CCPN, mediante a determinação das melhores condições para a obtenção de NbN, tendo como base a exploração dos parâmetros efetivamente utilizados na literatura para a deposição de NbN (Deus, 2023), assim, contribuindo com o estabelecimento dos parâmetros físicos mais efetivos para as aplicações tecnológicas avaliadas e para a consolidação da técnica de nitretação em gaiola catódica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Plasma

O plasma é o quarto estado físico da matéria e deve ser compreendido como um gás ionizado constituído por diversas espécies tais como átomos, moléculas, íons atômicos e moleculares, íons positivos e subpartículas atômicas como elétrons livres em densidade relativa aproximada quanto ao número de partículas, assim, em média, o plasma é eletricamente neutro, pois a somatória da densidade de elétrons livres mais a densidade de íons negativos devem ser equivalentes à densidade das espécies catiônicas. Desse modo, qualquer perturbação no balanceamento de cargas elétricas terá como resultado forças elétricas que movimentarão as espécies portadoras de cargas a fim de reestabelecer o estado inicial de equilíbrio. Assim, o plasma apresenta propriedades coletivas singulares advindas da existência de cargas móveis. No que tange a classificação de plasmas, estes se dividem em três categorias principais, termiônicos, plasmas criados por aquecimento térmico, quando os elétrons são emitidos de um catodo quente em direção ao anodo. Plasmas de descargas, ocorrem por meio da ionização do gás gerado a partir de uma descarga elétrica, sendo produzidos por métodos diversificados como, arco elétrico, radio frequência ou micro-ondas. Plasmas de luminescência, ocorrem quando as moléculas de um gás são excitadas por uma fonte de energia externa. Em relação ao grau de ionização, esse, se estabelece como um fator de suma importância a ser observado. Desse modo, para o caracterizar, deve se levar em consideração dois parâmetros, a densidade eletrônica (n_e) que expressa o número de elétrons livres por unidade de cm^{-3} e a temperatura eletrônica (T_e), que indica o grau de agitação dos elétrons no plasma, geralmente expressa em unidades de eletron-volt (eV) que caracteriza uma medida de energia. (Langmuir, 1928).

Artificialmente o plasma pode ser produzido a partir de um gás eletricamente neutro disperso entre dois eletrodos (catodo e ânodo) dada uma diferença de potencial entre eles, desse modo, é gerado um campo elétrico, que por sua vez, acelera abruptamente os elétrons livres e ao adquirirem energia cinética colidem com partículas neutras do gás transferindo parte da energia, este impacto acaba por liberar mais elétrons, que novamente, sofrem ação direta do campo elétrico gerado pelos eletrodos e mais uma vez adquirem energia e colidem com outras partículas neutras, assim promovendo a ionização do gás, este processo é descrito de forma adequada pela (Equação 1). (Howatson, 1965).

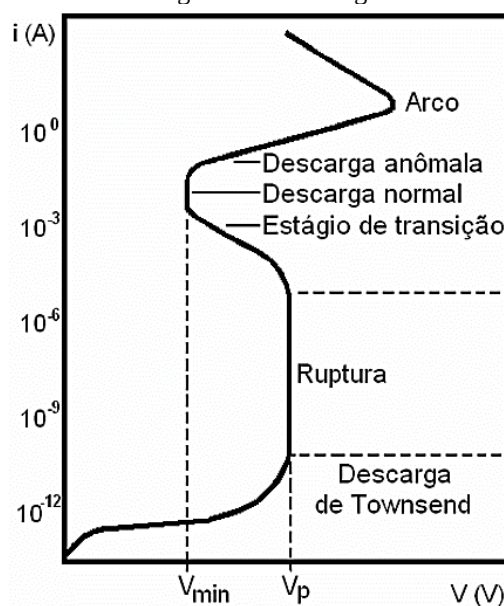
Equação 1 - Ionização de um gás.

$$e^- + G \rightarrow G^+ + 2e^-$$

No que tange o processo de ionização de um gás na equação acima, o “ e^- ” indica a carga elementar acelerada pela ação do campo elétrico gerado entre os eletrodos, “ G ” que caracteriza a espécie química neutra, o “ G^+ ” indica a espécie ionizada pela perda de densidade eletrônica negativa sobrando duas cargas elétricas elementares “ $2e^-$ ”, que por sua vez, sofrem ação direta do campo e tendem a colidirem novamente com outras espécies neutras, assim, promovendo a ionização do gás. Essa relação de proporção entre espécies ionizáveis e os elétrons obtidos ao final do processo, desencadeia um aumento abrupto na densidade de elétrons livres, que por sua vez leva a um aumento no fluxo ordenado de elétrons. (Barbosa, 2007).

No que diz respeito a corrente elétrica, as colisões entre os elétrons livres e as espécies gasosas neutras e a diferença de potencial entre os eletrodos, é possível estabelecer uma curva de correlação entre a corrente elétrica e a voltagem estabelecida entre os dois eletrodos como é ilustrado na (Figura 1) (Alves, 2001).

Figura 1 - Gráfico da curva característica de corrente elétrica versus voltagem entre dois eletrodos, numa descarga elétrica entre gases.



Fonte: (Alves, 2001).

De acordo com (Alves, 2001), a curva ilustrada acima é estudada fragmentando-a em três regiões distintas, na primeira região, o fluxo ordenado de elétrons e íons em direção aos eletrodos é baixo, desse modo, a corrente é muito baixa, pois existe uma relação proporcional com a velocidade dos elétrons e as espécies químicas carregadas. Quanto a dinâmica do gás, este assume o comportamento de um condutor ôhmico, de modo que a condutividade depende da velocidade com a qual as espécies iônicas e elétrons são produzidas pelo processo de excitação, da mobilidade das cargas e do coeficiente de recombinação.

Em relação ao comportamento dinâmico dos íons e elétrons, na medida que se aumenta a voltagem, é observado que a velocidade dessas espécies também aumenta proporcionalmente, que por sua vez, serão neutralizadas nos eletrodos. Nessa perspectiva, o coeficiente de recombinação também aumenta e, como consequência, ocorre um decréscimo na taxa de aumento da corrente com a voltagem. No que tange a taxa constante de produção de íons e elétrons com o aumento da voltagem, uma condição limite é atingida, que consiste na dinâmica de todos os íons e elétrons impactando nos eletrodos, antes que a recombinação dessas espécies carregadas aconteça, o que por sua vez, gera uma corrente de saturação. Assim, é correto inferir que, a corrente nesse ponto é constante, uma vez que, o fluxo de íons e elétrons é determinado pela taxa de produção das espécies carregadas. Logo que, alcançada a saturação, com a continuidade no aumento da diferença de potencial elétrico entre os eletrodos, é observado que a corrente elétrica aumenta, pois os elétrons possuem energia suficiente para promoverem a ionização de outros átomos, assim produzindo elétrons adicionais. Como resultante dos elétrons adicionais, uma tensão de ruptura V_b como resposta do circuito externo surge dada à avalanche de cargas produzidas, mediante a uma variação brusca da corrente. Assim, a descarga “Townsend”, é caracterizada como a descarga entre a corrente de saturação e a tensão de ruptura (Alves, 2001).

Em relação a um dos eletrodos, o catodo, diante das condições citadas, este será bombardeado por íons, fótons e partículas neutras, o que por sua vez, produz elétrons secundários, tornando a descarga autossustentável. Assim, existe uma dependência direta entre o fluxo secundário de elétrons emitidos para com os diferentes coeficientes de emissão, dadas as espécies incidentes. Logo, os átomos ou moléculas do gás residual interagem diretamente com os elétrons secundários que sofreram aceleração, nessa dinâmica, pares de íons-elétrons são produzidos mediante a colisões inelásticas, ou seja, colisões nas quais não ocorre a conservação de energia cinética. As espécies iônicas são aceleradas em direção ao catodo, o que por sua vez, produz novos elétrons secundários. Assim, este processo se repete até que a descarga estabeleça a autossustentabilidade, (Alves, 2001). Desse modo, nas condições descritas, o gás emite radiação luminosa seguido de uma queda na tensão, até atingir um patamar mínimo. A região na qual ocorre estes fenômenos é denominada de descarga Normal. Em relação a corrente, essa apresenta uma variação abrupta que satisfaz o circuito externo.

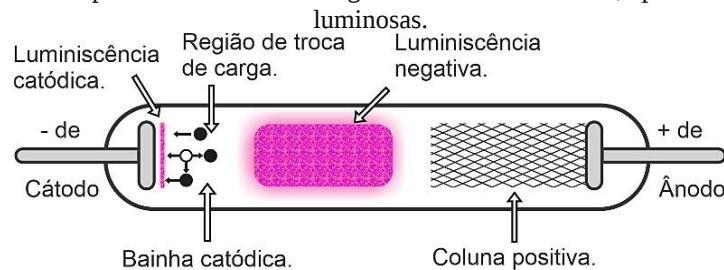
Na medida que se aumenta adicionalmente a diferença de potencial elétrico entre os eletrodos, é observado uma proporcionalidade direta para com a intensidade da corrente, assim, a densidade do fluxo ordenado de cargas se torna uma função com a diferença de

potencial elétrico dada a uma pressão constante. Desse modo, essa região é denominada de “abnormal ou anômala”, como a densidade da corrente elétrica é maior, os processos de deposição por plasma são executados nessa região, dada a maior eficiência e por proporcionar um tratamento superficial uniforme (Edenhofer, 1974).

No que diz respeito ao sistema retroalimentado, a descarga abnormal é autossustentada, pois, a espécie ionizada é acelerada para o cátodo, o que por sua vez, produz novos elétrons secundários, que irão ionizar novas espécies, mantendo assim, o sistema alimentado de forma cíclica. Quanto ao “arco elétrico”, este se origina, quando a corrente elétrica apresenta valores superiores ao valor máximo da descarga abnormal, assim promovendo o aquecimento do cátodo, sendo este processo essencial para a emissão termiônica que contribui significativamente para o aumento da corrente e a manutenção da descarga a uma baixa tensão e alta corrente. (Alves, 2001).

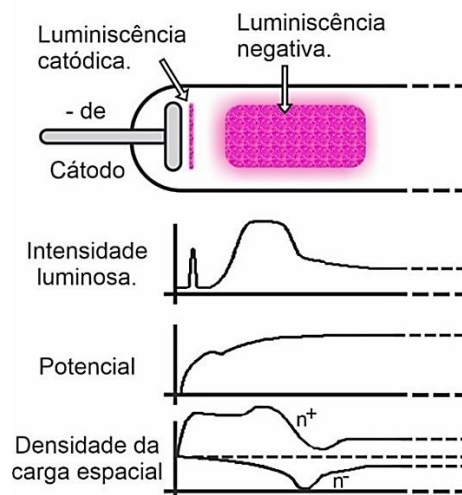
Para (Howatson, 1965), é observável uma série de espaços escuros e luminosos na descarga abnormal luminescente, que podem ser identificados pela diferença de potencial elétrico, densidade de cargas e o fluxo ordenado de elétrons, as ilustrações (Figura 2) e (Figura 3) abaixo demonstram essas regiões.

Figura 2 - Aspecto visual do plasma durante a descarga luminescente anômala, apresentando regiões escuras e luminosas.



Fonte: (Howatson, 1965) – Adaptada pelo autor.

Figura 3 - Variação do potencial, densidade de carga espacial e densidade de corrente para as respectivas regiões.



Fonte: (Alves, 2001) - Adaptada pelo autor.

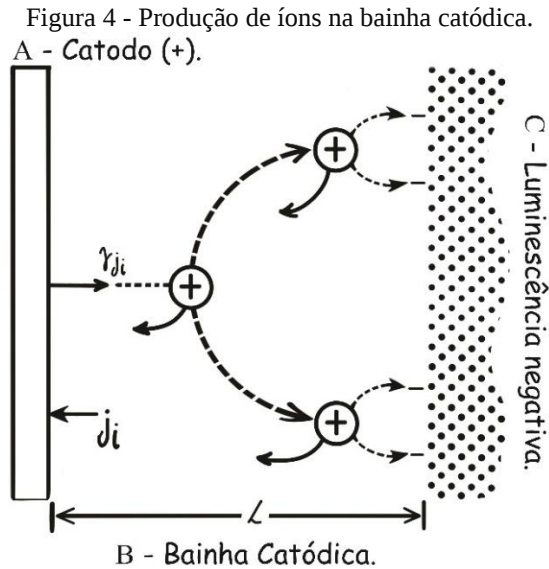
Próximo ao catodo, se forma uma região denominada de luminescência catódica, isso ocorre dado o aquecimento, já o comprimento de onda característico é determinado pela composição do catodo e o gás de trabalho. Esse fenômeno se manifesta quando os átomos superficiais constituintes do material são excitados pelo bombardeamento de espécies presentes no plasma que sofrem decaimento quântico em dois níveis energéticos. Nesse contexto, a bainha catódica surge entre o início da luminescência e o catodo, como uma região escura na qual os portadores de carga, adquirem energia cinética suficiente para excitar e ionizar partículas que estejam em seus respectivos estados fundamentais, essa região apresenta baixa densidade de cargas dado o gradiente de potencial elétrico (Alves, 2001) e (Barbosa, 2007).

Na medida que a pressão no sistema varia, seja, positivamente ou negativamente, essa influencia diretamente na distribuição energética dos íons na região da descarga anormal. Para valores de pressão muito baixos, é observado que o caminho médio das partículas se torna grande, uma vez que a densidade do gás de trabalho é baixa, assim, o choque médio dos íons com a superfície aumenta significativamente (Kersten et al., 2001). Uma menor energia da função de distribuição ocorre, dada uma variação negativa da energia média dos íons, devido ao alargamento da bainha catódica como resultante das colisões das espécies iônicas (Sousa, 2006).

Dada a luminescência catódica, é seguida de um espaço escuro e uma região de luminosidade acentuada, essa por sua vez, é definida como luminescência negativa, que em conjunto com a região catódica, isto é, catodo e bainha são responsáveis pela variação negativa de tensão aplicada entre os eletrodos, nesse ponto, surge fenômenos como transferência de carga, ionização, excitação e a produção de elétrons secundários. As reações mais frequentes em um meio nitretante que ocorrem na região da luminescência negativa são caracterizadas por colisões entre elétrons-moléculas (Petitjean, 1984).

A bainha catódica pode ser compreendida como um fenômeno físico, que surge entre a luminescência catódica e a luminescência negativa, sendo caracterizada como uma região escura na qual se define praticamente todo o gradiente de potencial elétrico da descarga anormal. O campo eletromagnético forte na interface plasma-bainha promove aceleração das espécies iônicas que nele imergem em direção à superfície, nessa perspectiva há uma alta probabilidade de ocorrer choques dos íons com as moléculas do gás neutro. Desse modo, o percurso descrito pelos íons na bainha-catodo e os possíveis choques podem promover a troca de carga elétrica, assim resultando em íons térmicos de baixa energia cinética (íons lentos) e

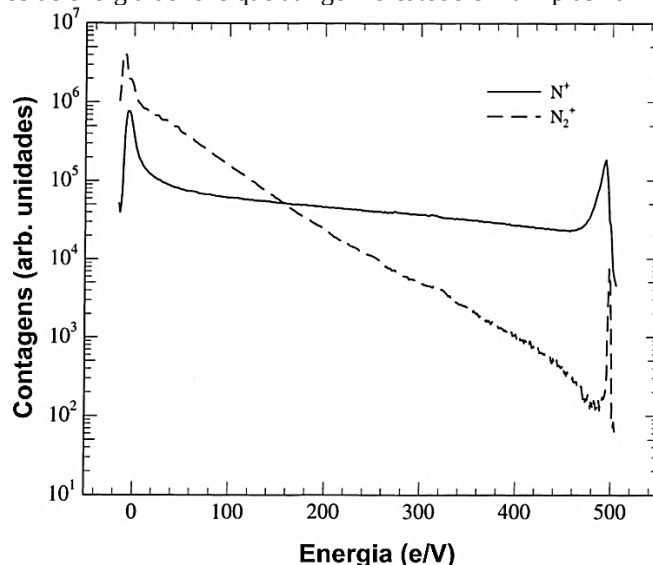
espécies neutras de alta energia cinética (espécies energéticas) (Sousa, 2006). A Figura 4 abaixo ilustra as interações acima citadas.



Fonte: (Chapman, 1980) – Adaptador pelo autor.

Em relação a distribuição energética dos íons na bainha catódica, depende da pressão do gás. Assim, o livre caminho médio para pressões acentuadamente baixas é grande, uma vez que a densidade do gás é baixa, a maioria dos íons colidem com a superfície sem sofrerem colisões com espécies químicas do gás no percurso definido como bainha-catodo (Kersten et al., 2001). No que diz respeito a nitretação a plasma, as pressões de trabalho variam de 50 a 100 Pa, nesse sistema, a maioria das espécies iônicas colidem com outras espécies químicas e atingem o catodo com energia máxima (Sousa, 2006). Graficamente o espectro de espécies iônicas presentes em um plasma de Nitrogênio (N_2) sobe as condições de 500 V e 37,33 Pa, pode ser observado na (Figura 5) abaixo:

Figura 5 - Espectros de energia de íons que atingem o catodo em um plasma N_2 à 37,33 Pa e 500 V.



Fonte: (Berg et al. 1999) – Adaptado pelo autor.

