



Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Mónica Sofia Bastos Vieira

Estudo das propriedades físicas fundamentais de filmes finos intermetálicos do tipo Ti-Me (Me = Al, Au) na funcionalização de elétrodos/ sensores para dispositivos biomédicos.





Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Mónica Sofia Bastos Vieira

Estudo das propriedades físicas fundamentais  
de filmes finos intermetálicos do tipo Ti-Me  
(Me = Al, Au) na funcionalização de elétrodos/  
sensores para dispositivos biomédicos.

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

Trabalho efectuado sob a orientação do  
Professor Doutor Luís António Carvalho Gachineiro  
Cunha  
Mestre Cláudia de Jesus Ribeiro Lopes

# DECLARAÇÃO

**Nome:** Mónica Sofia Bastos Vieira

**Endereço eletrónico:** monica.sbv92@gmail.com

**Telefone:** 911954751

**Título da dissertação:** “Estudo das propriedades físicas fundamentais de filmes finos intermetálicos do tipo Ti-Me (Me=Al, Au) na funcionalização de elétrodos/ sensores para dispositivos biomédicos.”

**Orientadores:** Professor Doutor Luís António Carvalho Gachineiro Cunha e Mestre Cláudia de Jesus Ribeiro Lopes

**Ano de conclusão:** 2015

**Designação:** Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, \_\_\_/\_\_\_/ \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**“Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer”**

(Mahatma Gandhi)



## AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação de mestrado contou com importantes apoios e incentivos sem os quais não se teria tornado uma realidade. A todos o meu sincero OBRIGADA!

Ao Professor Doutor Luís Cunha, o meu orientador, pelo apoio, disponibilidade e partilha de conhecimentos.

À Mestre Cláudia Lopes um agradecimento muito especial pela dedicação e apoio incondicional prestados na minha orientação, por partilhar comigo toda a sua sabedoria, boa disposição e paciência, contribuindo para a concretização dos meus objetivos. Agradeço-te, ainda, pela excelente pessoa que és e pelos laços de amizade que criamos neste percurso. Encontrei em ti um “porto seguro”!

Ao Professor Filipe Vaz pela colaboração, disponibilidade, competências científicas e pelas palavras de incentivo ao longo de todo o trabalho.

Agradeço ao Joel, ao Marco e ao Armando pela ajuda prestada e partilha das suas competências.

Um obrigado ao professor Carlos Tavares e à professora Ana Vera Machado, pela disponibilização dos equipamentos de medição das propriedades elétricas e da caracterização superficial. Agradeço igualmente ao professor Senentxu Lanceros-Mendez por disponibilizar os equipamentos dos ensaios eletromecânicos.

Ao Departamento de Física e aos seus colaboradores, em especial ao Adão, agradeço pela disponibilidade e ajuda prestada ao longo do processo experimental de deposição dos filmes finos.

Ao meu irmão, por todo o afeto e amor que nos une! Por ter sempre reservado para mim um sorriso nos lábios, transmitindo-me força e coragem para ultrapassar todas as dificuldades. Obrigada por existires Mano!

Ao João, pelo apoio e carinho diários, pelas palavras de incentivo e pela transmissão de confiança, em todos os momentos. Por tudo, um Muito Obrigada.

E por último, aos meus pais – a quem dedico este trabalho! Um eterno agradecimento por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa, que agora termino, possa de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação, que me oferecem constantemente.



## RESUMO

**TÍTULO:** “Estudo das propriedades físicas fundamentais de filmes finos intermetálicos do tipo Ti-Me (Me = Al, Au) na funcionalização de elétrodos/ sensores para dispositivos biomédicos.”

Os elétrodos/ sensores de aplicação biomédica podem ser de materiais tão diversos como: metais, silício/dióxido de silício, vidro, entre outros. Contudo, nos últimos tempos tem-se verificado uma crescente utilização dos substratos poliméricos em detrimento dos anteriores por várias razões, sendo talvez as mais importantes: o baixo custo e a fiabilidade que lhes é associada - uma vez que são facilmente configuráveis de acordo com a finalidade a que se destinam e garantem com alguma confiança a estabilidade das medidas efetuadas. Porém, para funcionarem como elétrodos, estes substratos necessitam de ser superficialmente funcionalizados em termos de contacto elétrico. Investigações recentes mostram resultados bastantes promissores na utilização de filmes finos na otimização da interface elétrica de sensores poliméricos.

Neste sentido, o trabalho realizado ao longo desta dissertação teve por base a otimização de um conjunto de processos físicos com vista a concretização de um objetivo maior: o da construção de elétrodos/sensores com base polimérica para aplicações biomédicas. Os elétrodos serão construídos a partir de diferentes bases poliméricas, nomeadamente o polipropileno (PP) e o politereftalato de etileno (PET) que posteriormente serão funcionalizadas com filmes finos condutores de Ti-Me (Me = Al, Au) - responsáveis por transmitir e amplificar o sinal recebido pela base polimérica.

Na realização deste estudo, várias etapas foram percorridas. Numa primeira fase (Capítulo 3) estudou-se a influência da adição do metal Me, isto é do alumínio (Al) e do ouro (Au) nas características fundamentais (composição, morfologia e estrutura cristalina) dos filmes finos produzidos e o modo como essas alterações se refletiram nas propriedades fundamentais (elétricas e mecânicas) dos mesmos.

Numa segunda fase (Capítulo 4), procedeu-se à ativação/modificação das superfícies poliméricas através de diferentes tratamentos de ativação por plasma, uma vez que são sobejamente conhecidos os problemas de adesão dos revestimentos metálicos quando depositados neste tipo de substratos. As superfícies poliméricas ativadas/funcionalizadas foram alvo de um estudo detalhado, por forma a permitir selecionar o conjunto de condições que melhor parecem promover a funcionalização do polímero, com base no estudo das alterações provocadas à superfície, imediatamente após a realização dos diferentes tratamentos de plasma.

Por fim, otimizados os tratamentos de ativação por plasma na superfície dos substratos poliméricos, procedeu-se à produção dos “pré - sensores”, isto é, os filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) foram depositados nos substratos poliméricos para poderem ser testados em termos de algumas das suas propriedades físicas fundamentais. As alterações das características superficiais foram detalhadamente estudadas e a resposta mecânica e elétrica do composto: base polimérica + filme fino foi aferida por ensaios de tração e medidas de resistência elétrica em função da deformação produzida.



## ABSTRACT

**TITLE:** “Study of the fundamental physical properties of Ti-Me (Me = Al, Au) binary intermetallic thin films to functionalize bioelectrodes/ sensors for biomedical devices.”

Several materials can be used to fabricate sensors devices, such as: metals, silicon/silicon dioxide, glass, among others. However, nowadays the polymeric substrates are often used, rather than the conventional substrates, for many reasons being perhaps the low cost and the versatility the most important ones. The polymeric substrates can be easily handled according to the intended purpose ensuring with some degree of certainty the accuracy of the performed measures. However, if this kind of material is to be used as electrodes, superficial functionalization in terms of electric contact should be performed. Indeed, recent studies show many promising results when thin films were used to optimize the electric interface of polymeric-based sensors.

Therefore, the main purpose of the work developed during this dissertation was based in the optimization of a set of physical plasma processes aiming the activation/functionalization of polymeric-based surfaces in order to obtain electrodes/sensors for biomedical applications. Two very different kinds of polymers were chosen to provide the bases for the electrodes: polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) further functionalized with intermetallic thin films of Ti-Me (Me = Al, Au), which the main responsibility is the transmission and amplification of the signal received by the polymers, when operating.

The present work is organized in three main chapters: the first one (Chapter 3) is dedicated to study the influence of the metal addition (aluminum and gold) into the titanium matrix, based on the films characterization (composition, morphology and crystalline structure) as a function of the Me/Ti ratio. The changes promoted in the main functional properties of the coatings (electrical and mechanical) were also studied.

The chapter 4, is dedicated to the activation/functionalization of the polymeric surfaces due to the problems of adhesion between metallic thin films and polymeric substrates. Several treatments were performed and the modified surfaces of the two polymers (PET and PP) submitted to a detailed study in order to understand the modifications occurred on their surface. The main goal is reach the best conditions of plasma treatments that better promote the films adhesion.

Finally, the chapter 5 is dedicated to the sputtering depositions of the Ti-Me thin films onto the polymeric substrates, taking into account the informations obtained in the previous chapters. The changes promoted in the superficial features were studied in detail. Moreover, the mechanical and electrical response of the composite: polymer + thin film was measured by traction tests and electrical resistivity measurements as a function of the deformation produced.



# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	v
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ABREVIATURAS.....	xix
<b>Capítulo 1: Introdução .....</b>	<b>1</b>
Introdução .....	1
Objetivos gerais do trabalho.....	4
Estratégias e organização da dissertação.....	5
Bibliografia.....	6
<b>Capítulo 2: Técnicas de deposição e caracterização dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) .....</b>	<b>9</b>
2.1. Introdução .....	9
2.2. Pulverização Catódica em Magnetrão.....	11
2.3. Tratamento de Ativação por Plasma .....	18
2.4. Técnicas de caracterização dos filmes finos Ti-Me (Me = Al, Au) .....	20
2.4.1. Caracterização química .....	21
2.4.2. Caracterização morfológica e estrutural .....	23
2.4.3. Caracterização ótica .....	27
2.4.4. Caracterização superficial .....	27
2.5. Propriedades dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) .....	34
2.5.1. Propriedades elétricas .....	34
2.5.2. Propriedades mecânicas .....	37
2.5.3. Ensaios eletromecânicos .....	42
Bibliografia.....	45
<b>Capítulo 3: Filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) .....</b>	<b>49</b>
3.1. Introdução .....	49
3.2. Detalhes experimentais .....	52
3.3. Apresentação e discussão dos resultados .....	53
3.4. Conclusões.....	69
Bibliografia.....	71
<b>Capítulo 4: Estudo da influência do tratamento de ativação por plasma nos substratos poliméricos .....</b>	<b>75</b>
4.1. Introdução .....	75
4.2. Detalhes experimentais .....	79
4.3. Apresentação e discussão dos resultados .....	80
4.4. Conclusões.....	91

Bibliografia.....	93
<b>Capítulo 5: Estudo dos sistemas de filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) depositados em substratos poliméricos .....</b>	<b>95</b>
5.1. Introdução .....	95
5.2. Detalhes experimentais .....	95
5.3. Apresentação e discussão dos resultados .....	98
5.4. Conclusões.....	119
Bibliografia.....	120
CONCLUSÕES GERAIS .....	121

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Diagrama de pulverização: detalhe do processo físico que ocorre na superfície do substrato [4]. .....	11
<b>Figura 2.2:</b> a) Interações provocadas pela colisão de elétrons com os átomos de argon no plasma; b) Representação esquemática do processo de obtenção do plasma [12]. .....	12
<b>Figura 2.3:</b> Interação entre as partículas incidentes e o alvo [12]. .....	13
<b>Figura 2.4:</b> Processo de deposição de átomos (representados a vermelho e azul) durante uma condensação heterogénea [12]. .....	14
<b>Figura 2.5:</b> Representação esquemática de um magnetão e das respetivas linhas de campo [12]. .....	15
<b>Figura 2.6:</b> Sistema de deposição utilizado na produção dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au).....	16
<b>Figura 2.7:</b> Câmara de deposição: interior do equipamento a) e alvo de titânio dopado com ouro b).....	17
<b>Figura 2.8:</b> Esquema do sistema de vácuo. ....	18
<b>Figura 2.9:</b> Equipamento utilizado para os tratamentos de ativação por plasma. ....	19
<b>Figura 2.10:</b> Interações elétricas decorrentes da técnica de RBS: a) representação esquemática dos vários processos de perda de energia de uma partícula retrodispersa a uma determinada profundidade; b) perda de energia resultante da interação entre o ião incidente e um átomo da amostra [28].	22
<b>Figura 2.11:</b> Acelerador Van de Graaff de 2.5 MV [29]. .....	23
<b>Figura 2.12:</b> Microsonda nuclear, Oxford Microbeams® com resolução lateral de 1.5 $\mu\text{m}$ [29]. .....	23
<b>Figura 2.13:</b> Esquema bidimensional da difração dos Raios-X por dois planos paralelos de um cristal separados por uma distância $d$ . .....	24
<b>Figura 2.14:</b> Representação esquemática dos vários tipos de interações que podem ocorrer entre o feixe de elétrons e a amostra, durante a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) [4] . .....	25
<b>Figura 2.15:</b> Microscópio eletrónico de varrimento - CEMUP. ....	26
<b>Figura 2.16:</b> Microscópio ótico utilizado para observar a superfície dos filmes finos de Ti-Me. ....	27
<b>Figura 2.17:</b> Representação das forças de Van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função da distância relativa [33]. .....	28
<b>Figura 2.18:</b> Esquema de um microscópio de força atómica [4]. .....	29
<b>Figura 2.19:</b> Ângulo de contacto resultante da gota de um líquido sobre uma superfície sólida. ....	30
<b>Figura 2.20:</b> Equipamento de ângulo de contacto, do Departamento de Polímeros utilizado nas medições. ....	31
<b>Figura 2.21:</b> Espectro eletromagnético. ....	32
<b>Figura 2.22:</b> Sistema ATR de múltipla reflexão [35]. .....	33
<b>Figura 2.23:</b> Equipamento de FTIR, do Departamento de Polímeros da Universidade do Minho, utilizado para as análises. ....	33
<b>Figura 2.24:</b> Medição da resistividade elétrica pelo método de 4 pontas em linha [37]. ....	35
<b>Figura 2.25:</b> Medição da resistividade elétrica pelo método de Van der Pauw. ....	36
<b>Figura 2.26:</b> Curva típica de carga/descarga em função da profundidade de indentação [38]. .....	38
<b>Figura 2.27:</b> Representação esquemática do processo de indentação. ....	39
<b>Figura 2.28:</b> Curvas típicas obtidas após um ensaio de tração [13]. .....	41
<b>Figura 2.29:</b> Curva tensão-deformação para um dado material [13]. .....	41
<b>Figura 2.30:</b> Equipamentos utilizados na realização dos ensaios de tração. ....	42

<b>Figura 3.1:</b> Diagrama de equilíbrio Ti-Al [5]. .....	51
<b>Figura 3.2:</b> Diagrama de equilíbrio Ti-Au. ....	52
<b>Figura 3.3:</b> Evolução do potencial no alvo em função da área de Me exposta. ....	55
<b>Figura 3.4:</b> Evolução da taxa de deposição em função da área de Me exposta. ....	57
<b>Figura 3.5:</b> Rendimento de pulverização em função do número atómico dos elementos obtidos para um bombardeamento com árgon a uma energia de 400 eV [34]. ....	58
<b>Figura 3.6:</b> Composição química dos filmes finos de Ti-Me em função da área de Me exposta. ....	59
<b>Figura 3.7:</b> Difractogramas obtidos para os filmes finos de Ti-Me: a) Sistema Ti-Al e b) Sistema Ti-Au. ....	61
<b>Figura 3.8:</b> Micrografias da secção transversal dos filmes finos de Ti-Al (a, b) e Ti-Au (c, d) com diferentes rácios Me/Ti: a) 0,17; b) 0,59; c) 0,08; d) 0,70. Todas as imagens foram obtidas com a mesma magnitude de resolução: 50 000×. ....	64
<b>Figura 3.9:</b> Evolução da resistividade eléctrica dos filmes finos produzidos em função do rácio Me/Ti para os sistemas de Ti-Al e Ti-Au. ....	65
<b>Figura 3.10:</b> Evolução do módulo de elasticidade (a, c) e da dureza (b,d) dos filmes finos em função do rácio de Me/Ti para os sistemas de Ti-Al (a,b) e Ti-Au (c,d). ....	68
<b>Figura 4.1:</b> Unidade repetitiva do polipropileno. ....	76
<b>Figura 4.2:</b> Unidade repetitiva do politereftalato de etileno [10]. ....	77
<b>Figura 4.3:</b> Tratamentos de ativação por plasma realizados com: a) gases individuais (Ar, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> ); b) mistura Ar + O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ; c) Ar seguido O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . ....	80
<b>Figura 4.4:</b> Ângulo de contacto para as superfícies de PP a) e PET b) submetidas aos tratamentos do grupo A, com os gases individuais Ar, O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> . ....	81
<b>Figura 4.5:</b> Ângulo de contacto para as superfícies de PP a) e PET b) submetidas aos tratamentos dos grupos B e C com as misturas de gases Ar com O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> . ....	81
<b>Figura 4.6:</b> Topografia da superfície dos substratos poliméricos antes (a, b) e após (a <sub>1</sub> , a <sub>2</sub> , b <sub>1</sub> , b <sub>2</sub> ) os tratamentos de ativação por plasma: a) refere-se ao polipropileno (PP) e b) ao politereftalato de etileno (PET). ....	86
<b>Figura 4.7:</b> Evolução da rugosidade de superfície e do ângulo de contacto para o PP a) e PET b), considerando os diferentes tratamentos de ativação por plasma. ....	88
<b>Figura 4.8:</b> Espectro do FTIR-ATR para os tratamentos de ativação por plasma seleccionados, nos polímeros PP a) e PET b). ....	90
<b>Figura 5.1:</b> Representação esquemática do alvo de titânio dopado com o metal Me, na zona de erosão. 96	
<b>Figura 5.2:</b> Composição química dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) depositados em substratos poliméricos em função da área de Me exposta. ....	97
<b>Figura 5.3:</b> Imagens obtidas por microscopia ótica para os diferentes substratos poliméricos antes e após a deposição dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) ....	100
<b>Figura 5.4:</b> Ângulos de contacto dos filmes finos de Ti-Al em função do rácio Al/Ti para os diferentes substratos poliméricos: a) PP tratado com oxigénio; b) PP tratado com árgon seguido de oxigénio; c) PET tratado com oxigénio; d) PET tratado com árgon seguido de oxigénio. ....	101
<b>Figura 5.5:</b> Ângulos de contacto dos filmes finos de Ti-Au em função do rácio Au/Ti para os diferentes substratos poliméricos: a) PP tratado com oxigénio; b) PP tratado com árgon seguido de oxigénio; c) PET tratado com oxigénio; d) PET tratado com árgon seguido de oxigénio. ....	102
<b>Figura 5.6:</b> Topografias da superfície dos diferentes substratos poliméricos antes e após a deposição dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) ....	104

<b>Figura 5.7:</b> Variação da rugosidade média em função do rácio Me/Ti para os filmes finos de Ti-Al (a, c) e Ti-Au (b, d) depositados em substratos de PP (a, b) e de PET (c, d).....	105
<b>Figura 5.8:</b> Evolução da rugosidade de superfície e do ângulo de contacto dos filmes finos de Ti-Al em função do rácio Al/Ti para as diferentes bases poliméricas: a) PP tratado com Ar seguido de O <sub>2</sub> ; b) PP tratado com O <sub>2</sub> ; c) PET tratado com Ar seguido de O <sub>2</sub> e d) PET tratado com O <sub>2</sub> .....	107
<b>Figura 5.9:</b> Evolução da rugosidade de superfície e do ângulo de contacto dos filmes finos de Ti-Au em função do rácio Au/Ti para as diferentes bases poliméricas: a) PP tratado com Ar seguido de O <sub>2</sub> ; b) PP tratado com O <sub>2</sub> ; c) PET tratado com Ar seguido de O <sub>2</sub> e d) PET tratado com O <sub>2</sub> .....	108
<b>Figura 5.10:</b> Micrografias da secção transversal dos filmes finos de Ti-Al (a,b) e Ti-Au (c,d) com diferentes rácios Me/Ti: a) 0,06; b) 0,54; c) 0,02; d) 0,73. Todas as imagens foram obtidas com a mesma resolução de magnitude: 100 000×.....	110
<b>Figura 5.11:</b> Resistividade elétrica dos filmes finos Ti-Al depositados em substratos de PP a) e PET b) ativados com diferentes tratamentos de ativação por plasma. ....	111
<b>Figura 5.12:</b> Resistividade elétrica dos filmes finos Ti-Au depositados em substratos de PP a) e PET b) ativados com diferentes tratamentos de ativação por plasma. ....	112
<b>Figura 5.13:</b> Evolução do módulo de elasticidade obtido para o sistema Ti-Al nas diferentes bases poliméricas: a) PP e b) PET, em função do rácio Al/Ti.....	113
<b>Figura 5.14:</b> Evolução do módulo de elasticidade obtido para o sistema Ti-Au nas diferentes bases poliméricas: a) PP e b) PET, em função do rácio Au/Ti.....	114
<b>Figura 5.15:</b> Variação relativa da resistência ( $\Delta R/R0$ ) e da deformação longitudinal $\varepsilon$ aplicada em função do tempo para os filmes finos Ti-Al depositados em substratos de PP (a <sub>1</sub> -a <sub>3</sub> ) e de PET (b <sub>1</sub> -b <sub>3</sub> ). .	117
<b>Figura 5.16:</b> Variação relativa da resistência ( $\Delta R/R0$ ) e da deformação longitudinal $\varepsilon$ aplicada em função do tempo para os filmes finos Ti-Au depositados em substratos de PP (a <sub>1</sub> -a <sub>3</sub> ) e de PET (b <sub>1</sub> -b <sub>3</sub> ). .	118



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Parâmetros de deposição usados durante a produção dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) depositados em substratos tradicionais (vidro e silício). .....	53
<b>Tabela 4.1:</b> Principais características do PP e do PET [13-15]. .....	78
<b>Tabela 4.2:</b> Condições de tratamento de ativação por plasma selecionadas para as deposições de Ti-Me (Me = Al, Au) nos substratos poliméricos de PP e PET. ....	83
<b>Tabela 4.3:</b> Rugosidade dos substratos poliméricos antes e após o tratamento de ativação por plasma. ....	84
<b>Tabela 5.1:</b> Parâmetros de deposição usados durante a produção dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) em substratos poliméricos. ....	98



## ABREVIATURAS

**AFM** – Microscópio de Força Atômica, do Inglês *Atomic Force Microscopy*

**CVD** – Deposição Química de Vapores, do Inglês *Chemical Vapour Depositon*

**DC** – Corrente contínua, do Inglês *Direct Current*

**ECG** – Eletrocardiologia

**EEG** – Eletroencefalografia

**EMG** – Eletromiografia

**FCC** – Estrutura Cúbica de Faces Centradas, do Inglês *Face Centered Cubic*

**FTIR** – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, do Inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

**HCP** – Estrutura hexagonal compacta, do Inglês *Hexagonal Close Packing*

**PET** – Politereftalato de etileno

**PP** - Polipropileno

**PVD** - Deposição Física de Vapores, do Inglês *Physical Vapour Depositon*

**RBS** – Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford, do Inglês *Rutherford Backscattering Spectrometry*

**SEM** – Microscópio Eletrônico de Varrimento, do Inglês *Scanning Electron Microscopy*

**XRD** – Difração de Raios-X, do Inglês *X-Ray Diffraction*



## Capítulo 1: Introdução

### Introdução

Nas últimas décadas, os quadros de saúde das populações sofreram alterações significativas. As constantes mudanças no estilo de vida, principalmente sentidas nos países desenvolvidos, de que são exemplos o sedentarismo, *stress* elevado e alimentação inadequada, estão associadas a um efeito negativo na saúde. O aparecimento de doenças crônicas degenerativas, tais como: diabetes, hipertensão, doenças cardiovasculares, cancro, entre outras, é cada vez mais frequente. Tendo em vista o estilo de vida moderno das populações, tem-se assistido a um grande interesse na inovação e desenvolvimento de tecnologias na área da medicina, por forma a facilitar o diagnóstico e o tratamento de doenças de forma eficaz com baixos custos associados.

Os sensores biomédicos são dispositivos mediadores, que apresentam a capacidade de converter um ou mais sinais provenientes de tecidos vivos, em sinais mensuráveis, normalmente num sinal elétrico, funcionando como uma ponte entre o paciente e o sistema de registo. Estes dispositivos permitem a obtenção de informações importantes, que na maioria das vezes apenas são detetadas com base na experiência profissional do médico que por sua vez se baseia nas queixas do paciente. A importância da obtenção de diagnósticos clínicos fiáveis, através da aquisição de biosinais, potenciou um desenvolvimento rápido na ciência e tecnologia associada à biomedicina e aos dispositivos daí resultantes, tornando-se fundamental para a prática médica [1, 2]

Diversos materiais podem ser utilizados na produção de sensores. Contudo, são os sensores baseados em materiais poliméricos aqueles que apresentam propriedades intrínsecas mais interessantes, nomeadamente: baixa densidade, alta resistividade elétrica aquando do contacto com a pele, elevada flexibilidade (facilmente moldável às formas irregulares do corpo), para além de apresentarem boa versatilidade e envolverem baixos custos de produção [3-5]. O

polipropileno (PP) e o politereftalato de etileno (PET) são exemplo disso, apresentando propriedades físicas e químicas que têm sido amplamente exploradas em dispositivos usados na eletrônica flexível [6-9].

Por outro lado, o desenvolvimento de novos materiais metálicos e óxidos semicondutores, com combinações de propriedades adequadas como a resistência ao desgaste mecânico e elevada estabilidade térmica e elétrica têm diversificado os domínios de detecção aplicáveis, contribuindo significativamente para o desenvolvimento de novos sensores biomédicos [10]. Idealmente, e com o intuito de responder às mais variadas solicitações, um sensor biomédico deve ser capaz de fazer aquisição de um (bio) sinal e transformá-lo num sinal elétrico mensurável de elevada resolução, ao mesmo tempo que permite um contacto físico fiável e confortável com a pele, tudo isto num único dispositivo; sendo a elasticidade dos polímeros uma vantagem notável [1, 3, 11-14]. No entanto, para que os substratos poliméricos possam atuar como elétrodos, necessitam de ser previamente funcionalizados em termos de contacto elétrico. É neste aspeto que os filmes finos desempenham um papel primordial, pois para além de serem biocompatíveis e totalmente inofensivos para os pacientes, permitem facilmente adquirir e traduzir o (bio) sinal numa propriedade física quantificável (por exemplo, uma tensão elétrica), sem comprometer as principais vantagens do substrato polimérico. Este novo conceito de sensores/elétrodos, cujo desenvolvimento é recente, pode ser facilmente manuseado e tem vindo a mostrar propriedades elétricas bastante interessantes, boa resistência mecânica e estabilidade química e térmica, mesmo em ambientes de detecção agressivos [1, 3, 11-14]. As propriedades elétricas e mecânicas que o filme fino confere ao polímero potencializam a sua aplicação como elétrodos em vários ramos de diagnóstico/tratamento, onde se inclui a: eletroencefalografia (EEG), eletrocardiografia (ECG) e eletromiografia (EMG), ou mesmo em sensores de pressão aplicados em dispositivos de próteses ortopédicas [1, 3, 11-14].

Partindo dos estudos previamente realizados, nesta dissertação foram desenvolvidos os sistemas de filmes finos de Ti-Me baseados numa matriz de titânio (Ti) dopado com diferentes metais (Me), mais concretamente: alumínio (Al) e ouro (Au). Os filmes finos foram preparados através da técnica de pulverização catódica em magnetron e caracterizados em termos das suas propriedades fundamentais para as aplicações em causa. A matriz dos filmes é de titânio por ser bem conhecida a sua excelente biocompatibilidade, resistência à corrosão (nomeadamente em ambientes agressivos, como o suor), resistência mecânica, elasticidade e excelente estabilidade

térmica e química [1, 11, 14]. O titânio, quando combinado com outros metais, nomeadamente com o alumínio e o ouro, adquire outras características ou propriedades importantes, como: a redução da densidade relativamente ao titânio puro e a excelente resistência à oxidação aliada à alta resistência mecânica, particularmente a temperaturas elevadas. A obtenção destas propriedades/características é consequência direta das ligações intermetálicas que se formam entre o titânio e o metal, Me. As ligações intermetálicas destacam-se dos outros tipos de ligações químicas pelo carácter misto que apresentam: parcialmente metálicas, parcialmente covalentes e parcialmente iónicas, resultando em propriedades que podem ser muito interessantes para as aplicações em causa [15, 16].

Falando especificamente de cada um dos sistemas produzidos, e no que diz respeito ao sistema Ti-Al, convém realçar que o ião metálico  $Al^{3+}$  é conhecido pela sua citocompatibilidade, mesmo para concentrações elevadas, para além de apresentar efeitos antibacterianos [17], não comprometendo por isso a biocompatibilidade do titânio na aplicação final. O alumínio combinado com titânio, Ti-Al; é muito importante em várias outras aplicações, nomeadamente no domínio da indústria automóvel, aeroespacial e aeronáutica. Propriedades como baixa densidade, alta resistência à deformação e rigidez; tornam os compostos intermetálicos de Ti-Al bastante promissores no que diz respeito às suas características mecânicas para além de acrescentarem um bom comportamento elétrico, e fazerem deles potenciais candidatos para serem utilizados em sensores biomédicos [1, 18, 19]. Também se tem verificado que as ligas intermetálicas baseadas em  $\gamma TiAl$ , obtidas após tratamento térmico a  $700^{\circ}C/ 800^{\circ}C$ , exibem boa resistência à oxidação e corrosão, o que também os torna muito atraentes para o tipo de aplicações visadas neste trabalho; tendo em conta o ambiente agressivo a que os elétrodos/sensores ficam sujeitos quando em contacto com os fluidos corporais, nomeadamente o suor [20].

No que diz respeito ao sistema Ti-Au, os compostos intermetálicos formados apresentam excelente comportamento mecânico (elevada resistência à tração e dureza), baixo módulo de elasticidade e excelente resistência à corrosão, o que também os torna interessantes para aplicações biomédicas [21]. O ouro não é tóxico e caracteriza-se por exibir excelente biocompatibilidade e carácter antialérgico [22], propriedades de elevada relevância nas aplicações em causa, uma vez que o material é totalmente inócuo para o paciente. Para além disso, o ouro apresenta elevada condutividade elétrica e permite uma boa adsorção de proteínas e enzimas, facilitando a aquisição de sinal em sistemas de monitorização [23].

## Objetivos gerais do trabalho

O objetivo geral deste trabalho é o de produzir e otimizar as propriedades dos sistemas de filme finos de Ti-Me (Me = Al, Au), depositados em substratos poliméricos, capazes de ser utilizados na funcionalização de elétrodos/sensores para dispositivos biomédicos; com o intuito de garantir, transmitir e traduzir (bio) sinais. Para conseguir atingir este (multi)objetivo torna-se necessário delinear e cumprir um conjunto de sub-objetivos:

- Deposição de filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) por pulverização catódica em magnetron, com diferentes composições químicas de Me em substratos de vidro e silício;
- Estudo do efeito da incorporação do metal, Me na matriz de titânio, em termos químicos, estruturais e morfológicos bem como a sua influência nas propriedades fundamentais dos revestimentos (elétricas e mecânicas);
- Estudo da influência do tratamento de ativação por plasma nas propriedades superficiais (ângulo de contacto, rugosidade superficial, tipos de ligações químicas) dos substratos poliméricos;
- Deposição de filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) em substratos poliméricos, por forma a testar a sua funcionalidade em termos da aplicação alvo a que se destinam.

## Estratégias e organização da dissertação

De forma a concretizar a consecução dos objetivos delineados, a presente dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos. O Capítulo 1 corresponde à introdução da dissertação, onde são justificados os principais objetivos e as motivações inerentes.

No Capítulo 2, são apresentados os fundamentos teóricos inerentes à técnica de deposição e às técnicas de caracterização dos filmes finos.

O Capítulo 3 está diretamente ligado à produção e caracterização dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au). Neste capítulo é estudada a influência da incorporação do Me na estrutura cristalina e morfológica dos revestimentos e em que medida estas alterações se refletem nas propriedades elétricas e mecânicas dos revestimentos.

O 4º Capítulo dedica-se à ativação/modificação dos substratos poliméricos através de diferentes tratamentos de ativação por plasma. Neste capítulo são determinadas as alterações superficiais provocadas pelos diferentes tratamentos de ativação por plasma, ao nível da molhabilidade, alterações químicas e rugosidade das superfícies.

Por fim, no Capítulo 5 os filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) depositados em substratos poliméricos de polipropileno (PP) e politereftalato de etileno (PET) serão analisados em detalhe.

## Bibliografia

- [1] C. Lopes, M. Vieira, J. Borges, J. Fernandes, M. S. Rodrigues, E. Alves, *et al.*, "Multifunctional Ti-Me (Me = Al, Cu) Thin Film Systems For Biomedical Sensing Devices," *Vacuum*.
- [2] M. A. Hannan, S. M. Abbas, S. A. Samad, and A. Hussain, "Modulation techniques for biomedical implanted devices and their challenges," *Sensors*, vol. 12, pp. 297-319, 2012.
- [3] A. Ferreira, C. Lopes, N. Martin, S. Lanceros-Méndez, and F. Vaz, "Nanostructured functional Ti-Ag electrodes for large deformation sensor applications," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 220, pp. 204-212, 12/1/ 2014.
- [4] Y. Qin, M. M. R. Howlader, M. J. Deen, Y. M. Haddara, and P. R. Selvaganapathy, "Polymer integration for packaging of implantable sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 202, pp. 758-778, 10/31/ 2014.
- [5] S. Nambiar and J. T. W. Yeow, "Conductive polymer-based sensors for biomedical applications," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, pp. 1825-1832, 1/15/ 2011.
- [6] Z. Sanaee, S. Mohajerzadeh, K. Zand, F. S. Gard, and H. Pajouhi, "Minimizing permeability of PET substrates using Oxygen plasma treatment," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 2218-2225, 1/1/ 2011.
- [7] R. Chen, Y. Bayon, and J. A. Hunt, "Preliminary study on the effects of ageing cold oxygen plasma treated PET/PP with respect to protein adsorption," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 96, pp. 62-68, 8/1/ 2012.
- [8] J. H. Ku, I. H. Jung, K. Y. Rhee, and S. J. Park, "Atmospheric pressure plasma treatment of polypropylene to improve the bonding strength of polypropylene/aluminum composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 45, pp. 1282-1287, 2// 2013.
- [9] A. Laskarakis, S. Logothetidis, S. Kassavetis, and E. Papaioannou, "Surface modification of poly(ethylene terephthalate) polymeric films for flexible electronics applications," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1443-1448, 2/15/ 2008.
- [10] J.-I. Hahm, "Biomedical Detection via Macro- and Nano-Sensors Fabricated with Metallic and Semiconducting Oxides," *Journal of Biomedical Nanotechnology*, vol. 9, pp. 1-25, // 2013.
- [11] C. Lopes, C. Gonçalves, P. Pedrosa, F. Macedo, E. Alves, N. P. Barradas, *et al.*, "TiAgx thin films for lower limb prosthesis pressure sensors: Effect of composition and structural changes on the electrical and thermal response of the films," *Applied Surface Science*, vol. 285, Part A, pp. 10-18, 11/15/ 2013.
- [12] P. Pedrosa, C. Lopes, N. Martin, C. Fonseca, and F. Vaz, "Electrical characterization of Ag:TiN thin films produced by glancing angle deposition," *Materials Letters*, vol. 115, pp. 136-139, 1/15/ 2014.
- [13] P. Pedrosa, D. Machado, C. Lopes, E. Alves, N. P. Barradas, N. Martin, *et al.*, "Nanocomposite Ag:TiN thin films for dry biopotential electrodes," *Applied Surface Science*, vol. 285, Part A, pp. 40-48, 11/15/ 2013.

