Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Diogo da Silva Machado

Otimização de filmes finos nanocompósitos de $TiNAg_x$ para aplicação em bioelétrodos

Julho de 2013

Otimização de filmes finos nanocompósitos de $TiNAg_x$ para aplicação em bioelétrodos
Diogo da Silva Machado
UMinho | 2013

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Diogo da Silva Machado

Otimização de filmes finos nanocompósitos de $TiNAg_x$ para aplicação em bioelétrodos

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor José Filipe Vilela Vaz
e
Mestre Paulo Eduardo Teixeira Batista Pedrosa

Julho de 2013

Agradecimentos

Neste espaço gostaria de agradecer aos responsáveis por toda ajuda que me foi proporcionada durante o desenvolvimento deste projeto, incentivando e apoiando toda esta difícil jornada de trabalho, dedicação e aprendizagem. À FCT, pela aprovação e financiamento do projeto com a referência *WICKEEG: PTDC/SAU-ENB/116850/2010*. Ao Professor Doutor Filipe Vaz, por todo o constante e insubstituível apoio na orientação de todo este processo de aprendizagem. Também pela disponibilidade e acompanhamento constante durante todo o projeto. Por todas as oportunidades significativas e gratificantes que me proporcionou a nível académico e pessoal. Ao Mestre Paulo Pedrosa, pelo inesgotável acompanhamento, orientação, camaradagem e preciosa partilha da sua experiência, ajudando-me a clarificar as minhas reflexões no decorrer de todo o projeto. Pela oportunidade privilegiada que me proporcionou, juntamente com o Professor Doutor Filipe Vaz, na inesquecível experiência no instituto FEMTO-ST, em Besançon, França. Ao Professor Doutor Nicolas Martin, pela disponibilidade, simpatia, e hospitalidade durante a minha estadia em Besançon, França. À Mestre Cláudia Lopes e ao Doutor Joel Borges, pela amizade que souberam impor numa relação de trabalho, tornando-se um apoio incondicional durante todo o projeto. À minha querida amiga e companheira de trabalho Cristina Gonçalves, pela sua insaciável vontade e capacidade de ajuda e apoio em todos os momentos no decorrer do projeto. Pelo companheirismo, pela sinceridade e objetividade, transmitindo-me a responsabilidade e a força em momentos de maior fraqueza tanto na vida académica como na vida pessoal. A todos os meus amigos, em especial ao João Fernandes, que, como me vem habituando ao longo de dezoito anos de amizade, me encorajou fortemente durante todo este processo, ao Luís Valente e João Santoalha pelo incansável apoio, amizade e capacidade de me direcionar, em momentos de desorientação, não para o caminho mais fácil, mas para o caminho correto. Também ao André Pereira, João Mendes, Carlos Leiras, João Sá, João Silva, Joana Neiva, Rosa Mendes, Daniel Oliveira e Luís Guimarães pelos momentos de apoio incondicional e descontração que me proporcionaram durante a escrita do projeto. À minha querida irmã Inês, pela amiga e pelo exemplo de vivência, coragem, amizade e sinceridade que me soube incutir ao longo de toda a minha vida. Pela prestabilidade, paciência e apoio durante todas as fases deste trabalho. Termino, agradecendo às duas pessoas que mais força me deram durante toda a minha vida, às quais dedico também este projeto – aos meus pais. Foram eles, que com o seu amor, dedicação e sacrifício me iluminaram neste projeto.

Resumo

Este projeto tem como principal objetivo a produção de elétrodos com base polimérica para aplicação em eletroencefalografia. Em primeiro lugar, foram depositados revestimentos de TiNAg com recurso à técnica de PVD com uma gama de teores de Ag a variar entre 0 e ~50 at. %. O comportamento dos filmes relevou uma divisão em três zonas claras, definidas pela quantidade de Ag incorporada na matriz de TiN. Com o aumento do teor de Ag, os revestimentos evoluíram de um composto com caráter típico de TiN para um caráter metálico. Os valores da resistividade sofreram uma forte redução. Numa segunda fase, os filmes finos de TiN$_x$ estequiométricos dopado com Ag depositados foram submetidos a um conjunto de recozimento a diferentes temperaturas com o objetivo de estudar a estabilidade térmica das características morfológicas e estruturais e da consequente influência nas propriedades elétricas e mecânicas. O aumento da temperatura dos tratamentos térmicos aplicados revelou modificações morfológicas significativas essencialmente no que toca aos revestimentos com teores de Ag superiores a 36,3 at. %, onde foi observada uma extensa segregação de átomos de Ag para a superfície. Relativamente aos valores de resistividade e módulo de elasticidade, foi constatada uma acentuada diminuição com a aplicação do tratamento térmico a 200°C, permanecendo a partir deste ponto, praticamente constante. Na terceira etapa do projeto, foram depositados revestimentos de TiN$_x$ sub-estequiométricos dopados com Ag, com o intuito de evitar a segregação de Ag verificada à priori. Verificaram-se alterações morfológicas e estruturais, nomeadamente no que toca à desagregação das estruturas colunares compactas de TiN e ao fenómeno de segregação de Ag, que foram evitadas com sucesso. Relativamente à resistividade e ao módulo de elasticidade, verificou-se que as amostras sub-estequiométricas possuíam alterações praticamente indiferentes. Após a otimização do revestimento, pretendeu-se otimizar a relação do revestimento com o substrato polimérico: primeiro, com recurso à deposição de um filme fino de Ti num substrato polimérico com variações da corrente aplicada no alvo, onde se considerou o revestimento com uma corrente de 1,5A aplicada ao alvo, como o que possuía uma relação adesão/propriedades mais aceitável; em segundo lugar, testou-se a capacidade máxima de deformação a partir do qual o revestimento de TiNAg otimizado e depositado sobre um substrato de TPU alterava a sua capacidade de condução elétrica, tendo-se verificado que o aumento de Ag promovia um aumento da deformação crítica. Por fim, e como última etapa, utilizou-se o sistema otimizado para analisar a sua viabilidade na aquisição de sinal bioelétrico (EEG). Verificou-se sistema otimizado possui uma qualidade de sinal semelhante à do elétrodo comercial.

Abstract

The main goal of this project is the production of polymer-based electrodes for application in electroencephalography. Firstly, silver-added titanium nitride (TiNAg) thin films were deposited by DC reactive magnetron sputtering with Ag contents ranging from 0 to ~50 at.%. The sputtered films' behaviour can be consistently divided into three clear zones, defined mainly by the amount of Ag incorporated. With increasing Ag concentration, the coatings evolve from a nitride/compound-like behaviour to a metallic-like one. Resistivity values suffer a strong decrease. In a second phase, co-deposited TiNAg thin films were subjected to a set of annealing treatments at different temperatures, aiming at studying the effects on their morphological and structural features and its influence on the electrical and mechanical properties. The increase of the annealing temperature revealed that significant morphological modifications were induced, mainly in the sample with a Ag content of 36.3 at. %, which revealed extensive Ag segregation to the surface. Resistivity and reduced modulus values suffer a steep decrease with an annealing treatment at 200 °C, becoming almost constant afterwards. In the third stage of the project TiNAg sub-stoichiometric coatings were deposited in order to optimize the N/Ti ratio, to avoid the Ag segregation verified in the second part of the project. There were morphological and structural modifications in sub-stoichiometric coatings, particularly regarding the disaggregation of the TiN compact columnar structures and the phenomenon of Ag segregation, which were successfully avoided. Regarding the electrical resistivity and the elastic modulus, it was found that the sub-stoichiometric samples had small modifications. After optimization of the TiNAg coating, the polymer deposition was also studied. In a first step, a Ti thin film was deposited onto a polymeric substrate with variations of the current applied to the target with the aim of analysing the combination of the coating adhesion to the substrate with the maintenance of the coating's electrical conduction capacity during a dynamic strain test. It was considered the coating with a current of 1.5A applied to the target as the one that possessed a more acceptable adhesion / properties relationship. In a second step, we tested the maximum strain from which the coating TiNAg optimized and deposited on a TPU substrate alters its electrical conduction ability. It was found that the increase of Ag content promotes the critical deformation. Finally, the TiNAg optimized coating was deposited on a TPU substrate in order to analyse the viability of the produced electrode for the envisaged application (acquisition of the EEG bioelectrical signal). It was found that the optimized coating deposited on the TPU substrate has a similar signal quality to that of the commercial electrode.

Índice de figuras

Figura 1 - Evolução dos elétrodos de EEG desenvolvidos pelo grupo de investigação. 6
Figura 2 - Fenómenos resultantes do bombardeamento iónico do alvo 13
Figura 3 - Representação esquemática de um alvo [15] 14
Figura 4 – Fenómenos que ocorrem durante o processo de deposição [22] 15
Figura 5 - Tipos de magnetrões: balanceado e não balanceado [21] 16
Figura 6 – Representação esquemática do crescimento de um filme fino 16
Figura 7 - Equipamento utilizado para o processo de deposição dos filmes finos (a) e a sua representação esquemática (b) [21]; Disposição dos magnetrões/alvo no interior da camara de deposição dos filmes finos (c) e a sua representação esquemática (d) [15] 17
Figura 8 - Relação entre os parâmetros de deposição, a composição química, a morfologia e estrutura e as propriedades dos filmes finos 18
Figura 9 – Gerador Van de Graaf e uma Microssonda Nuclear Oxford Microbeams® utilizado e a sua representação esquemática [23] 20
Figura 10 - Reações energéticas referentes à técnica de SEM [15] 21
Figura 11 - Representação esquemática do equipamento da técnica de SEM [15] 22
Figura 12 - Microscópio ótico FEI Nova 200 (FEG/SEM) (SEMAT) e Microscópio FEI Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M (CEMUP) utilizados 22
Figura 13 - Representação esquemática da interação energética com os planos atómicos [28] 24
Figura 14 - Difractómetro Bruker AXS D8 Discover utilizado 25
Figura 15 - Curva de carga e descarga durante o processo de nanoindentação [33] 26
Figura 16 - Nanoindentador NanoTest MicroMaterials utilizado 27
Figura 17 - Tipos de comportamentos mecânicos dos materiais 28
Figura 18 - Representação esquemática do equipamento utilizado para o ensaio de tração [35] 29
Figura 19 - Equipamento utilizado no ensaio de tração Shimadzu Ag-IS 500N 29
Figura 20 - Espetro de variação da condutividade elétrica 30
Figura 21 - Representação esquemática da geometria da técnica das 4 pontas em linha 31
Figura 22 – Equipamento de medição de resistividade elétrica utilizado (geometria das 4 pontas em linha) 32
Figura 23 - Representação esquemática da geometria da técnica das 4 pontas de Van der Pauw 33
Figura 24 - Equipamento de medição da resistividade elétrica utilizado (geometria das 4 pontas de Van der Pauw) 34
Figura 25 - Variação da taxa de deposição e do potencial no alvo com a área de Ag exposta 38
Figura 26 - Variação da composição de Ag e do rácio Ag/ (Ti+N) com a área de Ag exposta..... 41
Figura 27 - Diagrama ternário das composições de N, Ti e Ag dos filmes finos 41
Figura 28 - Variação da resistividade elétrica com o rácio Ag/ (Ti+N), com um erro associado da ordem de grandeza da medida 43
Figura 29 - Variação do módulo de elasticidade reduzido e da dureza com o rácio Ag / (Ti+N) . 44
Figura 30 - Micrografias SEM divididas em 3 zonas de composição de Ag: a) Secção transversal; b) Topografia; c) Secção transversal com eletrões retrodifundidos 47
Figura 31 – Variação dos difratogramas difractogramas de XRD das amostras produzidas com o aumento do teor de Ag. 48
Figura 32 - Zoom dos difractogramas de todas as composições de Ag, para a região entre os ângulos de difração 34° e 40° 50

Figura 33 - Variação do tamanho de grão referentes aos picos de difração Ag (111) e TiN (111) com a variação do rácio Ag / (Ti + N) 52
Figura 34 - Representação esquemática da evolução dos revestimentos com o aumento da composição de Ag 55
Figura 35 - Micrografias SEM da amostra com 36.3 at. % de Ag, a 4 temperaturas diferentes: a) Secção transversal; b) Topografia; c) Amplificação da micrografia a3) (100 000 x); d) Amostra não sujeita a tratamento térmico. 61
Figura 36 - Difratogramas da amostra com 36.3 at. % de Ag, com a variação da temperatura entre 25 e os 500°C 64
Figura 37 - Amplificação dos difratogramas da amostra com 36.3 at. % de Ag da região entre os ângulos de difração 34° e os 41° 65
Figura 38 - Variação do tamanho de grão do pico de difração TiN -fcc (111) com a composição de Ag 66
Figura 39 - Variação do tamanho de grão do pico de difração Ag -fcc (111) com a composição de Ag 67
Figura 40 - Variação da resistividade elétrica das amostras representativas com o aumento da temperatura de recozimento, com um erro associado da ordem de grandeza da medida 69
Figura 41 - Variação do módulo de elasticidade reduzida das amostras representativas com o aumento da temperatura de recozimento 71
Figura 42 - Esquema representativo geral do comportamento morfológico das amostras representativas, com o aumento da composição de Ag e da temperatura de recozimento 73
Figura 43 - Variação do potencial no alvo e da taxa de deposição com o rácio N/Ti 77
Figura 44 - Representação esquemática da variação do fluxo de metal com a pressão de gás reativo [7] 78
Figura 45 - Variação da composição de Ag e de N com o rácio N / Ti 79
Figura 46 - Diagrama trifásico com as composições de N, Ti e Ag 79
Figura 47 - Micrografias SEM da seção transversal das amostras com crescente composição de N 80
Figura 48 - Micrografias SEM da topografia das amostras com crescente composição de N 82
Figura 49 - Evolução morfológica dos filmes finos de acordo com Thornton [9] 83
Figura 50 - Difratogramas das amostras com a evolução do fluxo de N 84
Figura 51 - Variação da resistividade elétrica com o rácio N / Ti, com um erro associado da ordem de grandeza da medida 85
Figura 52 - Variação do módulo de elasticidade reduzida e da dureza com o aumento do rácio N / Ti 87
Figura 53 - Representação esquemática das amostras sub-estequiométricas e estequiométrica 88
Figura 54 - Prensa hidráulica Geo. E. Moore 8 Son. Hidraulic Press 9261X; Poliuretano termoplástico granulado WHT-1495EC 93
Figura 55 - Variação da resistência elétrica dos filmes finos de Ti depositados num substrato de TPU ao longo da deformação induzida pelo ensaio de tração: a) amostra com 0.5A; b) amostra com 2A 95
Figura 56 - Variação da resistência elétrica e da deformação crítica dos filmes finos de Ti depositados num substrato de TPU com a corrente aplicada ao alvo 96
Figura 57 - Variação da qualidade de adesão dos filmes finos de Ti depositados num substrato de TPU com a corrente 97
Figura 58 - Imagens óticas dos filmes finos de Ti depositados num substrato de TPU com 0.5A e 2A de corrente aplicada no alvo 98

Figura 59 - Variação da deformação crítica e da resistência elétrica dos filmes finos representativos depositados num substrato de PU 99
Figura 60 - Imagens óticas das amostras TiN e $TiAg_{20}$ antes e depois da deformação 100
Figura 61 – Elétrodo sem e com o revestimento de TiNAg otimizado em substrato de TPU 103
Figura 62 - A montagem bipolar baseado no sistema 10-20 104
Figura 63 - Tipos de ondas elétricas [10] 106
Figura 64 - Amplificador de sinal bioelétrico..... 104
Figura 65 - Sistema de montagem da rede de elétrodos 106
Figura 66 - Tipos de elétrodos utilizados..... 106
Figura 67 - Representação esquemática da posição dos elétrodos no escalpe humano [4,5].. 107
Figura 68 - Sinal bioelétrico do elétrodo de referência e do elétrodo de TiN_2Ag_{13}..... 108

Índice de tabelas

Tabela 1 - Variação da composição de Ag e da taxa de deposição com a área exposta de Ag ... 60
Tabela 2 - Relação entre o tempo e a corrente de deposição 94

Índice

Agradecimentos ii
Resumo iv
Abstract v
Índice de figuras vi
Índice de tabelas ix
Índice x
Abreviaturas xii
Capítulo 1 – Introdução 1
1.1 Organização do documento 1
1.2 Objetivos 2
1.3 Estado de Arte 3
Bibliografia 7
Capitulo 2 – Ciência de Filmes finos 11
2.1 Introdução 11
2.2 Técnicas de Deposição de Filmes Finos 11
2.3 Caracterização de Filmes Finos 17
2.3.1 Composição química 18
2.3.2 Morfologia 20
2.3.3 Estrutura Cristalina 23
2.4 Propriedades Mecânicas 25
2.3.4.1 Ensaio de Dureza 26
2.3.4.2 Ensaio de Tração 27
2.3.5 Propriedades Elétricas 30
2.3.5.1 Método das 4 pontas em linha 31
2.3.5.2 Método das 4 pontas de Van der Pauw 33
Bibliografia 34
Capitulo 3 - Filmes finos de TiN estequiométricos dopados com Ag, TiNAg$_x$ 37
3.1 Introdução 37
3.2 Caracterização e discussão dos resultados 38
3.3 Conclusão 54
Bibliografia 55
Capitulo 4 – Estudo da estabilidade térmica dos filmes finos de TiN estequiométricos dopados com Ag, TiNAg$_x$ 57

4.1 Introdução 57
4.2 Caracterização e discussão dos resultados 59
4.3 Conclusão 72
Bibliografia 73
Capitulo 5 – Filmes finos sub-estequiométricos de TiN$_x$ dopados com Ag, TiN$_x$Ag 75
5.1 Introdução 75
5.2 Caracterização e discussão dos resultados 76
5.3 Conclusão 87
Bibliografia 88
Capítulo 6 – Estudo dos filmes finos depositados em substrato polimérico 91
6.1 Introdução 91
6.2 Filmes finos de Ti em substrato polimérico 93
6.3 Filmes finos de TiNAg otimizados em substrato polimérico 98
Bibliografia 101
Capítulo 7 – Funcionalização do filme fino de TiNAg otimizado 103
7.1 Introdução 103
7.2 Caraterização e discussão 107
7.3 Conclusão 109
Bibliografia 109
Conclusões Finais 111
Anexo A – Ficha técnica do TPU utilizado 115
Anexo B – Caraterização geral dos filmes finos de TiNAg$_x$ 116
Anexo C – Caraterização geral dos filmes finos de TiN$_x$Ag$_y$ 118

Abreviaturas

at. % - Percentagem atómica

Å – *Angstrom*

ρ_f – Resistividade elétrica do filme fino

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

d.c. – *Discharge Current*

fcc – *Face-Centered Cubic*

Me – Metal de transição

Ar – Árgon

N_2 – Azoto

O_2 – Oxigénio

Ti – Titânio

TiN – Nitreto de titânio

TiNAg – Nitreto de titânio dopado com prata

TiAg – Composto intermetálico de titânio e prata

AgN – Nitreto de prata

AgCl – Cloreto de prata

Au - Ouro

TPU – Poliuretano termoplástico

PVD – *Physical Vapor Deposition*

SEM – *Scanning Eléctron Microscope*

RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry*

EPMA – *Electron probe micro-analyzer*

EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*

XPS – *Espectroscopia de fotoeletrões de raios-X*

XRD – *X – ray Diffraction*

Φ – Fluxo de gás

EEG - Eletroencefalografia

ECG - Eletrocardiografia

EMG - Eletromiografia

SC - *Stratum corneum*

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Organização do documento

O presente documento encontra-se dividido em sete capítulos, cada um com a correspondente bibliografia. O Capitulo I corresponde à introdução do projeto, onde é justificado o principal objetivo e as motivações inerentes, assim como o ponto de situação sobre o estado da arte crucial para o projeto. De seguida surge o Capitulo II, onde são introduzidas tanto a técnica de deposição do filme fino, como todas as técnicas de caraterização utilizadas ao longo do projeto. Neste capítulo, inicia-se a interface entre a introdução teórica e a parte experimental do projeto. No Capitulo III, introduz-se a produção da primeira série de amostras de filmes finos, composta por nitreto de titânio (TiN) com adição de diferentes quantidades de Ag que sirva de base/referência (Série 0), com as respetivas caracterizações: relativamente aos parâmetros de deposição (potencial no alvo e taxa de deposição), à sua morfologia (SEM), estrutura (XRD) e propriedades que serão, porventura, mais relevantes à aplicação pretendida: módulo de elasticidade/dureza (nanoindentação) e resistividade elétrica (4 pontas de Van der Pauw e 4 pontas em linha). No capítulo seguinte (Capitulo IV) pretende-se estudar o efeito da aplicação de um tratamento térmico nas amostras de TiNAgx, com objetivo de acelerar o máximo possível o processo de estabilização do estado de equilíbrio termodinâmico. Após esta etapa, será possível constatar que a otimização da quantidade de Ag do composto a utilizar estará porventura atingida. Assim sendo, prossegue-se o estudo orientando a análise do composto para a alteração da estequiometria da matriz TiN, de modo a evitar a conhecida tendência da Ag para segregar para a superfície. Esta etapa constitui o Capitulo V onde, com recurso a uma segunda série de deposições de filmes de TiN_xAg_y (série 1), em que "x" corresponderá à composição de N_2 a otimizar e "y" corresponderá a uma composição de Ag representativa da otimização efetuada na série 0, é estudada toda a variação estrutural e morfológica derivada das alterações de composição introduzidas, assim como a variação das propriedades mais relevantes para a aplicação final [resistividade elétrica e módulo de elasticidade]. Estas séries (0 e 1) terão como objetivo final otimizar a quantidade de Ag e a estequiometria do filme de TiN a utilizar no protótipo final. De seguida, encontra-se o Capitulo VI, dividido em dois subcapítulos: um primeiro onde é realizada uma deposição de um filme de Ti num substrato polimérico, com diferentes correntes de deposição (série 2), onde é analisada a adesão revestimento/polímero, através de

um ensaio qualitativo, assim como a variação da resistência elétrica em função de uma deformação aplicada; e um segundo subcapítulo que ocorre após a otimização da quantidade de Ag (série 0), do fluxo de N_2 (série 1) e da corrente da deposição (série 2), onde se procede à produção de uma série final otimizada dos filmes finos de TiNAg num substrato polimérico onde serão analisadas as imprescindíveis propriedades da aplicação (módulo de elasticidade e resistividade elétrica). Por fim, o Capítulo VII, que corresponde à produção de um elétrodo, constituído pelo revestimento e substrato otimizados, capaz de ser aplicado numa situação real de captação de sinais bioelétricos provenientes do cérebro, através de um ensaio de EEG in-vivo, comparando os resultados do protótipo em estudo com os elétrodos comercialmente usados, permitindo testemunhar a viabilidade, eficiência e performance do elétrodo produzido.

1.2 Objetivos

Durante as últimas décadas, a medicina moderna tem contado com a monitorização de alta resolução de biopotenciais produzidos pelo corpo humano, tais como a eletroencefalografia (EEG, atividade cerebral), eletrocardiografia (ECG, atividade cardíaca) e eletromiografia (EMG, a atividade muscular), a fim compreender com precisão várias patologias e condições fisiológicas de pacientes humanos [1-3].

O objetivo primordial deste projeto está direcionado para a produção de um elétrodo constituído por um filme fino depositado num substrato polimérico flexível de baixo custo, capaz de concretizar uma boa aquisição dos sinais biológicos, nomeadamente de eletroencefalografia, EEG, não se restringindo, contudo, somente a esta aplicação. Uma das motivações que surgem no âmbito do projeto, baseia-se na substituição dos elétrodos existentes no mercado (Ag/AgCl) pelos elétrodos que se pretendem desenvolver, pretendendo melhorar assim, significativamente os ensaios de EEG, relativamente ao conforto do paciente e ao custo/tempo total do ensaio (em causa, está a necessidade intrínseca da aplicação de um gel condutor nos elétrodos húmidos correntemente utilizados, bem como o seu elevado custo) [1]. Assim sendo, a ideia de um elétrodo ideal que se pretende produzir será constituído por um revestimento de nitreto de titânio (TiN) dopado com prata (Ag) - TiNAg [4-6], que deve possuir uma mescla das caraterísticas básicas do componente TiN e do componente Ag. Os filmes de TiN são caraterizados por um alargado número de propriedades, tais como a boa condutividade elétrica, a resistência à oxidação/corrosão, a resistência ao calor, a elevada estabilidade química, a resistência ao

desgaste, a elevada dureza (~ 20 GPa). As caraterísticas como o elevado módulo de Young, incapaz portanto, de suportar grandes deformações (na realidade, a maioria dos filmes finos metálicos tolera no máximo 10% de deformação) [7-14], a resistência ao risco, permitindo a sua utilização em equipamentos para aplicações tribológicas, interligações [15,16], biomédicas [17-19] ou indústrias de processamento de alimentos, devido à sua boa biocompatibilidade [20] são também relevantes. No entanto, o TiN não possui características antibacterianas [4], o que limita a sua utilização em algumas aplicações biomédicas importantes. A fim de responder a este importante inconveniente, e para permitir uma ainda mais larga gama de áreas de aplicação, surge a necessidade de introduzir um novo elemento na matriz TiN, onde a Ag assume relevante protagonismo, essencialmente devido à conhecida capacidade antibacteriana e biomédica [21-23] nomeadamente na sua fase nanocristalina [24]. Quando a Ag é incorporada na matriz TiN, também outro efeito relevante é observado, já que o composto final adquire o efeito "auto-lubrificante" caraterístico da Ag. Esta é uma característica muito importante para vários tipos de aplicações, nomeadamente em aplicações tribológicas, que recorre à capacidade de lubrificação de partículas sólidas de Ag incorporados na matriz de TiN, alterando o seu elevado coeficiente de atrito e, portanto, tornando-o adequado para aplicações tribológicas [4]. O conjunto de propriedades do composto final completa-se com o aumento da condutividade elétrica (Ag possui um dos mais baixos valores de resistividade elétrica – entre os metais - abaixo de 2×10^{-8} Ω.m [25]) e da ductilidade proporcionada pela adição da Ag [26], caraterísticas essenciais para a aplicação pretendida, decorrendo daí, a escolha do revestimento TiNAg a utilizar neste projeto. De modo a desenvolver um revestimento que possua todas estas características é necessária a otimização dos elementos que o constituem.

1.3 Estado de Arte

A Eletroencefalografia (EEG) é uma técnica de monotorização da atividade elétrica gerada pelas estruturas cerebrais, através do contacto com o escalpe. É uma técnica que pode ser utilizada ilimitadamente sem ser de algum modo evasivo para o ser humano, apresentando poucos inconvenientes [1]. Desde o início do século XX, a encefalografia tem sido sujeito a uma evolução tecnológica progressiva. Passo a passo, foram-se desenvolvendo conhecimentos relativamente à existência de correntes elétricas em cérebros animais (descoberto por Richard Caton em 1875), e em cérebros humanos (descoberto por Hans Berger em 1924), tendo proporcionando um impulso tanto para a maioria dos estudos atuais relativos a neuropatologias

[1], como para processos mentais simples como a perceção seletiva, a atenção, a linguagem e o seu processamento [27]. Mais tarde, em 1934, Adrian e Matthews publicaram um artigo sobre as ondas eletromagnéticas do cérebro humano, definindo que a gama de frequências e as amplitudes oscilavam entre 0.5 - 80Hz [2] e 25 - 100 μV [1], dificultando a aquisição de sinal relacionado com a atividade cerebral [1]. Um dos principais problemas que surge da gama de condições possíveis para se medir o sinal bioelétrico de EEG vai de encontro ao ruído eletromagnético existente durante o ensaio. Os principais ruídos que influenciam a medição são provenientes do exterior (decorre do contato do elétrodo com o escalpe), mas também ruídos provenientes do interior do elétrodo (de menor relevância), devido às vibrações do semicondutor ou impurezas existentes no mesmo [28]. De modo a contornar estas dificuldades, surgiram os elétrodos constituídos apenas por compostos metálicos (Ag, Ag/AgCl, Au, etc) [18, 19, 28]. Os mais utilizados são os elétrodos constituídos por Ag/AgCl [28,29], cujo princípio de funcionamento se baseia na reação reversível de oxidação-redução da Ag com o cloreto que ocorre no momento de contato com o escalpe. Estes possuíam uma excelente fiabilidade e reprodutibilidade, exibindo baixos valores de impedância ($k\Omega.cm^2$) [2,3], e com boa capacidade de leitura da gama de frequências de EEG. No entanto, independentemente do modo de ensaio, existem inconvenientes, sendo o mais notório, a necessidade de aplicação prévia de um gel condutor como constatou V. Nikulin et al. [30], quando produziram elétrodos de Ag/AgCl praticamente "invisíveis" ao olho humano (50μm de diâmetro – idêntico ao do cabelo). De facto, a aplicação prévia do gel condutor, torna a preparação do ensaio extremamente morosa (variando entre os 20 e 60 min ou mais, tendo em conta que o setup de EEG pode atingir os 256 elétrodos) [31]. Além disso, alguns pacientes desenvolveram reações alérgicas graves para as pastas de gel comummente utilizados [32]; também o risco de curto-circuito entre os elétrodos adjacentes (devido ao corrimento do gel) e consequentemente, a possibilidade de danificar o cabelo/couro cabeludo aumentam com a aplicação do mesmo [33], assim como a suscetibilidade a artefactos de movimento e a incapacidade de gravar biopotenciais em acompanhamento clínico a longo prazo (ambulatório) [2, 3].

Assim sendo, e tendo em conta as mais recentes aplicações clínicas da EEG, tais como o campo da psiquiatria e psicologia, em que as amplitudes dos sinais envolvidos são mais baixas (1-20 μV), surgiram os primeiros elétrodos "secos" [1, 18, 19]. Estes, como o nome sugere, não necessitam de aplicação de um gel, nem de preparação prévia da pele para o ensaio, constituindo por si só uma vantagem relevante. Por outro lado, por não ser utilizado o gel

condutor, as impedâncias envolvidas são, naturalmente, superiores a baixas frequências, implicando a utilização de um amplificador perto do elétrodo, com o intuito de proporcionar maior sensibilidade e aumentar a potência do sinal antes da sua transmissão. Também em termos de adaptabilidade ao escalpe, se constata que na sua grande maioria, os elétrodos secos existentes são demasiado rígidos. De facto, a irregularidade da adaptabilidade do elétrodo (contacto pouco fiável) com o escalpe constitui um fator de desconforto no paciente [34, 35]. A utilização de elétrodos à base de polímeros, nomeadamente os flexíveis, iria colmatar esta lacuna, uma vez que iria ultrapassar a maior parte dos problemas acima enunciados [36-39].

Os estudos recentes têm tentado desenvolver elétrodos microfabricados, com o intuito de ultrapassar a barreira do stratum corneum (SC) e efetuar a aquisição de EEG nas primeiras camadas da epiderme do escalpe (10 a 20μm de espessura) [32]. Sabendo de antemão que a pele é um meio resistivo, Ruffini et al. [32] inovou na área dos elétrodos microfabricados, quando estudou um novo conceito baseado num protótipo com um conjunto elevado microagulhas [40] de nanotubos de carbono (CNT) responsáveis por penetrar o escalpe até à epiderme, evitando o SC, que é composto maioritariamente por tecido com células mortas, com impedâncias elevadas inerentes. De referir que todos estes elétrodos baseados em microagulhas, não são muito bem aceites pela forte possibilidade de quebrarem, deixando o material "espetado" na pele, podendo originar infeções ou alergias. Fonseca et al. [41] desenvolveu um elétrodo seco para EEG com uma camada de TiO_2 à superfície. Também alguns projetos mais arrojados tentaram estudar protótipos que resolvessem os inconvenientes até agora discutidos. A empresa Electrical Geodesis Incorporated (EGI) propôs a utilização de esponjas com uma solução hidratante aplicada. Neste caso, ultrapassada a necessidade da utilização do gel condutor e a abrasão da pele, surge o problema do elevado custo (as esponjas têm de ser substituídas várias vezes), por ser um sistema baseado em elétrodos de Ag/AgCl. Também P.Salvo et al. [42] produziu um avanço inovador ao desenvolver um elétrodo composto por um isolante polimérico com cerca de 180 microagulhas através de impressão em 3D. Em uníssono com os estudos referidos, também Kingsley et al. [43] introduziu o audaz conceito do photrode®, que utiliza o princípio da fotodetecção para detetar sinais fisiológicos através da roupa, eliminando o contacto elétrodo/pele, com o inconveniente proveniente das elevadas dimensões e preço. De referir também o estudo de Gevins et al. [44], baseado numa configuração semelhante a "dedos" flexíveis (revestidos por um material condutor), responsáveis por penetrar no cabelo, estabelecendo um contacto eficiente com o escalpe. Mais recentemente,

de relatar um curioso projeto realizado por N.Dias et al. [45], onde produziram um completo sistema de aquisição "wireless" baseado em elétrodos secos, com 16 estruturas de microponta cada um, que entram em contacto direto com os fluidos eletrólitos das camadas internas da pele, evitando o uso de gel condutor.

Com o envolvimento conjunto da Universidade do Minho e da FEUP, foram desenvolvidos várias novas propostas de elétrodos "secos", caraterizados pela sua forma em disco ou "pinos" de pequenas dimensões (permitindo furar barreira do cabelo), compostos por nitretos metálicos (por exemplo Ti/TiN) [46]. Num trabalho anterior, L.T.Cunha et al. [19] investigaram um elétrodo seco, constituído por um filme fino de nitreto de titânio (TiN) depositado sobre um substrato de Ti, relativamente à influência do rácio Ti/N nas propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas. No entanto, estes elétrodos apresentam uma grande desvantagem que reside na sua baixa adaptabilidade ao escalpe, pelo facto de serem bastante rígidos e planos.

Ainda relativamente aos elétrodos secos, constatou-se que o preço demasiado elevado dos elétrodos e o desconforto para os pacientes, inerentes à constituição apenas metálica dos mesmos, constituía uma desvantagem relevante (reforçada pela necessidade de em casos do setup de EEG poder atingir os 256 elétrodos). Desenvolveram-se então, revestimentos de filmes finos de nitreto metálicos em substratos poliméricos de menor custo, podendo assim, se desejável, serem descartáveis. Numa pesquisa anterior, P.Pedrosa et al. [18] estudaram filmes finos de TiN$_x$ depositados em substratos de policarbonato, quanto às suas propriedades eletroquímicas em suor artificial (replicando o contacto com o escalpe), revelando elevada estabilidade química, sendo passíveis de serem aplicados em bioeléctrodos para EEG (Figura 1).

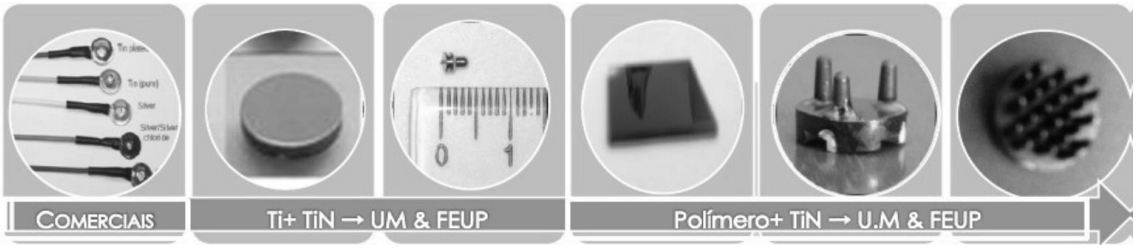


Figura 1 - Evolução dos elétrodos de EEG desenvolvidos pelo grupo de investigação.

Bibliografia

1- M. Teplan, Meas. Sci. Rev., 2 (2) (2002) 1-11.

2- E. McAdams, "Bioelectrodes", in Encyclopaedia of Medical Devices and Instrumentation, Webster J. G. Ed., New York, Wiley, (1988) 120-166.

3- A. Searle, L. Kirkup, Physiolog. Meas., 22 (2000) 271-283.

4- P. J. Kelly, H. Li, K. A. Whitehead, J. Verran, R. D. Arnell, I. Iordanova, Surf. Coat. Technol., 204 (2009) 1137–1140.

5- S. Rtimi, O. Baghriche, R. Sanjines, C. Pulgarin, M. Ben-Simon, J.-C. Lavanchy, A. Houas, J. Kiwi, Appl. Catalysis B: Environmental, 123–124 (2012) 306–315.

6- J. Zhao, H. J. Feng, H. Q. Tang, J. H. Zheng, Sur. Coat. Technol., 201 (9-11) (2007) 5676–5679.

7- S. L. Chui, J. Leu, P. S. Ho, J. Appl. Phys., 76 (1994) 5136.

8- O. Kraft, M. Hommel, E. Arzt, Mater. Sci. Eng., A 288 (2000) 209.

9- M. Hommel, O. Kraft, Acta Mater., 49, 3935 2001.

10- B. E. Alaca, M. T. A. Saif, H. Sehitoglu, Acta Mater., 50 (2002) 1197.

11- D. Y. W. Yu, F. Spaepen, J. Appl. Phys., 95 (2003) 2991.

12- S. P. Lacour, S. Wagner, Z. Huang, Z. Suo, Appl. Phys. Lett., 82 (2003) 2404.

13- Y. Xiang, T. Li, Z. Suo, J. Vlassak, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 161910.

14- R. M. Niu, G. Liu, C. Wang, G. Zhang, X. D. Ding, J. Sun, Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 161907.

15- T. de los Arcos, P. Oelhafen, U. Aebi, A. Hefti, M. Düggelin, D. Mathys, R. Guggenheim, Vacuum, 67 (2002) 463-470.

16- Ko. Kitawaki, K. Kaneko, K. Inoke, J. C. Hernandez-Garrido, P. A. Midgley, H. Okuyama, M. Uda, Y. Sakka, Micron, 40 (2009) 308-312.

17- S. Piscanec, L. Ciacchi, E. Vesselli, G. Comelli, O. Sbaizero, S. Meriani, A. De Vita, Acta Materialia, 52 (2004) 1237.

18- P. Pedrosa, E. Alves, N. P. Barradas, P. Fiedler, J. Haueisen, F. Vaz, C. Fonseca, Corrosion Science, 56 (2012) 49-57.

19- L. T. Cunha, P. Pedrosa, C. J. Tavares, E. Alves, F. Vaz, C. Fonseca, Electrochimica Acta, 55 (1) (2009) 59-67.

20- G. Abadias, J. Appl. Phys., 95 (5) (2004) 2414.

21- K.-H. Liao, K.-L. Ou, H.-C. Cheng, C.-T. Lin, P.-W. Peng, Appl. Surf. Sci., 256 (2010) 3642-3646.

22- M. Fiori, M. Paula, A. Bernardin, H. Riella, E. Angioletto, Materials Science and Engineering, C 29 (2009) 1569-1573.

23- M. Santos, C. Oliveira, C. Tachinski, M. Fernandes, C. Pich, E. Angioletto, H.G. Riella, M. Fiori, International Journal of Mineral Processing, 100 (2011) 51-53.

24- P. J. Kelly, H. Li, P. S. Benson, K. A. Whitehead, J. Verran, R. D. Arnell, I. Iordanova, Surf. Coat. Technol., 205 (2010) 1606–1610.

25- N. Artunç, M. D. Bilge, G. Utlu, Surf. and Coat. Tech., 20 (19-20) (2007) 8377-8381.

26- R. X. Wang, X. M. Tao, Y. Wang, G. F. Wang, S. M. Shang, Surf. Coat. Technol., 204 (2010) 1206-1210.

27- Jáuregui-Lobera, Neuropsychiatric Disease and Treatment, 8 (2012) 1-11.

28- A. B. Usakli, Computational intelligence and neuroscience, (2010) 630-649.

29- P. Pedrosa, "Revestimento de Polímeros Fléxiveis com Filmes Finos Condutores Para a Aplicação em Bio-Sensores." 1-26.

30- V. V Nikulin, J. Kegeles, G. Curio, Clinical neurophysiology : official journal of the International Federation of Clinical Neurophysiology, 121 (7) (2010) 1007-1014.

31- T. O. Zander, M. Lehne, K. Ihme, S. Jatzev, J. Correia, C. Kothe, B. Picht, F. Nijboer, Frontiers in neuroscience, 5 (2011) 10.

32- G. Ruffini, S. Dunne, E. Farrés, J. Marco-Pallarés, C. Ray, E. Mendoza, R. Silva, C. Grau, Sensors and Actuators A: Physical, 132 (1) (2006) 34-41.

33- P. Pedrosa, Tese de Doutoramento, "Ativação de substratos poliméricos para posterior revestimento," Universidade do Minho, 2008.

34- G. Gargiulo, R. A. Calvo, P. Bifulco, M. Cesarelli, C. Jin, A. Mohamed, A. Van Schaik, Clinical neurophysiology: official journal of the International Federation of Clinical Neurophysiology, 121 (5) (2010) 686-93.

35- C. Fonseca, J. P. Silva Cunha, R. E. Martins, V. Ferreira, J. P. Marques de Sá, M. A. Barbosa, A. Martins Silva, IEEE Trans. Biomed. Eng., 54 (1) (2007) 162-165.

36- K.-P. Hoffmann and R. Ruff, Proceedings of the 29th Annual International Conference of the IEEE EMBS, Lyon, France, August, (2007) 23-26.

37- J. Baek, J. An, J. Choi, K. Park, S. Lee, Sensors and Actuators A, 143 (2008) 423-429.

38- A. Gruetzmann, S. Hansen, J. Muller, Physiol. Meas., 28 (2007) 1375-1390.

39- V. Marozas, A. Petrenas, S. Daukantas, A Lukosevicius, Journal of Electrocardiology, 44 (2011) 189-194.

40- C. O'Mahony, F. Pini, A. Blake, C. Webster, J. O'Brien, K. G. McCarthy, Sensors and Actuators A: Physical, 186 (2012) 130-136.

41- C. Fonseca, J. P. Silva Cunha, R. E. Martins, V. Ferreira, J. P. Marques de Sá, M. A. Barbosa, A. Martins Silva, IEEE Trans. Biomed. Eng., 54 (1) (2007) 162-165.

42- P. Salvo, R. Raedt, E. Carrette, D. Schaubroeck, J. Vanfleteren, L. Cardon, Sensors and Actuators A: Physical, 174 (2012) 96-102.

43- J. M. S.Kingsley, S.Sriram, A.Pollick, Optical fibers and sensors for biomedical applications IV. (2004) 158-166.

44- A.S.Gevins, "Dry electrode brain wave recording system," 1990.

45- N. S. Dias, J. P. Carmo, P. M. Mendes, J. H. Correia, Medical engineering & physics, 34 (7) (2012) 972-81.

46- P. Ossenblok, P. Van Houdt, B. Kornips, A. Colon, G. Van Luijtelaar, Neurophysiologie Clinique/Clinical Neurophysiology, 42 (1-2) (2012) 62-63.

Capitulo 2 – Ciência de Filmes finos

2.1 Introdução

A tecnologia de filmes finos já era utilizada, inconscientemente, no tempo do povo Egípcio com recurso à maquinagem do ouro, moldando-as em folhas finas aplicando-as posteriormente como revestimentos ornamentais e de proteção contra a corrosão [1]. A tomada de consciência das possibilidades tecnológicas inerentes à produção de revestimentos apenas ocorreu em 1852 por Grove [2], que observou a primeira descarga plasmónica no interior de uma câmara, decorrente de uma deposição do material constituinte do cátodo sobre o ânodo. Em 1857, Faraday [3] provocou a primeira deposição de filmes finos por evaporação ao explodir fios metálicos numa atmosfera inerte. Após estes dois acontecimentos, com o desenvolvimento de equipamentos de produção de vácuo, fontes de aquecimento e com o declarado aumento do interesse científico por estes processos (constatado por Lamar e Compton em 1934, Thompson e Nelson em 1962, Sigmund em 1969, Kelly em 1984, entre outros) [4], levou a cabo um fenómeno de produção industrial de componentes óticos (espelhos, anti-reflexos, etc). A partir da década de 1990, onde o mercado explodiu para vários tipos de revestimentos mais complexos, concretamente na indústria energética (revestimentos fotocatalíticos, células de combustível, baterias de lítio, etc.), na indústria biomédica, na indústria farmacêutica, na indústria da tribologia e corrosão e na indústria da microeletrónica (telecomunicações, monitores, ecrãs, displays, dispositivos de estado sólido para computadores) [5,6]. Para além das razões enunciadas, também o crescente interesse científico proporcionou um rápido crescimento da tecnologia de deposição através da melhor compreensão da física e química de filmes finos, das suas superfícies, interfaces e microestruturas, possibilitada pelos avanços notáveis na instrumentação analítica, durante os últimos vinte anos [7]. É expectável, que com o decorrer destes desenvolvimentos, anexado à velocidade da evolução tecnológica constatada nas últimas décadas, o aparecimento de novas aplicações, constituídos por dispositivos cada vez mais miniaturizados e aperfeiçoados.