Em relação a taxa de sputtering que é definida como o número de átomos dissociados da rede cristalina por íon incidentes, Y . O modelo que atualmente é aceito e que melhor descreve a taxa de sputtering é o de Sigmund, tendo em vistas que este modelo apresentou maior aproximação entre os dados oriundos de experimentos para superfície monoelementares, livres de contaminação e com incidência normal das espécies energéticas. Em relação aos demais modelos, há uma complexidade elevada na predição, pois existe uma dependência da taxa de sputtering para com a superfície bombardeada, essa por sua vez, pode apresentar contaminação, orientações cristalográficas distintas e uma topografia irregular dentre várias outras características, assim, se torna difícil prever com precisão aceitável a taxa de sputtering (Howatson, 1965).

Para Sigmund a taxa de sputtering em superfícies livres de contaminação, com incidência normal das espécies energéticas e para espécies iônicas com energia inferior à 1 KeV é dada pela (Equação 2) abaixo:

Equação 2 - Modelo de Sigmund, explica a taxa de sputtering.

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

onde M_i massa do íon incidente, M_t massa atômica do alvo, E a energia da espécie iônica incidente, U_0 é a energia de ligação dos átomos da superfície na rede cristalina e α é uma constante de proporcionalidade. O modelo prever para Y que a taxa de sputtering aumenta linearmente com a energia da espécie iônica incidente. Desse modo, é possível conceber que a taxa de sputtering estabelece uma dependência para com as massas dos projéteis, átomos e do alvo (catodo), para com a energia das espécies incidentes, da estrutura e orientação cristalográfica do alvo, do ângulo de incidência das partículas, da composição elementar do alvo, dos arranjos morfológicos da superfície e da pressão exercida pelo gás (Alves, 2001).

No que diz respeito ao modo como ocorre a dissociação dos átomos superficiais da rede cristalina por sputtering, é observado que, não acontece de forma homogênea sob a área bombardeada. Assim, a topografia desenvolvida pela área durante o processo de sputtering será totalmente diferente da original. Por fim, contaminações ou defeitos de um material polido por menores que sejam, apresentam alto potencial de causar variações locais na taxa de erosão superficial. Já para materiais de superfície polida e policristalina, o sputtering apresenta diferentes taxas, isso ocorre devido aos diferentes componentes e orientações

morfológicas e cristalográficas dos grãos, estes por sua vez, promovem modificações topográficas da superfície policristalina (Behrisch, 1983).

Em relação a taxa de aquecimento, é estabelecida uma relação entre pressão, temperatura e a faixa de densidade de corrente elétrica para a descarga anormal, para temperaturas relativamente baixas, ou pressão elevada na atmosfera do reator ou ambos os parâmetros, a região determinada pela densidade de corrente para a descarga anormal é estreita, assim o plasma se torna instável com um risco elevado de abertura do aço. Em relação a temperaturas elevadas para o substrato, ou pressão baixa, ou ainda, a ocorrência de ambos os parâmetros, a região de densidade de corrente elétrica para descarga anormal sofrerá alargamento, levando o plasma a estabilidade e afastando do risco de abertura do aço no plasma. No entanto, pressões relativamente baixas torna o processo inviável. Ao se iniciar o processo de nitretação, o sistema apresenta pressão, corrente elétrica e temperatura baixos, assim para se atingir a temperatura de trabalho aproximadamente 473,15 K é necessário elevar a pressão lentamente por meio do aumento lento da corrente elétrica, assim aumentando a temperatura e consequentemente a pressão no sistema. Isso torna o aquecimento da peça muito lento (Grün; Günther, 1989).

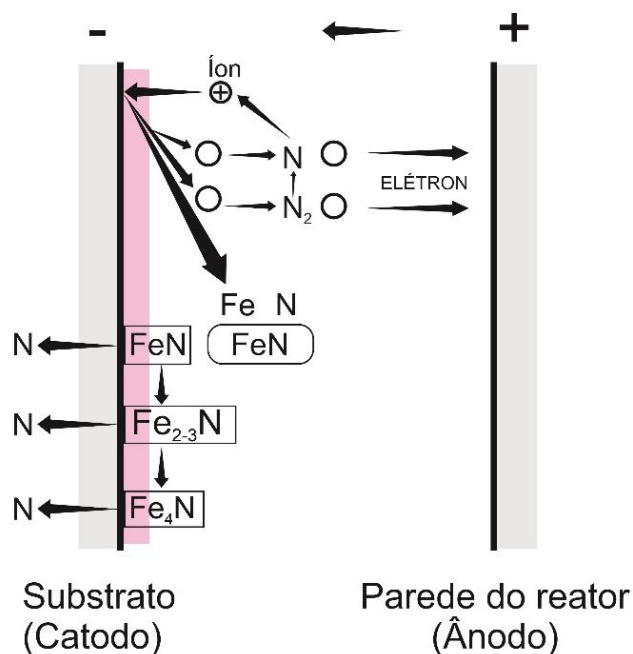
O processo de desarranjo de átomos superficiais da rede cristalina de um sólido pode ser definido como sputtering, isso ocorre devido a choques provenientes do bombardeamento da superfície de um sólido por meio de espécies energéticas, assim promovendo a troca de momentum (Hundis, 1973). O sputtering somente irá ocorrer na superfície da rede cristalina de um material, caso a espécie incidente advinda do bombardeamento tenha energia igual ou superior à média de energias associadas à energia de ligação superficial do átomo (energia de sublimação), isso para sólidos cristalinos.

2.1.1 Efeito Catodo Oco

Peças com geometrias complexas quando no seio do plasma desenvolvem um efeito físico denominado de catodo oco, isso ocorre quando a densidade do plasma aumenta em regiões que apresentam pequenos orifícios, ou concavidades que promovam o aumento da densidade eletrônica de elétrons secundários na região, a figura ilustra duas regiões distintas que manifestam o efeito catodo oco (Ahmed, 1987) e (Edenhofer, 1974).

Assim, a nitretação DCPN sujeita os componentes tratados à um alto potencial catódico (Figura 8), o plasma se forma entorno da área superficial do substrato, esse processo é eficiente quando se trata de peças com formas simples e uma quantidade pequena de peças, no entanto existe uma dificuldade associada ao aquecimento não uniforme e a manutenção da temperatura da câmara, outro problema, consiste na densidade heterogênea do plasma e sua energia distribuída entre as peças existentes no sistema, assim, como a variação da temperatura, fluxo de N_2 e o gradiente de aquecimento de troca de energia térmica das peças no sistema, inúmeros problemas já citados ocorrem, como abertura do arco e danificação das peças, efeito de borda e efeito catotico (Li; Bell, 2002).

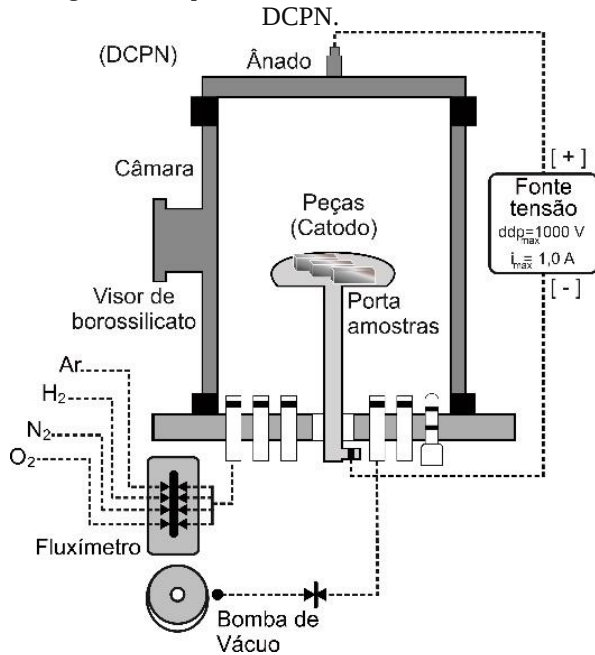
Figura 8 - Diagrama esquemático dos processos de nitretação - DCPN.



Fonte: (Li; Bell, 2003) – Adaptado pelo autor.

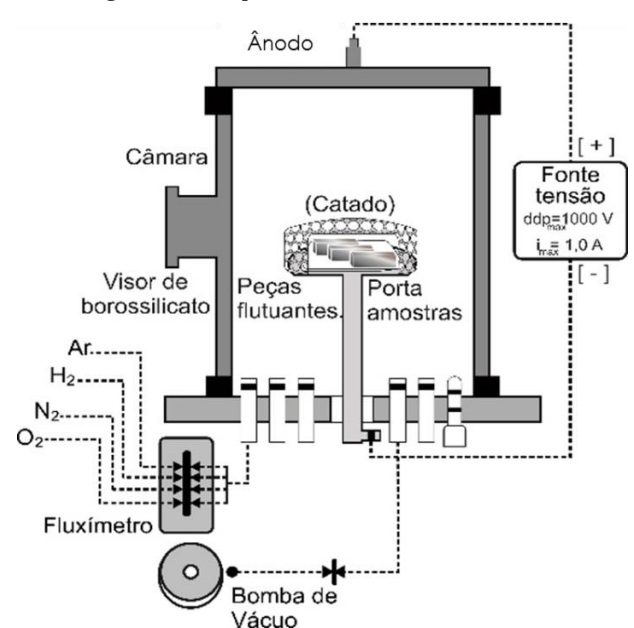
Nesse contexto, dado os problemas com a técnica DCPN, as investigações científicas levaram ao desenvolvimento de uma nova técnica, a nitretação a plasma em gaiola catódica (CCPD) (Figura 10). Neste processo, as peças a serem tratadas são envolvidas por gaiola metálica com inúmeras perfurações, assim, o alto potencial catódico é aplicado sobre a gaiola e não mais sobre as peças que nessa configuração se encontram com uma tensão de polarização (-100 a 200 V) ou em potencial flutuante, isto é, possui potencial elétrico de um objeto pequeno o suficiente para sofrer influências do plasma circundante. (Li; Bell, 2003).

Figura 9 - Esquema de tratamento convencional DCPN.



Fonte: Próprio autor.

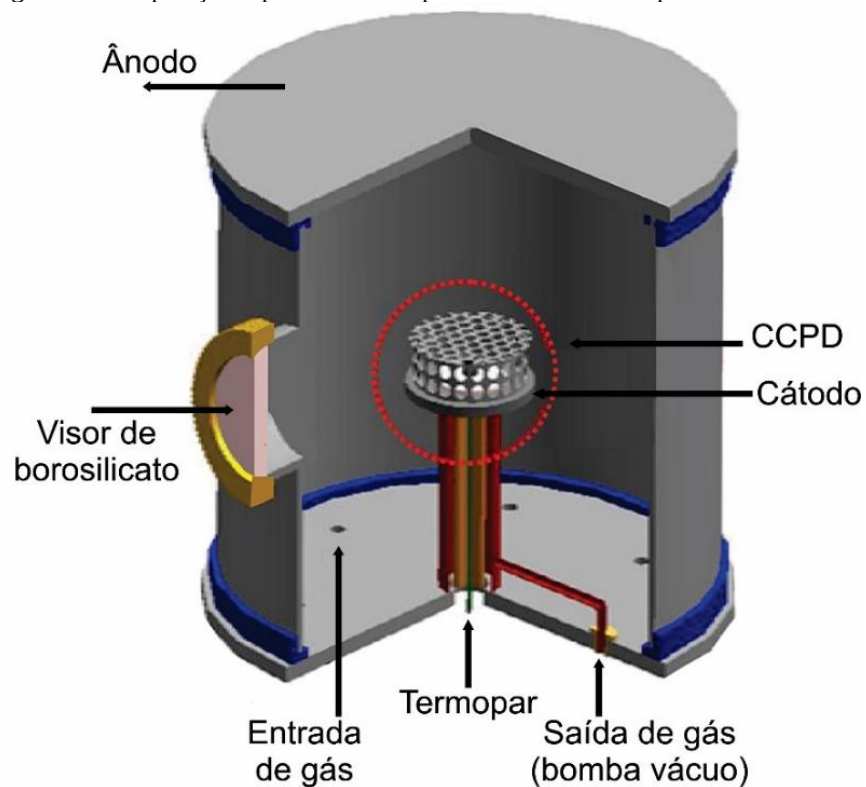
Figura 10 - Esquema de tratamento CCPD.



Fonte Próprio autor.

Na Figura 8 é observado o esquema de tratamento convencional DCPN e na Figura 10 o esquema de tratamento CCPD. Na Figura 11 é ilustrado a disposição espacial dos componentes do reator de plasma adaptado para CCPD.

Figura 11 - Disposição espacial dos componentes do reator de plasma com CCPD.



Fonte: (Araújo, 2006) - Adaptado pelo autor.

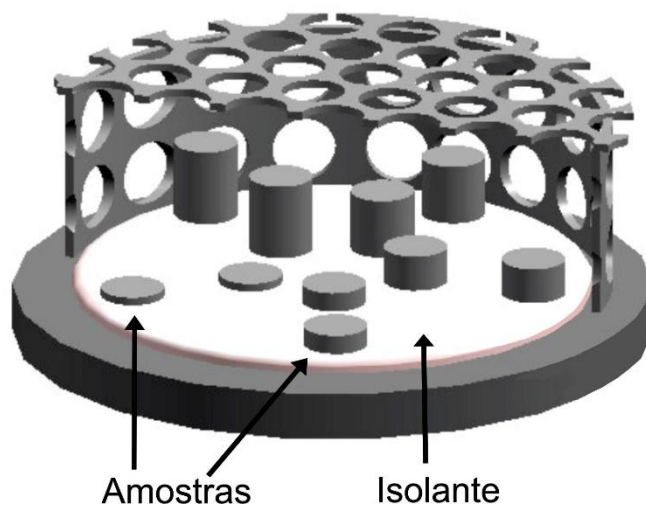
Nessa perspectiva, se faz necessário técnicas de limpeza da superfície do alvo, ou seja, a remoção da camada (nitretada) de compostos formada na superfície, que pode ser realizada por pré-sputtering, nessa etapa se aplica a diferença de potencial elétrico apenas com o gás H_2 por um período médio de uma hora antes de iniciar o processo de deposição, no entanto é válido ressaltar que o processo de remoção dos nitretos formados na superfície do substrato no pré-sputtering depende do grau de nitretação do substrato. A taxa de reações entre as espécies químicas presentes na atmosfera para com o substrato aumenta na medida que este é aquecido durante o processo de deposição, dependendo da composição química da atmosfera entre as espécies químicas pode ocorrer competição. A literatura demonstra que, para um sistema contendo N_2 e O_2 na medida que a taxa reacional do N_2 aumenta com a superfície do substrato e na medida que ocorre aumento da temperatura, a taxa reacional de O_2 com o metal também aumenta e entre essas espécies se inicia uma competição química, a primeira reação de N_2 tende a sintetizar filmes puros, a segunda com O_2 tende a contaminar o filme (Sousa, 2006). Desse modo, eliminar o O_2 do sistema é desejável, pois assim se produziria um filme puro.

2.3 Gaiola catódica

A gaiola catódica consiste em uma técnica de nitretação/deposição desenvolvida na UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte) no Labplasma (Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma). Dada a nitretação convencional e os problemas indesejados como efeito de borda, a gaiola catódica é desenvolvida de modo a reduzir e eliminar tais problemas, permitindo a deposição de filmes homogêneos (Daudt et al, 2011).

Em relação ao dispositivo original (Figura 12), a gaiola catódica consiste em uma tela circular perfurada, no formato cilíndrico com espessura de 8 mm e diâmetro de 112 mm, com orifícios distribuídos por sua extensão com diâmetro de 8 mm distando entre os seus respectivos centros adjacentes 9,2 mm, confeccionada em aço inoxidável austenítico 316. O diferencial da técnica gaiola catódica é a eliminação do efeito de borda, uma vez que, o plasma se forma na superfície da gaiola que age como cátodo, na medida em que o substrato se encontra em potencial flutuante, desse modo, a gaiola sofre aquecimento por ação direta do plasma por interações das espécies químicas energéticas que o constitui, já o substrato é aquecido de forma homogênea por radiação térmica proveniente da gaiola, uma vez que gaiola e substrato não estão em contato (Sousa, 2016).

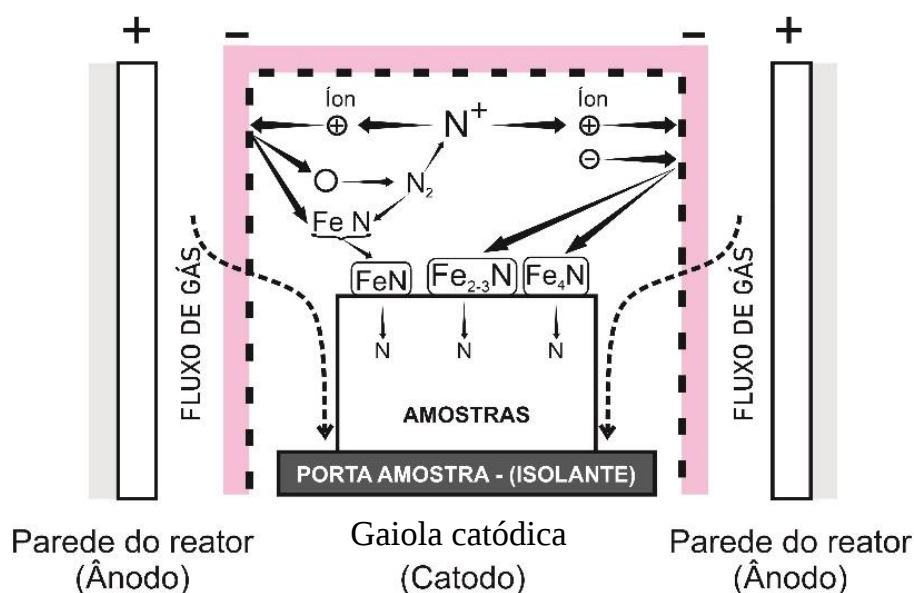
Figura 12 - Gaiola catódica de aço inoxidável austenítico 316.
Gaiola catódica



Fonte: (Araújo, 2006).