- 
- [14] C. Lopes, P. Fonseca, T. Matamá, A. Gomes, C. Louro, S. Paiva, *et al.*, "Protective Ag:TiO<sub>2</sub> thin films for pressure sensors in orthopedic prosthesis: the importance of composition, structural and morphological features on the biological response of the coatings," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 25, pp. 2069-2081, 2014/09/01 2014.
- [15] A. M. Russell, "Ductility in Intermetallic Compounds," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, pp. 629-639, 2003.
- [16] N. S. Stoloff, C. T. Liu, and S. C. Deevi, "Emerging applications of intermetallics," *Intermetallics*, vol. 8, pp. 1313-1320, 9// 2000.
- [17] F. Heidenau, W. Mittelmeier, R. Detsch, M. Haenle, F. Stenzel, G. Ziegler, *et al.*, "A novel antibacterial titania coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 16, pp. 883-888, 2005/10/01 2005.
- [18] M. Vieira, A. Ramos, J. Castanho, J. Oliveira, and A. Cavaleiro, "From Ti-Al- to Ti-Al-N-sputtered 2D materials," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 9145-9153, 2007/11/01 2007.
- [19] J. Hampshire, P. J. Kelly, and D. G. Teer, "Structure and mechanical properties of co-deposited TiAl thin films," *Thin Solid Films*, vol. 420-421, pp. 386-391, 12/2/ 2002.
- [20] M. L. Escudero, M. A. Muñoz-Morris, M. C. García-Alonso, and E. Fernández-Escalante, "In vitro evaluation of a  $\gamma$ TiAl intermetallic for potential endoprosthesis applications," *Intermetallics*, vol. 12, pp. 253-260, 3// 2004.
- [21] M. Takahashi, M. Kikuchi, Y. Takada, and O. Okuno, "Grindability and mechanical properties of experimental Ti-Au, Ti-Ag and Ti-Cu alloys," *International Congress Series*, vol. 1284, pp. 326-327, 9// 2005.
- [22] M. S. Khan, G. D. Vishakante, and H. Siddaramaiah, "Gold nanoparticles: A paradigm shift in biomedical applications," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 199-200, pp. 44-58, 11// 2013.
- [23] Y.-R. Lee, M.-K. Han, M.-K. Kim, W.-J. Moon, H.-J. Song, and Y.-J. Park, "Effect of gold addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti alloys," *Gold Bulletin*, vol. 47, pp. 153-160, 2014/09/01 2014.



## Capítulo 2: Técnicas de deposição e caracterização dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au)

### 2.1. Introdução

A ciência e a tecnologia de filmes finos tem sido alvo de um desenvolvimento significativo nos últimos anos, devido à versatilidade da técnica e do caráter multidisciplinar associado. Um filme fino pode ser entendido como uma camada de material (com espessura na ordem dos micrómetros ou inferior) que se deposita sobre uma peça ou amostra (substrato), com a finalidade de lhe conferir um conjunto de características e propriedades, que dificilmente o substrato isolado conseguiria alcançar. A funcionalização/modificação de superfícies, nomeadamente através da deposição de revestimentos, tem por base um conjunto de processos e métodos físico-químicos, passíveis de aplicação em amostras/peças metálicas e não metálicas, com o intuito de conferir propriedades superficiais específicas e adequadas a uma função particular. Assim, propriedades como: durabilidade, resistência mecânica, propriedades específicas (elétricas, óticas, térmicas, etc.) ou aspeto estético [1, 2] podem facilmente ser alcançadas após deposição do filme fino adequado. As propriedades de um revestimento dependem da sua composição química, mas também dependem das suas características físicas e estruturais, que por sua vez são determinadas pelo processo utilizado na produção do revestimento.

Atualmente existe uma grande variedade de técnicas de deposição que se diferenciam não só, pelo seu princípio de funcionamento, mas também pela especificidade dos materiais que produzem. Destacam-se os processos de deposição que ocorrem em fase de vapor, cujas características particulares revelam um elevado potencial na produção de filmes finos para um vasto leque de aplicações. As técnicas de deposição em fase de vapor subdividem-se em dois grandes grupos: Deposição Física de Vapores (do inglês: *“Physical Vapour Deposition – PVD”*) e Deposição Química de Vapores (do inglês: *“Chemical Vapour Deposition - CVD”*).

Os processos de CVD baseiam-se na ocorrência de reações químicas específicas, que ocorrem na superfície do material a ser revestido, pela introdução de reagentes gasosos no interior de um reator (câmara de deposição). Já nos processos de PVD, o crescimento dos filmes ocorre por condensação, na superfície do substrato, das espécies atômicas ou moleculares que se encontram na fase de vapor, por processos de: pulverização, evaporação, ablação a laser, entre outros [3].

A escolha de uma determinada técnica de deposição está diretamente relacionada com a aplicação final do material a revestir. Uma avaliação cuidadosa das diferentes técnicas permite escolher aquela que apresenta maiores potencialidades para o revestimento da peça pretendida, quer por fatores económicos, quer por questões de funcionalidade [4].

A pulverização catódica em magnetron, devido às suas características – simplicidade de processos, reprodutibilidade, relativo baixo custo e isenção de problemas ambientais – apresenta um potencial elevado, na produção de filmes finos e visa um vasto número de aplicações [4-6], nomeadamente: a produção de semicondutores, de fotovoltaicos, a indústria automóvel, os vidros decorativos, os dispositivos óticos, a fabricação de sensores, entre outros [1, 7-12]. O vasto leque de aplicações desta técnica, demonstra a facilidade com que o trabalho laboratorial pode ser aplicado a nível industrial. Relativamente às outras técnicas de PVD, a pulverização catódica apresenta ainda diversas vantagens, nomeadamente:

- boa adesão dos filmes ao substrato;
- fácil controlo das características dos filmes finos produzidos, tal como a espessura e a composição;
- homogeneidade dos filmes, em superfícies planas.

No entanto, existem alguns aspetos negativos associados a esta técnica. Um deles é puramente económico e diz respeito aos elevados custos associados aos equipamentos utilizados; o outro relaciona-se com a porosidade exibida pelos revestimentos, assim produzidos. Os filmes finos produzidos por pulverização catódica apresentam uma estrutura tipicamente colunar, o que pode afetar as suas propriedades em termos de aplicação, nomeadamente no que diz respeito à resistência à corrosão e ao desgaste.

## 2.2. Pulverização Catódica em Magnetron

O processo em que os átomos de uma superfície de um material sólido (alvo) são ejetados, ao serem bombardeados por partículas energéticas, que constituem o gás de trabalho (normalmente, iões de argon –  $\text{Ar}^+$ ), designa-se por pulverização [2]. A ejeção do material do alvo pode resultar por ação direta ou indireta das partículas incidentes. Neste último caso, o átomo que sofre a colisão desloca-se da sua posição inicial podendo transferir a sua energia para o átomo vizinho; como consequência deste processo contínuo de transferência de energia, os átomos do alvo são ejetados para a fase gasosa (figura 2.1), podendo ser depositados no substrato ou permanecer no sistema como sub-produtos gasosos [13]. Como a pulverização ocorre através do bombardeamento com iões positivos, é vulgarmente designada por pulverização catódica [14].

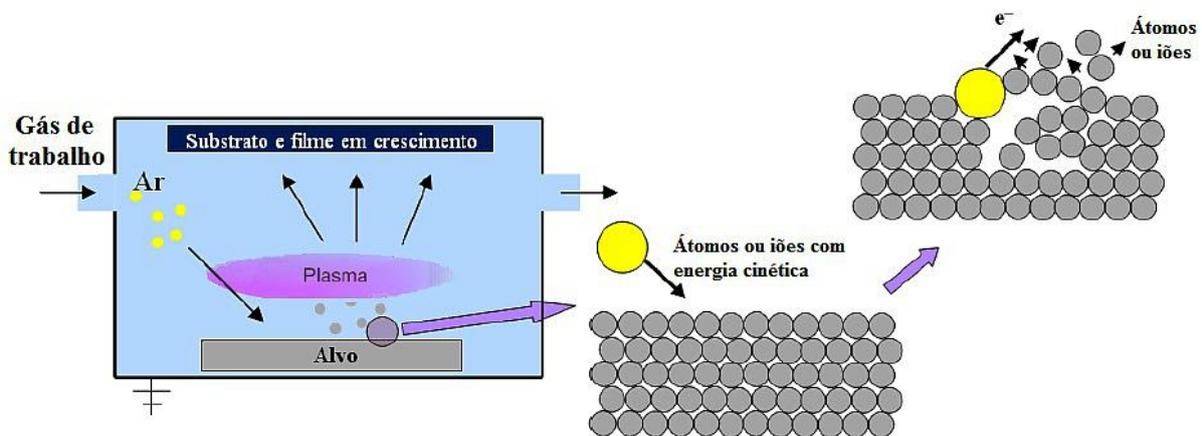


Figura 2.1: Diagrama de pulverização: detalhe do processo físico que ocorre na superfície do substrato [4].

O processo de pulverização catódica consiste em três fases distintas: (1) criação das espécies a depositar; (2) transporte das espécies a depositar desde o alvo até ao substrato; (3) deposição das espécies sobre o substrato e crescimento do filme [12].

### (1) Criação das espécies a depositar

A pulverização inicia-se com a introdução do gás de trabalho no interior da câmara de deposição. No caso específico do argon e por se tratar de um gás inerte com uma massa atômica relativamente elevada, a pulverização torna-se mais eficaz e compatível com a maioria dos elementos/compostos pulverizados. Assim, o processo físico pode facilmente ser reduzido a uma transferência de momento linear entre os iões ionizados do gás  $\text{Ar}^+$  e os átomos constituintes do

material do alvo. As colisões existentes podem ser do tipo elástico (entre os iões incidentes e os átomos que compõe o alvo) ou inelástico (entre os iões incidentes e os eletrões dos átomos que compõem o alvo), dependendo da conservação da energia interna das espécies envolvidas (átomos e iões) [4, 12].

Para que ocorra efetivamente deposição é necessário “criar” os iões energéticos que despoletem todo este processo – criação do plasma [12]. O plasma é definido na sua globalidade como um gás neutro que possui na sua constituição iões, eletrões e partículas neutras (figura 2.2-a)). O plasma gera-se por aplicação de um campo elétrico entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos), em que o alvo está a um potencial elétrico negativo, provocando a ionização dos átomos de árgon (figura 2.2-b). Deste modo, os iões  $Ar^+$  são atraídos para o alvo colidindo com ele ao mesmo tempo que arrancam o material de que é constituído (átomos, grupos de átomos, aglomerados, etc.), material esse que posteriormente será depositado no substrato e nas paredes da câmara [4].

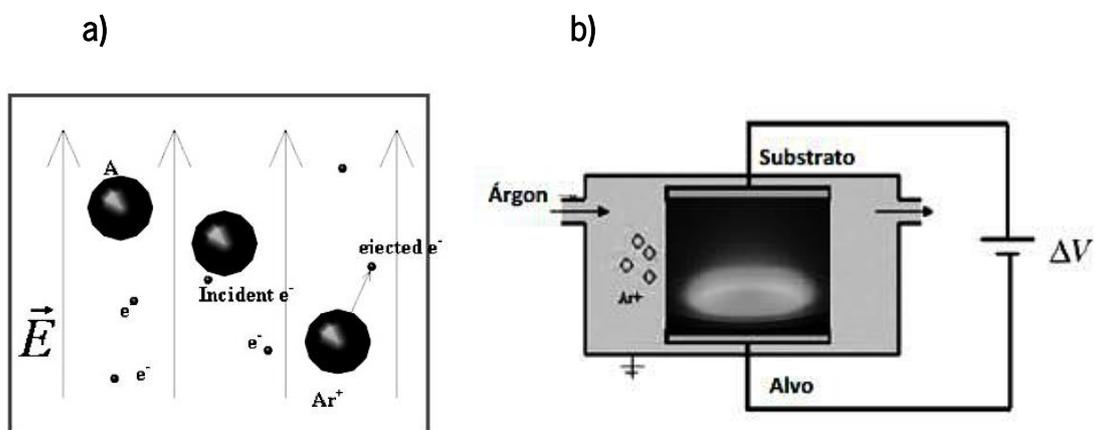


Figura 2.2: a) Interações provocadas pela colisão de eletrões com os átomos de árgon no plasma; b) Representação esquemática do processo de obtenção do plasma [12].

Do bombardeamento da superfície do alvo por iões energéticos resultam vários efeitos, ilustrados na figura 2.3, e embora a pulverização dos átomos do alvo assuma um papel de destaque, a emissão de eletrões secundários da sua superfície desempenha um papel preponderante na manutenção do plasma e do próprio processo de pulverização catódica [4].

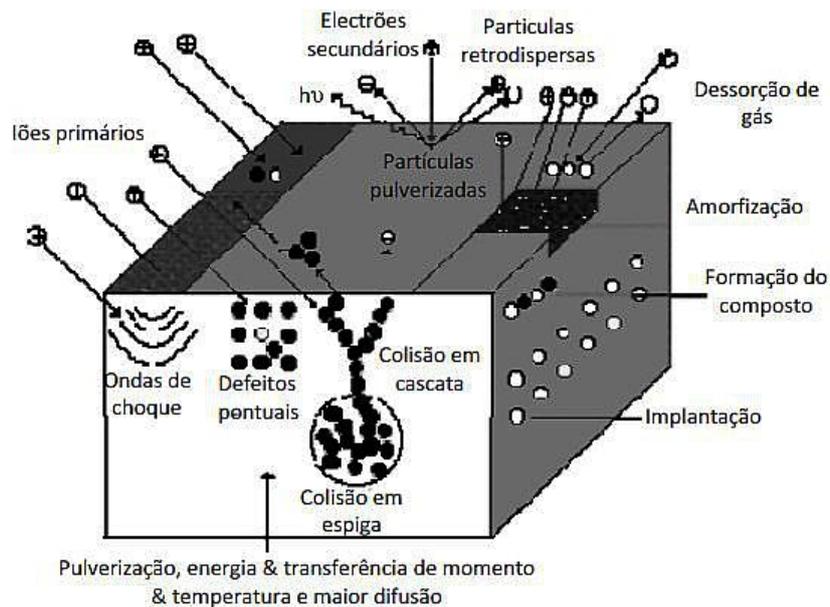


Figura 2.3: Interação entre as partículas incidentes e o alvo [12].

## (2) Transporte das espécies a depositar

O transporte das partículas desde o alvo até ao substrato corresponde a uma etapa fundamental no processo de pulverização, uma vez que nem todas as espécies ejetadas conseguem alcançar o substrato, tendo em conta a possibilidade de ocorrer termalização das mesmas. De facto, é fundamental ter em linha de conta a energia cinética inicial com que as espécies são pulverizadas do alvo, uma vez que durante o transporte existe a probabilidade de colisão com as partículas que constituem o gás de trabalho e, se assim acontecer, podem perder energia suficiente para impedir que atinjam o substrato e se depositem – termalização. O percurso das espécies ejetadas, entre o alvo e o substrato, depende de alguns parâmetros inerentes ao processo, incluindo: a pressão do gás de trabalho, o material de que é constituído o alvo (massa) e a tensão que lhe é aplicada (campo elétrico resultante) [12].

## (3) Deposição das espécies sobre o substrato e crescimento do filme

Quando as espécies ejetadas embatem no substrato, são adsorvidas pela superfície através de trocas de energia e formação de ligações com o substrato, formando pequenos núcleos. Quando vários núcleos entram em contacto com a superfície fundem-se, num processo de coalescência, iniciando assim o crescimento do filme (figura 2.4) [12].

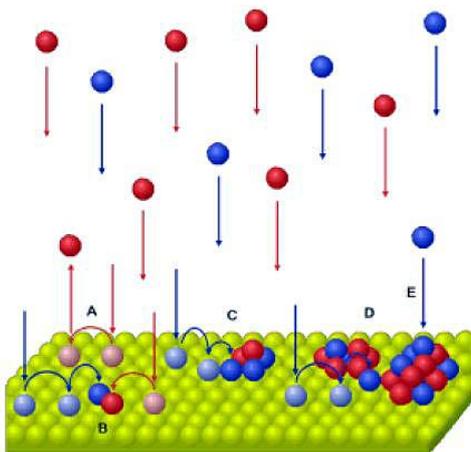


Figura 2.4: Processo de deposição de átomos (representados a vermelho e azul) durante uma condensação heterogênea [12].

Os processos básicos de pulverização, utilizados durante vários anos, apresentam algumas limitações no que diz respeito às taxas de deposições, à eficiência de ionização do plasma e ao aquecimento do substrato por colisão com os elétrons livres existentes no interior da câmara de deposição. Estas limitações foram minimizadas através do desenvolvimento de magnetrões e da sua introdução no processo de pulverização catódica, aumentando a eficiência de ionização no plasma, o que permitiu diminuir a pressão de trabalho durante a deposição e controlar com melhor eficiência os parâmetros de deposição bem como a qualidade dos filmes finos produzidos [2, 5, 6]. A pulverização catódica em magnetrão baseia-se essencialmente na criação de um campo magnético, conseguido através da introdução de alguns ímanes, que em conjunto com o alvo formam o denominado magnetrão. Os ímanes são introduzidos com uma orientação específica, para que um dos pólos se situe na parte central do alvo e o outro, formado por um anel de ímanes, se localize na periferia do alvo [4]. Sobre o magnetrão, a orientação do campo magnético é essencialmente perpendicular à direção do campo elétrico. O campo magnético é o responsável pelo confinamento do plasma, permitindo obter as chamadas “armadilhas” de elétrons, que obrigam estas partículas a descrever trajetórias helicoidais à volta das linhas do campo magnético. Deste modo, o percurso dos elétrons torna-se bastante superior à distância entre o cátodo e o ânodo, originando um aumento significativo da probabilidade da colisão dos elétrons com os átomos de gás, com conseqüente ionização dos últimos. Nestas colisões, o elétron perde velocidade antes de atingir o cátodo, contudo será novamente acelerado por ação do campo elétrico e continuará a percorrer uma trajetória helicoidal em torno das linhas de campo magnético

e só progredirá em direção ao ânodo se for continuamente perdendo velocidade por colisões sucessivas [12] (figura 2.5).

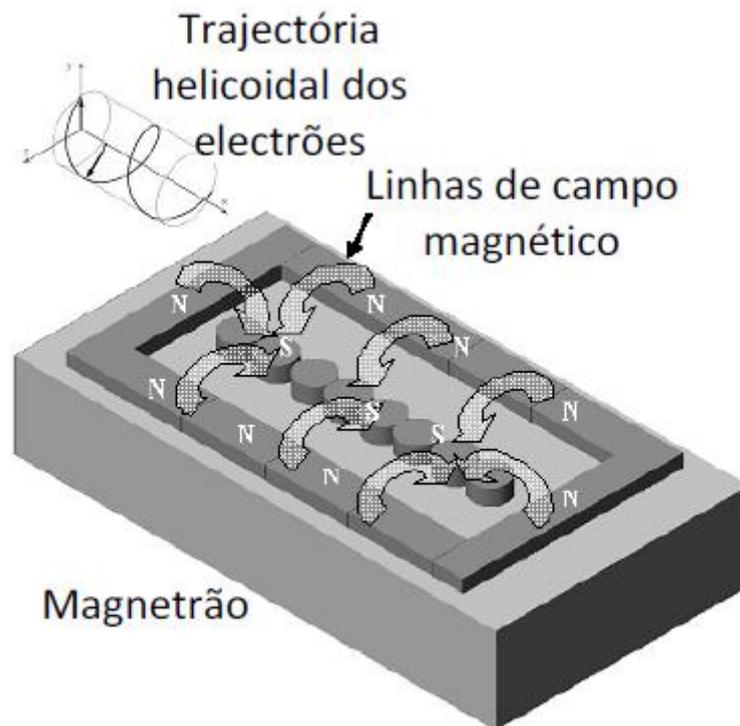


Figura 2.5: Representação esquemática de um magnetrão e das respectivas linhas de campo [12].

A eficiência de ionização, conseguida através do sistema de magnetrão, permite a pulverização com pressões de trabalho relativamente baixas, a redução do bombardeamento do substrato pelos elétrons livres e o aumento da taxa de deposição, com redução efetiva da temperatura ao nível dos substratos [2]. As baixas pressões de trabalho no interior da câmara de deposição são muito importantes, na medida em que contribuem para a redução de impurezas no revestimento. Para além disso, e tendo em conta o último objetivo deste trabalho – deposição de filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) em substratos poliméricos, é fundamental, que durante as deposições, os substratos se mantenham a temperaturas baixas, não só para garantir a qualidade final do revestimento mas também evitar a degradação do substrato polimérico.

## 2.2.1. Equipamento usado na preparação dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au)

Os filmes finos de Ti-Me estudados ao longo desta dissertação foram produzidos num sistema de pulverização catódica em magnetrão, desenvolvido pelo Centro de Física da Universidade do Minho, que se localiza na Escola de Ciências no Pólo de Azurém.

O sistema de deposição, ilustrado na figura 2.6, é basicamente constituído por: uma câmara de deposição, uma fonte de alimentação DC, um sistema de vácuo, medidores de pressão, controladores de fluxo de gases e temperatura e por uma unidade de controlo.



Figura 2.6: Sistema de deposição utilizado na produção dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au).

A câmara de deposição apresenta uma geometria aproximadamente cilíndrica, com uma capacidade total de 0.06 m<sup>3</sup>. A figura 2.7-a) ilustra uma imagem do interior da câmara, onde é possível visualizar a disposição espacial do porta-amostras e do magnetrão. A figura 2.7-b) mostra com maior detalhe a superfície do alvo de titânio, dopado, neste caso, com pequenos pedaços de ouro. O magnetrão é, refrigerado por água e alimentado por uma fonte de corrente contínua (*Hüttinger Elektronik, modelo PFG 2500DC*), já o porta-substratos, no centro da câmara, opera em modo rotativo, de modo a permitir uma deposição homogénea em todos os substratos.

O sistema de vácuo acoplado à câmara de deposição, esquematizado na figura 2.8, é constituído por uma bomba rotativa primária – *AEG, modelo AMME 80ZCA4* -, e por uma bomba turbomolecular - *Alcatel, modelo ATP 400* - responsável pelo vácuo secundário. A pressão no interior da câmara, ao longo da deposição, é aferida através de um medidor de pressão da *Pfeiffer vacuum, modelo Compact FullRange™ Gauge PKR251*, ligado a um mostrador digital da *Balzers Single Gauge*.

Por forma a garantir a reprodutibilidade do processo, encontra-se acoplado ao sistema de deposição um sistema de aquisição, com um multímetro digital *Agilent Technologies, modelo 34970A* com um módulo multifuncional (*334907A*). Este equipamento utiliza uma interface RS-232 e os dados são adquiridos por um *software Benchlink Data Logger III*. Os ajustes dos valores dos fluxos de argon (Ar) são feitos manualmente, através de um controlador de fluxo *Bronkhorst High-Tech, modelo F201CV-500-AAD-33-V (EL-FLOW)*. Desta forma é possível controlar os parâmetros de deposição, nomeadamente: o potencial no alvo, a pressão de trabalho no interior da câmara, o fluxo do gás de trabalho, entre outros.

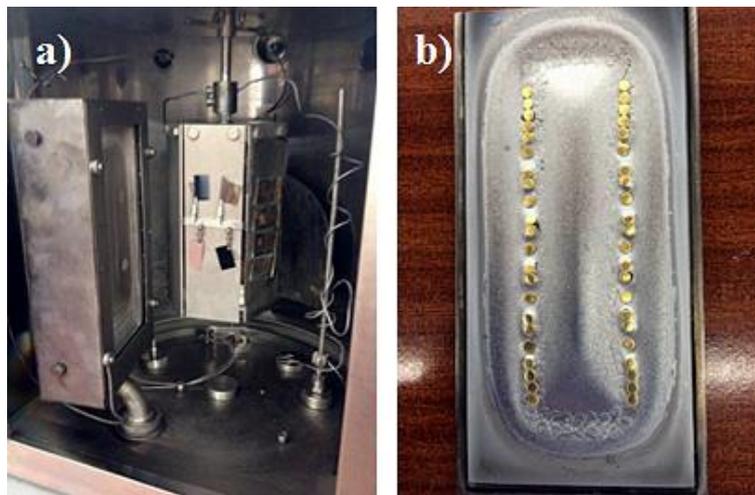


Figura 2.7: Câmara de deposição: interior do equipamento a) e alvo de titânio dopado com ouro b).

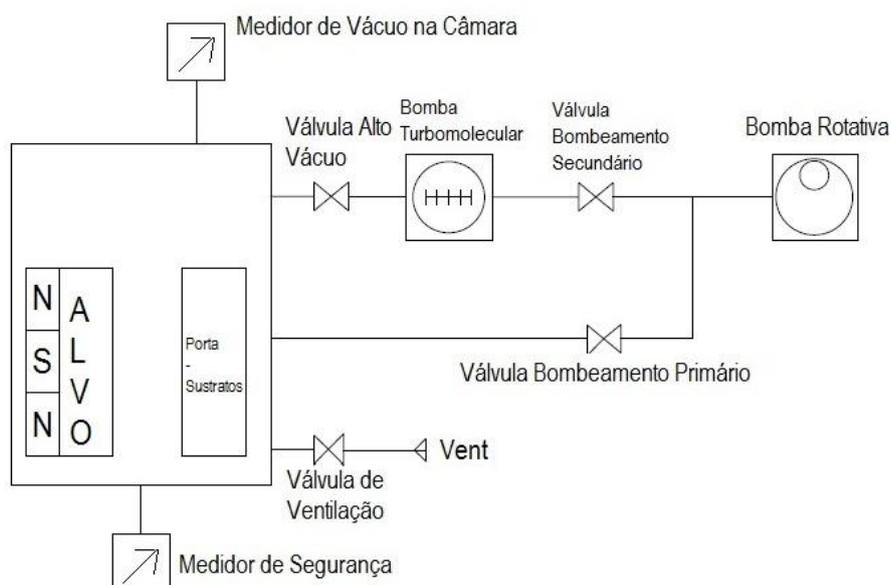


Figura 2.8: Esquema do sistema de vácuo.

### 2.3. Tratamento de Ativação por Plasma

Nas últimas décadas tem-se assistido a uma crescente investigação e desenvolvimento tecnológico na área dos materiais; assim, os materiais tradicionalmente usados na engenharia como o aço ou o alumínio têm vindo a ser progressivamente substituídos por materiais poliméricos, para os mais diversos fins, nomeadamente: a fabricação de estruturas secundárias de aviões, automóveis, comboios, construção civil e aplicações biomédicas. Os materiais poliméricos oferecem várias vantagens, das quais se destacam a maior resistência à corrosão, baixo custo e a possibilidade de serem reciclados [15-18]. Contudo, os polímeros caracterizam-se por ser tipicamente hidrofóbicos [16], com energias superficiais baixas, apresentando normalmente problemas ao nível da adesão a outros materiais. Neste sentido, aplicações tecnológicas que requeiram revestimentos sobre os substratos poliméricos exibem alguns problemas no seu desenvolvimento; um exemplo particular é a adesão de filmes finos à superfície polimérica [16]. Para superar este inconveniente, foram desenvolvidos diferentes tipos de técnicas de modificação/ativação das superfícies dos diferentes polímeros, por criação de modificações estruturais, morfológicas e químicas nas suas superfícies à micro e/ou nano-escala [19].

O tratamento de ativação por plasma tem-se revelado uma tecnologia bastante promissora na modificação de superfícies de materiais poliméricos [20-24], uma vez que não é agressiva para o ambiente e apresenta um custo relativamente baixo ao mesmo tempo que permite uma grande variedade de modificações na superfície das amostras [20, 23, 25].

A descarga luminescente utilizada no tratamento de plasma modifica de forma uniforme a superfície tratada, sendo portanto muito comum em aplicações industriais. Dependendo da natureza e condições do tratamento de plasma, este pode promover efeitos muito variados, incluindo: a ativação de superfície por quebra e formação de novas ligações químicas, a reticulação do polímero, a erosão/ abrasão da superfície e, ainda, uma simples ação de limpeza [23].

### 2.3.1. Equipamento utilizado para os tratamentos de ativação por plasma

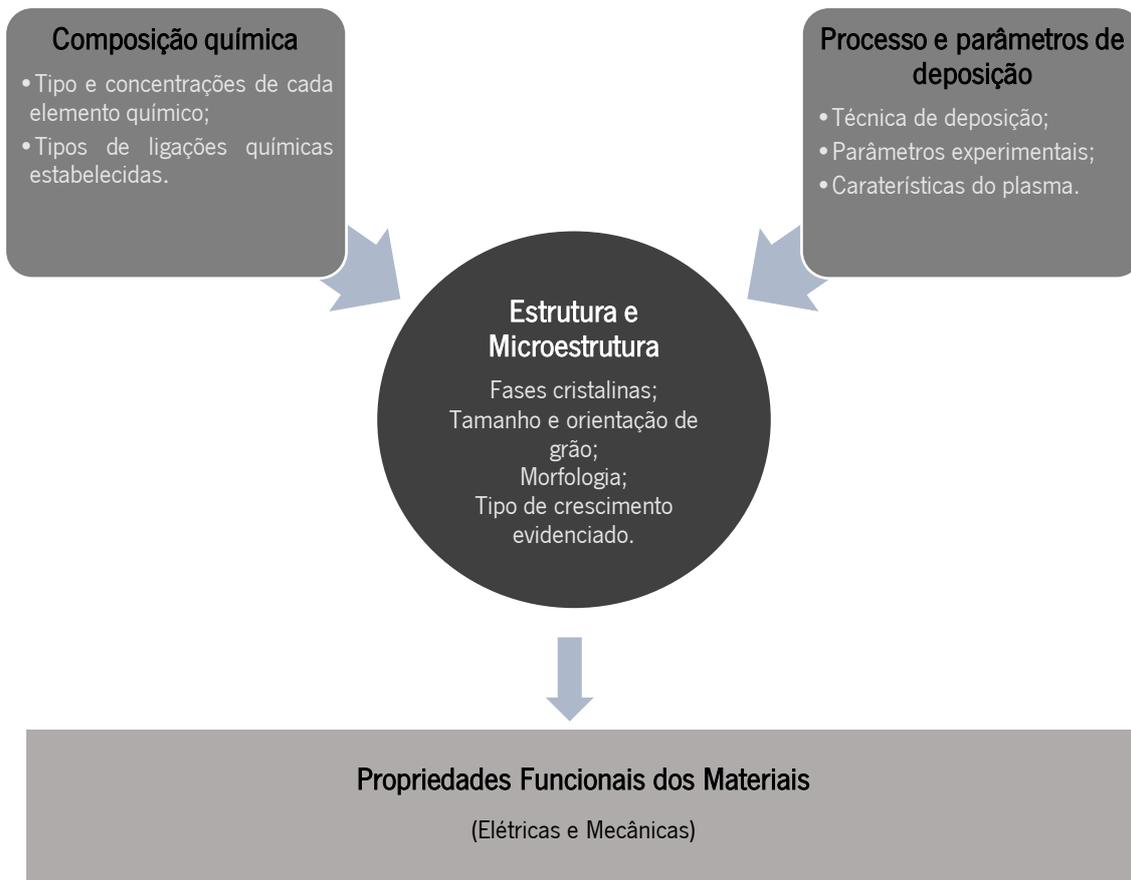
O tratamento de ativação por plasma foi realizado com um equipamento da *Diener modelo Type Zepto*, ilustrado na figura 2.9. Este equipamento funciona em condições de vácuo primário, ao qual se encontra acoplado uma bomba rotativa da *Pfeiffer Vacuum, modelo Duo 1.3* e uma fonte de alimentação HF. A pressão de gás no interior da câmara, com 105 mm de diâmetro e 2.6 dm<sup>3</sup> de volume, é obtida através de um medidor de pressão *Pirani*. A potência efetiva do plasma, o fluxo de gás e o tempo de tratamento foram especificamente ajustados para as amostras tratadas.



Figura 2.9: Equipamento utilizado para os tratamentos de ativação por plasma.

## 2.4. Técnicas de caracterização dos filmes finos Ti-Me (Me = Al, Au)

Os resultados obtidos na caracterização de um dado conjunto de filmes finos permite estabelecer correlações entre os parâmetros usados na sua produção; com a composição, estrutura cristalina e morfologia exibida pelos filmes, que inevitavelmente se acaba por refletir nas suas propriedades, sejam elas funcionais, ou não. A compreensão destas correlações torna-se fundamental não só para a otimização dos sistemas, como também, para perceber a aplicabilidade dos dispositivos revestidos em áreas de aplicação específicas.



## 2.4.1. Caraterização química

A pulverização catódica em magnetrão permite a obtenção de filmes finos com diferentes composições químicas, que podem ser ajustadas através da utilização de alvos de diferentes materiais e pela introdução de gases reativos. A composição química de um filme fino é considerada um dos fatores mais importantes na determinação das suas propriedades funcionais [26] e o seu estudo é fundamental para a compreensão das variações microestruturais e de cristalinidade.

A composição química dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) foi estimada por espectrometria de retrodispersão de Rutherford (RBS).

### 2.4.1.1. Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS)

A espectrometria de retrodispersão de Rutherford é uma técnica muito fiável no que diz respeito à caraterização química de filmes finos, uma vez que, para além de estimar a concentração de cada elemento presente na amostra, permite obter o seu perfil de composição em profundidade. Esta técnica pode ser usada para detetar um vasto leque de elementos químicos, desde o lítio ao urânio, e a sua sensibilidade aumenta com o número atómico, uma vez que a secção eficaz de dispersão é proporcional ao quadrado do número atómico [27].