2.2 Técnicas de Deposição de Filmes Finos

Existem dezenas de tecnologias de deposição de material que diferem pela gama de espessuras que se pretende obter, variando entre alguns nanómetros a dezenas de micrómetros. De forma a enquadrar este tipo de tecnologia com o projeto em questão serão abordadas

apenas as técnicas relacionadas com a produção de filmes finos. Assim sendo, as tecnologias de filmes finos estão divididas em técnicas puramente físicas, tais como métodos de evaporação, ou puramente químicas, tal como os processos químicos de gás e de fase líquida. Existe ainda um tipo de processo de deposição que relaciona ambas as técnicas referidas, através de descargas de plasma combinando reações físicas e químicas. De referir ainda o fenómeno de oxidação, que não sendo um processo de deposição declarado, são normalmente incluídos na sua denominação devido essencialmente à sua grande importância na tecnologia de filmes finos [8].

Concretamente, a técnica utilizada neste projeto para o desenvolvimento dos filmes finos pretendidos foi a pulverização catódica. Esta técnica desenvolveu-se rapidamente durante a última década, tornando-se a técnica de PVD (Physical Vapor Deposition) a mais utilizada [9], devido à capacidade de reproduzir revestimentos de composições químicas homogéneas e de morfologia uniforme, elevadas taxas de deposição [10], baixo custo de produção, "amiga" do ambiente e proporcionando boas adesões entre filmes finos produzidos e os substratos [11], alargando assim a gama de aplicações, desde revestimentos decorativos [9], a revestimentos com propriedades auto-limpantes ou supercondutoras, com espessuras entre o Angstrom (Å) até alguns micrómetros (μm). Permite também uma elevada variedade de materiais a depositar, desde os metais, a materiais orgânicos, sendo uma das técnicas mais especializadas na metalização de polímeros [12,13]. Apesar destas vantagens, esta técnica possui também desvantagens, nomeadamente as relacionadas com os filmes obtidos, já que se formam defeitos como fronteiras de grão, estruturas colunares e uma superfície que se degrada com o tempo [14]. Esta técnica inicia-se inevitavelmente com a produção de vácuo de modo a eliminar possíveis contaminações, que com uma aplicação posterior de uma diferença de potencial (na ordem dos 200 a 600V [15]) entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos), originando entre eles uma descarga elétrica luminosa (plasma). De seguida, no interior de uma câmara de deposição, os iões originados pela descarga do plasma são acelerados e orientados no sentido do cátodo, recorrendo-se ao efeito do campo elétrico induzido. Inversamente, os eletrões dirigem-se para o ânodo que, caso colidam com os átomos do gás, ionizam-nos positivamente [16]. Os iões, ao chocarem com o cátodo, ejetam átomos do alvo em todas as direções, depositando-se de seguida nos obstáculos que encontrem (incluindo no substrato) [16]. Existem outros fenómenos associados ao bombardeamento de um alvo com iões altamente energéticos, tais como: (i) eletrões secundários, (ii) iões refletidos pela superfície do alvo, (iii) implantação de

iões, com os iões enterrados permanentemente no alvo, causando o seu envenenamento [9] (iv) danos induzidos pela radiação no rearranjo estrutural que variam, desde simples lacunas e interstícios, até defeitos mais grosseiros e, finalmente, (v) emissão de raios-X e fotões [17] (Figura 2).

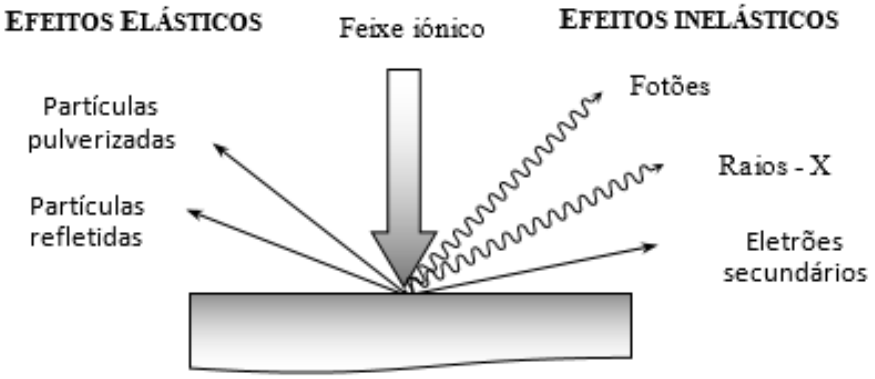


Figura 2 - Fenómenos resultantes do bombardeamento iónico do alvo

A utilização de um magnetrão de modo a criar um campo magnético transversal ao campo elétrico induz uma nova denominação ao processo: pulverização catódica por magnetrão. Este novo componente no processo produz várias modificações importantes, já que os eletrões secundários gerados são atraídos para as linhas de campo magnético em redor da zona de erosão do alvo (zona onde a ejeção de átomos ocorre preferencialmente) [15] (Figura 3), não bombardeando tanto as paredes da camara como o alvo, e consequentemente não aumentando a temperatura de ambos [18]. Este ponto revela-se crucial em casos de utilização de substratos sensíveis à temperatura (p.e substratos poliméricos). Para além do ponto de vista da temperatura, também as taxas de deposição são afetadas, já que a probabilidade de ocorrência de uma colisão entre os eletrões e os átomos do gás reativo aumenta consideravelmente (os eletrões percorrem trajetórias mais curtas decorrente das linhas de campo magnético existentes) [19]. O filme do material a depositar é então obtido por acumulação dos átomos arrancados do substrato.

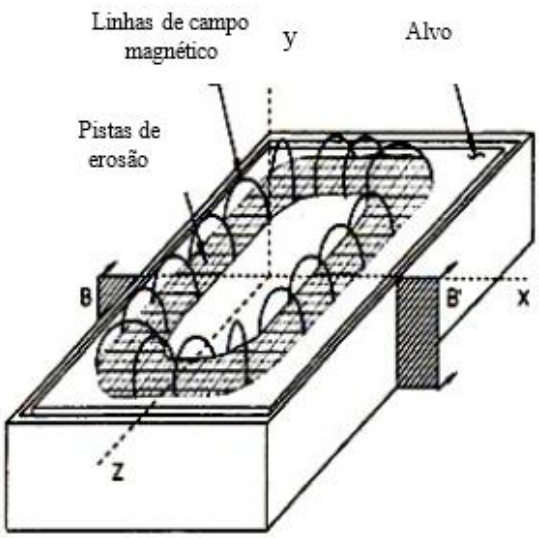


Figura 3 - Representação esquemática de um alvo [15]

De facto, é possível dividir o processo de pulverização catódica em 3 etapas principais: ejeção, formação e manutenção do plasma, e deposição (Figura 4).

A primeira etapa corresponde à emissão de diferentes tipos de radiação e ejeção de átomos do alvo (simples troca de quantidade de movimento entre partículas de massa e energia semelhante), derivados do bombardeamento de um determinado material por um feixe de partículas. Uma das caraterísticas mais importantes durante esta etapa do processo é o rendimento de pulverização, que consiste no número de átomos que são ejetados por cada partícula incidente [20]. Esta capacidade de ejetar os átomos do alvo depende essencialmente da energia e da direção das partículas incidentes e da energia superficial existente no alvo. Na verdade apenas as partículas incidentes com energia superior à energia dos átomos situados na superfície do alvo, são capazes de provocar uma ejeção. Foi com o objetivo de otimizar este aspeto, que se utilizou a primeira vez o campo elétrico, de modo a aumentar a velocidade (consequentemente, a quantidade de movimento) com que as partículas se direcionam para o alvo, aumentando o rendimento de pulverização [21,22].

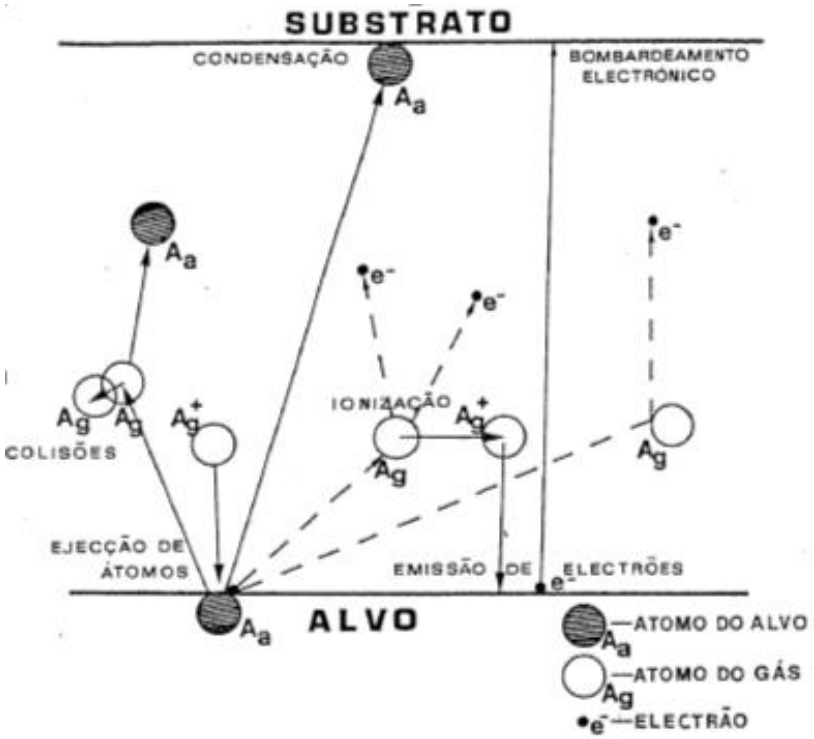


Figura 4 – Fenómenos que ocorrem durante o processo de deposição [22]

A segunda etapa está associada à produção e manutenção do plasma. O plasma é proveniente essencialmente da reação de ionização dos átomos de um gás recativo (p.e o árgon) introduzido no interior da camara de deposição, caraterizado pela luminosidade inerente ao fenómeno justificado pela libertação energética durante as colisões entre partículas. A estabilidade deste plasma, apenas é conseguido com a aplicação constante de um potencial elevado o suficiente, para manter um fluxo de iões e eletrões suficiente para criar um processo de ionização sucessivo. Nesta etapa, um dos parâmetros relevantes é sem dúvida a pressão de trabalho [21], já que esta influencia o livre percurso médio entre as partículas, influenciando consequentemente a energia e a velocidade dos iões responsáveis pela ejeção. De facto, aumentando a pressão no interior da câmara, o livre percurso médio entre partículas é menor, provocando assim, um maior número de colisões menos energéticas entre as partículas, afetando consequentemente a energia e velocidade com que os átomos ejetados do alvo chegam ao substrato (originando problemas de adesão) [22]. Um dos modos de potenciar a energia dos átomos ejetados é através da utilização de um magnetrão não balanceado (Figura 5), querendo isto dizer, que algumas das linhas de campo magnético não se encontram fechadas, estando assim direcionadas para o substrato permitindo um aumento da ionização do gás de trabalho, e consequentemente maximizar o número de átomos que atingem o substrato com a energia suficiente para se depositarem com uma boa adesão [15].

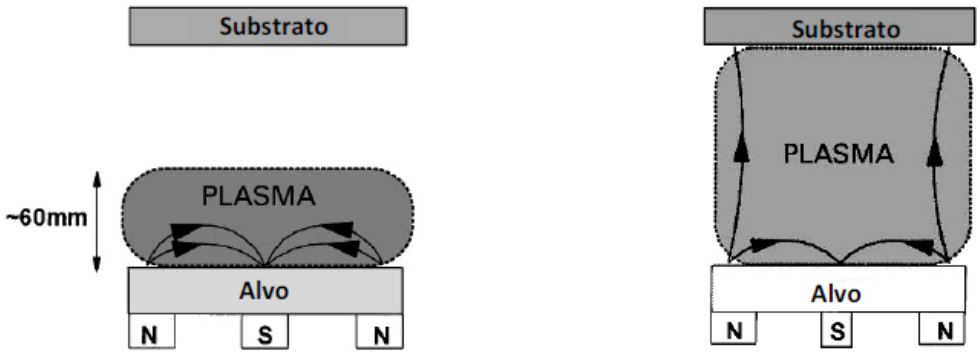


Figura 5 - Tipos de magnetrões: balanceado e não balanceado [21]

A última etapa está relacionada com a acumulação dos átomos ejetados com a energia suficiente para percorrer a distância entre o alvo e o substrato, depositando-se no mesmo. Este mecanismo de fixação possui várias etapas: inicialmente os átomos ejetados colidem com o substrato com uma determinada energia cinética fixando-se na sua estrutura. De seguida ocorre o fenómeno de nucleação, em que as partículas migram ao longo da superfície do substrato, formando nucleos. Segue-se o fenómeno de coalescência entre núcleos levando à formação de estruturas maiores, com a presença de canais e buracos com falta de material, que com a acumulação de novos núcleos vão sendo preenchidos, até à formação contínua do filme fino (Figura 6) [22].

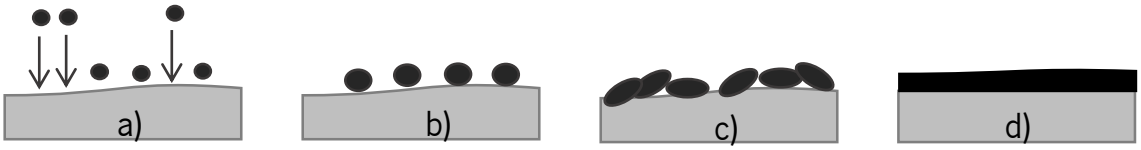


Figura 6 – Representação esquemática do crescimento de um filme fino

O sistema de pulverização catódica por magnetrão utilizada para a produção das diversas série de filmes finos, foi desenvolvido no Departamento de Física da Universidade do Minho, Pólo de Azurém (Figura 7.a). O sistema é constituído basicamente por um equipamento de vácuo (bombas rotativa e difusora), uma antecâmara, uma câmara de deposição, onde se situam os magnetrões/alvos (200×100×6 mm) dispostos verticalmente (Figura 7.c); entre os magnetrões, situa-se o porta-substratos acerca de 70mm do alvo Ti/Ag (Figura 7.d), medidores de pressão, controladores de fluxo de gases, fontes de alimentação, um sistema de arrefecimento e um sistema de monotorização (Figura 7.b).

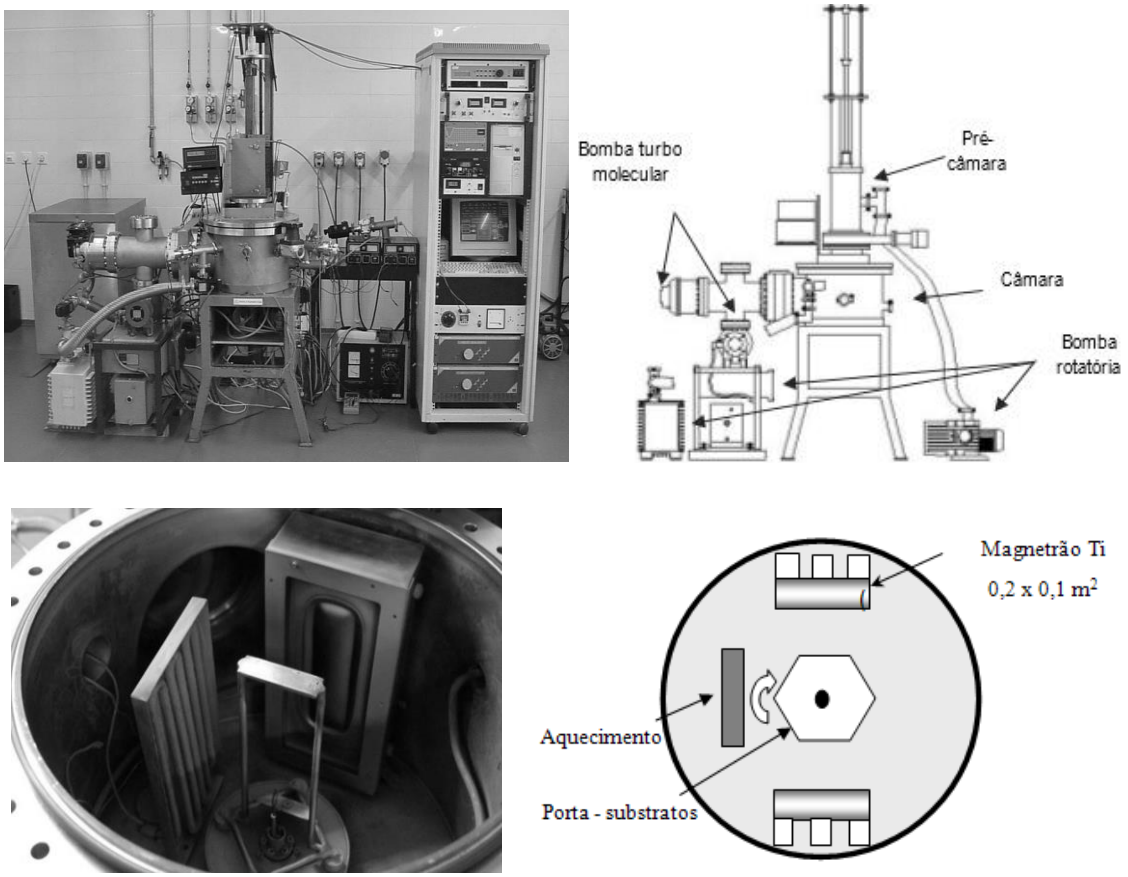


Figura 7 - Equipamento utilizado para o processo de deposição dos filmes finos (a) e a sua representação esquemática (b) [21]; Disposição dos magnetrões/alvo no interior da camara de deposição dos filmes finos (c) e a sua representação esquemática (d) [15]

Perspetivando as possíveis caraterizações a efetuar nos filmes finos produzidos é necessário escolher o tipo de substrato a utilizar. Esta escolha para além de ser condicionada pelos tipos de caracterização que se pretende fazer no revestimento, permite também entender a relação do filme com os diferentes tipos de substratos. Assim sendo, decidiu-se utilizar substratos de silício (111) para a análise da composição, estrutura cristalina e dureza/módulo de elasticidade e lamelas de vidro para a medição da resistividade elétrica e estudos posteriores relativos às propriedades tribológicas, óticas e térmicas. Todos os substratos escolhidos, foram submetidos a uma limpeza de imersão de etanol 96% (vol.) em ultrassons, durante cerca de 10 minutos, antes de serem colocados no porta-substratos.

2.3 Caracterização de Filmes Finos

Após a produção dos filmes finos, é necessário proceder à caraterização dos mesmos. Todas as propriedades/características dos compostos produzidos variam de acordo com fatores essenciais que se relacionam: em primeiro lugar, com a conjugação de todos os parâmetros

utilizados durante o processo de produção das amostras (etching, deposição, etc.); de seguida, com a composição química resultante do processo de produção, que assume elevada relevância, do ponto de vista, de que influencia toda a morfologia e microestrutura dos filmes finos produzidos (tipo de crescimento, estrutura cristalina, orientação dos grãos, etc.) e consequentemente as propriedades (mecânicas, elétricas, etc.) dos mesmos (Figura 8).

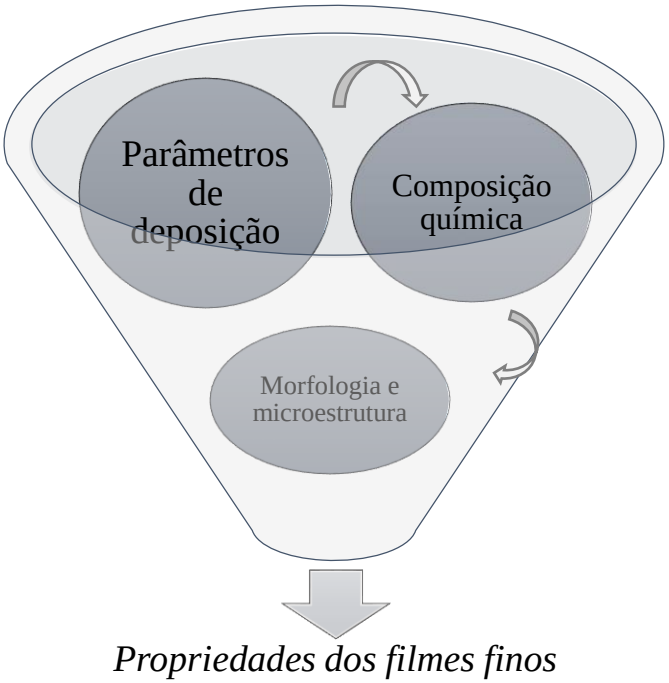


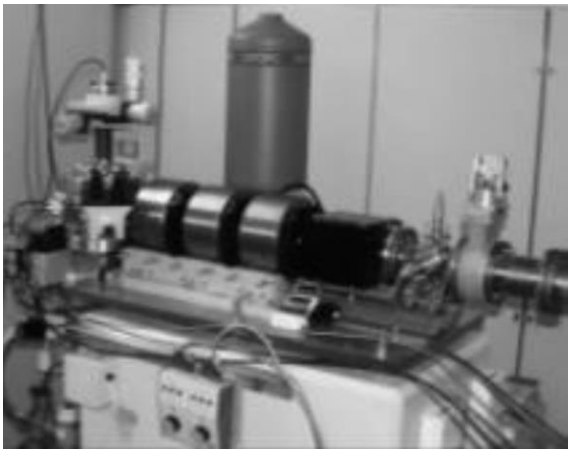
Figura 8 - Relação entre os parâmetros de deposição, a composição química, a morfologia e estrutura e as propriedades dos filmes finos

2.3.1 Composição química

A composição química é um dos fatores que mais influencia as propriedades dos materiais. Para se analisar este parâmetro dos filmes finos de TiNAg, existem variadas técnicas que se diferenciam entre si, pelas suas vantagens e desvantagens [23]. As técnicas mais utilizadas para este estudo são: EDS ou EDX (*Energy dispersive X-ray* - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia), utilizada para a análise elementar de uma amostra, permitindo identificar a sua composição tanto em termos qualitativos, como quantitativamente (com a necessidade de se utilizar um padrão de referência) [23]; XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* - Espectroscopia de Foto-eletrões de Raios-X) utilizada para identificar os elementos químicos que constituem uma amostra e o modo como estão ligados entre si, mas apenas estudam camadas superficiais de Á (10^{-10} m), podendo em casos de filmes finos metálicos de alguns mícrons estar a estudar camadas de óxidos formadas ou outras contaminações superficiais e não o revestimento em si

[23]; por fim, RBS (*Rutherford backscattering* - Espetroscopia de Retrodispersão de Rutherford) que será, porventura, a técnica que fornece mais informação relativamente à composição tanto em termos quantitativos como em termos qualitativos, já que permite analisar a composição ao longo do revestimento, formando um perfil de composição química em profundidade [23]. Assim sendo, a técnica utilizada para o estudo da composição dos revestimentos de TiNAg foi o RBS.

A técnica Espetrofotometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS) surgiu através da experiência de Rutherford [24]. A técnica consiste no bombardeamento de uma amostra com iões $^{4}He^{+}$ ou núcleos de He, que consequentemente colidem com núcleos e eletrões dos átomos que constituem a amostra em estudo, perdendo energia. Durante este fenómeno ocorrem dois tipos de colisões: elástica que ocorre entre os núcleos, e que coincide com a maior perda de energia e consequente retrodispersão do átomo de He; e a maior fração de colisões – inelásticas – que ocorrem entre núcleos e eletrões, que coincide com uma menor perda de energia. A diferença energética com que os núcleos de He que incidem na amostra possuem após as colisões com a amostra a analisar, permite identificar quais os elementos com o qual os iões $^{4}He^{+}$ ou os núcleos de He colidiram, assim como o local da colisão na amostra [23]. Assim sendo, obtém-se uma análise completa em termos qualitativos e quantitativos da composição química da amostra em estudo, sendo por isso a técnica mais comummente utilizada na análise da composição de filmes finos. A análise da composição química das amostras das séries produzidas neste projeto foi efetuada no ITN (Instituto Tecnológico e Nuclear), em Sacavém. O sistema utilizado é constituído por um acelerador de partículas com um gerador Van de Graaf e uma Microssonda Nuclear Oxford Microbeams® representado na Figura 9.



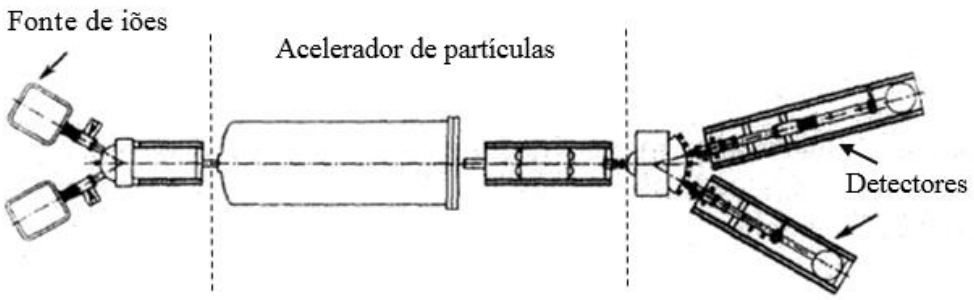


Figura 9 – Gerador Van de Graaf e uma Microssonda Nuclear Oxford Microbeams® utilizado e a sua representação esquemática [23]

Utilizaram-se energias de 1.4 - 2.3 SEM para os protões e 1,4 -2 SEM para ^{4}He. Foram utilizados três detetores: um localizado num ângulo de dispersão de 140° e dois outros detetores localizados simetricamente com um ângulo de 165° entre ambos. As medições foram feitas por dois ângulos de inclinação da amostra, 0° e 30°. Com recurso ao software NDF, foram determinados perfis de compostos das amostras produzidas [25]. Foram utilizadas as seções transversais dadas por Gurbich para a análise dos resultados de ^{14}N, ^{16}O e ^{28}Si [26]. A área analisada foi de cerca de 0,5 × 0,5 mm^2 e a incerteza nas concentrações de N foi de cerca de 5 at. %.

2.3.2 Morfologia

A morfologia dos filmes finos depende essencialmente da composição química (2.3.1) dos compostos em causa, e permite identificar o tipo de crescimento que ocorreu durante a sua produção, assim como, a forma, dimensão e orientação dos grãos que os formam, a possível presença de vazios, microfissuras e falta de aderência do filme ao substrato. Para além destas funcionalidades, possui também uma função metrológica, sendo capaz de analisar questões dimensionais (laterais, profundidade, e a mais importante, a espessura) [27]. Ao abordar todas estas necessidades, surgiu um crescente arsenal de técnicas de leitura ótica como o TEM (*Transmission electron microscope* - Microscópio eletrónico de Transmissão), AFM (*Atomic force microscope* - Microscópio de força atómica), SEM (*Scanning electron microscope* - Microscópio eletrónico de Varrimento).

Assim sendo, de modo a analisar as amostras das séries produzidas quanto à sua morfologia, utilizou-se a técnica SEM (microscopia eletrónica de varrimento). A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma técnica de análise ótica que permite a observação tanto

da superfície de uma determinada amostra como da sua secção transversal (técnica destrutiva, devido à necessidade de se efetuar um corte transversal e irreversível na amostra em estudo) [28]. No que toca à informação que é possível recolher resultante da interação de um feixe de eletrões (de energia entre 2 e 50keV) com o material, sobressai-se essencialmente: a) imagem obtida com uma larga gama de ampliações e de elevada resolução b) análise completa das características da amostra, nomeadamente a topografia e a composição química local [29]. A interação do feixe de eletrões com a superfície da amostra resulta em diversas reações, das quais se destacam (Figura 10): a) a emissão de eletrões secundários (utilizado para se obter imagens topográficas e morfológicas); b) retrodifundidos (utilizados para se obter o contraste na imagem resultante das diferentes composições da amostra); c) Auger (utilizados para a análise química); d) raios-X (análise de EDS).

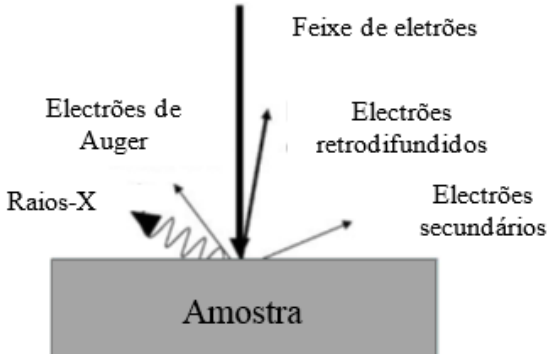


Figura 10 - Reações energéticas referentes à técnica de SEM [15]

O equipamento utilizado é normalmente constituído por 3 componentes distintos: i) os computadores de controlo (controlo do feixe eletrónico, processamento da imagem, etc.); b) um sistema de vácuo (já que todo o ensaio é realizado em vácuo); c) equipamento responsável pela interação feixe/amostra (possui um canhão de eletrões encarregado de produzir o feixe a incidir na amostra, lentes condensadoras, bobinas de varrimento, e por detetores responsáveis por recolher a informação proveniente da interação feixe/amostra [15,30], como demonstra a Figura 11.

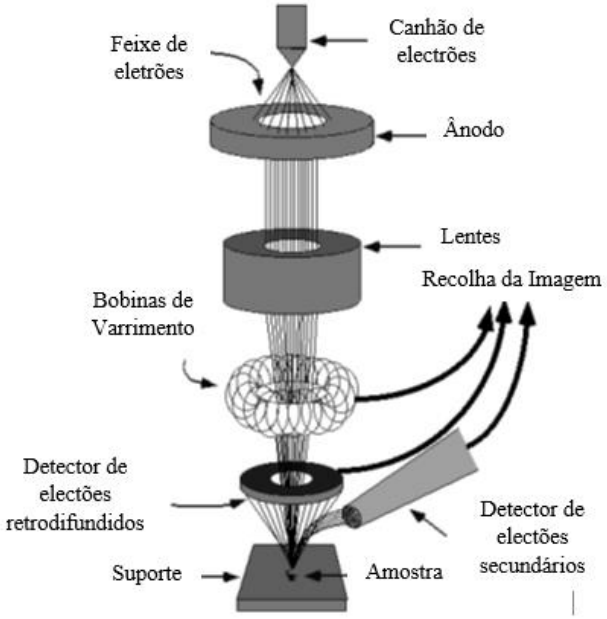


Figura 11 - Representação esquemática do equipamento da técnica de SEM [15]

A análise das séries de amostras produzidas neste projeto foram efetuadas no CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto), com recurso a um microscópio FEI Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M, e no SEMAT/UM (Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho) com recurso a um microscópio ótico FEI Nova 200 (FEG/SEM) operando a 15 keV, representados na Figura 12.

Figura 12 - Microscópio ótico FEI Nova 200 (FEG/SEM) (SEMAT) e Microscópio FEI Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M (CEMUP) utilizados

2.3.3 Estrutura Cristalina

As características dos filmes finos estão amplamente relacionadas com a sua estrutura cristalina, que por sua vez está diretamente relacionada com a composição dos mesmos (*Secção 2.3.1*). A análise da estrutura cristalina permite caracterizar a estrutura cristalina das amostras em estudo, nomeadamente no que toca às fases cristalinas, defeitos estruturais, modificações estruturais, expansões e contrações térmicas e tamanho de grão presentes nas amostras em estudo [31]. A técnica mais utilizada atualmente é a difração de raios-X, essencialmente por constituir uma técnica não-destrutiva, pela inexistente necessidade de preparação das amostras e por conceber a obtenção de informações da estrutura cristalina em diferente planos direcionais.

Os raios-X é um tipo de radiação eletromagnética com comprimentos de onda na ordem dos 0.1 até 10Å, e surge da colisão entre um material metálico e um feixe de eletrões. O responsável pela sua descoberta foi o físico alemão Roentgen em 1895 [32], que lhe concedeu o nome pela envolvência totalmente desconhecida, em redor deste tipo de radiação. Uma das vantagens que advém da utilização desta radiação está relacionada com a ordem de grandeza do comprimento de onda com o espaçamento interplanar. De facto, quando um feixe da raios-X incide num cristal, ocorre o fenómeno de difração, pelos vários planos atómicos, segundo direções preferenciais de interferência construtiva (estruturas cristalinas), resultando em picos de difração ou em todas as direções (estruturas amorfas). A radiação mais utilizada nesta técnica é denominada normalmente por Cu-K_α, com energias na ordem dos 8 keV e com um comprimento de onda de 1.5418 Å [31]. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para ocorrer o fenómeno de difração de raios-X, estão inteiramente ligadas à diferença entre a distância percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente (Figura 13).

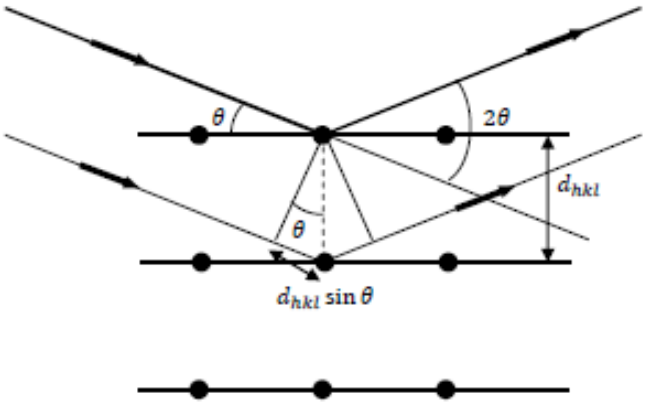


Figura 13 - Representação esquemática da interação energética com os planos atómicos [28]

Esta relação é expressa pela lei de Bragg, formulada por W. L. Bragg em 1913, que relaciona o comprimento de onda da radiação (λ), o ângulo entre o feixe incidente e o plano que origina a difração (θ) e a distância entre os planos cristalinos (dhkl) (Equação 1):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (1)$$

O difractograma obtido após o ensaio relaciona a intensidade dos picos referentes a estruturas de elementos presentes na amostra com o angulo de incidência da radiação. No caso de se obter estruturas cubicas de faces centradas, é possível calcular o parâmetro de rede (a) através da relação dos índices de Miller (hkl) com a distância interplanar (d_{hkl}) (Equação 2) [15,28]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (2)$$

De modo a identificar os elementos e fases presentes nas amostras, é necessário relacionar as orientações preferenciais dos picos de difração situados nas suas posições angulares observados nos difractogramas, com uma base de dados cristalográficas (por exemplo, a ICDD - The International Centre for Diffraction Data). Para recolher o tamanho dos grãos cristalinos recorreu-se à simulação dos picos de difração obtidos, com recurso ao software WinFit 1.4 2003, fazendo os ajustes necessários para uma melhor otimização através da função Pearson VII, baseado em transformadas de Fourier e/ou na sua largura integral dos picos de difração. O equipamento utilizado num ensaio de difração de raios-X é normalmente constituído por uma fonte de raios-X, filtros, colimador e um detetor de raios-X. A análise estrutural das séries de amostras produzidas foi realizada no Centro de Física da Universidade do Minho em Braga, com

recurso ao difractómetro Bruker AXS D8 Discover, com uma fonte de radiação CuKα com configuração Bragg-Brentano (modo simétrico, isto é, o que varia é o angulo de incidência em relação ao plano da amostra (θ) e coloca-se o detetor na direção da difração (2θ), representado na Figura 14. Os padrões de XRD foram extraídos e providos com uma função de Voigt para determinar as características estruturais dos filmes, tais como a posição do pico (2θ), a largura total à meia altura (FWHM) e o tamanho dos grãos.

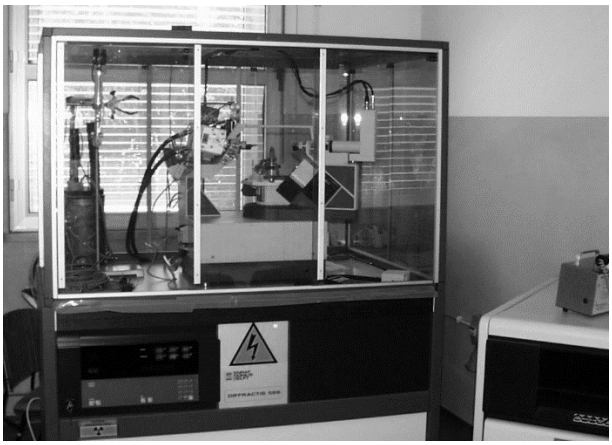


Figura 14 - Difractómetro Bruker AXS D8 Discover utilizado

2.4 Propriedades Mecânicas

De modo a caraterizar mecanicamente as séries de filmes finos TiNAg estudou-se a capacidade dos filmes finos em se deformarem plasticamente através da medição do seu módulo de elasticidade e o modo como esta caraterística, influencia o seu comportamento no momento de aplicação num substrato polimérico flexível, que será no fundo a prova de conceito do presente trabalho. As técnicas utilizadas para realizar esta análise, foram escolhidas consoante o substrato das séries depositadas: a) ensaio de dureza para as amostras em substrato de silício; b) ensaio de tração para amostras em substrato polimérico.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young (E) define-se como a capacidade de um material resistir a uma determinada tensão (σ) sem deformar (ε) plasticamente, que está relacionada pela lei de Hooke (Equação 3) [28].

$$\sigma = E\varepsilon \tag{3}$$

Durante a avaliação desta propriedade é possível retirar informação relativamente à propagação de fendas e existências de poros.

2.3.4.1 Ensaio de Dureza

A dureza é definida como a resistência à deformação plástica localizada de um material, que depende de alguns parâmetros como o módulo de elasticidade e a tenacidade. Para a sua medição são efetuados ensaios de dureza. Devido à necessidade de se estudar as propriedades mecânicas do revestimento sem influência do substrato, é mais adequado realizar um ensaio de nanodureza/nanoindentação, que envolve profundidades de indentação na ordem dos 100nm. Esta técnica engloba-se no grupo de métodos denominados semi-destrutivos, já que apenas uma reduzida área superficial da amostra é "inutilizável" [28].

Nesta técnica é aplicada uma força (carga) a um indentador com ponta de diamante piramidal triangular com um ângulo interfacial de 136° (método de Vickers) que está em contacto com a superfície da amostra. Este procedimento é repetido várias vezes e para várias cargas (ou a mesma), sendo as dimensões das impressões utilizadas na determinação do valor de dureza. As dimensões das impressões podem ser obtidas ora através de um sistema de teste computorizado, ou através da visualização com um microscópio ótico/eletrónico [28]. A aplicação da carga é feita em três etapas: aplicação gradual da carga até se atingir um valor máximo; carga é mantida constante durante um intervalo de tempo pré-definido e por fim a carga é gradualmente retirada até o indentador deixar de estar em contacto com a amostra, como demonstra a Figura 15 [33].

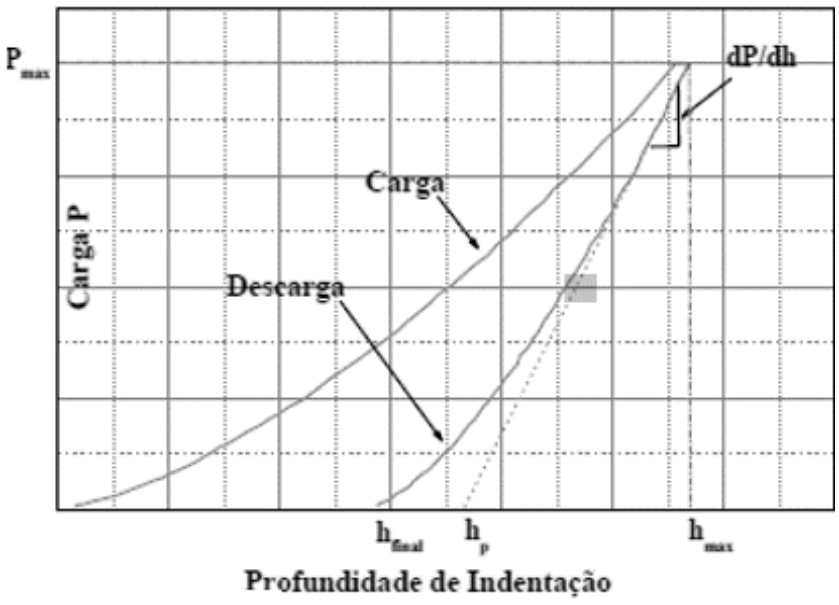


Figura 15 - Curva de carga e descarga durante o processo de nanoindentação [33]

O módulo de elasticidade de um material relaciona-se com o ensaio de nanodureza, já que a diferença entre a curva da carga e da descarga é proporcional à deformação plástica que o material sofreu (inversamente proporcional ao módulo de elasticidade). O valor da dureza é obtido pela razão entre a carga máxima (P_{max}) e a área projetada de indentação (A) que pode ser relacionada com a profundidade residual (h_p) (Equação 4) [28,33].

$$H = \frac{P_{max}}{A} = \frac{P_{max}}{Ch_p^2} \quad (4)$$

Com C correspondente à complacência do material ($C=d_h/d_p$).

Um equipamento de nanoindentação é normalmente constituído por um computador capaz de realizar ensaios com resoluções de carga de indentação de algumas unidades mN. É composto também por duas amarras (uma fixa e outra móvel) responsáveis por detetar o movimento de penetração por alterações na capacitância entre as mesmas [34]. O equipamento utilizado para realizar a análise pretendida nas séries de amostras produzidas foi o NanoTest Micro Materiais com uma carga de 3 mN (as profundidades de recuo sempre inferiores a 10% da espessura da película), utilizando um penetrador de diamante Berkovich (Figura 16). O módulo de elasticidade reduzida foi calculado utilizando o método de Oliver-Pharr.

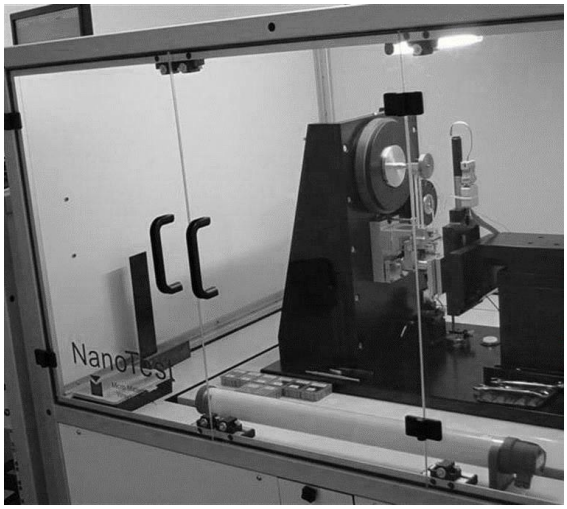


Figura 16 - Nanoindentador NanoTest MicroMaterials utilizado

2.3.4.2 Ensaio de Tração

Atualmente, os ensaios de tração são comummente utilizados na ciência de materiais, de modo a obter respostas acerca do seu comportamento elástico e plástico. Na realidade, esta técnica permite bons resultados em materiais em bruto, mas aplicada à realidade de filmes

finos, a tecnologia adquire algumas desvantagens, não sendo por isso realizadas com muita frequência. De facto, a sensibilidade necessária para a realização do ensaio, associado à minuciosa capacidade de manusear amostras de espessura manométrica, resulta em dificuldades acrescidas ao próprio ensaio [33].