No que diz respeito a técnica CCPD (Deposição a Plasma em Gaiola Catódica) em detrimento das técnicas DCPN (Nitretação a Plasma Convencional) e APSN (Nitretação a Plasma em Tela Ativa), a CCPD apresenta o efeito cátodo oco em todos os orifícios da gaiola, em outros termos, apresenta o confinamento de elétrons, que por sua vez, quanto mais intenso, maior a temperatura de difusão superficial dos átomos presentes na rede cristalina da gaiola e maior energia de ionização, como consequência, há um aumento na probabilidade de arrancar espécies químicas a serem depositadas sobre o substrato, o que por sua vez, foi demonstrado segundo (Daudt et al, 2011 e Nishimoto et al, 2010).

Figura 13 - Diagrama esquemático do processo de nitretação a plasma em gaiola catódica - CCPN.



Fonte: (Li; Bell, 2003) – Adaptado pelo autor.

2.4 Nióbio

Pertencente a classe dos metais de transição, grupo 5 da tabela periódica, o *Nióbio* de símbolo químico (Nb) número atômico $Z = 41$, número relativo de massa $A = 92,9064$, configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^4, 5s^1$, estado de oxidação 5,3 e potencial de ionização 6,88eV apresenta um elétron de valência no nível energético 5, subnível “s”, em temperatura ambiente é um sólido cristalino, este, foi descoberto no ano de 1801 por Charles Hatchett que o nomeou de colúmbio, porém, o nióbio não fora isolado de sua matriz de agregação mineral (Tarselli, 2015).

Em relação a sua matriz mineral, em meados de 1844 o Nióbio fora isolado pelo mineralogista e químico Heinrich Rose que rebatizou o então colúmbio de nióbio, em uma referência a rainha de Tebas Niobe, filha de Tântalo (Wisniak, 2015). Desse modo, a IUPAC interfere e pacífica, definindo oficialmente a espécie química como Niobium no ano de 1950, quando fora classificado como um metal de transição externa (Brasil, 2009). Na sequência, no ano de 1953, Djalma Guimarães engenheiro e geocientista, encontrou na natureza cristais de pandaíta $[(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_7]$, em Minas Gerais no município de Araxá (SEER, 2018).

Como consequência da identificação da Pandaíta, isso levou a descoberta de jazidas de Pirocloro $[(\text{Na}^{+1}, \text{Ca}^{+2})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})]$ (Figura 14), mineral de origem carbonática, espécie química que apresenta um percentual máximo aproximado de 71% de Nb_2O_5 (óxido de nióbio) em sua composição, a pandaíta é um mineral da família dos óxidos de geometria octaédrica. Assim, a descoberta desse mineral promoveu um impacto significativo no preço internacional do nióbio, uma vez que, este era extraído de columbita $[(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6]$ mineral ortorrômbico, constituído de niobato, tantalato de ferro e manganês com teor aproximado de 30% de Nb_2O_5 e da tantalita $[(\text{Fe}^{+2}, \text{Mn}^{+2})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6]$, mineral composto de nióbio e tântalo, no entanto, apresenta mais tântalo em sua composição do que a columbita que possui um maior teor de Nb_2O_5 (Brasil, 2009).

Figura 14 - Cristais hexaocataédricos de pirocloro

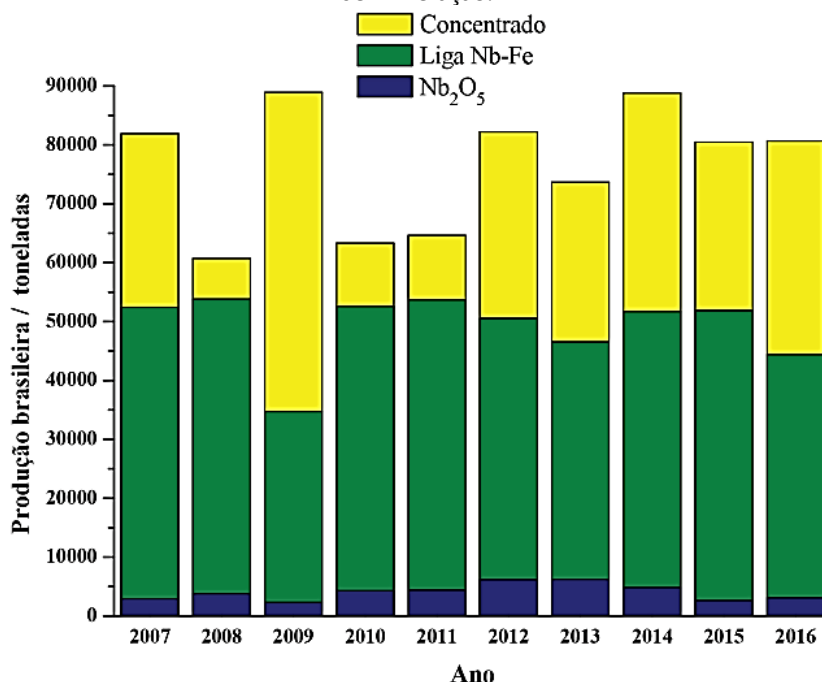


Fonte: (Brusiquesia et al., 2019). Fotografado por Christian Rewitzer.

Quanto à produção mundial, o Brasil possui as maiores reservas e jazidas lavráveis, isto é, áreas de produção economicamente viáveis para a extração, localizadas nos estados de Minas Gerais em Araxá e Goiás nos municípios de Catão e Ouvidor. É válido ressaltar que, Araxá possui a maior jazida de pirocloro lavrável do mundo, são 742 Mt (megatonelada) dispostos em uma área de 4,5 Km de diâmetro (Brasil, 2009). No Brasil, a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), lidera a produção mundial de nióbio, desde a extração ao beneficiamento do minério, para mais, atuando no desenvolvimento de produtos de alto valor agregado a partir de ligas metálicas com diferentes percentuais de nióbio, tais como ferro-nióbio (Fe-Nb), nióbio metálico (Nb) e óxido de nióbio Nb_2O_5 , sendo o Nb_2O_5 um insumo químico altamente requisitado pelo mercado com diversas aplicações tecnológicas. (Brasil, 2009).

Já no estado de Goiás, os municípios com as principais jazidas lavráveis são, Catalão e Ouvidor com aproximadamente 82,7 Mt de pirocloro, a empresa responsável pela mineração é a Niobrás antes conhecida como Anglo American do Brasil, adquirida em 2016 pela CMOC (China Molybdenum OC). Estes dois estados brasileiros foram responsáveis por aproximadamente 97% da produção beneficiária de nióbio em todo o país, isso, segundo o último anuário mineral (BRASIL, 2019). No que diz respeito a produção a partir de outros minerais, o Brasil beneficia nióbio a partir de columbita e tantalita nos estados do Amazonas e Rondônia, no entanto, a produção dista abruptamente dos estados acima citados, a (Figura 15) abaixo ilustra a produção de concentrado de nióbio anualmente no Brasil (Seer, 2018).

Figura 15 - Produção brasileira anual de concentrado de minério (em termos de Nb_2O_5), ligas Nb-Fe e Nb_2O_5 comercial. Os dados foram obtidos dos dez mais recentes sumários minerais fornecidos pela Agência Nacional de Mineração.



Fonte: (Brusiquesia et al., 2019).

Em relação a flutuação dos preços, o FOB (free on bord), é uma referência do preço levando em consideração o local de fabricação ou armazenamento. Nos últimos anos o preço médio por tonelada de Nb_2O_5 e de ligas Fe-Nb respectivamente, atingiu a marcar de US\$ 37.108 e UR\$ 31.202 (Brasil, 2017). O Instituto Brasileiro de Mineração em seu relatório anual das atividades desenvolvidas no período equivalente de julho de 2017 a junho de 2018, informaram que 6% de todos os bens minerais exportados do país corresponde as ligas de Fe-Nb, sendo o quarto minério mais exportado, ficando atras dos minerários de ferro com 62%, ouro 13% e cobre 9% das exportações nacionais. Os principais países exportadores de ligas Fe-Nb são os Países Baixos, China, Cingapura e Esta odos Unidos (Brasil, 2019).

2.5 Nitreto de nióbio

O nitreto de nióbio fórmula química (NbN), constituído por um átomo de nióbio Nb e um átomo de nitrogênio N, apresenta massa molar $106,91 \text{ g.mol}^{-1}$ e densidade de 8.470 g.cm^{-3} é uma espécie química binária, desse modo, assim como os demais nitretos binários quando na morfologia hexagonal, demonstra como propriedades tribológicas dureza elevada e resistência mecânica. Quando levado em consideração sua reatividade química para com outras espécies, este por sua vez, exibe alta estabilidade química. Assim sendo, é possível aventar aplicações do NbN como revestimentos superficial dos mais diversos componentes tais como, tesouras, alicates, rolamentos, brocas, tubulações expostas a fluídos corrosivos e

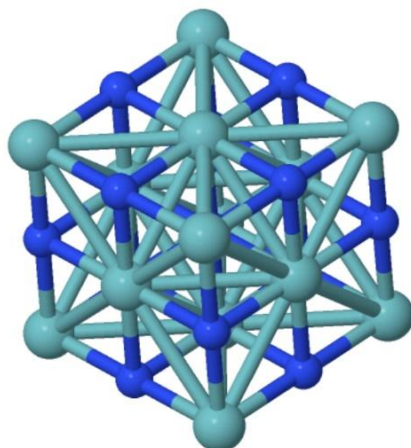
ambientes extremos como tubeiras de foguetes e motores de turbina a jato (Havey; Zabinski; Walck, 1997).

Além das propriedades já mencionadas, para mais, o nitreto de nióbio apresenta alto ponto de fusão e elevada condutividade elétrica, assim, é totalmente plausível sua aplicação na indústria eletrônica como na produção de barreiras antidifusão (Cáceres; Olaya; Alfonso, 2012). Como uma das aplicações dessas barreiras é possível citar equipamentos de raios-x, barreiras antidifusoras são de extrema importância pois estão associadas diretamente para como o foco das imagens geradas uma chapa de revelação.

Em relação as fases, quando na forma cúbica, o nitreto de nióbio abaixo de 20 K apresenta propriedades de supercondução, isto é, o fluxo ordenado de elétrons pelo material flui com zero ou quase nenhuma resistência elétrica, tais propriedades permite a aplicação desse material em junções Josephson quando aliado a campos eletromagnéticos relativamente altos (Wang Al, 1996). Essas junções, possuem aplicações de extrema importância na ciência, como em dispositivos de supercondução poderosos, circuitos quânticos e os SQUIDS, para mais, as fases de NbN_x estão sendo extensivamente investigadas no estudo de transições de fases em sistemas bidimensionais (Araújo; Moreira, 2002).

No que diz respeito as fases do NbN_x , este, pode assumir diferentes estruturas cristalográficas tais como, $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ (hexagonal), $\eta\text{-NbN}$ (hexagonal), $\varepsilon\text{-NbN}$ (hexagonal), NbN (hexagonal), $\delta\text{-NbN}$ (cúbica de face centrada) e $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ (tetragonal). Assim, em cada uma das fases ou misturas delas se pode sintetizar filmes finos de NbN_x (Schneider, 1997). Dentre as diferentes fases se tem δ e a δ' são interessantes, pois a fase δ – NbN apresenta estrutura cúbica de face centrada e microdureza de 25 GPa como pode ser observado na (Figura 16) e a fase hexagonal δ' que se forma como uma estrutura cristalina e em filmes com microdureza de 40 GPa, com alto potencial de aplicabilidade em filmes finos sobre ferramentas como ilustrando na (Figura 17) (Benkahoul et al., 2004).

Figura 16 - Estrutura cúbica de face centrada δ (NbN).



Fonte: Jmol

HM : F m $\bar{3}$ m #225

a=4.410 Å

b=4.410 Å

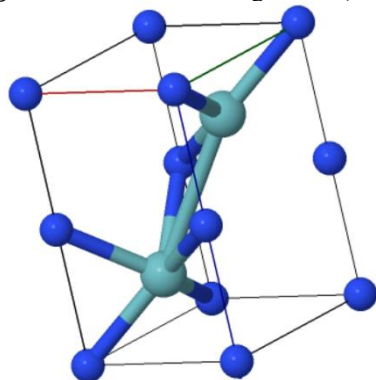
c=4.410 Å

$\alpha=90.000^\circ$

$\beta=90.000^\circ$

$\gamma=90.000^\circ$

Figura 17 - Estrutura hexagonal δ' (NbN).



Fonte: Jmol

HM : P 63/m m c #194

a=2.967 Å

b=2.967 Å

c=5.538 Å

$\alpha=90.000^\circ$

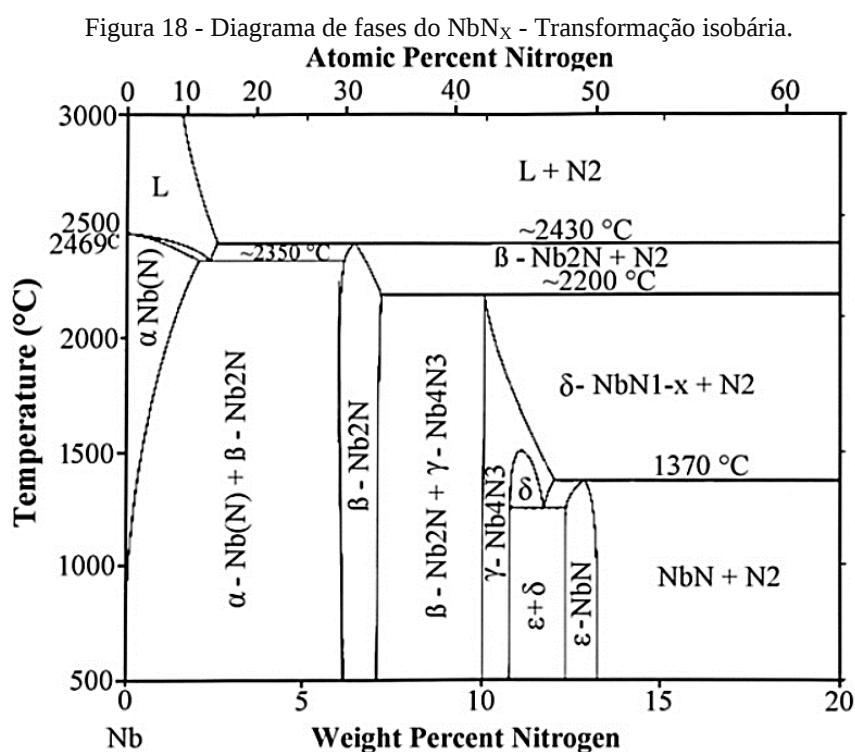
$\beta=90.000^\circ$

$\gamma=120.000^\circ$

Além disso, as fases de estrutura cúbica de face centrada – CCC δ (NbN) possuem as maiores temperaturas de transição de supercondutividade registradas, aproximadamente à 20 K quando a textura for equivalente (200) Wang et al. (1996). Desse modo, há inúmeras investigações na literatura abordando esse problema, nas quais, como estratégia se aplica a variação dos parâmetros de deposição que favoreçam a textura (200). O fluxo do N_2 demonstra influência relevante na formação da estrutura cristalina e microestrutura, uma vez que, se variando pressão parcial desse gás e aplicando o potencial APEC ao substrato é possível se obter filmes finos de NbN (Havey, 1997). Bem como, o fluxo de N_2 apresenta impacto significativo na taxa de deposição, dureza, e orientação preferencial dos filmes de NbN (Wen, 2008a).

Para os filmes finos de NbN o parâmetro V_b apresenta relevante influência na orientação preferencial, stress residual, transição de fase e propriedades mecânicas. Na medida que V_b se encontra em tensão flutuante, no filme o stress residual é tensionado, e

passa a ser compressivo quando se polariza negativamente o substrato (Wen, 2008b). O diagrama de fases, descreve com uma certa precisão as regiões nas quais há uma maior probabilidade da síntese de espécies químicas em suas respectivas fases em função da temperatura e da concentração parcial de Nitrogênio, como pode ser observado na (Figura 18) e (Tabela 1) abaixo que ilustram as fases de NbN_x para transformações isobáricas.



Fonte: (Souza, 2013).

Tabela 1 - Tabela de fases para NbN.