A técnica de RBS consiste no bombardeamento de uma amostra com um feixe de partículas aceleradas por um Gerador de Van der Graaf, geralmente prótons ( $^1\text{H}^+$ ) ou iões de hélio ( $^4\text{He}^+$ ), com energias a rondar os 2 MeV, e na detecção da fração dessas partículas que sofrem retrodispersão, como resultado das colisões elásticas que ocorrem com os núcleos atómicos que constituem o material da amostra (figura 2.10-a)). Para além de transferirem energia para os núcleos atómicos no momento da colisão elástica, os iões no seu movimento pela amostra (antes e depois a colisão com os núcleos) vão perdendo energia devido à interação com os eletrões dos átomos da amostra (figura 2.10-b)). Trata-se de uma técnica não destrutiva uma vez que, apesar de haver bombardeamento da superfície da amostra, as energias dos feixes incidentes não são suficientes para que haja ejeção de material [28].

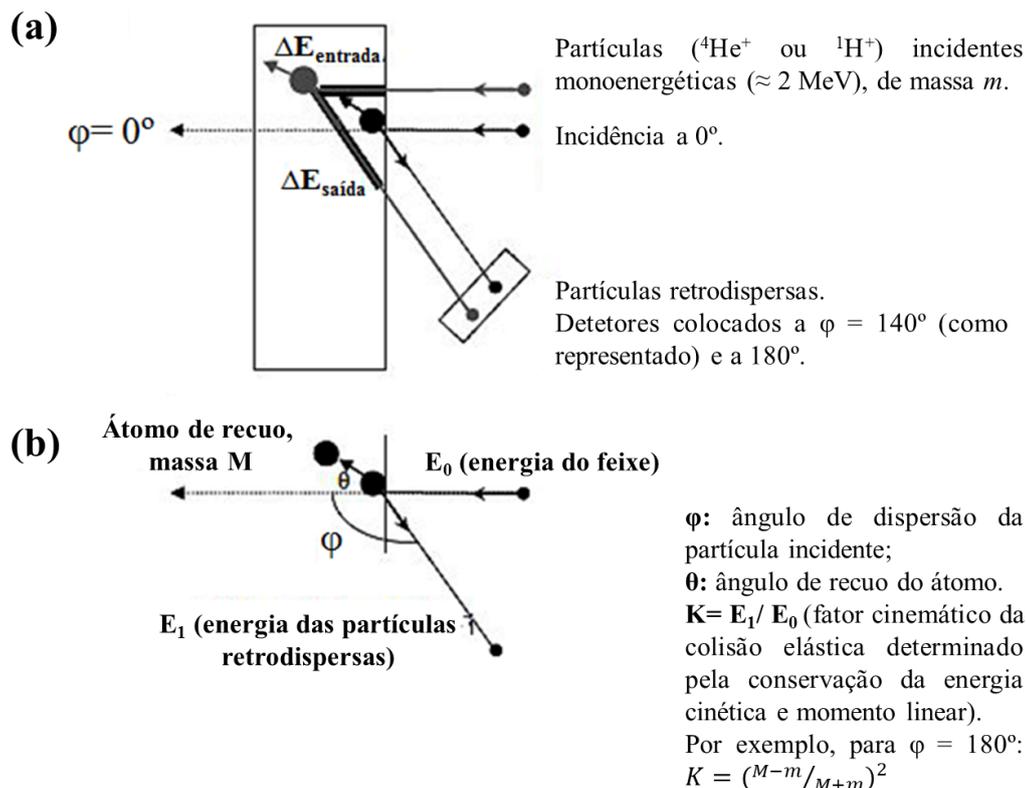


Figura 2.10: Interações elétricas decorrentes da técnica de RBS: a) representação esquemática dos vários processos de perda de energia de uma partícula retrodispersa a uma determinada profundidade; b) perda de energia resultante da interação entre o íon incidente e um átomo da amostra [28].

Os três princípios básicos na espectrometria de retrodispersão de Rutherford são: (i) o **fator cinemático de retrodispersão ( $K$ )**, que compara a energia do feixe incidente antes e após a colisão, sendo função das massas do íon ( $m$ ), do átomo de material ( $M$ ) com o qual colide e do ângulo de retrodispersão ( $\varphi$ ) e que permite a identificação dos elementos químicos que constituem a amostra; (ii) **a secção eficaz de dispersão**, que permite determinar o número de partículas por unidade de área, através do número de partículas retrodispersas detetadas; (iii) **a secção eficaz de paragem**, que estabelece a correspondência entre as perdas de energia por colisões inelásticas e a profundidade de cada elemento, permitindo inferir a distribuição dos elementos em profundidade [28].

As análises de espectrometria de retrodispersão de Rutherford dos filmes finos de Ti-Me produzidos foram realizadas no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN), em Sacavém. O equipamento utilizado é constituído por um acelerador com gerador Van de Graaf (figura 2.11) e uma Microsonda Nuclear *Oxford Microbeams®* (figura 2.12). Foi utilizado um feixe de íões hélio ( ${}^4\text{He}^+$ ) com energias na gama dos 1.5 – 2 MeV e três detetores: um localizado num ângulo de dispersão

de  $140^\circ$  e outros dois localizados simetricamente com um ângulo de  $165^\circ$  entre ambos. As medições foram feitas com um ângulo de inclinação da amostra de  $0^\circ$ . Os perfis das amostras foram determinados através do *software* NDF [1].



Figura 2.11: Acelerador Van de Graaff de 2.5 MV [29].

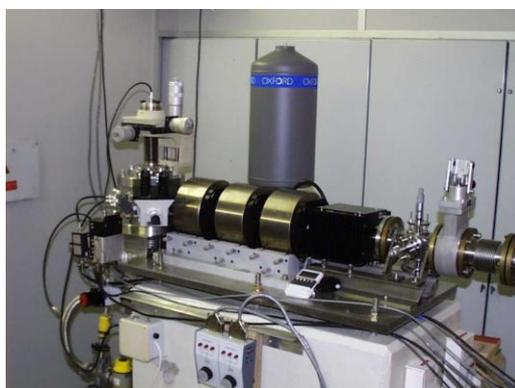


Figura 2.12: Microsonda nuclear, Oxford Microbeams® com resolução lateral de  $1.5 \mu\text{m}$  [29].

## 2.4.2. Caraterização morfológica e estrutural

As caraterísticas microestruturais dos filmes finos dependem, como aliás já foi referido, da sua composição química e das condições experimentais usadas durante a deposição. Variáveis como: pressão do gás de trabalho, constituição do alvo, temperatura e caraterísticas do substrato (cristalinidade, orientação cristalográfica, limpeza), bem como o fluxo e energia com que as partículas incidem na amostra influenciam a cristalinidade dos filmes finos produzidos que podem ser amorfos, monocristalinos, policristalinos (cristais com diferentes orientações cristalográficas) ou ainda uma mistura de fases amorfas com fases cristalinas.

As diferenças microestruturas evidenciadas pelos filmes finos são consequência direta do grau de cristalinidade, do tamanho e orientação cristalográfica do grão, dos defeitos existentes na rede, da texturização, morfologia e composição das fases cristalinas dos filmes [30, 31].

As técnicas utilizadas na análise da estrutura cristalina e da morfologia dos filmes finos produzidos, por uma questão de organização, foram separadas em dois grupos: análise estrutural, que envolve a difração de raios-X (XRD), do inglês *X-Ray Diffraction* e análise morfológica que inclui a microscopia eletrônica de varrimento (SEM), do inglês *Scanning Electron Microscope*.

### 2.4.2.1. Difração de Raios-X (XRD)

A difração de Raios-X é uma técnica experimental não destrutiva que tem sido amplamente utilizada na caracterização estrutural das amostras, incluindo a análise do tipo de fases cristalinas presentes numa dada amostra (ou a ausência delas), textura, tamanho de grão e defeitos estruturais, uma vez que o comprimento de onda da radiação usada e que incide na amostra é da mesma ordem de grandeza do espaçamento interplanar em estruturas cristalinas [4, 12]. Numa análise de XRD, a radiação-X monocromática refletida ou difratada nos planos cristalinos, presentes na amostra traduz-se no aparecimento de um pico de difração (figura 2.13) [32]. Para um conjunto de planos cristalinos com índices de Miller (hkl), a condição para que ocorra difração é traduzida pela lei de Bragg (equação 2.1), que relaciona o comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ) com o ângulo entre o feixe incidente e o plano que origina a difração ( $\theta$ ) e a distância entre os planos cristalinos ( $d_{hkl}$ ):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq. 2.1}$$

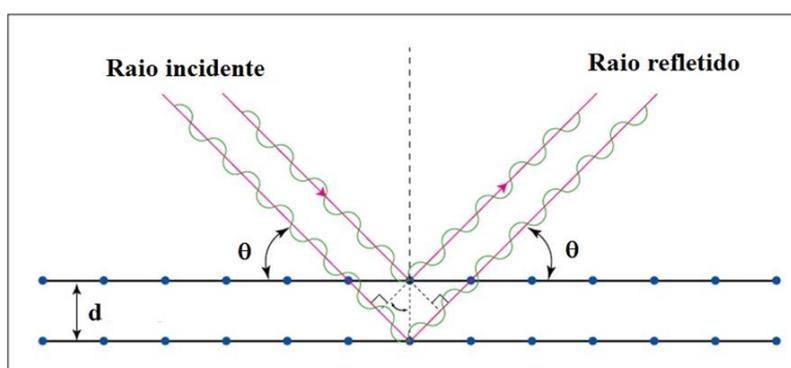


Figura 2.13: Esquema bidimensional da difração dos Raios-X por dois planos paralelos de um cristal separados por uma distância  $d$ .

As análises de XRD foram efetuadas no MATEIS Laboratory-INSA de Lyon, França. Recorreu-se a um difractor *Brucker D8 Advance X-ray diffraction* (XRD) com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  operar na configuração Bragg-Brentano (modo simétrico). A tensão de trabalho do equipamento foi de 40 kV com uma corrente de 40 mA.

### 2.4.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma técnica de caracterização microestrutural que permite a observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos, sendo amplamente usada nas mais diversas áreas de investigação. Através do varrimento de uma pequena área da amostra, por um feixe de eletrões com energias típicas entre 2 a 50 keV, são desencadeados vários processos que resultam da interação do feixe com o material, dos quais se destacam, a emissão de eletrões (secundários, retrodifundidos, Auger) e de raios-X, ilustrados na figura 2.14.

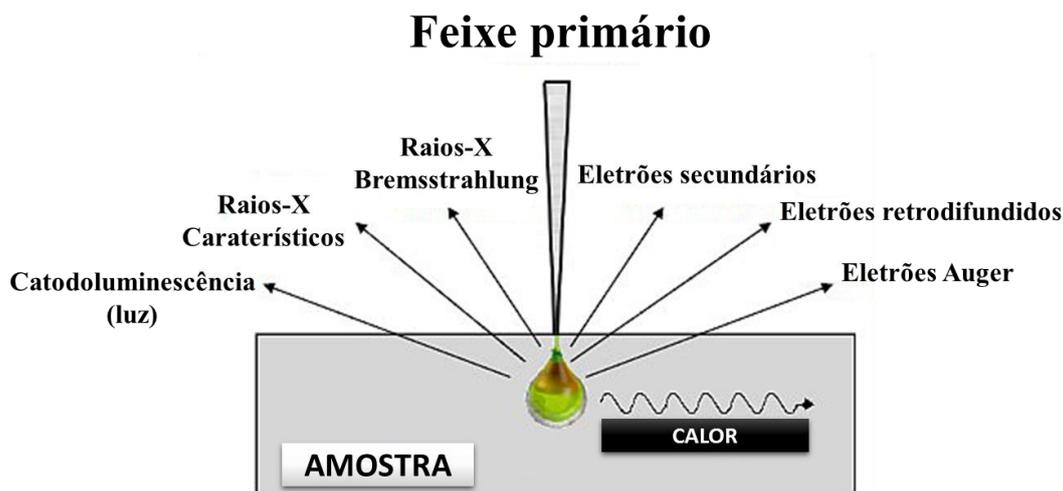


Figura 2.14: Representação esquemática dos vários tipos de interações que podem ocorrer entre o feixe de eletrões e a amostra, durante a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) [4].

Os eletrões retrodifundidos resultam de colisões elásticas entre os eletrões do feixe e os núcleos atômicos, sendo, então detetados com energias semelhantes à do feixe incidente. Os eletrões secundários, por sua vez, resultam de colisões inelásticas entre os eletrões do feixe e os eletrões mais fracamente ligados aos núcleos atômicos (tipicamente da banda de condução do material). Os eletrões ejetados nestes eventos inelásticos são projetados num monitor, formando

uma “imagem” da superfície da amostra. Esta técnica possibilita o estudo da topografia da amostra, bem como a obtenção de imagens de secção transversal e, deste modo, permite estudar o tipo de crescimento evidenciado pelos filmes ao mesmo tempo que avalia a sua espessura [28].

O SEM permite a análise de amostras de várias dimensões com superfícies irregulares e topografia complexa, com elevada resolução e ampliação, sem necessidade de uma preparação complexa ou morosa das amostras. No entanto, para que as amostras possam ser observadas por esta técnica devem cumprir determinados requisitos, incluindo [4]:

- estabilidade às condições de operação do microscópio (a decomposição ou volatilização em vácuo não pode ocorrer);
- estabilidade química e física;
- devem ser condutoras para não ocorrer acumulação de cargas. Caso contrário, as amostras têm de ser revestidas com um material condutor como o ouro ou o carbono.

As análises de SEM foram efetuadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) por um equipamento *FEI Quanta 400FEG ESEM/ EDAX Genesis X4M* a operar a 15 keV, ilustrado na figura 2.15.



Figura 2.15: Microscópio eletrônico de varrimento - CEMUP.

## 2.4.3. Caraterização ótica

### 2.4.3.1. Microscópio Ótico

O microscópio ótico é vulgarmente utilizado para ampliar e observar estruturas pequenas dificilmente visíveis ou invisíveis a olho nú, permitindo fazer uma análise qualitativa da superfície de uma amostra. Para a caraterização ótica dos filmes finos utilizou-se um microscópio *Nikon modelo optiphot-100* e uma câmara *Leica EC3* acoplada ao microscópio (figura 2.16). As imagens foram recolhidas através do *software LAS versão 4.6*.

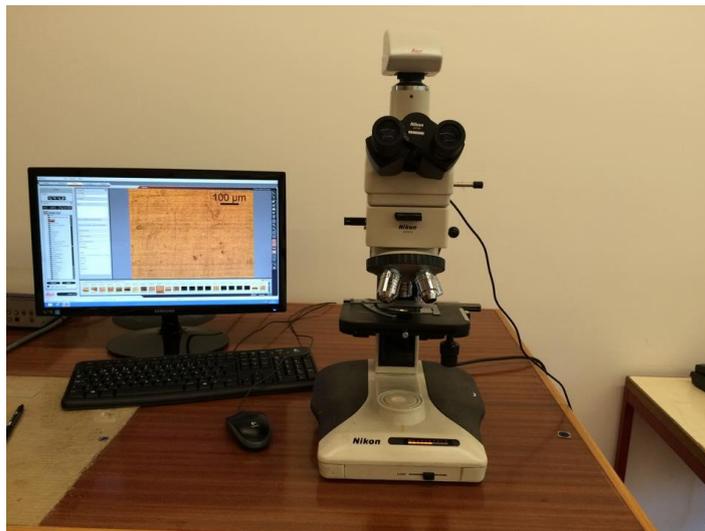


Figura 2.16: Microscópio ótico utilizado para observar a superfície dos filmes finos de Ti-Me.

## 2.4.4. Caraterização superficial

Neste subcapítulo serão apresentadas todas as técnicas utilizadas na caraterização superficial dos substratos poliméricos, antes e após a deposição. Esta caracterização das amostras é essencial pelos problemas de adesão dos metais à superfície polimérica já reportados.

### 2.4.4.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica permite analisar as características da superfície (topografia, rugosidade, entre outras) de diversos tipos de materiais à escala nanométrica. A técnica de AFM baseia-se no princípio de interação eletrostática, essencialmente nas forças interatômicas de Van der Waals, entre a ponta do equipamento e os átomos da amostra em estudo; estas forças podem ser de natureza repulsiva ou atrativa, consoante a distância entre a ponta e a superfície da amostra (figura 2.17). Esta análise pode ser feita de diferentes modos, incluindo o modo de contacto, não contacto, força lateral e contacto intermitente.

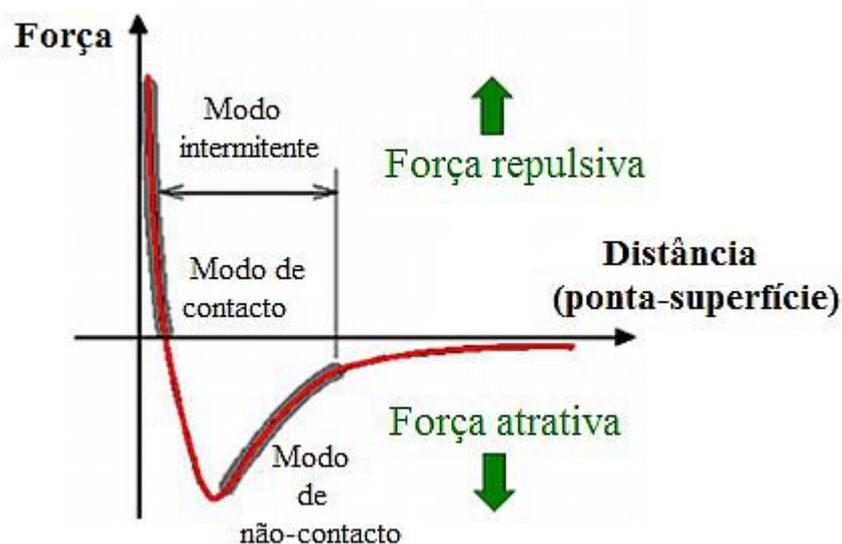


Figura 2.17: Representação das forças de Van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função da distância relativa [33].

A figura 2.18, ilustra os principais constituintes de um sistema de microscopia de força atômica [4], em que: (1) representa o scanner piezoelétrico responsável pelo movimento da amostra sobre a ponta e vice-versa; (2) diz respeito ao sensor usado para controlar a aproximação da ponta à amostra e (3) representa o sistema de *feedback* que controla o sensor de aproximação da amostra ao sensor. O sistema informático responsável por comandar o movimento da ponta fazer a aquisição de dados e converter as imagens, aparece legendado como (4).

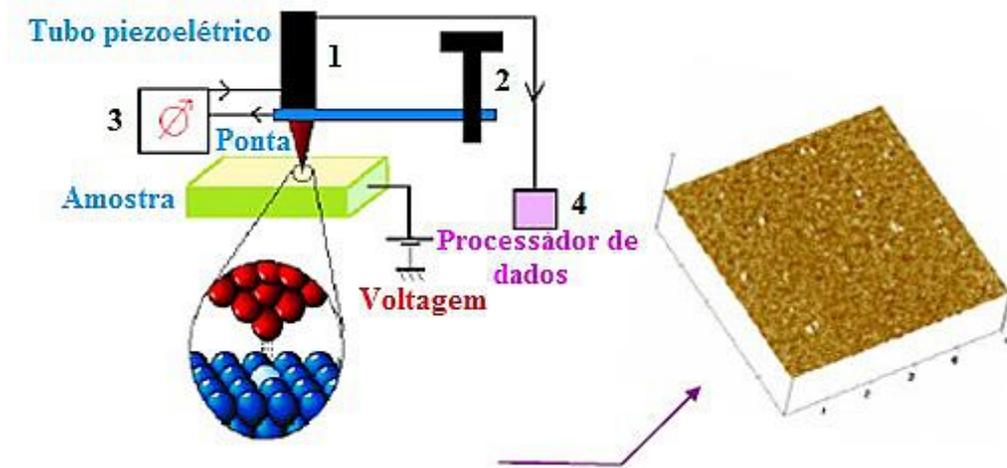


Figura 2.18: Esquema de um microscópio de força atômica [4].

O equipamento utilizado, para a análise das amostras em estudo, foi um microscópio *MultiMode STM* controlado pelo sistema *Nanoscope III da Digital Instruments*, pertencente ao Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho. O modo utilizado foi o de contacto intermitente (*tapping mode*), em que a ponta oscila periodicamente na superfície da amostra; as amostras foram analisadas numa área total de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

#### 2.4.4.2. Ângulo de Contacto

A medição do ângulo de contacto é a técnica que melhor permite aferir a molhabilidade de uma superfície, esta informação é bastante importante para determinar a hidrofiliidade/hidrofobicidade das amostras e permite ainda perceber de que forma os tratamentos de plasma realizados são capazes de alterar física e/ou quimicamente as superfícies.

Quando uma gota de líquido é depositada sobre uma superfície sólida cria-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, cuja posição de equilíbrio depende das forças associadas às três tensões interfaciais. A figura 2.19 mostra uma gota de líquido (L) sobre uma superfície sólida (S), com a terceira fase - o vapor (V). O ângulo resultante da tangente à superfície da gota com a superfície sólida é designado de **ângulo de contacto ( $\theta_c$ )** [34].

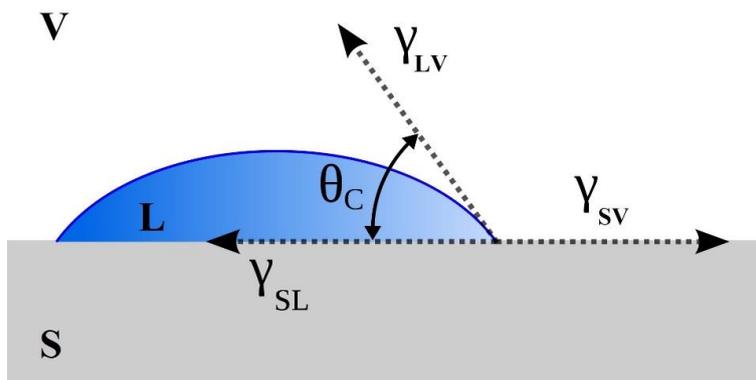


Figura 2.19: Ângulo de contacto resultante da gota de um líquido sobre uma superfície sólida.

O equilíbrio das forças que atuam na linha tripla onde se encontram em simultâneo a fase sólida, líquida e de vapor é descrito pela equação de Young (equação 2.2):

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \times \cos(\theta_c) \quad \text{Eq. 2.2}$$

Sendo:

$\gamma_{sv}$  a energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido;

$\gamma_{sl}$  a tensão interfacial entre sólido e líquido;

$\gamma_{lv}$  a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o seu vapor.

A equação de Young só é válida para superfícies lisas, planas, homogêneas e não deformáveis. A sua aplicabilidade a sistemas reais apresenta algumas limitações, pela ausência das condições de equilíbrio, uma vez que as superfícies sólidas não obedecem em geral aos critérios enunciados. No entanto, existe a possibilidade de introduzir correções empíricas na equação de Young, de forma a que esta se aproxime das condições reais [34].

Quando a energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido é superior à tensão interfacial entre o sólido e o líquido ( $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ ), o  $\cos(\theta_c)$  é positivo e o ângulo de contacto inferior a  $90^\circ$ . Nesta situação diz-se que a superfície é hidrofílica. A situação inversa ( $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ ) origina valores de  $\cos(\theta_c)$  negativos, pelo que o ângulo de contacto é superior a  $90^\circ$ . Neste caso diz-se que a superfície é hidrofóbica.

Os ângulos de contacto foram obtidos com recurso ao equipamento *DataPhysics, modelo OCA* pertencente ao Departamento de Polímeros da Universidade do Minho, ilustrado na figura 2.20. O método usado para a determinação do ângulo de contacto foi a gota sésil, em que  $3 \mu\text{L}$

de água destilada foram largados sobre a superfície sólida por uma seringa micrométrica. As medições dos ângulos de contacto foi realizada imediatamente após a gota de água entrar em contacto com a superfície polimérica. Importa neste ponto realçar que os tratamentos de ativação por plasma foram realizados imediatamente antes de cada medição.



Figura 2.20: Equipamento de ângulo de contacto, do Departamento de Polímeros utilizado nas medições.

### 2.4.4.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelhos é uma técnica de espectroscopia de absorção que usa a região de infravermelhos do espectro eletromagnético (figura 2.21), uma vez que a gama de frequências desta radiação é da ordem de grandeza das frequências de vibração características nas ligações químicas de várias substâncias orgânicas.

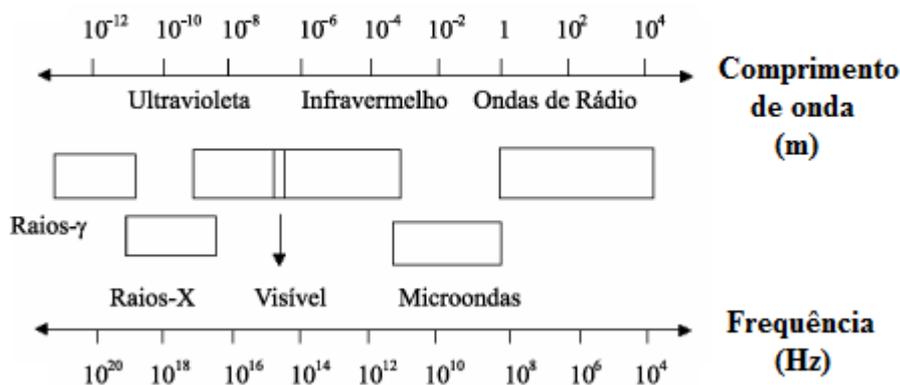


Figura 2.21: Espectro eletromagnético.

Esta técnica é bastante utilizada para a caracterização estrutural de substâncias e para quantificar um ou vários constituintes em misturas complexas, já que fornece resultados rápidos e precisos. Para além disso, a facilidade de preparação das amostras, a possibilidade de análise de amostras sólidas, líquidas e gasosas, translúcidas ou opacas, a versatilidade do equipamento e o baixo custo associado, são alguns dos fatores que contribuem para o sucesso da utilização desta técnica [4].

Na análise das amostras produzidas utilizou-se a espectroscopia de refletância total atenuada – ATR (do inglês: *Attenuated total reflection*). Esta técnica não requer nenhuma preparação específica das amostras e pode ser utilizada na análise de uma grande variedade de materiais sólidos e líquidos, consoante o tipo de cristal usado. Na espectroscopia de infravermelhos por ATR, a superfície da amostra é colocada em contacto com a superfície de um cristal ótico e a radiação infravermelha proveniente da fonte atravessa o cristal (com um elevado índice de refração) incidindo várias vezes na amostra. Quando o ângulo de incidência na interface amostra/cristal excede o ângulo crítico, a reflexão total interna da radiação ocorre e é estabelecida uma onda evanescente na interface. A radiação é refletida através do cristal, penetrando na amostra a cada reflexão, ao longo da superfície do cristal como esquematizado na figura 2.22. O feixe de radiação perde energia no comprimento de onda em que o material da amostra absorve. Após este processo, a radiação atenuada resultante é direcionada do cristal para o percurso normal do feixe no espectrofotómetro sendo medida pelo detetor, originando o espectro da amostra. A profundidade da penetração da radiação na amostra e o número total de reflexões ao longo do cristal podem ser controlados pela variação do ângulo de incidência, assim como pela seleção do tipo de cristal [35].

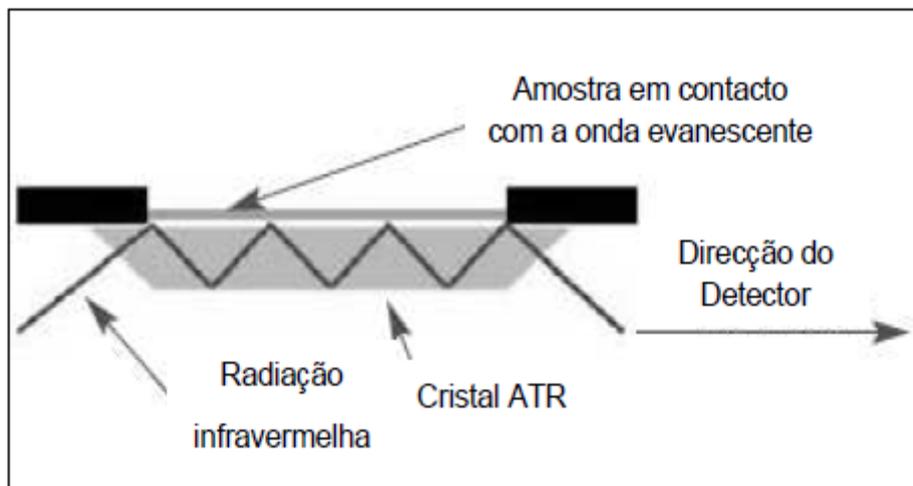


Figura 2.22: Sistema ATR de múltipla reflexão [35].

O equipamento usado para a análise dos filmes foi um espectrómetro *Jasco FT/IR-4100*, situado no Departamento de Polímeros da Universidade do Minho (figura 2.23). Durante as análises, utilizou-se uma radiação cujo número de onda variou entre os 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , e com uma resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ .



Figura 2.23: Equipamento de FTIR, do Departamento de Polímeros da Universidade do Minho, utilizado para as análises.

## 2.5. Propriedades dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au)

### 2.5.1. Propriedades elétricas

A resistividade elétrica de um material é uma propriedade intrínseca e pode ser definida, de uma forma bastante generalizada, como a resistência que o material oferece à passagem de corrente elétrica. Segundo a lei de Ohm (equação 2.3), a resistência ( $R$ ) de um material é proporcional à tensão aplicada ( $V$ ) e inversamente proporcional à corrente ( $I$ ) que atravessa o material entre dois elétrodos:

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Eq. 2.3}$$

A resistência elétrica é diretamente proporcional ao comprimento da amostra ( $l$ ) e à resistividade do material ( $\rho$ ) e inversamente proporcional à área transversal da amostra ( $A$ ), tal como descrito pela equação 2.4:

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Os metais apresentam uma resistência elétrica relativamente baixa, uma vez que para um metal com uma estrutura cristalina bem definida, a banda de valência está relativamente perto da banda de condução e a energia necessária para permitir que os elétrons transitem da banda de valência para a banda de condução é muito pequena. Contrariamente, num material isolador, como os polímeros, existe uma diferença de energia muito grande entre a banda de valência e a banda de condução, e portanto, existe uma quantidade reduzida de elétrons disponíveis para criar um fluxo de corrente, sendo necessária muita energia para deslocar os elétrons para a banda de condução [14].

No que diz respeito aos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) produzidos, e tendo em conta a aplicação final a que se destinam, torna-se crucial o estudo das propriedades elétricas dos revestimentos, nomeadamente no compósito: base polimérica + filme fino. Para além disso, esta análise permitirá aferir de que modo a natureza e a concentração do metal dopante, bem como,

a formação de fases intermetálicas de titânio influencia o comportamento elétrico dos diferentes sistemas. A resistividade elétrica dos filmes finos produzidos em substratos de vidro foi estimadas pela técnica da sonda de quatro-pontas – geometria Van der Pauw. No entanto, a redução de espessura dos mesmos filmes, quando depositados em substratos poliméricos implicou a utilização do método das 4 pontas em linha, para a determinação da resistividade.

### 2.5.1.1. Método das 4 pontas em Linha

O método das quatro pontas em linha é uma técnica muito utilizada para determinar a resistividade elétrica de amostras condutoras e semicondutoras. Consiste numa técnica muito simples em que, na prática, se aplica uma corrente entre as pontas das extremidades e mede-se a diferença de potencial entre as pontas centrais (figura 2.24). Normalmente, aplicam-se valores de corrente elétrica entre 0 a +I, com intervalos de  $\Delta I$ , repetindo-se o processo, aplicando a corrente no sentido inverso, de modo a obter-se uma boa relação I-V do material. Se a relação for linear, pode-se aplicar a lei de Ohm para calcular a resistividade, através do declive da reta. A resistividade do filme,  $\rho$ , é estimada através da equação 2.5, cuja dedução pode ser consultada em [36]:

$$\rho = 2\pi sR \quad \text{Eq. 2.5}$$

Onde  $s$  é a distância entre duas pontas consecutivas,  $R$  é o declive da reta da tensão ( $V$ ) em função da corrente ( $I$ ) e  $f$  um fator de correção, que esta relacionado com as características geométricas da amostra e o tipo de substrato. Assim, a resistividade elétrica,  $\rho$ , obtida experimentalmente para um determinado tipo de substrato deve ser corrigida, tendo em consideração os fatores geométricos, incluindo a espessura do filme,  $f_1$ , as dimensões da amostra,  $f_2$ , e a posição das pontas,  $f_3$ .

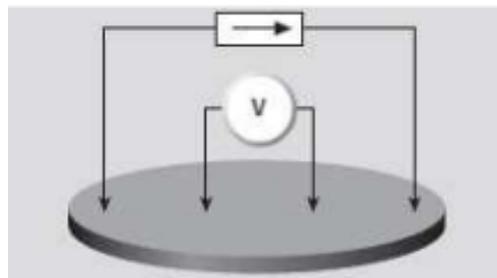


Figura 2.24: Medição da resistividade elétrica pelo método de 4 pontas em linha [37].

Para medir a resistividade elétrica, pelo método de 4 pontas em linha, utilizou-se um equipamento do Departamento de Física da Universidade do Minho, constituído por uma fonte de corrente contínua, um voltímetro e quatro pontas em linha. Foram utilizados incrementos de corrente de 0.1 A, numa gama de valores que variou entre os -0.3 A e os 0,3 A. A distância entre as pontas foi fixada em, aproximadamente, 0.2 cm.

### 2.5.1.2 Técnica da sonda de quatro-pontas – geometria Van der Pauw

A geometria de Van der Pauw é uma técnica de medição da resistividade elétrica em que as dimensões físicas da amostra não precisam de ser criteriosamente conhecidas. Devido à sua simplicidade, é largamente utilizada para estimar a resistividade de amostras condutoras e semicondutoras.

Na técnica de Van der Pauw, são colocados quatro contactos óhmicos nos quatro vértices da amostra, conforme ilustrado na figura 2.25.