Relativamente ao ensaio propriamente dito, é realizado um estiramento de força constante (F) através de transdutores de força eletromagnética que proporciona uma deformação (ε) numa área inicial definida (A). As deformações, assim como defeitos obtidos, podem ser observadas no decorrer do ensaio, através de um microscópio ótico. É através da análise da curva tensão-deformação que é possível recolher valores que do módulo de elasticidade, tensão de cedência e de rutura, de modo a avaliar a resistência do material. Através da curva tensão-deformação obtida e com base na Equação 5, é possível retirar o valor do módulo de elasticidade (E):

$$\frac{F}{A} = \sigma = E\varepsilon \tag{5}$$

Existem três curvas típicas de tensão-deformação que podem ser obtidas no ensaio de tração [28], sendo elas apresentadas na Figura 17.

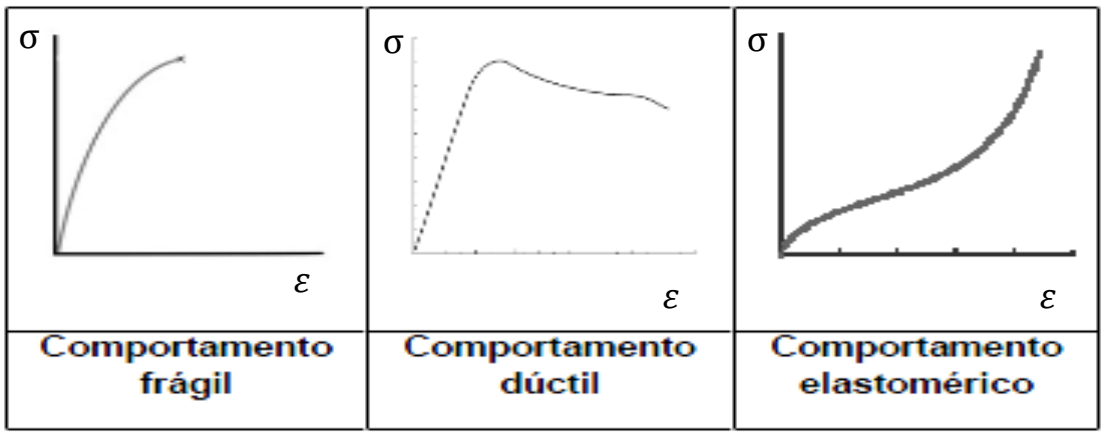


Figura 17 - Tipos de comportamentos mecânicos dos materiais

O módulo de elasticidade representa o ponto a partir do qual o polímero não regressa à forma inicial quando deixar de ser tracionado, entrando no domínio viscoelástico, que corresponde a uma mistura entre o domínio elástico e viscoso, referente a um comportamento exclusivo aos polímeros.

O equipamento utilizado para realizar a análise pretendida nas séries de amostras produzidas, é constituído por duas molas responsáveis pelo controlo de uma barra horizontal móvel onde se encontra uma de duas amarras (a outra encontra-se fixa) responsáveis pela

deformação nas amostras, através da aplicação de uma tensão proveniente de uma célula de carga (Figura 18).

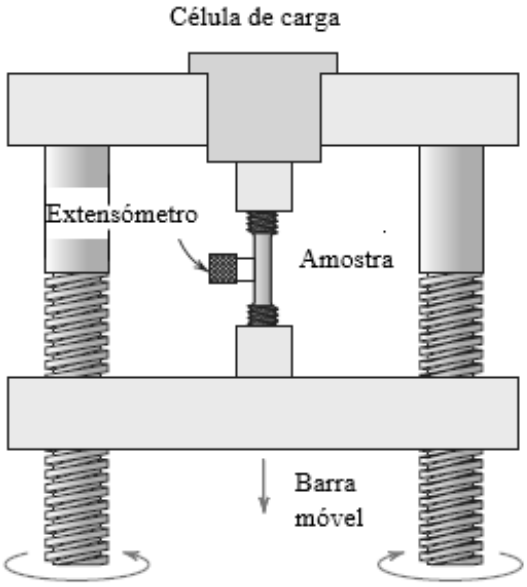


Figura 18 - Representação esquemática do equipamento utilizado para o ensaio de tração [35]

O equipamento utilizado, Shimadzu AG-IS 500N, encontra-se no Departamento de Física da Universidade do Minho (Figura 19).

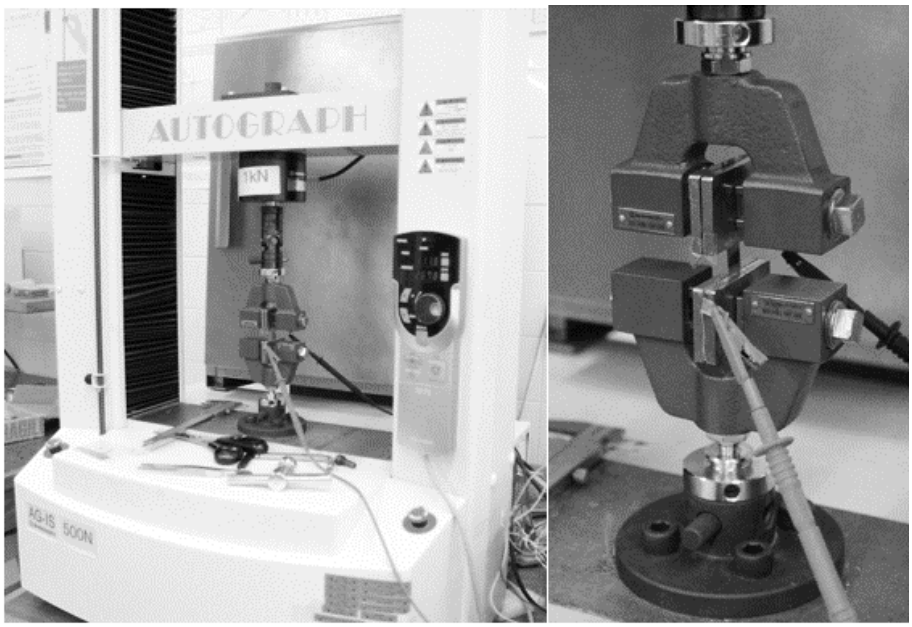


Figura 19 - Equipamento utilizado no ensaio de tração Shimadzu Ag-IS 500N

2.3.5 Propriedades Elétricas

A resistividade elétrica é uma das caraterísticas mais importantes dos materiais., tendo como influência essencialmente a sua composição química (*Secção 2.3.3*) e microestrutura (*Secção 2.3.4*). No caso das séries de amostras produzidas, é crucial a análise no campo da resistividade elétrica, tanto pela aplicação em causa, como pelo interesse que envolve a mistura de uma material cerâmico como o TiN, com a incorporação de um material com comportamento metálico como a Ag. A resistividade elétrica (ρ) pode ser definida como a dificuldade inerente a cada material à passagem de corrente elétrica, sendo por isso inversamente proporcional à condutividade elétrica (σ) (Equação 6) [36].

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \tag{6}$$

Esta propriedade está diretamente relacionada com o campo elétrico aplicado (E) e com a densidade de corrente elétrica (J) (Equação 7) [36].

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \tag{7}$$

Na realidade, a gama de valores de condutividade elétrica varia entre os 10^{8} $(\Omega m)^{-1}$ como por exemplo a Ag [37], e os 10^{-17} $(\Omega m)^{-1}$ por exemplo, o quartzo (SiO_2) [38], passando pelos 1.75×10^{3} $(\Omega m)^{-1}$, referentes ao TiN [39]. (Figura 20).

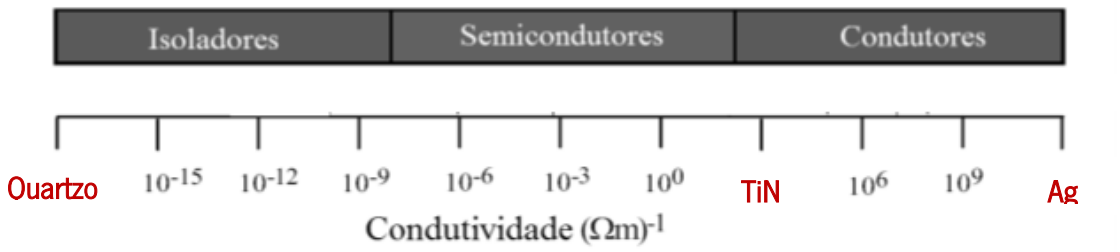


Figura 20 - Espetro de variação da condutividade elétrica

Existem vários métodos para a análise da resistividade de um material: a) método de duas pontas; b) de 4 pontas em linha; c) método das 4 pontas de Van der Pauw. Estas técnicas diferem essencialmente pela geometria na colocação dos pontos de contacto com a amostra, e do número de pontos de contactos. Neste projeto foram utilizados ambos os métodos de 4 pontas.

2.3.5.1 Método das 4 pontas em linha

Para a medição da resistividade elétrica é muitas vezes utilizado o método de quatro pontas em linha, nomeadamente em materiais condutores e semicondutores. É uma técnica que se baseia num processo simples de aplicação de uma corrente contínua entre os contactos das extremidades externos, obtendo-se os valores da diferença de potencial entre os contactos interiores (Figura 21).

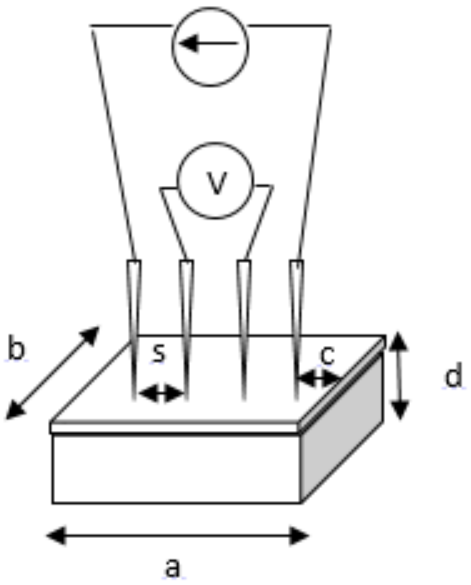


Figura 21 - Representação esquemática da geometria da técnica das 4 pontas em linha

Durante o ensaio é promovido um varrimento da corrente, desde valores negativos até valores positivos, de modo a se obter uma evolução linear. Após a recolha dos valores de corrente e os correspondentes valores de potencial elétrico, é possível caracterizar os materiais consoante a sua característica I-V. Esta caracterização é efetuada em função dessa mesma caraterística, onde é calculado o valor do declive da curva, obtendo-se o valor da resistência elétrica, baseada na lei de Ohm, descoberta por Georg Ohm por volta de 1820 (Equação 8) [36].

$$V = RI \tag{8}$$

O valor da resistividade é por fim calculado através de uma relação entre o valor da resistência elétrica (R) correspondente ao declive da reta V-I, o valor da distância entre os contactos (s) com um fator de correção (f) (Equação 9) [40]:

$$\rho = 2\pi sRf \tag{9}$$

De facto, no caso da aplicação deste fator de correção (f) a filmes finos depositados em substratos isolantes, envolve três tipos de correções (Equação 10): a espessura do filme (Equação 11), fórmula deduzida por Weller [41]; dimensões da amostra em estudo (Equação 12) 40]; a posição dos contactos (Equação 13) [40].

$$f = f_1 f_2 f_3 \tag{10}$$

$$f_1 = \frac{1}{f(\tau)} = 1 + \left(\frac{2}{\tau}\right) ln\left(\frac{\tau+\frac{1}{2}\sqrt{(1+4\tau^2)}}{\tau+\frac{1}{4}\sqrt{(1+4\tau^2)}}\right) - \frac{2}{\sqrt{1+\tau^2}} + \frac{3+\frac{35}{3}\tau^2}{(1+4\tau^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{2+\frac{104}{3}\tau^2}{(1+16\tau^2)^{\frac{3}{2}}} \tag{11}$$

$$f_2 = \frac{ln\,2}{ln\,2+ln\left\{\left[\left(\frac{a}{s}\right)^2+3\right]\left[\left(\frac{a}{s}\right)^2-3\right]\right\}} \tag{12}$$

$$f_3 = 1 \tag{13}$$

Em que τ (t/s) corresponde a um fator que relaciona a espessura do filme (t), com a distância entre pontas (s) [40].

O equipamento utilizado é constituído por uma fonte de corrente contínua, um voltímetro e uma gaiola de Faraday, e situa-se no Centro de Física da Universidade do Minho (Figura 22). O incremento de corrente utilizado foi de 0.1 A, numa gama de valores entre 0.4A e -0,4A. A distância entre pontas está fixada em aproximadamente 0.2cm. As medições foram realizadas em substratos de vidro.

Figura 22 – Equipamento de medição de resistividade elétrica utilizado (geometria das 4 pontas em linha)

2.3.5.2 Método das 4 pontas de Van der Pauw

O método de 4 pontas de Van der Pauw difere do método anterior, pela não necessidade de introduzir um fator de correção, e pela sua geometria simplista [42]. Este método consiste na colocação de quatro contatos ohmicos de pequenas dimensões, cada um deles com uma resistência, em quatro vértices da amostra (condições fronteira) (Figura 23).

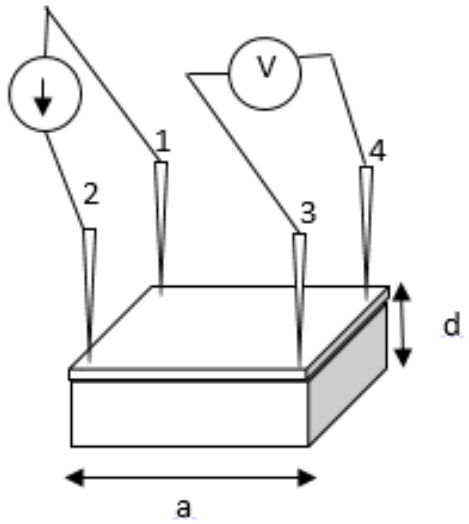


Figura 23 - Representação esquemática da geometria da técnica das 4 pontas de Van der Pauw

Estas resistências são medidas pela lei de Ohm [36], através da aplicação de uma corrente (I) que passa pelos contatos cria uma diferença de potencial (V) entre os mesmos. Primeiramente entre os contatos 4 e 3 (Equação 14) e posteriormente entre os contatos 1 e 4 (Equação 15) [43].

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \tag{14}$$

$$R_{23,41} = \frac{V_{14}}{I_{23}} \tag{15}$$

A resistividade elétrica é então calculada com recurso à equação de Van der Pauw [43], que relaciona as resistências medidas nos quatro contatos, com a espessura (t) da amostra em estudo (Equação 16) [43].

$$e^{\left(\frac{-\pi d}{\rho}R_{12,34}\right)} + e^{\left(\frac{-\pi d}{\rho}R_{23,41}\right)} = 1 \tag{16}$$

Este ciclo repete-se de modo a se obter um maior número de medições. O equipamento utilizado é constituído por uma fonte de tensão, multímetros e um sistema de 4 pontas em ouro. O ensaio de medição de resistividade elétrica nas séries de amostras produzidas neste projeto realizou-se no instituto FEMTO-ST, em Besançon, França (Figura 24).

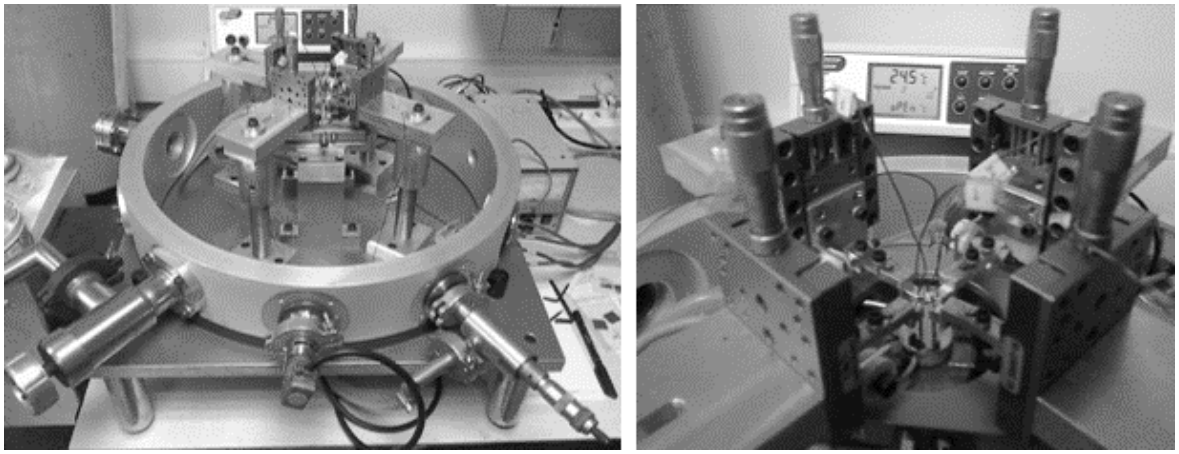


Figura 24 - Equipamento de medição da resistividade elétrica utilizado (geometria das 4 pontas de Van der Pauw)

Bibliografia

1- J. L. Vossen, Material Science of Thi films, 3 (1991) 95-143
2- W. R. Grove, Phil. Trans. Roy. Soc. London A142, 87 (1852).
3- M. Faraday, Phil. Wans. 147, 145 (1857).
4- J. E. Mahan, Physical Vapor Deposition, VII.1 (2000) p. 203-204
5- P. M. Martin, Handbook of deposition technologies for films and coatings, 1 (2010) p. 1-5
6- J. E. Mahan, Physical Vapor Deposition VII.1 (2000) p. 204-205
7- W. Kern, K. K. Schuegraf, Handbook of thin-film deposition processes and techniques, 2 (2002) p. 11-12
8- W. Kern, K. K. Schuegraf, Handbook of thin-film deposition processes and techniques, 2 (2002) p. 12-13
9- P. Kelly, R. Arnell, Vacuum, 56 (3) (2000) 159–172.
10- M. C. Carvalho, Redes de bragg em fibras ópticas poliméricas (FOP), Tese de Doutoramento, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, (2010) p. 64-66
11- L. T. Cunha, P. Pedrosa, C. J. Tavares, E. Alves, F. Vaz, C. Fonseca, Electrochimica Acta, 55 (1) (2009) 59–67.
12- B. Wang, W. Eberhardt, H. Kück, Vacuum, 81 (3) (2006) 325–328.

13- M. C. Carvalho, Redes de bragg em fibras ópticas poliméricas (FOP), Tese de Doutoramento, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, (2010) p. 59-60

14- K. Lal, A. K. Meikap, S. K. Chattopadhyay, S. K. Chatterjee, M. Ghosh, K. Baba, R. Hatada, Physica B: Condensed Matter, 307 (1–4) (2001) 150–157.

15- C. Lopes," Preparação e caracterização de filmes finos de Ti-Si-C sintetizados a baixas temperaturas", Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, (2009) p. 21;

16- D. J. Gennardo, "Design, construction, and optimization of a magnetron sputtering system for urania deposition," University of Illinois, 2010.

17- P. Pedrosa, Tese de Mestrado, "Ativação de substratos poliméricos para posterior revestimento", Universidade do Minho, Guimarães, 2008;

18- W. Kern, K. K. Schuegraf, Handbook of thin-film deposition processes and techniques, 2 (2002) 14-17

19- M. C. Carvalho, Redes de bragg em fibras ópticas poliméricas (FOP), Tese de Doutoramento, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, (2010) p. 64-66

20- J. E. Mahan, Physical Vapor Deposition VII.1 (2000) 199

21- P. M. Carvalho, Tese de Doutoramento em Ciencia dos Materiais; Universidade do Minho (2008) p. 12-14.

22- A.A.C.R. Carvalho, Utilização da tecnica de pulverização catódica de radio-frequencia para a produçãoo de revestimentos de politetrafluoretileno. Aplicação à proteção de superfícies espectralmente selectivas, Tese de Doutoramento, (1986) p. 1-25.

23- J. L. Vossen, Material Science of Thi films, 10 (1991) 608-624

24- E. Rutherford, The scattering of alpha and beta particles by matter and the structure of the atom, Philos. Mag., 21 (1911) 669-688

25- N. P. Barradas, C. Jeynes, R. P. Webb, Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 291.

26- A. F. Gurbich, Nucl. Instr. and Meth. B, 268 (2010) 1703.

27- J. L. Vossen, Material Science of Thi films, 10 (1991) 583-584

28- F. Vaz, Tese de Doutoramento, "Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Ti1-xSixNy, crescidos por Pulverização Catódica Reativa em Magnetrão", Universidade do Minho, 2000;

29- B.W. Arey, Handbook of deposition technologies for films and coatings, 16 (2010) 585

30- B.W. Arey, Handbook of deposition technologies for films and coatings, 16 (2010) 823-824.

31- P. Nachimuthu, Handbook of deposition technologies for films and coatings, 16 (2010) 760-761

32- W. C. Röntgen, The Lancet, 149 (3832) (1897) 391

33- J. L. Vossen, Material Science of Thi films, 12 (1991) 713-719

34- D. M. Mattox, Handbook of deposition technologies for films and coatings, 15 (2010) 740

35- J. Callister, W.D. Material Science and Engineering, 5 (2000) p.81.

36- E. M. Girotto, I. A. Santos, Quim. Nova, 25 (4) (2002) 640.

37- M. Kawamura, Z. Zhang, R. Kiyono, Y. Abe, Vacuum, 87 (2013) 222–226.

38- http://heraeus-quarzglas.com/en/home/Home.aspx; 11-6-2013

39- F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, J. A. Mendes, E. Alves, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, F. Ribeiro, I. Moutinho, K. Pischow, J. de Rijk, Surf. Coat. Technol., 191 (2005) 317–323.

40- D.K. Schroder, Semiconductor Mat. And Dev. Charac., (2006).

41- R.A. Weller, Review of Sci. Instr., 72 (2001) 3580-3586.

42- L. J. Van der Pauw, Philips Res. Repts., 13 (1958) 1-9.

43- L. J. Van der Pauw, Philips Tech. Review, 20 (8) (1958) 220.

Capitulo 3 - Filmes finos de TiN estequiométricos dopados com Ag, TiNAg$_x$

3.1 Introdução

Este capítulo é sustentado pela escolha dos materiais e justificado pelas suas caraterísticas mais predominantes e imprescindíveis para a aplicação em EEG. Tendo este fator em conta, o principal objetivo do presente capítulo é fornecer um estudo detalhado sobre a influência da adição de diferentes composições de Ag numa matriz de TiN, otimizando as condições de deposição, com o intuito de obter filmes finos condutores e mecanicamente adequados, para posteriormente revestir sobre substratos poliméricos, e com caráter bactericida o suficiente, para que possam ser utilizados em elétrodos biopotenciais.

Esta primeira série de amostras foi depositada em substratos de vidro e de silício (100) com recurso à deposição catódica reativa por magnetrão (*Capitulo 2.2*). Foi aplicada uma densidade de corrente DC de 100 A.m^{-2} ao alvo composto por Ti (99,96 at.% de pureza / 200 x 100 x 6 mm^3) e pedaços de Ag (0,8 x 0,8 cm^2 e 1 mm de espessura) coladas sobre a superfície do alvo, distribuídas simetricamente ao longo da zona de erosão. A área total da superfície dos pedaços de Ag variou entre 1,1 - 9,0 cm^2. Relativamente à atmosfera de gás utilizada para a deposição, era constituída por Ar (ϕ Ar = 60sccm) e N_2 (ϕ N_2 = 5sccm, correspondente a uma pressão parcial de 3,4 × 10^{-2} Pa). A pressão de trabalho foi aproximadamente constante durante as deposições, variando apenas ligeiramente entre 0,35 e 0,38 Pa. Não se utilizou tensão de polarização, e a temperatura de deposição foi monitorizada (através de um termopar colocado próximo da superfície do porta-substratos do lado do plasma, e não em contacto direto, uma vez que as deposições foram feitas em modo de rotação) e mantida aproximadamente constante, a 100°C durante o crescimento do filme fino. Com o intuito de evitar a contaminação do revestimento resultante de deposições anteriores (que pode ter resultado no envenenamento do alvo) e também para assegurar uma temperatura de deposição praticamente constante durante o crescimento do filme, posicionou-se a superfície das amostras em frente do alvo Ti/Ag com um atraso de 5 minutos. Após a produção dos revestimentos, as mesmas foram caraterizadas quanto (i) à composição atómica com recurso à técnica de retrodispersão de Ruhterford (RBS) (*Secção 2.3.1*), (ii) às características morfológicas através da técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) (*Secção 2.3.2*), enquanto que (iii) a estrutura e distribuição de fases foram analisados por difração de raios-X (XRD) (*Secção 2.3.3*), (iv) às propriedades específicas como a

resistividade elétricas com recurso ao método de 4 pontas de Van der Pauw (*Secção 2.3.5.2*) e (v) a dureza com recurso à técnica de nanoindentação (*Secção 2.3.4.1*).

3.2 Caracterização e discussão dos resultados

A fim de estudar a cinética de deposição, os principais parâmetros de deposição (como a evolução do potencial no alvo durante o crescimento dos filmes finos e as taxas de deposição finais) foram primeiramente caracterizados. A Figura 25 mostra a evolução destas duas características, em função da área de pedaços de Ag colocados no alvo.

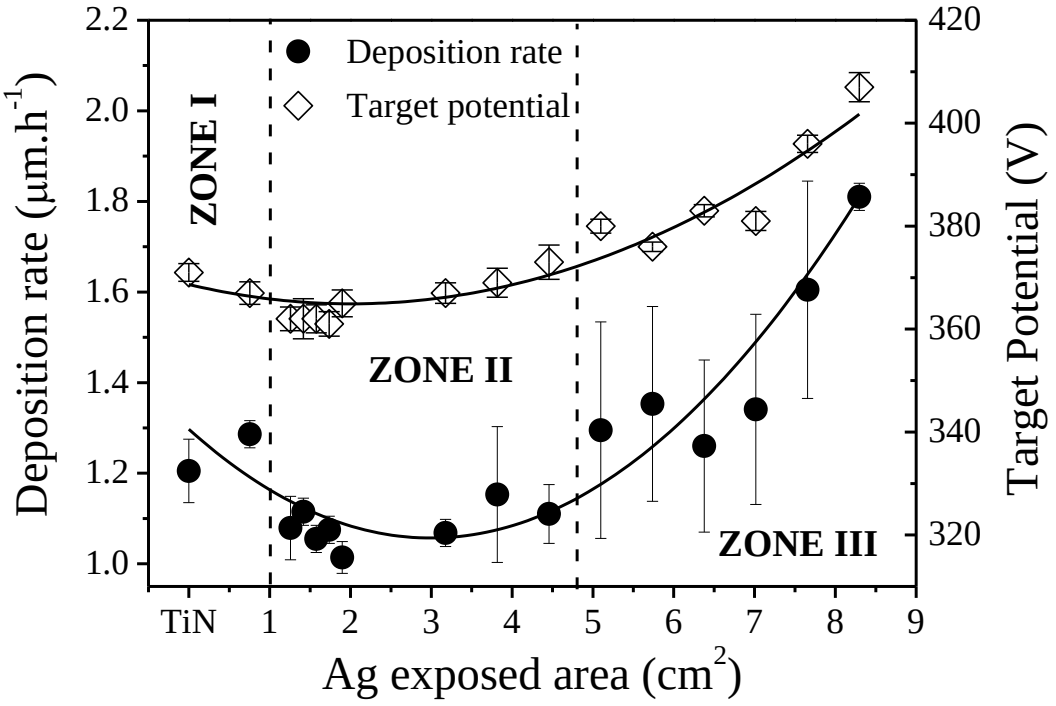


Figura 25 - Variação da taxa de deposição e do potencial no alvo com a área de Ag exposta

É interessante constatar que a quantidade de Ag no alvo (ilustrado pelo aumento da área dos pedaços de Ag colocados na zona de erosão do alvo) resulta num tipo de variação tripartida. Consequentemente, esta variação é dividida em três zonas comportamentais I, II e III. Dentro da zona I, os filmes finos depositados podem ser inseridos numa zona comportamental típica do TiN, em que tanto o potencial no alvo, como as taxas de deposição são bastante semelhantes às condições de pulverização de TiN puro, devido essencialmente à pequena área de Ag exposta (abaixo de 1 cm^2). No entanto, uma pequena mudança na evolução dos parâmetros estudados pode ser visto com a adição de mais pedaços de Ag. Dentro da zona II, o qual pode ser indexado para a incorporação de quantidades intermédias de Ag na zona de erosão do alvo, de 1 a 5 cm^2,

um pequeno aumento do potencial no alvo é observado, enquanto que os valores da taxa de deposição permanecem aproximadamente constantes. No entanto, os valores exibidos não são muito diferentes dos valores da zona I. Como para a zona III as frações maiores de Ag estão disponíveis para a ejeção (> 5 cm^2), o aumento dos parâmetros em análise são percetíveis já na zona II, mas apenas tornando-se significativo na zona III. Assim, é possível afirmar que tanto a taxa de deposição como o potencial alvo exibem uma tendência geral para valores superiores, com a área crescente de Ag exposto no alvo de Ti. Este comportamento era expectável, tendo em conta o estudo realizado por Depla et al. [1-3], onde os autores analisaram o efeito de vários parâmetros no coeficiente de emissão de iões induzidos por eletrões secundários (ISEE). Um dos referidos parâmetros é a dependência do material com o potencial do alvo. Com a utilização de corrente e de pressão constantes - correspondente às condições utilizadas no presente trabalho para a preparação de revestimentos de TiNAg - os coeficientes médios de ISEE dos materiais utilizados no alvo (Ti e Ag) são bastante próximos, 0.114 e 0.110, respetivamente. No entanto, com base na relação de Thornton [4], é sabido que o potencial no alvo é inversamente proporcional ao coeficiente de ISEE do material do alvo. Sabe-se também que os coeficientes de ISEE são muito superiores para os compostos (nitretos, óxidos) do que para os metais [5-8], e, por conseguinte, a contaminação da fração de Ti por formação de uma fina camada de TiN, não deve ser excluído. Isto significa que o coeficiente de ISEE para o Ti é maior do que as indicadas acima, para o modo de estado metálico (como resultado do envenenamento com TiN da fração Ti do alvo), enquanto que o coeficiente de ISEE de Ag deve permanecer constante, uma vez que a formação de AgN é termodinamicamente improvável, devido ao facto de possuir baixa reatividade entre Ag e N [9]. Para resumir, uma fração crescente de Ag no alvo de Ti, reduz gradualmente o efeito do envenenamento da fração Ti do alvo (já que está disponível menos área de Ti para pulverização), provocando um aumento gradual do potencial no alvo. Este efeito, somado com o menor coeficiente de ISEE de Ag - o que significa que o potencial de Ag é maior do que a de Ti, devido à proporcionalidade inversa afirmada anteriormente - dá origem ao aumento observado do potencial no alvo de aproximadamente 360 V (fração baixa de Ag), a aproximadamente 410 V (fração elevada de Ag). Uma vez que a quantidade de material que é depositado sobre o substrato por unidade de tempo, está relacionada com a quantidade de átomos ejetados a partir do alvo, as explicações dadas acima, podem também, em parte, justificar a evolução da taxa de deposição, tal como a diminuição da fração de Ti envenenado do composto Ti/Ag do alvo, que consequentemente provoca o aumento da taxa de pulverização

catódica. De fato, os revestimentos da zona I e da zona II, exibem taxas de deposição bastante baixas, o que indica que as condições de envenenamento do alvo predominam, enquanto que as da zona III obtiveram maiores taxas de deposição. Este comportamento pode dever-se ao facto da fração de Ag no alvo de Ti/Ag, ser suficientemente elevado para eliminar o efeito de envenenamento da fração Ti, responsável pelas baixas taxas de deposição, presente em ambas as zonas I e II. Num artigo de revisão, Smentkowski [10] explica o conceito teórico do rendimento de pulverização, que pode ser definido pela Equação 17:

$$Y = \Lambda F_d (E_o) \quad (17)$$

Onde Λ, contém todas as propriedades do material tais como as energias de ligação de superfície (que é mais baixa para a Ag - 3d do que a de Ti - 2p [11]) e $F_d (E_o)$ que representa a densidade de energia depositada na superfície, que depende da massa, da energia e da direção do ião incidente, bem como da composição do alvo. Como os outros parâmetros de deposição foram mantidos constantes durante todas as deposições do presente capítulo, a composição do alvo é de crucial importância para explicar a influência do rendimento de pulverização sobre a evolução da taxa de deposição. Além disso, e uma vez que a energia superficial de ligação de Ag é menor do que a de Ti, o rendimento de pulverização segue a relação inversa. Smentkowski [10] demonstrou experimentalmente, através do cálculo do rendimento de pulverização de Ag (aproximadamente sete vezes maior do que o rendimento de pulverização de Ti ($\sim$ 2,5 e $\sim$ 0,35, respetivamente, para 400 eV de iões de Xe)). Consequentemente, com o aumento da fração de Ag no alvo Ti/Ag, um aumento da taxa de deposição seria de esperar, uma vez que tanto o efeito de envenenamento da camada TiN foi eliminado como o rendimento de pulverização de Ag (e energia de ligação) é maior do que a de Ti.

A evolução da taxa de deposição e do potencial no alvo, bem como o aumento da fração de Ag no alvo estão correlacionados com as alterações na composição química dos filmes finos produzidos. A Figura 26 demonstra os resultados da concentração de Ag (at. %) e a razão de Ag/(Ti + N) com o aumento da área de pedaços de Ag exposta, obtidos a partir da análise dos espectros de RBS dos filmes finos de TiNAg produzidos. Enquanto que a Figura 27 apresenta o diagrama de fase ternária das amostras depositadas, possibilitando relacionar as percentagens de Ag, N e Ti.

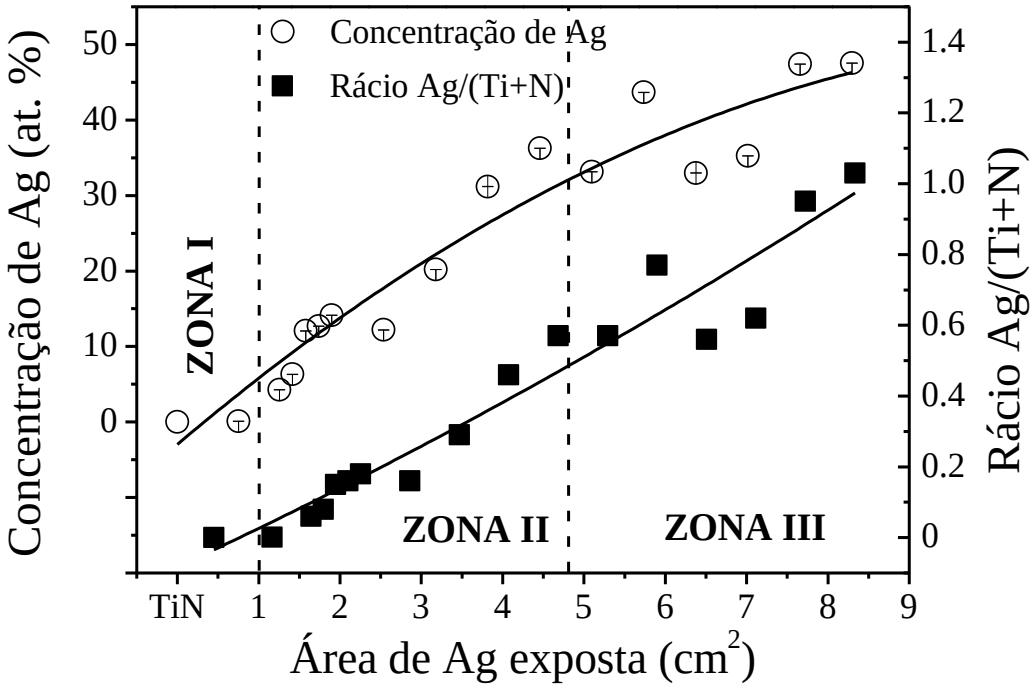


Figura 26 - Variação da composição de Ag e do rácio Ag/ (Ti+N) com a área de Ag exposta

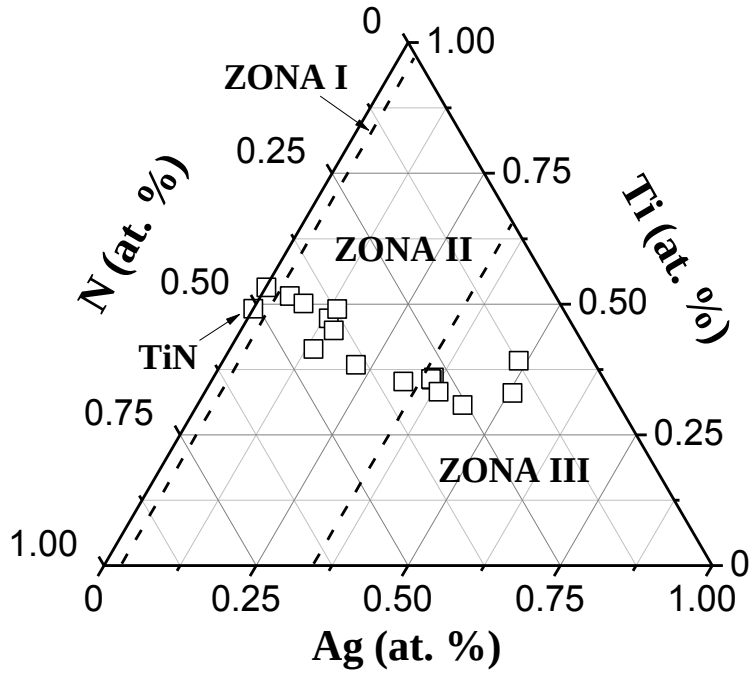


Figura 27 - Diagrama ternário das composições de N, Ti e Ag dos filmes finos

Mais uma vez, as mesmas três zonas distintas são percetíveis. Devido à baixa área de Ag disponível para a ejeção, a composição de Ag nos filmes finos da zona I revela-se também muito

baixa. O revestimento de TiN de referência (rácio N/Ti ~ 1 - estequiométrico), e o revestimento com ~ 0,1 at.% de Ag são atribuídos a esta zona. Na realidade, tanto a taxa de deposição como o potencial no alvo são bastante baixos nesta zona (que pode também explicar a baixa incorporação de Ag) e também na zona II. No entanto, nesta zona, pode-se observar um aumento quase linear da incorporação de Ag nos filmes finos com o aumento da área exposta de Ag. Isto poderia significar que o rendimento de pulverização de Ag é muito superior, assumindo o controlo do processo de evolução da composição, onde o teor de Ag aumenta de forma praticamente constante desde aproximadamente 4 até cerca de 35 at. %, com o aumento da área exposta de Ag (número de pedaços de Ag) disponível para a ejeção no alvo. Na zona III, o aumento do teor de Ag é mais suave do que na Zona II, com concentrações que variam desde cerca de 35 a 45 at. %, indicando que provavelmente algum tipo de saturação de Ag foi atingida. Apesar de não terem sido produzidos mais filmes finos com um número de pedaços de Ag superior (consequentemente maior concentração de Ag), tendo em conta os resultados exibidos pelos dois últimos exemplos, pode-se dizer que a concentração de Ag torna-se praticamente constante (~45 at. %). Em relação à razão de Ag/(Ti+N), que se correlaciona diretamente com a evolução do teor de Ag, exibe um aumento linear quase idêntico com a fração de Ag no alvo. Vale a pena notar que, os dois últimos exemplos provenientes da zona III, apesar de terem o teor de Ag semelhantes, não apresentam a mesma razão de Ag/(Ti+N), o que indica que a relação N/Ti (inicialmente ~1) não é constante. À medida que a fração de Ag no alvo Ti/Ag aumenta e a fração de Ti diminui à medida que o aumento dos pedaços de Ag na zona de erosão do alvo Ti está a aumentar também, como era de certo modo esperado. Na verdade, observando mais de perto a Figura 27, é possível constatar que a estequiometria N/Ti se altera gradualmente de estequiométrico (com razões inicialmente muito perto de 0,8-1) para um estado sub-estequiométrico.

Para maiores concentrações de Ag, uma redução acentuada da relação N/Ti é observável, com valores próximos de 0,3 - 0,5. Na verdade, o teor de Ti diminui progressivamente de aproximadamente 50 para 30 at. %, enquanto que as concentrações de N inicialmente também diminuem de forma constante de cerca de 50 para 25 at. %, mas de seguida, ocorre uma queda abrupta para valores próximos de 11 - 15 at. %. Esta queda abrupta da concentração de N faz com que os filmes finos de TiNAg depositados mudem de um estado estequiométrico para um estado deficitário em termos de teores de N. Devido ao baixo ISEE, ao alto rendimento de pulverização de Ag e pela fração de Ag no alvo que aumenta continuamente, a quantidade de

espécies (principalmente Ag) presente na câmara de deposição também aumenta, levando a uma forte diminuição do seu livre percurso médio. Uma vez que não se utilizou tensão de polarização no substrato durante o processo de produção, a quantidade disponível de N não reage tão facilmente com os filmes que crescem, devido essencialmente a limitações de mobilidade [12], abrindo portas à formação de compostos intermetálicos TiAg.

Como afirmado anteriormente, um dos principais requisitos para o desenvolvimento de um sistema de revestimento apropriado para aplicações que utilizem elétrodos biopotenciais é a sua boa condutividade elétrica. A Figura 28 mostra a variação da resistividade elétrica em função do rácio Ag/ (Ti + N).

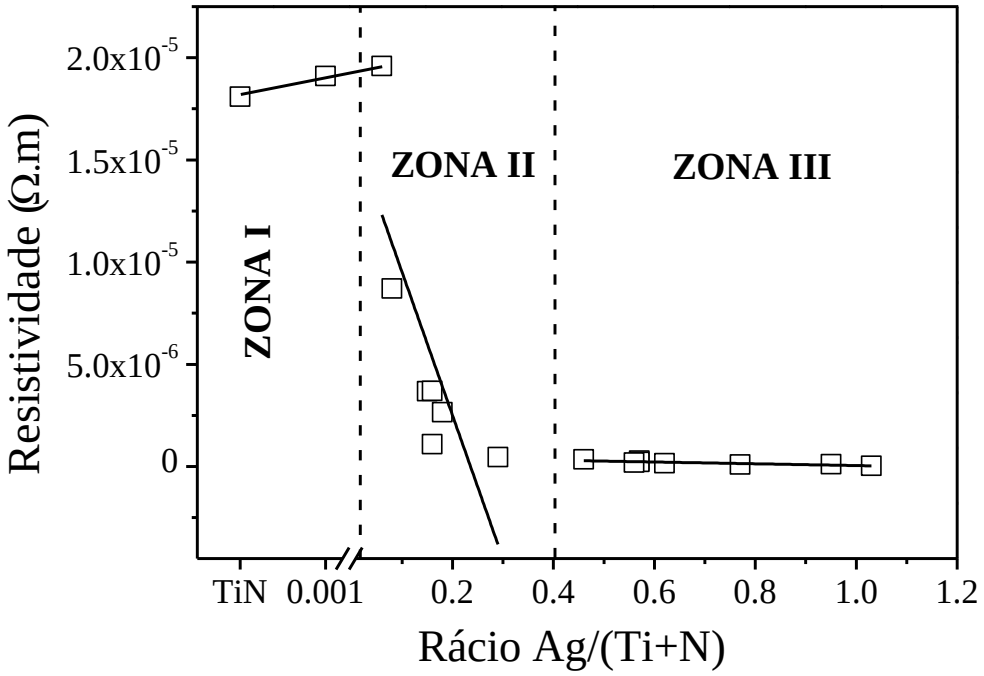


Figura 28 - Variação da resistividade elétrica com o rácio Ag/ (Ti+N), com um erro associado da ordem de grandeza da medida

Mais uma vez, a divisão comportamental em três zonas distintas é patente na evolução da resistividade elétrica. Como seria de esperar, devido à baixa incorporação de Ag, as amostras da Zona I apresentam valores elevados de resistividade elétrica (entre ~1.75 e 2.0 × 10^{-5} Ωm), típicas de filmes finos de TiN estequiométrico [13]. Na verdade, pode-se considerar que os muito baixos teores de Ag promovem um pequeno aumento da resistividade, pelo facto da Ag poder estar a agir como impureza. Para concentrações de Ag intermédios, a resistividade diminui abruptamente de ~ 2.0 × 10^{-5} a ~ 4.5 × 10^{-6} Ωm, denotando que a Ag pode estar a agir como um dopante de alta condutividade [14], promovendo o efeito desejado para a aplicação prevista.