Fase	Composição % de N	Símbolo de Pearson	Grupo espacial
Nb	0 a < 3	cl2	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$
Nb_2N	~5,9 a 7	hP9	$\text{P}\bar{3}1\text{m}$
Nb_4N_3	~10,2	tl14	$\text{l}4/\text{mmm}$
NbN	~13,1	hP8	$\text{P}6_3/\text{mmc}$
Outras fases			
Nb_3N	5	tP58	$\text{P}4/\text{m}$
Nb_{10}N_9	12	hP2	$\text{P}\bar{6}\text{m}2$
NbN	13,1	hP4	$\text{P}6_3/\text{mmc}$
Nb_5N_6	15,3	hP22	$\text{P}6_3/\text{mcm}$
Nb_4N_5	15,9	tl18	$\text{l}4/\text{m}$

Fonte: (Okamoto; Schlesinger; Mueller, 2016) – Adaptada pelo autor.

Dado os diagramas de fases existentes para o NbN, atualmente o modelo mais aceito (Figura 18) é o de Yu.V. Levinskiy, este diagrama foi construído com base em dados da literatura (Okamoto; Schlesinger; Mueller, 2016). Em relação a síntese das fases, essas, por sua vez, dependem do método de deposição e os parâmetros envolvidos no processo (Souza, 2013). É válido salientar que, com o aumento da concentração de nitrogênio na atmosfera do sistema, a taxa de deposição dos filmes de NbN tende a cair, pois, o aumento na densidade de nitrogênio ocasiona um acréscimo significativo nas colisões entre os átomos de N e Nb, assim, reduzindo o livre caminho médio, desse modo, as espécies químicas formadas não adquirem energia cinética suficiente para atingir o substrato ou sofrem deposição nas paredes do sistema. (Wong; Sproul, 1993).

Em relação a estrutura cristalina e a pressão parcial de N_2 , a literatura demonstra que essa por sua vez, influência de forma significativa na rede estrutural cristalina superficial do substrato (Havey, K. S.; Zabinski, J. S.; Walck, 1997), (Benkahoul et al., 2004), (Kim; Cha; Yoo, 2004) e (Wen et al., 2009). Assim, a rota entre as fases mais sintetizadas com adição de N_2 ao sistema é $\delta - NbN \mapsto \delta' - NbN$ (Souza, 2003).

A temperatura do substrato apresenta um papel relevante, pois altera a estrutura cristalográfica do filme, para uma temperatura de 673K a variação da pressão parcial de N_2 não promove alterações na fase estrutural capaz de modificar a morfologia cristalográfica dos filmes que apresentam uma composição de fases $\delta - NbN$ e $\delta' - NbN$, desse modo, se valendo da temperatura é possível selecionar as fases a serem sintetizadas, assim determinando as propriedades desejadas do filme a ser depositado (Havey; Zabinski; Walck, 1997).

No entanto, a variação positiva da densidade de N_2 no sistema, pode provocar uma redução na relação área volume, diminuindo a densidade do filme pelo aumento de grão do material, porém a continuidade no aumento da densidade de N_2 no sistema, gera grãos maiores até que uma fronteira de valor máximo seja alcançada. Assim, para concentrações de N_2 ainda maiores no sistema, a relação área volume tende a aumentar pela aparição de fase hexagonal $\delta' - NbN$ atrelado a uma redução no tamanho de grão do material, o que por sua vez, torna o filme mais denso, a redução no tamanho de grão se manifesta dada a baixa mobilidade das fronteiras de grão entre as fases cúbica $\delta - NbN$ e a hexagonal $\delta' - NbN$ (Benkahoul et al., 2004) e (Sandu et al., 2006).

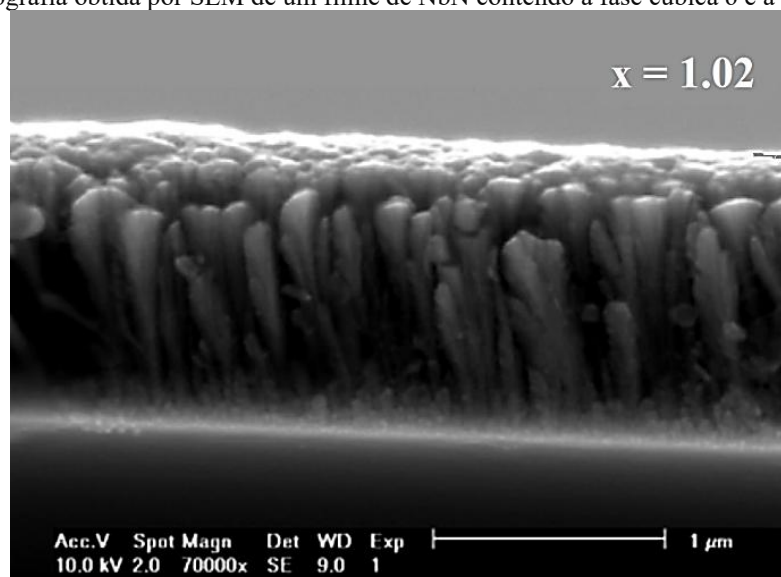
Como consequência do aumento da relação área volume pela diminuição do tamanho de grão do material, atrelado a densificação do filme, isso ocasiona um aumento da dureza, pois a fase hexagonal $\delta' - NbN$ apresenta elevada energia covalente, oriunda das ligações mais fortes quando comparada com a fase cúbica $\delta - NbN$ (Souza, 2003). Entretanto, com o

aumento da dureza pode levar a uma redução da tenacidade e ductilidade caso o filme formado não tenha um equilíbrio entre a resistência e a ductilidade este será quebradiço.

Para mais, valores elevados de dureza e densidade se associam a um stress compressivo significativo na maioria dos casos para filmes de NbN, isto é, as forças de natureza elétrica de interação interespecies químicas que constituem o filme, atuam reduzindo o volume do mesmo, o que, por sua vez, promove um aumento dessas propriedades citadas. Durante o processo de deposição dos filmes ocorre um aumento significativo no stress, o que pode ser explicado pela elevação na concentração do N_2 no sistema, levando a um aumento gradual na energia total irradiada por átomos de Nb, em consequência do bombardeamento de partículas por sputtering com espécies de elevada energia pode promover um aumento do stress nos substratos Wen et al. (2009) e (Singh; Krishnamurthy; Suri, 2012).

Quanto a morfologia, filmes finos de NbN demonstram grãos em forma de colunas, com crescimento perpendicular a superfície do substrato (Figura 19), nessas estruturas, as bases são caracterizadas por óxidos que situam os grãos colunares em ilhas delimitadas por fronteiras, denominadas de “voids”, que em outros termos, são espaços vazios ou poros, isto é, espaços não ocupados, é válido salientar que, estes por sua vez, podem ocorrer microscopicamente ou macroscopicamente (Shy; Toth; Somasundaram, 1973). Os “voids” possuem um impacto significativo nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos materiais. Desse modo, o controle dos “voids” é de suma importância para projetar materiais com as propriedades desejadas.

Figura 19 - Micrografia obtida por SEM de um filme de NbN contendo a fase cúbica δ e a fase δ' hexagonal.



Fonte: Benkahoul et al., 2004.

A respeito das estruturas colunares Wen, et al. (2009), é possível suprimir as mesmas pela síntese de outras fases cristalográficas no mesmo filme, como fases cúbica δ – NbN e a hexagonal δ' – NbN. De igual modo, deposições processadas com ausência de aquecimento do substrato leva a uma redução no tamanho de grão segundo Bacon et al. (1983). Ademais, processos de deposição nos quais não se promove o aquecimento do substrato, incide em uma mobilidade ineficiente dos clusters, ou ilhas, isto é, regiões de aglomeração no substrato, causado por déficit de energia nas regiões dos clusters que promovem à síntese de grãos pequenos, assim produzindo filmes finos que não apresentam uma estrutura cristalina organizada (amorfos) ou filmes com uma infinidade de cristais com orientações cristalográficas e dimensões aleatórias (policristalinos) (Souza, 2003).

Para temperaturas de 1073 K, filmes policristalinos ou amorfos sintetizados nessa podem incidir na cristalização, como consequência do aumento em extensão das ilhas, resultante da ruptura das barreiras de óxidos (voids). A variação do tamanho médio de grão do material é afetada diretamente pelos parâmetros de tratamento ou aquecimento do substrato durante a deposição das espécies na superfície do alvo, assim, o diâmetro de grão pode culminar até 500 Å de diâmetro. No entanto, filmes sintetizados em temperaturas relativamente baixas apresentam tamanho de grão menor do que filmes sintetizados em temperaturas elevadas (Shy; Toth; Somasundaram, 1973).

Portanto, a aplicação de um potencial elétrico contínuo (APEC) ao substrato durante o processo de deposição de filmes de NbN pode resultar em stress compressivo. Isso, por sua vez, aumenta a relação área-volume de grão, tornando os filmes mais densos e modificando propriedades mecânica, térmica e elétrica (Kim; Cha; Yoo, 2004). Filmes finos de NbN obtidos com a aplicação de potencial elétrico (APEC), apresentaram um aumento exponencial da dureza, proporcional ao aumento do potencial elétrico, valores como 40 GPa para um APEC de -150 V aplicado ao substrato foi verificado, assim, é possível produzir filmes de NbN de elevada dureza e densidade com aplicação deste potencial Bendavid et al., 2003 e (Singh; Bidaye; Suri, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das amostras de Vidro

Amostras de vidro do fabricante Microscope Slides foram cortadas nas dimensões aproximadas de 25 mm de comprimento, 20 mm de largura e 1,5 mm de espessura, como mostrado na (Figura 20). A nomenclatura de identificação foi padronizada de acordo com os parâmetros de deposição apresentados na (Tabela 2). As amostras foram limpas através da lavagem por ultrassom, mergulhando-as por 10 minutos em acetona p.a. para então serem secadas utilizando uma corrente de ar quente (333,15 K).

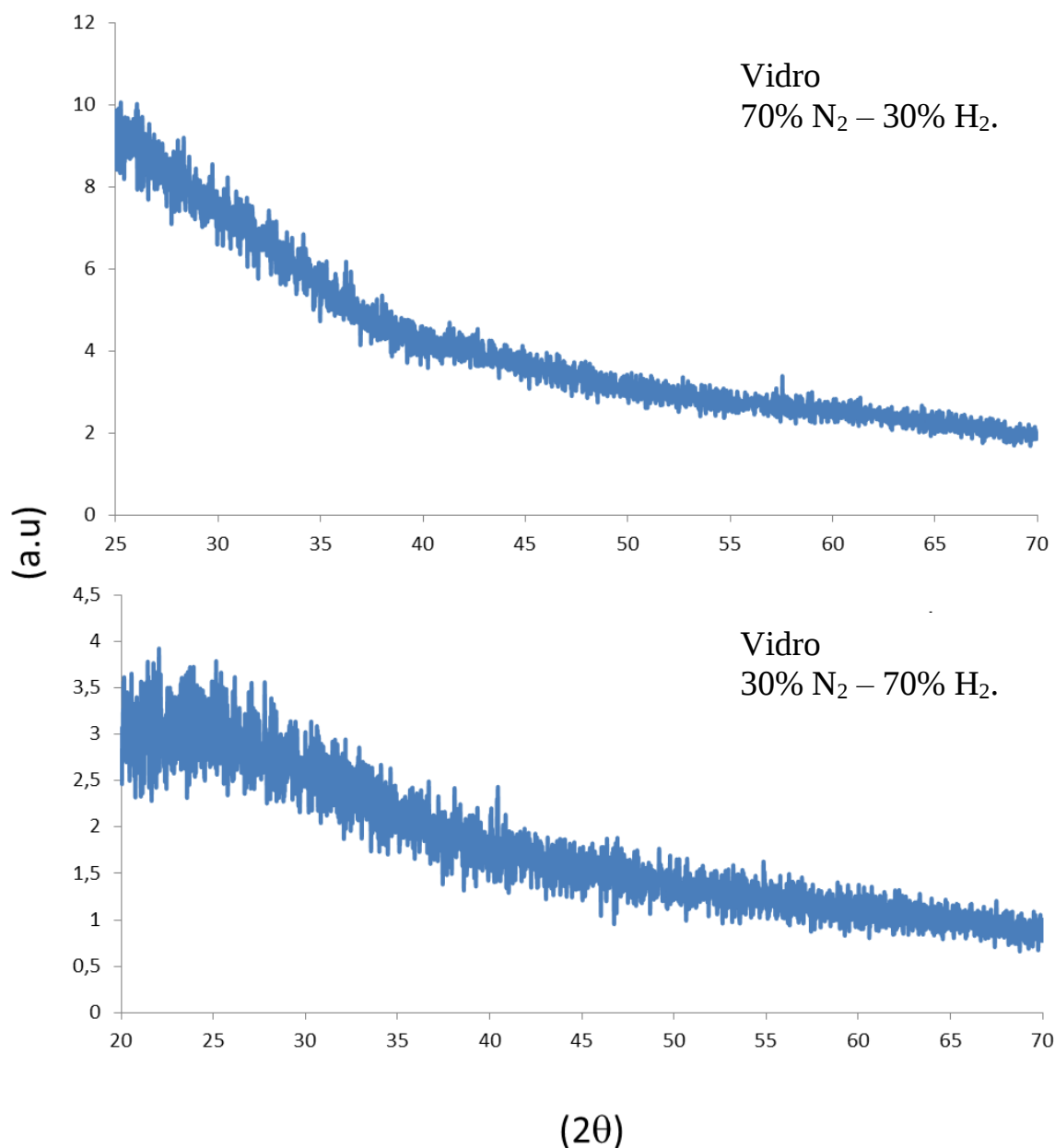
Figura 20 - Aspecto visual das lâminas de vidro Microscope Slides (20x25x1,5 mm), sem tratamento e com filme de NbN(70% N₂-H₂) depositado para efeito ilustrativo.



Fonte: Próprio autor.

Em virtude da natureza amorfa e altamente desordenada do vidro os difratogramas não permitiram a identificação direta dos compostos depositados, como confirmado nos gráficos apresentados na (Figura 21) para as diferentes proporções de N₂-H₂, referentes à amostra com tratamento (espelhada) mostrada na (Figura 20), sendo o efeito de espelhamento é a confirmação da existência do filme para ambas as composições utilizadas.

Figura 21 - Difratoograma de raio-X do substrato de vidro como depositado.

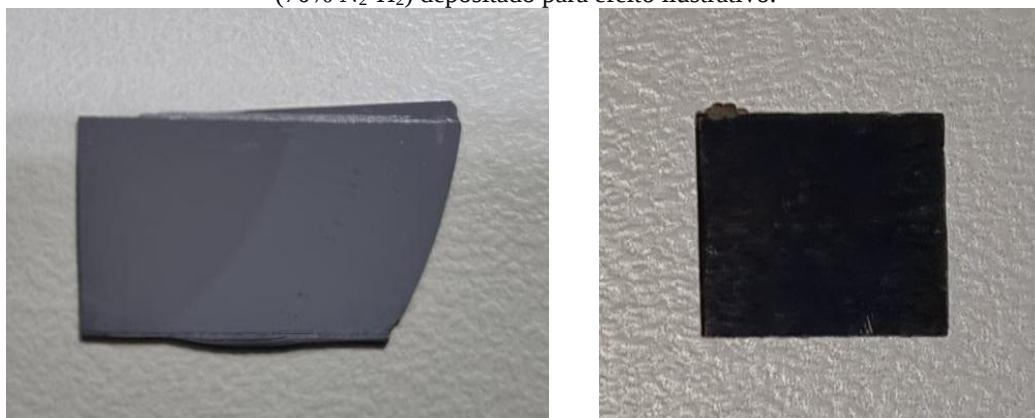


Fonte: Próprio autor.

3.2 Preparação das amostras de Silício

As amostras de silício foram obtidas de uma pastilha de silício puro monocristalino cortadas no plano de clivagem, que apesar de irregulares apresentam grande planicidade superficial (tipicamente com 10 mm de comprimento, 10 mm de largura e 0,3 mm de espessura) como ilustra a (Figura 22). As amostras foram então submetidas ao banho em ultrassom, imersas em uma solução de acetona que elimina por completo o óxido nativo presente. Os substratos de silício foram submetidos há uma limpeza prévia conforme (Araújo, 2006).

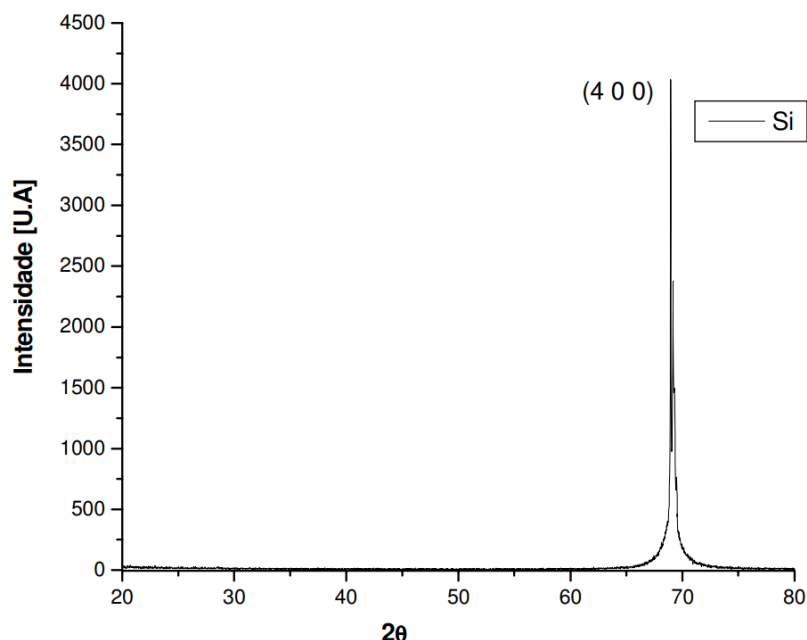
Figura 22 - Pastilha de silício (400) da qual foram extraídas as amostras para deposição e com filme de NbN (70% N₂-H₂) depositado para efeito ilustrativo.