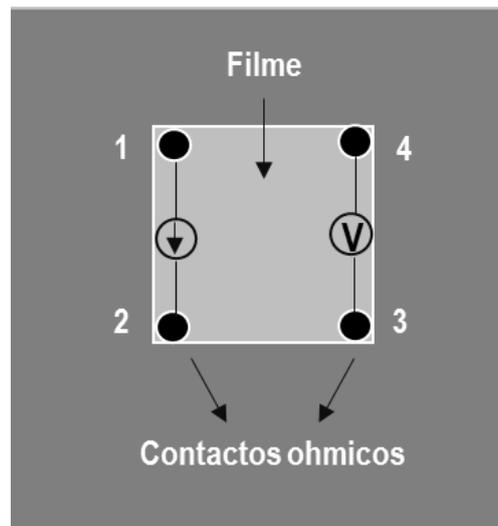


Figura 2.25: Medição da resistividade elétrica pelo método de Van der Pauw.

Pela equação de Van der Pauw (equação 2.6), é possível estimar a resistência do filme ( $R_S$ ), através das duas resistências características,  $R_A$  e  $R_B$ , associadas aos respetivos terminais de contacto.

$$e^{(-\pi R_A/R_S)} + e^{(-\pi R_B/R_S)} = 1 \quad \text{Eq. 2.6}$$

As resistências características, são por sua vez determinadas pela lei de ohm, de acordo com as equações 2.7 e 2.8:

$$R_{12,34} = \frac{V_4 - V_3}{I_{12}} \quad \text{Eq. 2.7}$$

$$R_{23,41} = \frac{V_1 - V_4}{I_{23}} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Onde  $R_{12,34}$  corresponde à resistência elétrica, quando a corrente é aplicada do contacto 1 para o 2, e a diferença de potencial medida entre os contactos 3 e 4. Analogamente, a resistência  $R_{23,41}$  corresponde à resistência elétrica, quando a corrente é aplicada no sentido do contacto 2 para o 3 e medida a diferença de potencial entre os contactos 4 e 1. Conhecendo a espessura do filme (d), a resistividade pode facilmente ser obtida através da equação 2.9:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} f' \left( \frac{R_{12,34}}{R_{23,41}} \right) \quad \text{Eq. 2.9}$$

A resistividade elétrica dos filmes finos pela técnica da sonda de quatro pontas- geometria de Van der Pauw foi realizada com o equipamento *Ecopia HMS-3000 Hall Measurement System*, pertencente ao Departamento de Física da Universidade do Minho, do pólo de Azurém.

## 2.5.2. Propriedades mecânicas

Para que o compósito: filme fino + substrato possa desempenhar o papel para o qual foi concebido é necessário averiguar e otimizar um conjunto de propriedades tendo em conta a aplicação em causa. As propriedades mecânicas dos materiais elaborados foram verificadas recorrendo a experiências laboratoriais, cuidadosamente programadas, que visam reproduzir o mais fielmente possível as condições do material quando em serviço [13].

### 2.5.2.1. Nanoindentação

Os ensaios de nanoindentação foram realizados para estimar a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) depositados em substratos de silício.

A dureza de um material pode ser definida como a resistência que este oferece à tentativa de penetração permanente por parte de um outro material e em termos específicos está relacionada com as suas propriedades elásticas e plásticas e, conseqüentemente com o módulo de elasticidade e de tenacidade [12]. No caso dos filmes finos, a realização das medidas de dureza tem como objetivo avaliar a qualidade mecânica do revestimento depositado e de prever o comportamento mecânico em aplicação. Assim, a dureza de um filme fino representa um indicador importante e, por isso, muito frequente na sua caracterização mecânica [4].

Num ensaio de dureza, é aplicada uma força (carga) a um indentador que está em contacto com a superfície da amostra. A aplicação da carga é efetuada em três etapas, ilustradas na figura 2.26: 1) aplicação gradual da carga até atingir um valor máximo; 2) estabilização da carga durante um intervalo de tempo pré-definido; 3) remoção gradual da carga até o indentador deixar de estar em contacto com a amostra [4].

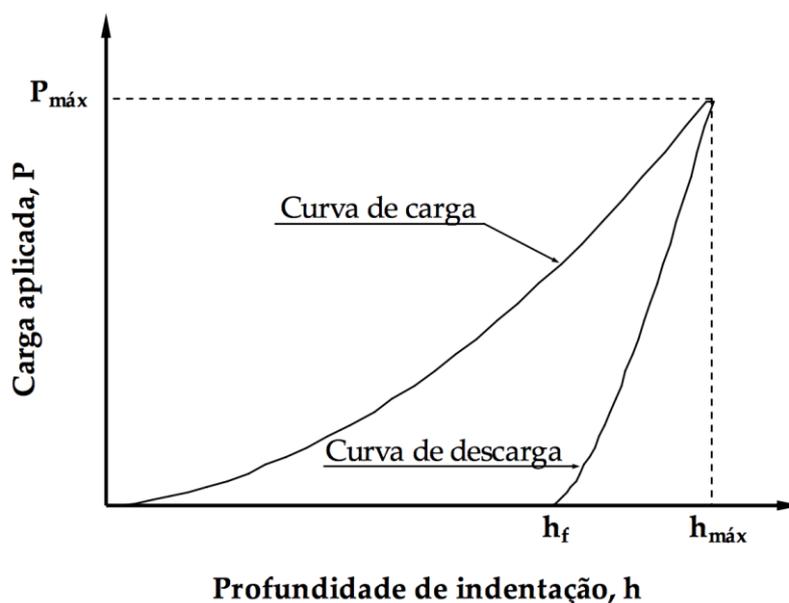


Figura 2.26: Curva típica de carga/descarga em função da profundidade de indentação [38].

Durante uma indentação ocorre deformação plástica e elástica do material, estes processos físicos encontram-se sumariamente esquematizados na figura 2.27. A deformação

plástica resulta numa deformação permanente até uma profundidade  $h_c$ . Já a deformação elástica corresponde a uma componente adicional do deslocamento  $h_s$ . No processo de descarga, a deformação elástica é recuperada e os dados obtidos a partir de uma curva típica de carga (figura 2.26) permitem relacionar as quantidades medidas experimentalmente com a área de contacto projetada,  $A$ , e o módulo de Young devido à contribuição da amostra e do indentador,  $E_r$  [32, 39]. A relação entre as grandezas mencionadas é dada por:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad \text{Eq. 2.10}$$

Onde a razão  $dP/dh$  se obtêm através dos dados da descarga (ver figura 2.26) e  $A$  é a área de contacto do indentador.

Por sua vez, a relação entre o módulo de Young da amostra e do indentador é dada pela equação 2.11, onde as grandezas com índice  $c$ , correspondem ao revestimento e as com índice  $i$ , ao indentador; sendo  $\nu$ , a razão de Poisson e  $E$  o módulo de Young.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_c^2)}{E_c} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad \text{Eq. 2.11}$$

O valor da dureza ( $H$ ) é obtido pelo quociente da força máxima aplicada ( $F_{max}$ ) sobre a área projetada ( $A$ ) – equação 2.12:

$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad \text{Eq. 2.12}$$

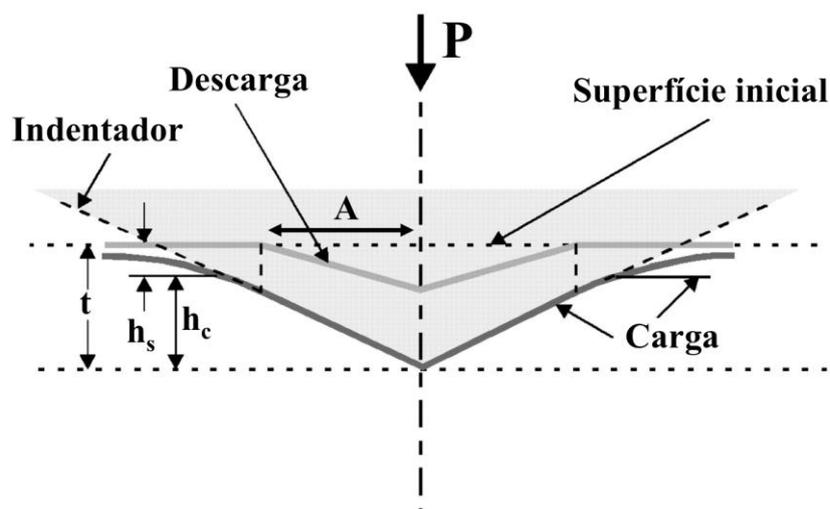


Figura 2.27: Representação esquemática do processo de indentação.

A nanoindentação utiliza cargas muito baixas o que permite minimizar a influência do substrato durante as medições. Para além disso, este tipo de ensaios possibilita o registo de toda a informação decorrente no teste, isto é, o registo da carga e profundidade de indentação durante os processos de carga e descarga. No caso dos filmes finos, a profundidade de penetração da ponta não deve ser superior a 10% da espessura do filme a analisar [4, 32].

A dureza e o módulo de elasticidade dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) depositados em substratos de silício foram determinadas através do método de Oliver & Pharr, a partir das curvas de carga e descarga, obtidas por um nanoindentador de *Berkovich (CSM Instruments)*, situado na Universidade de Brasov, Roménia. Para tal, utilizou-se uma carga máxima de 60 mN e uma penetração máxima correspondente a cerca de 10% da espessura do filme.

### 2.5.2.2. Ensaio de Tração

Os ensaios de tração são utilizados para avaliar a resistência mecânica dos materiais. Neste tipo de ensaios, um provete do material a analisar é tracionado até à fratura, num intervalo de tempo relativamente curto e com uma velocidade constante. A aplicação de um estiramento promove uma deformação ( $\epsilon$ ) a partir de uma área inicial ( $A$ ), previamente definida [40].

Quando tracionados, os materiais exibem comportamentos específicos: **1) comportamento frágil** - a rotura do material ocorre na fase elástica; **2) comportamento dúctil** - o material deforma-se plasticamente antes da rotura; **3) comportamento elastomérico** - a deformação do material é totalmente elástica. Estes diferentes comportamentos traduzem-se em três curvas típicas, ilustradas na figura 2.28.

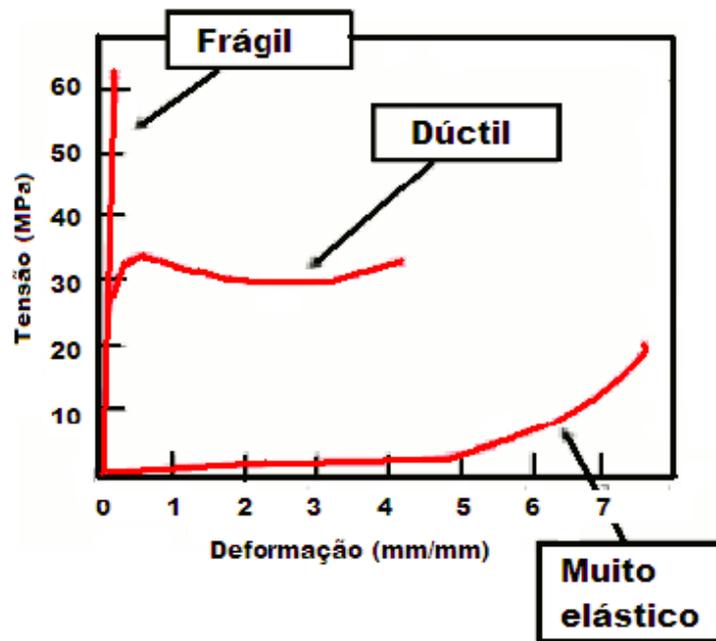


Figura 2.28: Curvas típicas obtidas após um ensaio de tração [13].

Uma análise mais cuidada da curva tensão-deformação de um material, cuja figura 2.29 é um exemplo, permite estimar os valores do módulo de elasticidade, da tensão de cedência e de rotura, do alongamento percentual até à fratura e da percentagem de redução de área à fratura [40].

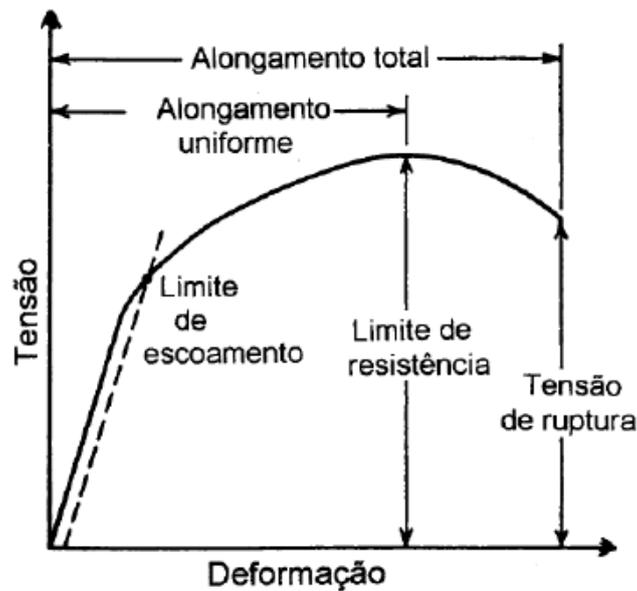


Figura 2.29: Curva tensão-deformação para um dado material [13].

Na realização dos ensaios de tração, utilizou-se um equipamento *Shimadzu AG-IS 500N*, pertencente ao Departamento de Física da Universidade do Minho (figura 2.30).

Para a realização dos ensaios de tração programou-se a máquina de testes universal, através do *software* de controlo *Tapezium2*, os ensaios foram efetuados a uma velocidade de 1 mm/min com duração máxima de 1 minuto. Foram realizados 3 testes para cada amostra, a fim de obter melhor consistência nos resultados.

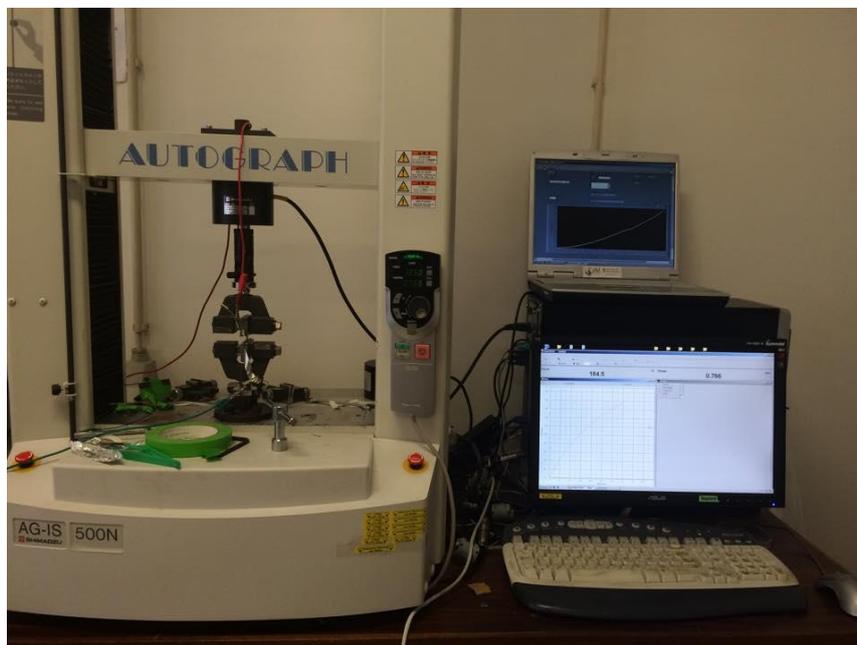


Figura 2.30: Equipamentos utilizados na realização dos ensaios de tração.

### 2.5.3. Ensaios eletromecânicos

A performance dos elétrodos/ sensores de base polimérica, aplicação alvo que serve de base a este estudo, é claramente função das propriedades elétricas e mecânicas destes materiais. Para funcionar corretamente, e no que diz respeito às aplicações biomédicas, o elétrodo/ sensor deve ser capaz de garantir um contacto físico fiável e confortável com a pele ao mesmo tempo que permite a aquisição de um biossinal específico e o transforma num sinal elétrico mensurável, de elevada resolução. Neste sentido, os filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) devem ser bons condutores elétricos, capazes de conduzir o (bio) sinal capatado e apresentar ao mesmo tempo

uma elevada capacidade de deformação, para que quando sujeitos a solicitações mecânicas (por parte do paciente), não comprometam a qualidade e a transmissão do sinal.

As medições eletromecânicas apresentam um caráter fundamental para este trabalho, uma vez que permitem estudar o comportamento elétrico dos filmes finos de Ti-Me quando mecanicamente solicitados.

Da mesma forma, o estudo eletromecânico das amostras permite ainda aferir sobre a capacidade piezoresistiva dos revestimentos. No entanto, e uma vez que os elétrodos/ sensores projetados neste estudo apresentam como potenciais aplicações ramos de diagnóstico/tratamento de doenças, como a eletroencefalografia (EEG), a electrocardiologia (ECG) e a eletromiografia (EMG), o comportamento piezoresistivo dos filmes finos não é condição necessária fundamental para o seu funcionamento. Contudo, a existência de propriedades piezoresistivas é sempre uma mais valia, no sentido que permite alargar o leque de aplicações dos sensores, para serem usados por exemplo como sensores de pressão em próteses ortopédicas, ou em outros.

O efeito piezoresistivo consiste na alteração da resistência elétrica de um material quando sobre ele é aplicada uma determinada tensão mecânica [41]. A sensibilidade dos materiais piezoresistivos pode ser caracterizada pelo que se designa de *gauge factor (GF)* – fator de sensibilidade. O *GF*, que se define como a variação fracionária da resistência por unidade de deformação, traduz as alterações na resistência do material em função das deformações provocadas pela tensão mecânica aplicada. Este parâmetro pode ser calculado através da equação 2.13 [42, 43]:

$$GF = \frac{\text{variação relativa da resistência}}{\text{deformação aplicada}} = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta L/L} = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Onde:  $R_0$  é a resistência do material antes da deformação,  $\Delta R$  é a variação da resistência provocada pela deformação e o termo  $\Delta L/L$  corresponde à deformação unitária aplicada, que se representa por  $\varepsilon$  e é adimensional [43].

As medidas eletromecânicas dos filmes finos efetuaram-se através de ensaios de flexão de 4 pontos, onde se mediu a variação da resistência das amostras à medida que iam sendo deformadas.

Na realização dos ensaios eletromecânicos utilizaram-se dois equipamentos distintos: um equipamento de testes universal da marca *Shimadzu modelo AG-IS 500 N*, para efetuar deformações mecânicas, e simultaneamente, um multímetro da marca *Agilent modelo 34401A*, para registar as variações de resistência da amostra. Os dados foram recolhidos de duas formas: os dados mecânicos através do *software Tapezium2* e os elétricos através do *software Lab View™ 8*.

Para a realização dos ensaios piezoresistivos programou-se a máquina de testes universal, através do *software* de controlo *Trapezium 2*, os testes de flexão de 4 pontos foram efetuados com uma velocidade de 1 mm/min e deslocamentos verticais máximos de 1 mm. A distância entre amarras foi de 10 mm. Cada teste composto por quatro ciclos com duração de 2 minutos, em que um ciclo engloba o movimento descendente (deformação) e ascendente (relaxação).

---

## Bibliografia

- [1] C. Lopes, M. Vieira, J. Borges, J. Fernandes, M. S. Rodrigues, E. Alves, *et al.*, "Multifunctional Ti-Me (Me = Al, Cu) Thin Film Systems For Biomedical Sensing Devices," *Vacuum*.
- [2] P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," *Vacuum*, vol. 56, pp. 159-172, 3// 2000.
- [3] A. Monteiro, "Revestimentos multicamada PVD com comportamento electrocrómico " Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2005.
- [4] A. Fernandes, "Desenvolvimento de filmes finos de TiC.O,," Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2011.
- [5] R. D. Arnell and P. J. Kelly, "Recent advances in magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, pp. 170-176, 2// 1999.
- [6] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, and R. Bandorf, "Magnetron sputtering – Milestones of 30 years," *Vacuum*, vol. 84, pp. 1354-1359, 6/25/ 2010.
- [7] C. Lopes, C. Gonçalves, P. Pedrosa, F. Macedo, E. Alves, N. P. Barradas, *et al.*, "TiAgx thin films for lower limb prosthesis pressure sensors: Effect of composition and structural changes on the electrical and thermal response of the films," *Applied Surface Science*, vol. 285, Part A, pp. 10-18, 11/15/ 2013.
- [8] P. Pedrosa, D. Machado, C. Lopes, E. Alves, N. P. Barradas, N. Martin, *et al.*, "Nanocomposite Ag:TiN thin films for dry biopotential electrodes," *Applied Surface Science*, vol. 285, Part A, pp. 40-48, 11/15/ 2013.
- [9] P. Pedrosa, J.-M. Chappé, C. Fonseca, A. V. Machado, J. M. Nóbrega, and F. Vaz, "Plasma Surface Modification of Polycarbonate and Poly(propylene) Substrates for Biomedical Electrodes," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7, pp. 676-686, 2010.
- [10] P. Pedrosa, P. Fiedler, C. Lopes, E. Alves, N. P. Barradas, J. Haueisen, *et al.*, "Ag:TiN-Coated Polyurethane for Dry Biopotential Electrodes: From Polymer Plasma Interface Activation to the First EEG Measurements," *Plasma Processes and Polymers*, pp. n/a-n/a, 2015.
- [11] A. Ferreira, C. Lopes, N. Martin, S. Lanceros-Méndez, and F. Vaz, "Nanostructured functional Ti–Ag electrodes for large deformation sensor applications," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 220, pp. 204-212, 12/1/ 2014.
- [12] C. Lopes, "Preparação e caracterização de filmes finos de Ti-Si-C sintetizados a baixas temperaturas. ," Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2009
- [13] C. Gonçalves, "Estudo das propriedades físicas de filmes finos, aplicados a sensores de pressão em próteses ortopédicas," Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2013.
- [14] P. Pedrosa, "Preparação e Caracterização De Filmes Finos De Ti1-xSixNy, Crescidos Por Pulverização Catódica Reativa Em Magnetron,," Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2008.

- [15] M. R. Sanchis, O. Calvo, O. Fenollar, D. Garcia, and R. Balart, "Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film," *Polymer Testing*, vol. 27, pp. 75-83, 2// 2008.
- [16] S. Bhowmik, P. Jana, T. K. Chaki, and S. Ray, "Surface modification of PP under different electrodes of DC glow discharge and its physicochemical characteristics," *Surface and Coatings Technology*, vol. 185, pp. 81-91, 7/1/ 2004.
- [17] W. T. Li, R. B. Charters, B. Luther-Davies, and L. Mar, "Significant improvement of adhesion between gold thin films and a polymer," *Applied Surface Science*, vol. 233, pp. 227-233, 6/30/ 2004.
- [18] M. Friedman and G. Walsh, "High performance films: Review of new materials and trends," *Polymer Engineering & Science*, vol. 42, pp. 1756-1788, 2002.
- [19] M.-W. Moon and A. Vaziri, "Surface modification of polymers using a multi-step plasma treatment," *Scripta Materialia*, vol. 60, pp. 44-47, 1// 2009.
- [20] R. Chen, Y. Bayon, and J. A. Hunt, "Preliminary study on the effects of ageing cold oxygen plasma treated PET/PP with respect to protein adsorption," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 96, pp. 62-68, 8/1/ 2012.
- [21] D. M. Correia, C. Ribeiro, V. Sencadas, G. Botelho, S. A. C. Carabineiro, J. L. G. Ribelles, *et al.*, "Influence of oxygen plasma treatment parameters on poly(vinylidene fluoride) electrospun fiber mats wettability," *Progress in Organic Coatings*, vol. 85, pp. 151-158, 8// 2015.
- [22] R. Nisticò, G. Magnacca, M. G. Faga, G. Gautier, D. D'Angelo, E. Ciancio, *et al.*, "Effect of atmospheric oxidative plasma treatments on polypropylenic fibers surface: Characterization and reaction mechanisms," *Applied Surface Science*, vol. 279, pp. 285-292, 8/15/ 2013.
- [23] A. Řezníčková, Z. Kolská, V. Hnatowicz, P. Stopka, and V. Švorčík, "Comparison of glow argon plasma-induced surface changes of thermoplastic polymers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 269, pp. 83-88, 1/15/ 2011.
- [24] S. Yoshida, K. Hagiwara, T. Hasebe, and A. Hotta, "Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release," *Surface and Coatings Technology*, vol. 233, pp. 99-107, 10/25/ 2013.
- [25] V.-T. Bui, X. Liu, S. H. Ko, and H.-S. Choi, "Super-amphiphilic surface of nano silica/polyurethane hybrid coated PET film via a plasma treatment," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 453, pp. 209-215, 9/1/ 2015.
- [26] H. Holleck, "Material selection for hard coatings," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, 1986.
- [27] C. J. Tavares, "Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD " Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 1997.
- [28] J. Borges, "Otimização do processo de deposição de óxidos metálicos por pulverização reativa magnetrão," Tese de doutoramento, Universidade do Minho, 2013.
- [29] Available: [http://www.itn.pt/facilities/pt\\_lab\\_ion\\_beam.htm](http://www.itn.pt/facilities/pt_lab_ion_beam.htm). Acedido em 21 de setembro de 2015.

- 
- [30] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, "Microstructural design of hard coatings," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 1032-1114, 11// 2006.
- [31] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, and R. De Gryse, "Biaxial alignment in sputter deposited thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 1229-1249, 12/5/ 2006.
- [32] L. Cunha, "Estudo dos mecanismos de degradação em revestimentos PVD baseados em nitretos metálicos no processamento de materiais plásticos " Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2000.
- [33] P. Costa, "Estudo das propriedades mecânicas, eléctricas e térmicas do compósito poli(fluoreto de vinilideno)/nanotubos de carbono," Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2009.
- [34] B. Nunes, "Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iónica: Estudo da molhabilidade," Tese de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, 2008.
- [35] M. Santos, "Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para Uso Agrícola.," Tese de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- [36] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 2006.
- [37] T. Monteiro, "Desenho e otimização do processo de fabrico de um biossensor piezoelétrico de base polimérica," Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2011.
- [38] J. Antunes, "A indentação de materiais maciços e filmes finos: modelação e análise inversa," Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 2006.
- [39] S. Rупpi, A. Larsson, and A. Flink, "Nanoindentation hardness, texture and microstructure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 5959-5966, 7/31/ 2008.
- [40] W. F. Smith, *Princípio de Ciência e Engenharia dos Materiais*.
- [41] M. B. Starr and X. Wang, "Coupling of piezoelectric effect with electrochemical processes," *Nano Energy*, vol. 14, pp. 296-311, 5// 2015.
- [42] V. Correia, "Development of piezoresistive sensors for biomedical applications ", Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2013.
- [43] J. Pereira, "Efeito piezoresistivo em polímeros condutores em substrato flexível ", Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2009.



## Capítulo 3: Filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au)

### 3.1. Introdução

Os compostos intermetálicos representam uma classe emergente de materiais cujo conjunto de propriedades os tornam excelentes candidatos à substituição, a médio-longo prazo, de diversas ligas e materiais tradicionalmente usados em aplicações estruturais, para médias e altas temperaturas (compreendidas entre os 700°C e os 1200°C) [1-4]; bem como para aplicações não estruturais onde as propriedades elétricas, magnéticas, térmicas e a resistência à corrosão se revelem fundamentais [5].

Os compostos intermetálicos são constituídos por dois ou mais elementos metálicos e estabelecem entre si ligações de caráter misto, isto é: ligações que são parcialmente metálicas, iônicas e covalentes. O caráter misto da ligação intermetálica confere-lhes propriedades extremamente interessantes do ponto de vista industrial, como excelente resistência à oxidação, resistência mecânica, baixa densidade e elevado ponto de fusão [6]. Em contrapartida, os compostos intermetálicos apresentam algumas fragilidades: baixa ductilidade, baixa tenacidade e maiores módulos de elasticidade [7], que podem comprometer a sua utilização em determinadas aplicações, sendo por isso importante atingir um equilíbrio de propriedades.

A produção de filmes finos intermetálicos, projetados para este estudo, está direcionado, como já foi referido, para o desenvolvimento de elétrodos para aplicação em dispositivos biomédicos. Estes elétrodos, construídos a partir de uma base de natureza polimérica – polipropileno (PP) ou politereftalato de etileno (PET), são extremamente leves, flexíveis, fáceis de produzir e apresentam um custo de produção muito baixo. Contudo, devido ao caráter isolante, em termos elétricos, do polímero; o elétrodo só ficará completo após a funcionalização da superfície polimérica, com filmes finos condutores, neste caso de Ti-Me (Me = Al, Au). Os filmes finos que revestem a base polimérica, devem assim, apresentar simultaneamente duas características fundamentais: elevada condutividade elétrica e baixo módulo de elasticidade. Isto é devem ser capazes de detetar e amplificar o sinal que recebem, mesmo quando deformados, sem

comprometer a qualidade/intensidade do sinal. Neste sentido, o metal Me imerso na matriz de titânio desempenha um papel fundamental uma vez que a variação da sua concentração, irá influenciar a composição química e a evolução estrutural dos filmes que inevitavelmente se reflete no seu comportamento elétrico e mecânico.

O titânio é, por excelência, um material bastante utilizado em aplicações biomédicas [8-11], devido a algumas propriedades que apresenta: excelente biocompatibilidade, boa resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade [9]. Para além disso apresenta um comportamento elétrico e mecânico bastante interessante e foi por isso selecionado como a base comum para os sistemas desenvolvidos: Ti-Al e Ti-Au. Este capítulo surge, por isso, no sentido de estudar e otimizar a influência da adição do metal Me nas características fundamentais dos filmes (composição, morfologia e estrutura cristalina) e de avaliar de que modo estas alterações se refletem nas propriedades mecânicas e elétricas dos revestimentos assim produzidos.

### 3.1.1. Sistema Ti-Al

As ligas baseadas em compostos intermetálicos de Ti-Al são caracterizadas pela baixa densidade ( $3.7 - 3.9 \text{ g/cm}^3$ ), elevada dureza, elevada resistência mecânica específica e resistência à corrosão e oxidação, a temperaturas elevadas [12-16]. A grande desvantagem das ligas Ti-Al reside na sua baixa ductilidade e tenacidade à fratura, à temperatura ambiente [16-18]. O domínio preferencial de aplicação são os componentes e estruturas para as indústrias aeronáuticas, aeroespacial e automóvel [18, 19]. No entanto, os revestimentos intermetálicos de Ti-Al mostram-se excelentes candidatos para aplicações biomédicas, devido às excelentes propriedades já mencionadas [20-22].

A análise do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Al, representado na figura 3.1, revela a existência de 3 soluções sólidas terminais, Ti ( $\beta$ ), Ti ( $\alpha$ ) e (Al) e de vários compostos intermetálicos, incluindo:  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_2$  e  $\text{TiAl}_3$ . Os compostos  $\text{Ti}_3\text{Al}$  e  $\text{TiAl}$ , apresentam um vasto de domínio de solubilidade, contrariamente ao  $\text{TiAl}_3$  cuja estabilidade se encontra limitada a um intervalo de composições apertado e ao  $\text{TiAl}_2$  que apresenta uma estequiometria fixa [5, 23, 24].

Tal como acontece para as ligas, as propriedades dos filmes finos de Ti-Al serão claramente afetadas pelas suas características microestruturais, que por seu turno, serão

condicionadas pela composição química, nomeadamente pela percentagem atômica de alumínio existente em cada filme produzido.

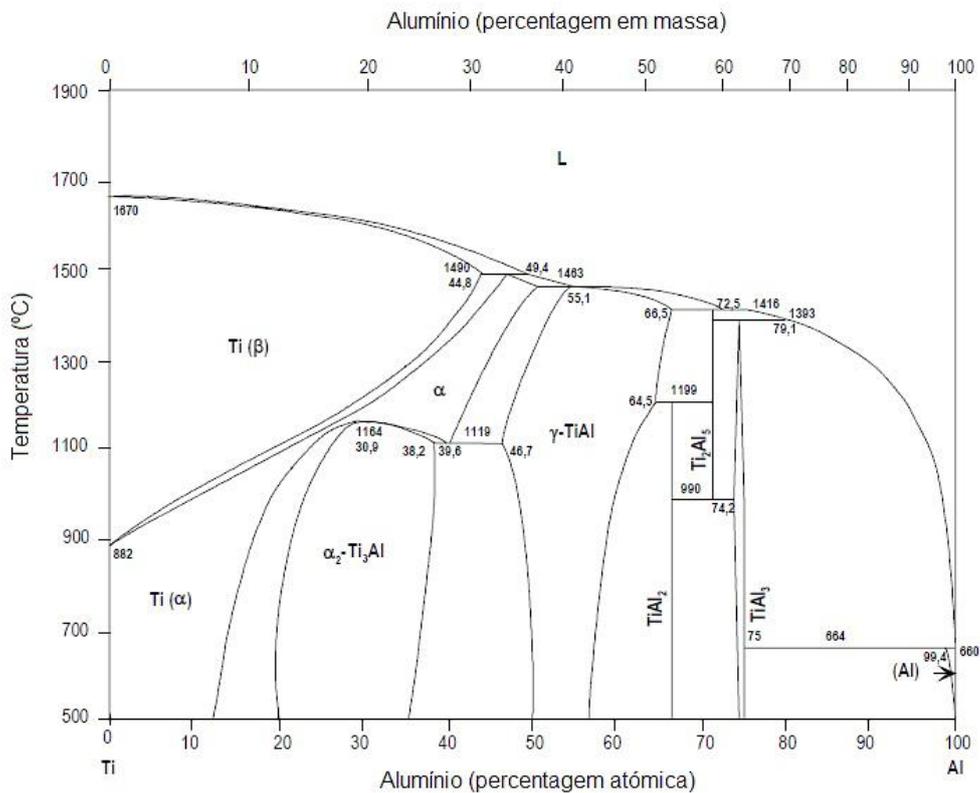


Figura 3.1: Diagrama de equilíbrio Ti-Al [5].

### 3.1.2. Sistema Ti-Au

As ligas baseadas nos compostos intermetálicos de Ti-Au, também são caracterizadas por apresentar excelente resistência à corrosão, tensão de cedência, resistência à tração, dureza e ductilidade elevadas e baixo módulo de elasticidade [11, 25-27]. O ouro é um metal precioso reconhecido por ser antialérgico, não tóxico e apresentar boa biocompatibilidade e citotoxicidade [27]. A combinação das propriedades resultantes da união do Ti com o Au, torna este composto intermetálico um excelente candidato para as aplicações biomédicas propostas nesta dissertação [27, 28].