Além disso, na Zona III, os valores de resistividade são efetivamente inferiores ao Ti em bruto (~ 4.5×10^{-6} μΩcm [15]). Para o mais elevado teor de Ag (Ag/(Ti + N) > 0,4), uma resistividade de aproximadamente 4×10-8 Ωm é atingido.

Na Figura 29 é representada a evolução do módulo de elasticidade reduzido (Er) e da dureza com o aumento do rácio Ag/ (Ti + N), das amostras representativas de cada zona comportamental: amostra com 0,1 at. % de Ag (rácio de Ag/(Ti + N) de 0.001) representa os revestimentos de Zona I, as amostras com 6,3 e 20,2 at. % de Ag (rácios de Ag/(Ti + N) de 0.084 e 0.286, respetivamente) representam os revestimentos da zona II, enquanto que as amostras com 36,3 e 47,5 at. % de Ag (rácios de Ag/(Ti + N) de 0.569 e 1.027, respetivamente) representam os revestimentos da Zona III.

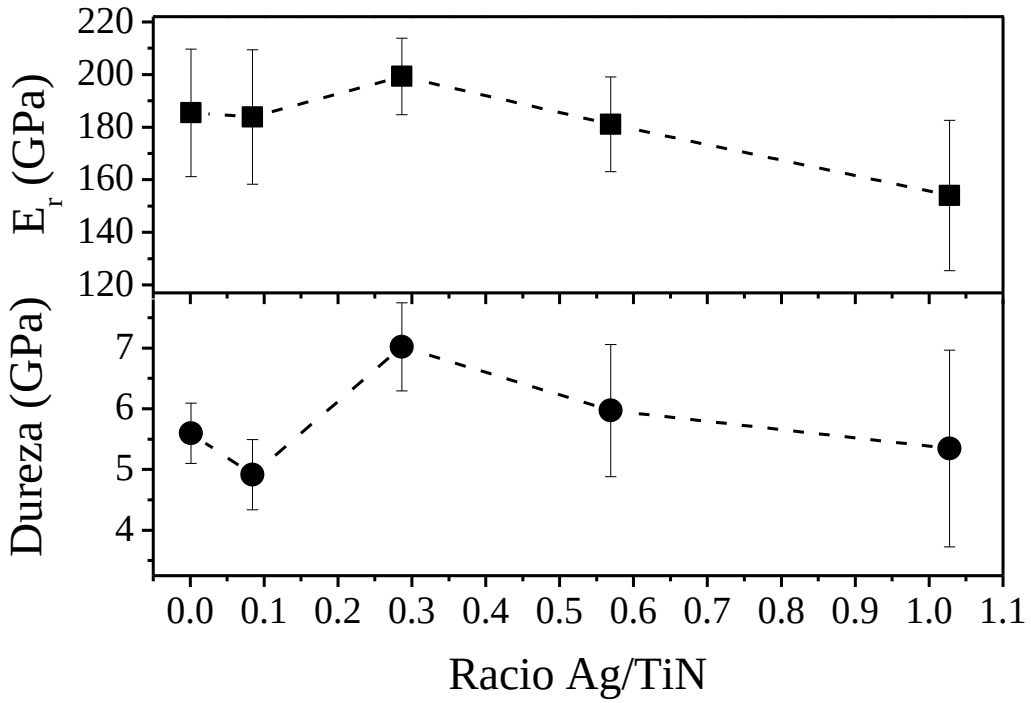


Figura 29 - Variação do módulo de elasticidade reduzido e da dureza com o rácio Ag / (Ti+N)

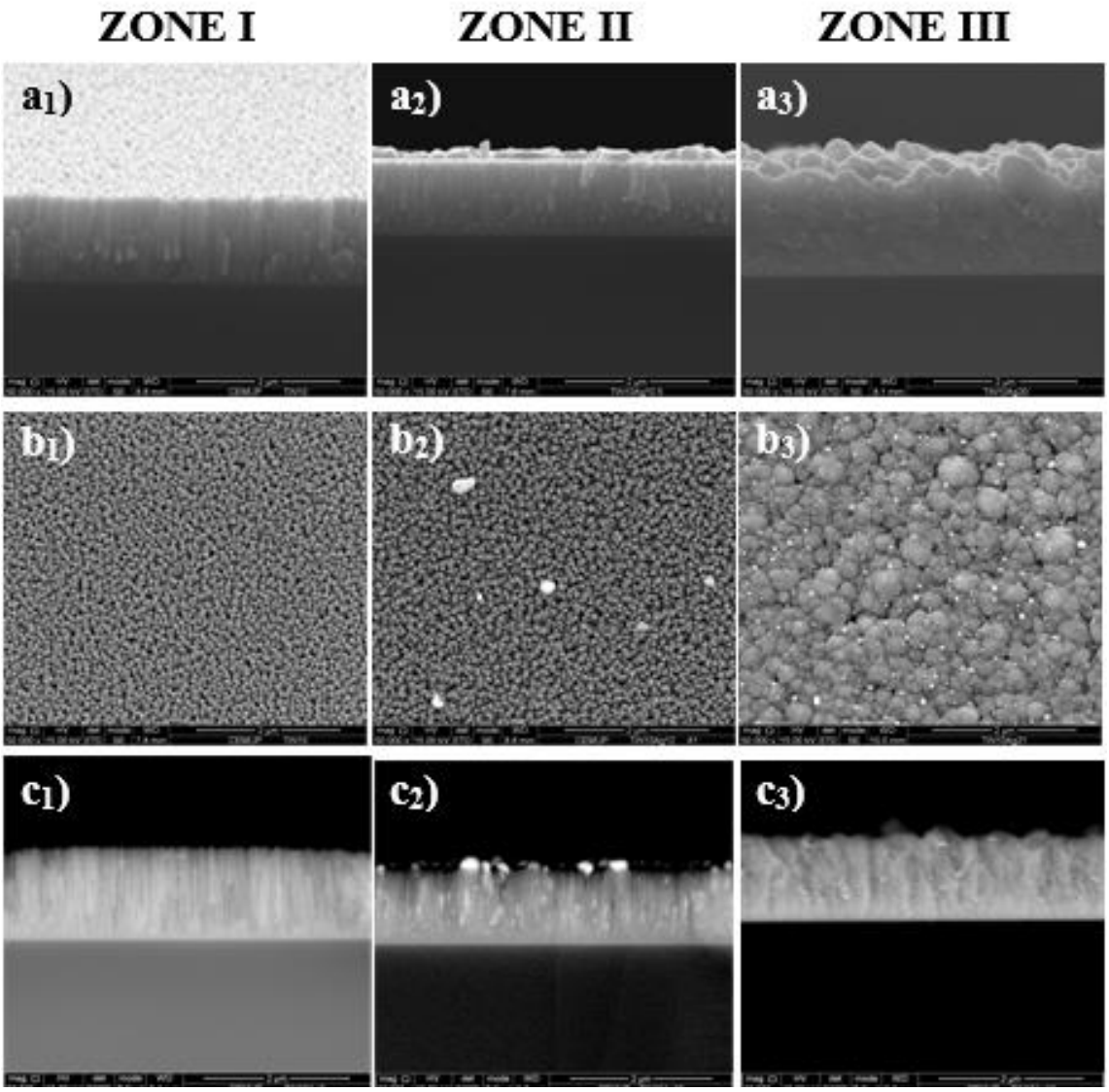
É possível constatar que com o aumento do rácio de Ag/ (Ti + N) que, tanto o módulo de elasticidade como a dureza, possuem comportamentos semelhantes. Na realidade, observa-se uma evolução crescente dos valores destas propriedades mecânicas, quando se compara a amostra representativa da zona I (com um rácio de Ag/ (Ti + N) de 0.001) com as amostras representativas da zona II (para a primeira amostra desta zona – com um rácio de Ag/ (Ti + N) de 0.084, os valores são aproximados, mas para a amostra com um rácio de Ag/ (Ti + N) de

0.286, é notório um aumento para quase o dobro no caso da dureza e de 20GPa no caso do módulo de elasticidade). Na zona III (com rácios de Ag/ (Ti + N) de 0.569 e 1.027), é identificada uma diminuição novamente para valores semelhantes à zona I no caso da dureza, e para valores mais baixos de Er (diminuição de cerca de ~50GPa), também comparativamente à zona I. Este comportamento é possivelmente justificável com a insuficiente quantidade de Ag existente na Zona I, assumindo características mecânicas semelhantes a um filme fino de TiN puro. Por outro lado, com o aumento do teor de Ag (avançando para a Zona II e III), o caráter metálico do filme fino sobrepõem-se ao caráter não-metálico, alteração que advém da presença de partículas de Ag mais macias e dúcteis do que a matriz TiN no composto, assumindo elevada importância, influenciando assim, as propriedades mecânicas (aumentando a capacidade de deformação – diminuição do módulo de elasticidade – e uma ligeira diminuição da dureza). Na realidade tanto a possível elevada porosidade existente nos revestimentos estequiométricos, justificados pela não utilização de polarização nem de elevadas temperaturas, pode provocar uma elevada diminuição da dureza e do módulo de Young, como a estequiometria verificada nos revestimentos de TiN, que se verifica mais fortemente para elevados valores de Ag (aumento da densificação/eliminação da porosidade).

Para investigar mais aprofundadamente a resposta elétrica e mecânica dos filmes finos produzidos, estudou-se a sua morfologia. A Figura 30. $a_{1\text{-}3}$) mostra as micrografias da seção transversal, a Figura 30. $b_{1\text{-}3}$) mostra as micrografias correspondentes à topografia dos filmes finos e a Figura 30. $c_{1\text{-}3}$), ilustra as micrografias retrodifundidas dos filmes finos de TiNAg, da zona I, II e III, respetivamente. De referir também a Figura 30. a_4)- b_4), que ilustra as micrografias da secção transversal e da topografia de um filme fino de Ag puro, servindo assim como referência.

Através da análise das micrografias dos filmes finos da Zona I, caracterizados pela elevada resistividade elétrica, pelo caráter não-metálico dos revestimentos de TiN típicos com baixos valores de Ag, revelam agora a sua morfologia, onde se realçam as estruturas colunares bem definidas [16], com um certo grau de porosidade e rugosidade. Este tipo de morfologia constituída por superfícies não-uniformes, com elevada rugosidade e porosidade são conhecidos por prejudicar a mobilidade de portadores de carga, reduzindo assim a condutividade elétrica dos filmes finos. A baixa taxa de deposição nos filmes finos da Zona I (Figura 30) correlaciona-se com a baixa espessura do filme fino [17], facto que pode também explicar os elevados valores de resistividade elétrica. De fato, K.-Y. Chan et al. [17], depois de estudar a dependência da

espessura sobre as propriedades elétricas de filmes finos de Cu, constatou que revestimentos mais espessos promovem uma microestrutura com menos defeitos e com maior cristalinidade, que por sua vez, conduz a uma menor energia de superfície a uma diminuição da dispersão dos portadores de carga nas fronteiras de grão. Uma vez que todos os filmes finos foram depositados durante 1 hora, os valores da espessura podem ser comparados diretamente com a taxa de deposição: os filmes finos da Zona I e da Zona II podem ser considerados revestimentos de baixa espessura (entre ~1,0 e ~ 1,3 μm), enquanto que a zona III corresponde a elevados valores de espessura (desde ~1,3 até ~ 1,8 μm).



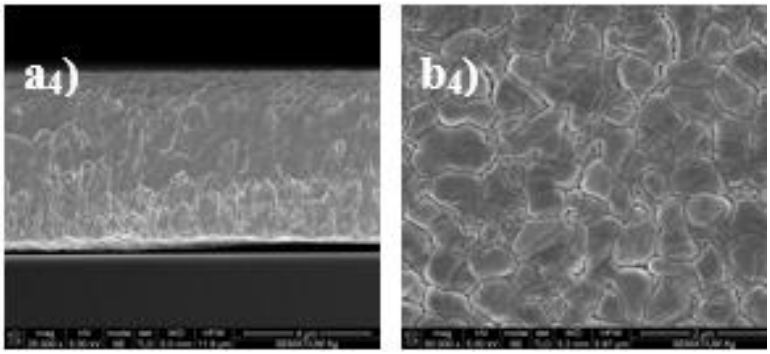


Figura 30 - Micrografias SEM divididas em 3 zonas de composição de Ag: a) Secção transversal; b) Topografia; c) Secção transversal com eletrões retrodifundidos

Nos filmes finos da Zona II (Figura 30. a_2-c_2), é possível verificar que as estruturas colunares da matriz de TiN parecem tornar-se mais desagregadas do que nos revestimentos da Zona I, apesar do forte decréscimo da resistividade elétrica observado. Além disso, uma maior incorporação de Ag, relacionada com a elevada condutividade inerente, leva à diminuição da resistividade elétrica na zona II, possivelmente devido à formação de aglomerados/agregados de Ag que extensiva e uniformemente cobrem a superfície dos revestimentos. Estes resultados são consistentes com o trabalho de los Arcos et al. [18], em que os autores relataram a formação de aglomerados esféricos de Ag incorporados tanto na matriz de TiN como também parcialmente sobre a superfície. Na verdade, os "clusters" profundamente incorporados também foram encontrados neste projeto (Figura 30. c_2). Assim, com o aumento de Ag incorporado na zona II, ocorrem dois fenómenos: (i) a superfície torna-se cada vez mais uniformemente coberta por aglomerados de Ag; (ii) a matriz de TiN composta por um número cada vez maior de pequenos agregados entre as suas colunas, que eventualmente, atingem o limite de percolação, alterando assim fortemente o comportamento da resistividade e do módulo de elasticidade, de amostras com caráter não-metálicos para metálicos. A forte incorporação Ag e a segregação que ocorrem nas amostras da zona II, de facto, parecem superar o regime de baixa espessura que teoricamente impõem valores de resistividade mais altos. Quando a maior concentração de Ag e a maior espessura do filme são atingidas – revestimentos da zona III, Figura 30. a_3-c_3) - a morfologia dos filmes finos altera-se dramaticamente. As estruturas colunares degradam-se e os revestimentos desenvolvem uma morfologia mais granular, compacta e dúctil, semelhante aos filmes finos de Ag puros [19] (Figura 30. a_4) e b_4). Esta evolução morfológica pode estar relacionada com o facto já mencionado, de que a matriz de TiN vai alterando gradualmente a partir de TiN-estequiométrico para maiores teores de Ag, que, por sua vez, também apresenta

uma estrutura granular compacta [16]. A baixa resistividade e módulo de elasticidade das amostras a partir desta região podem ser atribuídas, em parte, à combinação destas alterações morfológicas, com o elevado teor de Ag e o seu caráter condutor e macio, relacionado com uma morfologia mais muito compacta, densa e espessa (pré-requisitos para baixos valores de resistividade). É interessante notar que na zona III, os aglomerados de Ag estão ainda presentes na superfície do revestimento (Figura 30. b_3), embora em menor tamanho quando comparadas com as da zona II (Figura 30. c_3). Isto poderia significar que algumas frações de Ag podem ser dissolvidas numa matriz sub-estequiométrica de TiN, abrindo as portas para uma possível formação de um composto TiAg intermetálico.

A fim de compreender melhor os mecanismos de crescimento e a influência das características patente nas observações SEM sobre a evolução da resistividade e do módulo de elasticidade, realizou-se uma análise da caracterização estrutural global das amostras TiNAg. A Figura 31 mostra os difractogramas das amostras produzidas, tendo em conta o aumento do teor de Ag.

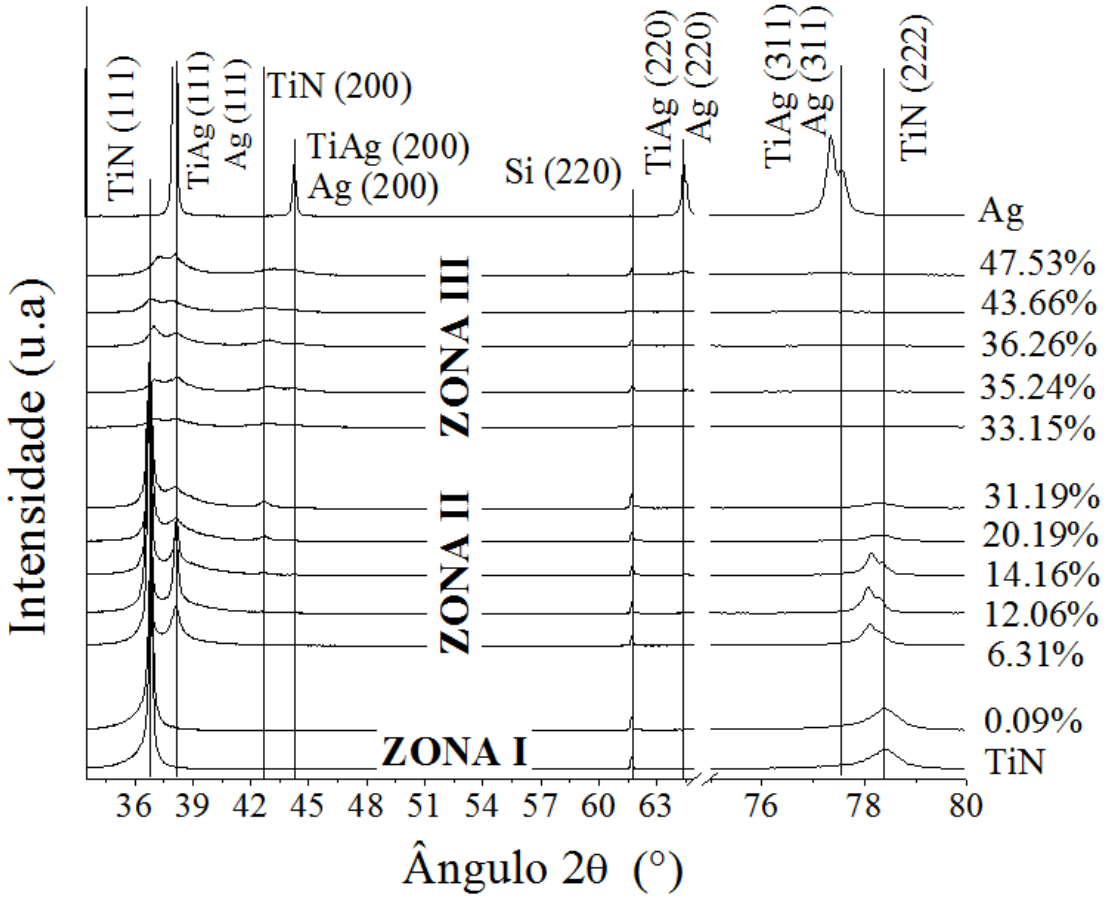


Figura 31 – Variação dos difratogramas difractogramas de XRD das amostras produzidas com o aumento do teor de Ag.

Uma vez mais, três zonas comportamentais são claramente visíveis, o que está de acordo com todas as análises anteriores. Uma correlação entre os dados de XRD e observações SEM pode ser reivindicado, através da distribuição de Ag na matriz de TiN desempenhando um papel crucial no comportamento geral. Olhando pormenorizadamente para a Figura 31, onde todos os difractogramas são representados, identifica-se uma primeira zona (zona I) constituída, mais uma vez, apenas pelas amostras de TiN estequiométrico – amostra de referência – e pela amostra com baixo teor em Ag (0,1 at. %). Ambos os revestimentos são altamente texturados, exibindo um crescimento preferencial no plano de difração (111), correspondente à fase TiN-fcc (carta ICDD nº 00-038-1420), típico para filmes finos de TiN estequiométricos [12,13,16]. Um outro pico também está presente no ângulo de difração de ~78º correspondente à fase TiN-fcc (222). Não foram detetados picos de Ag na amostra com 0,1 at. % de Ag devido ao facto da quantidade de Ag incorporada (bem como o seu tamanho de grão) pode talvez ser demasiado baixa para ser detetada [20]. As diferenças estruturais praticamente indistinguíveis entre estes revestimentos que compreendem a zona I podem justificar os elevados valores de resistividade (bastante semelhantes e próximos dos valores típicos de TiN). Também para os revestimentos da zona II, o crescimento preferencial permanece praticamente o mesmo que o observado para a zona I (TiN-fcc (111)), apesar de algumas alterações serem claramente visíveis. Um novo pico no ângulo de difração ~ 42,5º correspondente à fase TiN-fcc no plano de difração (200) torna-se percetível a partir das amostras com 20,2 at. % de Ag em diante, enquanto o pico TiN-fcc no plano de difração (222) sofre uma diminuição da intensidade entre as amostras com 6,3 e 14,2 at. % de Ag, desaparecendo quase por completo, por volta da amostra com teor em Ag de 20,2 at. % em diante. Ainda relativamente ao principal pico de difração correspondente à fase TiN-fcc (111), é notório um deslocamento para ângulos de difração (2θ) menores, vendo a sua intensidade diminuir fortemente (Figura 32).

Isto indica que a estrutura de TiN-fcc está a ser progressivamente destruída (forte amorfização) pela formação de uma nova fase Ag-fcc no plano de difração (111) (carta ICDD nº 00-004-0783), situada no ângulo de difração ~38°. Este pico é atribuído a Ag-fcc (111), pela fácil identificação dos vários agregados de Ag puros que são visíveis nos revestimentos da zona II (Figura 30), tanto na superfície como ao longo da matriz de TiN. No entanto, devido ao facto da fase TiAg tetragonal (111) (carta ICDD nº. 00-006-0560) estar localizada aproximadamente no mesmo ângulo de difração, a formação de um TiAg intermetálico não pode ser excluída, embora

improvável, uma vez que as amostras de TiN-estequiométrico ou quase estequiométrico da zona II possuem os seus interstícios ocupados por átomos de N). Além disso, a ligeira mudança no sentido de ângulos 2θ inferior referidos acima, sugere a presença de pequenas inclusões de Ag na estrutura TiN-fcc.

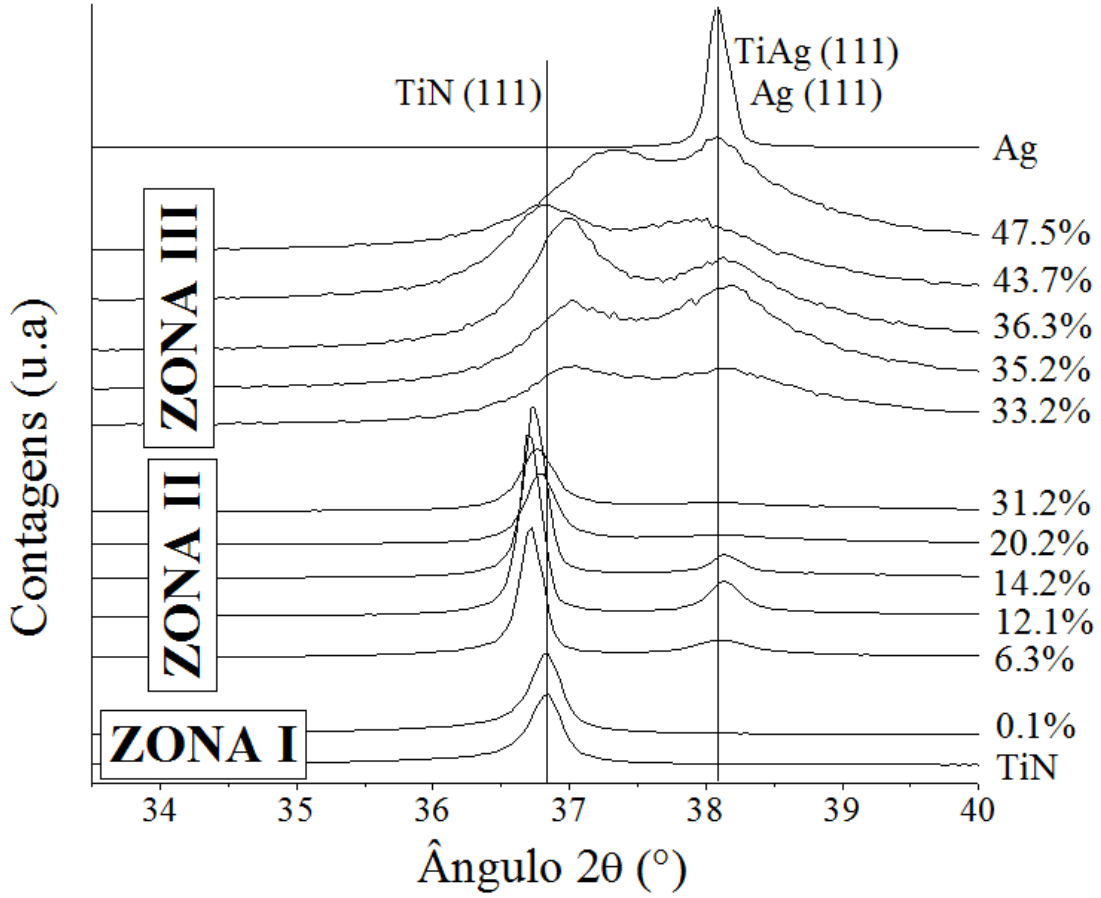


Figura 32 - Zoom dos difractogramas de todas as composições de Ag, para a região entre os ângulos de difração 34° e 40°

Na realidade, a Zona II é, de facto, uma zona de transição fortemente definida por uma diminuição acentuada dos valores de resistividade (Figura 28). É agora claro, que uma nova fase altamente condutora de Ag-fcc, sob a forma de agregados, é produzida na superfície e incorporada na matriz de TiN, que por sua vez vai amorfizando. Gulbiński e Suszko [21] afirmaram que para altos teores de Ag, ocorre o fenómeno de segregação nas fronteiras de grão, impedindo o crescimento da matriz de nitreto metálico e diminuindo a sua cristalinidade. Neste caso em concreto, os dados recolhidos da zona II e da zona III estão de acordo com esta reivindicação, como exemplificam as amostras com as concentrações mais elevadas de Ag,

exibindo um muito baixo grau de cristalinidade, com picos de baixa intensidade, como é possível constatar a partir da Figura 32. De notar que o pico de difração da fase TiN-fcc (111), correspondente à amostra de maior concentração de Ag (47,5 at. %), apresenta uma forte mudança para maiores ângulos de difração, corroborando a hipótese de que a matriz de TiN formada, pode ser sub-estequiométrica, podendo indicar a presença de alguns átomos de Ag, a ocupar locais intersticiais (potenciando a formação de TiAg intermetálico), apresentando, assim, parâmetros de rede mais baixos. Estes resultados estão, tal como afirmado anteriormente, em grande coerência com as observações SEM (Figura 30), onde é possível observar um aumento gradual da compactação dos filmes finos, com crescimento colunar inicialmente organizada e perdendo progressivamente essa organização à medida que o teor de Ag aumenta. Também com a análise da composição química (Figuras 26 e 27), onde é possível confirmar a formação de uma matriz de TiN sub-estequiométrica para altos teores de Ag. Para resumir, o comportamento do crescimento dos filmes finos TiNAg fornece uma justificação coerente com a evolução da resistividade elétrica e do módulo de elasticidade. À medida que a concentração de Ag aumenta, a estrutura TiN-fcc é continuamente impedida de crescer, enquanto ocorre a formação de uma nova fase Ag-fcc (111), altamente condutora e dúctil (na verdade, tornando-se a uma fase preferencial para os maiores teores de Ag). Isto significa que, como afirmado acima, os filmes finos evoluem de um composto de nitreto de caráter não-metálico e rígido para um carácter metálico mais dúctil, apresentando assim, uma diminuição geral dos valores de resistividade e do módulo de elasticidade.

Em termos analíticos, a resistividade de filmes finos pode ser expressa pela conhecida Lei de Mathiessen [17]:

$$\rho = \rho_p + \rho_m + \rho_f + \rho_i + \rho_s \quad (18)$$

Onde ρ_p, ρ_m, ρ_f, ρ_i e ρ_s representam a resistividade causada pela dispersão de fonões, impurezas, defeitos, fronteiras de grão e da dispersão de eletrões na superfície, respetivamente. O efeito de dispersão de impurezas apenas é considerado para as amostras da zona I (com baixas teores de Ag), onde o teor de O_2 é significativo, tendo assim influência também, no elevado valor da resistividade elétrica observado. Nas restantes zonas, este efeito não é considerado, já que as inclusões de O_2 apenas se apresentam presentes nos revestimentos, com teores dentro do erro padrão da técnica RBS (3 - 5 at. %). Além disso, não há defeitos importantes percetíveis nos revestimentos. Levando-se em conta o modelo de Fuchs-Sondheimer

(FS) [22,23], a contribuição da resistividade devido ao efeito de dispersão de eletrões de condução na superfície do filme também deve ser desconsiderada, pois o efeito de dispersão de superfície só se torna relevante quando a espessura do filme é abaixo do livre percurso médio dos eletrões de condução, o que no caso dos filmes finos de TiNAg não ocorre, já que os mesmos exibem espessuras superiores a 1 mícron, sendo, portanto, bem acima do percurso médio dos eletrões de condução de Ti e Ag, ambos na faixa de dezenas de nanómetros. Consequentemente, apenas as contribuições das fronteiras de grão e da dispersão de fonões devem ser tomadas em conta, uma vez que a composição química das amostras é uma importante variável (que já foi analisada) e o papel da evolução do tamanho do grão também deve ser fundamental. Mayadas et al. [24,25], numa tentativa de melhorar o modelo de FS, postulou o modelo Mayadas-Shatzkes (MS), que considera a dispersão de eletrões nas fronteiras de grão, assumindo que o tamanho médio do grão, que é inferior à espessura do filme, é o fator dispersivo principal [26].

Por conseguinte, a evolução do tamanho do grão foi investigado em função da razão de Ag / (Ti + N), tendo em conta as fases estruturais cristalinas predominantes: TiN – fcc no plano de difração (111) e Ag - fcc no plano de difração (111), conforme mostrado na Figura 33.

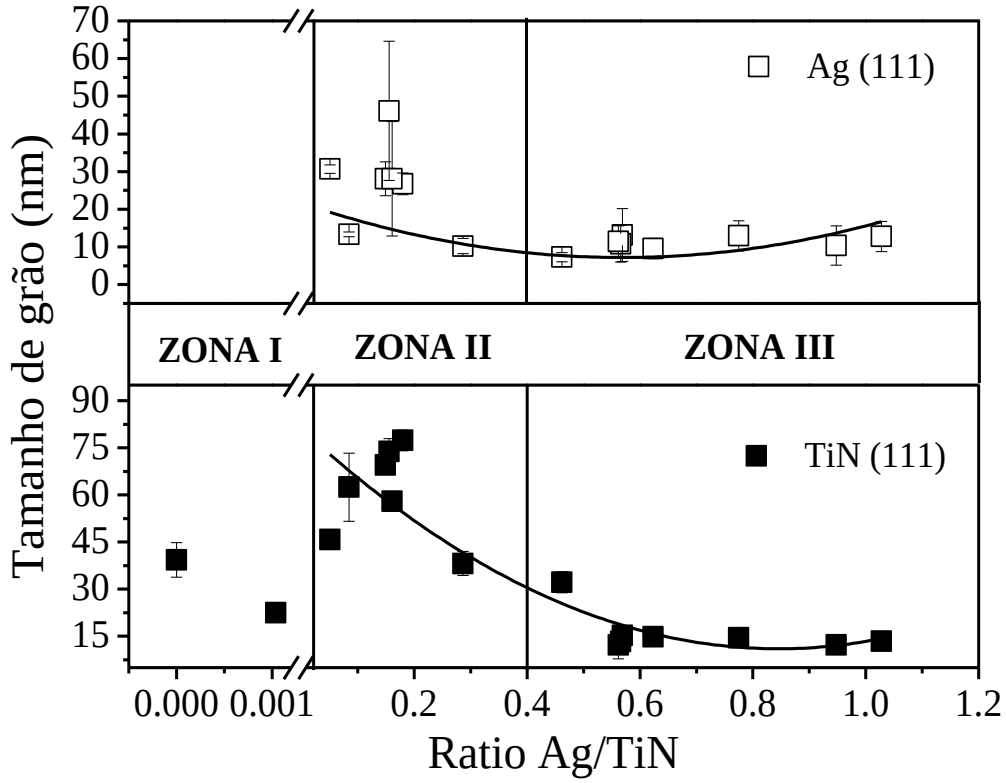


Figura 33 - Variação do tamanho de grão referentes aos picos de difração Ag (111) e TiN (111) com a variação do rácio Ag / (Ti + N)

É possível constatar que a presença de pequenas incorporações de Ag – dentro dos filmes finos da Zona I - se traduz numa diminuição do tamanho de grão em comparação com o revestimento de referência – TiN estequiométrico. De relembrar que não foi detetada nenhuma fase Ag no plano de difração (111) na amostra com 0,1 at. % de Ag. Embora não tenham sido detetadas diferenças nos difratogramas de XRD, pequenas adições de Ag têm um efeito profundo sobre o tamanho de grão dos filmes finos da zona I, provocando uma diminuição de ~37 nm para ~22 nm. Uma vez mais, os elevados valores de resistividade elétrica das amostras de TiN com baixo teor de Ag estão em grande acordo com os dados de tamanho de grão. É sabido que a evolução do tamanho do grão está inversamente relacionada com a resistividade [15], o que significa que uma redução do tamanho de grão dá origem a um aumento da resistividade. Quanto aos filmes finos da zona II, a relação anterior também é válida, uma vez que ocorre um aumento substancial dos valores de tamanho de grão (até próximo dos 75 nm e 30 nm para as fases cristalinas TiN – fcc (111) e de Ag - fcc (111), respetivamente) comparativamente às primeiras amostras dentro da mesma zona (6,3-14,2 at. % de Ag), levando a uma forte diminuição da resistividade. Isto também é consistente com os dados de XRD, uma vez que é possível observar (Figura 32) um ligeiro aumento da intensidade e definição das fases cristalinas de TiN e de Ag no plano de difração (111), indicando uma melhoria da cristalinidade dos filmes finos, conduzindo assim a valores baixos de resistividade. No entanto, acima de 20,2 at. % de Ag, uma amorfização progressiva dos revestimentos ocorre (como explicado anteriormente), até que os filmes se tornam praticamente amorfos - Zona III -, facto que é comprovado pela queda acentuada do tamanho de grão de ~ 75 nm para ~ 15 nm para a fase TiN-fcc (111) e de ~ 30 nm para ~ 10 nm para a fase Ag-fcc (111). Assim, com esta forte diminuição da cristalinidade, um aumento dos valores de resistividade seria expectável. Na verdade, o oposto é observado, já que ocorre uma diminuição do valor da resistividade na zona III. Isto poderia significar que a principal contribuição para a resistividade não está relacionado com a dispersão nas fronteiras de grão, mas sim com a dispersão de fonões (devido às fortes mudanças na composição evidenciado em toda a gama de amostras de TiNAg), confirmando a importância primordial da incorporação de Ag como o principal mecanismo de controlo do comportamento exibido ao longo de toda a caracterização realizada. De facto, com o aumento de Ag, também a densidade de portadores de carga pode assumir um relevante fator, provavelmente diminuindo o efeito de dispersão nas fronteiras de grão. Além disso, Kitawaki et al. [27] sugeriram que Ag solidifica nas faces do cubo TiN-fcc, fato que pode promover a

formação de algum tipo de caminho eletrónico entre os grãos de TiN, diminuindo fortemente a resistividade das amostras. É importante notar que as amostras da zona II e da zona III exibem forte segregação de Ag (Figura 30), tanto na superfície como nas fronteiras das estruturas colunares de TiN, corroborando esta suposição. O mecanismo de formação de TiNAg de Kitawaki et al. [27] está, de fato, em total conformidade com o que é observado no presente estudo, considerando-se uma estrutura nanocristalina TiN perfeita (onde existem buracos de N), para os revestimentos da zona I e II (Figura 30). Quanto à zona III, os valores elevados de Ag podem, de alguma forma encapsular a estrutura cúbica do TiN-fcc (e até mesmo formar um composto TiAg com ligações metálicas, devido à possível sub-estequiometria do composto TiNAg), dificultando o crescimento das estruturas colunares (como sugerido acima), levando, por conseguinte, a uma estrutura metálica mais compacta.

3.3 Conclusão

Neste capítulo abordou-se a deposição da série 0 de filmes finos, correspondente à deposição numa ampla gama de composições de Ag (que vão de 0 a 50 at. % de Ag) numa matriz de TiN estequiométrica, e caracterizada, com o objetivo de selecionar a zona ótima de composição para a utilização como elétrodos de aquisição de biopotenciais. Ao longo de toda a caracterização realizada, o comportamento de todo o conjunto de revestimentos produzidos pode ser consistentemente atribuída a três zonas principais. Verificou-se que o principal fenómeno que afeta a divisão comportamental dos filmes finos em três zonas, foi a incorporação de Ag na matriz de TiN (Figura 34). Consequentemente, os revestimentos na zona I ($0 \leq$ at. % de Ag <4.3), apesar de seu elevado grau de cristalinidade (detetados apenas nas fases TiN-fcc), exibem valores de resistividade elétrica superiores aos valores típicos de TiN, devido à sua porosa/desagregada estrutura colunar piramidal. Esta zona I compreende as amostras cujo comportamento pode ser considerado como tipicamente semelhante ao de TiN.

Como para a zona II ($4,3 \leq$ at. % de Ag $<33,2$), os filmes finos revelam uma forte diminuição dos valores de resistividade, essencialmente devido à formação de fases altamente condutoras de Ag (agregados), que se encontram tanto à superfície como ao longo de toda a matriz de TiN (dificultando o seu crescimento), atingindo o limite de percolação. A Zona II pode ser considerada como uma zona de transição, uma vez que conduz a uma zona de carácter totalmente metálico - Zona III ($33,2 \leq$ at. % de Ag $\leq 47,5$). Os filmes finos quase amorfos e compactos de TiNAg atribuídos a esta zona III apresentam a menor resistividade elétrica (mesmo

abaixo do valor típico da resistividade do Ti) - embora não muito diferente das amostras com o maior teor de Ag na zona II. É importante de referir também que, para os mais elevados teores de Ag na matriz de TiN a estequiometria torna-se deficitária em termos de teor de N, abrindo a possibilidade para a formação de um composto TiAg intermetálico.

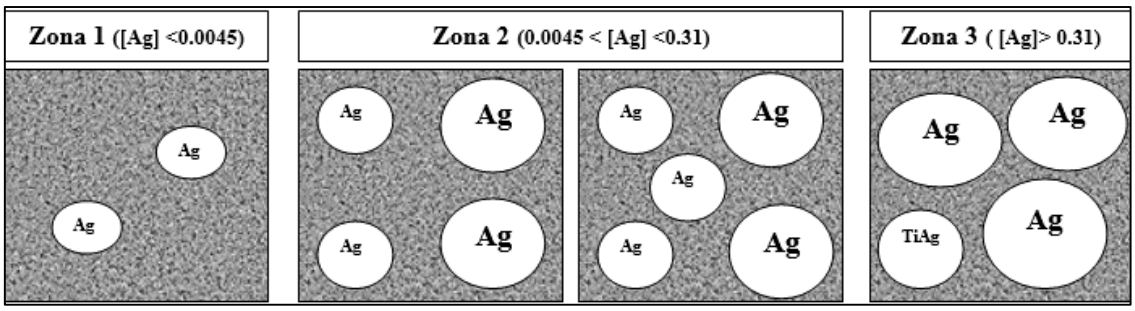


Figura 34 - Representação esquemática da evolução dos revestimentos com o aumento da composição de Ag

Tendo em conta a aplicação, e tendo previsto em mente, que materiais de baixa resistividade elétrica e módulo de elasticidade, são preferíveis para serem utilizados como elétrodos biopotenciais, os últimos filmes finos da zona II e os filmes finos da zona III (com teores em Ag desde 20 até 50 at. %) parecem ser, *a priori*, os mais adequados.

Bibliografia

1- D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, R. De Gryse, J. Appl. Phys., 101, 013301 (2007).

2- D. Depla, G. Buyle, J. Haemers, R. De Gryse, Surf. Coat. Technol., 200 (2006) 4329-4338.

3- D. Depla, S. Mahieu, R. De Gryse, Thin Solid Films, 517 (2009) 2825-2839.

4- J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978), p. 171.

5- M. Chappé, F. Vaz, L. Cunha, C. Moura, M. C. Marco de Lucas, L. Imhoff, S. Bourgeois, J.F. Pierson, Surf. Coat. Technol., 203 (2008) 804-807.

6- J. Borges, F. Vaz, L. Marques, Appl. Surf. Sci., 257 (2010) 1478-1483.

7- J. Borges, N. Martin, N. P. Barradas, E. Alves, D. Eyidi, M. F. Beaufort, J. P. Riviere, F. Vaz, L. Marques, Thin Solid Films, 520 (2012) 6709-6717.

8- R. Arvinte, J. Borges, R. E. Sousa, D. Munteanu, N. P. Barradas, E. Alves, F. Vaz, L. Marques, Appl. Surf. Sci., 257 (2011) 9120-9124.

9- J. F. Pierson, D. Wiederkehr, A. Billard, Thin Solid Films, 478 (2005) 196–205.

10- V. S. Smentkowski, Progress in Surface Science, 64 (2000) 1-58.

11- C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979.

12- S. L. Chui, J. Leu, P. S. Ho, J. Appl. Phys., 76 (1994) 5136.

13- F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, J. A. Mendes, E. Alves, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, F. Ribeiro, I. Moutinho, K. Pischow, J. de Rijk, Surf. Coat. Technol., 191 (2005) 317–323.

14- R. C. Adochite, D. Munteanu, M. Torrell, L. Cunha, E. Alves, N. P. Barradas, A. Cavaleiro, J. P. Riviere, E. Le Bourhis, D. Eyidi, F. Vaz, Appl. Surf. Sci., 258 (2012) 4028-4034.

15- M. E. Day, M. Delfino, J. A. Fair, W. Tsai, Thin Solid Films, 254 (1995) 285-290.

16- L.T. Cunha, P. Pedrosa, C. J. Tavares, E. Alves, F. Vaz, C. Fonseca, Electrochimica Acta, 55, (1), (2009) 59-67.

17- K.-Y. Chan, T.-Y. Tou, B.-S. Teo, Microelectronics Journal, 37 (2006) 608-612.

18- T. de los Arcos, P. Oelhafen, U. Aebi, A. Hefti, M. Düggelin, D. Mathys, R. Guggenheim, Vacuum, 67 (2002) 463-470.

19- Y. Xiong, H. Wu, Y. Guo, Y. Sun, D. Yang, D. Da, Thin Solid Films, 375 (2000) 300-303.

20- J. G. Han, H. S. Myung, H. M. Lee, L. R. Shaginyan, Surf. Coat. Technol., 163-164 (2003) 591-596.

21- W. Gulbiński, T. Suszko, Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 1469–1476.

22- K. Fuchs, Proc. Camb. Philos. Soc., 34 (1938) 100.

23- E. H. Sondheimer, Phys. Rev., 80 (1950) 401.

24- A. F. Mayadas, M. Shatzkes, J. F. Janak, Appl. Phys. Lett., 14 (1969) 345.

25- A. F. Mayadas, M. Shatzkes, Phys. Rev. B, 1 (1970) 1382.

26- J. M Camacho, A. I. Oliva, Microelectronics Journal, 36 (2005) 555-558.

27- Ko. Kitawaki, K. Kaneko, K. Inoke, J. C. Hernandez-Garrido, P. A. Midgley, H. Okuyama, M. Uda, Y. Sakka, Micron, 40 (2009) 308-312.