Fonte: Próprio autor.

A estrutura cristalina e a microestrutura das amostras de silício antes dos tratamentos foram obtidas por meio da técnica de difratometria de raios-X, conforme difratograma da (Figura 23) abaixo que apresenta apenas um pico indicativo de sua orientação cristalográfica altamente ordenada (400), o que por sua vez, pode ser tomado como valor de referência para análise das alterações observadas após os processos de nitretação e deposição de nitreto de nióbio com gaiola catódica.

Figura 23 - Difratograma de raio-X do substrato de silício não depositado.

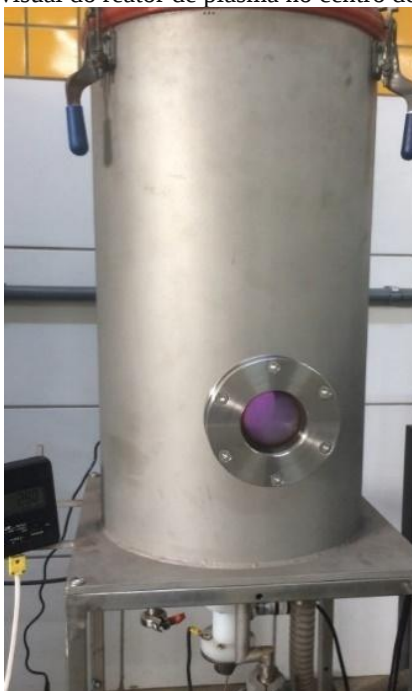


Fonte: (Araújo, 2006).

3.3 Reator de tratamento a plasma

Os tratamentos foram realizados em um reator de plasma no laboratório do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Piauí na capital Teresina. A câmara do reator pode ser vista através da (Figura 24).

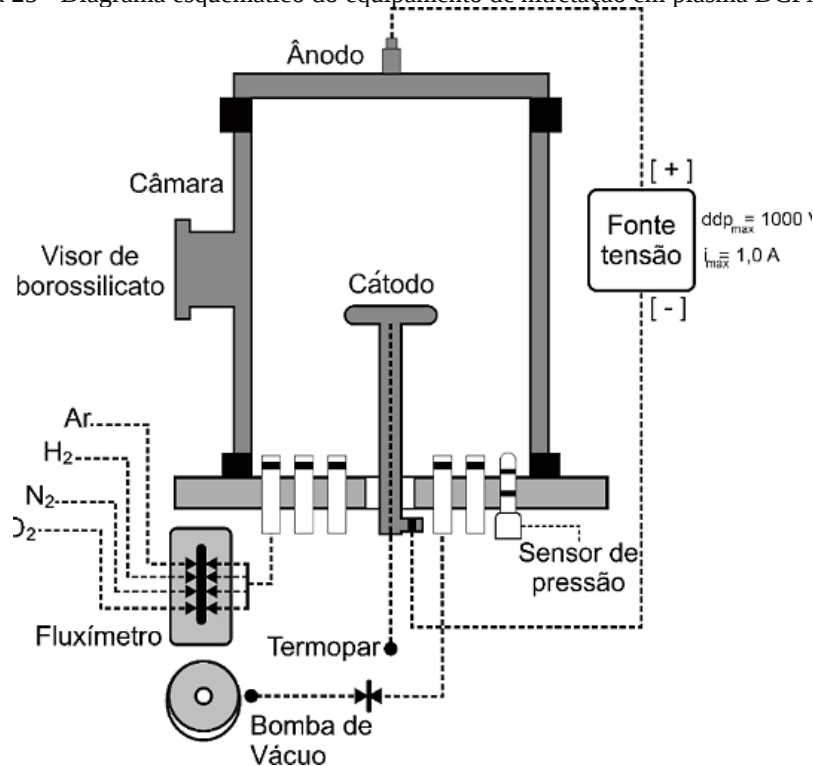
Figura 24 - Aspecto visual do reator de plasma no centro de engenharia da UFPI.



Fonte: próprio autor.

O reator é composto por uma câmara de vácuo metálica, sistema de exaustão que inclui uma bomba de vácuo, fluxímetro de gás, termopar, vacuômetro, sensor de pressão, fonte de tensão em corrente contínua e um visor de borossilicato. Na (Figura 25) é apresentado o diagrama do reator utilizado nos processos de nitretação convencional DCPN e deposição por plasma em gaiola catódica CCPD.

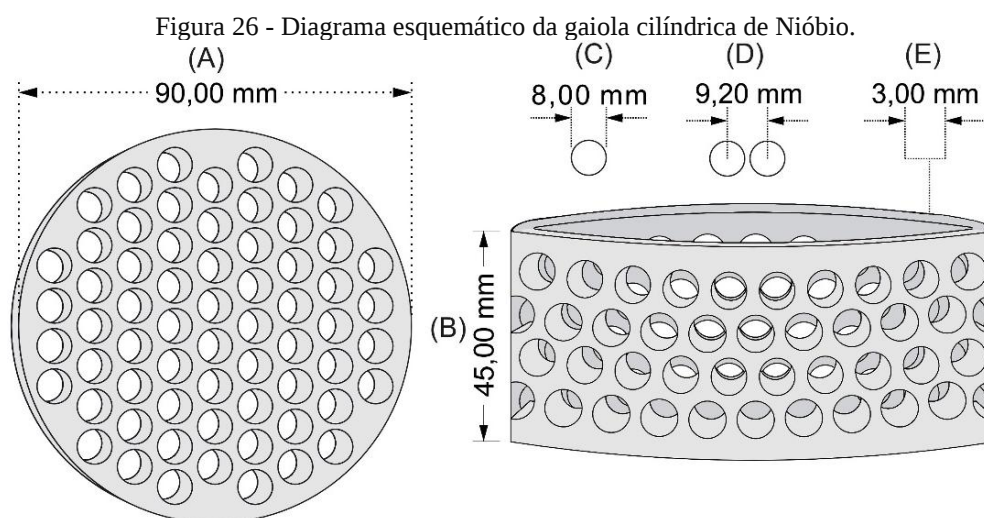
Figura 25 - Diagrama esquemático do equipamento de nitretação em plasma DCPN.



Fonte: (Sousa, 2006) – Adaptado pelo autor.

3.4 Dispositivo de tratamento Gaiola catódica

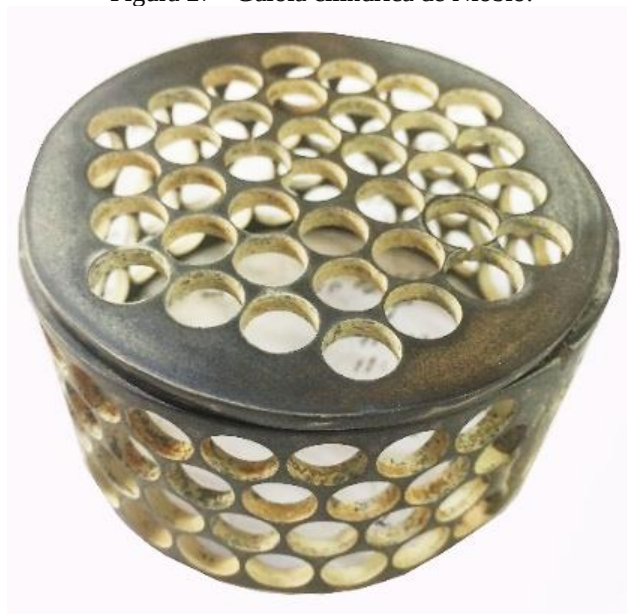
Conforme apresentado na (Figura 26), para os processos de deposição de NbN por plasma em gaiola catódica sobre vidro e nitretação seguida de deposição de NbN com gaiola catódica sobre silício, foi utilizada uma gaiola de nióbio com uma tampa circular (A) de 90 mm de diâmetro, uma base cilíndrica (B) de 45 mm de altura e orifícios de 8 mm de diâmetro (C), distando 9,2 mm entre seus respectivos centros adjacente (D). Além disso, as paredes da gaiola têm 3 mm de espessura (E).



Fonte: Próprio autor.

A gaiola de Nióbio é então modelada no formato cilíndrico com 90 mm de diâmetro e montada sobre o cátodo, onde doravante será polarizada, configurando o dispositivo CCPD, como mostrado na (Figura 27).

Figura 27 - Gaiola cilíndrica de Nióbio.



Fonte: Próprio autor.

3.5 Parâmetros de nitretação

Foi realizado a deposição de Nitreto de Nióbio em triplicata com gaiola catódica CCPD em vidro conforme os parâmetros descritos na (Tabela 2) para confirmar a validade da técnica na deposição de filmes (vide figura 20) e determinar as condições mais apropriadas de modo a obter as fases NbN. Em seguida foi realizada a deposição de filmes de NbN com gaiola catódica em substrato de Silício, seguindo os parâmetros da (Tabela 3).

Tabela 2 - Parâmetros para deposição de NbN com gaiola catódica em vidro.

Deposição com gaiola catódica de NbN em vidro			
Parâmetros	Pressão (150Pa)	Temperatura (673,15K)	Tempo (1h)
Tratamentos	Nº de amostras	Atmosfera	
I	2	70 sccm N ₂ + 30 sccm H ₂	
II	4	30 sccm N ₂ + 70 sccm H ₂	

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3 - Parâmetros de nitretação e deposição de NbN com gaiola catódica em Silício.

Nitretação e deposição de NbN com gaiola catódica (CCPD) em Silício			
Parâmetros	Pressão (150Pa)	Temperatura (673,15K)	Tempo (1h)
Tratamentos	Nº de amostras	Atmosfera	
I	3	70 sccm N ₂ + 30 sccm H ₂	
II	3	30 sccm N ₂ + 70 sccm H ₂	

Fonte: Próprio autor.

3.6 Caracterização das amostras

As técnicas descritas a seguir foram empregadas no processo de caracterização das amostras, ressaltando que cada um dos métodos de análises aplicadas possui a finalidade de se identificar determinadas características dos filmes de NbN obtidos com a utilização da técnica de gaiola catódica.

3.6.1 Difratometria de Raios-X

A difratometria de raios-X foi empregada com a finalidade de se caracterizar qualitativamente as fases de Nitreto de Nióbio formadas nos filmes das amostras. Para obtenção dos difratogramas utilizamos uma incidência rasante de 2°, com abertura de feixe colimado a 0.5 mm. Os padrões de difração dos filmes formados foram indexados de acordo

com a(s) carta(s) cristalográfica do banco Crystallography (COD). O equipamento utilizado é mostrado na (Figura 28) e possui os parâmetros de apresentados na (Tabela 4).

Figura 28 - Difratorômetro de raios-X, XRD – 6000- PROTO.



Fonte: Imagem capturada no Laboratório de Caracterização Estrutural - UERN.

Tabela 4 - Parâmetros para caracterização das amostras.

Parâmetros.	
Radiação CuK α	$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$
$\theta - 2\theta$	$20^\circ - 80^\circ$
Tensão	30 KV

Fonte: Próprio autor.

3.6.2 Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva - EDXRF

Esta técnica foi utilizada em complementação à difratometria de raios-X com a finalidade de se caracterizar quantitativamente os compostos presentes nas fases de Nitreto de Nióbio depositados (Figura 29).

Figura 29 - Espectrômetro de Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva, EDX – 7000 da Shimadzu's.



Fonte: Laboratório de Caracterização Estrutural - UERN.

3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no instrumento TESCAN da Oxford Instruments, modelo 51-ADD0007, do Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados (CSAMA) da UERN, com a finalidade de se investigar a morfologia e a composição química dos filmes finos de NbN depositados (Figura 30).

Figura 30 - TESCAN da Oxford Instruments, modelo 51-ADD0007.



Fonte: CSAMA – UERN.

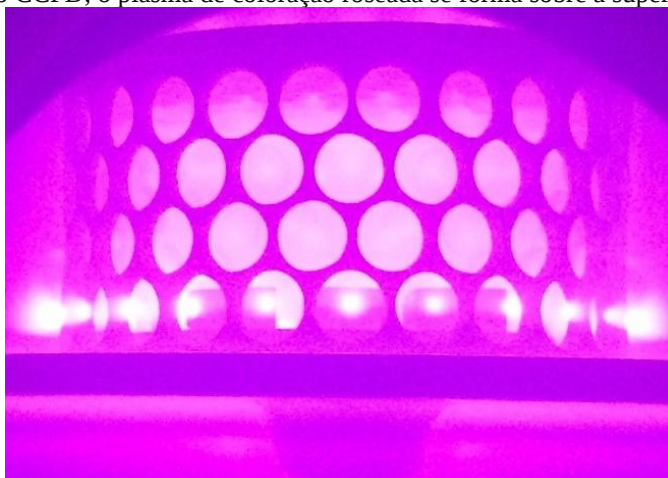
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme objetivo estabelecido e em conformidade com a metodologia adotada, o presente estudo utilizou uma análise comparativa entre os substratos tratados para determinar quais parâmetros de plasma são mais adequados para a deposição do Nitreto de Nióbio utilizando a técnica de gaiola catódica. Assim, as amostras foram tratadas conforme Tabela 2) para o vidro e (Tabela 3) para o silício e os resultados das análises realizadas indicaram os parâmetros de controle mais adequados, associando-os aos resultados obtidos, tais como espessura de camada e fases cristalinas, que resultaram da formação das camadas de nitreto de nióbio.

4.1 Aspecto do plasma

O brilho nos orifícios da gaiola mostrados na (Figura 31) é denominado de efeito cátodo oco (Alves, 2001). Este efeito surge em peças com geometrias complexas, orifícios ou concavidades e é o fundamento do processo CCPN, que se trata de um dispositivo de múltiplo efeito cátodo oco.

Figura 31 - Tratamento CCPD, o plasma de coloração roseada se forma sobre a superfície da gaiola (catodo).



Fonte: Próprio autor.

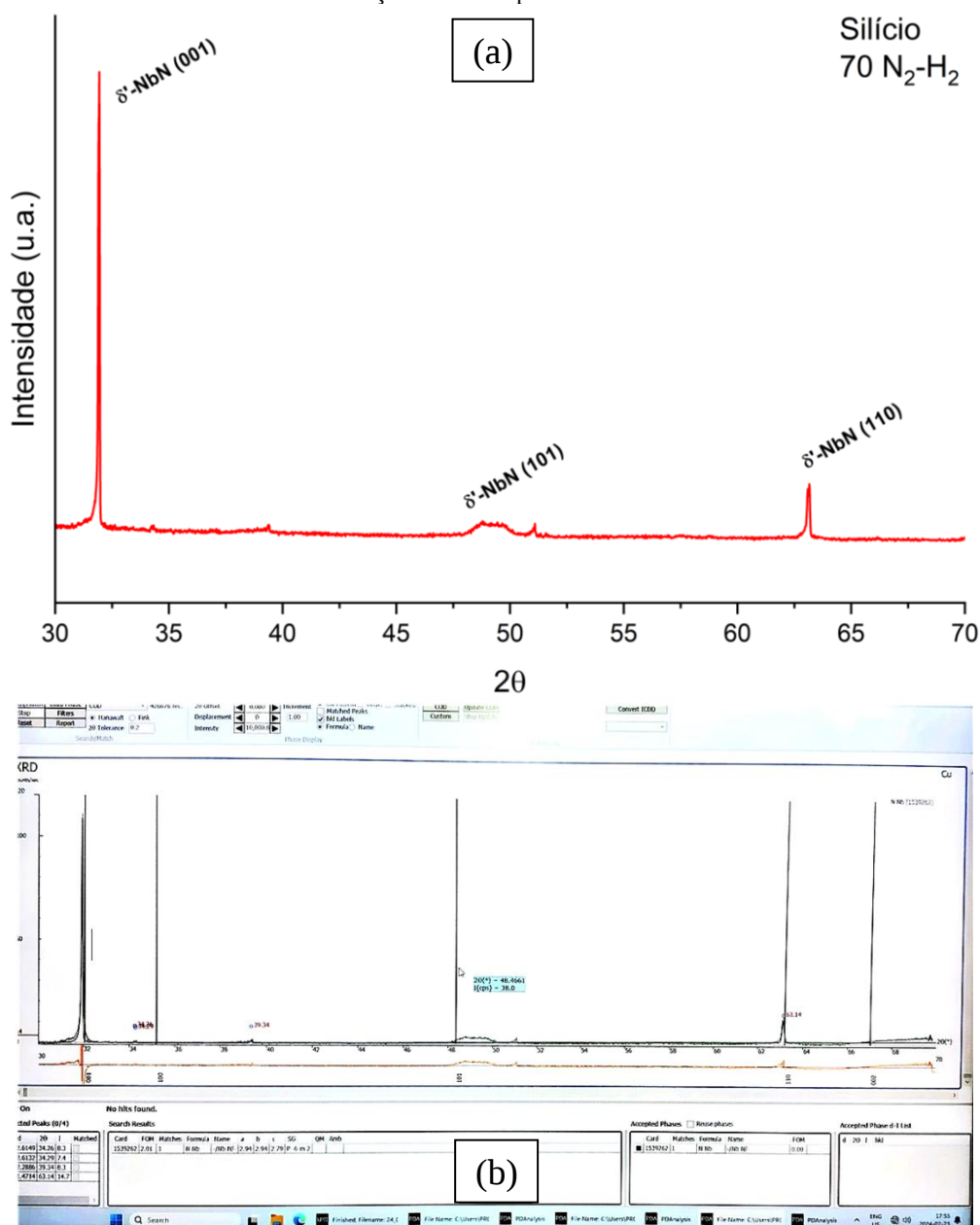
4.2 Análise da difratometria de raios-X - substrato de silício

Os difratogramas das amostras nitretadas e depositadas com CCPN de nióbio, foram analisados utilizando o software PD Analysis. Para as deposições em vidro, os difratogramas da (Figura 21) não permitem distinguir orientação preferencial, em função da estrutura amorfa e na variação da angulação 2θ por unidades arbitrárias (a.u) desse tipo de substrato; no entanto o espelhamento das amostras nas condições de deposição utilizadas demonstra a formação de filme de NbN.