Pela análise do diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Au, representado na figura 3.2, observa-se a existência de 3 soluções sólidas terminais, Ti (β), Ti (α) e (Au) e de vários compostos intermetálicos, nomeadamente: Ti<sub>3</sub>Au, TiAu, TiAu<sub>2</sub> e TiAu<sub>4</sub>. Os compostos Ti<sub>3</sub>Au, TiAu<sub>2</sub> e TiAu<sub>4</sub>

apresentam baixa solubilidade, contrariamente à fase equiatômica, TiAu, que exibe um máximo de solubilidade compreendido entre 38 e 52 % at. de Au [29].

À semelhança do que foi escrito para o sistema Ti-Al, também aqui a percentagem de ouro existente na matriz de titânio exibirá um papel fundamental na formação de fases intermetálicas, na microestrutura dos filmes e claro nas suas propriedades físicas fundamentais.

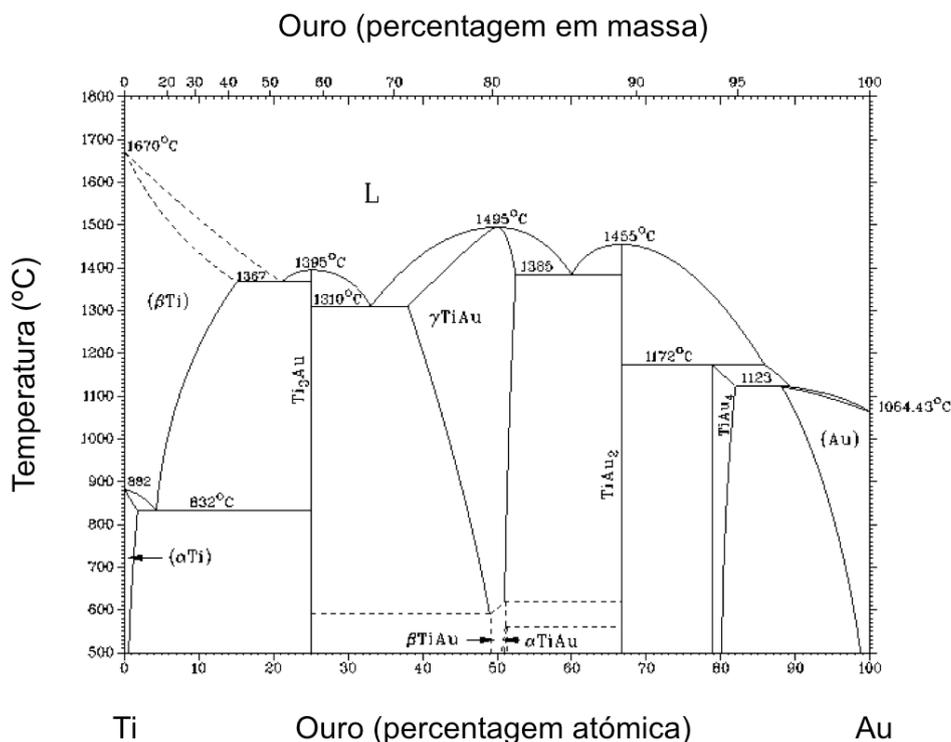


Figura 3.2: Diagrama de equilíbrio Ti-Au.

### 3.2. Detalhes experimentais

Os filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) foram depositados em substratos de vidro e silício por pulverização catódica em magnetrão. Imediatamente antes de cada deposição, os substratos foram submetidos a um tratamento de ativação por plasma, no sentido de criar micro defeitos na superfície dos substratos e melhorar a adesão dos filmes, numa atmosfera de argão durante 1800s. A potência usada, no tratamento de plasma foi de 90W e a pressão de trabalho de 80 Pa, aproximadamente.

As deposições foram realizadas numa atmosfera de árgon, partindo de uma pressão de base na ordem dos  $5 \times 10^{-4}$  Pa, de forma a aumentar a eficiência do processo e reduzir ao mínimo eventuais contaminações com gases reativos no interior da câmara. Foi utilizado um alvo de titânio, com 99.96 % de pureza e com dimensões:  $200 \times 100 \times 6$  mm<sup>3</sup>. Na zona preferencial de erosão do alvo foram sendo gradualmente colocados pedaços do metal Me, cuja área individual foi de aproximadamente 1cm<sup>2</sup>.

As deposições foram efetuadas tendo em conta os parâmetros de deposição listados na tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Parâmetros de deposição usados durante a produção dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) depositados em substratos tradicionais (vidro e silício).

Parâmetro	Valor
Pressão de trabalho	0.3 Pa
Distância do alvo/ substrato	75 mm
Polarização do substrato	GND
Densidade de corrente no alvo	75 A m <sup>2</sup>
Fluxo de gás de trabalho (Ar)	25 sccm
Velocidade de rotação porta - substratos	5 rpm
Tempo de deposição	3600 s

### 3.3. Apresentação e discussão dos resultados

#### 3.3.1. Evolução do potencial no alvo e da taxa de deposição

O processo de deposição por pulverização catódica em magnetron é complexo e está diretamente correlacionado com um conjunto de variáveis experimentais. Neste sentido a cinética das deposições foi alvo de análise, com o intuito de perceber a influência, da área de Me exposta,

na evolução do potencial no alvo e na taxa de deposição dos filmes produzidos. Na figura 3.3 é possível comparar a variação do potencial no alvo e na figura 3.4 a taxa de deposição para cada um dos sistemas de Ti-Me (Me = Al, Au), com o aumento da área de Me exposta no alvo. No sentido de facilitar a comparação e o estudo de ambos os sistemas, tentou-se que a percentagem atômica máxima de Me, no filme, fosse de aproximadamente 50%, o que se traduziu em diferentes áreas de dopagem do alvo, uma vez que o Al e o Au têm diferentes rendimentos de pulverização ( $Y_{Al} \approx 0.8$  e  $Y_{Au} \approx 2$ ). Para além disso, convém referir, que ao contrário do sistema Ti-Al, não foi produzido um filme fino de Au, como referência, dadas as limitações económicas óbvias.

No que diz respeito ao potencial no alvo (determinado através da média dos valores obtidos após estabilização), o gráfico evidencia uma tendência crescente do valor do potencial à medida que a área de Me exposta aumenta, para ambos os sistemas produzidos. No sistema Ti-Al, o potencial no alvo aumenta de 294 V até 367 V (cerca de 25%), quando a área de Al exposta varia entre 0.25 a 20 cm<sup>2</sup>. Já no sistema Ti-Au, o potencial no alvo aumenta cerca de 15%, de 299 V até 345 V, para uma área de Au exposta que varia entre 0.25 cm<sup>2</sup> e 5.5 cm<sup>2</sup>. De notar que, para a mesma área exposta de metal Me, o aumento do potencial no alvo do sistema Ti-Al é significativamente menor quando comparado com o sistema Ti-Au.

O valor do potencial no alvo é um parâmetro experimental que pode facilmente ser obtido, mas que depende de vários fatores, incluindo: o tipo de material e o estado do alvo, a configuração do magnetrão, a geometria da câmara de deposição, a densidade de corrente aplicada e a composição e pressão do gás de trabalho [30, 31]. Uma vez que os parâmetros de deposição utilizados na produção de cada sistema de Ti-Me (Me = Al, Au) foram semelhantes e rigorosamente controlados, é possível inferir que o valor do potencial no alvo, neste caso específico, é predominantemente influenciado pela composição do alvo e pelos processos que nele ocorrem durante a pulverização, sendo eles próprios responsáveis por modificar fortemente as características do plasma [30, 32].

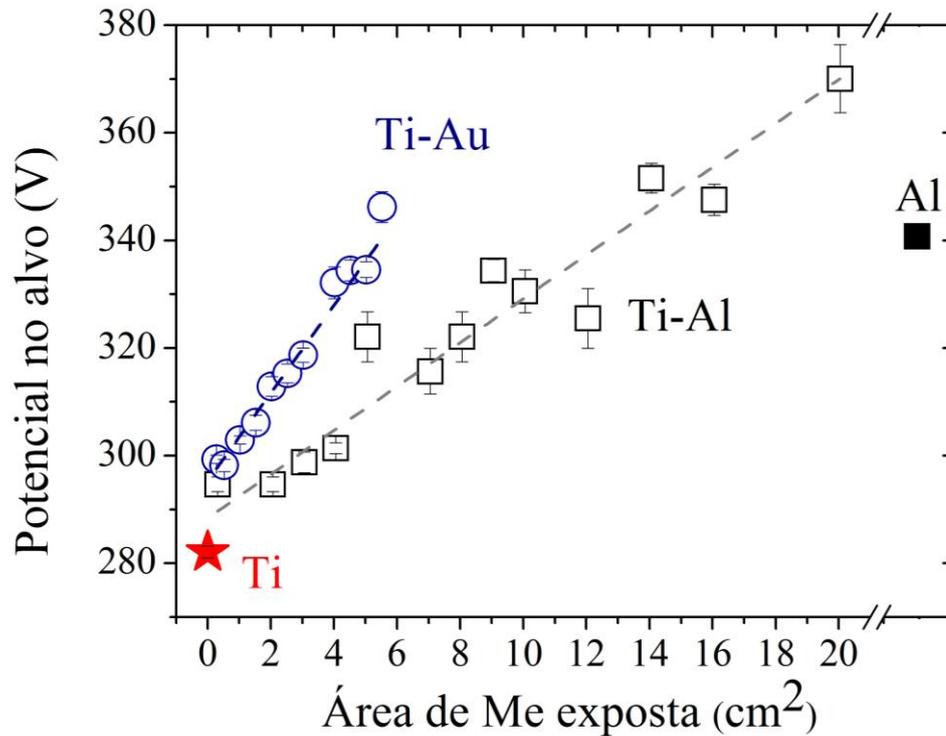


Figura 3.3: Evolução do potencial no alvo em função da área de Me exposta.

A modificação da superfície do alvo, não só altera o rendimento de pulverização do material mas também o coeficiente de emissão de elétrons secundários por impacto iônico (ISEE). Segundo Thornton [30], a emissão de elétrons secundários, condição necessária para manter o plasma, afeta a tensão mínima ( $V_{min}$ ) para que a descarga se mantenha, de acordo com a equação 3.1:

$$V_{min} = \frac{W_0}{\gamma_{ISEE} \varepsilon_i \varepsilon_e E_{(p)}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde  $W_0$  corresponde à energia efetiva de ionização do gás utilizado para a pulverização (cerca de 30 eV para o  $Ar^+$  [33]),  $\gamma_{ISEE}$  é o coeficiente de emissão de elétrons secundários por impacto iônico,  $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_e$  são dois parâmetros próximos da unidade para o processo de pulverização catódica em magnetrão e  $E_{(p)}$  é a probabilidade de ionização efetiva do gás.

Da equação 3.1, retira-se que o potencial no alvo é inversamente proporcional ao coeficiente de emissão de elétrons secundário por impacto iônico (ISEE). Assim, tem-se que materiais com um coeficiente de ISEE baixo tendem apresentar valores de potenciais mais

elevados. Baseado em medidas empíricas, Depla e seus coautores [30, 31] determinaram o valor médio deste coeficiente para vários materiais. Neste caso específico, dos elementos que compõe o filme, o metal dopante (Me) apresenta um coeficiente ISEE inferior ao do titânio ( $\gamma_{ISEE}(Au) = 0.057$ ;  $\gamma_{ISEE}(Al) = 0.091$ ;  $\gamma_{ISEE}(Ti) = 0.114$ ). Tendo em conta estes valores de referência, um aumento da quantidade de pedaços de Me leva a que a área de Ti exposto diminua, sendo expectável um aumento do potencial no alvo, como de facto se observa em ambos os sistemas (figura 3.3). Da mesma forma, o Au apresenta o menor valor de coeficiente de ISEE, dos elementos em estudo, justificando o aumento mais significativo observado para o potencial no alvo dos filmes finos de Ti-Au, relativamente ao sistema Ti-Al.

Relativamente à taxa de crescimento dos filmes finos (determinada através da espessura do filme, estimada por SEM), o gráfico da figura 3.4 evidencia um aumento da taxa de deposição à medida que a área de Me exposta aumenta. No sistema Ti-Al a espessura dos filmes finos, para o mesmo tempo de deposição, aumenta de  $11.1 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  para  $14 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  (cerca de 29%), quando a área de Al exposta varia entre  $0.25$  a  $20 \text{ cm}^2$ . No sistema Ti-Au a taxa de deposição aumenta cerca de 71%, de  $11.6 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  para  $19.8 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , para uma área de Au exposta que varia entre  $0.25 \text{ cm}^2$  e  $5.5 \text{ cm}^2$ . Estes valores estão claramente relacionados com os rendimentos de pulverização do Au e do Al, uma vez que o titânio e a densidade de corrente são parâmetros comuns aos dois sistemas.

O comportamento da taxa de deposição também está intimamente relacionado com o processo de pulverização catódica em magnetrão, uma vez que a quantidade de material depositado no substrato, por unidade de tempo, depende diretamente da quantidade de átomos pulverizados a partir do alvo.

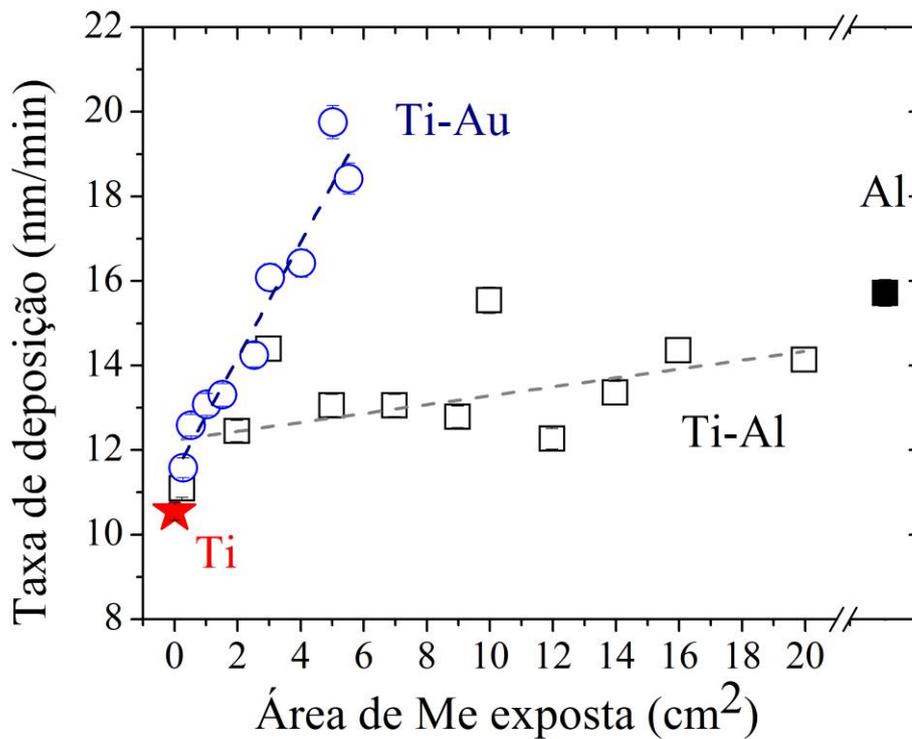


Figura 3.4: Evolução da taxa de deposição em função da área de Me exposta.

A pulverização de átomos de um alvo elementar é uniforme, no entanto a pulverização em alvos compostos depende de vários fatores, nomeadamente: dos rendimentos de pulverização de cada uma das espécies atômicas que compõem o alvo, das suas massas e das suas interações como composto. É de notar, que os diferentes componentes podem estar em fases distintas e apresentarem estruturas cristalinas diferentes. Este conjunto de fatores induz a que átomos de diferentes espécies, não sejam ejetados de forma proporcional à área que ocupam no alvo. Este efeito designa-se por pulverização preferencial e foi já alvo de estudo por vários autores [31, 32]. No entanto, existem vantagens na utilização de alvos compostos na preparação de sistemas metálicos binários, destacando-se a possibilidade de obter uma elevada gama de composições químicas Ti-Me, através da variação do número e/ou tamanho dos pedaços de Me adicionados ao alvo de Ti [20, 21].

A figura 3.5 ilustra o gráfico do rendimento de pulverização em função do número atômico dos elementos obtidos para um bombardeamento com argon a uma energia de 400 eV [34].

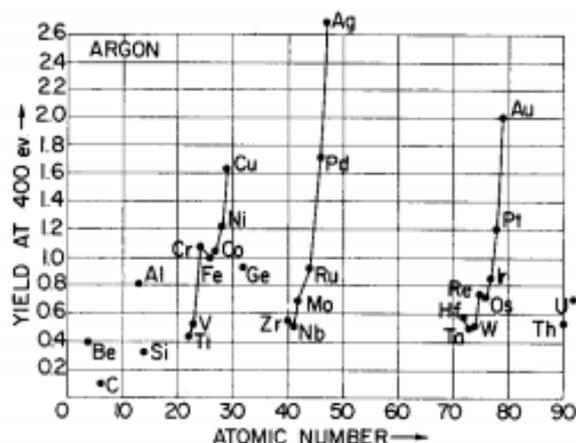


Figura 3.5: Rendimento de pulverização em função do número atômico dos elementos obtidos para um bombardeamento com argônio a uma energia de 400 eV [34].

Da figura 3.5, retira-se que o rendimento de pulverização do metal (Me) é superior ao do Ti ( $Y_{Ti} \approx 0.4$ ;  $Y_{Al} \approx 0.8$  e  $Y_{Au} \approx 2$ ). No caso do sistema Ti-Al, o rendimento de pulverização do Al é duas vezes superior ao do Ti, significando que para a mesma área exposta o número de átomos ejetados de Al por unidade de tempo é maior; o que acaba por confirmar os resultados experimentais obtidos (figura 3.4). Já o ouro apresenta um rendimento de pulverização ainda superior ao do alumínio, pelo que a taxa de deposição dos filmes finos de Ti-Au aumenta acentuadamente (cerca de 71%) à medida que a área de Au aumenta na zona preferencial de erosão do alvo. É o facto do rendimento de pulverização do Au ser significativamente superior ao do Al que justifica as diferenças consideráveis observadas na taxa de deposição de ambos os sistemas observadas na figura 3.4.

### 3.3.2. Composição química

A composição química dos filmes é um fator determinante na microestrutura e nas fases cristalinas desenvolvidas. Neste caso específico, a composição química dos sistemas está diretamente relacionada com a área do metal Me exposta na zona de erosão do alvo.

A figura 3.6 ilustra a evolução da composição química (em percentagem atômica, % at.) dos diferentes sistemas. Como é possível verificar a partir da figura, para além da área do metal usada na deposição, a composição química dos revestimentos é significativamente influenciada pelos rendimentos de pulverização dos materiais envolvidos.

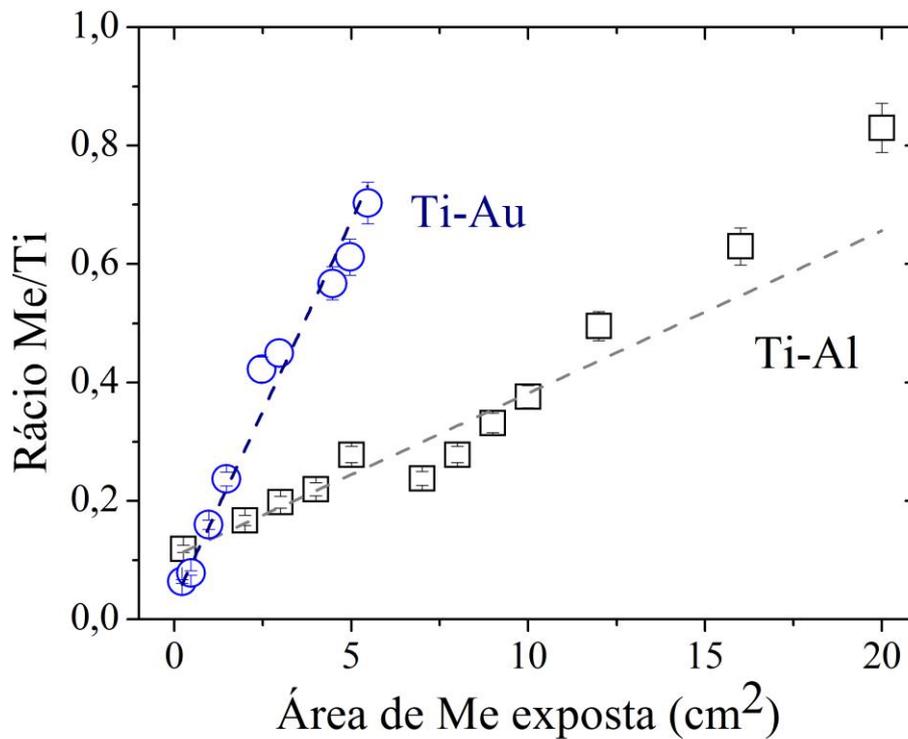


Figura 3.6: Composição química dos filmes finos de Ti-Me em função da área de Me exposta.

A percentagem de metal, Me incorporado na matriz de Ti difere com a área exposta mas também com o sistema em estudo, refletindo o rendimento de pulverização e o potencial no alvo, discutido nas secções anteriores. Como mencionado anteriormente, dos átomos pulverizados (Al, Au e Ti), o ouro é o metal que exhibe maior rendimento de pulverização, justificando o aumento acentuado de percentagem de Au nos filmes finos de Ti-Au (de 6% at. até 41% at.) Comparativamente, com o alumínio o teor máximo conseguido foi de 45% at., para uma área de Al quatro vezes superior à utilizada no sistema Ti-Au.

As diferentes composições químicas obtidas para os sistemas de Ti-Me (Me = Al, Au) irão necessariamente conduzir a diferentes características estruturais e morfológicas, que por sua vez vão afetar a resposta global dos filmes finos, em termos mecânicos e elétricos. A otimização da resistividade elétrica é especialmente importante para o desenvolvimento dos sensores biomédicos, e será fortemente dependente da composição química e estrutural dos filmes.

### 3.3.3. Análise estrutural e morfológica

A estrutura cristalina é uma das propriedades mais determinantes no desempenho de um determinado sistema de filmes finos, exibindo um papel preponderante nas propriedades globais dos revestimentos. A estrutura cristalina é definida não só pela composição química dos filmes mas também pelos parâmetros experimentais utilizados durante as deposições, incluindo: o potencial no alvo, a taxa de deposição, a temperatura, a pressão de trabalho, as tensões de polarização, etc. [20]. Neste caso específico, é expectável que as diferentes características estruturais e morfológicas desenvolvidas sejam justificadas não só pelas alterações observadas na composição química dos revestimentos, mas também pela formação de diferentes compostos intermetálicos [20, 35].

Na figura 3.7 estão representados os difratogramas obtidos para filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) com diferentes composições químicas de Me. Os resultados demonstram que a estrutura cristalina dos filmes depende diretamente da concentração de Me, sendo possível observar claramente duas zonas: zona Ti e zona Ti-Me, comuns a ambos os sistemas. Na zona Ti – zona rica em titânio – os filmes finos parecem comportar-se como uma solução sólida, onde o metal, Me se comporta como um dopante/soluto na matriz de titânio. A estrutura hexagonal compacta (hcp) típica do Ti tende a evoluir para as estruturas cúbicas de faces centradas (fcc) características do Al e do Au [36], apresentando uma tendência gradual para amorfizar (aumento da largura a meia altura dos picos de difração do Ti). Na zona Ti-Me - zona rica em metal Me - é possível verificar o aparecimento de novos picos de difração, que parecem ser o resultado da formação de fases intermetálicas de Ti-Me, previstas nos diagramas de equilíbrio de fase (figuras 3.1 e 3.2).

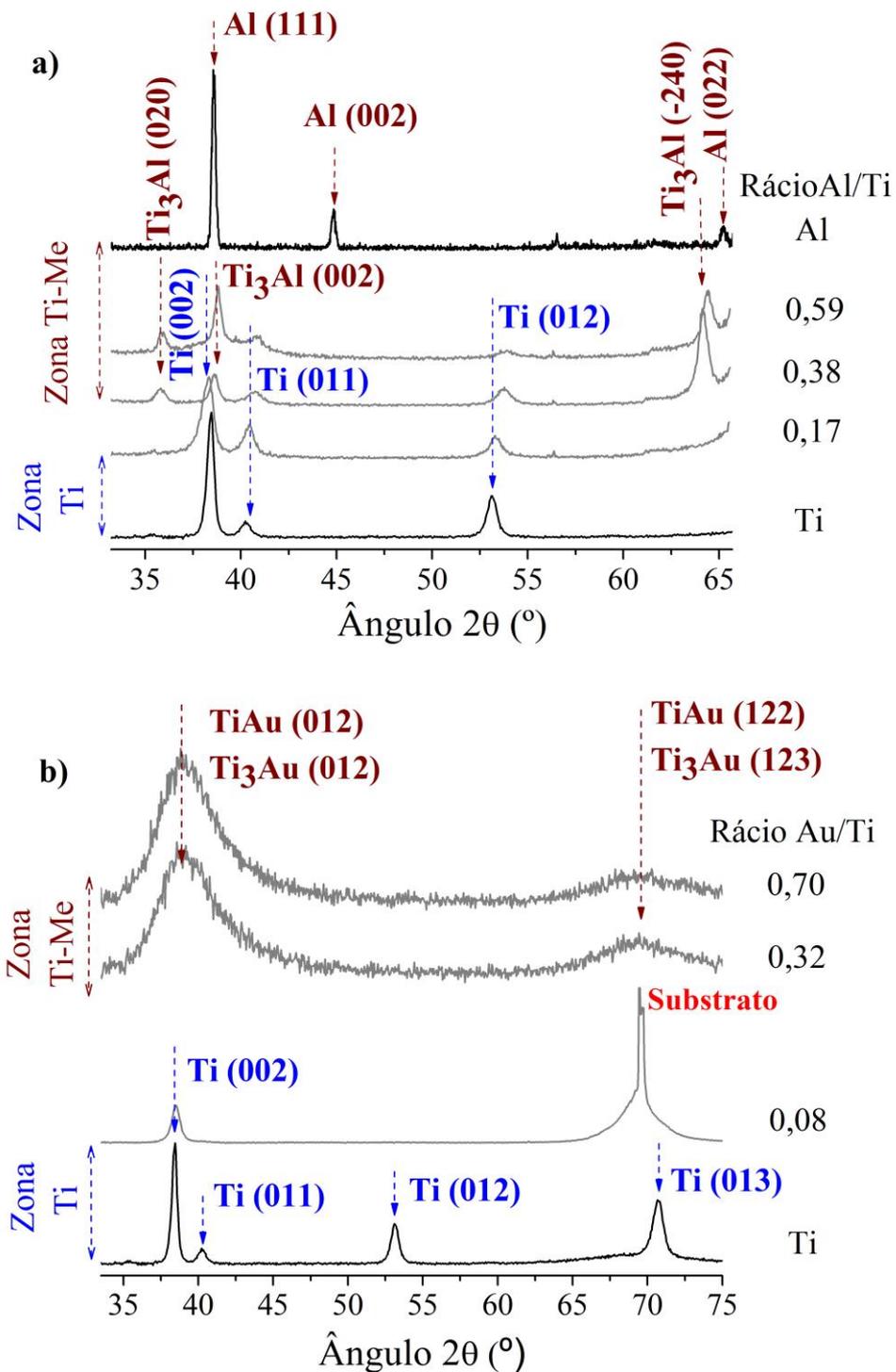


Figura 3.7: Difractogramas obtidos para os filmes finos de Ti-Me: a) Sistema Ti-Al e b) Sistema Ti-Au.

Para o sistema Ti-Al - figura 3.7-a) – é possível verificar que os picos de difração característicos da estrutura hexagonal compacta (hcp) do Ti, com orientações: (002), (011) e (012), de acordo com a base de dados ICSD n° 181718, tendem a apresentar maiores larguras a

meia altura com o aumento da concentração de Al, evidenciando a formação da fase metastável  $\alpha$ -Ti(Al). Assim, o sistema comporta-se como uma solução sólida, onde é muito provável que a pequena percentagem de átomos de Al existente no filme, seja incorporada no interior da matriz de Ti. Ambos os elementos, Ti e Al, evidenciam raios atômicos muito semelhantes e os átomos de Al podem muito facilmente substituir os de Ti na estrutura hcp, dando origem a distorções na rede evidenciadas por picos de difração de Ti mais largos [20]. De acordo com vários autores, a produção de filmes finos amorfos de Ti-Al, por pulverização catódica em magnetron a baixas temperaturas (inferiores a 573K), desenvolve na maioria das vezes estruturas metastáveis, devido aos elevados domínios de solubilidade e reduzida ordem estrutural [21, 37-39]. Evidências deste facto podem ser encontradas nos trabalhos desenvolvidos por T. Vieira, e seus co-autores [21, 37, 38], que remetem para uma solubilidade extremamente elevada do alumínio em titânio, em filmes finos produzidos a partir de processos PVD. Através da análise da figura 3.7-a), é possível observar que na zona de Ti-Me, o filme fino com um rácio Al/Ti de 0,38 revela um novo conjunto de picos de difração localizados a  $2\theta \approx 36.0^\circ$ ;  $2\theta \approx 38.8^\circ$  e  $2\theta \approx 64.1^\circ$ . Estes picos de difração podem ser indexados à estrutura cúbica de faces centradas (fcc) do Al (carta ICSD nº 426922), à fase intermetálica  $Ti_3Al$  (carta ICSD nº 191189) ou até mesmo uma mistura de ambas, tendo em conta o diagrama de fases do sistema Ti-Al (figura 3.1) [40]. Contudo, os filmes finos preparados com rácios Al/Ti superiores a 0,38 evidenciam um gradual desvio para posições angulares mais próximas das fases intermetálicas do alumínio, veja-se o caso da amostra produzida com um rácio de Al/Ti de 0,59.

Relativamente ao sistema Ti-Au cujos difratogramas aparecem apresentados na figura 3.7-b), verifica-se uma clara evolução da estrutura cristalina hexagonal compacta típica do Ti – filme produzido na zona rica em Ti (rácio Au/Ti inferior a 0,08) – para estruturas mais amorfas, com aumento da largura a meia altura dos picos de difração (rácio Au/Ti superior a 0,3) – zona Ti-Me. Um filme fino de Au apresenta tipicamente picos de difração localizados a  $2\theta = 38.2^\circ$ ;  $2\theta = 44.4^\circ$  e  $2\theta = 81.2^\circ$  com orientações (111), (200) e (222), respetivamente [41]. Para o filme fino com 24.5 % at. de Au (rácio Au/Ti = 0,32) é possível observar picos de difração localizados a  $2\theta = 39.1^\circ$  e  $69.2^\circ$  que podem ser indexados, de acordo com a base de dados ICSD, as fases intermetálicas de TiAu (carta nº 58603) e  $Ti_3Au$  (carta nº 612420). Aliás, uma análise mais atenta do difratograma correspondente ao filme fino com 7% at. de Au (rácio Au/Ti = 0,08) permite observar uma pequena inflexão localizada a  $2\theta = 69.2^\circ$ , acoplado ao pico do substrato (silício) que muito provavelmente pode estar relacionada com a formação da fase intermetálica  $Ti_3Au$ , mais notória para filmes com

---

maiores concentrações de Au. Aliás, consultando o diagrama de fases do sistema Ti-Au (figura 3.2) verifica-se que essas fases, em condições de equilíbrio termodinâmico, são predominantes na gama de composições químicas dos filmes finos produzidos. No entanto, a existência de fases de  $\alpha$ -Ti e Au, ou uma mistura destas com as fases intermetálicas, não pode nem deve ser excluída, até porque se tratam de filmes finos pulverizados com baixas energias (baixa mobilidade das espécies pulverizadas) e que por isso se encontram longe de atingir o equilíbrio termodinâmico.

Na figura 3.8 estão representadas as micrografias de secção transversal dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au), obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Nas imagens é possível observar o efeito da adição do metal Me na morfologia e no tipo de crescimento evidenciado pelos filmes. Para os filmes finos produzidos na zona rica em Ti (figura 3.8-a) e c)) é possível observar evidências de um crescimento colunar, que é uma característica da estrutura do Ti e dos filmes finos depositados por técnicas de PVD. No entanto, à medida que a concentração de metal Me aumenta, para os filmes produzidos na zona Ti-Me, verifica-se uma clara diferença da morfologia dos filmes para os diferentes sistemas intermetálicos (figura 3.8-b) e d)). Enquanto que o filme fino com rácio Al/Ti de 0,59 exhibe uma microestrutura densa e pouco porosa, mas com algumas evidências de um crescimento colunar (figura 3.8-b)); o filme fino com 41 % at. de Au exhibe uma estrutura extremamente densa e homogénea, sem qualquer evidência de colunas ou fissuras (figura 3.8-d). Assim, a gradual amorfização das estruturas dos filmes finos observada para ambos os sistemas, juntamente com a formação de fases intermetálicas aparece associada a uma maior densificação das microestruturas dos filmes finos de Ti-Me pulverizados [20].