Capitulo 4 – Estudo da estabilidade térmica dos filmes finos de TiN estequiométricos dopados com Ag, TiNAg$_x$

4.1 Introdução

Após a análise das amostras da série 0, e tendo em conta o fenómeno de segregação de Ag constatado no capítulo anterior, influenciando uma das propriedades mais relevantes para a aplicação em causa (resistividade elétrica), é necessário entender como e em que condições este fenómeno ocorre. Para além disso, uma superfície instável, com Ag a ser continuamente segregada, é altamente prejudicial à aplicação em causa, traduzindo-se numa superfície de contacto com a pele significativamente diferente ao longo do tempo.

Assim sendo, e sabendo de antemão os conhecidos problemas patentes no sistema de TiNAg, relacionados com a estabilidade térmica dos seus componentes, assume elevado interesse estudar a influência nas suas propriedades. As consequências associadas a esta instabilidade térmica estão associadas a falhas nas propriedades mecânica e elétrica dos revestimentos, em particular devido à variação da temperatura de serviço o qual, por sua vez, agrava significativamente a eficiência dos filmes finos durante o seu desempenho em serviço. Akhavan [1] estudou o efeito de um recozimento de 700°C em revestimentos multicamadas de Ag/Ti/Si, tendo observado que se formaram agregados de nanocubos de Ag, por influência da temperatura, podendo ser utilizados como catalisadores de altas temperaturas. Groenland et al. [2] observaram que com o aumento da temperatura, o TiN sofreu alterações nas suas propriedades, devido a alterações morfológicas e estruturais que, por sua vez, são influenciados também pela variação da temperatura. No caso do elemento Ag, também se verificaram alterações em termos de propriedades térmicas e elétricas quando submetidas a variações de temperatura, tal como foi evidenciado por Logeeswaran et al. [3] e Simrick et al. [4]. Estes problemas revelam uma grande importância em situações que envolvem temperaturas de funcionamento elevadas, tornando o estudo da estabilidade térmica das propriedades elétricas e mecânicas, um tópico de enorme relevância. Por exemplo, para um elétrodo de ruténio aplicado a condensadores MOM (metal-óxido-metal), exibem uma falha catastrófica na sua condutividade elétrica entre 500 e 600°C, mesmo com uma camada de TiN, representando uma barreira de antioxidação [5]. Ainda relativamente à estabilidade das propriedades mecânicas com a temperatura, Kushi et al. [6] estudaram o módulo de elasticidade de vários materiais diferentes,

a várias temperaturas, para serem aplicados como SOFC (células de combustível de óxido sólido). Da mesma forma, Ponnappan et al. [7] estudou a influência de condições extremas de pressão e de temperatura na resistência térmica de alguns dos elétrodos mais utilizadas em pilhas de células de iões de lítio.

De acordo com Pestana e Filho [8], o recozimento é um processo que envolve a coalescência de partículas metálicas provenientes de um gradiente de concentração causado pelo aumento da temperatura (força motriz). No caso de filmes finos, este fenómeno ocorre a temperaturas mais baixas do que em materiais em bruto, já que menor é a força motriz necessária para promover a difusão de átomos de soluto nas fronteiras dos grãos disponíveis. Rabkin [9] afirmou que com o aumento do tamanho médio dos grãos, menor é o número de fronteiras de grão disponíveis para ocorrer a segregação dos átomos. Ao mesmo tempo, estes tratamentos térmicos são concebidos com o intuito de aproximar o processo, tão rapidamente quanto possível, do estado de equilíbrio termodinâmico, sendo então possível efetuar comparações, examinando o diagrama de fases de Ag-Ti. Em trabalhos anteriores, o processo térmico foi estudado servindo como modelo para uma combinação eficiente de nitretos com fases metálicas como observado por Köstenbauer et al. [10] nas suas amostras de TiNAg multicamadas. Também Kawamura et al. [11] descobriram que, com o aumento da temperatura de recozimento, Ag tem uma tendência a aglomerar-se, devido à sua fraca adesão ao substrato e à facilidade de migração [12], concluindo que adições de Ag resultam melhor quando ligadas com metais como Ti e Al.

O processo de aglomeração é uma transfiguração atómica onde as partículas constituintes de um filme fino coalescem, tornando-se um filme fino heterogéneo e descontínuo. Este processo começa inicialmente com a formação de uma abertura no filme fino, expondo o substrato, resultando na formação de um buraco. Este fenómeno ocorre principalmente devido ao balanço entre a energia de superfície e energia de deformação entre o substrato e o filme fino. Este equilíbrio torna-se mais relevante nos casos em que ocorrem alterações na morfologia (com origem no nível de orientação, microestrutura e tensão residual nos filmes finos) [13]. Este fenómeno pode ocorrer em filmes finos, não apenas nas fronteiras de grão, mas também ao longo da espessura do filme. Inicialmente, a difusão de partículas ocorre nas fronteiras de grão, onde atinge um limiar de percolação, começando-se a espalhar para os cristais vizinhos, em direção à superfície. Embora ambos os mecanismos de difusão ocorram em filmes finos

cristalinos, acontecem a taxas de difusão diferentes (nas fronteiras de grão é mais rápida do que ao longo do filme), necessitando, assim, de diferentes temperaturas de recozimento (força motriz) para ocorrer. Neste caso particular, o recozimento também pode revelar a presença desse fenómeno de segregação de Ag nas amostras de TiNAg [14,15].

Neste capítulo é discutida a influência de diferentes temperaturas de recozimento nas propriedades elétricas e mecânicas dos filmes finos de TiNAg, tendo em conta as alterações morfológicas e estruturais sofridas pelas amostras depositadas na série 0 (*Capítulo 3*).

As amostras depositadas foram submetidas a um tratamento térmico num forno de vácuo a uma pressão de 10^{-6} mbar. A gama de temperaturas de recozimento selecionado variou de 200 a 500°C (com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, seguido de um patamar de estabilização de 60 min), em que o limite (500 ° C) é conhecido como a temperatura limite superior, a que podem ser utilizados os revestimentos de TiN. Antes de retirar as amostras, as mesmas sofreram um arrefecimento até à temperatura ambiente, ainda em condições de vácuo. A composição atómica das amostras produzidas foi estudada através da técnica de retrodispersão de Ruhterford (RBS) (*Secção 2.3.1*). O estudo da morfologia das amostras foram analisadas através da técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) (*Secção 2.3.2*), enquanto que a distribuição da estrutura e das fases existentes foram analisados por difração de raios-X (XRD) (*Secção 2.3.3*). As medições de resistividade elétricas foram realizadas com recurso ao método de 4 pontas de Van der Pauw (*Secção 2.3.5.2*). A análise da dureza foi testada com recurso à técnica de nanoindentação (*Secção 2.3.4.1*).

4.2 Caracterização e discussão dos resultados

No capítulo anterior as amostras TiNAg produzidas foram estudadas quanto às suas características e relacionadas com as condições de deposição utilizadas [16]. Foram definidas três zonas distintas que estão diretamente relacionadas com os seus diferentes comportamentos. Levando isso em conta, cinco amostras representativas das três zonas foram selecionadas, de acordo com o seu diferente teor em Ag. A amostra com 0,1 at. % de Ag representa o comportamento dos revestimentos de Zona I, as amostras com 6,3 e 20,2 at. % de Ag representam os revestimentos da zona II, enquanto que as amostras com 36,3 e 47,5 at. % de Ag representam os revestimentos da Zona III. Em relação às amostras da Zona I (muito baixa incorporação de Ag), os ensaios de caracterização efetuados revelaram um carácter típico

próximo do TiN, onde os valores mais baixos da taxa de deposição (em torno de 1,3 μm/h) estão de acordo com os valores disponíveis para as condições de deposição de TiN estequiométrico (1,2 μm/h) [16], devido ao baixo teor de Ag (Tabela 1). Para os filmes finos correspondentes à Zona II, é notória uma mudança da evolução da taxa de deposição, que parece estabilizar por volta dos 1,1 μm/h. No entanto, os valores exibidos são ligeiramente menores em relação à zona I, devido a um aumento da incorporação de Ag, consequência do aumento da fração de Ag na zona de erosão do alvo de Ti/Ag (entre 1 e 5 cm^2). Inicialmente, os baixos níveis de composição de Ag são percetíveis (0,1 - 6,3 at. %), seguidos de um aumento aproximadamente linear (6,3 - 36,3 at. %). Finalmente, as amostras da Zona III, que exibem valores de taxa de deposição mais elevadas (máximo de 1,8 μm/h), devido a um forte aumento da área exposta de Ag (≥ 5 cm^2). O aumento menos acentuado no teor de Ag em concentrações que varia entre 36,3 - 47,5 at. %, deve-se provavelmente à saturação de Ag na matriz de TiN.

Tabela 1 - Variação da composição de Ag e da taxa de deposição com a área exposta de Ag

Área exposta de Ag (cm^2)	Composição de Ag (%)	Taxa de deposição (μm/h)
0.8	0.1	1.286 ± 0.03
1.4	6.3	1.115 ± 0.03
3.2	20.2	1.068 ± 0.03
4.5	36.3	1.110 ± 0.07
8.3	47.5	1.810 ± 0.03

De facto, os revestimentos da Zona I e Zona II apresentam baixas e quase constantes taxas de deposição, indicando que as condições envenenamento do alvo predominam, enquanto que os da Zona III obtiveram maiores taxas de deposição. Isto deve-se essencialmente à fração de Ag no alvo de Ti/Ag ser suficientemente elevada para eliminar o efeito de envenenamento da fração de Ti responsável pelas baixas taxas de deposição, apresentadas em ambas as Zonas I e II. Isto, e o efeito combinado do baixo coeficiente de ISEE e do elevado rendimento de pulverização de Ag, quando comparado com Ti, permite justificar o comportamento observado.

A fim de verificar a estabilidade estrutural e morfológica dos revestimentos realizou-se um conjunto de tratamentos térmicos em vácuo. A evolução da morfologia dos revestimentos em função da temperatura de recozimento, constatado por SEM, mostrou duas grandes modificações morfológicas dentro da gama de temperaturas de recozimento (a partir de 200°C até 500°C). A primeira está relacionada com o tipo de crescimento do revestimento

(compreendendo aspetos como a densificação e porosidade), o segundo associado a um crescimento de grão de Ag sistemático e a formação de extensos agregados de Ag. É importante denotar que é possível identificar mudanças muito semelhantes em todas as cinco amostras representativas, embora com evidências muito claras nas amostras com a maior quantidade de Ag. Levando isso em conta, a Figura 35 mostra as micrografias de SEM, da secção transversal de (a_{1-4}) e da topografia (b_{1-4}) da amostra de TiNAg com 36,3 at. % de Ag, descortinando as alterações mais significativas que ocorreram no revestimento.

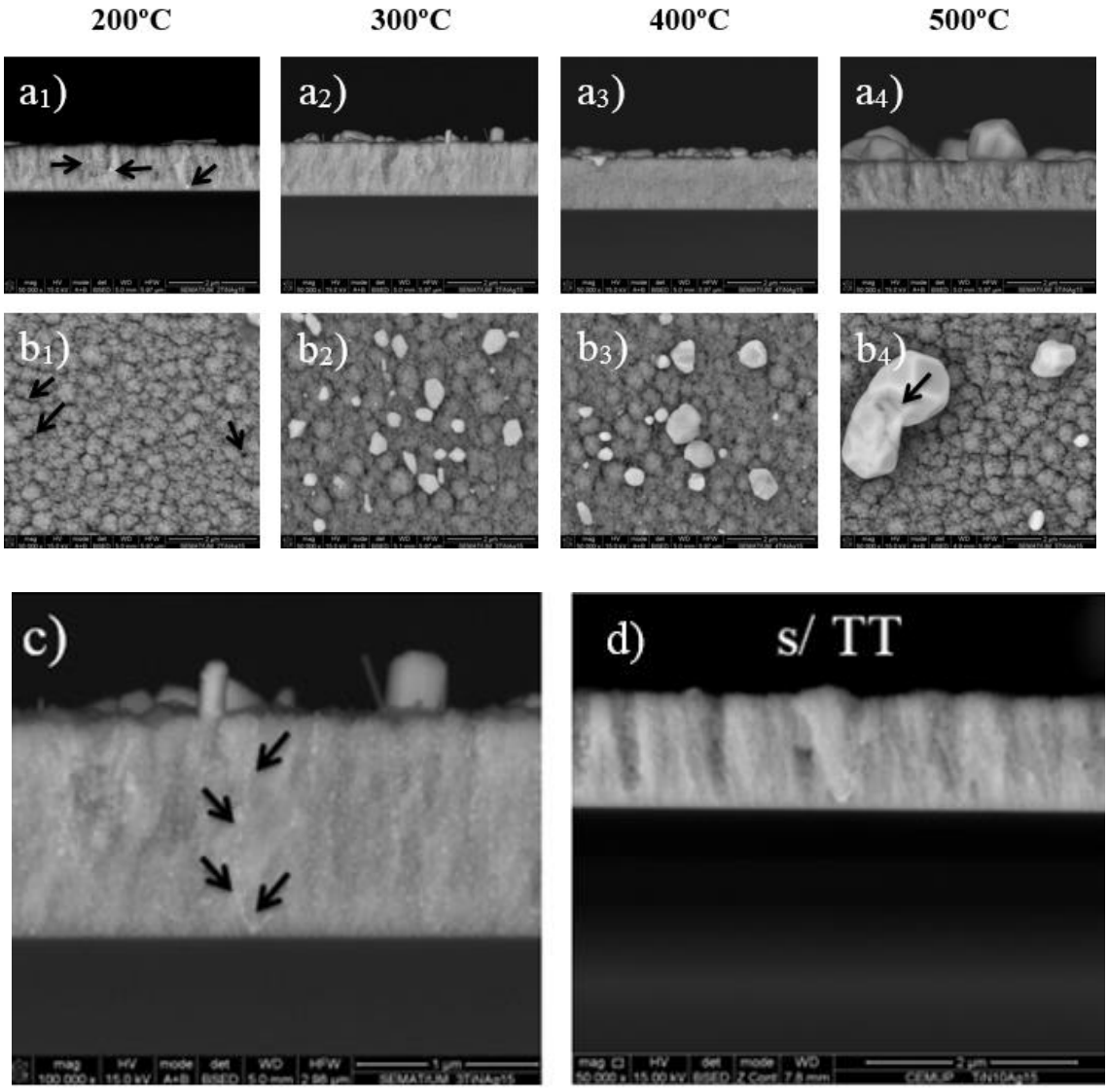


Figura 35 - Micrografias SEM da amostra com 36.3 at. % de Ag, a 4 temperaturas diferentes: a) Secção transversal; b) Topografia; c) Amplificação da micrografia a$_3$) (100 000 x); d) Amostra não sujeita a tratamento térmico.

A 200°C (Figura 35. a_1-b_1), a amostra revelou o mesmo tipo de crescimento colunar comparativamente à amostra antes de sofrer o tratamento térmico, isto é, com algumas áreas

de desagregação (Figura. 35 b_1) e na presença de pequenas partículas de Ag ao longo da espessura do filme fino (Figura 35. a_1), demonstrando uma distribuição homogénea. Isto poderia significar que a temperatura de 200°C, não promove força motriz suficiente para induzir a segregação de Ag para a superfície, pelo que as partículas de Ag ainda permanecem presas entre as estruturas colunares do TiN, tal como na amostra sem tratamento térmico, mas com uma dispersão mais uniforme. A 300°C (Figura 35. a_2) ocorrem as primeiras grandes alterações morfológicas, nomeadamente a formação de linhas de difusão de Ag (formam-se percursos de difusão de pequenas partículas de Ag – Figura 35. c) ao longo das fronteiras colunares ilustrando o trajeto que estas mesmas partículas percorrem até à superfície, para além da clara formação de alguns grandes aglomerados de Ag na superfície da amostra. A 400°C (Figura 35. a_3 e b_3) existe uma ligeira diminuição no número de agregados de Ag, associada a um aumento da definição partículas de Ag (tornando-se quase esférica), juntamente com um ligeiro aumento na dimensão do agregado na superfície – devido ao fenómeno de coalescência [12,17].

Num estudo anterior, Adochite et al. [18] mostraram que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, uma estrutura amorfa de uma matriz de TiO_2 dielétrico (contendo dispersos aglomerados de Ag), tornou-se cada vez mais cristalino, impedindo a difusão dos grãos de Ag, facilitando assim a dispersão das nanopartículas metálicas ao longo de toda a espessura do filme fino. Utilizando a análise da imagem TEM, os autores confirmaram que a 500°C, as partículas de Ag difundiram tanto na interface substrato/revestimento (a mais intensa), como à superfície do revestimento [18]. Verificou-se também que a forma das partículas de Ag se tornou mais irregular, devido à agregação, justificado pelo processo de difusão de Ag induzido pelos tratamentos térmicos aplicados.

No presente capítulo, numa primeira observação geral são percetíveis os intensos fenómenos de difusão e aglomeração de partículas de Ag com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que, certamente, tem uma grande influência no comportamento global dos filmes finos. Confirmando este facto, é visível a 500°C (Figura 35. a_4) e b_4)) um aumento dimensional radical (coalescência) dos aglomerados de Ag posicionados na superfície da amostra (semelhante à espessura do revestimento:> 1 μm), perdendo assim a sua forma esférica, resultante de uma segregação quase completa de todas as pequenas partículas incorporadas ao longo das fronteiras do revestimento colunar para a superfície. Kelly et al. [19] observaram este fenómeno de segregação de Ag, em que as nanopartículas foram identificadas

uniformemente distribuídas ao longo da superfície da matriz de TiN. Da mesma forma, Moreno et al. [20] relataram o mesmo fenómeno de difusão de Ag para a superfície para o caso de uma matriz de cobre, indicando que as ligas de Cu-Ag, tendem a formar uma fase dupla, devido à elevada entalpia de formação. A segregação de Ag também foi confirmada por Gulbiński e Suszko [21], que estudou esse fenómeno num outro nitreto metálico (MoN), indicando que a maior quantidade de segregação de Ag nas fronteiras de grão, impedia o crescimento da estrutura MoN e consequentemente, diminuindo gradualmente a sua cristalinidade. No mesmo contexto, um estudo realizado por Resnik et al. [22] demonstrou que o aumento da temperatura provoca uma aproximação acelerada do equilíbrio termodinâmico, aumentando, assim, a difusão de metais tais como Ag, para a superfície da matriz de base.

Com o intuito de se obter uma melhor compreensão das alterações morfológicas que resultam da aplicação de tratamentos térmicos, e o modo como estes rearranjos afetam o seu comportamento geral, uma análise estrutural foi efetuada. Novamente, tendências semelhantes foram observadas em todas as cinco amostras representativas, embora a sua extensão seja um pouco diferente para os diferentes conteúdos de Ag. Além disso, e à semelhança do que foi observado para a evolução morfológica, as amostras com os maiores teores de Ag (como será demostrado em detalhe na amostra com 36,3 at. %) revelaram as mudanças mais importantes. Este resultado foi de certa forma esperado, uma vez que, as alterações estruturais estão intimamente relacionadas com a própria incorporação de Ag. A Figura 36 mostra então, os difratogramas das amostras com e sem tratamento térmico de TiNAg com 36,3 at. % de Ag.

Deste modo, para a amostra sem tratamento térmico, é notório o desenvolvimento de um revestimento altamente orientado, que demonstra duas fases cristalinas principais: um pico de difração correspondente à fase cristalina de TiN-fcc no plano de difração (111) localizado no ângulo de difração ~36° (carta ICDD nº 00-038-1420), típico de filmes finos de TiN estequiométricos; e um pico de difração correspondente à fase cristalina Ag - fcc no plano de difração (111) localizado no ângulo de difração ~38° (carta ICDD nº 00-004-0783), típico para filmes finos de Ag [10,21,22]. No entanto, outros picos de difração secundários podem também ser identificados nos ângulos de difração ~42°, ~62° e ~78°, ambos indexados à mesma fase cristalina de TiN-fcc correspondente aos planos de difração (200), (220) e (222), respetivamente [23]. Quanto aos difractogramas referentes aos tratamentos térmicos a 200°C e 300°C,

observa-se um aumento da definição/intensidade de todos os picos de difração, que pode ser associada a um aumento de cristalinidade do revestimento com o aumento da temperatura.

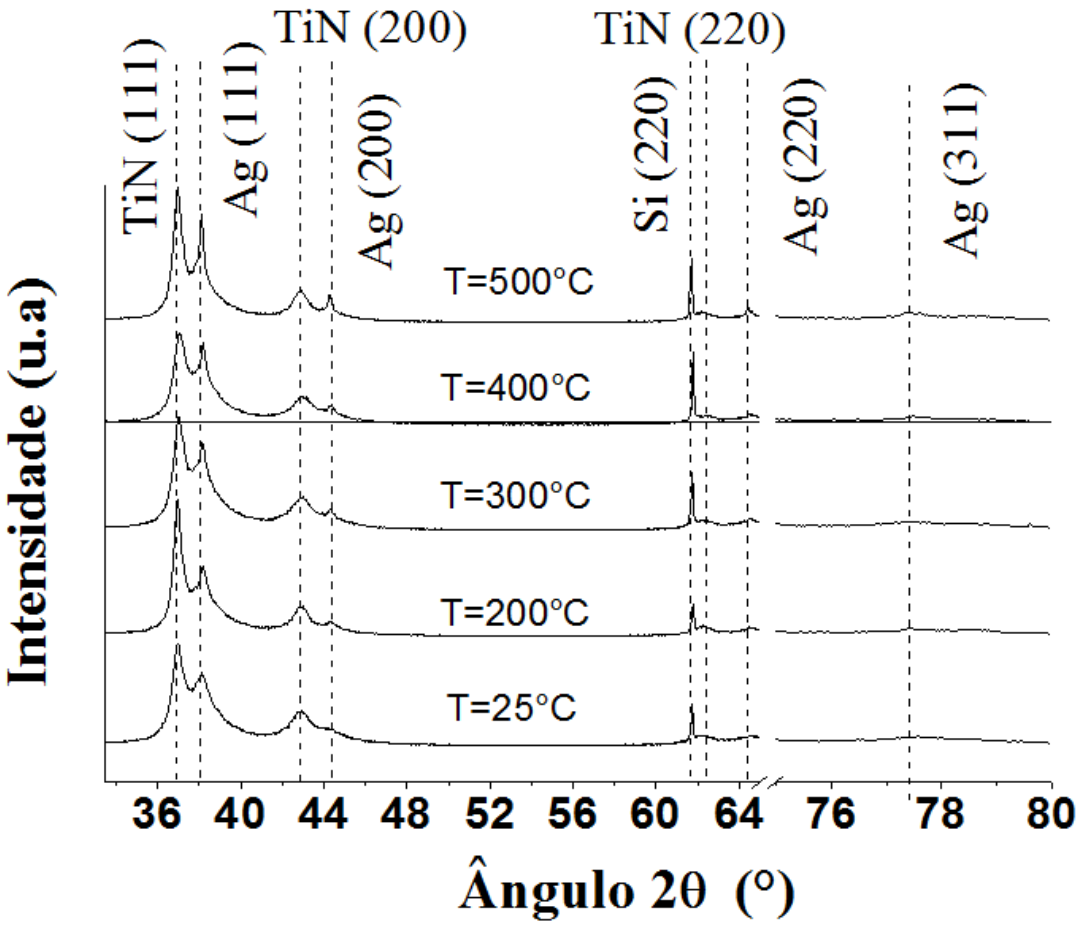


Figura 36 - Difratogramas da amostra com 36.3 at. % de Ag, com a variação da temperatura entre 25 e os 500ºC

É relevante notar que o pico de difração no ângulo de difração ~44° do plano de difração (200), aumentou significativamente a sua definição, possivelmente indicando o início da segregação e aglomeração de Ag. De referir também o aparecimento de um novo pico de difração com no ângulo de difração a ~64°, correspondente à fase cristalina Ag - fcc no plano de difração (220). A partir de 400 até 500°C, existe claramente uma aproximação, em termos de definição e intensidade entre os picos de difração de Ag e TiN, consistente com a formação de grandes aglomerados de Ag, tal como corroborado pelas micrografias. Também é de realçar a formação de um novo pico nas imediações do angulo de difração ~78°, podendo ser indexados à fase cristalina Ag - fcc, no plano de difração (311) e à fase cristalina TiN - fcc no plano de difração (222). Também a 400 e 500ºC é de salientar o aumento significativo da definição/cristalinidade da fase cristalina TiN - fcc no plano de difração (111). Analisando em

maior detalhe os picos de difração (Figura 37), é evidente um pequeno deslocamento dos picos de difração relacionados com a fase cristalina TiN-fcc para maiores ângulos de difração. Na verdade, isso implica uma diminuição do parâmetro de rede, que pode ser possivelmente explicada pela contração da estrutura de TiN, resultante da migração de átomos de Ag (precipitado nas fronteiras de grão), que segrega para a superfície do revestimento, facto este, testemunhado na análise de SEM realizada.

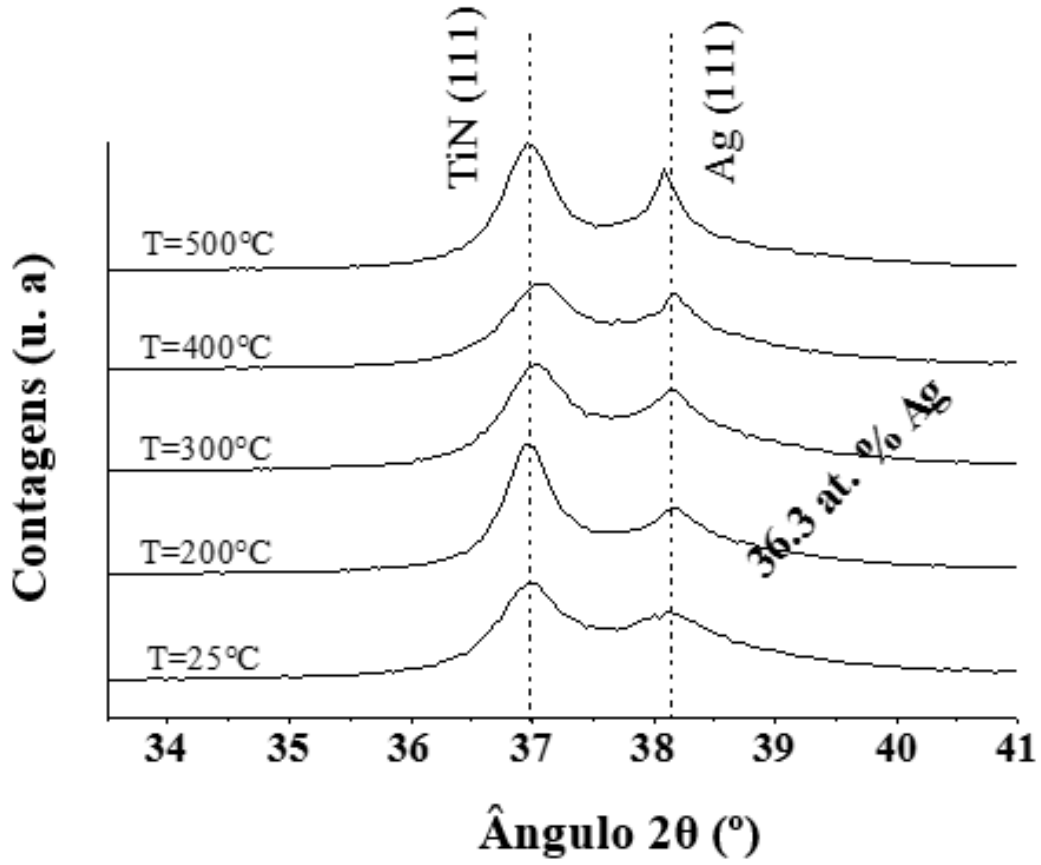


Figura 37 - Amplificação dos difratogramas da amostra com 36.3 at. % de Ag da região entre os ângulos de difração 34° e os 41°

A fim de confirmar todas as modificações estruturais discutidas, foi investigada a influência da temperatura de recozimento na evolução do tamanho do grão das principais fases cristalinas, nomeadamente o pico de difração TiN-fcc (111) e Ag-fcc (111), como mostrado na Figura 38 e Figura 39, respetivamente.

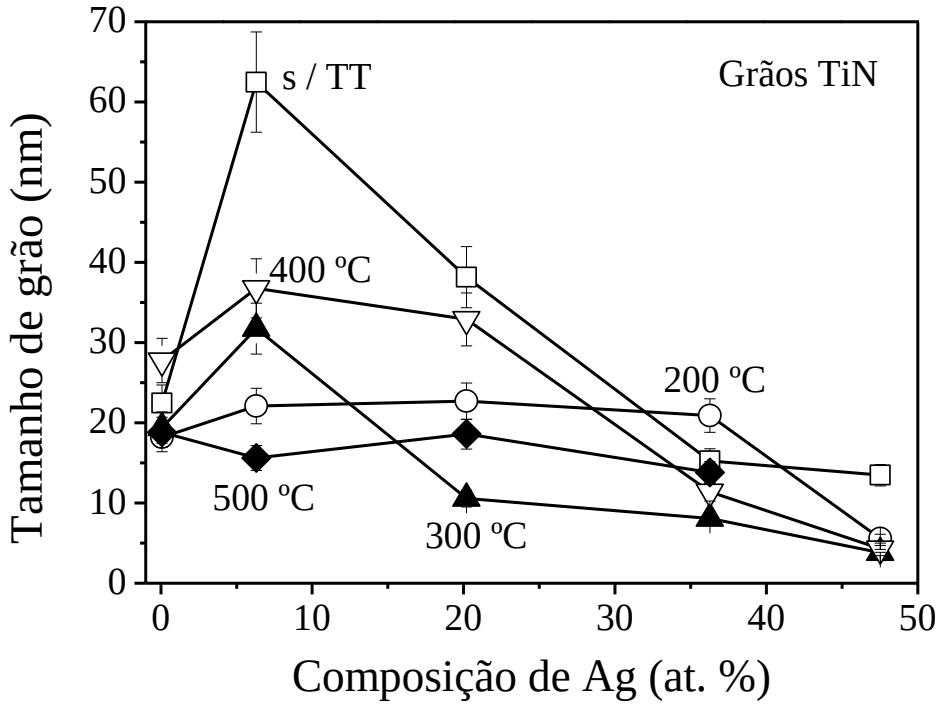


Figura 38 - Variação do tamanho de grão do pico de difração TiN -fcc (111) com a composição de Ag

Ao analisar as Figuras 38 e 39., é possível agrupar comportamentalmente as amostras submetidas aos tratamentos térmicos diferenciando-as da amostra não sujeita ao tratamento térmico. De facto, com o aumento da composição de Ag, é evidente que, no grupo de amostras tratadas termicamente os valores de tamanho de grão variam de 35 - 5 nm para o TiN (111) e de 7 – 37 nm para a Ag (111). Esta evolução pode indicar que com teores crescentes de Ag, o tratamento térmico conduz a uma redução geral do tamanho de grão de TiN, independentemente da temperatura utilizada, uma vez que a Ag metálica livre incorporada na matriz de TiN, facilmente segrega e coalesce (aumento do tamanho de grão de Ag), dificultando assim o crescimento do tamanho de grão de TiN, como explicado anteriormente. Além disso, Liu et al. [24] propuseram um modelo representativo para o efeito de movimento de partículas sólidas no composto Al:TiN, concluindo que, no caso de adições de Al à matriz TiN, a segregação de átomos de Al para aas fronteiras de grão da matriz TiN, resultam numa queda exponencial dos valores médios de tamanho de grão da matriz TiN com o aumento da concentração das partículas sólidas.

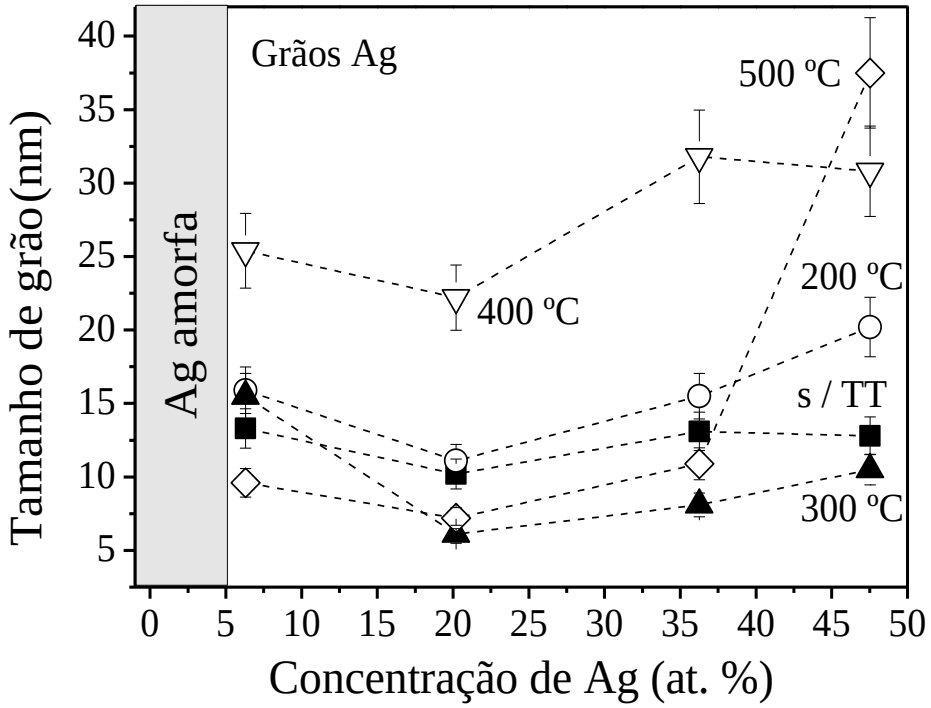


Figura 39 - Variação do tamanho de grão do pico de difração Ag -fcc (111) com a composição de Ag

Para a evolução do tamanho do grão de Ag, pode-se afirmar que, com a exceção da amostra sujeita ao tratamento térmico a 300°C, todas as temperaturas promoveram um aumento geral dos valores de tamanho de grão, enquanto que a amostra não sujeita aos tratamentos térmicos parece não sofrer nenhuma alteração percetível. Olhando mais atentamente para Figura 38, um aumento acentuado no tamanho de grão de TiN é detetável a partir da amostra com 0,1 at. % de Ag até à amostra com uma quantidade de Ag perto de 6,3 at. %. Com efeito, a incorporação de Ag deve causar uma diminuição no tamanho de grão da matriz de TiN, essencialmente devido ao fenómeno de segregação das partículas de Ag ter tendência para ocorrer preferencialmente entre as fronteiras de grão de TiN, impedindo assim o seu crescimento [24,25]. No entanto, o comportamento antagónico é observável, com a exceção da amostra sujeita ao tratamento térmico a 500°C. A amostra não sujeita a tratamento térmico sofre um forte aumento dos seus valores de tamanho de grão, quando 6,3 at. % Ag é adicionado à matriz de TiN. Este aumento de cristalinidade parece ser progressivamente amenizado pela ação da temperatura. Quanto ao tratamento térmico a 500°C para esta amostra, o comportamento observado é o oposto, com o valor do tamanho de grão a tornar-se inferior, comparativamente à amostra com 0,1 at. % de Ag. Então, de 6,3 at. % de Ag em diante, é

notória uma diminuição geral do tamanho de grão TiN com o aumento da concentração de Ag, com valores variando de ~60 a ~5 nm. No caso da Figura 39 é percetível um aumento global no tamanho de grão de Ag, proporcional à quantidade de Ag no filme fino, tal como referido acima. Na verdade, este comportamento já era esperado a partir dos resultados de SEM (Figura 35), onde foi identificado claramente o aumento na dimensão dos aglomerados de Ag [26]. No entanto, uma pequena diminuição do tamanho dos grãos de Ag é percetível quando o teor de Ag aumenta de 6,3 para 20,2 at. %, em todas as temperaturas. Este pequeno decréscimo pode, provavelmente, ser atribuído ao modelo de segregação proposto por Liu et al. [24] para valores intermédios de concentrações de partículas sólidas, onde foi observada uma diminuição global dos valores de tamanho de grão.

Hentzell et al. [27] propuseram um modelo geral que previa a evolução da estrutura dos grãos de filmes metálicos de um único elemento evaporado, com o aumento da temperatura, compreendendo quatro etapas principais: (i) a nucleação dos grãos, (ii) uma zona intermédia composta de pequenos grãos e alguns grãos maiores, (iii) o crescimento das estruturas e, finalmente, (iv) um crescimento colunar do grão. Todas estas fases são significativamente comprometidas uma vez que um outro elemento foi adicionado à matriz de base, como no presente estudo. Por conseguinte, propõe-se um modelo geral que explique o efeito de adições de partículas sólidas, sobre a estrutura do grão e a evolução morfológica com o aumento das temperaturas dos tratamentos térmicos aplicados: (i) para a menor temperatura de tratamento térmico (200°C), pode-se testemunhar o início da nucleação do grão de Ag nas fronteiras de grão da matriz TiN (como é observável na Figura 35. a_1). Não é ainda percetível, a segregação superficial uma vez que não há força motriz (temperatura) suficiente para promover este mesmo efeito. No entanto, algumas zonas de desagregação são percetíveis (Figura 35. b_1), podendo-se especular que os caminhos através dos quais as partículas de Ag se difundem, estão de facto a ser formados; (ii) com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 300°C, os grãos de Ag adquirem mobilidade suficiente para segregar completamente para a superfície da matriz de TiN, utilizando-se as zonas de desagregação formadas a 200°C, deixando para trás uma espécie de "percursos de difusão" (Figura 35. c)); (iii) para as mais altas temperaturas utilizadas (400 e 500°C) um novo processo ocorre. Uma vez que todos os grãos de Ag estão agora segregados na superfície, ocorre o fenómeno de aglutinação (mais vincado, numa primeira fase (400 ° C)). A 500 ° C, o tamanho das partículas de Ag aumenta significativamente, dando origem a possíveis

junções (agregação) de grãos de Ag adjacentes, identificável na Figura 35. b$_4$). Esta observação pode, provavelmente, indicar que o limite de percolação pode ter sido atingido.

Após a análise estrutural e morfológica das amostras representativas, é de todo o interesse estudar qual a influência das alterações verificadas nas propriedades elétricas e mecânicas, com a aplicação de vários tratamentos térmicos. A resistividade elétrica das cinco amostras representativas em função da temperatura de recozimento está patente na Figura 40.

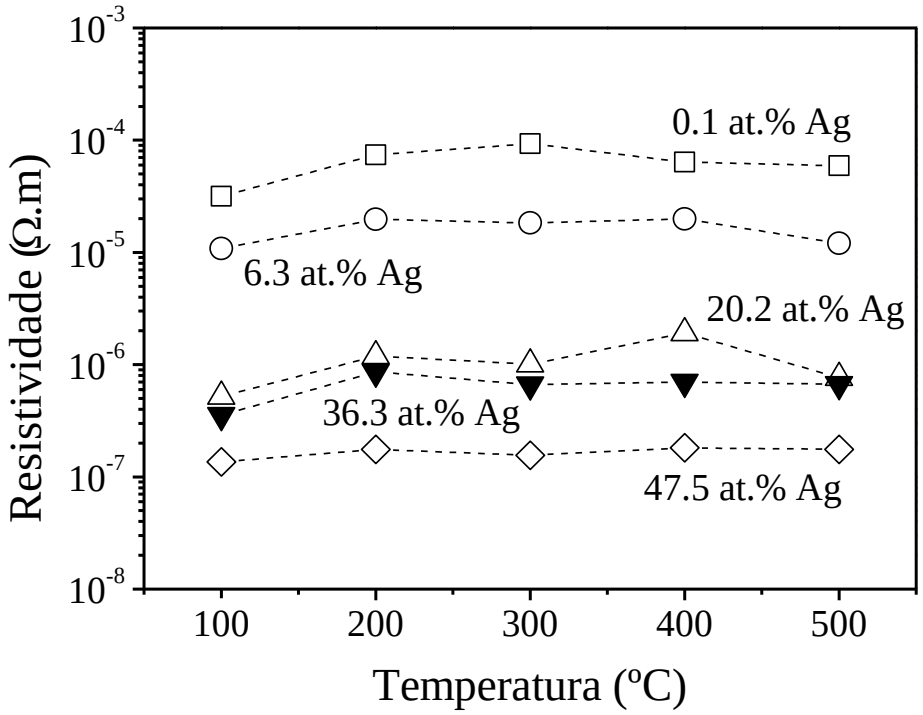


Figura 40 - Variação da resistividade elétrica das amostras representativas com o aumento da temperatura de recozimento, com um erro associado da ordem de grandeza da medida

Como seria de esperar a partir das observações dos difractogramas de XRD (Figuras 36 e 37), a temperatura do tratamento térmico aplicado promoveu uma desagregação progressiva das características colunares do TiN, tal como a diminuição do tamanho de grão (amorfização), dando origem a valores de resistividade ligeiramente mais elevados para todas as amostras tratadas termicamente, quando comparados com as não sujeitas ao tratamento térmico. No entanto, pode-se esperar que os valores mais elevados do tamanho de grão – maior cristalinidade - exibidas pela fase de Ag, associado ao aumento da temperatura de tratamento térmico, promovam uma diminuição da resistividade elétrica. De facto, os resultados parecem indicar que não são, provavelmente, as características estruturais da Ag a representar um papel

crucial na evolução de resistividade, mas sim a sua morfologia e distribuição ao longo da espessura do filme fino. Conforme referido, todas as amostras tratadas termicamente apresentam maior rugosidade do que as amostras não tratadas termicamente, mesmo a 200°C, essencialmente devido à desagregação das estruturas colunares de TiN. Este aumento da rugosidade torna-se claro quando Ag segrega totalmente para a superfície (a 300°C) seguida dos fenómenos de aglutinação (a 400°C) e de agregação (a 500°C) (Figura 35).

Além disso, com o aumento da temperatura de tratamento térmico (até 500°C), as partículas de Ag segregam e coalescem sobre a superfície da matriz de TiN, que por conseguinte, provocaria um aumento dos valores de resistividade, devido essencialmente ao diferente local de distribuição onde as pequenas partículas de Ag se encontram – inicialmente promovendo caminhos de condução entre as fronteiras de grão de TiN e à superfície dos filmes finos. Para resumir, a evolução da resistividade está em concordância com os resultados de XRD e SEM, uma vez que o aumento observado nos valores de resistividade se deve a um efeito combinado da amorfização progressiva da matriz de TiN, com o aumento da rugosidade promovida pela segregação de Ag à superfície e com a redução dos percursos de condução entre a matriz de TiN. Na Figura 41 é representada a evolução do módulo de elasticidade reduzido (E_r) com o aumento da temperatura do tratamento térmico, para cada amostra representativa de cada zona de composição de Ag.

Torna-se claro que as amostras de cada zona sujeitas a tratamentos térmicos possuem valores de módulo de elasticidade menores do que as não sujeitas a tratamentos térmicos [16]. De facto, as amostras com teor de Ag intermédios e elevados (20,2 e 36,3 at. %, da Zona II e da zona III, respetivamente [16]) apresentam uma diminuição constante dos valores E_r até 400°C, atingindo o mínimo absoluto. Olhando para trás, mais concretamente para a Figura 35. b), é possível confirmar que o tratamento térmico a 400°C dá origem a tamanhos de grão de Ag muito mais elevados, quando comparados com outras temperaturas de tratamento térmico. Isto significa que as partículas macias de Ag coalesceram até ao seu tamanho máximo (a 500°C, as partículas grandes de Ag adjacentes, simplesmente começam a agregar-se), espalhando-se e ocupando a maior parte da superfície da matriz de TiN, dando assim origem a uma queda considerável dos valores de E_r. A 500°C, a grande concentração de aglomerados de Ag tornam-se mais espaçados ao longo da superfície da matriz de TiN. Estes aglomerados de Ag altamente

localizados, apesar de seu elevado tamanho, levam a um aumento considerável dos valores de E_r, devido à maior área de TiN duro disponível.