Para as amostras com substrato de silício da condição de **tratamento I** - atmosfera 70 sccm N₂ e 30 sccm H₂, o difratograma está ilustrado abaixo (Figura 32), ressaltando que em todos os tratamentos as amostras foram mantidas em potencial flutuante.

Observamos a prevalência da fase NbN com picos bem definidos em torno de 32° e 63° (001), e indicação de identificação de pico em torno dos 48° (101) conforme carta N1539262, indicando a orientação preferencial da fase δ' -NbN e completo revestimento do substrato pelo filme depositado como ilustrado na análise das (Figura 36) e (Figura 37), ressaltado pela ausência do pico de silício (400) do substrato como apresentado no difratograma do substrato na (Figura 23).

Figura 32 - (a) Difratograma de raios-X do filme de NbN (tratamento I) depositado em substrato de silício e (b) identificação das fases presentes no filme.



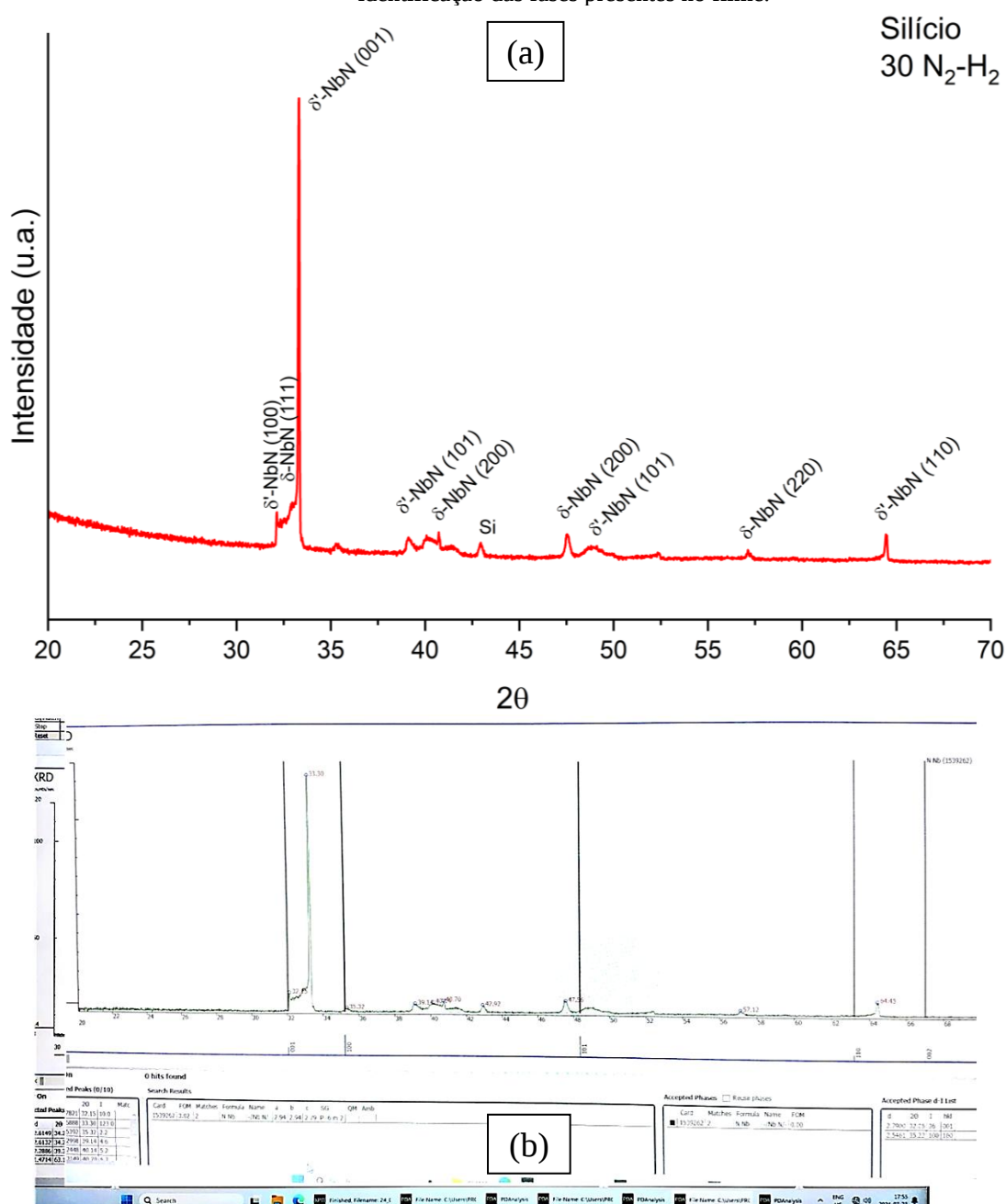
Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas das amostras nitretadas e depositadas com CCPD de nióbio, **tratamento II** - atmosfera 30% N₂ e 70% H₂ estão ilustradas abaixo (Figura 33).

Os filmes nesta condição apresentaram uma mistura de fases δ' + δ , com o deslocamento dos mesmos picos das fases δ' -NbN encontrados na condição de tratamento I.

A fase cúbica δ -NbN responsável pelo rearranjo estrutural foi identificada pela carta PCPDF 38-1155, observando-se as orientações (111), (200) e (220), compatíveis com a redução na proporção de N₂ na atmosfera do plasma (Benkahoul, 2004).

Figura 33 - (a) Difratograma de raios-X do filme de NbN (Tratamento II) depositado em substrato de silício e (b) identificação das fases presentes no filme.

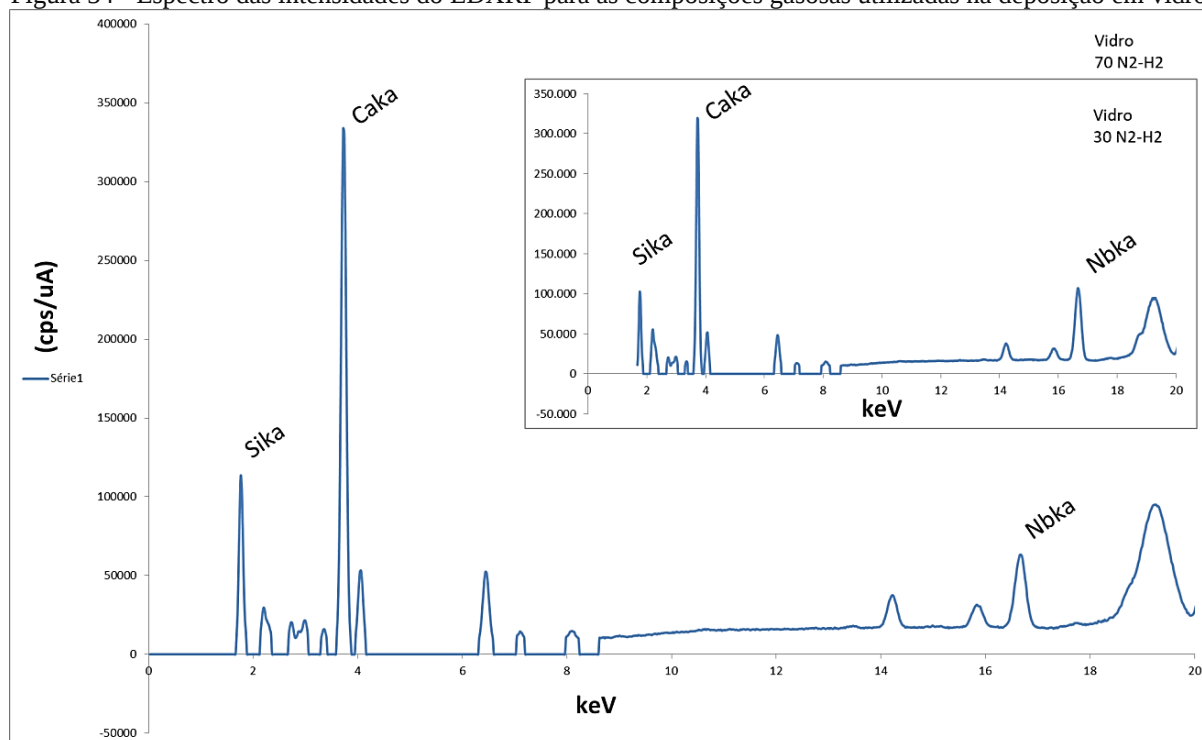


Fonte: Próprio autor.

4.3 Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva – EDXRF

Para efeito de comprovação da deposição de compostos de Nb via Gaiola Catódica e a despeito da natureza amorfa do vidro utilizado, conforme observado no difratômetro da figura 21, a EDX das deposições realizadas em vidro, com 70% e 30% de N₂ na composição da atmosfera do plasma (Figura 34), os espectros de fluorescência confirmam a existência de Nióbio sobre o substrato, com intensidade relativa maior para o menor percentual de nitrogênio na mistura, i.e., 30%, sendo o pico predominante referente ao Cálcio (Caka) presente na composição do vidro.

Figura 34 - Espectro das intensidades do EDXRF para as composições gasosas utilizadas na deposição em vidro.



Fonte: Próprio autor.

Para os filmes depositados em substrato de silício, seguindo o planejamento experimental e utilizando as condições apresentadas na (

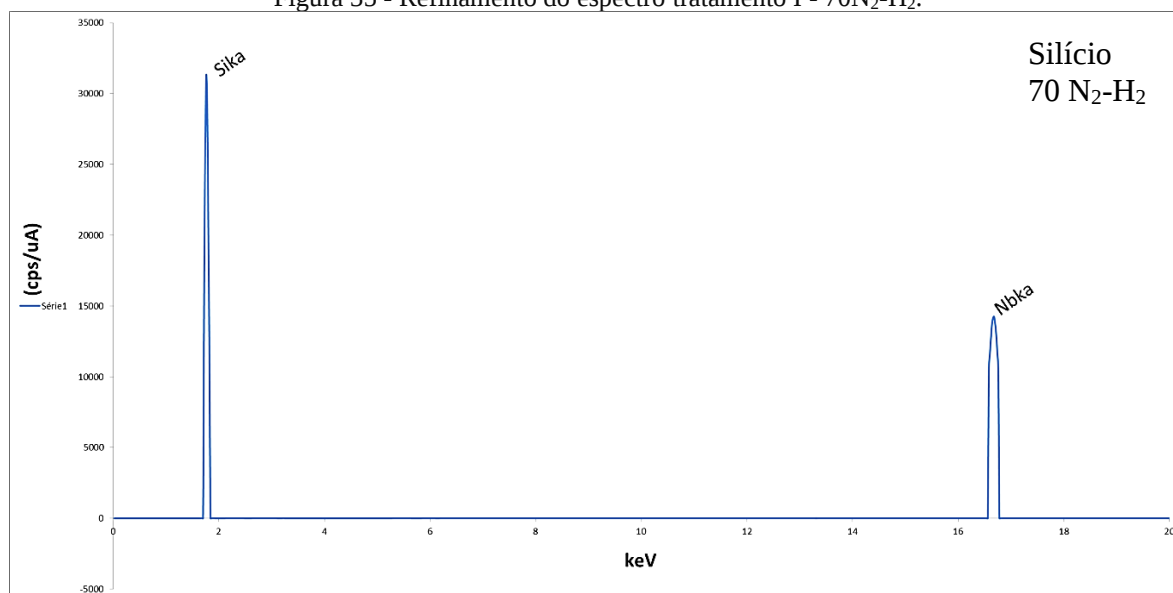
Tabela 5), na **condição de tratamento I** corroborando com a análise do difratograma ilustrado na (Figura 32), constata-se a predominância dos elementos Si e Nb, cujas intensidades relativas confirmam a deposição de compostos de NbN provenientes da interação do plasma com a gaiola de Nióbio (Figura 35).

Tabela 5 - Resultado da análise do silício tratado em CCPD em atmosfera 70 sccm N₂ + 30 sccm H₂.

Measurement Condition							
Instrument: EDX-7000 Atmosphere: Air Collimator : 5(mm) Spin : No							
Analyte	TG kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)	DT(%)
Al-U	Rh 50	171-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100	30
Channel_info_start							
Channel : Al-U							
Points : 2048							
Range : 0.000000 - 40.960000							
Step : 0.020000							
Element: Cu, Rb, Si, Nb, Rh, K, Sb, Ti, Cr, Mn, Fe, Tl, Ra, Y, Zr							

Fonte: Próprio autor.

O espectro refinado correspondente da intensidade dos picos dos elementos presentes em função da energia é apresentado na (Figura 35) abaixo, revelando a predominância do Silício e do Nióbio como os elementos relativos à deposição do filme de NbN, em consonância com os difratogramas de raios-X (Figura 32).

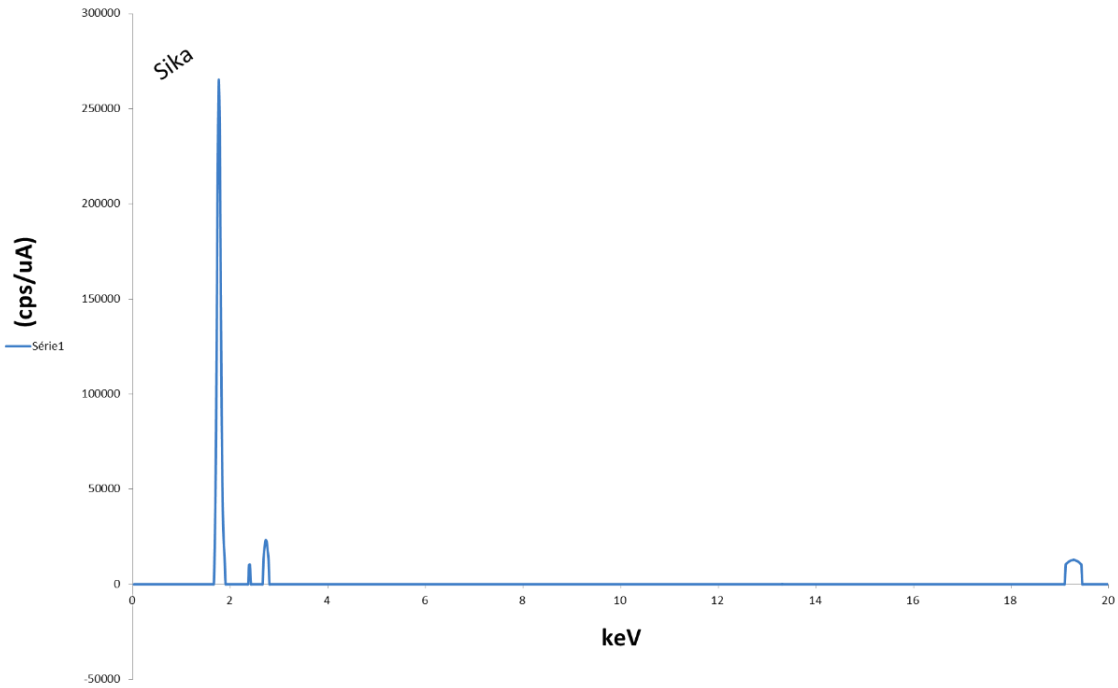
Figura 35 - Refinamento do espectro tratamento I - 70N₂-H₂.

Fonte: Próprio autor.

Na **condição de tratamento II**, a análise de EDXRF apresentada na (Tabela 6), indica a presença dos elementos Si e Nb, mas com intensidade relativa do silício ocultando o pico associado ao nióbio, conforme refinamento apresentado (Figura 36).

Tabela 6 - Parâmetros para caracterização da amostra 30% N ₂ -H ₂ .							
Measurement Condition							
Instrument: EDX-7000 Atmosphere: Air Collimator : 5(mm) Spin : No							
Analyte	TG kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)	DT(%)
Al-U	Rh 50	124-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0 Live -	100	29
Channel_info_start							
Channel: Al-U							
Points: 2048							
Range: 0.000000 - 40.960000							
Step: 0.020000							
Element: Cu, Rh, Si, Nb, S, Ti, Cr, Fe, Hf, Os, Pa, Zr							
Fonte: Próprio autor.							

Figura 36 - Refinamento do espectro mostrado na figura 35, indicando os elementos predominantes no filme como depositado.