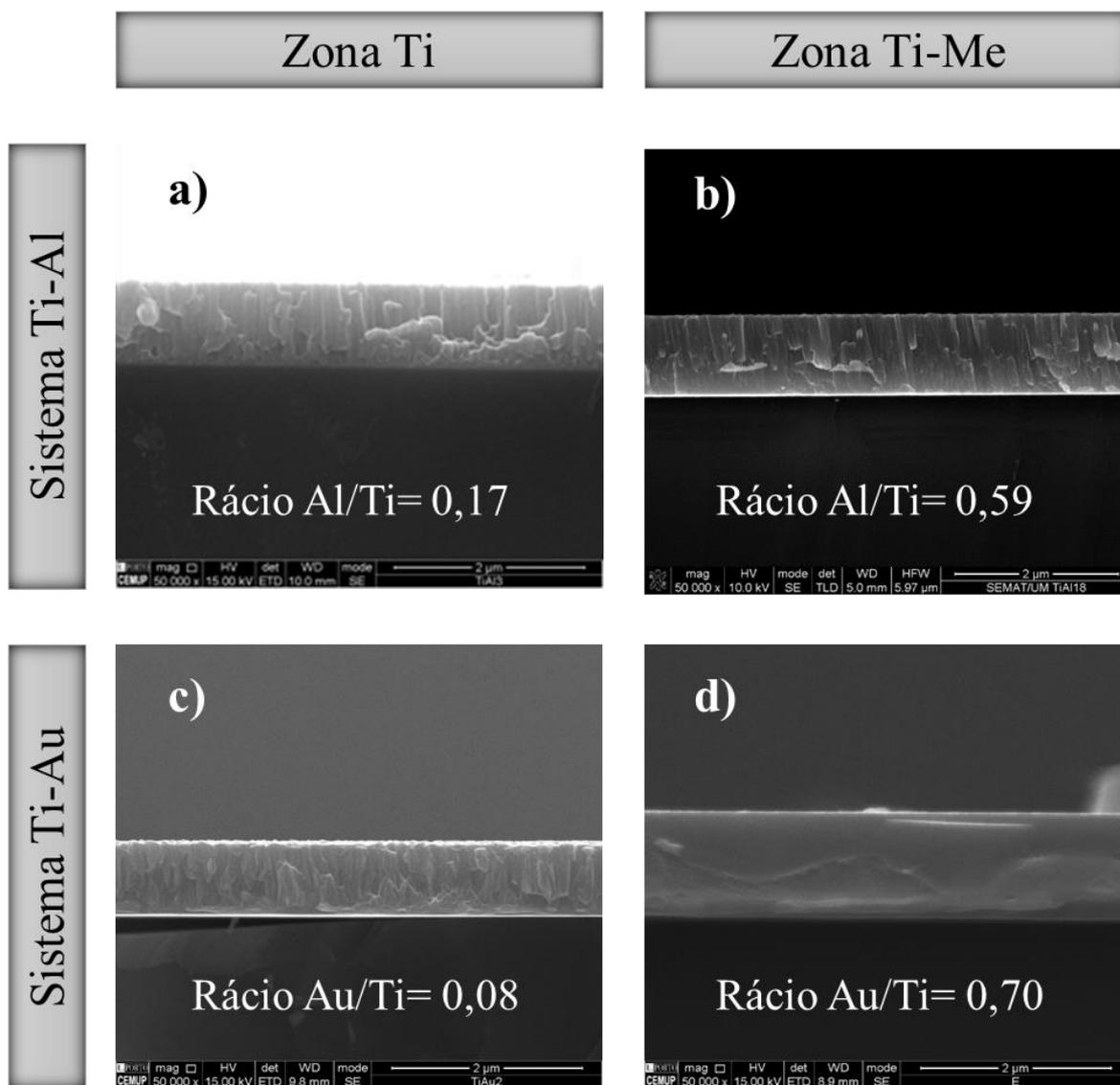


Figura 3.8: Micrografias da secção transversal dos filmes finos de Ti-Al (a, b) e Ti-Au (c, d) com diferentes rácios Me/Ti: a) 0,17; b) 0,59; c) 0,08; d) 0,70. Todas as imagens foram obtidas com a mesma magnitude de resolução: 50 000 $\times$ .

### 3.3.4. Propriedades elétricas

A resistividade elétrica de filmes finos metálicos depende de vários fatores, dos quais se destacam os efeitos: i) da espessura, ii) da dispersão dos eletrões nas fronteiras de grão e iii) da dispersão dos eletrões, causada por defeitos estruturais (lacunas, impurezas, etc.). O primeiro efeito (i) é particularmente importante para espessuras na ordem das dezenas de nanómetros; para estes filmes uma diminuição na espessura está diretamente relacionada com o aumento da resistividade elétrica [42, 43]. No entanto, as propriedades elétricas dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) vão ser sobretudo condicionadas pela composição química e pela estrutura e

microestrutura desenvolvida por cada sistema tendo em conta a % at, do metal, Me na constituição do filme. Efeitos como o tamanho de grão; defeitos da rede cristalina; bem como, as barreiras de potencial e regiões de acumulação de carga criadas nas fronteiras de grão, vão ser determinantes na resistividade dos filmes produzidos, visto que aumentam a dispersão dos eletrões, logo reduzem o número de eletrões a mover-se na direção do campo aplicado [44].

Na figura 3.9 estão representados os resultados obtidos nas medições de resistividade elétrica dos filmes finos produzidos em função do rácio de Me/Ti (Me = Al, Au).

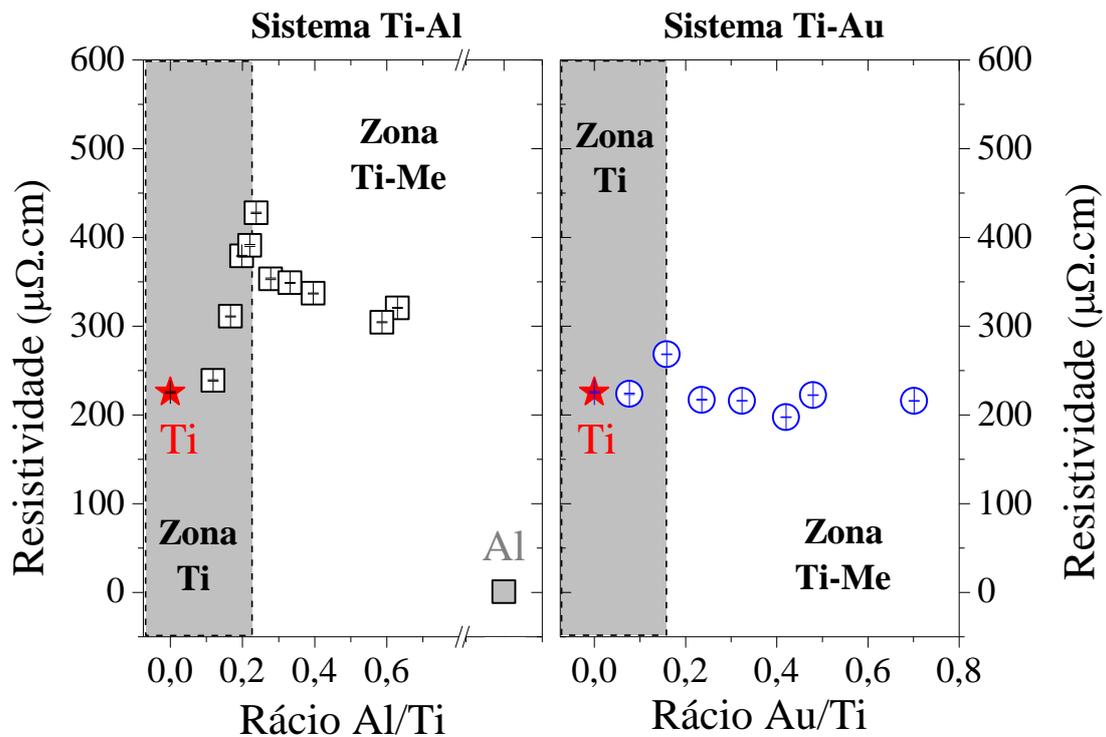


Figura 3.9: Evolução da resistividade elétrica dos filmes finos produzidos em função do rácio Me/Ti para os sistemas de Ti-Al e Ti-Au.

Os valores de resistividade elétrica obtidos revelam algumas semelhanças na resposta elétrica com a incorporação do metal Me, para ambos os sistemas. Na zona rica em Ti – zona Ti – verifica-se um aumento da resistividade elétrica à medida que pequenas % at. do metal Me são incorporadas na matriz (efeito de solução sólida dopada); ao mesmo tempo à medida que o rácio Me/Ti se aproxima de 0,25 - zona Ti-Me, os valores de resistividade apresentam uma diminuição ligeira, mais evidente para o sistema Ti-Al. Ambos os sistemas apresentam um comportamento elétrico semelhante, contudo o sistema Ti-Au apresenta valores de resistividade elétrica inferiores aos do sistema Ti-Al, para os mesmos rácios de Me/Ti. Na zona Ti, a resistividade elétrica dos

filmes finos de Ti-Al aumenta de 239  $\mu\Omega$ .cm para 428  $\mu\Omega$ .cm (cerca de 80% de aumento); já no sistema Ti-Au, a resistividade elétrica aumenta cerca de 20% (de 223  $\mu\Omega$ .cm para 268  $\mu\Omega$ .cm). Na zona Ti-Me, a resistividade elétrica dos filmes finos de Ti-Al é da ordem dos 300  $\mu\Omega$ .cm (304  $\mu\Omega$ .cm a 353  $\mu\Omega$ .cm) e a dos filmes de Ti-Au é da ordem dos 200  $\mu\Omega$ .cm (197  $\mu\Omega$ .cm a 222  $\mu\Omega$ .cm).

Como já foi referido anteriormente, a resistividade elétrica dos sistemas metálicos é fortemente influenciada pela estrutura electrónica, pelos elementos químicos presentes e pelas características estruturais e morfológicas desenvolvidas, afetando o número e a liberdade dos portadores de carga disponíveis no sistema. Perturbações na estrutura cristalina dos metais, como: impurezas, aumento das fronteiras de grão e lacunas na rede, funcionam como centros de dispersão dos portadores de carga, aumentando a resistividade elétrica dos metais [45]. O efeito, na dispersão dos eletrões pelas “impurezas” é particularmente evidente em sistemas constituídos por 2 componentes, como se verifica pela regra de Nordheim, expressa na equação 3.2 [45]:

$$\rho_0 = Ax(1 - x) \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde  $x$  é a concentração de soluto e  $A$  é uma constante que depende do metal de base e do soluto e que aumenta com as diferenças existentes entre o soluto e o solvente, incluindo o raio atómico e os eletrões de valência.

Na zona rica em Ti o efeito da solução sólida é predominante, e o metal Me comporta-se como soluto, desempenhando um papel preponderante no comportamento elétrico dos filmes finos. A elevada desordem estrutural verificada na matriz, principalmente constituída pela fase amorfa metastável de  $\alpha$ -Ti(Me), leva a um aumento dos defeitos estruturais logo, ao crescente número de barreiras que limitam a liberdade dos portadores de carga, resultando em valores de resistividade mais elevados, quando comparados com os materiais cristalinos [20, 46].

Com a crescente adição do metal Me, verifica-se uma transição gradual da estrutura hcp do Ti para a estrutura fcc do Al e do Au, com o surgimento de novas fases intermetálicas. Nesta zona de transição (zona Ti-Me), a tendência para a amorfização é óbvia, traduzindo-se em alterações significativas na resistividade dos filmes, comparativamente com a zona anterior. Para rácios Me/Ti superiores a 0,3 (zona Ti-Me) é visível um aumento da condutividade dos filmes finos de ambos os sistemas. A principal razão que permite explicar este comportamento relaciona-se com o excelente comportamento elétrico do Al e do Au, que desempenham um duplo papel na

estrutura do Ti: o de impureza e o de transporte de carga, “suavizando” o efeito de amorfização e o consequente aumento de resistividade [20, 35].

Uma análise mais atenta da figura 3.9 parece indicar que para para rácios de Me/Ti superiores a 0,5, volta a existir alterações na resistividade elétrica dos filmes finos, para ambos os sistemas. Estes resultados parecem indicar a existência de uma terceira zona – zona rica em Me – onde o excelente comportamento elétrico do metal Me é predominante contribuindo para um aumento da condutividade elétrica dos filmes finos – como aliás estudos recentes o comprovam [20, 35].

### 3.3.5. Propriedades mecânicas

Tal como já foi mencionado, as propriedades mecânicas dos filmes finos tornam-se essenciais em termos de aplicação final. Os filmes finos devem apresentar um comportamento dúctil e devem ser capazes de se deformar elasticamente em conjunto com o polímero que lhes serve de base, sem comprometerem o funcionamento do sensor/elétrodo. A figura 3.10 mostra a evolução da dureza e do módulo de elasticidade dos filmes finos em função do rácio Me/Ti para os sistemas de Ti-Me (Me = Al, Au). Os valores da dureza e do módulo de elasticidade obtidos demonstram diferentes comportamentos para os sistemas Ti-Al e Ti-Au.

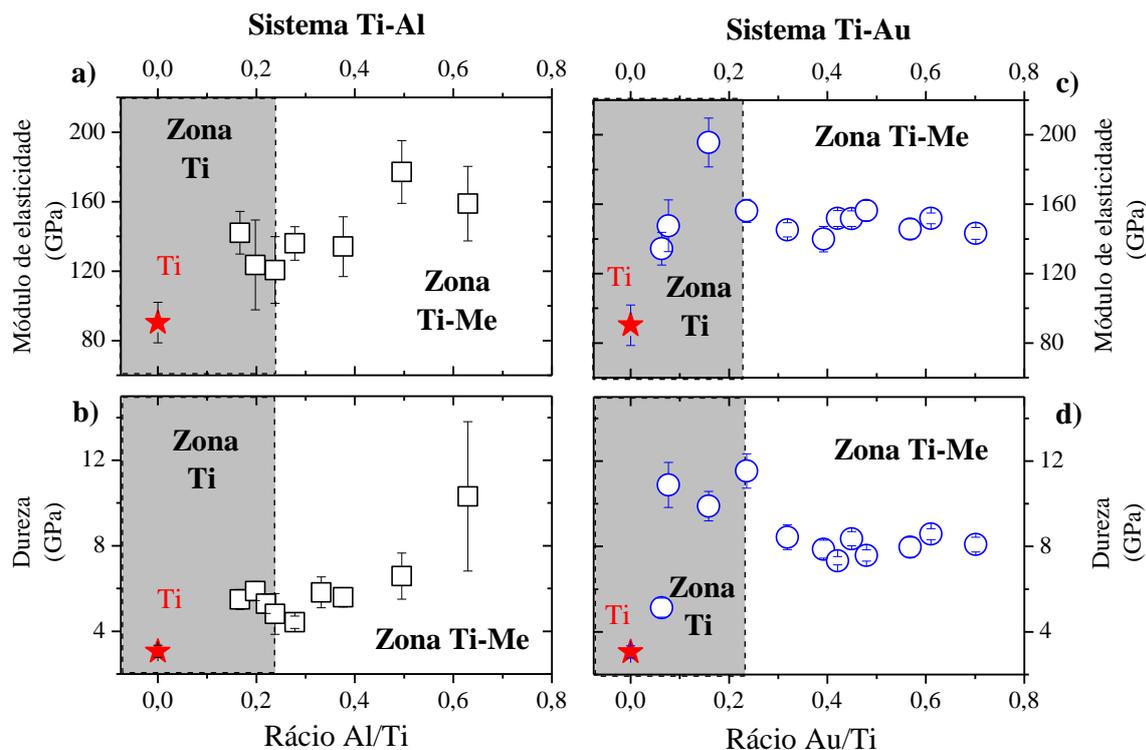


Figura 3.10: Evolução do módulo de elasticidade (a, c) e da dureza (b,d) dos filmes finos em função do rácio de Me/Ti para os sistemas de Ti-Al (a,b) e Ti-Au (c,d).

Os filmes finos de Ti-Al, produzidos na zona de Ti, evidenciam uma ligeira tendência para a diminuição dos valores do módulo de elasticidade (de 142 GPa até 121 GPa), enquanto que os valores da dureza se mantêm aproximadamente constantes (de 5.5 GPa até 4.8 GPa), tendo em conta as barras de erro associadas. Contrariamente, para os mesmos rácios Me/Ti, no sistema Ti-Au verifica-se um aumento significativo do módulo de elasticidade (de 134 GPa até 196 GPa) e do valor da dureza (de 5.1 GPa até 11.5 GPa). Na zona Ti-Me, os filmes finos de Ti-Al, evidenciam um aumento dos valores do módulo de elasticidade (de 136 GPa até 159 GPa) e da dureza (4.8 GPa até 10.3 GPa), à medida que os rácios Al/Ti aumentam. Já no sistema Ti-Au e na transição da zona Ti para a zona Ti-Me, verifica-se uma diminuição do valor do módulo de elasticidade (de cerca de 28%) e da dureza na ordem dos 32%, mantendo um valor aproximadamente constante para rácios de Au/Ti superiores a 0,3.

O alumínio e o ouro puro exibem elevadas ductilidades ( $E_{Al} = 70 \text{ GPa}$  e  $E_{Au} = 78 \text{ GPa}$ ) [47, 48] e por isso seria expectável que um aumento do teor do Me levasse a uma redução dos valores do módulo de elasticidade dos filmes finos, contrariamente ao que se verifica. Segundo M. Kikuchi e coautores [48], os compostos intermetálicos têm geralmente valores de

dureza e de módulos de elasticidade mais elevados, quando comparados com os elementos que os constituem e, de facto, os difratogramas da zona Ti-Me (figura 3.7), de ambos os sistemas, parecem evidenciar o desenvolvimento de uma ou mais fases intermetálicas de Ti-Me, que parecem estar relacionadas com o aumento do módulo de elasticidade e da dureza em relação ao filme fino de titânio. De acordo com Hultman e coautores [49, 50], os mecanismos de endurecimento dos filmes finos podem ser promovidos através da criação de obstáculos que impedem o movimento das deslocações, incluindo: i) alta densidade de defeitos pontuais e de linha; ii) fronteiras de grão e de fases; iii) partículas de segunda fase e iv) solutos. Yong-Ryeol Lee [27] e J. Hampshire [14] estudaram a evolução das propriedades mecânicas em ligas de Ti-Au e Ti-Al, respetivamente, observando um aumento da dureza e do módulo de elasticidade quando eram comparadas com o Ti comercialmente puro. Além disso, os filmes finos depositados por pulverização catódica são conhecidos por apresentar durezas mais elevadas quando comparados com os materiais em massa. [14].

### 3.4. Conclusões

Os filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) depositados por pulverização catódica em magnetron foram caracterizados em termos de composição química e das principais características microestruturais desenvolvidas. A influência da estrutura e morfologia desenvolvida para os diferentes filmes produzidos foi relacionada com as propriedades elétricas e mecânicas exibidas, dada a sua importância na aquisição do sinal quando usados em sensores/elérodos para aplicações biomédicas.

Os resultados obtidos permitiram distinguir duas zonas com comportamentos distintos: a zona Ti, onde o titânio é o componente principal dos filmes finos (rácios de Me/Ti inferiores a 0,25) e a zona de Ti-Me - onde o metal Me (Al ou Au) desempenhou um papel principal na estrutura dos filmes finos (rácios Me/Ti superiores a 0,3). Dentro da zona Ti-Me, parecem existir evidências do desenvolvimento de fases intermetálicas metaestáveis, corroboradas pelo aparecimento de alterações significativas na estrutura dos filmes finos e pela alteração provocada no comportamento elétrico e mecânico dos revestimentos.

Verifica-se que a crescente incorporação do metal Me não torna a matriz de titânio melhor condutora elétrica nem torna os revestimentos mais dúcteis devido à formação dos compostos intermetálicos de Ti-Me (Me = Al, Au). No entanto, os resultados obtidos continuam a ser viáveis à aplicação final e bastante interessantes do ponto de vista científico.

---

## Bibliografia

- [1] N. S. Stoloff, C. T. Liu, and S. C. Deevi, "Emerging applications of intermetallics," *Intermetallics*, vol. 8, pp. 1313-1320, 9// 2000.
- [2] M. Yamaguchi, H. Inui, and K. Ito, "High-temperature structural intermetallics," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 307-322, 1/1/ 2000.
- [3] S. C. Deevi and V. K. Sikka, "Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications," *Intermetallics*, vol. 4, pp. 357-375, // 1996.
- [4] A. V. Kartavykh, M. V. Gorshenkov, and D. A. Podgorny, "Grain refinement mechanism in advanced  $\gamma$ TiAl boron-alloyed structural intermetallics: The direct observation," *Materials Letters*, vol. 142, pp. 294-298, 3/1/ 2015.
- [5] A. Guedes, "Ligação de uma liga  $\gamma$ TiAl por brasagem por difusão," Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 2004.
- [6] A. M. Russell, "Ductility in Intermetallic Compounds," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, pp. 629-639, 2003.
- [7] N. S. Stoloff and V. K. Sikka, *Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds*, 1996.
- [8] C. N. Elias, J. H. C. Lima, R. Valiev, and M. A. Meyers, "Biomedical applications of titanium and its alloys," *JOM*, vol. 60, pp. 46-49, 2008/03/01 2008.
- [9] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review," *Progress in Materials Science*, vol. 54, pp. 397-425, 5// 2009.
- [10] X. Liu, P. K. Chu, and C. Ding, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 47, pp. 49-121, 12/24/ 2004.
- [11] R. Fazel-Rezai, "Biomedical Engineering - From Theory to Applications," vol. 17, ed: InTech, 2011, pp. 411-430.
- [12] A. Guedes, A. M. P. Pinto, M. F. Vieira, and F. Viana, "Assessing the Influence of Heat Treatments on  $\gamma$ TiAl Joints," vol. 514-16, ed. Materials Science Forum, 2006, pp. 1333-37.
- [13] J. Cizek, O. Man, P. Roupčova, K. Loke, and I. Dlouhy, "Oxidation performance of cold spray Ti–Al barrier coated  $\gamma$ TiAl intermetallic substrates," *Surface and Coatings Technology*, vol. 268, pp. 85-89, 4/25/ 2015.
- [14] J. Hampshire, P. J. Kelly, and D. G. Teer, "Structure and mechanical properties of co-deposited TiAl thin films," *Thin Solid Films*, vol. 420–421, pp. 386-391, 12/2/ 2002.
- [15] Z. L. Lu, J. W. Cao, S. Z. Bai, M. Y. Wang, and D. C. Li, "Microstructure and mechanical properties of TiAl-based composites prepared by Stereolithography and gelcasting technologies," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 633, pp. 280-287, 6/5/ 2015.

- [16] S. Shu, F. Qiu, C. Tong, X. Shan, and Q. Jiang, "Effects of Fe, Co and Ni elements on the ductility of TiAl alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 617, pp. 302-305, 12/25/ 2014.
- [17] A. S. Ramos, M. T. Vieira, L. I. Duarte, M. F. Vieira, F. Viana, and R. Calinas, "Nanometric multilayers: A new approach for joining TiAl," *Intermetallics*, vol. 14, pp. 1157-1162, 10// 2006.
- [18] S. Tian, Q. Wang, H. Yu, H. Sun, and Q. Li, "Microstructure and creep behaviors of a high Nb-TiAl intermetallic compound based alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 614, pp. 338-346, 9/22/ 2014.
- [19] M. Satoh, S. Horibe, M. Nakamura, and H. Uchida, "Cyclic deformation and fatigue in TiAl intermetallic compound under plastic strain control," *International Journal of Fatigue*, vol. 32, pp. 698-702, 4// 2010.
- [20] C. Lopes, M. Vieira, J. Borges, J. Fernandes, M. S. Rodrigues, E. Alves, *et al.*, "Multifunctional Ti-Me (Me = Al, Cu) Thin Film Systems For Biomedical Sensing Devices," *Vacuum*.
- [21] M. Vieira, A. Ramos, J. Castanho, J. Oliveira, and A. Cavaleiro, "From Ti-Al to Ti-Al-N-sputtered 2D materials," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 9145-9153, 2007/11/01 2007.
- [22] Z. Zheng, Y. Jiang, H.-x. Dong, L.-m. Tang, Y.-h. He, and B.-y. Huang, "Environmental corrosion resistance of porous TiAl intermetallic compounds," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, pp. 581-585, 6// 2009.
- [23] M. Sujata, S. Bhargava, and S. Sangal, "On the formation of TiAl<sub>3</sub> during reaction between solid Ti and liquid Al," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 16, pp. 1175-1178, 1997/07/01 1997.
- [24] J. Schuster and M. Palm, "Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 27, pp. 255-277, 2006/06/01 2006.
- [25] M. Takahashi, M. Kikuchi, Y. Takada, and O. Okuno, "Grindability and mechanical properties of experimental Ti-Au, Ti-Ag and Ti-Cu alloys," *International Congress Series*, vol. 1284, pp. 326-327, 9// 2005.
- [26] M. Takahashi, M. Kikuchi, and O. Okuno, "Mechanical Properties and Grindability of Experimental Ti-Au Alloys," *Dental Materials Journal*, vol. 23, pp. 203-210, 2004.
- [27] Y.-R. Lee, M.-K. Han, M.-K. Kim, W.-J. Moon, H.-J. Song, and Y.-J. Park, "Effect of gold addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti alloys," *Gold Bulletin*, vol. 47, pp. 153-160, 2014/09/01 2014.
- [28] Y. Matsuki, T. Inamura, K. Wakashima, and H. Hosoda, "Effects of Aging on Phase Constitution, Lattice Parameter and Mechanical Properties of Ti-4 mol%Au Near-Eutectoid Alloy," *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 48, pp. 385-389, 2007.
- [29] J. L. Murray, "The Au-Ti (Gold-Titanium) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 4, pp. 278-283, 1983/11/01 1983.

- [30] D. Depla, G. Buyle, J. Haemers, and R. De Gryse, "Discharge voltage measurements during magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 4329-4338, 4/10/ 2006.
- [31] D. Depla, J. Haemers, and R. De Gryse, "Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 468-471, 10/25/ 2006.
- [32] D. Depla, H. Tomaszewski, G. Buyle, and R. De Gryse, "Influence of the target composition on the discharge voltage during magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 848-854, 10/5/ 2006.
- [33] M. A. Lieberman and a. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*. Wiley, 1994.
- [34] N. Laegreid and G. K. Wehner, "Sputtering Yields of Metals for Ar<sup>+</sup> and Ne<sup>+</sup> Ions with Energies from 50 to 600 eV," vol. 32, ed: J. Appl. Phys, 1961, p. 365.
- [35] C. Lopes, C. Gonçalves, P. Pedrosa, F. Macedo, E. Alves, N. P. Barradas, *et al.*, "TiAgx thin films for lower limb prosthesis pressure sensors: Effect of composition and structural changes on the electrical and thermal response of the films," *Applied Surface Science*, vol. 285, Part A, pp. 10-18, 11/15/ 2013.
- [36] Available: <http://www.webelements.com/>. Acedido em 1 de agosto de 2015.
- [37] C. Coelho, A. S. Ramos, B. Trindade, M. T. Vieira, J. V. Fernandes, and M. Vieira, "Structure and properties of sputtered TiAl-M (M=Ag, Cr) thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 120-121, pp. 297-302, 11// 1999.
- [38] M. T. Vieira, B. Trindade, A. S. Ramos, J. V. Fernandes, and M. F. Vieira, "The influence of silver on the structure and mechanical properties of (TiAl)-based intermetallics," *Thin Solid Films*, vol. 343-344, pp. 43-46, 4// 1999.
- [39] C. Padmaprabu, P. Kuppusami, A. L. E. Terrance, E. Mohandas, V. S. Raghunathan, S. Banerjee, *et al.*, "Microstructural characterisation of TiAl thin films grown by DC magnetron co-sputtering technique," *Materials Letters*, vol. 43, pp. 106-113, 4// 2000.
- [40] B. D, C. G, and A. A., "Critical analysis of the Ti-Al phase diagrams," *UPB Sci Bull*, vol. 68, pp. 77-90, 2006.
- [41] I. Dutta, C. B. Munns, and G. Dutta, "An X-ray diffraction (XRD) study of vapor deposited gold thin films on aluminum nitride (AlN) substrates," *Thin Solid Films*, vol. 304, pp. 229-238, 7// 1997.
- [42] J. M. Camacho and A. I. Oliva, "Morphology and electrical resistivity of metallic nanostructures," *Microelectronics Journal*, vol. 36, pp. 555-558, 3// 2005.
- [43] D. K. Aswal, N. Joshi, A. K. Debnath, K. P. Muthe, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, *et al.*, "Morphology-dependent electric transport in textured ultrathin Al films grown on Si," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 026103, 2005.
- [44] J. Borges, "Otimização do processo de deposição de oxinitretos metálicos por pulverização reativa magnetrão," Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 2013.
- [45] S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, and D. S. Sarma, "Effect of Ti additions on the electrical resistivity of copper," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 225, pp. 118-124, 4/30/ 1997.

- [46] H.-W. Wöltgens, I. Friedrich, W. K. Njoroge, W. TheiB, and M. Wuttig, "Optical, electrical and structural properties of Al-Ti and Al-Cr thin films," *Thin Solid Films*, vol. 388, pp. 237-244, 6/1/ 2001.
- [47] *Science and engineering encyclopedia*. Available: <http://www.diracdelta.co.uk/>. Acedido em 4 de agosto de 2015.
- [48] M. Kikuchi, M. Takahashi, and O. Okuno, "Elastic moduli of cast Ti-Au, Ti-Ag, and Ti-Cu alloys," *Dental Materials*, vol. 22, pp. 641-646, 7// 2006.
- [49] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, "Microstructural design of hard coatings," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 1032-1114, 11// 2006.
- [50] C. Lopes, C. Gonçalves, J. Borges, T. Polcar, M. S. Rodrigues, N. P. Barradas, *et al.*, "Evolution of the functional properties of titanium-silver thin films for biomedical applications: Influence of in-vacuum annealing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 261, pp. 262-271, 1/15/ 2015.

## Capítulo 4: Estudo da influência do tratamento de ativação por plasma nos substratos poliméricos

### 4.1. Introdução

Os polímeros são constituídos por macromoléculas, que por sua vez são constituídas por repetições de unidades estruturais menores (monómeros), ligadas entre si através de ligações covalentes. Os materiais poliméricos podem ser encontrados na natureza na forma de amido, celulose, borracha e proteínas. Hoje em dia, grande parte dos polímeros que encontramos no nosso quotidiano são produzidos pelo Homem. Graças ao desenvolvimento tecnológico, esta classe de materiais tem vindo a ser amplamente utilizada numa larga gama de aplicações devido às propriedades que apresentam, incluindo: baixa densidade, flexibilidade, elevada resistência à corrosão e baixo custo [1, 2]. Devido às suas potencialidades, os materiais poliméricos têm vindo a substituir os materiais tradicionais (exemplo aço, alumínio, vidro) não só nas diferentes aplicações de engenharia mas também em aplicações biomédicas. No entanto, na maioria das aplicações é necessário funcionalizar a superfície do polímero recorrendo, por exemplo, a um revestimento [1-5]. Contudo, existem alguns problemas na deposição de filmes finos em substratos poliméricos relacionados com a impossibilidade de depositar a temperaturas elevadas (devido à baixa temperatura de transição vítrea dos polímeros) e com o seu carácter tipicamente hidrofóbico, apresentando baixas energias superficiais, resultando em problemas de adesão do filme ao substrato [6, 7].

O tratamento de ativação por plasma têm-se revelado uma tecnologia usual e eficaz na modificação da superfície de polímeros, uma vez que, devido à sua versatilidade permite obter uma grande variedade de efeitos, sem alterar as propriedades intrínsecas do polímero, para além de ser uma técnica amiga do ambiente [6, 7]. Durante o tratamento de ativação por plasma, o polímero pode ser ativado por dois mecanismos básicos: i) alteração da topografia, causada pelo bombardeamento iónico de várias espécies de gases, que induz um efeito positivo na

molhabilidade, traduzindo-se numa melhor adesão a outros materiais e ii) quebra de cadeias de grupos químicos existentes na superfície do polímero, promovendo a formação de radicais livres, que podem atuar como pontos de ativação de espécies.

O objetivo principal deste capítulo recai por isso, sobre o estudo da influência de diferentes condições de tratamento de plasma em diferentes bases poliméricas, selecionadas com base nas suas propriedades, para a produção dos elétrodos/sensores.

### 4.1.1. Base polimérica

A escolha dos polímeros para a base do elétrodo/ sensor recai sobre o polipropileno (PP) e o politereftalato de etileno (PET). A seleção da base polimérica teve em conta um conjunto de critérios, incluindo o impacto ambiental, o baixo custo dos materiais e as suas propriedades. Estes polímeros apresentam características muito específicas que diferem bastante entre si, o que se torna vantajoso para o estudo em questão, uma vez que permite perceber qual a influência da base polimérica no desempenho do elétrodo/sensor, após deposição.

#### 4.1.1.1. Polipropileno

O polipropileno (PP) é um polímero semi-cristalino polimerizado a partir do propileno, pela primeira vez, por Paul Hogan e Robert L. Banks, em 1951. É obtido por reações de polimerização do gás propeno, na presença de catalisadores, sob determinadas condições de pressão e temperatura. A figura 4.1 mostra a unidade química repetitiva do PP.

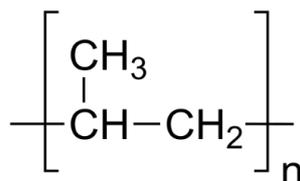


Figura 4.1: Unidade repetitiva do polipropileno.

O PP é um polímero termoplástico muito comum e utilizado em várias aplicações, incluindo indústria de embalagens, automóvel e aeroespacial, devido às propriedades que

apresenta: baixa densidade, excelentes propriedades mecânicas e elétricas, baixo custo e, para além disso por ser reciclável [6, 8].

#### 4.1.1.2. Politereftalato de etileno

O politereftalato de etileno (PET) é um polímero termoplástico, desenvolvido por dois químicos britânicos, John H. Whinfield e James T. Dixon, em 1941. É produzido através da reação entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol, a uma temperatura de 280°C [9, 10]. O PET apresenta na sua estrutura molecular grupos alifáticos contendo ésteres e grupos aromáticos, tal como representado na figura 4.2.

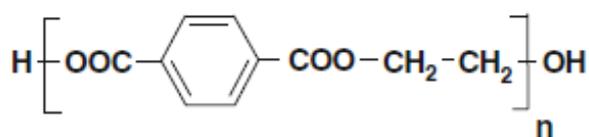


Figura 4.2: Unidade repetitiva do politereftalato de etileno [10].

O PET é conhecido por apresentar excelentes propriedades incluindo: flexibilidade, transparência, elevada resistência térmica, elevada tenacidade, ser reciclável e apresentar um baixo custo efetivo [6, 11, 12]. Para além disso, é extremamente resistente a ataques bioquímicos e revela efeitos inócuos no meio ambiente [12]. As propriedades referidas tornam-no um excelente candidato para uma grande diversidade de aplicações, nomeadamente: embalagens, dispositivos elétricos e eletrónicos, células solares, produção de componentes para automóveis, entre outras.

#### 4.1.1.3. PP versus PET

Como já foi mencionado anteriormente, o estudo da influência da base polimérica no comportamento do filme fino depositado torna-se fundamental para perceber o desempenho do eletrodo/sensor quando em funcionamento. Nesse sentido, e para além das propriedades intrínsecas que parecem bastante adequadas à aplicação em causa, os polímeros foram também

selecionados com base nas diferenças significativas que apresentam. Na tabela 4.1, estão representadas algumas das principais características dos polímeros selecionados para este estudo.