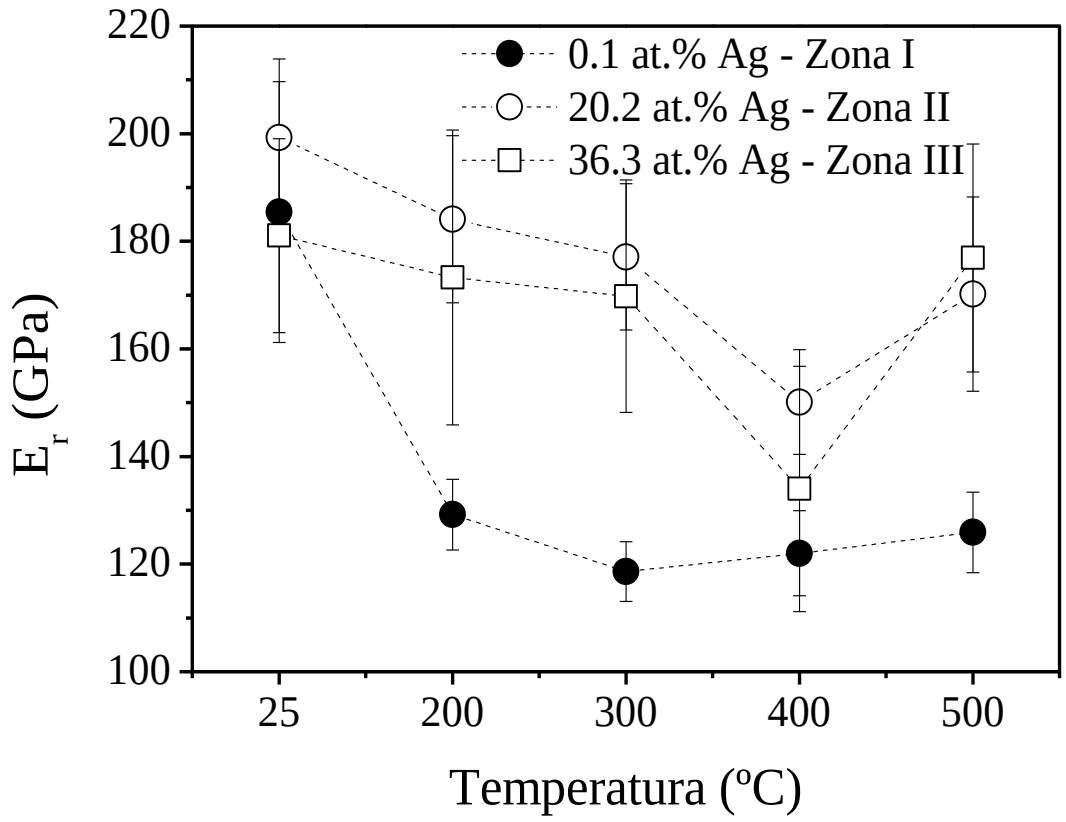


Figura 41 - Variação do módulo de elasticidade reduzida das amostras representativas com o aumento da temperatura de recozimento

Também para amostra com o menor teor de Ag (0,1 at. % da Zona I), o comportamento mecânico é um pouco diferente, com o valor mínimo de E_r a ser alcançada a uma temperatura inferior (200 - 300°C). Como demonstrado no Capitulo 3, as amostras não sujeitas a tratamento térmico da zona I exibem uma estrutura relativamente porosa que possivelmente, facilita a difusão das partículas de Ag para a superfície da matriz de TiN, por conseguinte, forçando os processos de segregação e coalescência a ocorrer num intervalo de temperatura mais baixa. Portanto, os átomos de Ag requerem muito menos força motriz (e mobilidade) para difundir através de uma matriz porosa de TiN do que por uma matriz compacta (as ultimas amostras da Zona II e as amostras da Zona III exibem uma morfologia mais compacta do que as amostras da Zona I). O efeito da porosidade nos filmes finos em estudo, podem talvez permitir que todo o processo de segregação ocorra a temperaturas mais baixas, devido à maior facilidade de segregação (no caso da amostra da zona I). Por conseguinte, a matriz porosa de TiN que se refere à composição de Ag de 0,1 at. %, deve tornar-se uniformemente coberta de partículas de

Ag que coalesceram totalmente no intervalo de 200 - 300°C (em vez de 400°C, na zona das amostras mais densas e de maior teor de Ag - 20,2 e 36,3 at. %), dando origem a valores mais baixos de E_r .

4.3 Conclusão

Em relação à evolução morfológica com as temperaturas crescentes de tratamento térmico, foi possível identificar a ocorrência de um fenómeno importante de segregação das partículas de Ag sob a forma de partículas esféricas localizadas tanto entre as colunas de TiN, como à superfície do filme fino (embora em menor número). As partículas de Ag incorporadas na matriz de TiN, espalharam-se e aglutinaram-se sob a superfície, formando aglomerados com dimensões semelhantes às da espessura do revestimento, devido ao aumento da temperatura do tratamento térmico (Figura 42). Os tratamentos térmicos aplicados, para além de confirmar a presença de Ag metálica livre, também resultaram em várias modificações estruturais sobre a amostra estudada (36,3 at. % Ag), proporcionando o aumento da cristalinidade do revestimento (mais elevada definição dos picos de difração). De facto, o aumento da temperatura de tratamento térmico aumenta a mobilidade das espécies presentes no revestimento, afetando portanto, significativamente a sua estrutura e morfologia, com repercussões sobre as propriedades estudadas.

Os valores da resistividade revelam, para todas as amostras, alterações muito ligeiras com o aumento da temperatura de tratamento térmico, revelando valores ligeiramente mais elevados devido a 3 fatores: (i) uma desagregação progressiva das colunas de TiN, (ii) um aumento da rugosidade substancial que conduz a um aumento do efeito de dispersão de fonões à superfície (iii) e a segregação de Ag para a superfície que conduz a uma redução dos caminhos de condução entre as fronteiras colunares de TiN.

Em relação ao módulo de elasticidade reduzido, o valor mínimo é atingido aos 400°C para as amostras com 20,2 (zona II) e 36,3 at. % de Ag (zona III). Para a amostra de baixo teor de Ag (0,1 at. % - Zona I), os valores mais baixos E_r são atingidos num intervalo de temperatura mais baixo (200-300°C), devido ao aumento da porosidade, que pode facilitar a difusão das partículas de Ag para a superfície da matriz de TiN.

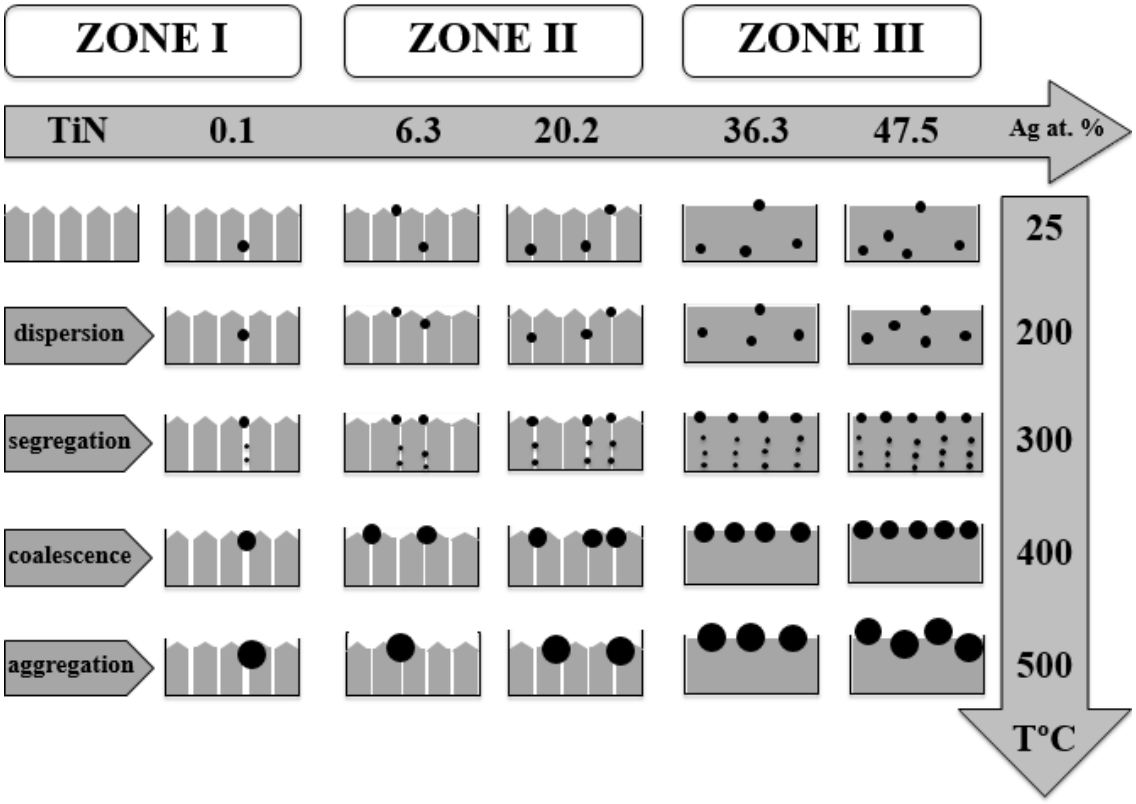


Figura 42 - Esquema representativo geral do comportamento morfológico das amostras representativas, com o aumento da composição de Ag e da temperatura de recozimento

Bibliografia

1- O. Akhavan, Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (10) (2009) 105305.

2- A. W. Groenland, I. Brunets, A. Boogaard, A. A. I. Aarnink, A. Y. Kovalgin, J. Schmitz, (2008) 468–471.

3- L. Vj, A. Katzenmeyer, M. S. Islam, N. P. Kobayashi, W. Wu, P. Chaturvedi, N. X. Fang, S. Y. Wang, R. S. Williams, 8th IEEE Conference on Nanotechnology, (2008) 92–94.

4- N. J. Simrick, J. A. Kilner, A. Atkinson, Thin Solid Films, 520 (7) (2012) 2855–2867.

5- S. D. Kim, Current Appl. Phys., 7 (2) (2007) 124–134.

6- T. Kushi, K. Sato, A. Unemoto, S. Hashimoto, K. Amezawa, T. Kawada, Journal of Power Sources, 196 (19) (2011) 7989–7993.

7- R. Ponnappan, T. S. Ravigururajan, Journal of Power Sources, 129 (1) (2004) 7-13.

8- R. Pestana, S. G. S. Filho, Rev. Brasileira de Aplic. Vac., 24 (2005) 117.

9- E. Rabkin, Scripta Materialia, 42 (2000) 1199–1206.

10- H. Köstenbauer, G. A. Fontalvo, J. Keckes, C. Mitterer, Thin Solid Films, 516 (8) (2008) 1920–1924.

11- M. Kawamura, Z. Zhang, R. Kiyono, Y. Abe, Vacuum, 87 (2013) 222–226.

12- O. Akhavan, A. Z. Moshfegh, Applied Surface Science, 254 (2) (2007) 548–551.

13- T. L. Alford, L. Chen, K. S. Gadre, Thin Solid Films, 429 (1-2) (2003) 248–254.

14- T. Kaltenbach, W. Graf, M. Ko, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 54 (1998) 363–368.

15- H. Gao, L. Zhang, W. D. Nix, C. V. Thompson, E. Arzt, Acta Materialia, 47 (10) (1999) 2865-2878.

16- P. Pedrosa , C. Lopes, D. Machado, E. Alves, N. P. Barradas, N. Martin, F. Macedo, C. Fonseca, F. Vaz, Submitted to Applied Surface Science.

17- M. M. Viana, N. D. S. Mohallem, D. R. Miquita, K. Balzuweit, E. Silva-Pinto, Appl. Surf. Sci., 265 (2013) 130–136.

18- R. C. Adochite, D. Munteanu, M. Torrell, L. Cunha, E. Alves, N. P. Barradas, A. Cavaleiro, J. P. Riviere, E. Le Bourhis, D. Eyidi, F. Vaz, Appl. Sur. Sci., 258 (8) (2012) 4028–4034.

19- P. J. Kelly, H. Li, P. S. Benson, K. A. Whitehead, J. Verran, R. D. Arnell, I. Iordanova, Surf. Coat. Technol., 205 (5) (2010) 1606–1610.

20- V. Moreno, J. Creuze, F. Berthier, C. Mottet, G. Tréglia, B. Legrand, Surf. Sci., 600 (22) (2006) 5011–5020.

21- W. Gulbiński, T. Suszko, Surf. Coat. Technol., 201 (3–4) (2006) 1469–1476.

22- D. Resnik, J. Kovač, D. Vrtačnik, S. Amon, Thin Solid Films, 516 (21) (2008) 7497–7504.

23- J. C. Sánchez-López, M. D. Abad, I. Carvalho, R. Escobar Galindo, N. Benito, S. Ribeiro, M. Henriques, A. Cavaleiro, S. Carvalho, Surf. Coat. Technol., 206 (8–9) (2012) 2192–2198.

24- Z.-J. Liu, Y. G. Shen, J. Vac. Sci. Technol. A, 24 (174) (2006) 10.1116/1.2148416.

25- K. Kitawaki, K. Kaneko, K. Inoke, J. C. Hernandez-Garrido, P. Midgley, H. Okuyama, M. Uda, Y. Sakka, Micron, 40 (3) (2009) 308–12.

26- K. Khojier, H. Savaloni, Vacuum, 84 (6) (2010) 770–777.

27- H. T. G. Hentzell, C. R. M. Grovenor, D. A. Smith, Journal of Vacuum Science & Technology, A, 2 (2) (1984), 218–219.

Capitulo 5 – Filmes finos sub-estequiométricos de TiN$_x$ dopados com Ag, TiN$_x$Ag

5.1 Introdução

Após a análise das amostras de TiNAg (com TiN estequiométrico) com e sem tratamento térmico, e tendo em conta o fenómeno de segregação de Ag constatado nos dois capítulos anteriores, onde foi observada a sua influência nas propriedades mais relevantes para a aplicação em causa (resistividade elétrica e módulo de elasticidade), é necessário entender qual a influência da concentração de N no composto TiNAg. Na realidade, nos dois capítulos anteriores avaliou-se a influência da incorporação de Ag, mantendo a percentagem de N constante, obtendo-se filmes finos com TiN estequiométrico ou quase-estequiométrico, influenciando a morfologia e a estrutura cristalina dos filmes finos produzidos e consequentemente as suas propriedades. De fato, seria de esperar que com o aumento do teor de Ag, originasse um composto intermetálico TiAg, o que na realidade, em princípio, não se proporcionou, sendo favorecida a formação de TiN [1], libertando Ag, e consequentemente facilitando os fenómenos de segregação, aglomeração e coalescência observados no *Capitulo 4*, indesejáveis para a aplicação em causa.

Assim sendo, assumo crucial relevância o estudo da variação da estequiometria apresentada pela matriz TiN, de modo a tentar evitar os referidos fenómenos de segregação, com recurso a uma segunda série de deposições de filmes de TiN$_x$Ag$_y$, em que y~20 at.% (correspondente à zona 2 – maior segregação de Ag para a superfície) e x <1, variando o fluxo de azoto – 0 <ϕN2 <5 sccm. O objetivo da variação da estequiometria nesta nova série, será a otimização do fluxo de azoto necessário para "agarrar" a quantidade de Ag definida (de modo a evitar a segregação de Ag, uma vez que, na aplicação final, pretende-se obter uma superfície estável ao longo do tempo, de modo a contaminar o menos possível o sinal adquirido).

Esta segunda série de amostras foi depositada em substratos de vidro e de silício (100) com recurso à deposição catódica reativa por magnetrão (*Capitulo 2.2*). Foi utilizada uma densidade de corrente DC de 100 Am^{-2} aplicada ao alvo composto por Ti (99,96 at.% de pureza / 200 x 100 x 6 mm^3) e 13 pedaços de Ag (0,8 x 0,8 cm^2 e 1 mm de espessura coladas sobre a superfície do alvo) distribuídas simetricamente ao longo da zona de erosão, resultando numa área total da superfície dos pedaços de Ag de 8,3 cm^2. Utilizou-se uma atmosfera de gás composta de árgon e azoto. O fluxo de árgon foi mantido constante a 60 sccm para todas as deposições, enquanto

que a taxa de fluxo de azoto, variou entre os 0 e os 5 sccm. A pressão de trabalho foi aproximadamente constante durante as deposições, variando apenas ligeiramente entre 0,35 e 0,38 Pa. Não se utilizou tensão de polarização, e a temperatura de deposição foi mantida aproximadamente constante a 100°C durante o crescimento do filme fino. Um termopar foi colocado próximo da superfície do porta-substratos do lado do plasma (e não em contacto direto, uma vez que as deposições foram feitas em modo de rotação), e a temperatura foi monitorizada durante todo o tempo de deposição. Um tempo de atraso de cinco minutos foi utilizado, antes de se posicionar a superfície das amostras, em frente do alvo de Ti/Ag, a fim de evitar a contaminação do revestimento resultante de deposições anteriores (que pode ter resultado no envenenamento do alvo), e também para assegurar uma temperatura de deposição praticamente constante durante o crescimento do filme. Cada processo de deposição demorou cerca de 3600s.

Após a deposição da série 1, o objetivo será tentar compreender e caracterizar a segregação de Ag para a superfície. Tendo em conta esse objetivo, foram analisadas a composição atómica das amostras produzidas através da técnica de retrodispersão de Rutherford (RBS) (*Secção 2.3.1*), a morfologia das amostras com recurso à técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) (*Secção 2.3.2*) assim como a distribuição da estrutura e das fases existentes através da técnica de difração de raios-X (XRD) (*Secção 2.3.3*). Relativamente às propriedades específicas para a aplicação, foram efetuadas medições de resistividade elétricas com recurso ao método de 4 pontas de Van der Pauw (*Secção 2.3.5.2*), assim como a análise da dureza pela técnica de nanoindentação (*Secção 2.3.4.1*).

5.2 Caracterização e discussão dos resultados

Com o objetivo de estudar a etapa de deposição dos filmes finos, foram analisados os principais parâmetros de deposição (evolução do potencial no alvo durante o crescimento dos filmes finos, assim como as taxas de deposição finais). A Figura 43 mostra o desenvolvimento destes dois parâmetros em função do rácio N/Ti.

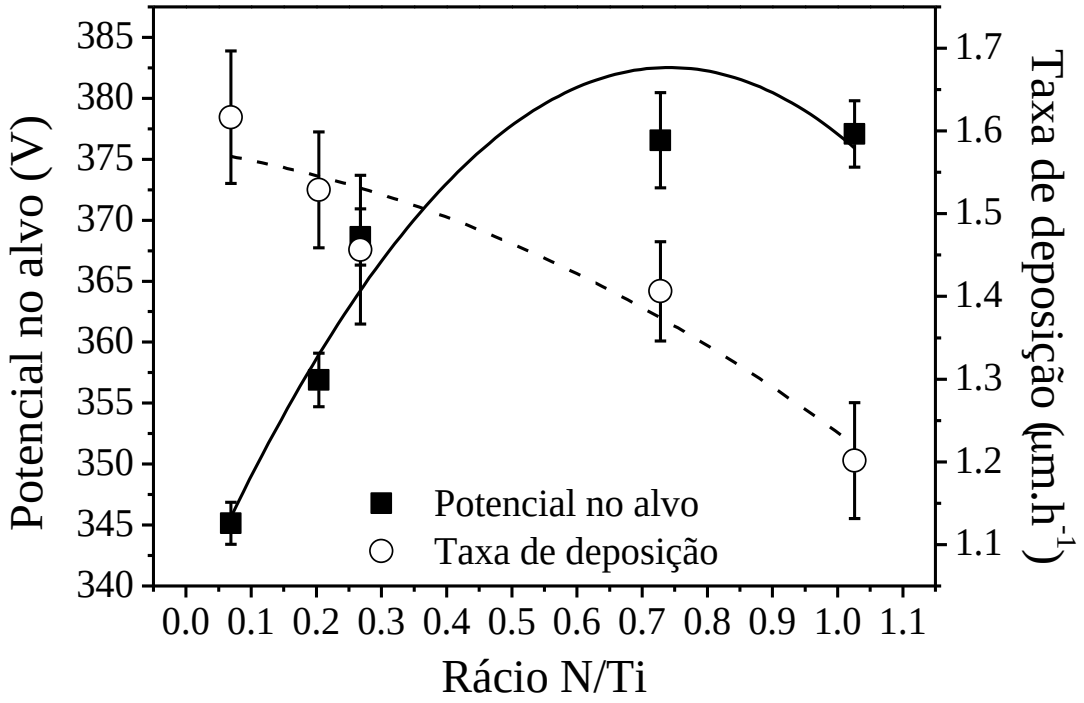


Figura 43 - Variação do potencial no alvo e da taxa de deposição com o rácio N/Ti

Analisando o comportamento das amostras com o aumento do rácio N/Ti constata-se que o potencial no alvo e a taxa de deposição têm comportamentos inversos [2-5]. Relativamente ao potencial no alvo, é possível identificar um aumento quase constante com o aumento do rácio N/Ti, com uma variação de valores entre 345 e 375V. No caso da taxa de deposição, é claro um decréscimo quase linear de valores na ordem dos 1.6 para os 1.2 μm.h^{-1}. Estes dois comportamentos são justificados pelo fenómeno de envenenamento provocado pelo aumento do teor de N, que por consequência, e apesar do número de partículas de Ag que estão a ser ejetadas do alvo ser aproximadamente constante, faz aumentar a composição de Ag [3,6]. De fato, à medida que a quantidade de N aumenta, maior é a contaminação do alvo Ti/Ag, atuando como uma resistência. Sabendo que $V=R.I$ e tendo em conta que o sistema é controlado por uma corrente de deposição fixa de 2A, o aumento da impedância proporcionada pelo aumento da quantidade de N, provoca um aumento proporcional do potencial do sistema [4]. De acordo com Spencer et al. [7], que propôs um modelo conceitual do processo de pulverização catódica reativa, em que as variações das taxas de deposição foram o motivo de uma análise aprofundada. Este modelo descreve as variações das taxas de deposição de um determinado

metal, com o aumento da pressão do gás reativo, tendo constatado alterações significativas, devido ao envenenamento do alvo do metal (Figura 43).

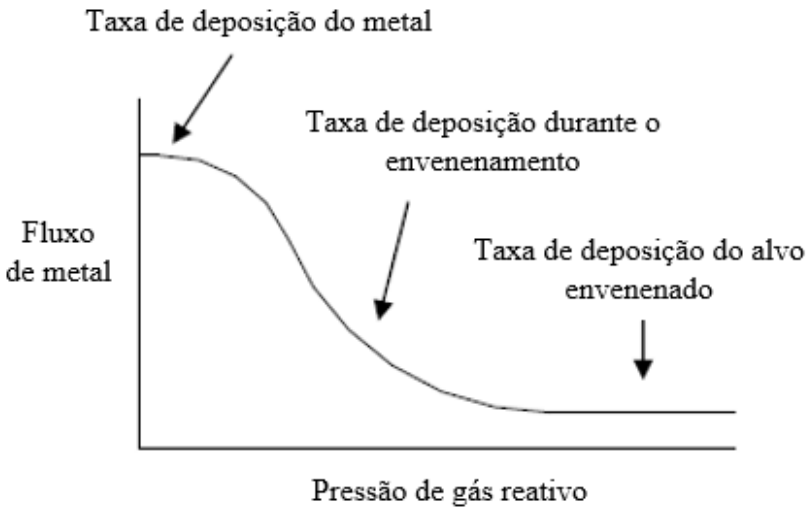


Figura 44 - Representação esquemática da variação do fluxo de metal com a pressão de gás reativo [7]

A Figura 44 apresenta os resultados da composição química de Ag e de N (at. %) em função da razão de N/Ti, obtidos a partir da análise dos espectros de RBS dos filmes finos TiN$_x$Ag produzidos. No que toca à Figura 45, é apresentado um diagrama de fase ternária das amostras depositadas.

Assim sendo, analisando a evolução da composição tanto de N como de Ag em função da razão N/Ti (Figura 45), é identificável um comportamento semelhante, já que ambas as composições sofrem um aumento praticamente constante. No caso da crescente composição de N era expectável e justificável devido à maior quantidade de partículas de N introduzidas na câmara durante o processo de deposição, decorrente do incremento induzido no fluxo de N [3]. De fato, estando mais presentes na câmara de deposição, as partículas de N irão interagir mais no crescimento do filme, resultando num aumento da composição de N proporcional à razão N/Ti. No que toca à composição de Ag, o comportamento inicialmente invoca alguma oposição ao esperado, já que os pedaços de Ag utilizados nesta série, se manteve constante, logo consequentemente a sua incorporação seria também, a priori, aproximadamente semelhante. Na realidade, ocorre uma evolução da composição de Ag à medida que o rácio N/Ti aumenta, com exceção à última amostra, cuja composição de Ag diminui cerca de 15%.

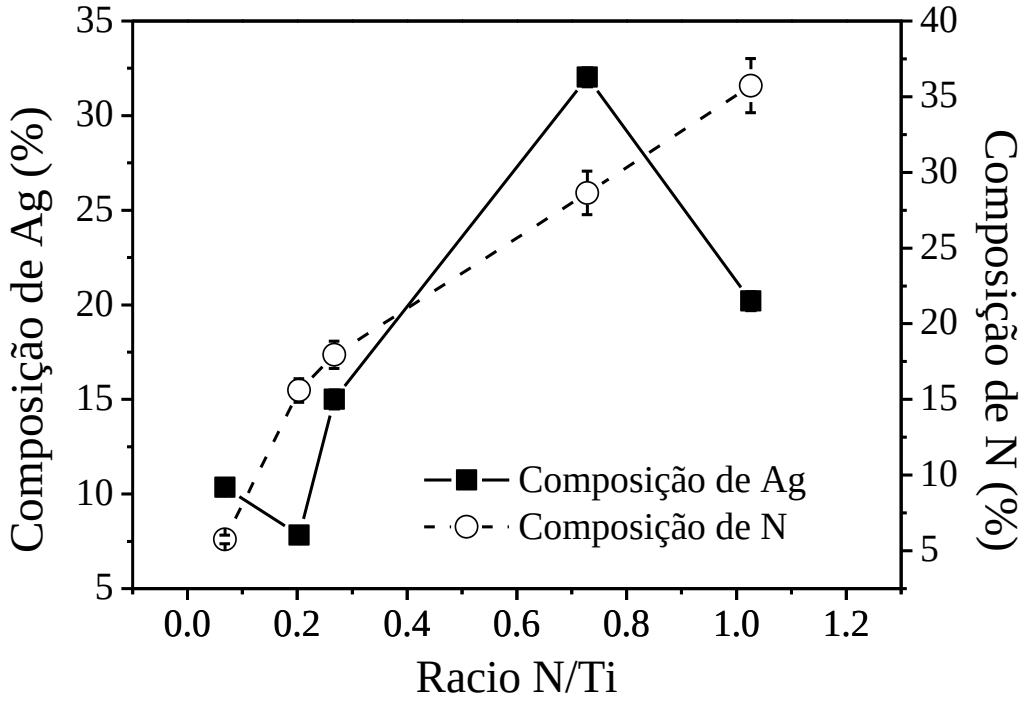


Figura 45 - Variação da composição de Ag e de N com o rácio N / Ti

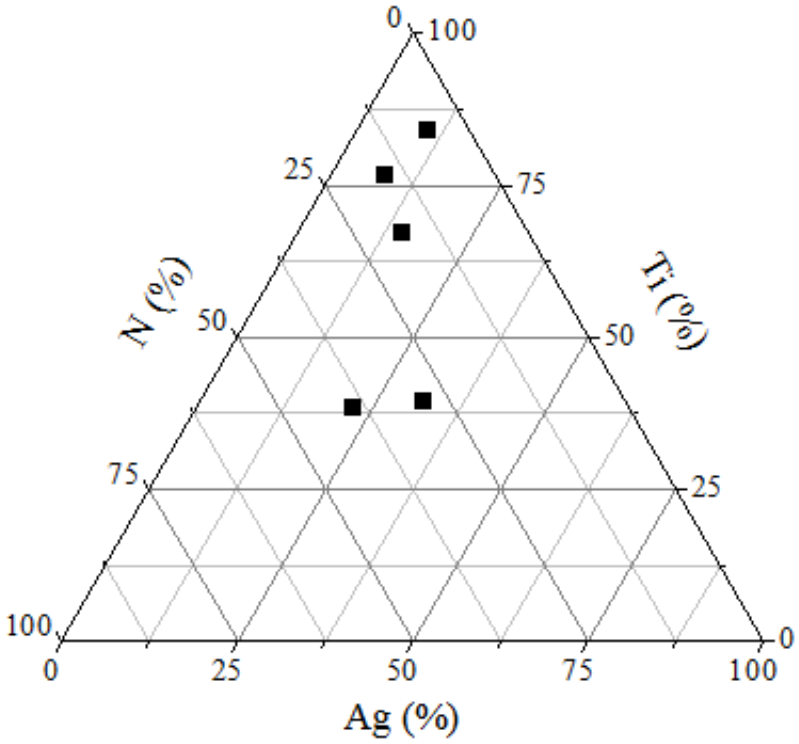


Figura 46 - Diagrama trifásico com as composições de N, Ti e Ag

Esta variação pode possivelmente dever-se ao fenómeno de envenenamento provocado pelo aumento do teor de N, que por consequência, e apesar do número de partículas de Ag que estão a ser ejetadas do alvo ser aproximadamente constante, faz aumentar a composição de Ag. De fato, à medida que a quantidade de N aumenta, maior é a contaminação do alvo Ti/Ag, resultando num aumento da razão Ag/Ti, e não num aumento da composição de Ag, já que a quantidade de Ti disponível no alvo, diminui linearmente com o aumento da contaminação provocada pela incorporação crescente de N [5]. Relativamente à última amostra de fluxo de N de 5sccm, o valor da composição de Ag sofre uma drástica diminuição, que pode ser justificável pela intensiva utilização dos pedaços de Ag utilizados na deposição, desgastando-os, contribuindo para uma ejeção de átomos de Ag menos eficiente, e consequentemente uma menor presença percentual no filme fino em causa. Relativamente ao diagrama trifásico (Figura 46) corrobora a análise anterior, indicando um aumento considerável da composição de N (aumento do fluxo introduzido na câmara de deposição, uma diminuição expectável da composição de Ti (devido à contaminação referida) e a variação *sui generis* da composição de Ag.

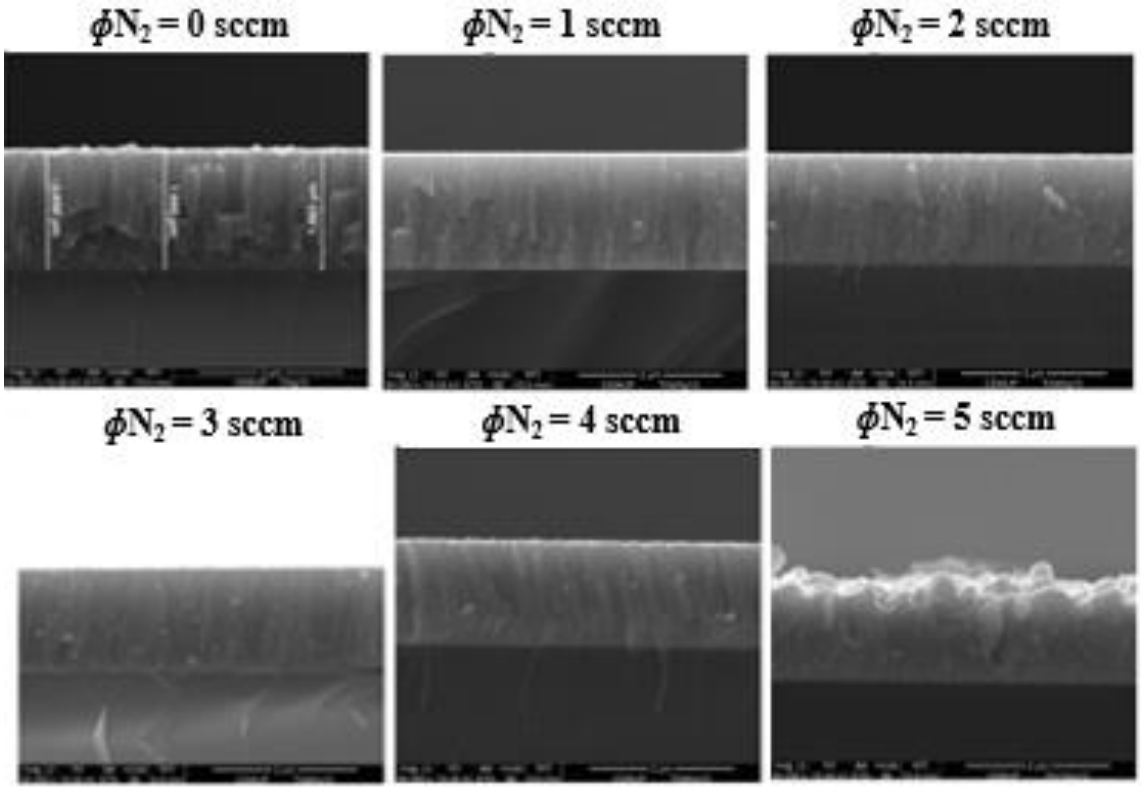


Figura 47 - Micrografias SEM da seção transversal das amostras com crescente composição de N

Para melhor compreender a influência da alteração do parâmetro de deposição referente ao fluxo de azoto, na morfologia dos revestimentos produzidos, realizaram-se ensaios SEM (*Secção 2.3.2*). A Figura 47 mostra as micrografias da seção transversal das amostras com crescentes fluxos de N, enquanto a Figura 48 ilustra as micrografias correspondentes à topografia dos filmes finos com o aumento do fluxo de N.

Relativamente à Figura 47 é possível constatar uma evolução da morfologia dos filmes finos com o aumento do fluxo de N, essencialmente no que se refere ao tipo de crescimento. De fato, nas amostras com TiNAg sub-estequiométrico verifica-se uma estrutura colunar compacta bem definida, com pouca porosidade e de baixa rugosidade superficial, onde a razão de Ag / (Ti + N) assume extrema relevância, já que algumas frações de Ag podem estar incorporadas à matriz TiN, enquanto outras se encontram possivelmente ligadas ao elemento Ti, podendo induzir à formação de um composto intermetálico TiAg. Na realidade esta possibilidade é coerente com as observações SEM, já que se compararmos as micrografias da amostra $TiAg_{13}$ com as amostras TiN_xAg_{13} sub-estequiométricas, são notórias as semelhanças, tanto em termos de espessura, como no crescimento das estruturas colunares, diferenciando-se apenas, na compactação, pela influência da crescente incorporação de N no composto. As alterações morfológicas tornam-se drasticamente significativas, quando se analisa a última micrografia correspondente à amostra estequiométrica com um ϕN de 5 sccm, onde os fenómenos de segregação, resultam na destruição quase completa das estruturas colunares típicas de TiN e na formação de enormes aglomerados de Ag tanto à superfície como ao longo do filme fino, assumindo uma morfologia mais granular e compacta *(Capitulo 3 e 4)*. Este fenómeno deve-se à suficientemente elevada composição de N existente neste revestimento, e à mais termodinamicamente favorável formação de um composto TiN (onde todos os Ti se encontram ligados a N), libertando as partículas de Ag facilitando assim, a sua segregação pelas fronteiras colunares da matriz TiN, alterando por inteiro a morfologia dos revestimentos.

No que toca às micrografias topográficas das amostras depositadas, a mesma evolução é identificável, onde a amostra $TiAg_{13}$ demonstra alguma rugosidade e compactação, que com os incrementos na incorporação de N, resulta em algumas alterações. De fato, a incorporação de N, provoca um aumento da compactação, visível pela observação da Figura 48.

De notar também que na amostra TiN_8Ag_{13}, já é notória uma alteração desta homogeneidade morfológica, induzindo a ideia de que alterações de grandes dimensões se prosperam.

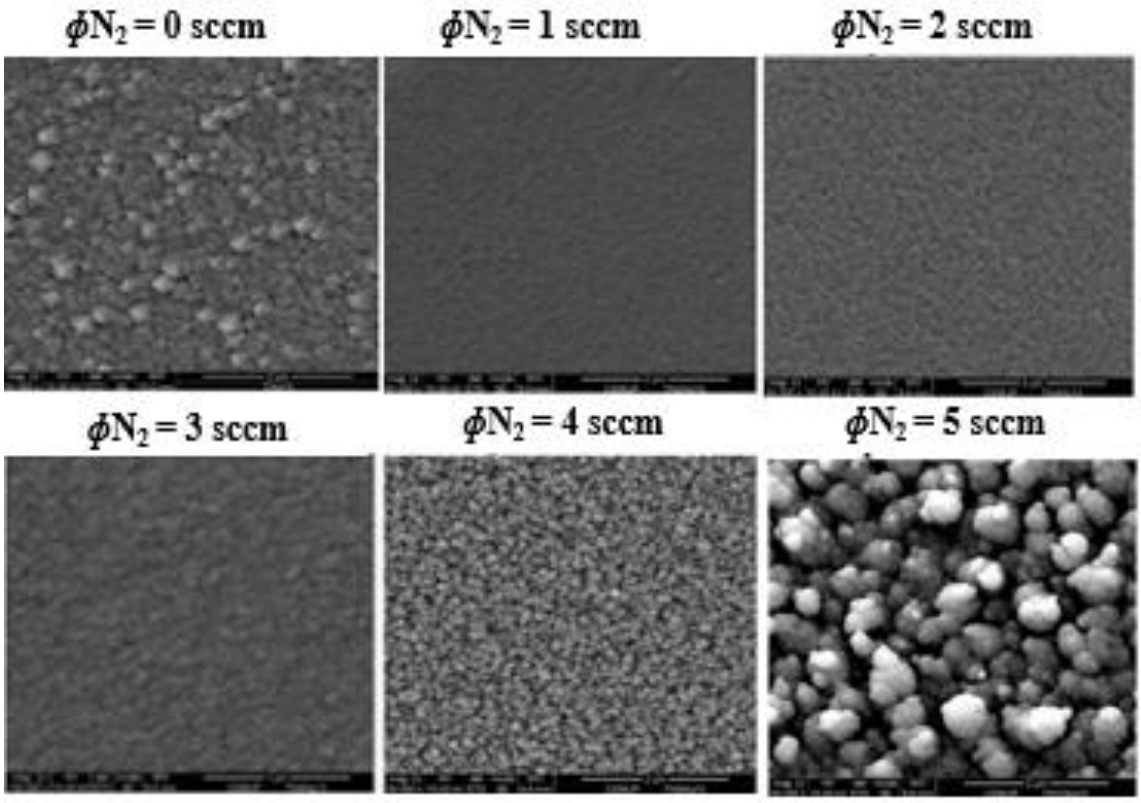


Figura 48 - Micrografias SEM da topografia das amostras com crescente composição de N

Na verdade, a ideia de que irá ocorrer uma alteração na morfologia com a incorporação de mais partículas de N, acaba por se verificar na topografia da amostra com TiNAg estequiométrica, onde são visíveis enormes aglomerados de Ag. Mais uma vez estas modificações, são justificáveis pela presença de Ag livre na amostra estequiométrica, e da possível formação de um composto TiAg nas amostras sub-estequimétricas *(Capitulo 3 e 4)*.

Fazendo referência ao modelo proposto por J. A. Thornton [8] que apresenta uma visão geral da morfologia, a nível qualitativo, desenvolvida em filmes preparados por PVD, em que se distinguem 4 zonas (Figura 49): numa primeira zona denominada zona I, os revestimentos caracterizam-se por uma estrutura colunar aberta, constituída por superfícies de substratos rugosas, orientações oblíquas do substrato relativamente ao fluxo de átomos pulverizados e por pressões relativamente elevadas de gás de trabalho; uma segunda zona, denominada por zona de transição T, caracteriza-se ainda por uma estrutura tipo colunar mas de maiores densidades. O crescimento típico desta zona é promovido por pressões de trabalho baixas, o que permite

maiores mobilidades atómicas originando deste modo a densificação dos filmes. Os materiais produzidos com características desta zona apresentam propriedades próximas do correspondente material volumétrico. Finalmente as duas zonas denominadas por II e III, são caracterizadas por apresentarem estruturas em grãos densos e separados por fronteiras intercristalinas distintas (em geral colunar). No caso em estudo, as amostras de TiNAg sub-estequiométricas situam-se na zona I evoluindo gradualmente com o aumento do teor em N para a amostra TiNAg estequiométrica, correspondente à zona III.

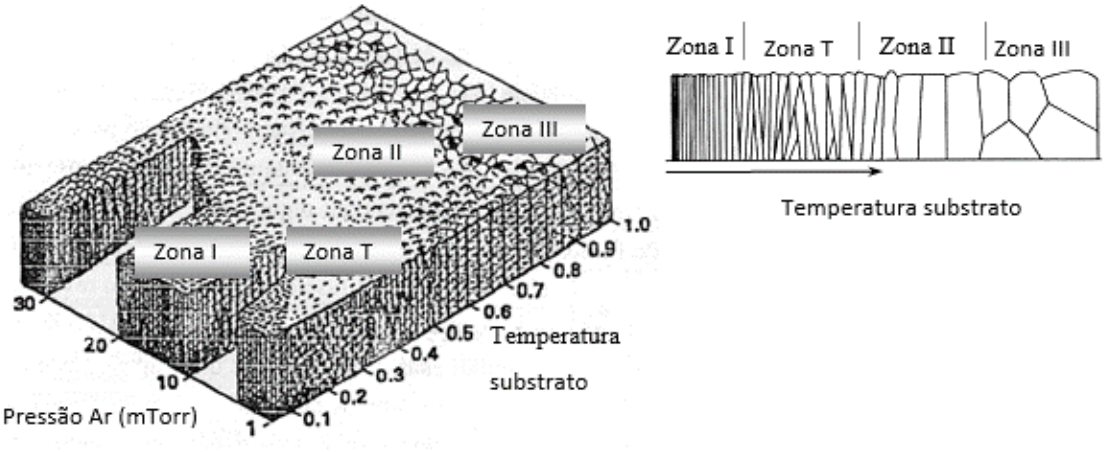


Figura 49 - Evolução morfológica dos filmes finos de acordo com Thornton [9]

Para melhor compreender as implicações morfológicas resultantes da influência da alteração do parâmetro de deposição referente ao fluxo de azoto, caraterizaram-se estruturalmente os revestimentos produzidos através da técnica de XRD (*Secção 2.3.3*).

Na Figura 50 estão representados os diferentes difratogramas das amostras com diferentes fluxos de N (ϕ N), onde são visíveis algumas alterações estruturais pertinentes.

Assim, prestando uma atenção minuciosa aos difratogramas dos revestimentos produzidos, é possível constatar na amostra com 1 e 2 sccm de fluxo de N, a presença de apenas um pico de difração relevante: um primeiro pico, na posição angular ~38° no plano de difração (111), possivelmente correspondente ao composto intermetálico TiAg de estrutura tetragonal (carta ICDD nº 00-006-0560). Na realidade o pico de difração na posição angular a 38° pode também ser Ag (mesma posição angular), mas tendo em conta a baixa quantidade de N presente no filme fino, que favorece a ligação metálica de Ti com Ag, como se constata pelas observações SEM, é possível assumir que se trata do composto TiAg (Figura 47 e 48). No terceiro difractograma o pico de difração TiAg a 38° perde alguma intensidade. De referir também o aparecimento de

dois novos picos de difração (ainda com pouca definição) a ~44° e ~64°, correspondentes à fase TiAg-tetragonal nos planos de difração (200) e (220), respetivamente. No difractograma com o máximo de teor em N referente às amostras sub-estequiométricas, o pico de difração de TiAg-tetragonal do plano de difração (111) reforça a sua intensidade, em simultâneo com uma pequena saliência que possivelmente indica o crescimento de um pico de difração de Ag na posição angular ~38°.