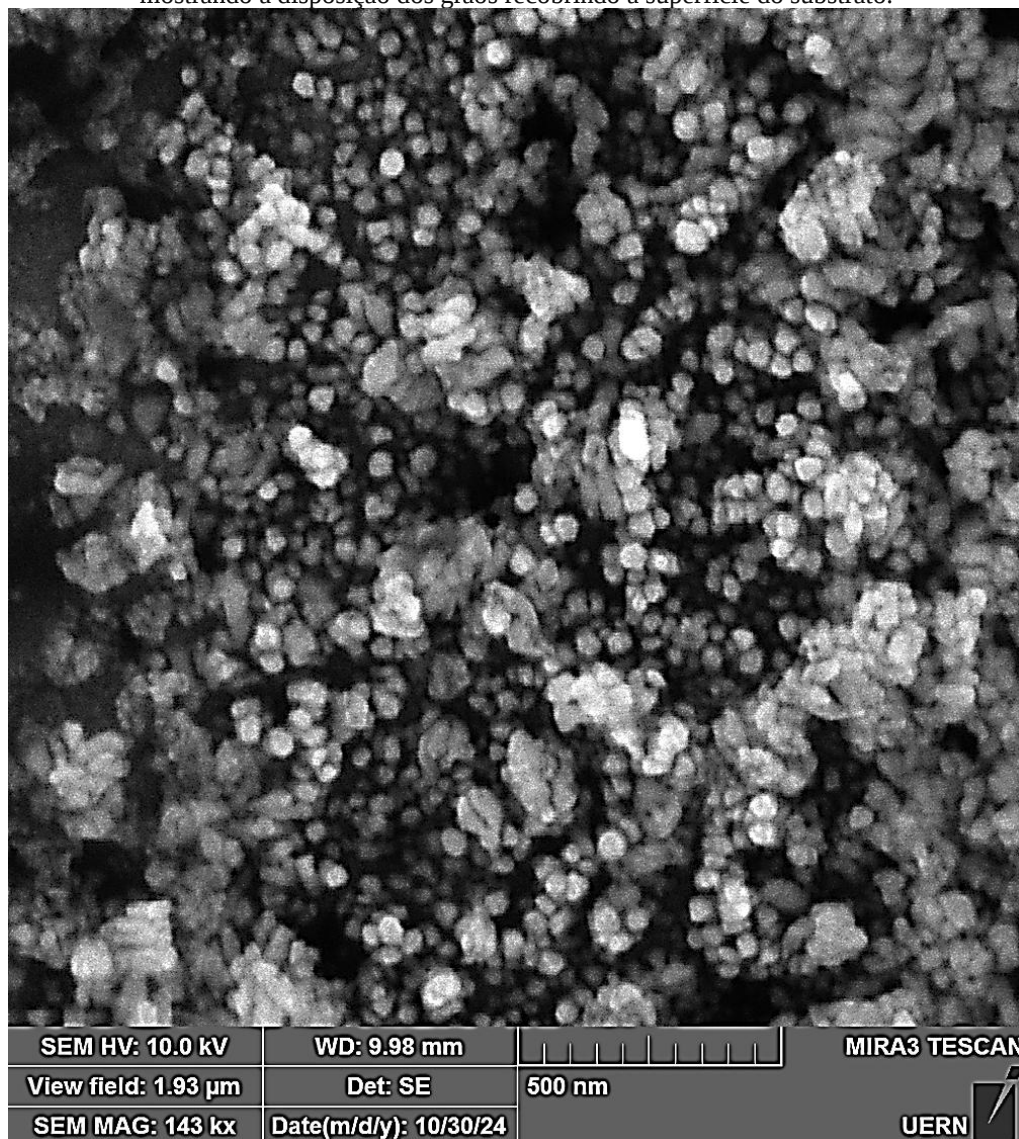


Fonte: Próprio autor.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

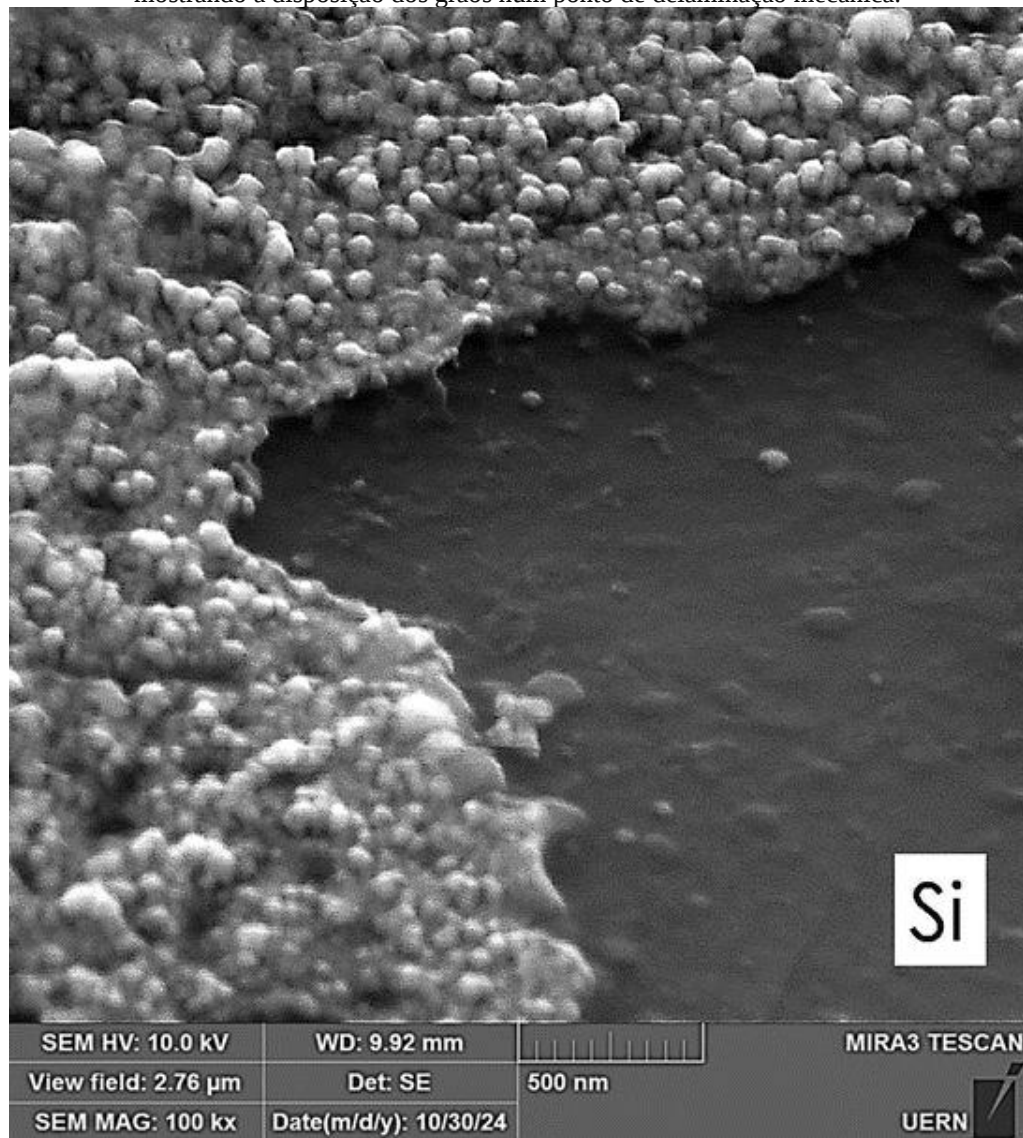
Para composição de 70% N₂-H₂ (**tratamento I**) observamos a formação por deposição de um filme granular, com grãos de tamanho médio de 74 nm, dispersos uniformemente sobre a superfície do substrato de Silício, conforme apresentado nas (Figura 37) e (Figura 38).

Figura 37 - Imagem vista de topo do filme de NbN como depositado no substrato de silício (tratamento I), mostrando a disposição dos grãos recobrando a superfície do substrato.



Fonte: CSAMA - UERN.

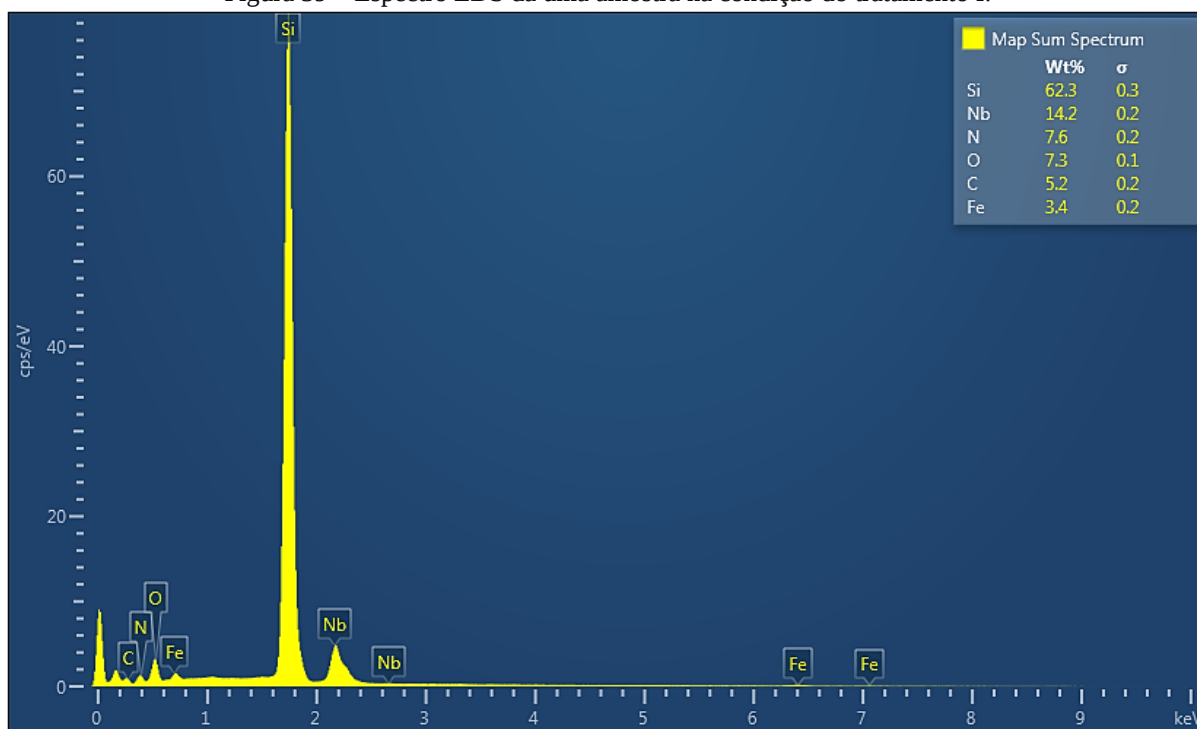
Figura 38 - Vista oblíqua do mesmo filme de NbN como depositado no substrato de silício (tratamento I), mostrando a disposição dos grãos num ponto de delaminação mecânica.



Fonte: CSAMA - UERN.

A Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS correspondente, mostrada na (Figura 39) corrobora com as indicações dos difratogramas e EDX destas amostras, quanto a composição e prevalência do composto de NbN, com percentual em massa de Nb variando de 11,5 a 14,2%, confirmando a eficiência da técnica CCPN no sputtering e deposição de compostos de interesse.

Figura 39 – Espectro EDS da uma amostra na condição do tratamento I.

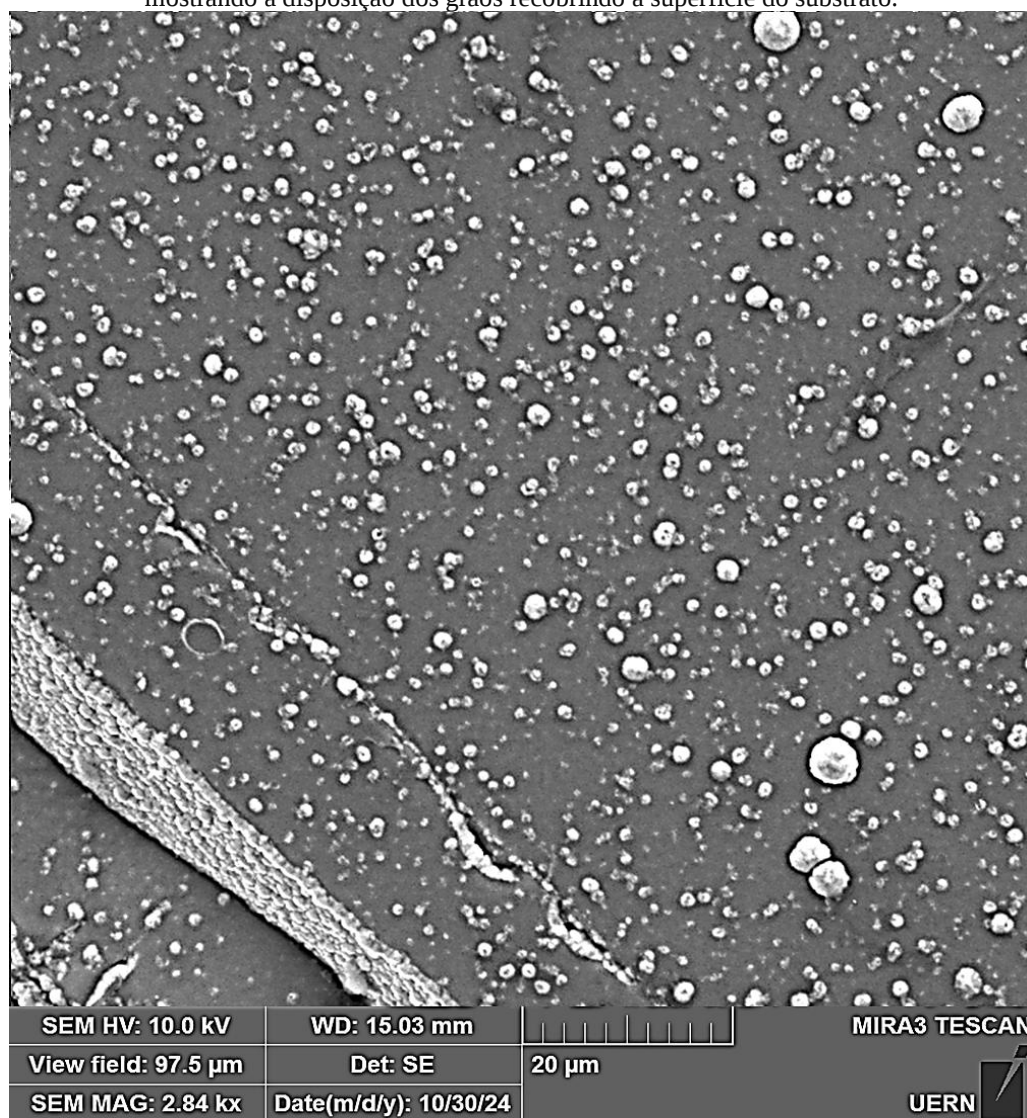


Fonte: CSAMA - UERN.

Para composição de 30% N₂-H₂ (**tratamento II**) também foi observada a formação por deposição de um filme granular, mas com tamanho médio de grãos da ordem de 800 nm, i.e., cerca de 10 vezes maiores do que os formados na condição tratamento I, esparsamente dispersos sobre a superfície do substrato de silício, conforme apresentado na (Figura 40).

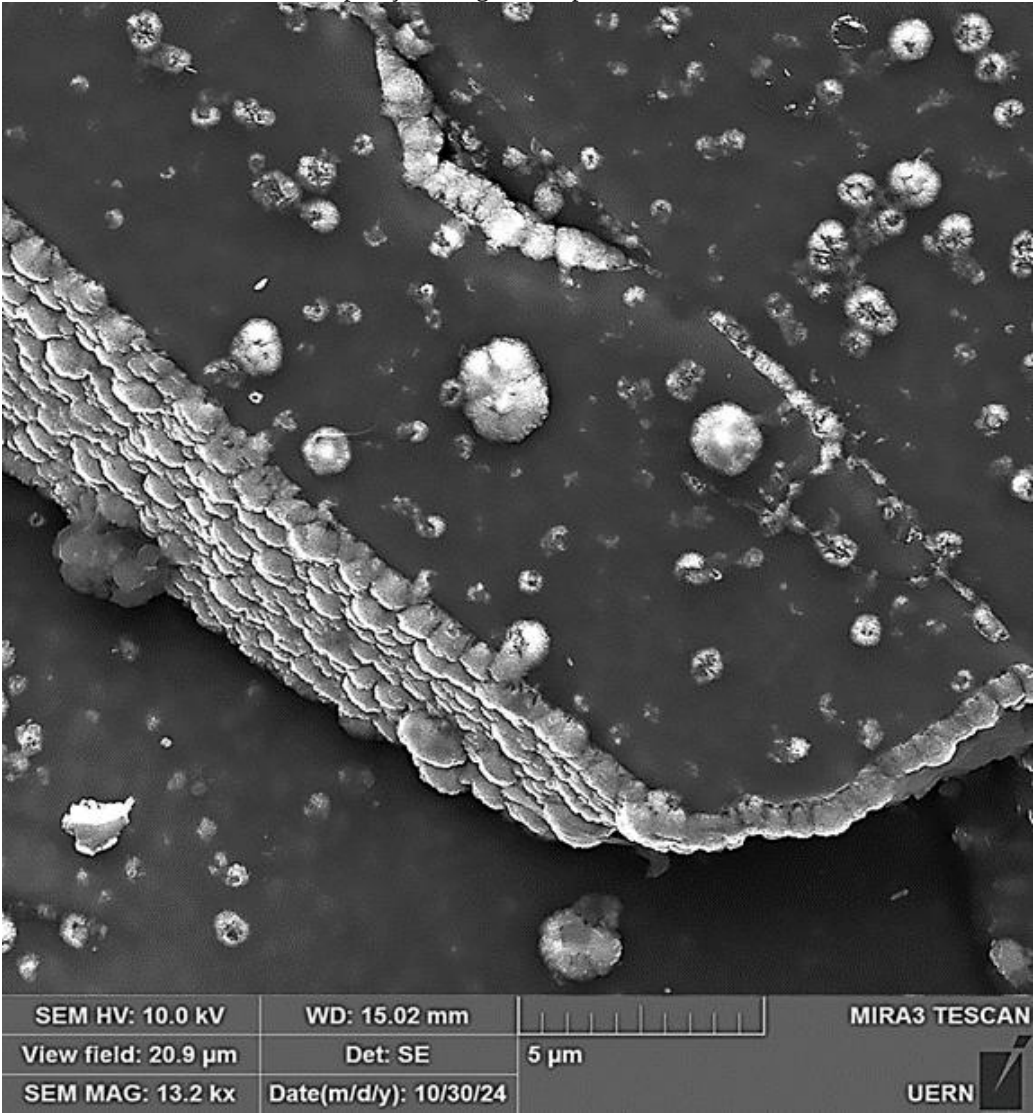
Na (Figura 41) observa-se uma aglomeração na distribuição dos grãos, relacionada à não uniformidade desta região em virtude de a amostra não ter sido cortada no plano de clivagem, o que favoreceu a coalescência destes grãos neste ponto, confirmando o caráter tridimensional na deposição de filmes pela técnica CCPN.