Tabela 4.1: Principais características do PP e do PET [13-15].

	Polipropileno (PP)	Politereftalato de etileno (PET)
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,9	1,38
Polaridade	Apolar	Polar
Temperatura de transição vítrea (°C)	-10	70
Temperatura de fusão (°C)	160	255
Módulo de elasticidade (GPa)	1,10-1,55	3,5
Tensão de rotura (GPa)	0,30-0,38	0,06

Os valores tabelados mostram uma diferença significativa na densidade de ambos os polímeros. Esta característica está diretamente relacionada com a fórmula química molecular do monómero funcional, que no caso do PP é essencialmente constituído por uma cadeia saturada de carbono. Já no PET, o monómero funcional é constituído por ligações insaturadas de carbono (anel benzénico) e ligações C=O, justificando o valor mais elevado de densidade quando comparado com o PP. No que diz respeito à polaridade - uma das características que mais condiciona a adesão dos filmes finos ao substrato - o PET apresenta claras vantagens relativamente ao PP, por ser polar. Para além disso, o PP também apresenta baixas energias de superfície, que em conjunto, com o seu carácter apolar, se traduz em elevados problemas de adesão [6]. Também no que diz respeito à temperatura de transição vítrea e de fusão, o PET parece apresentar propriedades mais promissoras para a aplicação em causa; ao serem usados como substratos, na produção de filmes finos por deposição física de vapores as temperaturas à superfície do substrato podem ser superiores a 100°C, o que facilmente poderá originar a fusão/degradação do substrato polimérico. O módulo de elasticidade do polímero é também uma característica de interesse, do ponto de vista da aplicação final. O sensor/eléctrodo para funcionar corretamente, sem comprometer a qualidade/intensidade do sinal produzido, deve ser capaz de se deformar e

baixos módulos de elasticidade permitem maiores deformações. Neste sentido, o PP evidencia valores mais promissores pois apresenta um módulo de elasticidade inferior ao do PET.

Importa neste ponto realçar que, os substratos poliméricos utilizados durante o processo experimental, tiveram proveniências diferentes. Os substratos de PP foram produzidos em laboratório com o auxílio de uma prensa *HMD-A4*, no Departamento de Física da Universidade do Minho em Guimarães. O material foi fundido a uma temperatura de 180° C durante 4 minutos e sujeito a uma pressão de  $25 \times 10^5$  Pa durante 2 minutos, por forma a obter uma placa uniforme. Já os substratos de PET (placas com 0.05 mm de espessura e orientação biaxial) foram adquiridos comercialmente.

## 4.2. Detalhes experimentais

Para a ativação/funcionalização dos polímeros realizaram-se diferentes tratamentos de ativação por plasma, onde foram essencialmente testadas duas variáveis: a duração do tratamento de plasma e o gás/mistura de gases empregues no tratamento. Este estudo destinou-se a aferir as condições, que melhores resultados oferecem na ativação dos substratos poliméricos, tendo em conta que o objetivo final foi sempre o de promover a adesão dos filmes finos.

Os tratamentos de plasma realizados encontram-se esquematizados na figura 4.3 e podem ser divididos em três grupos distintos: A, B e C.

No grupo A (figura 4.3-a) foi usado apenas um gás (árgon, oxigénio ou azoto) em cada tratamento de superfície, com diferentes durações (2, 5, 8, 10 e 15 minutos). O árgon (Ar) é um gás inerte e a sua utilização irá, essencialmente, promover a limpeza e/ou erosão da superfície a tratar. Já o oxigénio (O<sub>2</sub>) e o azoto (N<sub>2</sub>) são gases reativos que quando em contacto com a superfície promovem a quebra e/ou formação de novas ligações químicas.

No grupo B (figura 4.3-b) o gás inerte e o gás reativo são introduzidos em simultâneo (Mix: Ar+O<sub>2</sub> e Mix: Ar+N<sub>2</sub>), no sentido de promover a limpeza da superfície ao mesmo tempo que se favorece a rotura/formação de novas ligações na superfície polimérica.

Por fim, no grupo C (figura 4.3-c) é realizada uma abordagem diferente: durante os primeiros 2 minutos o tratamento é realizado apenas com Ar, de modo a criar alterações físicas

na superfície da amostra e só depois é introduzido o gás reativo ( $O_2$  ou  $N_2$ ) - Ar seguido de  $O_2$  e Ar seguido de  $N_2$  - para promover a formação de radicais livres ou potenciar a formação de novas ligações químicas.

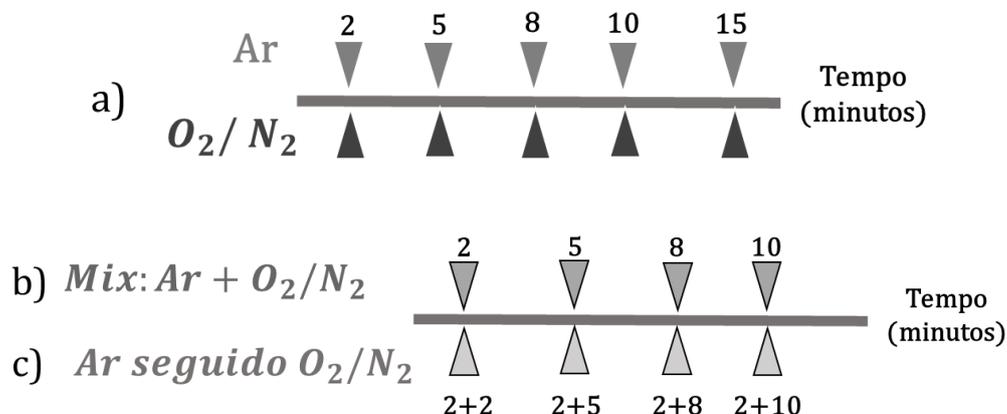


Figura 4.3: Tratamentos de ativação por plasma realizados com: a) gases individuais (Ar,  $O_2$ ,  $N_2$ ); b) mistura Ar +  $O_2/N_2$ ; c) Ar seguido  $O_2/N_2$ .

Note-se que, os tempos constantes da figura 4.3 dizem respeito à duração total do tratamento em que a ativação por plasma foi realizada. Todos os tratamentos de ativação por plasma foram efetuados a uma pressão de trabalho de 80 Pa e uma potência fixa de 100W, que corresponde ao valor de potência máxima que o equipamento permite aplicar e à qual estão associados melhores resultados de ativação/modificação de superfícies.

### 4.3. Apresentação e discussão dos resultados

Com o intuito de perceber a influência dos diferentes tratamentos de ativação por plasma na superfície dos substratos poliméricos, procedeu-se à sua caracterização através de diferentes técnicas de análise de superfícies, nomeadamente: medição de ângulos de contacto usando água destilada, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e microscopia de força atômica (AFM).

### 4.3.1. Ângulo de Contacto

A molhabilidade de uma superfície é determinada através da medição do ângulo de contacto formado entre a superfície e o líquido: se o valor do ângulo de contacto for superior ou igual a 90° a superfície é hidrofóbica; se inferior é considerada hidrofílica [16, 17]. A hidrofílicidade será tanto maior quanto menor for o ângulo de contacto. O ângulo de contacto permite seriar a hidrofílicidade/hidrofobicidade das amostras.

As figuras 4.4 e 4.5 mostram a evolução do ângulo de contacto com o aumento dos tempos de tratamento de ativação por plasma para os grupos A, B e C nas superfícies de PP e PET.

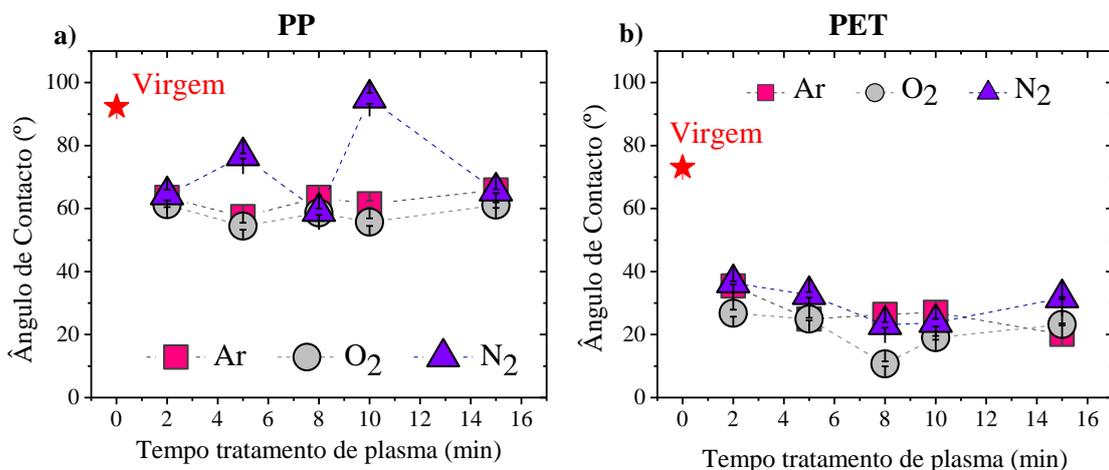


Figura 4.4: Ângulo de contacto para as superfícies de PP a) e PET b) submetidas aos tratamentos do grupo A, com os gases individuais Ar, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

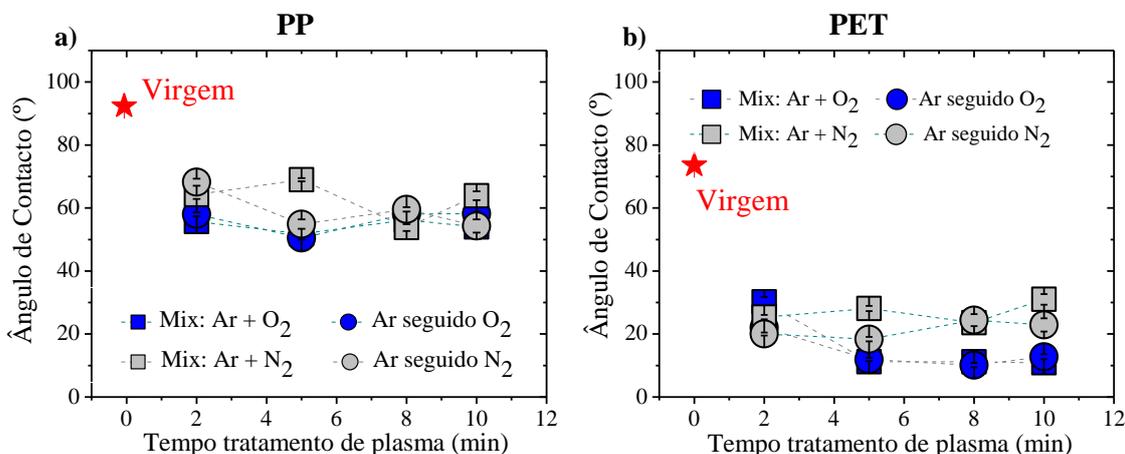


Figura 4.5: Ângulo de contacto para as superfícies de PP a) e PET b) submetidas aos tratamentos dos grupos B e C com as misturas de gases Ar com O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

A partir da observação das figuras 4.4 e 4.5 é possível verificar que todos os tratamentos de ativação por plasma efetuados promoveram com sucesso, embora em diferente grau, o aumento da hidrofobicidade de ambas as superfícies poliméricas.

Nos tratamentos de ativação por plasma, anteriormente designados por grupo A - Ar, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, testados isoladamente - (figura 4.4-a) e b)) registou-se uma diminuição do ângulo de contacto, relativamente ao polímero virgem, de aproximadamente 40% no caso do PP e de 50% para o PET, para um tratamento de 2 minutos (válido para todos os gases). Nos substratos de PP, o aumento gradual da duração do tratamento de ativação por plasma, evidenciou uma diminuição acentuada da molhabilidade das superfícies poliméricas, especialmente nos tratamentos realizados com N<sub>2</sub>, com durações de 5 e 10 minutos. Já para os restantes tratamentos de ativação por plasma, o aumento da sua duração, não revelou diferenças significativas na molhabilidade das superfícies, mantendo um valor aproximadamente constante do ângulo de contacto, comparativamente com o tratamento de 2 minutos. No que diz respeito aos substratos de PET, o aumento da duração dos tratamentos de ativação por plasma, apenas produziu diferenças significativas para o tratamento com O<sub>2</sub> com duração de 8 minutos, onde se verificou uma diminuição significativa do valor do ângulo de contacto. Para ambos os polímeros, o oxigénio foi o gás que permitiu obter menores valores de ângulo de contacto.

No que diz respeito, aos tratamentos de plasma efetuados com misturas de gases Ar + O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, grupos B e C, observáveis na figura 4.5; percebe-se que é a mistura Ar + O<sub>2</sub> que promove menores valores de ângulos de contacto, em ambas as superfícies poliméricas, para os diferentes tempos considerados. Para além disso, a forma como os gases Ar e O<sub>2</sub> são introduzidos durante o tratamento (grupos B e C) resultam em diferentes valores de ângulos de contacto, mostrando-se mais vantajosos os tratamentos de plasma em que o Ar é introduzido primeiro seguido do O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> – Grupo C.

Uma diminuição do ângulo de contacto indica que os tratamentos de ativação por plasma induzem uma diminuição da hidrofobicidade dos polímeros e, por consequência, um aumento da sua natureza hidrofílica. A funcionalização/ativação por tratamento de plasma pode-se traduzir na criação de novos grupos funcionais reativos, induzidos na superfície do polímero pela ação do plasma, devido à rotura ou remoção de hidrogénio nas moléculas mais à superfície, causado pelo bombardeamento do árgon e do gás reativo ao longo do tratamento [18-21]. As zonas que ficam ativas podem ligar-se a outros elementos reativos, incluindo o oxigénio, contribuindo para o

aumento de grupos polares (tais como, -C=O, -COOH, -OH) na superfície do polímero tratado [18, 19, 21]. Estes grupos polares são responsáveis por tornar as superfícies dos polímeros tratados mais hidrofílicas que as dos polímeros virgens (sem tratamento) [20]. Para além disso, a molhabilidade é muitas vezes regulada pelas alterações na rugosidade das superfícies [22]. A equação de Wenzel permite averiguar com alguma facilidade a influência da rugosidade superficial no ângulo de contacto:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_y \tag{Eq. 4.1}$$

Onde  $\theta_w$  é o ângulo de contacto de equilíbrio entre um líquido e uma superfície rugosa;  $\theta_y$  corresponde ao ângulo de contacto equivalente, medido numa superfície lisa e  $r$  é o fator rugosidade definido como a razão entre a área real e a área projetada. Tendo em conta a equação 4.1, e os resultados obtidos, tudo parece indicar que para além das alterações químicas, os tratamentos de plasma foram responsáveis por alterar a rugosidade da superfície do polímeros, refletindo-se na diminuição do ângulo de contacto e, conseqüentemente, na molhabilidade da superfície [22, 23].

Em suma, os resultados obtidos indicam claras diferenças nos valores de ângulo de contacto, que os diferentes tratamentos de plasma conseguiram impor às superfícies de ambos os polímeros. Para além de tornarem o PP hidrofílico, acentuaram a hidroflicidade do PET, permitindo selecionar os melhores tratamentos de ativação por plasma para as deposições de filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) em substratos poliméricos. Na tabela 4.2 estão indicados os tratamentos de ativação por plasma selecionados para os substratos de PP e PET.

**Tabela 4.2:** Condições de tratamento de ativação por plasma selecionadas para as deposições de Ti-Me (Me = Al, Au) nos substratos poliméricos de PP e PET.

Substrato polimérico	Polipropileno (PP)	Politereftalato de etileno (PET)
Condições de tratamento de ativação por plasma selecionadas	Gás: O <sub>2</sub> Tempo: 5 min	Gás: O <sub>2</sub> Tempo: 8 min
	Gás: Ar seguido de O <sub>2</sub> Tempo: 5 min	Gás: Ar seguido de O <sub>2</sub> Tempo: 10 min

### 4.3.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

No sentido de perceber as alterações provocadas, pelos tratamentos de ativação selecionados, ao nível da rugosidade superficial dos polímeros, procedeu-se à análise de microscopia por força atômica (AFM). Na tabela 4.3, estão representados os valores absolutos de rugosidade média (Ra) das superfícies poliméricas antes e após os diferentes tratamentos de ativação por plasma.

Tendo em conta que os diferentes substratos poliméricos tiveram proveniências diferentes, a comparação dos valores de rugosidade média, entre eles, não pode ser estabelecida. Os substratos de PP foram produzidos em laboratório, pelo que não foi possível controlar rigorosamente a rugosidade uniforme de todas as amostras preparadas e, por consequência, os valores da rugosidade média destes substratos estará inflacionada pelo método de produção.

Tabela 4.3: Rugosidade dos substratos poliméricos antes e após o tratamento de ativação por plasma.

Substrato	Tratamento de ativação por plasma	Ra (nm)
PP	Virgem	15.12 ± 1.88
	O <sub>2</sub> 5min	16.70 ± 1.08
	Ar seguido O <sub>2</sub> 5min	12.48 ± 3.09
PET	Virgem	2.34 ± 0.15
	O <sub>2</sub> 8min	2.91 ± 0.56
	Ar seguido O <sub>2</sub> 10 min	2.59 ± 0.87

Pela análise da tabela 4.3, verifica-se que os tratamentos de ativação por plasma com oxigénio são os que promovem rugosidades médias mais elevadas, verificando-se um aumento de cerca de 10% para o caso do PP (observável na figura 4.6-a<sub>1</sub>) e de 24% no caso do PET (observável na figura 4.6-b<sub>1</sub>). Já o tratamento de ativação por plasma de Ar seguido de O<sub>2</sub> promove um aumento na rugosidade de cerca de 11% no PET (observável na figura 4.6-b<sub>2</sub>), ao contrário do que acontece no PP, onde se verifica uma diminuição da rugosidade, de cerca 17%. Contudo, embora o valor da rugosidade média diminua, esse comportamento não é visível na imagem da topografia de

superfície, ilustrada na figura 4.6-a<sub>2</sub>. Importa neste ponto realçar que a rugosidade média é definida pela média aritmética dos desvios existentes na superfície em relação ao seu plano médio, e embora os valores obtidos resultem da medida da rugosidade em 3 zonas distintas (com uma área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ), não é garantido que a amostra seja homogénea em toda a sua área. Por outro lado, as alterações provocadas na topografia de superfície pelos diferentes tratamentos de plasma são evidentes (figura 4.6). Nos tratamentos de ativação de Ar seguido de  $\text{O}_2$ , o Ar funciona como agente de erosão, o que se torna óbvio pela observação das figuras 4.6-a<sub>2</sub> e b<sub>2</sub>. Já no tratamento de ativação por plasma com  $\text{O}_2$  podem ocorrer dois processos simultaneamente: 1) a erosão da superfície promovida pelo bombardeamento com as espécies constituintes do plasma e 2) formação de grupos funcionais de oxigénio na superfície do polímero resultante da interação das espécies ativas do plasma e as cadeias à superfície [20, 24, 25].

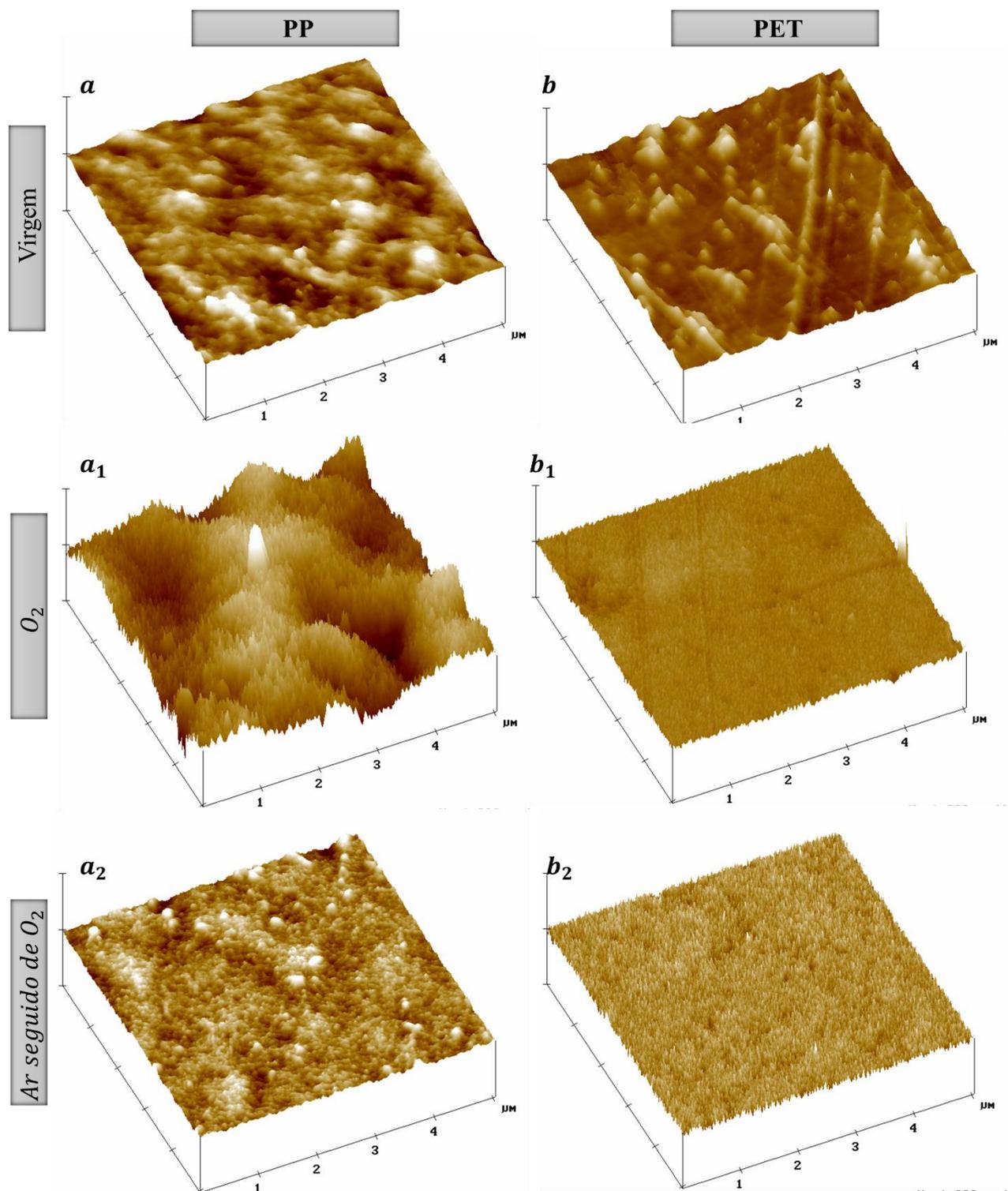
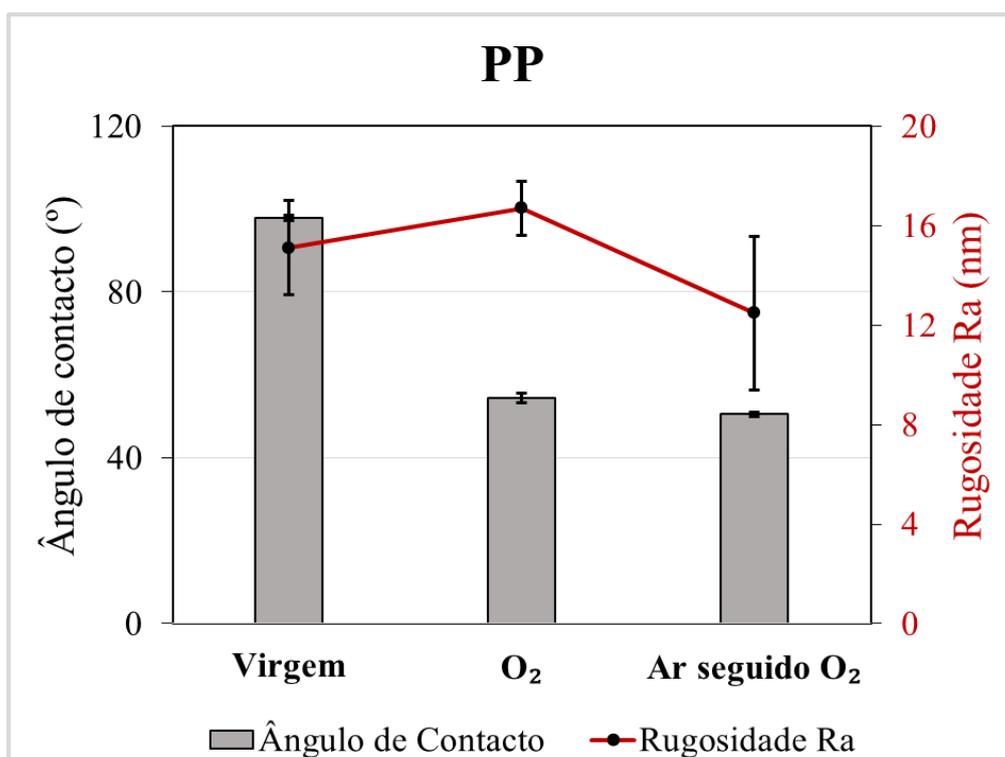


Figura 4.6: Topografia da superfície dos substratos poliméricos antes (a, b) e após (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) os tratamentos de ativação por plasma: a) refere-se ao polipropileno (PP) e b) ao politereftalato de etileno (PET).

Diversas técnicas de modificação de superfícies podem ser utilizadas para melhorar a molhabilidade e a adesão dos polímeros. Em muitos casos, a molhabilidade é controlada através das alterações na composição química da superfície. Contudo, tem sido provado que a rugosidade superficial é um fator de extrema importância na molhabilidade das superfícies [7, 18-20, 23]. A rugosidade superficial promove a molhabilidade e fortalece as ligações químicas criadas [19], facilitando a adesão dos filmes finos ao material a revestir (no presente caso, materiais poliméricos).

A equação de Wenzel's (equação 4.1) prevê que o ângulo de contacto de uma superfície hidrofílica ( $\theta < 90^\circ$ ) diminua quando a superfície se torna rugosa; da mesma forma que o ângulo de contacto de uma superfície hidrofóbica ( $\theta > 90^\circ$ ) aumenta quando essa superfície se torna rugosa [7, 23]. Quanto mais hidrofílica for a superfície, maior é o efeito da rugosidade no ângulo de contacto [7]. Tendo em conta as implicações da equação de Wenzel, elaborou-se a figura 4.7, onde é possível relacionar a influência da rugosidade de superfície, de cada um dos polímeros testados, com o ângulo de contacto; para os diferentes tratamentos de ativação por plasma realizados.

a)



b)

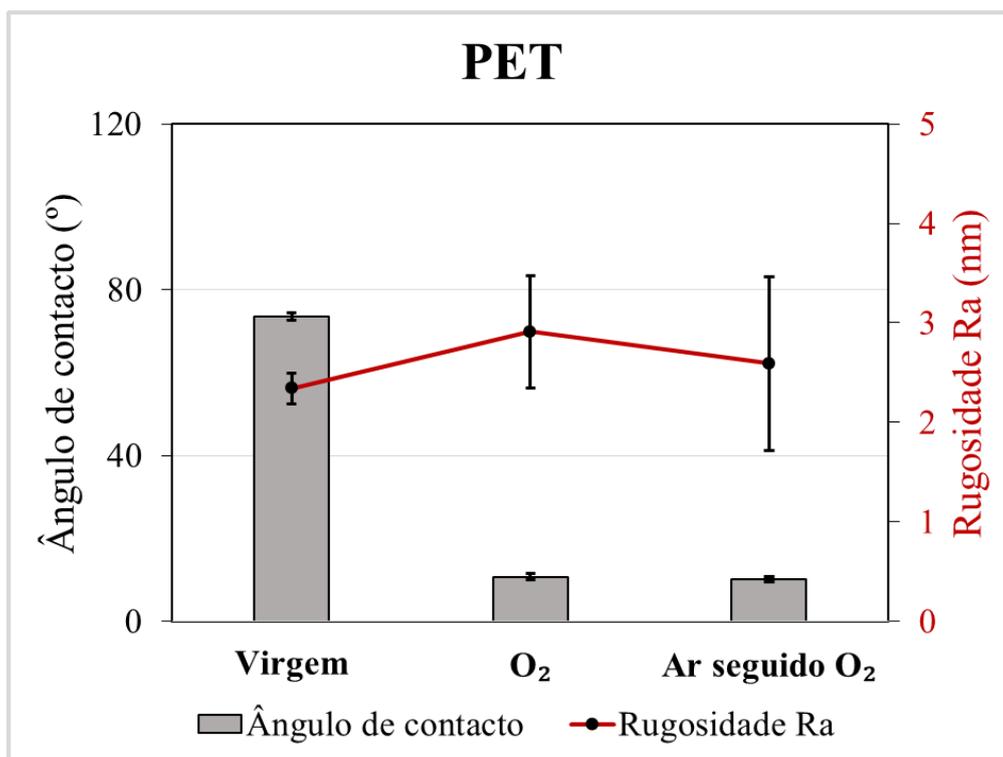
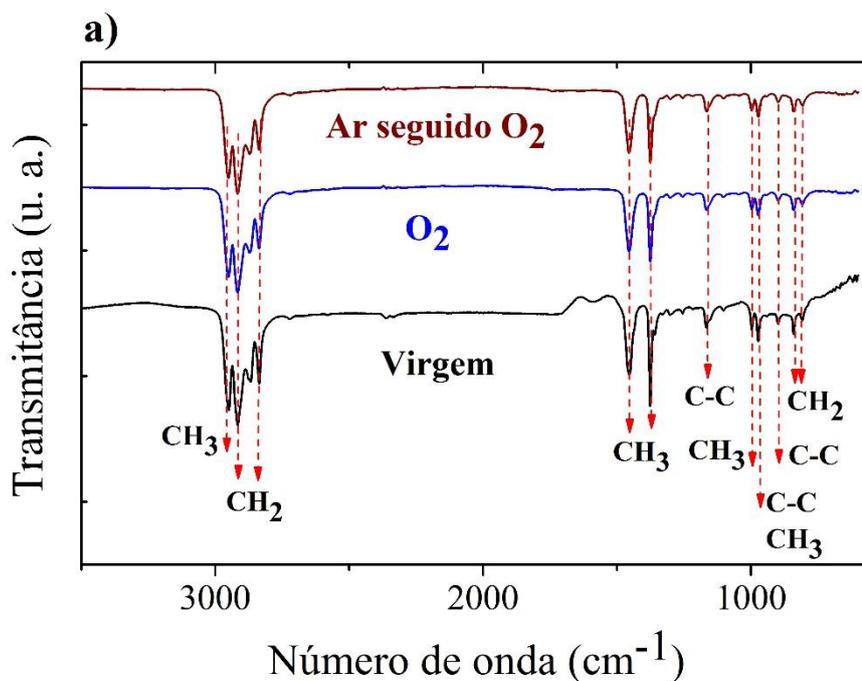


Figura 4.7: Evolução da rugosidade de superfície e do ângulo de contacto para o PP a) e PET b), considerando os diferentes tratamentos de ativação por plasma.

No que diz respeito às amostras de PP (figura 4.7-a)), uma vez que o ângulo de contacto das superfícies não tratadas se encontra próximo do 90°, significa que a rugosidade não deve influenciar significativamente o ângulo de contacto, conforme prevê a equação de Wenzel [22]. No entanto, a diminuição significativa do ângulo de contacto provocada pelo tratamento de ativação por plasma com oxigénio, acompanhada pelo aumento da rugosidade superficial, evidencia que o tratamento foi eficaz para promover as alterações desejadas na hidrofiliabilidade da amostra. Contudo, para o tratamento de ativação por plasma de Ar seguido de O<sub>2</sub>, para além de se verificar uma diminuição significativa do ângulo de contacto, a rugosidade superficial também diminuiu, o que pode indicar a ocorrência de alguma alteração de natureza química, na hidrofiliabilidade à superfície da amostra. Já para as amostras de PET, figura 4.7-b), verifica-se uma diminuição abrupta do ângulo de contacto após os tratamentos de ativação por plasma (válido para o tratamento com O<sub>2</sub> e Ar seguido de O<sub>2</sub>), e um aumento da rugosidade superficial, o que permite concluir que tal como seria expectável a rugosidade da amostra influencia significativamente a hidrofiliabilidade das amostras.

### 4.3.3. Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier foi realizada com o intuito de aferir se as alterações na rugosidade foram acompanhadas de alterações químicas. A figura 4.8 mostra o espectro de FTIR-ATR das amostras de PP (a) e de PET (b) para os diferentes tratamentos de plasma selecionados.



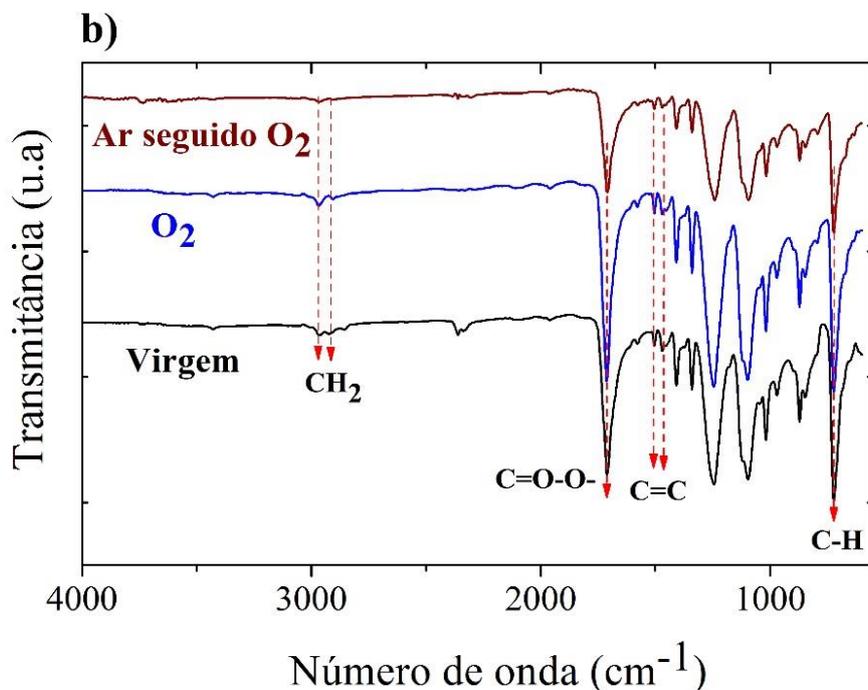


Figura 4.8: Espectro do FTIR-ATR para os tratamentos de ativação por plasma selecionados, nos polímeros PP a) e PET b).