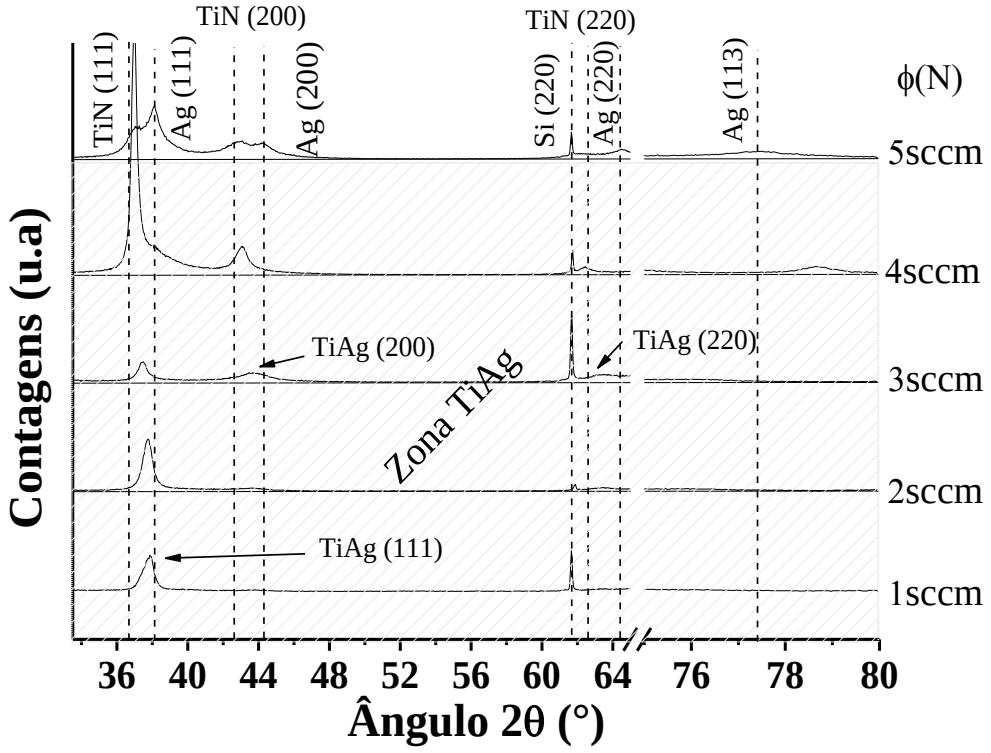


Figura 50 - Difratogramas das amostras com a evolução do fluxo de N

O mesmo comportamento é observado para os picos de difração secundários de TiAg nas posições angulares ~44° e ~64°. De grande relevância é o desvio claríssimo de todos os picos de difração referentes à fase TiAg-tetragonal para posições angulares menores, indicando um aumento do parâmetro de rede, justificado pelo aumento considerável de partículas de N (aumento do fluxo de N) que se vão incorporando nos interstícios da estrutura tetragonal de TiAg, alargando-a. Por fim, no quinto difractograma, surgem as maiores alterações estruturais, já que os picos de difração referentes à fase TiAg-tetragonal nas posições angulares ~38° e ~44°, que se dividem em dois picos de difração distintos: uma fase TiN-fcc a ~36° no plano de difração (111) [2, 10-12] e outra fase Ag-fcc a ~38° no plano de difração (111); e uma fase TiN-fcc a ~42° [2, 10-12] no plano de difração (200) e outra fase Ag-fcc a ~44° no plano de difração (200). Relativamente ao pico de difração TiAg-tetragonal a 64° no plano de difração (220),

transforma-se num pico de difração da fase Ag-fcc no plano de difração (220). De referir ainda, um novo pico de difração da fase Ag-fcc no plano de difração (113). Estas alterações estruturais são facilmente justificáveis por se ter atingido a estequiometria nos revestimentos TiNAg, uma vez que as amostras de TiN-estequiométrico ou quase estequiométrico possuem os seus interstícios ocupados por átomos de N, libertando partículas de Ag ao longo dos revestimentos *(Capítulo 3 e 4),* tal como se observou nas observações SEM (Figuras 47 e 48). É notória também uma maior cristalinidade nos revestimentos TiNAg durante o crescimento sob condições de N deficitárias (correspondentes a inferiores teores de N) relativamente ao revestimento TiNAg estequiométrico.

A análise morfológica e estrutural dos revestimentos tendo em conta o fluxo de N utilizado na deposição desta série, permite entender os comportamentos das duas principais propriedades que são necessárias para a aplicação que se pretende (resistividade elétrica e módulo de elasticidade). Na Figura 51 está representado o comportamento da resistividade elétrica com o aumento da razão N/Ti.

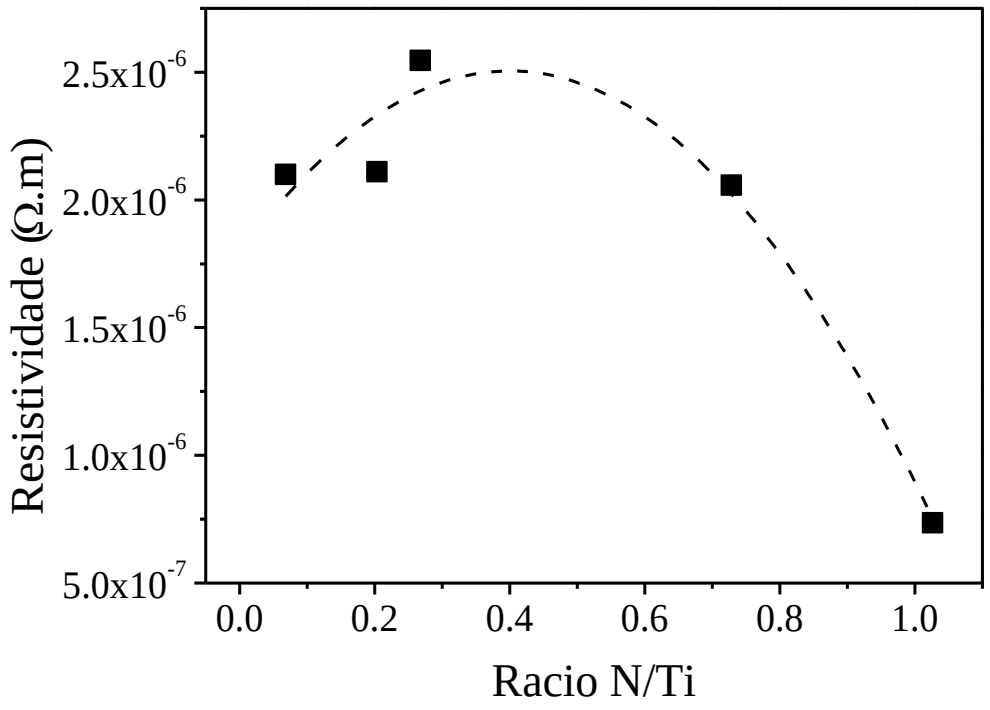


Figura 51 - Variação da resistividade elétrica com o rácio N / Ti, com um erro associado da ordem de grandeza da medida

Observando a Figura 51, é notório um aumento geral dos valores da resistividade elétrica com a diminuição do teor em N (e do rácio N/Ti). Na realidade, esta descida deve-se essencialmente ao aumento do teor em Ag À medida que o teor em N aumenta, devido ao envenenamento do alvo Ti, referido anteriormente. De fato para as amostras de TiNAg sub-estequiométricas são identificáveis valores de resistividade na ordem dos $2.2\times10^{-6}\Omega$.m, uma ordem de grandeza maior que o valor da resistividade da amostra TiNAg estequiométrica ($3\times10^{-7}\Omega$.m). No que toca às amostras sub-estequiométricas, este comportamento estagnado dos valores de resistividade com a razão N/Ti era já expectável, uma vez que a capacidade condutora destes revestimentos iria depender da formação do composto intermetálico TiAg, que ocorre ao longo de todas as amostras sub-estequiométricas, assumindo a resistividade típica dos valores de TiAg [13]. De fato, as análises morfológicas (nomeadamente as estruturas colunares de TiAg de caráter metálico), e estruturais realizadas a estes revestimentos, fizeram perspetivar esta estagnação da resistividade, essencialmente porque não se verificam grandes alterações a nível da sua estrutura e morfologia. De referir ainda que, a variação verificada e discutida, possui uma pequena gama de valores, mantendo-se na mesma ordem de grandeza.

Na Figura 52 está representado o comportamento da dureza e do módulo de elasticidade com o aumento da razão N/Ti.

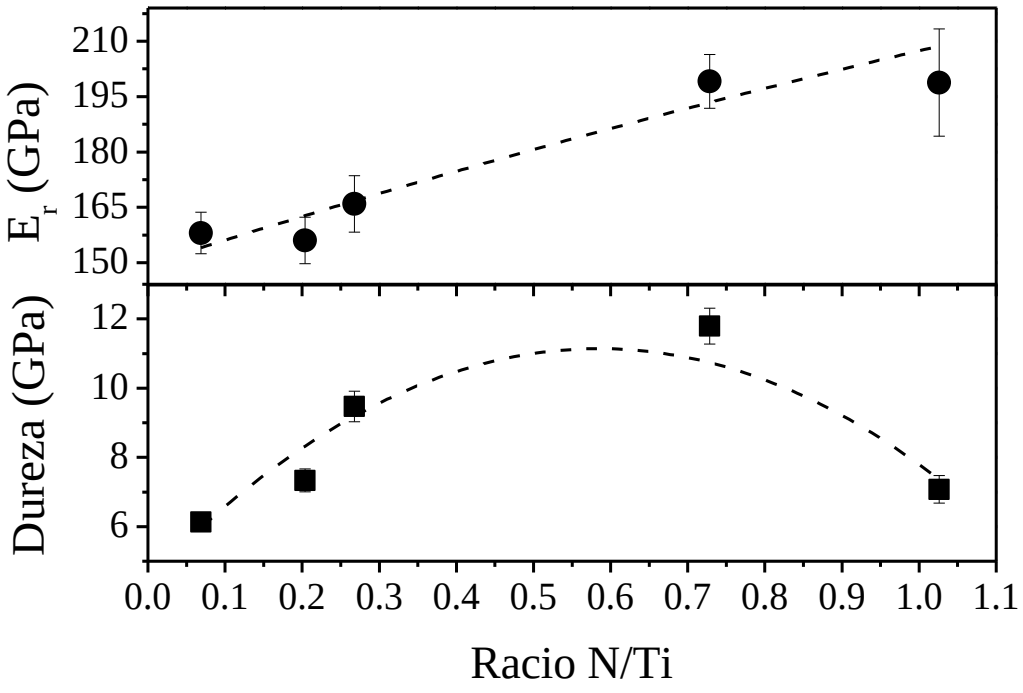


Figura 52 - Variação do módulo de elasticidade reduzida e da dureza com o aumento do rácio N / Ti

Na Figura 52, é observável uma evolução linear crescente do Er (com valores a variar entre os 160 e os 200 GPa) com o aumento da razão N/Ti. Enquanto a dureza dos revestimentos possui duas situações a realçar: primeiro uma evolução crescente da dureza (com valores entre os 6 e os 12 GPa) nas amostras TiNAg sub-estequiométricas com um decréscimo, para valores na ordem dos 7 GPa para a amostra TiNAg estequiométrica. De fato, estes valores tanto da dureza como do módulo de elasticidade, estão em concordância com a evolução morfológica e estrutural analisada, já que com o aumento do teor de N (consequentemente, aumento do rácio N/Ti), maior é a área de TiN duro disponível, justificando o aumento da dureza nas amostras TiNAg sub-estequiométrica. No que diz respeito à amostra TiNAg estequiométrica, os fenómenos de segregação, aglomeração e coalescência das partículas macias de Ag, distribuindo-se e ocupando a maior parte da superfície da matriz de TiN, justificam a queda considerável dos valores de dureza e a subtil queda dos valores do Er.

5.3 Conclusão

Neste capítulo abordou-se a deposição da série 1 de filmes finos de TiNAg, correspondente à deposição com uma gama de fluxo de N (entre 1 e 5 sccm), e caracterizada, com o objetivo de selecionar a zona ótima de composição de N, para a utilização como elétrodos de aquisição de biopotenciais. Durante a caracterização efetuada, o comportamento de todo o conjunto de revestimentos produzidos possuía uma diferença acentuada entre as amostras TiNAg sub-estequiométricas e a amostra TiNAg estequiométrica (Figura 53). Verificou-se que as amostras TiNAg sub-estequiométricas apresentavam uma estrutura colunar bem definida, com pouca porosidade e baixa rugosidade superficial típica do composto TiAg, que com o aumento do teor de N proporciona um aumento da compactação, e consequentemente um aumento dos valores da resistividade elétrica e da dureza/módulo de elasticidade. No que diz respeito à amostra TiNAg estequiométrica, onde os fenómenos de segregação das partículas de Ag observados nas observações SEM e XRD resultam na desagregação por completo das estruturas colunares típicas do TiN e na formação de enormes aglomerados de Ag tanto à superfície como ao longo do filme fino, assumindo uma morfologia mais granular - compacta e extremamente rugosa, resultando numa diminuição drástica dos valores da resistividade elétrica e da dureza/E_r.

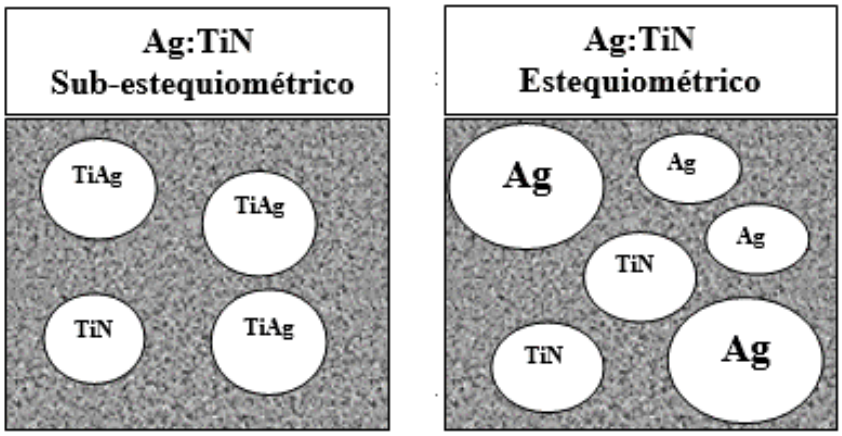


Figura 53 - Representação esquemática das amostras sub-estequiométricas e estequiométrica

Tendo em conta a aplicação, e não perdendo de vista a necessidade de se obter um revestimento com baixa resistividade elétrica e módulo de elasticidade, esta série revela elevada importância, já que o estudo da variação da composição de N proposta, influenciou morfológica e estruturalmente os revestimentos e as suas propriedades, permitindo controlar o fenómeno de segregação de Ag, Pelas razões enunciadas anteriormente, a otimização do fluxo de N que se pretendia foi atingida, entendendo-se que o fluxo de N de 2sccm, transmite maior equilíbrio entre as propriedades funcionais que se pretende para o composto final.

Bibliografia

1- J. F. Pierson, D. Wiederkehr, A. Billard, Thin Solid Films, 478 (2005) 196–205.

2- F.Vaz, P.Machado, L.Rebouta, J.A.Mendes, S.Lanceros-Me´ndez, L.Cunha, S.M.C. Nascimento, Ph. Goudeau, J.P. Rivie`re, E. Alves, A. Sidor, Thin Solid Films 420-421 (2002) 421–428.

3- F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Mendez, J.A. Mendes, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Rivie`re, F. Ribeiro, I. Moutinho, K. Pischow, J. de Rijk, Surf. Coat. Tech., 191 (2005) 317-323.

4- L.T. Cunha, P. Pedrosa, C.J. Tavares, E. Alves, F. Vaz, C. Fonseca, Electrochimica Acta 55 (2009) 59–67.

5- K. Lal, A.K. Meikap, S.K. Chattopadhyay, S.K. Chatterjee, M. Ghosh, K. Baba, R. Hatada, Physica B, 307 (2001) 150–157.

6- C.-S. Shin, S. Rudenja, D. Gall, N. Hellgren, T.-Y. Lee, I. Petrov, J. E. Greene, J. Appl. Phys., 95 (1) (2004) 356-362.

7- A. G. Spencer, R. P. Howson, R. W. Lewin, Thin Solid Films 158 (1988) 141-149

8- J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Tech., 15 (1978) 171-177.

9- F. Vaz, Tese de Doutoramento, "Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Ti1-xSixNy, crescidos por Pulverização Catódica Reativa em Magnetrão", Universidade do Minho, 2000.

10- F. Vaz, P. Machado, L. Rebouta, P. Cerqueira, Ph. Goudeau, J.P. Riviere, E. Alves, K. Pischow, J. de Rijk, Surf. Coat. Tech., 174 –175 (2003) 375–382.

11- L.A. Rocha, E. Ariza, J. Ferreira, F. Vaz, E. Ribeiro, L. Rebouta, E. Alves, A.R. Ramos, Ph. Goudeau, J.P. Riviere, Surf. Coat. Tech., 180 –181 (2004) 158–163.

12- P. LeClair, G. Berera, J. Moodera, Thin Solid Films, 2000, 376, 9–15.

13- C. Lopes, C. Gonçalves P. Pedrosa, F. Macedo, E. Alves, N.P. Barradas, N. Martin, C. Fonseca, F. Vaz, Submitted to Applied Surface Science.

Capítulo 6 – Estudo dos filmes finos depositados em substrato polimérico

6.1 Introdução

Após a otimização da quantidade de Ag e da sua estabilidade térmica (série 0) e da otimização do fluxo de N (*série 1*), chega o momento de se proceder à produção dos elétrodos finais para a aplicação em EEG. Pretende-se com recurso à pulverização catódica por magnetrão, produzir elétrodos de base polimérica flexível (nomeadamente, o poliuretano termoplástico (TPU)) revestidos por TiNAg, que possuam as vantagens de toda a evolução tecnológica do passado, com a adição da capacidade bactericida, do aumento da condutividade elétrica e da ductilidade inerente à Ag, conferindo a flexibilidade necessária para proporcionar uma melhor conformação dos elétrodos ao escalpe, melhorando significativamente o contacto, e consequentemente o sinal adquirido pelo mesmo (*série 2*). De referir a elevada importância do estudo da deposição de filmes finos em substratos poliméricos que será realizado, já que constitui um desafio tecnológico bastante interessante e alvo de estudo de vários grupos de investigação, abrindo a porta a aplicações verdadeiramente inovadoras. Na realidade, devido ao desenvolvimento tecnológico atual, existente na área da tecnologia de filmes finos, cada vez mais se exige a conjugação de propriedades de famílias de materiais de diferentes caraterísticas/aplicações, como no caso de revestimentos metálicos em substratos poliméricos. Inicialmente, os polímeros surgiram relacionados com a engenharia microeletrónica (condensadores, isoladores, proteção de circuitos microeletrónicos), devido aos seus níveis segurança e bom funcionamento em ambientes corrosivos [1-6]. Posteriormente as aplicações foram evoluindo desde os revestimentos anti-reflexos [7], resistentes à humidade [8] ou à luz solar [9], ao ramo da biomedicina [10-12], indústria automóvel [13], membranas permeáveis e seletivas [14-17].

São reconhecidos, no entanto, os problemas decorrentes de uma deposição de filmes finos em polímeros, salientando-se a impossibilidade de se depositar a elevadas temperaturas (o choque térmico provoca degradação do polímero) [18] e a má adesão entre o sistema polímero/filme fino [19,20], devido à baixa energia superficial, à natureza inerte e hidrofóbica da superfície do polímero [21]. Assim sendo, devido à falta de afinidade química entre revestimentos metálicos e substratos poliméricos (energia de coesão dos metais é duas ordens de grandeza maior que a dos polímeros) [20], é necessário modificar a superfície do substrato, permitindo assim alcançar uma melhor adesão do sistema [19]. Com o intuito de

modificar/ativar a superfície em termos físicos e químicos, existem muitos métodos capazes, tais como tratamentos químicos, térmicos, elétricos e mecânicos. O processo mais usual consiste na descarga elétrica/plasma, tal como foi utilizado em projetos anteriores realizados por L.Yang et al. [22] e W.T Li et al. [20]. Os principais resultados obtidos por este método revelam a sua eficácia na referida ativação da superfície, para além de funcionar como "etching" ou, na maioria dos casos, um efeito combinado das duas funções. A ação do plasma origina várias quebras de ligações e eventos de ionização, bem como várias colisões secundárias. As subsequentes fragmentações moleculares, reações e processos de ionização resultam numa vasta gama de funcionalidades das superfícies tratadas. Dos vários grupos funcionais que podem ser formados na superfície de um polímero tratado, responsáveis pela formação de radicais livres, ativando a superfície dos polímeros, destacam-se, entre outros, os seguintes [23, 24]: grupos amina (são obtidos através de tratamentos de plasma em atmosferas de N_2, H_2, N_2/H_2, NH_3, NH_3/Ar e NH_3/H_2.); grupos carboxilo (são obtidos, principalmente, através de tratamentos de plasma em atmosferas de CO e CO_2); e grupos hidroxilo (a formação destes grupos funcionais recorrem, uma vez mais, à exposição das superfícies tratadas ao oxigénio atmosférico ou, alternativamente, a um tratamento de plasma em atmosfera de O_2 imediatamente após o tratamento inicial em atmosfera de Ar.) O tratamento de plasma a utilizar foi previamente otimizado por P. Pedrosa [25], onde estudou dois tipos de tratamentos de plasma (Ar e O) com variação dos respetivos fluxos, concluindo que os filmes finos de TiN estequiométrico depositados em discos de PC, com um fluxo de 6.0 sccm de N com um tratamento de plasma com 80 sccm de Ar, são os que exibem melhor comportamento nos parâmetros analisados (bom aspeto superficial e cor atrativa, boa adesão e baixa resistência elétrica (40,1Ω), dado ser um filme estequiométrico (Ti/N~1), logo, com um carácter metálico reduzido [25]. Entre a grande variedade de filmes poliméricos, foi escolhido o poliuretano, devido à crescente utilização, devido ao seu baixo preço e ao excelente equilíbrio entre o desempenho mecânico (excelente resistência, resiliência e flexibilidade) e químico (barreira química) e pela sua biocompatibilidade, assim como caraterísticas como a translucidez, transparência, incolor ou ligeiramente amarelada, composto basicamente por poliéster, muito aplicado na moldação por injeção e na extrusão. O polímero pretendido – poliuretano termoplástico – para a utilização como substrato para os revestimentos em estudo neste projeto, necessitaram de um prévio tratamento, já que surgiu a necessidade de produzir placas/folhas, a partir do poliuretano termoplástico granulado WHT-1495EC, fornecido pela empresa Yantai Wanhua Polyurethanes Co., Ltd (Anexo A). Este

tratamento prévio engloba a técnica de moldação por compressão a quente, com recurso a uma prensa hidráulica Geo. E. Moore 8 Son. Hidraulic Press 9261X, que se encontra no Departamento de Polímeros da Universidade do Minho (Figura 54). Esta técnica consiste na organização de um sistema constituído por um molde (onde se colocam os grânulos de poliuretano), colocado entre duas folhas de teflon (isolante) e duas placas metálicas (de modo a criar uma compressão uniforme – a compressão máxima utilizada foi aproximadamente 20 ton) (Figura 54), seguido de um aquecimento deste mesmo sistema entre dois blocos com resistências no seu interior. Este patamar de aquecimento estabiliza cerca de 10/20°C acima da temperatura de fusão do polímero a trabalhar (no caso, 200°C foi a temperatura utilizada). O processo de aquecimento demora aproximadamente 10 min, seguido de um arrefecimento com recurso a um sistema de arrefecimento por água. Após a etapa de arrefecimento, retira-se a placa/folha de poliuretano termoplástico produzida.

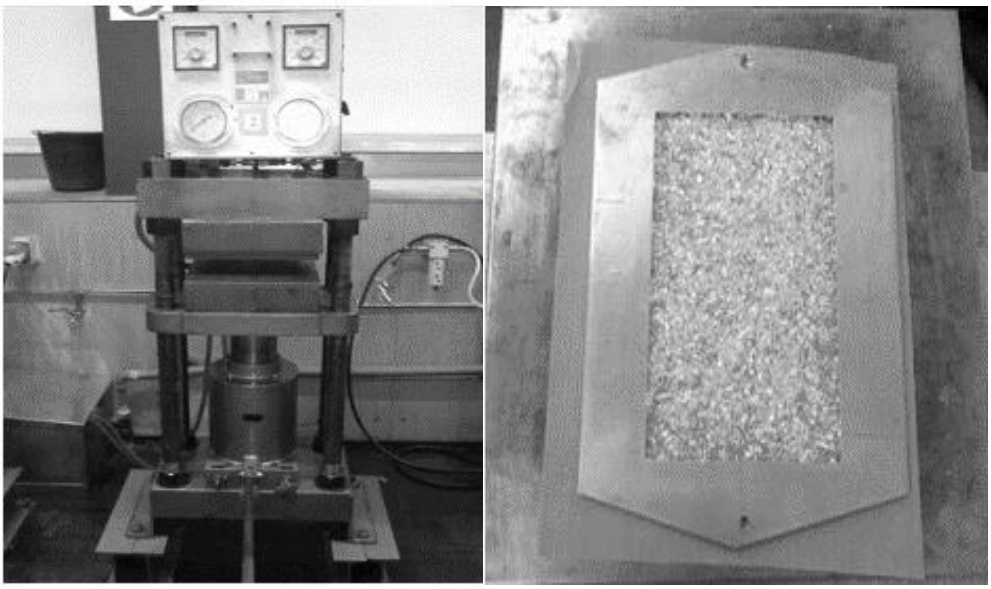


Figura 54 - Prensa hidráulica Geo. E. Moore 8 Son. Hidraulic Press 9261X; Poliuretano termoplástico granulado WHT-1495EC

Após a produção do substrato polimérico pretendido, é possível prosseguir para a deposição dos revestimentos em estudo nos substratos produzidos.

6.2 Filmes finos de Ti em substrato polimérico

Sabendo de antemão que para a avaliação da interação entre um revestimento e um substrato, vários fatores devem ser estudados, e tendo em conta o processo utilizado para a produção dos revestimentos (pulverização catódica por magnetrão), assim como o tratamento de superfície aplicado ao substrato polimérico (tratamento de plasma), o parâmetro da corrente

aplicada durante o processo de produção dos mesmos revestimentos foi estudado. De fato, a corrente aplicada no alvo, durante a deposição assume elevada relevância por ser um dos parâmetros que mais influenciam as caraterísticas e propriedades dos filmes finos (espessura, adesão revestimento/substrato, propriedades específicas, etc.) [26,27].

Assim sendo, com recurso a uma deposição de um filme fino de Ti com diferentes correntes de deposição (2A< I <0.5A) em PET (*série 2*) pretende-se estudar a adesão revestimento/polímero, através do de um teste qualitativo, para além do estudo da variação da resistência elétrica durante um ensaio de tração (*Secção 2.3.4.2)* . Neste ponto, assume determinante importância a otimização das condições de deposição, sendo crucial a obtenção de um revestimento compacto, sem fissuras, com resistividades elétricas baixas e boa adesão ao substrato. Como tal, será utilizado um revestimento de Ti e não um revestimento de TiNAg, uma vez que estaríamos a introduzir variáveis indesejáveis que iriam surgir pela simples variação da corrente de deposição, tais como estequiometrias N/Ti e concentrações de Ag não uniformes. A opção pelo substrato de PET ao invés do substrato que se pretende utilizar no protótipo final, não possui relevância neste ponto, já que o que se pretende é simplesmente otimizar a corrente aplicada no alvo de modo a se obter determinadas propriedades. Durante o processo de produção dos revestimentos, utilizou-se um alvo composto por Ti (99,96 at.% de pureza / 200 x 100 x 6 mm^3) com uma atmosfera de Ar (60sccm), com uma pressão de trabalho aproximadamente constante durante as deposições, variando apenas ligeiramente entre 0.40 e 0.70 Pa. A temperatura utilizada variou entre os 40 e os 60°C durante todo o processo de deposição, cuja duração variou consoante a corrente utilizada (Tabela 2), de modo a se obter uma relação de equilíbrio entre as propriedades e a adesão do filme fino ao substrato.

Tabela 2 - Relação entre o tempo e a corrente de deposição

Tempo (s)	Corrente (A)
600	2
900	1.5
1200	1
2400	0.5

Tendo em conta a intenção de se analisar a influência da corrente aplicada no alvo de Ti, tanto na adesão do filme fino de Ti depositado sob um substrato de PET, como na variação da resistividade elétrica, como na capacidade de deformação a partir do qual o filme fino de Ti perde as suas caraterísticas elétricas, foram realizados uma série de ensaio de caracterização. Na Figura 55, é representada a variação da resistência elétrica dos filmes finos de Ti produzidos com 0.5A (Figura 55.a)) e 2A (Figura 55.b)) de corrente aplicada no alvo, à medida que é aplicada uma força, provocando uma deformação nos filmes finos de Ti.

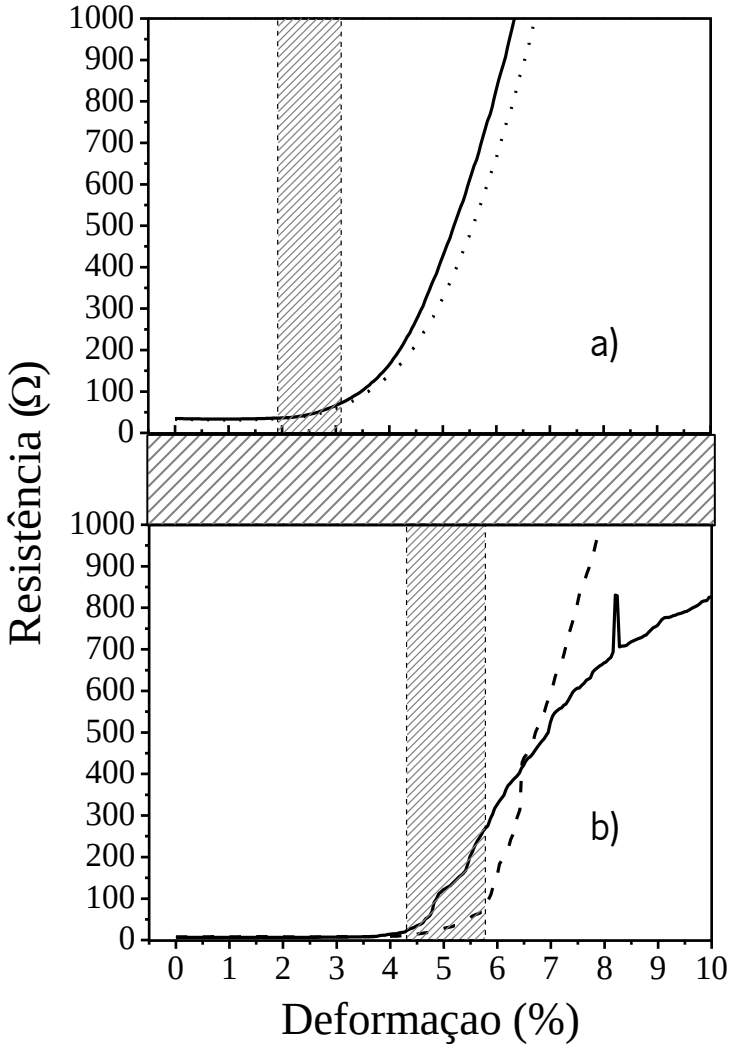


Figura 55 - Variação da resistência elétrica dos filmes finos de Ti depositados num substrato de TPU ao longo da deformação induzida pelo ensaio de tração: a) amostra com 0.5A; b) amostra com 2A

De fato, observando a Figura 55, é claro que, com o aumento da corrente aplicada ao alvo, a deformação a partir do qual os filmes de Ti, aumentam consideravelmente a sua resistência elétrica, é também maior, variando entre os 2 e os 3% para a amostra com 0.5A de corrente

aplicada no alvo, e com uma variação entre os 4,5 e os 6% para a amostra com 2A de corrente aplicado no alvo (correspondendo a uma variação de cerca de 2 vezes).

A Figura 56 demonstra a evolução da resistência elétrica e da deformação crítica (deformação a partir do qual, a resistência elétrica sofre uma variação drástica) com a variação da corrente elétrica aplicada no alvo de Ti.

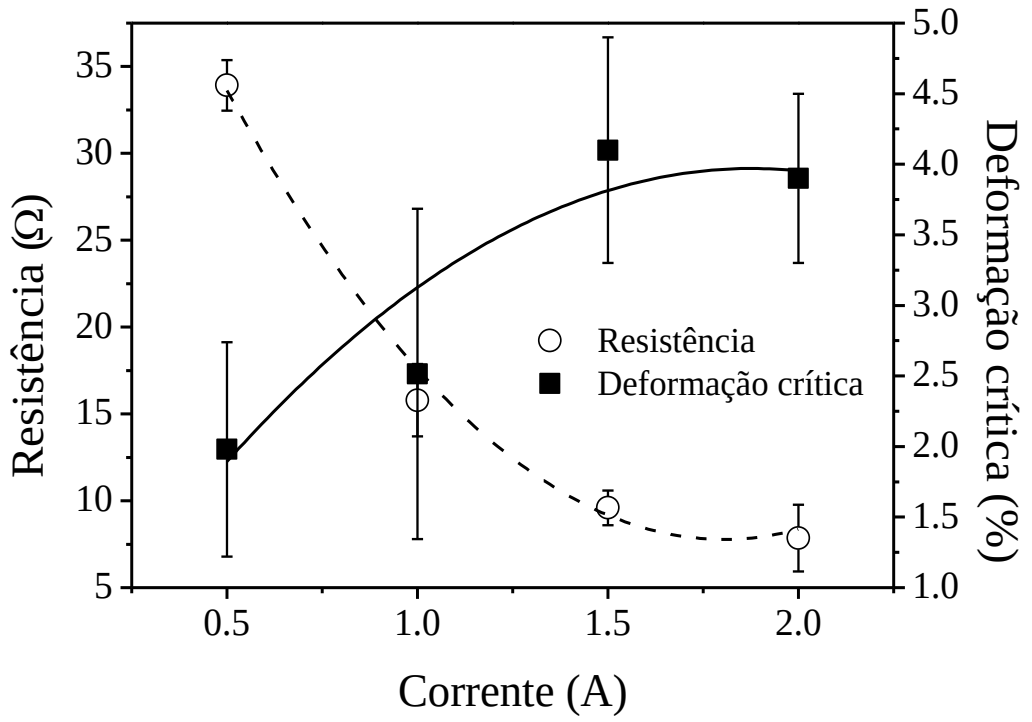


Figura 56 - Variação da resistência elétrica e da deformação crítica dos filmes finos de Ti depositados num substrato de TPU com a corrente aplicada ao alvo

Observando a Figura 56, é clara a antítese comportamental entre a resistência elétrica e a deformação crítica à medida que se aumenta a corrente aplicada no alvo de Ti. Enquanto a resistência elétrica diminui drasticamente (de 35 para 7Ω) com o aumento da corrente aplicada, a deformação a partir do qual as amostras de Ti modificam o seu comportamento elétrico aumenta para praticamente o dobro (de ~2% para ~4%). Na realidade, estes resultados vão de encontro ao que se perspetivava, já que com o aumento da corrente de deposição aplicada no alvo, maior é a energia com que os iões interagem com o alvo, e consequentemente, maior é a energia com que os átomos são ejetados do alvo em direção ao porta-substrato; chegando ao porta-substratos com mais energia, o filme fino formado é caraterizado por uma maior compactação/densidade e cristalinidade influenciando decisivamente tanto a morfologia como

consequentemente as suas propriedades fundamentais [28,29]. A maior compactação revelada pelos filmes finos de Ti com maior corrente implica também, a maior presença de fissuras e outros defeitos inerentes à mais fraca adesão do revestimento ao substrato polimérico (Figura 57), que influencia drasticamente as propriedades dos filmes finos de Ti [27,30].

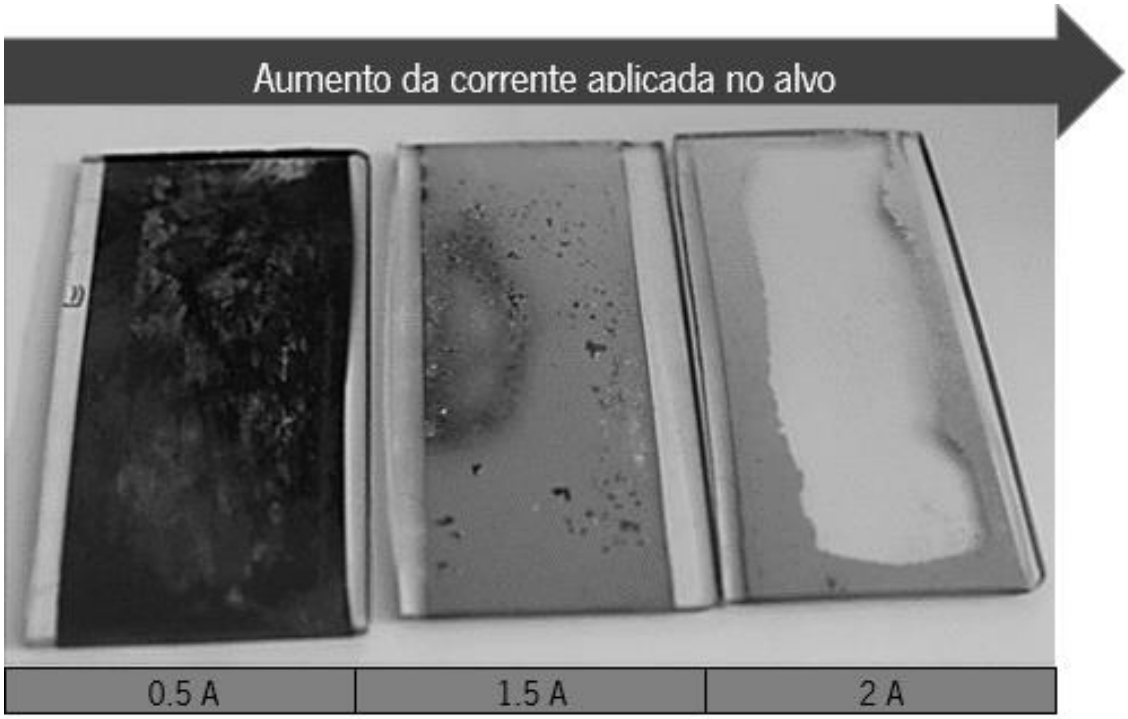


Figura 57 - Variação da qualidade de adesão dos filmes finos de Ti depositados num substrato de TPU com a corrente

Através da observação das imagens de microscopia ótica (Figura 58), são identificáveis as diferenças a nível da presença de fissuras com o aumento da corrente aplicada ao alvo de Ti mencionada anteriormente. De fato, o aumento da corrente de 0.5A para 2A, revela também um aumento drástico do número de fissuras, influenciando compreensivelmente a variação da resistência elétrica [27,30].

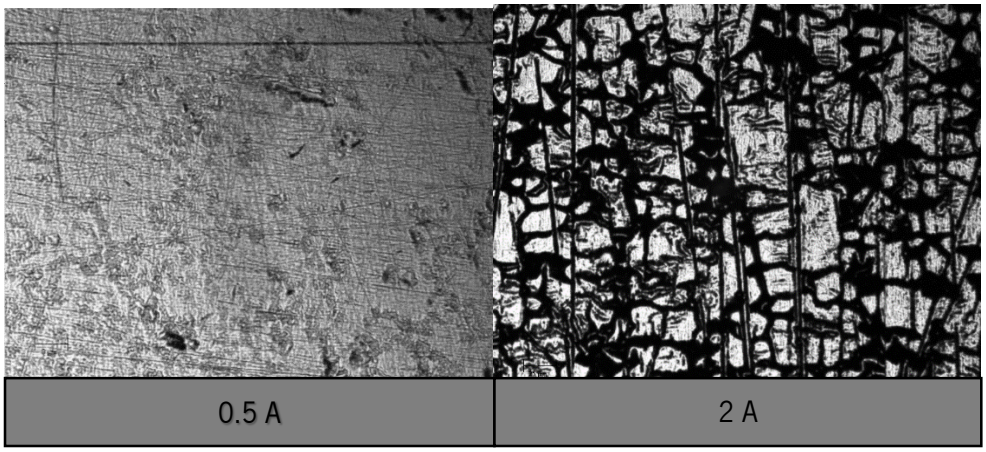


Figura 58 - Imagens óticas dos filmes finos de Ti depositados num substrato de TPU com 0.5A e 2A de corrente aplicada no alvo

Após a análise da influência da corrente aplicada no alvo de Ti sobre as propriedades cruciais pretendidas para a aplicação, concluiu-se que a corrente ótima a aplicar ao alvo de Ti, será 1.5A, já que em relação às propriedades específicas (resistência elétrica e deformação crítica) do revestimento com 2A, possui praticamente os mesmos valores, sobressaindo-se a maior capacidade de adesão ao substrato.

6.3 Filmes finos de TiNAg otimizados em substrato polimérico

Assim sendo, após todas as otimizações realizadas (otimização da composição de Ag - ~20 at. % -, do fluxo de N_2 – 2sccm -, e da corrente de deposição – 1,5A), é atingida a última etapa do projeto. Neste ponto, filmes finos de TiN_2Ag_x, com x correspondente às composições das amostras representativas estudadas no *Capítulo 4,* foram depositados num substrato poliméricos – TPU (poliuretano termoplástico) - com recurso à deposição catódica reativa por magnetrão (*Capitulo 2.2*), com o intuito de estudar o caráter elétrico e mecânico (resistência elétrica e a deformação crítica).

Durante o processo de produção dos revestimentos, utilizou-se um alvo composto por Ti (99,96 at.% de pureza / 200 x 100 x 6 mm^3) e 13 pedaços de Ag (0,8 x 0,8 cm^2 e 1 mm de espessura coladas sobre a superfície do alvo), com uma atmosfera de gás composta de Ar (60sccm) e N_2 (2sccm), com uma pressão de trabalho aproximadamente constante durante as deposições, variando apenas ligeiramente entre 4×10^{-3} e 7×10^{-3} Pa. A temperatura utilizada durante os 900s de deposição variou entre os 40 e os 60°C.

Nesta etapa, pretende-se avaliar a partir de que deformação, o filme fino de TiNAg otimizado e depositado sobre um substrato de TPU, sofre uma alteração drástica na sua

resistência elétrica. Na Figura 59, está representada a variação da resistência elétrica e a deformação crítica dos filmes finos de TiNAg otimizados, com diferentes composições de Ag (referentes às amostras representativas anteriormente estudadas).