Figura 40 - Imagem vista de topo do filme de NbN como depositado no substrato de silício (tratamento I), mostrando a disposição dos grãos recobrindo a superfície do substrato.



Fonte: CSAMA - UERN.

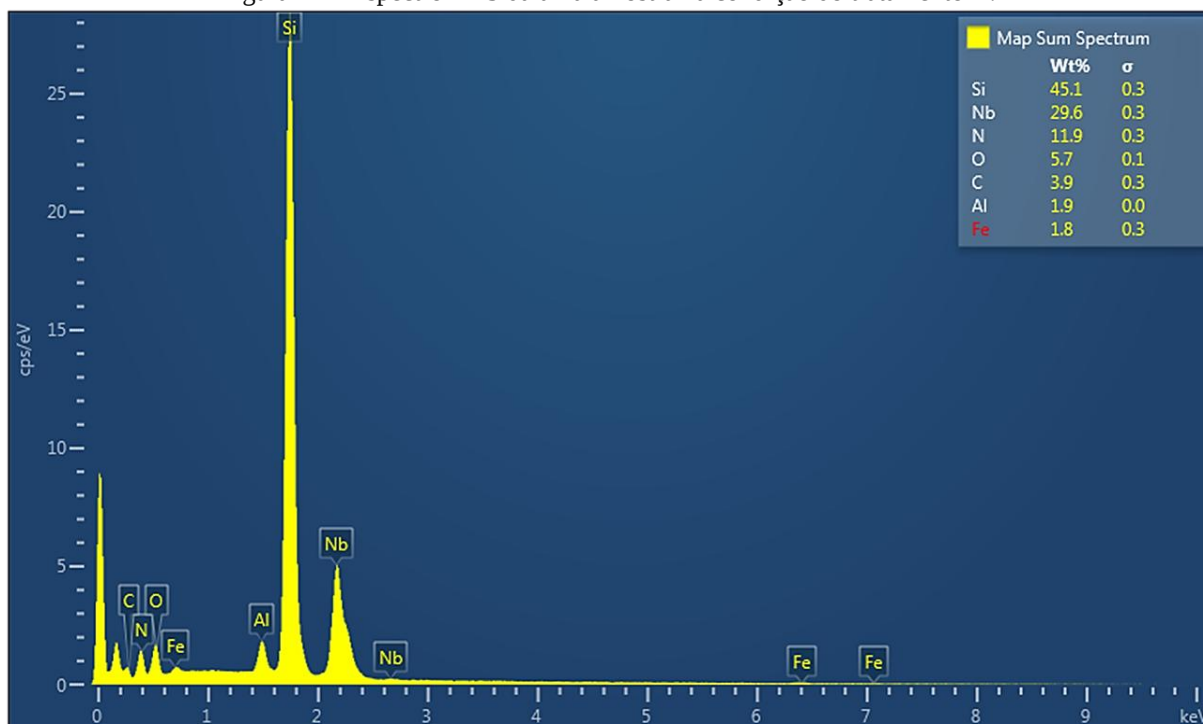
Figura 41 - Vista oblíqua do mesmo filme de NbN como depositado no substrato de silício (tratamento II), mostrando a disposição dos grãos na parede lateral do substrato.



Fonte: CSAMA - UERN.

As respectivas espectros EDS dos filmes na condição de tratamento II, apresentada na (Figura 42) confirmam o maior percentual de NbN, devido à mistura das fases presentes quando utilizada esta composição atmosférica, em consonância com os difratogramas e EDX destas amostras, com percentual em massa de Nb variando de 17,7 a 29,6%, confirmando a eficiência da técnica CCPN no sputtering e deposição de compostos de interesse.

Figura 42 – Espectro EDS da uma amostra na condição do tratamento II.



Fonte: CSAMA - UERN.

5 CONCLUSÕES

A determinação dos parâmetros de deposição de filmes de NbN pela técnica CCPN mostrou-se extremamente relevante para o controle das propriedades de interesse, especialmente quando demandado um revestimento tridimensional, que é um diferencial desta técnica.

Observamos que para composição de 70% N₂-H₂ (**tratamento I**) há a predominância da fase δ'-NbN hexagonal, o que indica que altas proporção de N₂ no plasma favorece esta orientação preferencial (001) e menor tamanho de grãos, com maior densidade superficial e grãos uniformemente distribuídos, análise corroborada pela associação dos dados de DRX e de MEV, permitindo controlar a orientação do filme depositado.

No entanto, para a proporção inversa de nitrogênio da atmosfera, i.e., 30% N₂-H₂ (**tratamento II**) ocorre a mistura de fases, sendo a principal a fase δ'-NbN, mas com a presença significativa da δ-NbN cúbica (200). Baixas proporções de N₂ no plasma não permitem o controle na obtenção de uma única fase de interesse, o que pode comprometer as propriedades físicas como a microdureza do filme depositado, uma vez que se formaram grãos maiores, dependente da orientação cristalográfica do substrato, visto que na superfície das amostras o filme apresentou distribuição esparsa dos grãos.

Portanto, as análises realizadas confirmaram que a técnica CCPN permite o controle das fases depositadas de compostos de Nióbio a partir do controle da atmosfera do plasma e de sua interação com a gaiola catódica.

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Investigar a influência do Argônio na mistura gasosa do plasma na deposição destes filmes, considerando a diferença de massa atômica que pode modificar a cinética de tratamento.
2. Desenvolver técnica de deposição tridimensional em cátodo oco múltiplo com substrato polarizado com fonte auxiliar de modo a aumentar o potencial atrativo conduzindo o material a ser depositado sobre as faces do substrato.
3. Investigar o efeito das dimensões (diâmetro x espessura das paredes) da gaiola, em função da pressão de trabalho sobre a eficiência da deposição.

REFERÊNCIAS

- KÖLBEL, J. **Die Nitridschichtbildung bei der Glimmnitrierung**. Forschungsbericht des Landes NRW - Nr. 115, Köln, Opladen Westdeuter Verlag, 1965.
- ARAÚJO, F. O. de. **Desenvolvimento e Caracterização de Dispositivos para Deposição de Filmes Finos por Descarga em Cátodo Oco**. 2006. 113 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2006.
- SOUZA, P. B. **Crescimento de filmes finos NbN por magnetron sputtering reativo**. 2013. 87 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2013.
- AHMED, N.A.G. **Ion plating technology**. New York, Wiley, 1987. 171p.
- ALVES Jr. C. **Nitretação a plasma – Fundamentos e aplicações**. EDUFRN, 2001.
- SOUZA, R. R. M. de. **Nitretação iônica sem efeito de borda : Desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- ALVES Jr. C.; CASTELETTI, L.C.; RODRIGUES, J.A. **Avaliação da nitretação por plasma em peças com pequenos furos**. CONGRESSO ANUAL DA ABM, 48, Rio de Janeiro, 1993. Anais. São Paulo, ABM, 1993. p.49-57.
- ARAÚJO-MOREIRA, F. M. et al. **Introdução a Supercondutores Granulares Artificiais: Redes de Junções Josephson**. Revista Brasileira de Ensino de Física, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 419-434, dez. 2002. 1.
- DEUS, G. P. de. **Análise de superfície nitretada, pelo método convencional, tratamento duplex e deposição de filmes de nitreto em gaiola catódica**. 2023. 89 p. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Piauí, Teresina – PI, 2023.
- LANGMUIR, I. **Oscillations in Ionized Gases**. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 14, n. 10 p. 627-637, 1928.
- BARBOSA, J. C. P. **Análise por meio de espectroscopia de emissão óptica das espécies ativas em nitretação iônica e gaiola catódica**. 2007. 96 p. Dissertação (Mestrado em Física dos plasmas) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2007.
- BACON, D. D. et al. **Properties of nbn thin films deposited on ambient temperature substrates**. J. Appl. Phys., v. 54, p. 6509, 1983.
- BEHRISCH, R. **Introduction and Overview**. In: **Sputtering by bombardment II**. Berlin, Springer Verlag, 1983, p. 1-10. (Topics in Applied Physics, 52).
- BENDAVID, A. et al. **The deposition of nbn and nbc thin films by filtered vacuum cathodic arc deposition**. Surf. & Coat. Technol., v. 163-164, p. 347–352, 2003.
- BENKAHOUL, M. et al. **Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal nbx thin films**. Surf. & Coat. Technol., v. 180-181, p. 178–183, 2004.

BERG, M. et al. **On plasma nitriding of steels**. Surface and Coatings Technology, v. 116-119, p. 317-323, 1999. DOI.

BRASIL. **Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. Nióbio**. Brasília, 2009; pp. 129-147.

CACERES, A.; OLAYA, J.; ALFONSO, J. **Comportamiento de corrosion-erosion en recubrimientos de nbn depositados mediante sputtering magnetron**. Ingeniare. Revista chilena de ingenieria, SciELO Chile, v. 20, n. 2, p. 220-229, 2012.

CARLOS G. O. BRUZIQUESIA, JOSE GABRIEL BALENAA, MÁRCIO CÉSAR PEREIRAB, ADILSON C. SILVACE LUIZ C. A. OLIVEIRAA. **Nióbio: Um Elemento Químico Estratégico Para O Brasil**. Quim. Nova, [s.l.], v. 42, n. 10, p.1184-1188, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/GqJxYfqWsqktQHbVYgTvpnS/>. Acesso em: 14/11/2023.

CHAPMAN, B. **Glow discharge processes - sputtering and plasma etching**. New York, Wiley International, 1980. 406p.

Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. **Linha completa de produtos de nióbio de alta qualidade**, disponível em <https://www.cbmm.com/pt/Partner-with-CBMM/Products>, acessado: 14/11/2023.

CUKAUSKAS, E. J. **The effects of methane in the deposition of superconducting niobium nitride thin films at ambient substrate temperature**. J. Appl. Phys., v. 54, p. 1013, 1983.

DUGDALE, R.A. **Glow discharge material processing**. London, Mills & Boon, 1971. 62p.

EDENHOFER, B. **Physical and metallurgical aspects of ionnitriding**. Heat Treatment of Metals, v.1, part. 1, p.23-8, 1974.

GEORGES, J. TC. **Plasma nitriding**, Heat treatment of metals 28 (2) (2001) 33-37.

GRÜN, R.; GÜNTHER, H-J. **Plasma nitriding in industry - problems, new solutions and limits**. Materials Science and Engineering, v.A140, p.435-41, 1989. CHWIRZKE, F.R. Vacuum breakdown on metal surfaces IEEE Transactions on Plasma Science, v.19, n 5, p.690-6, 1991.

HAVEY, K.; ZABINSKI, J.; WALCK, S. **The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered nbn thin films**. Thin Solid Films, Elsevier, v. 303, n. 1-2, p. 238–245, 1997.

HOWATSON, A.M. **Descargas electricas en gases**. Madrid, Urmo,1965. 198p

HUDIS, M. **Study of ion-nitriding**. Journal of Applied Physics, v.44, n.4, p. 1489-96, 1973.

KERSTEN H., DEUTSCH, H., STEFFEN, H., KROESEN, G.M.W. and HIPLER, R. **The energy balance at substrate surfaces during plasma processing**. Vacuum, 63 (2001), 385-431.

KIM, S. K.; CHA, B. C.; YOO, J. S. **Deposition of nbn thin films by dc magnetron sputtering process**. Surf. & Coat. Technol., v. 177-178, p. 434–440, 2004.

LI, C.X.; BELL,T. **Principles, mechanisms and aplications of active screen plasma nitriding**. Heat treatments of metals, 1 (2003) 1-7.

LI, C.X.; BELL, T. **Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel**. *Wear* 256 (2004) 1114 – 1152.

NATÁLIA DAUDT; BARBOSA, J. C. P.; MACÊDO, M. O. C.; ALVES Jr. C. **Deposição de filmes de TiN por gaiola catódica em atmosfera de plasma de Ar-N₂-H₂**. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.30, n. 1-2, p. 36-40, 2011. DOI <https://doi.org/10.17563/rbav.v30i1-2.919>.

Nishimoto A, Nagatsuka K, Narita R, Nii H, Akamatsu K. **Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties**. *Surface and Coatings Technology*. 2010;205:S365-S368.

OKAMOTO, H.; SCHLESINGER, M.E.; MUELLER, E.M. (Eds.). *ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams*. **Materials Park**. ASM International, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.31399/asm.hb.v03.9781627081634>>. Acesso em: 07 fev. 2024.

PETITJEAN, L.; RICARD, A. **Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.17, p.919-29, 1984.

ROSSNAGEL, S.M.; CUOMO, J.J.; WESTWOOD, W.D. **Handbook of plasma processing technology - fundamentals, etching, deposition and surface interactions**. New Jersey, Noyes, p.523, 1989.

RUSET, C. **The influence of pressure on temperature uniformity in the plasma nitriding process**. *Heat Treatment of Metals*, v.3, p.81-4, 1991.

SANDU, C. S. et al. **Morphological, structural and mechanical properties of nbn thin films deposited by reactive magnetron sputtering**. *Surf. & Coat. Technol.*, v. 200, p. 6544–6548, 2006.

SCHNEIDER, Angélica. **Formação de texturas em filmes finos de NbN**. 2017. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

SEER, H. J.; MORAES, J. C.; **Nióbio - Recursos Minerais de Minas Gerais**, UFMG: Belo Horizonte, 2018.

SHY, Y. M.; TOTH, L. E.; SOMASUNDARAM, R. **Superconducting properties, electrical resistivities, and structure of nbn thin films**. *J. Appl. Phys.*, v. 44, p. 12, 1973.

SINGH, K.; BIDAYE, A. C.; SURI, A. K. **Magnetron sputtered nbn films with electroplated cr interlayer**. *Vacuum*, v. 86, p. 267–274, 2011.

SINGH, K.; KRISHNAMURTHY, N.; SURI, A. K. **Adhesion and wear studies of magnetron sputtered nbn films**. *Tribology International*, v. 50, p. 16–25, 2012.

TARSELLI, M. A. **Subtle niobium**. *Nature Chemistry*, v. 7, p. 180, 2015. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nchem.2164#Bib1>>. Acesso em: 14 nov. 2023.

WANG, Z. et al. **Superconducting properties and crystal structures of single-crystal niobium nitride thin films deposited at ambient substrate temperature**. *Journal of applied physics*, AIP, v. 79, n. 10, p. 7837-7842, 1996.

WEN, M. et al. **Effects of nitrogen flow rate on the preferred orientation and phase transition for niobium nitride films grown by direct current reactive magnetron**

sputtering. Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing, v. 42, n. 3, p. 035304, 2008.

WEN, M. et al. **Effects of nitrogen flow rate on the preferred orientation and phase transition for niobium nitride films grown by direct current reactive magnetron sputtering.** J. Appl. Phys., v. 42, p. 035304, 2009.

WISNIAK, J. Educ. Quim., v. 26, p. 346, 2015.

WONG, M. S.; SPROUL, W. D. **Reactive magnetron sputter deposition of niobium nitride films.** J. Vac. Sci. Technol. A, v. 11, p. 1528, 1993.

VIDAKIS, N., Antoniadis, Bilalis, A. N., **A avaliação do teste de indentação VDI 3198 de um controle qualitativo confiável para compostos em camadas,** J. Mater. Processo. Tecnologia. 143–144 (2003) 481–485, [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00300-5](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00300-5).

W. A. Nogueira e S. G. S. Filho, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, 20 (2001), 46.

Z. Q. Liu et al., J. **Crystal Growth**, 236 (2002), 655.

VIEIRA, Paulo Victor Coutinho. **Deposição e Caracterização de Filmes de Óxidos de Cobre por Spray Pirólise.** Universidade Federal de Sergipe, Mestrado em Física, São Cristóvão, 2014.