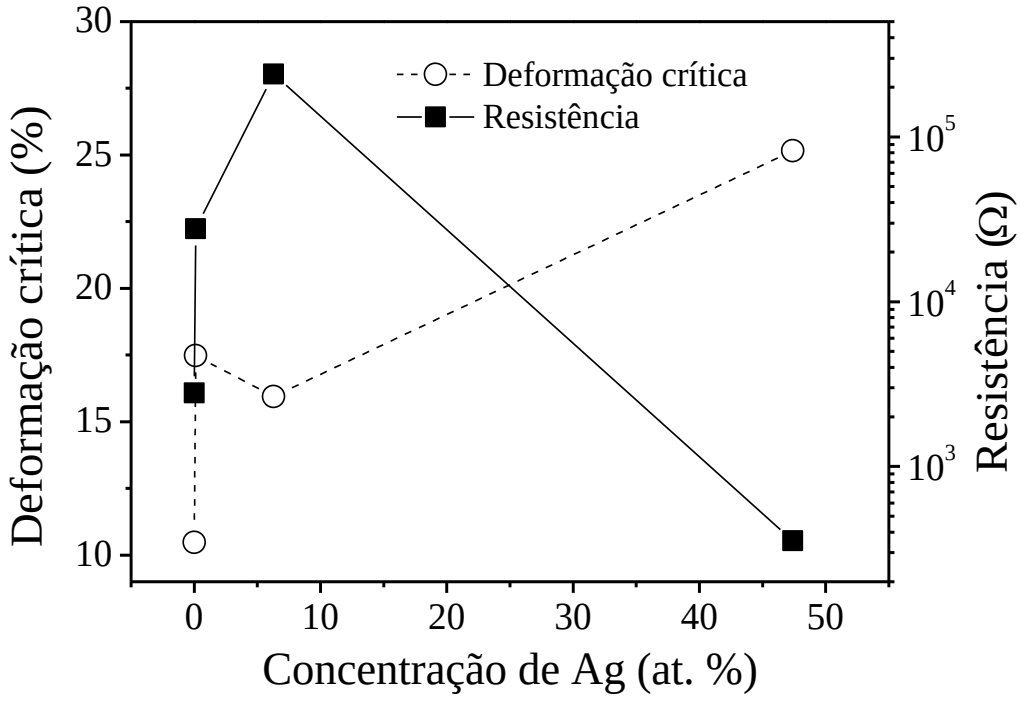


Figura 59 - Variação da deformação crítica e da resistência elétrica dos filmes finos representativos depositados num substrato de PU

Pela observação da Figura 59, constata-se que para baixos teores de Ag, os valores da deformação a partir do qual a resistência elétrica aumenta é menor, em comparação com as amostras com elevados teores de Ag. De fato, este resultado era expectável, já que a incorporação de Ag no revestimento de TiN tinha como um dos principais objetivos, o aumento da sua ductilidade, e portanto o aumento da deformação durante o qual, o revestimento ainda é viável de se utilizar. Já no que toca à resistência elétrica, são observáveis dois comportamentos: primeiramente, para concentrações de Ag< 10 at. % um aumento da resistência elétrica à medida que decorre um aumento da composição de Ag, já justificado anteriormente pelo fato da Ag atuar como impureza; em segundo plano o comportamento da amostra com mais teor de Ag que apresenta uma diminuição drástica da resistência elétrica, que é coerente com o que se pretendia, já que se pretendia que com a incorporação de Ag nos revestimentos de TiN estivesse envolvida uma diminuição da resistividade elétrica (Equação 19) [31].

$$\rho = 2\pi s R f \tag{19}$$

Este comportamento pode ser justificado pela observação de microscopia ótica da superfície das amostras em estudo (Figura 60), onde é identificável um largo número de fissuras, que funcionam como barreiras à condução elétrica. Estas fissuras aumentam drasticamente com o aumento do teor de Ag, justificando o aumento drástico da resistência elétrica. É claro também que a aplicação de uma força de modo a provocar uma deformação nos revestimentos, aumenta também o número de fissuras, aumento consequentemente a resistência elétrica (Figura 60) [27].

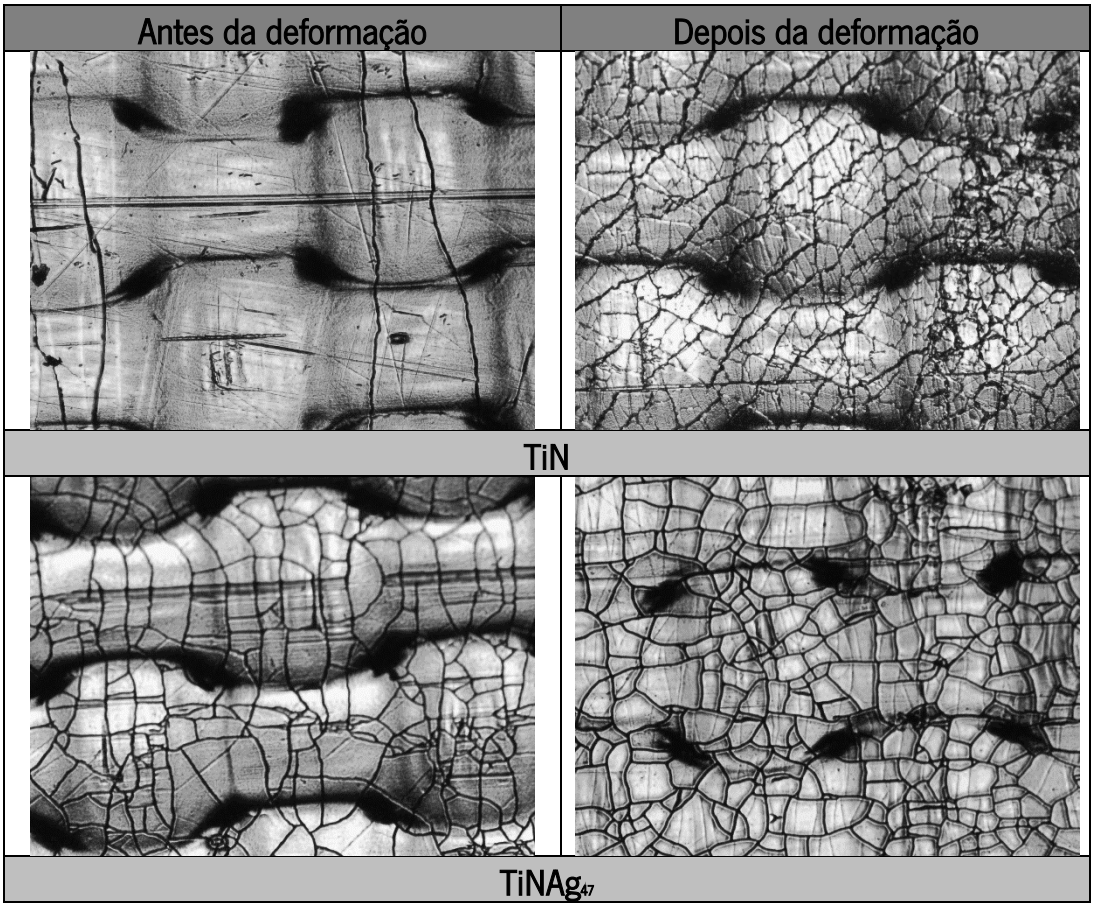


Figura 60 - Imagens óticas das amostras TiN e TiAg$_{\infty}$ antes e depois da deformação

Conclui-se portanto que a deposição, o revestimento de TiNAg é aplicável ao substrato polimérico que se pretendia utilizar para a aplicação em elétrodos EEG (obtendo-se caraterísticas/propriedades aceitáveis), possibilitando o salto para a produção do mesmo.

Bibliografia

1- A.A.C.R. Carvalho, Utilização da tecnica de pulverização catódica de radio-frequencia para a produçãoo de revestimentos de politetrafluoretileno. Aplicação à proteção de superfícies espectralmente selectivas, Tese de Doutoramento, (1986) p. 1-25.

2- A. Bradley, J. P. Hammer, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 15.

3- S. W. Ing, W. Davern, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 284.

4- P. J. Ozawa, IEEE Trans. Parts. Mater. Packag. P.M.P-5, (1969) 112.

5- A.Bui, H.Carchano, D. Sanchez, Thin Solid Films, 13 (1972) 207

6- K.W.Bieg, D.K.Ottesen, K.L.Brower, Sand Rep. 1798 (1979)

7- J.R. Hollahan, T.Wydeven, C.C. Johnson, Appl. Opt. 13 (1974) 1844.

8- R.H. Hopkins, R.A. Hoffman, W.E. Kramer, Appl. Opt., 14 (1975) 2631.

9- K.W.Bieg, K.B. Wischmann, Sol. Energy Mater., 3 (1980) 301

10- R. Hollahan, B.B. Stafford, R.D. Falb, S.T. Payne, J. Appl. Polymer. Sci., 13 (1969) 807.

11- F.Y. Chang, M. Shen, A.T. Bell, J. Appl. Polymer. Sci., 17 (1973) 2915.

12- K.G. Mayhan, A.W. Hahn, M.R. Havens, B.W Peace, NBS. Specl. Publ., 415 (2915).

13- A. Bradley, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. And Dev., 9 (1970) 101.

14- R. Liepins, J. Kearney, J. Appl. Polymer. Sci.,15 (1971) 1307.

15- A.F. Stancell, A.T. Spencer, J. Appl. Polymer. Sci.,16 (1972) 1505.

16- H. Yasuda, C.E. Lamaze, J. Appl. Polymer. Sci.,17 (1973) 201.

17- A.Suryanarayanan, J.J. Carr, K.G. Mayhan, J. Appl. Polymer. Sci.,18 (1974) 309.

18- P. Pedrosa, E. Alves, N. P. Barradas, P. Fiedler, J. Haueisen, F. Vaz, C. Fonseca, Corrosion Science, 56 (2012) 49–57.

19- M. R. Sanchis, O. Calvo, O. Fenollar, D. Garcia, R. Balart, Polymer Testing, 27 (1) (2008) 75–83.

20- W.T. Li, R.B. Charters, B. Luther-Davies, L. Mar, Appl. Surf. Sci., 233 (1-4) (2004) 227–233.

21- P. Pedrosa, “Revestimento de Polímeros Fléxiveis com Filmes Finos Condutores Para a Aplicação em Bio-Sensores.”, 1–26.

22- L. Yang, J. Chen, Y. Guo, Z. Zhang, Appl. Surf. Sci., 255 (8) (2009) 4446–4451.

23- A. J. B. Ferreira, “Estudo da influência da micro/nanoestrutura superficial na adesão de filmes finos de TiNx em materiais de Tereftalato de Polietileno (PET),” Universidade do Minho, 2009.

24- K. S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H. J. Griesser, Plasma Process. Polym. 2006, 3, 392–418.

25- P. Pedrosa, Tese de Doutoramento, "Ativação de substratos poliméricos para posterior revestimento," Universidade do Minho, 2008.

26- B.W. Arey, Handbook of deposition technologies for films and coatings, 11 (2010) 538-539

27- B.W. Arey, Handbook of deposition technologies for films and coatings, 15 (2010) 728-734

28- Milton Ohring, Material Science of thin films, 9 () 508

29- Z. Zhang, CBao, S. Ma, L. Zhang, S. Hou, J. Aust. Cer. Soc., 48 (2) (2012) 214 – 222

30- J. E. Mahan, Physical Vapor Deposition VI.1 (2000) 173-178

31- D.K. Schroder, Semiconductor Mat. And Dev. Charac., (2006)

Capítulo 7 – Funcionalização do filme fino de TiNAg otimizado

7.1 Introdução

Após a otimização do filme fino TiNAg realizada ao longo de todo o projeto, é de todo o interesse demonstrar a viabilidade do mesmo numa aplicação real. Assim sendo, depositou-se o revestimento otimizado num substrato de TPU com a forma de uma "escova" (Figura 61), tendo sido aplicada uma corrente contínua de 1,5A num alvo composto por Ti (99,96 at.% de pureza / 200 x 100 x 6 mm^3) e 13 pedaços de Ag (0,8 x 0,8 cm^2 e 1 mm de espessura coladas sobre a superfície do alvo), com uma atmosfera de gás composta de Ar (60sccm) e N (2sccm), correspondente a uma pressão de trabalho aproximadamente constante durante as deposições, variando apenas ligeiramente entre 4×10^{-3} e 7×10^{-3} Pa. A temperatura utilizada durante os 900s de deposição variou entre os 40 e os 60°C. Com o intuito de comprovar a eficiência/performance deste elétrodo, foi realizado um ensaio real de captação de sinal bioelétrico (EEG) in-vivo, de modo a comparar os resultados do protótipo em estudo com os elétrodos comercialmente usados.

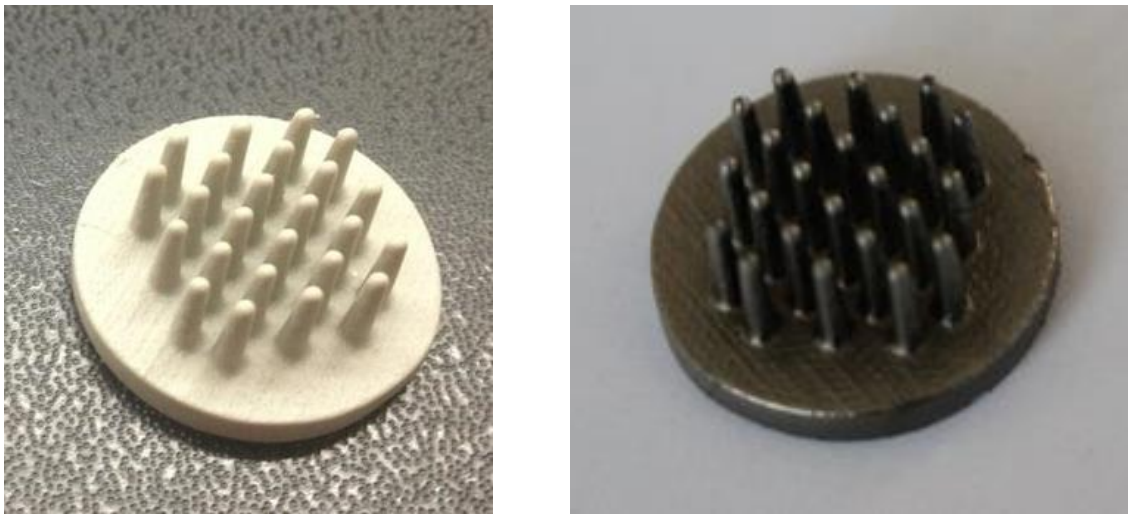


Figura 61 – Elétrodo sem e com o revestimento de TiNAg otimizado em substrato de TPU

Relativamente aos sinais bioelétricos, estes são medidos através das diferenças de potencial entre elétrodos (neste caso, colocados extracranialmente), que advêm do fluxo de correntes iónicas existentes no tecido que rodeia as células cerebrais eletricamente ativas [1]. Existem duas técnicas de obtenção destes sinais: referencial/monopolar e bipolar. A técnica referencial determina as diferenças de potencial a respeito de um elétrodo comum, permitindo a comparação entre amplitudes de sinal de diferentes elétrodos. A montagem bipolar determina as

diferenças de potencial entre pares consecutivos de elétrodos posicionados normalmente no escalpe, de acordo com o sistema denominado "sistema 10-20" (baseado em distâncias proporcionais de 10 a 20% entre marcas anatómicas no crânio) como está representado na Figura 62). Comummente é utilizado um capacete de elétrodos de modo a diminuir o tempo de preparação do ensaio, assim como assegurar a correta colocação dos elétrodos em contato com o escalpe [1].

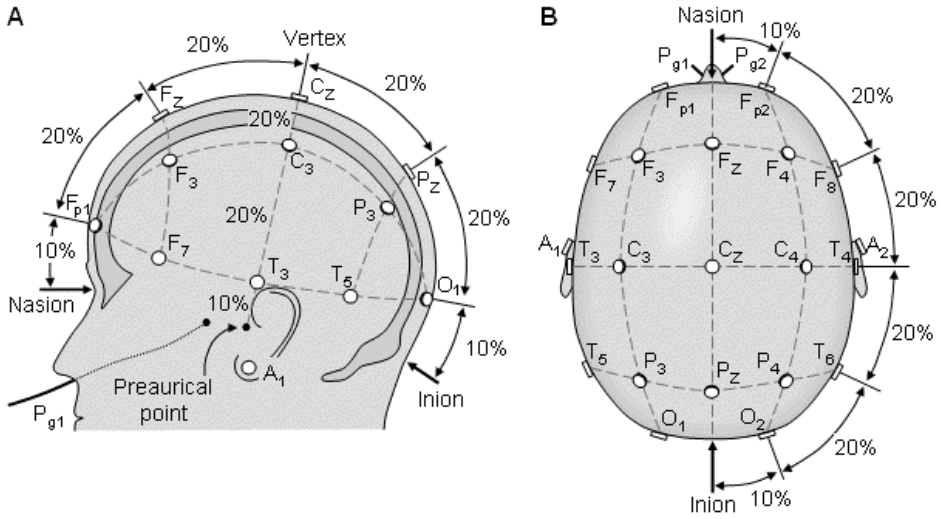


Figura 62 - A montagem bipolar baseado no sistema 10-20

Uma desvantagem das medições EEG é o facto das correntes elétricas serem distorcidas pelo crânio dificultando a localização das regiões eletricamente ativas [1]. Os sinais de EEG advêm essencialmente dos potenciais pós-sinápticos das células piramidais (longa duração e orientadas paralelamente), permitindo a deteção do local dessa mesma atividade. Por outro lado, as células gliais (não orientadas paralelamente) podem também dar origem a potenciais detetáveis, embora não contribuam significativamente para o ensaio EEG. Também os potenciais de ação/movimento (curta duração) implicam pouca influência sobre os sinais de EEG devido essencialmente à geração do sinal de diferentes neurónios não se efetuar ao mesmo tempo [1]. A aquisição de sinais biomédicos à superfície do corpo (pele) é acompanhada várias vezes por uma componente substancial de ruído (proveniente maioritariamente pelos elétrodos, afetando severamente a resolução da amplitude dos sinais obtidos [1].

As ondas elétricas cerebrais são caraterizadas tendo em conta dois fatores: a frequência/ velocidade dos impulsos elétricos (ciclo por segundo, ou Hz) variando entre 0,5 a 38 Hz, e a amplitude da onda, que revela a intensidade do sinal. Existem cinco tipos de ondas cerebrais

típicas: i) BETA são ondas elétricas rápidas com uma variação da frequência entre os 13 a 38 Hz, e um valor de amplitude próximo dos 30 μV, correspondente ao estado de pensamento normal e consciente; ii) ALFA representam a interface entre o consciente (BETA) e o inconsciente (TETA). São ondas elétricas com frequências entre 8 e 12 Hz e com valores de amplitude entre os 30 e 100 μV, correspondentes ao estado de consciência de um individuo relaxado, através da visualização de imagens/estímulos sensoriais (por exemplo o súbito fecho dos olhos provocam o aparecimento de ondas alfa, enquanto que, com os olhos abertos, estas desaparecem [2]); iii) TETA são as ondas elétricas que representam o inconsciente. Possuem uma gama de frequências entre 4 e 8 Hz e amplitudes inferiores a 75 μV, e normalmente corresponde ao estado de meditação profunda, presente comummente nos sonhos (pico de experiência criativa); iv) DELTA retratam a nossa mente num estado inconsciente (estado de sono profundo). Variam em termos de frequência entre os 0.5 e os 4 Hz e amplitudes superiores a 75 μV, e quando conjugado com outras ondas elétricas como uma força extra capaz de entender, no mais profundo inconsciente enigmas/dilemas incompreensíveis através do pensamento; v) por fim, as ondas elétricas GAMA relacionam-se com a extrema atividade cerebral em conjugação com a consolidação de informações obtidas, e possuem uma gama de valores frequência acima dos 39Hz. Como curiosidade, os conhecidos meditadores do Tibete, antes e durante a meditação, produzem elevados valores de ondas GAMA, ao contrário da maioria da população (Figura 63) [3, 5-9].

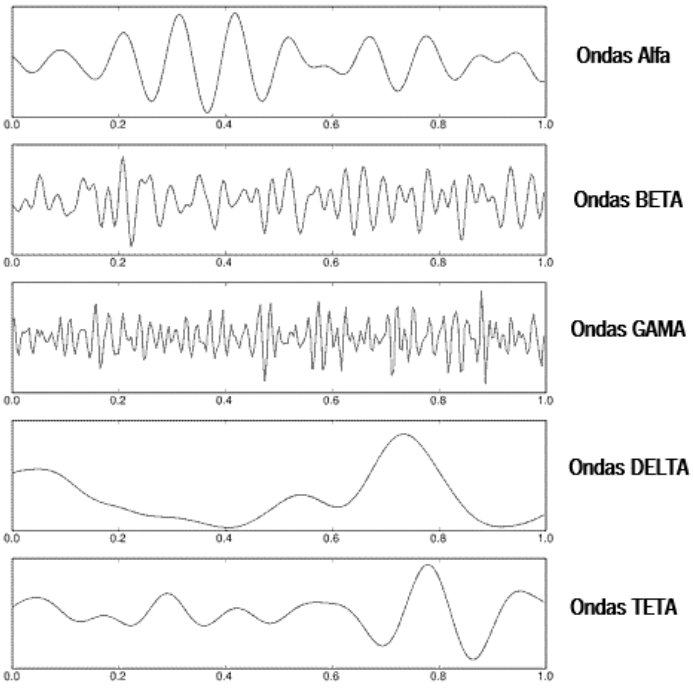


Figura 63 - Tipos de ondas elétricas [10]

O ensaio de captação de sinal bioelétrico EEG decorreu na Faculdade de Psicologia da Universidade do Porto e foi efetuado com recurso a um amplificador de sinal Medicib 4 (Figura 64) e a uma montagem (Figura 65) composta por 3 elétrodos (Figura 66): um primeiro ligado à terra colocado no mastoide direito (G); um segundo, correspondente ao elétrodo de referência composto por Ag/AgCl colocado na posição FP1 (1); e um último referente ao elétrodo otimizado e produzido no decorrer do projeto (TiN_2Ag_{20} (TiN com 2 sccm de N_2 e 20% de Ag) em TPU) situado na posição O2 - (59) (Figura 67). O tratamento do sinal foi efetuado com recurso ao software ASA, onde se aplicou um filtro de sinal de 1 Hz, com uma escala de 150 μV/cm.

Figura 64 - Amplificador de sinal bioelétrico

Figura 65 - Sistema de montagem da rede de elétrodos

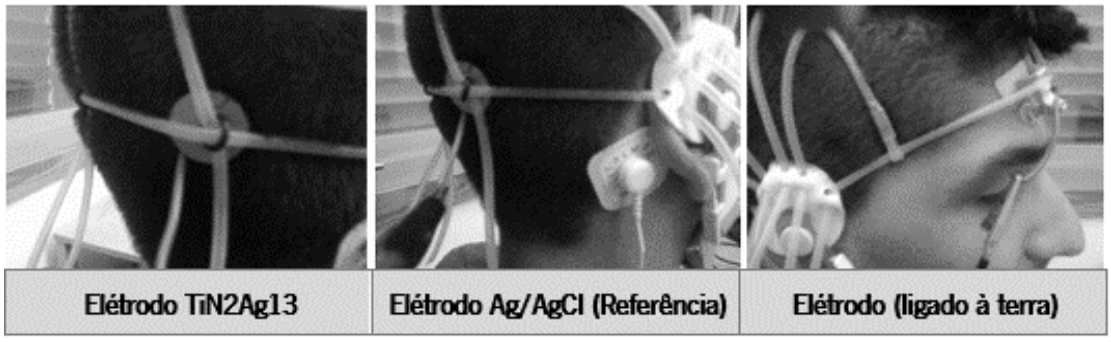


Figura 66 - Tipos de elétrodos utilizados

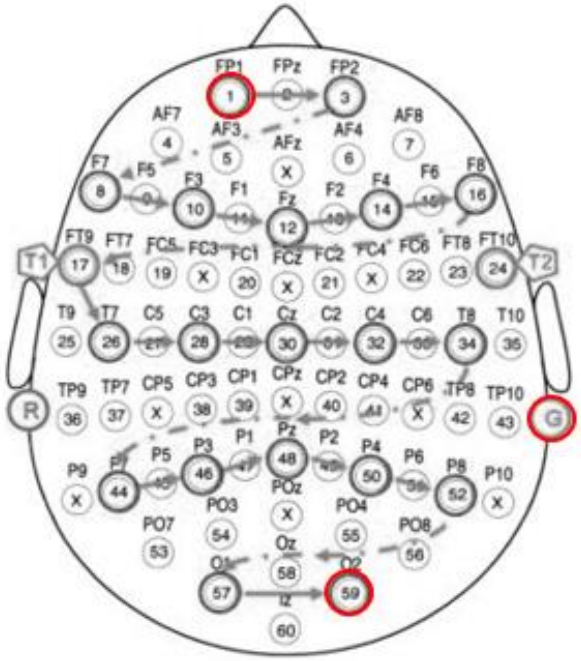


Figura 67 - Representação esquemática da posição dos elétrodos no escalpe humano [4,5]

Assim sendo, o objetivo deste ensaio de EEG, para além de permitir compreender a viabilidade do elétrodo produzido comparativamente com os elétrodos utilizados comercialmente, permite também obter um horizonte palpável da aplicação do revestimento otimizado no decorrer do projeto.

7.2 Caraterização e discussão

De modo a compreender a influência de determinados estados/reações do corpo humano na atividade cerebral, foi analisada a variação do sinal EEG entre dois estados: a) de olhos fechados; b) de olhos abertos, possibilitando o descortinar de diferenças entre frequência, forma, e amplitude de uma onda alfa.

A Figura 68 relaciona tanto a relação da qualidade do sinal entre o elétrodo de referência com o elétrodo de TiN_2Ag_{13} produzido ao longo do projeto, como a variação da frequência e amplitude do sinal nos dois estados referidos anteriormente.

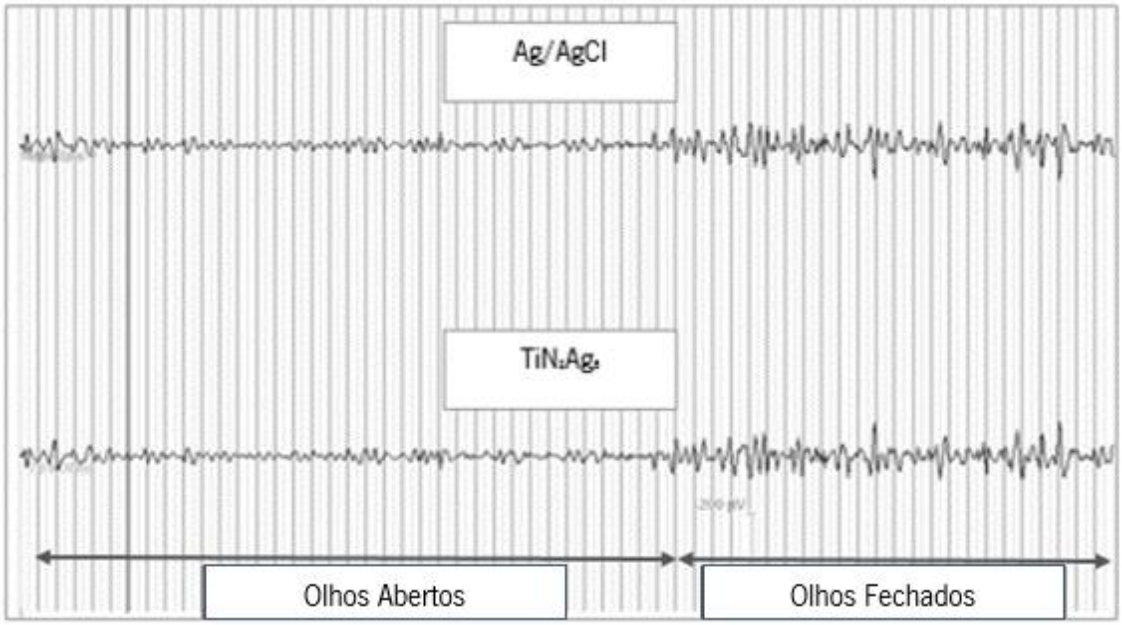


Figura 68 - Sinal bioelétrico do elétrodo de referência e do elétrodo de TiN_2Ag_{13}

Assim sendo, pela observação da Figura 68, é de assinalar a grande semelhança entre a amplitude e forma do sinal bioelétrico obtido pelo elétrodo de referência e pelo elétrodo TiN_2Ag_{13}. Este fator assume elevada relevância do ponto de vista de que efetiva a pretensão de tornar o elétrodo produzido ao longo do projeto numa viável possibilidade para a aplicação na aquisição de sinais bioelétricos.

Relativamente a variação da amplitude do sinal bioelétrico (referente à onda alfa), nos dois estados analisados, é possível constatar um aumento da amplitude e uma diminuição da frequência da onda alfa, no momento de alteração de um estado de olhos abertos para fechados [11]. Este fenómeno é alvo de alguma controvérsia, já que seria de esperar que de olhos abertos, os estímulos externos são maiores, aumentando assim a intensidade/amplitude do sinal o que, de fato, não acontece. O fenómeno é, então justificado pela mais relevante função de um efeito central na oscilação das ondas elétricas alfa de acordo com a teoria da "gating function", que identifica a geração deste tipo de sinal elétrico no tálamo e no córtex visual primário, inibindo a entrada de informações que possuam um potencial perturbador, diminuindo assim a atividade cerebral [11], aumentando a frequência e diminuindo a amplitude do sinal, tal como é constatado no estudo efetuado.

7.3 Conclusão

Neste derradeiro capítulo estudou-se a capacidade que o elétrodo de TiN_2Ag_{13} possui em substituir os elétrodos comercialmente utilizados (Ag/AgCl), relativamente à qualidade do sinal obtido. Constatou-se que o revestimento otimizado depositado sobre o elétrodo de TPU possui uma qualidade de sinal semelhante à do elétrodo comercial, indicando que se trata de uma possibilidade fortíssima para a aplicação na receção de sinais bioelétricos, mais especificamente, em EEG. Relativamente à variação da amplitude do sinal bioelétrico (referente à onda alfa), nos dois estados analisados, é possível constatar um aumento da amplitude e uma diminuição da frequência da onda alfa (aumento da atividade cerebral), no momento de alteração de um estado de olhos abertos para fechados, justificado pelo inconsciente bloqueio de estímulos externos potencialmente perturbadores.

Bibliografia

1- http://www.mbfys.ru.nl. (4.7.13 às 15h)

2- http://www.straightdope.com/columns/read/2942/can-brainwaves-be-detected-in-lime-jell-o. ((6.7.13 às 17h30)

3- M.F. Oliveira, Tese de Mestrado, "EEG de baixa voltagem em doentes com síndrome de apneia obstrutiva do sono", Universidade de Lisboa, 1979.

4- http://www.megwiki.org. (4.7.13 às 15h)

5- http://www.eegproject.com. (6.7.13 às 18h)

6- http://www.epilepsyhealth.com. (6.7.13 às 17h)

7- http://www.holosonic.com.br. (6.7.13 às 17h30)

8- http://www.neuroterapia.com.br/ondas-cerebrais-neurofeedback.html. (6.7.13 às 18h)

9- http://www.psych.westminster.edu/psybio/BN/Labs/Brainwaves.htm. (6.7.13 às 18h30)

10- http://www.docgautham.com/causes/brain_waves. (6.7.13 às 18h30)

11- M. Toscani, T. Marzi, S. Righi, M. P. Viggiano, S. Baldassi, Exp Brain Res (2010) 207:213–219.

Conclusões Finais

No término deste projeto, é possível concluir que os objetivos propostos foram alcançados com sucesso. A deposição de filmes finos sobre substratos poliméricos foi concretizada, permitindo a produção de um elétrodo capaz de ser aplicado na aplicação que se pretendia – EEG - com resultados significativamente positivos e validados pela construção de um protótipo viável.

No que toca à otimização do revestimento, todos eles induziram alterações tanto a nível morfológico e estrutural, como em relação às suas propriedades funcionais. A deposição de filmes finos de TiNAg estequiométricos, permitiram a otimização do teor de Ag necessária para serem atingidos valores de resistividade elétrica e de módulo de elasticidade adequados para a aquisição de sinal bioelétrico e para uma adaptação mais eficiente do elétrodo ao escalpe. Por outro lado, foi constatado uma desvantagem, no que toca à ocorrência do fenómeno de segregação dos átomos de Ag, resultando, consequentemente, numa degradação com o tempo, destes mesmos revestimentos. Nesta primeira etapa considerou-se que os revestimentos com um teor de Ag superior a 20 at. %, seriam os mais adequados. Assim sendo, foi aplicado um tratamento térmico com o intuito de se estudar a estabilidade térmica dos revestimentos de TiNAg estequiométricos, de modo a entender qual a influência da temperatura no fenómeno de segregação dos átomos de Ag, *a priori* observados. Constatou-se assim, que a temperatura acelerava o fenómeno de segregação dos átomos de Ag para a superfície, envolvendo ainda, a mais altas temperaturas, dois outos fenómenos: a aglomeração e coalescência dos átomos de Ag na superfície dos revestimentos. Estes fenómenos observados são, na realidade, indesejáveis para aplicação, já que aceleram a degradação dos revestimentos, sem no entanto, alterar os valores de resistividade elétrica e módulo de elasticidade indicados para a aplicação em causa. No entanto, é desejável, que os filmes finos não se degradem, tendo sido necessária a otimização da estequiometria dos revestimentos de TiNAg, com o intuito de evitar o fenómeno de segregação dos átomos de Ag para a superfície. Com este objetivo, foram depositados filmes finos de TiNAg sub-estequiométricos, onde se constataram alterações a nível morfológico e estrutural, e consequentemente das propriedades essências para a aquisição de sinal bioelétrico. Estas alterações permitiram evitar a segregação dos átomos de Ag, e consequentemente a degradação do revestimento de TiNAg. Após a análise efetuada nos revestimentos, comparando a estequiometria inicialmente proposta com a sub-estequiometria desta etapa, identificou-se como o revestimento sub-estequiométrico com melhores resultados relativos às propriedades

funcionais, o revestimento com um fluxo de N de 2 sccm. Assim sendo e após a otimização do revestimento de TiNAg, pretendeu-se compreender a relação do revestimento quando depositado num substrato polimérico, otimizando as condições que melhor adesão e menos alterações nas propriedades provocariam em todo o sistema. Decidiu-se então, depositar filmes finos de Ti em detrimento do revestimento otimizado de modo a não introduzir mais variáveis para além das que se pretendiam estudar, com o intuito de compreender a influência de diferentes correntes aplicadas ao alvo, tanto na adesão como na alteração das propriedades imprescindíveis à aplicação. Constatou-se, portanto, que para correntes baixas (0.5A) a adesão que se verificava entre o revestimento de Ti e o substrato polimérico era adequada, ao invés das propriedades funcionais, que se confirmaram como indesejáveis para a aplicação. Opostamente às correntes baixas, para correntes elevadas (2A), o comportamento observado foi o contrário: má adesão e boas propriedades funcionais. Tendo estes dois comportamentos em conta, decidiu-se que uma corrente intermédia (1,5A) aplicada ao alvo de Ti permitia alcançar uma conjugação da adesão entre revestimento e substrato polimérico, e as propriedades indicadas para aplicação, ótima. Concretizadas as otimizações tanto do revestimento TiNAg, como da interação do revestimento otimizado com o substrato polimérico, atinge-se a etapa em que se pretende depositar o revestimento otimizado (utilizando as composições de Ag superiores a 20 at. %, um fluxo de N de 2 sccm e uma correntes aplicada ao alvo de 1,5A) no substrato polimérico de TPU, com o intuito de estudar a alteração da resistividade elétrica numa situação dinâmica de deformação constante. Foi então compreensível, que o aumento do teor de Ag provoca o desejado aumento da deformação crítica a partir do qual o revestimento deixa de ser viável para a aplicação devido à alteração das suas capacidades de condução elétrica, querendo isto dizer, que o objetivo de se aumentar a ductilidade e a diminuir a resistência elétrica foi atingido. Conclui-se portanto que a deposição do revestimento de TiNAg otimizado é aplicável ao substrato polimérico que se pretendia utilizar para a aplicação em elétrodos EEG (obtendo-se caraterísticas/propriedades aceitáveis), possibilitando o salto para a produção do mesmo. Na derradeira etapa do projeto, produziu-se netão, o elétrodo composto pelo revestimento de TiNAg otimizado sobre um substrato de TPU, com o intuito de evidenciar a viabilidade do mesmo, num ensaio real de aquisição de sinal bioelétrico, através de um ensaio de EEG, tendo como referência um elétrodo de Ag/AgCl utilizado atualmente para o mesmo efeito. Constatou-se, por fim, que o revestimento otimizado depositado sobre o elétrodo de TPU possui uma qualidade de sinal semelhante à do

elétrodo comercial, indicando que se trata de uma possibilidade fortíssima para a aplicação na receção de sinais bioelétricos, mais especificamente, em EEG.

Anexo A – Ficha técnica do TPU utilizado

WANTHANE®

Product Datasheet

WHT-1495EC

Description	WHT-1495EC is polyester-based TPU for injection molding and extrusion applications, supplied in form of transparent, translucent, colorless or slightly yellowish pellets with Excellent strength , resilience and transparence
Application	Air Tube, transparent shoe sole,etc
Working Instructions	According to our experience, the characteristics of the extruder that are suitable for processing WHT-14 series are the following: • L/D ratio between 25:1 and 30:1 for extrusion • L/D ratio between 18:1 and 22:1 for injection molding • The extruder screw must have 3 zones and a compression ratio between 2:1 and 3:1.Screws with a compression ratio greater than 4:1 should be avoided. • The screw should have a continuous regulation device and a working power higher than for processing other plastics.

For optimum results, previous drying of the product during 2-3 hours at 90~110℃ is advisable, in a hot air circulatory, vacuum or desiccant-air dryer. The suggested processing-temperature profiles for injection are depicted in the table below.

Property

PROPERTY	Method	Units	1495EC
Hardness	ASTM D 2240	Shore A	95
Density	ASTM D 792	g/cm3	1.21
100% modulus	ASTM D 412	MPa	14
300% modulus	ASTM D 412	MPa	28
Tensile strength	ASTM D 412	MPa	38
Ultimate elongation	ASTM D 412	%	420
Tear strength	ASTM D 624	N/mm	148
Tg	ASTM D 3417	℃	-25

These products can only be ordered in typical quantities.

Please contact your sales representative for details.

Injection Molding Conditions Guideline for WHT-1495EC

Product	Nozzle (℃)	Metering(℃)	Compression(℃)	Feed (℃)	Pressure (Mpa)	Drying Temp.(℃)
1495EC	205	200	195	190	70	90-100

Extrusion Molding Conditions Guideline for WHT- WHT-1495EC

Product	Die (℃)	Metering (℃)	Compression(℃)	Feed (℃)	Drying temperature(℃)	Drying time (H)
1495EC	195	200	195	190	90-100	3-4

Regrind usage

Where end-use requirements permit, up to 20% resin regrind may be used with virgin material, provided that the material is kept free of contamination and is properly dried (see section on Drying). Any regrind used must be generated from properly molded/extruded parts, sprues, runners, trimmings, and/or films. All regrind used must be clean, uncontaminated, and thoroughly blended with virgin resin prior to drying and processing. Under no circumstances should degraded, discolored, or contaminated material be used for regrind. Materials of this type should be discarded. Improperly mixed and/or dried regrind may diminish the desired properties. It is critical that you test finished parts produced with any amount of regrind to ensure that your end-use performance requirements are fully met.

Disclaimer

The information provided here is for reference only. The specification will be provided in the quality certificate or in the contract. It is the user's responsibility to test the material and its suitability for a process. We have no control over what another party does with the material and we cannot take any responsibility for another party's action. Nor will we be responsible for any indirect damages while using our products. The user is welcome to contact our customer and technical service center with questions on our products

WANHUA万华

Yantai Wanhua Polyurethanes Co., Ltd

Add: No.7 South Xinghu Road, Yantai, Shandong 264002, P. R. China

Tel: +86-535-339-6825 Fax: +86-535-695-7160

Website:www.wanthane.com/E-mail:tpuservice@tpu.com

Edition 2011

Anexo B – Caraterização geral dos filmes finos de TiNAg$_x$

Fórmula Química	Parâmetros de deposição		Ag	Composição (at. %)			Ag/Ti	Ag/TiN
	Etching	Deposição	Pedaços [In + Out]	Ti	N	Ag		
TiN10	0.6A, 1200s	2A, GND, 12% Ar, 10% N_2, 100 °C, 1h	0	40.500	41.970	0.000	0.000	0.000
TiN10Ag6			6	43.468	38.203	0.085	0.002	0.001
TiN10Ag10			10	45.376	38.489	4.271	0.095	0.051
TiN10Ag10.25			10 + ¼	40.720	34.160	6.310	0.155	0.084
TiN10Ag10.50			10+1/2	43.157	35.301	11.693	0.275	0.149
TiN10Ag10.75			10+3/4	38.585	41.338	12.434	0.327	0.156
TiN10Ag11			10+1	41.938	36.756	14.160	0.338	0.180
TiN10Ag12			10+2	43.210	32.734	12.190	0.282	0.161
TiN10Ag13			10+3	34.821	35.732	20.195	0.580	0.286
TiN10Ag14			10+4	34.749	32.786	31.193	0.897	0.462
TiN10Ag15			10+5	35.891	27.848	36.260	1.010	0.569
TiN10Ag16			10+6	32.550	26.044	33.150	1.018	0.566
TiN10Ag17			10+7	30.675	25.670	43.655	1.423	0.775
TiN10Ag18			10+8	32.710	26.044	32.990	1.009	0.561
TiN10Ag19			10+9	30.510	26.015	35.240	1.155	0.623
TiN10Ag20			10+10	38.100	11.900	47.400	1.244	0.948
TiN10Ag21			10+11	30.980	15.280	47.530	1.534	1.027

Nota: O teor correspondente às impurezas dos filmes finos, não foram colocados na tabela, daí o somatório da composição dos elementos dos revestimentos em questão, não atingir aos 100%.

Fórmula Química	Espessura	Taxa de deposição	Morfologia	Potencial Alvo	Resistividade elétrica
	µm	µm^{-1}	SEM	V	Ω.m
	SEM				
TiN10	1.205	1.205	Colunar	371	2.91E-06
TiN10Ag6	1.286	1.286	Colunar	367	1.91E-05
TiN10Ag10	1.105	1.105	Colunar	362	1.96E-05
TiN10Ag10.25	1.115	1.115	Colunar	362	8.71E-06
TiN10Ag10.50	1.055	1.055	Colunar	362	3.68E-06
TiN10Ag10.75	1.070	1.070	Colunar	361	3.70E-06
TiN10Ag11	1.035	1.035	Colunar	365	2.66E-06
TiN10Ag12	1.130	1.130	Colunar	382	1.09E-06
TiN10Ag13	1.065	1.065	Colunar Compacto	367	4.57E-07
TiN10Ag14	1.153	1.153	Colunar Compacto	369	3.46E-07
TiN10Ag15	1.110	1.110	Colunar Compacto	373	2.87E-07
TiN10Ag16	1.295	1.295	Aglomerados	380	2.23E-07
TiN10Ag17	1.353	1.353	Aglomerados	376	1.01E-07
TiN10Ag18	1.260	1.260	Aglomerados	383	1.98E-07
TiN10Ag19	1.341	1.341	Aglomerados	380	1.63E-07
TiN10Ag20	1.605	1.605	Aglomerados	396	1.13E-07
TiN10Ag21	1.810	1.810	Aglomerados	407	4.17E-08

Anexo C – Caraterização geral dos filmes finos de TiN$_x$Ag$_y$

Fórmula Química	Parâmetros de deposição		Composição (at. %)			Ag/Ti	N/Ti	Ag/TiN
	Etching	Deposição	Ti	N	Ag			
TiN2Ag13	0.6A, 1200s	2A, GND, 12% Ar, 2sccm N_2, 100 °C, 1h	83.890	5.755	10.355	0.123	0.069	0.116
TiN4Ag13		2A, GND, 12% Ar, 4sccm N_2, 100 °C, 1h	76.581	15.596	7.824	0.102	0.204	0.085
TiN6Ag13		2A, GND, 12% Ar, 6sccm N_2, 100 °C, 1h	67.041	17.956	15.003	0.224	0.268	0.177
TiN8Ag13		2A, GND, 12% Ar, 8sccm N_2, 100 °C, 1h	39.328	28.641	32.031	0.814	0.728	0.471
TiN10Ag13		2A, GND, 12% Ar, 10sccm N_2, 100 °C, 1h	34.821	35.732	20.195	0.580	1.026	0.286

Nota: O teor correspondente às impurezas dos filmes finos, não foram colocados na tabela, daí o somatório da composição dos elementos dos revestimentos em questão, não atingir aos 100%.