No espectro do PP as bandas de absorção compreendidas entre 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  e 2956-2872  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos modos de vibração de estiramento simétricos e assimétricos do grupo CH<sub>3</sub>; e as bandas a 2920 e 2842  $\text{cm}^{-1}$  representam as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo CH<sub>2</sub>. As vibrações de estiramento assimétricas do C-C podem ser atribuídas à banda de absorção a 1168  $\text{cm}^{-1}$ . O aparecimento da banda de absorção a 996  $\text{cm}^{-1}$  deve-se às vibrações assimétricas do CH<sub>3</sub>. Já a banda de absorção a 972  $\text{cm}^{-1}$  é subscrita pelas vibrações de estiramento assimétricas do C-C e pelas vibrações de balanço assimétrico do CH<sub>3</sub>. A banda a 902  $\text{cm}^{-1}$  resulta dos modos de vibração simétricos e assimétricos do C-C. As vibrações de balanço do CH<sub>2</sub> são representadas pelas bandas de absorção a 842 e 809  $\text{cm}^{-1}$  [26].

No filme de PET as bandas intensas a 1740 e 730  $\text{cm}^{-1}$  representam as vibrações de estiramento do grupo COO, e as bandas de absorção a 2872 e 2951  $\text{cm}^{-1}$  representam os modos de vibração de estiramento simétricos e assimétricos do CH<sub>2</sub>, do grupo do etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), respetivamente [27]. A presença do anel benzeno nos filmes de PET é passível de observação pelas vibrações de estiramento do -C-H a 3049  $\text{cm}^{-1}$  e do C=C a 1503 e 1598  $\text{cm}^{-1}$  [27]. A paradistribuição dos anéis de benzeno corresponde à banda 859  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas 760 e 690  $\text{cm}^{-1}$

estão associadas à deformação para fora do plano do C-H. A banda de absorção  $2977\text{ cm}^{-1}$  é subscrita pelo estiramento simétrico do -CH- do poliestireno [27].

A análise dos espectros de FTIR-ATR obtidos para o PP (figura 4.8 a)) não permite detetar alterações significativas que reflitam variações específicas na composição química à superfície do polímero, após os diferentes tratamentos de ativação por plasma. Contudo, o mesmo não é válido no caso do PET uma vez que se deteta a existência de alterações na intensidade das bandas de absorção. Pela análise da figura 4.8 b), pode-se verificar que a intensidade das bandas do espectro correspondente à superfície tratada com Ar seguido de  $\text{O}_2$  diminui, o que pode estar associado a problemas de intensidade do feixe de radiação durante o ensaio de FTIR-ATR. No entanto, a existência de alterações químicas com quebra/ formação de novas ligações promovidas pelos tratamentos de ativação por plasma não deve ser totalmente excluída em ambas as superfícies poliméricas uma vez que, caso existam foram em pequena escala e, portanto, o limite de deteção do FTIR-ATR não foi suficiente para permitir a sua quantificação.

#### 4.4. Conclusões

Os materiais poliméricos seleccionados para servir de base na produção dos eléctrodos foram o polipropileno e o politereftalato de etileno. A seleção destes materiais baseou-se em vários critérios, já referidos, nomeadamente: baixo custo, impacto ambiental e as suas diferentes propriedades físicas e químicas.

Tendo em conta o objetivo principal deste trabalho, funcionalização da base polimérica com filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) para aplicação em sensores/ eléctrodos, estudou-se a ativação/ modificação dos polímeros com diferentes condições de tratamento de ativação por plasma, variando o tempo e o gás/mistura de gases utilizados. As superfícies tratadas foram sujeitas a uma caracterização exaustiva com recurso a diferentes técnicas.

A medição de ângulos de contacto permitiu escolher os tratamentos de ativação por plasma mais promissores, com base no aumento da hidroflicidade (menor valor de AC). Assim para o polipropileno (PP) foram seleccionados os tratamentos: 1)  $\text{O}_2$  durante 5 minutos e 2) Ar seguido de  $\text{O}_2$  durante 5 minutos; e para o politereftalato de etileno (PET) os tratamentos: 1)  $\text{O}_2$  durante 8 minutos e 2) Ar seguido de  $\text{O}_2$  durante 10 minutos.

A análise de AFM permitiu observar alterações evidentes na topografia das superfícies das amostras, como resultado dos diferentes tratamentos de ativação de plasma. O tratamento de ativação por plasma com oxigénio foi o que promoveu rugosidades superficiais mais elevadas. Da evolução da rugosidade superficial dos polímeros e da evolução do ângulo de contacto, foi possível concluir que, para uma diminuição do ângulo de contacto há um aumento associado da rugosidade média. Contudo e como era expectável, os substratos de PET mostraram-se sempre mais hidrofílicos quando comparados com os substratos de PP.

Através da análise de FTIR-ATR, não se deteram variações significativas na composição química da superfície dos polímeros, após os diferentes tratamentos de ativação por plasma.

Assim, as análises de superfície efetuadas comprovam as modificações significativas provocadas na morfologia do polímero, após realização dos tratamentos de ativação por plasma; nomeadamente ao nível da erosão (rugosidade) e hidrofílicidade; enquanto que as alterações químicas com quebra/formação de novas ligações a existirem foram em pequena escala, e por isso não quantificáveis pelo limite de deteção do equipamento de FTIR utilizado.

---

## Bibliografia

- [1] C. Lopes, M. Vieira, J. Borges, J. Fernandes, M. S. Rodrigues, E. Alves, *et al.*, "Multifunctional Ti-Me (Me = Al, Cu) Thin Film Systems For Biomedical Sensing Devices," *Vacuum*.
- [2] C. Lopes, C. Gonçalves, P. Pedrosa, F. Macedo, E. Alves, N. P. Barradas, *et al.*, "TiAgx thin films for lower limb prosthesis pressure sensors: Effect of composition and structural changes on the electrical and thermal response of the films," *Applied Surface Science*, vol. 285, Part A, pp. 10-18, 11/15/ 2013.
- [3] C. Lopes, P. Fonseca, T. Matamá, A. Gomes, C. Louro, S. Paiva, *et al.*, "Protective Ag:TiO<sub>2</sub> thin films for pressure sensors in orthopedic prosthesis: the importance of composition, structural and morphological features on the biological response of the coatings," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 25, pp. 2069-2081, 2014/09/01 2014.
- [4] X. Liu, P. K. Chu, and C. Ding, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 47, pp. 49-121, 12/24/ 2004.
- [5] A. Ferreira, C. Lopes, N. Martin, S. Lanceros-Méndez, and F. Vaz, "Nanostructured functional Ti-Ag electrodes for large deformation sensor applications," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 220, pp. 204-212, 12/1/ 2014.
- [6] A. Ferreira, P. Pedrosa, S. Lanceros-Mendez, A. V. Machado, and F. Vaz, "Activation of polyethylene terephthalate using different plasma treatments," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 12, pp. 1581-1589, 2010.
- [7] P. Pedrosa, J.-M. Chappé, C. Fonseca, A. V. Machado, J. M. Nóbrega, and F. Vaz, "Plasma Surface Modification of Polycarbonate and Poly(propylene) Substrates for Biomedical Electrodes," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7, pp. 676-686, 2010.
- [8] J. H. Ku, I. H. Jung, K. Y. Rhee, and S. J. Park, "Atmospheric pressure plasma treatment of polypropylene to improve the bonding strength of polypropylene/aluminum composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 45, pp. 1282-1287, 2// 2013.
- [9] A. M. Al-Sabagh, F. Z. Yehia, G. Eshaq, A. M. Rabie, and A. E. ElMetwally, "Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate," *Egyptian Journal of Petroleum*.
- [10] V. Sinha, M. Patel, and J. Patel, "Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 18, pp. 8-25, 2010/03/01 2010.
- [11] Z. Sanaee, S. Mohajerzadeh, K. Zand, F. S. Gard, and H. Pajouhi, "Minimizing permeability of PET substrates using Oxygen plasma treatment," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 2218-2225, 1/1/ 2011.
- [12] T. Tkavc, I. Petrinič, T. Luxbacher, A. Vesel, T. Ristić, and L. F. Zemljič, "Influence of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> plasma treatment on the deposition of chitosan onto polyethylene terephthalate (PET) surfaces," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 48, pp. 168-176, 1// 2014.
- [13] *Matbase*. Available: <http://www.matbase.com/>. Acedido em 11 de agosto de 2015.

- [14] C. E. Scott. *PolymerProcessing.com*. Available: <http://www.polymerprocessing.com/polymers/index.html> Acedido em 11 de agosto de 2015.
- [15] *MakeItFrom.com*. Available: <http://www.makeitfrom.com/>. Acedido em 11 de agosto de 2015.
- [16] E. L. Decker, B. Frank, Y. Suo, and S. Garoff, "Physics of contact angle measurement," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 156, pp. 177-189, 10/15/ 1999.
- [17] D. Y. Kwok and A. W. Neumann, "Contact angle measurement and contact angle interpretation," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 81, pp. 167-249, 9/7/ 1999.
- [18] N.-Y. Cui and N. M. D. Brown, "Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma," *Applied Surface Science*, vol. 189, pp. 31-38, 4/14/ 2002.
- [19] L. Yang, J. Chen, Y. Guo, and Z. Zhang, "Surface modification of a biomedical polyethylene terephthalate (PET) by air plasma," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 4446-4451, 2/1/ 2009.
- [20] K. Navaneetha Pandiyaraj, V. Selvarajan, R. R. Deshmukh, and C. Gao, "Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma," *Vacuum*, vol. 83, pp. 332-339, 9/26/ 2008.
- [21] K. N. Pandiyaraj, V. Selvarajan, R. R. Deshmukh, and M. Bousmina, "The effect of glow discharge plasma on the surface properties of Poly (ethylene terephthalate) (PET) film," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 4218-4226, 5/25/ 2008.
- [22] R. N. Wenzel, "Surface Roughness and Contact Angle," *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, vol. 53, pp. 1466-1467, 1949/09/01 1949.
- [23] P. Pedrosa, P. Fiedler, C. Lopes, E. Alves, N. P. Barradas, J. Haueisen, *et al.*, "Ag:TiN-Coated Polyurethane for Dry Biopotential Electrodes: From Polymer Plasma Interface Activation to the First EEG Measurements," *Plasma Processes and Polymers*, pp. n/a-n/a, 2015.
- [24] S. Guruvenket, G. M. Rao, M. Komath, and A. M. Raichur, "Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene," *Applied Surface Science*, vol. 236, pp. 278-284, 9/15/ 2004.
- [25] Y. Chen, Q. Gao, H. Wan, J. Yi, Y. Wei, and P. Liu, "Surface modification and biocompatible improvement of polystyrene film by Ar, O<sub>2</sub> and Ar + O<sub>2</sub> plasma," *Applied Surface Science*, vol. 265, pp. 452-457, 1/15/ 2013.
- [26] M. Vishnuvarthanan and N. Rajeswari, "Effect of mechanical, barrier and adhesion properties on oxygen plasma surface modified PP," *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 30, pp. 119-126, 8// 2015.
- [27] M. M. Nasef, "Structural investigations of poly(ethylene terephthalate)-graft-polystyrene copolymer films," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, pp. 1949-1955, 2002.

## Capítulo 5: Estudo dos sistemas de filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) depositados em substratos poliméricos

### 5.1. Introdução

Após a otimização dos tratamentos de ativação por plasma na superfície dos substratos poliméricos, este capítulo irá dedicar-se ao estudo dos compósitos: base polimérica + filme fino, afim de se proceder à produção dos elétrodos/sensores para aplicação em dispositivos biomédicos. Os filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) foram depositados com recurso à pulverização catódica em magnetron, nas bases poliméricas de polipropileno (PP) e politereftalato de etileno (PET). As propriedades elétricas e mecânicas foram criteriosamente estudadas, tendo em conta que a aplicação final se destina à construção de um eletrodo capaz de fazer aquisição e transmissão de um biosinal, garantindo ao mesmo tempo, um contacto adequado e confortável entre o eletrodo e a pele, sem que a precisão na aquisição do sinal seja de alguma forma comprometida.

Este capítulo visa, por isso, o estudo da resposta elétrica e mecânica de diferentes substratos poliméricos funcionalizados com a deposição de filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au).

### 5.2. Detalhes experimentais

A preparação das amostras a revestir foi realizada em dois passos distintos. O primeiro passo consistiu em ativar/modificar a superfície dos polímeros com base nos resultados que maior efeito produziram na molhabilidade das superfícies, discutidos no capítulo 4 e o segundo diz respeito à deposição dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) por pulverização catódica em magnetron. Assim, os substratos de polipropileno (PP) foram ativados com tratamentos de ativação por plasma de oxigénio durante 5 minutos e de argon seguido de oxigénio durante 5 minutos,

enquanto que os substratos de politereftalato de etileno (PET) foram tratados com oxigênio durante 8 minutos e árgon seguido de oxigênio durante 10 minutos. A pressão de trabalho, durante os tratamentos de plasma, rondou os 80 Pa e a potência usada foi de 100W. Após o tratamento de plasma, os substratos de PP e PET foram imediatamente introduzidos na câmara de deposição, onde após se atingir uma pressão de base da ordem dos  $5 \times 10^{-4}$  Pa, se procedeu à deposição dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) por pulverização catódica em magnetrão.

Para a realização das deposições dos filmes finos de Ti-Me foi utilizado um alvo de titânio com 99.96% de pureza e de dimensões  $200 \times 100 \times 6$  mm<sup>3</sup>. Na zona preferencial de erosão do alvo foram colocados os pedaços de Me, com área individual de 0.16 cm<sup>2</sup>, em número crescente, conforme ilustra a figura 5.1.

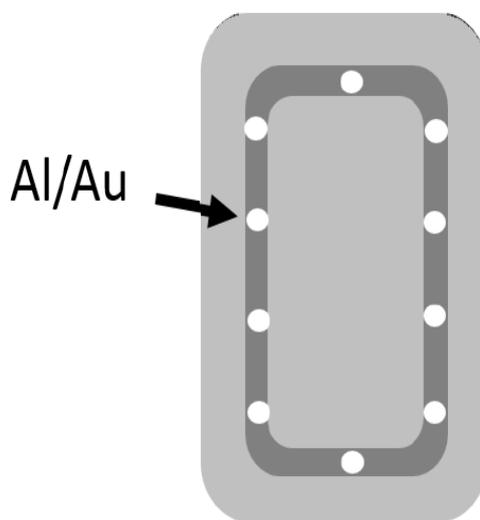


Figura 5.1: Representação esquemática do alvo de titânio dopado com o metal Me, na zona de erosão.

A composição química (em percentagens atômicas) dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) produzidos nos substratos de PP e PET, em função da área de Me exposta aparece representada na figura 5.2. As áreas de Me selecionadas para produzir estas amostras foram escolhidas por pertencerem às duas zonas identificadas na caracterização estrutural dos filmes de Ti-Me (analisadas no capítulo 3): zona Ti (para rácios de Me/Ti inferiores a 0,20) e zona Ti-Me (para rácios Me/Ti compreendidos entre 0,25 e 0,7).

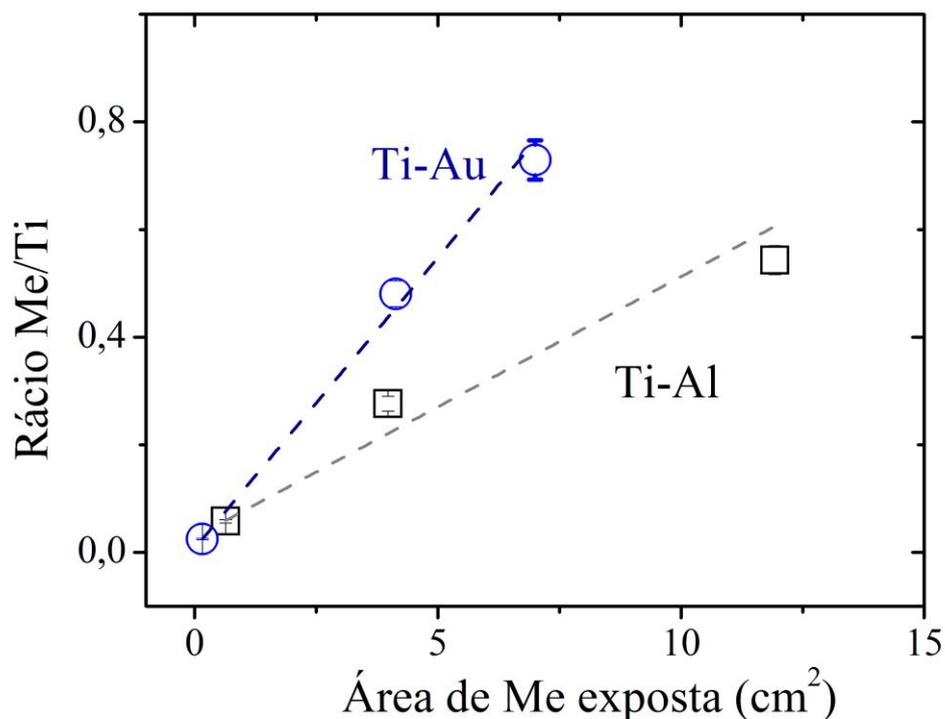


Figura 5.2: Composição química dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) depositados em substratos poliméricos em função da área de Me exposta.

Como já foi referido, no capítulo 4, dadas as características específicas dos substratos de PP e PET utilizados, nomeadamente a baixa temperatura de transição vítrea e de fusão; os parâmetros de deposição tiveram de ser criteriosamente estudados e alterados, relativamente às deposições realizadas em substratos de vidro e silício (capítulo 3). Assim, os filmes finos de Ti-Me foram depositados à temperatura ambiente em amostras não polarizadas, em três ciclos de 300 segundos, com um intervalo de 20 minutos entre eles, de modo a permitir um arrefecimento dos substratos.

Os principais parâmetros de deposição utilizados na deposição dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) encontram-se resumidos na tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** Parâmetros de deposição usados durante a produção dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) em substratos poliméricos.

Parâmetros de deposição	Valor
Pressão de trabalho	0.3 Pa
Distância do alvo/ substrato	75 mm
Polarização	GND
Densidade de corrente no alvo	75 A m <sup>2</sup>
Fluxo de gás de trabalho (Ar)	25 sccm
Velocidade de rotação porta - substratos	5 rpm
Tempo total de deposição	900s

### 5.3. Apresentação e discussão dos resultados

Com o intuito de estudar de que forma é que as superfícies poliméricas de PP e PET podem ser modificadas/ funcionalizadas com os filmes finos intermetálicos de Ti-Me (Me = Al, Au), procedeu-se à sua caracterização recorrendo a várias técnicas de análise de superfície: microscopia ótica, medições de ângulos de contacto com água destilada, microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e microscopia de força atómica (AFM). As propriedades mecânicas, mais concretamente o módulo de elasticidade, e as propriedades elétricas dos filmes finos também foram estudadas.

### 5.3.1. Microscopia Ótica

A microscopia ótica permitiu efetuar uma análise qualitativa da influência da deposição do metal Me na superfície dos polímeros. Na figura 5.3 estão representadas as imagens obtidas por microscopia ótica para os substratos de PP e de PET antes e após a deposição dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au).

A análise da figura 5.3 permite observar claras diferenças nas superfícies dos diferentes substratos poliméricos, para ambos os sistemas de filmes finos. As superfícies de PP revestidas com os filmes finos Ti-Me apresentam um número de defeitos significativamente maior que as superfícies de PET, que são o resultado do processo de preparação dos substratos de PP em laboratório. Embora para o PP não seja possível inferir alterações significativas para os diferentes filmes finos e tratamentos de plasma, o mesmo já não acontece com o PET. Uma análise cuidada das imagens evidencia alterações significativas ao nível da superfície para ambos os sistemas depositados, isto é, à medida que a quantidade de metal Me aumenta o número de defeitos na superfície também aumenta. Contudo, este efeito é mais evidente nos substratos de PET revestidos com filmes finos de Ti-Al.

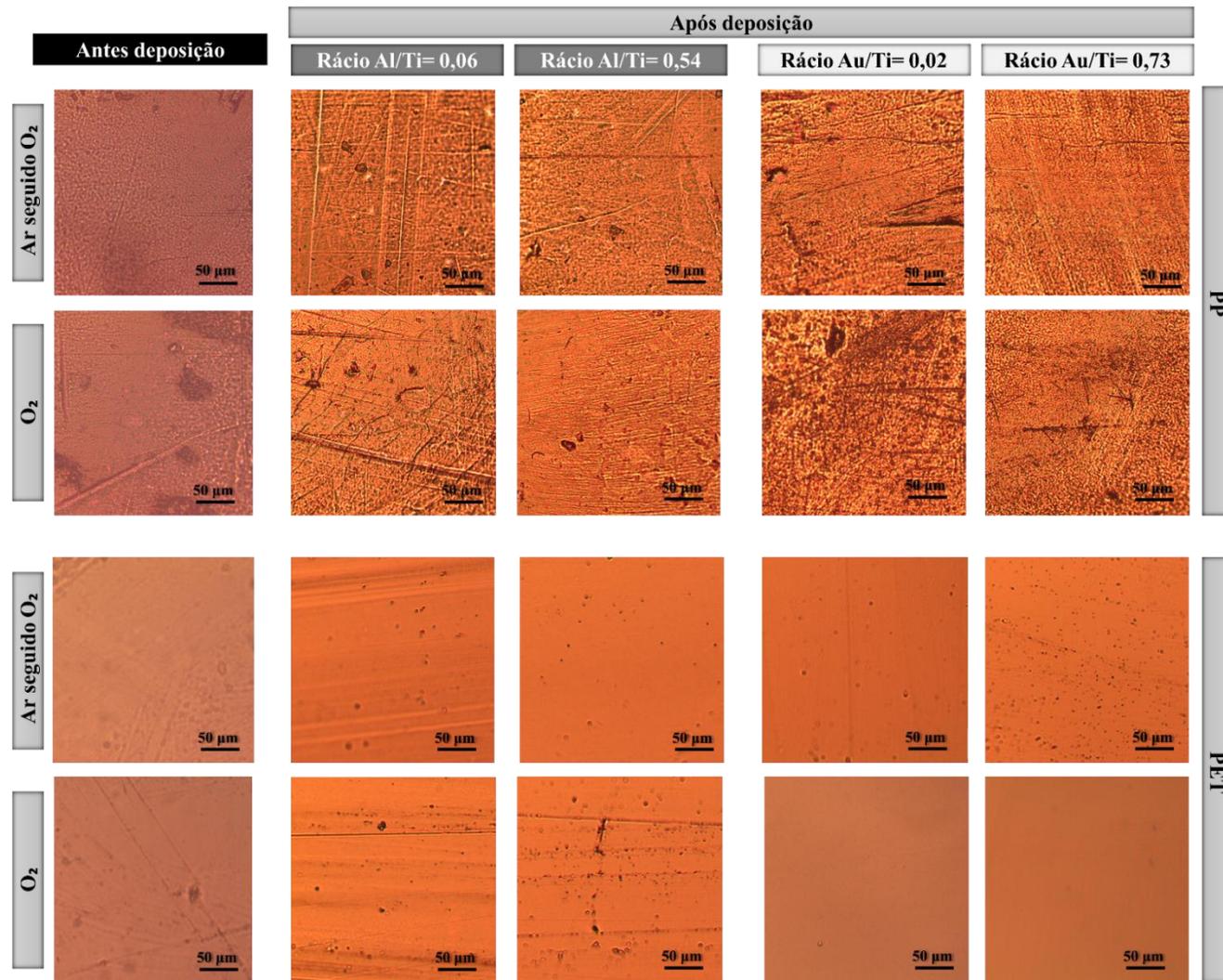


Figura 5.3: Imagens obtidas por microscopia ótica para os diferentes substratos poliméricos antes e após a deposição dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au).

### 5.3.2. Ângulo de Contacto

A medição dos ângulos de contacto permitiu estudar a influência da deposição dos filmes finos Ti-Me na molhabilidade dos diferentes substratos poliméricos, ativados com diferentes tratamentos de ativação por plasma.

Na figura 5.4 estão representados os ângulos de contacto obtidos para os substratos de PP (figura 5.4-a, b) e PET (figura 5.4-c, d) revestidos com os filmes finos de Ti-Al em função do rácio Al/Ti. A figura 5.5 mostra os ângulos de contacto dos filmes finos de Ti-Au depositados em substratos de PP (figura 5.5-a, b) e de PET (figura 5.5-c, d), em função do rácio Au/Ti. Com o intuito de obter uma ideia mais clara dos efeitos da deposição dos filmes finos na molhabilidade, nas figuras 5.4 e 5.5 foi estabelecida a comparação dos valores do ângulo de contacto antes e após a deposição dos filmes finos para cada substrato, para os diferentes tratamentos de ativação por plasma.

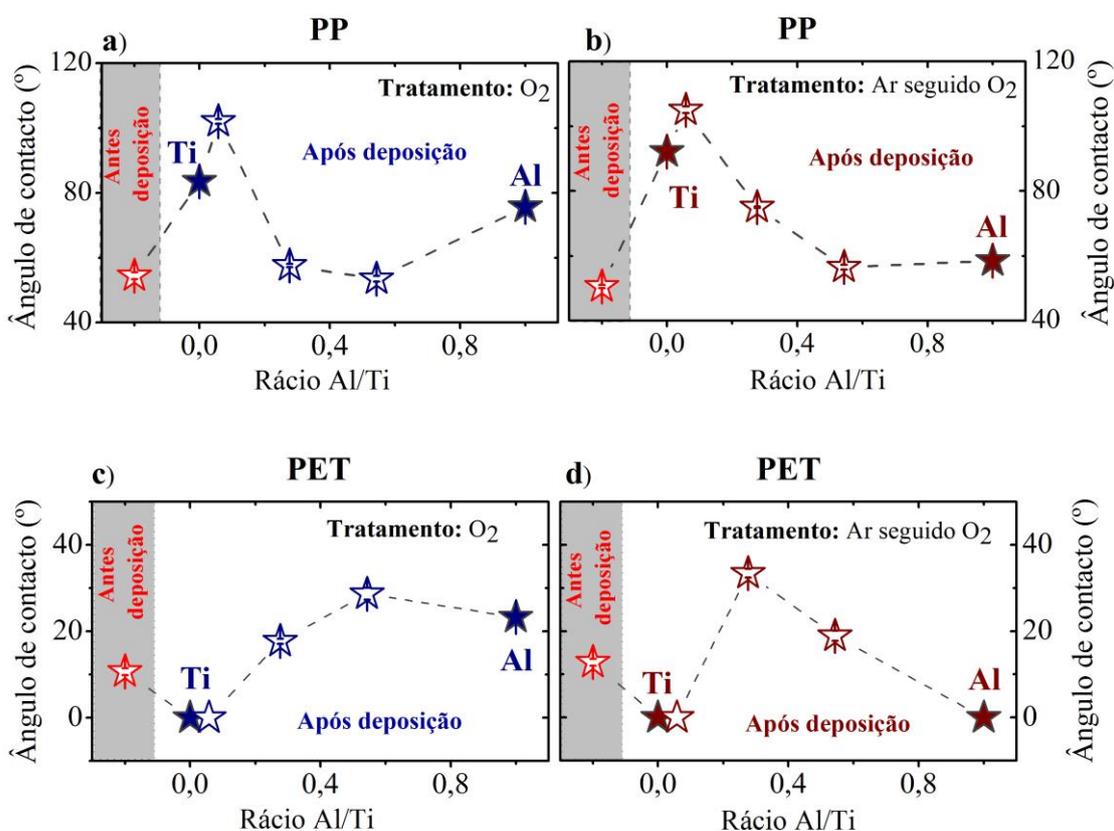


Figura 5.4: Ângulos de contacto dos filmes finos de Ti-Al em função do rácio Al/Ti para os diferentes substratos poliméricos: a) PP tratado com oxigénio; b) PP tratado com árgon seguido de oxigénio; c) PET tratado com oxigénio; d) PET tratado com árgon seguido de oxigénio.

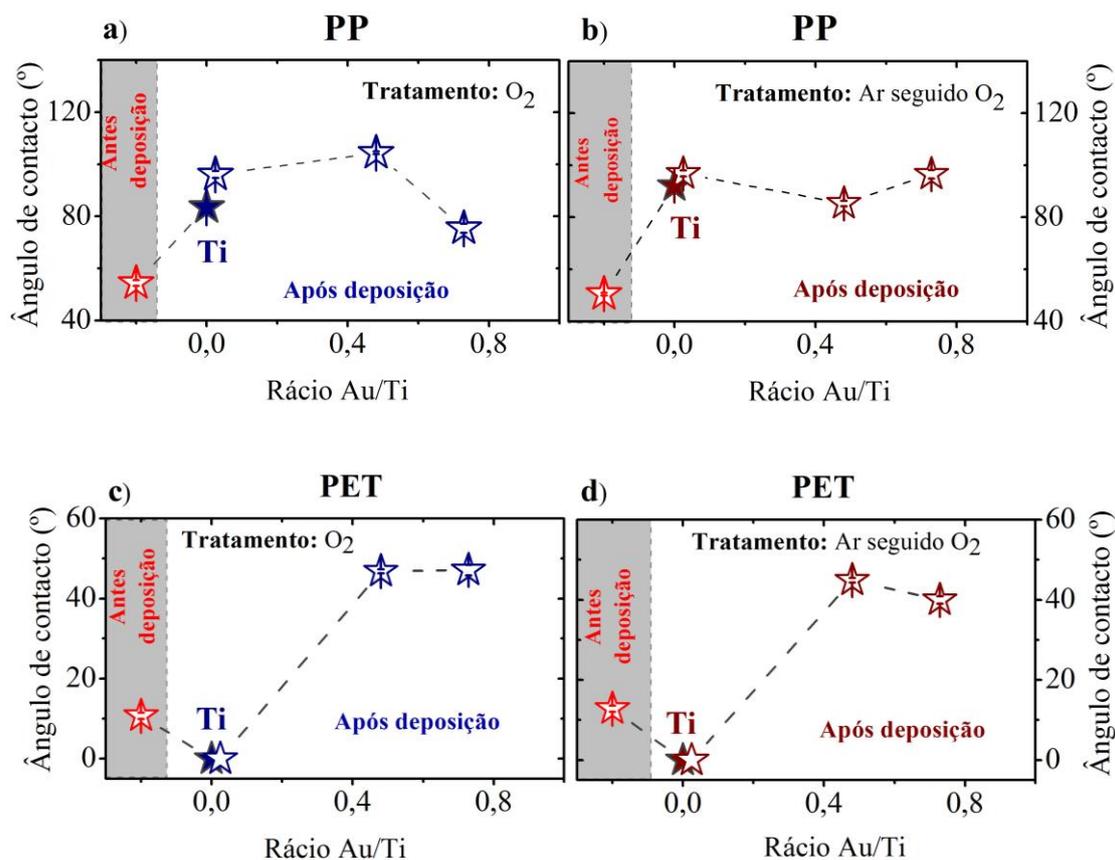


Figura 5.5: Ângulos de contacto dos filmes finos de Ti-Au em função do rácio Au/Ti para os diferentes substratos poliméricos: a) PP tratado com oxigénio; b) PP tratado com árgon seguido de oxigénio; c) PET tratado com oxigénio; d) PET tratado com árgon seguido de oxigénio.

Pela análise dos resultados obtidos verifica-se diferenças significativas nos valores dos ângulos de contacto, após a deposição dos filmes finos de Ti-Me. Nas amostras com substratos de PP, a molhabilidade das superfícies dos filmes finos ricos em Ti tende a diminuir (maiores ângulos de contacto), relativamente à superfície polimérica tratada imediatamente antes da deposição do revestimento. Contudo, para rácios Me/Ti superiores a 0,2, verifica-se uma diminuição dos valores dos ângulos de contacto. Já nas amostras com substratos de PET, a molhabilidade das superfícies dos filmes finos ricos em Ti aumenta, exibindo um valor do ângulo de contacto de aproximadamente zero, tendo em conta que a gota de água se espalhava completamente na superfície após a realização do ensaio. Para rácios superiores a 0,2, os valores dos ângulos de contacto tendem a aumentar.

Para além das diferenças observadas entre os dois substratos poliméricos, o tipo de metal Me combinado com o Ti também parece influenciar a molhabilidade dos filmes finos. Na zona Ti, os filmes finos apresentam um valor de ângulo de contacto semelhante ao do filme de referência

de Ti. À medida que a concentração de Me aumenta – zona Ti-Me – o efeito do Me ganha expressão verificando-se variações significativas na molhabilidade das superfícies. De uma forma geral, os filmes finos de Ti-Au apresentam valores de ângulo de contacto superiores quando comparados com os do sistema Ti-Al.

Como já foi discutido no capítulo anterior, a molhabilidade das superfícies depende das suas propriedades físicas e químicas, bem como, da rugosidade superficial [1-3]. Nas secções seguintes serão estudadas e determinadas as alterações topográficas e morfológicas verificadas nas superfícies das amostras revestidas, através de análises de AFM e SEM respetivamente, com o intuito de fundamentar as alterações observadas nos ângulos de contacto, que certamente se irão refletir nas propriedades funcionais dos revestimentos.

### 5.3.3. Morfologia – SEM e AFM

A morfologia dos filmes finos preparados foi estudada pela observação da secção transversal e da superfície dos mesmos. Para o efeito foram utilizadas duas técnicas: SEM e AFM, sendo que a microscopia eletrónica de varrimento foi usada para analisar a secção transversal dos filmes, enquanto que a microscopia de força atómica foi utilizada para analisar a superfície dos filmes e estudar a rugosidade superficial.

Na figura 5.6 estão ilustradas as topografias de superfície dos diferentes substratos poliméricos antes e após a deposição dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au), obtidas por AFM.

As rugosidades médias ( $R_a$ ) dos substratos de PP e PET antes e após a deposição dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) estão ilustradas na figura 5.7. A rugosidade média ( $R_a$ ) representa a média aritmética dos desvios existentes na superfície em relação ao seu plano médio [4].

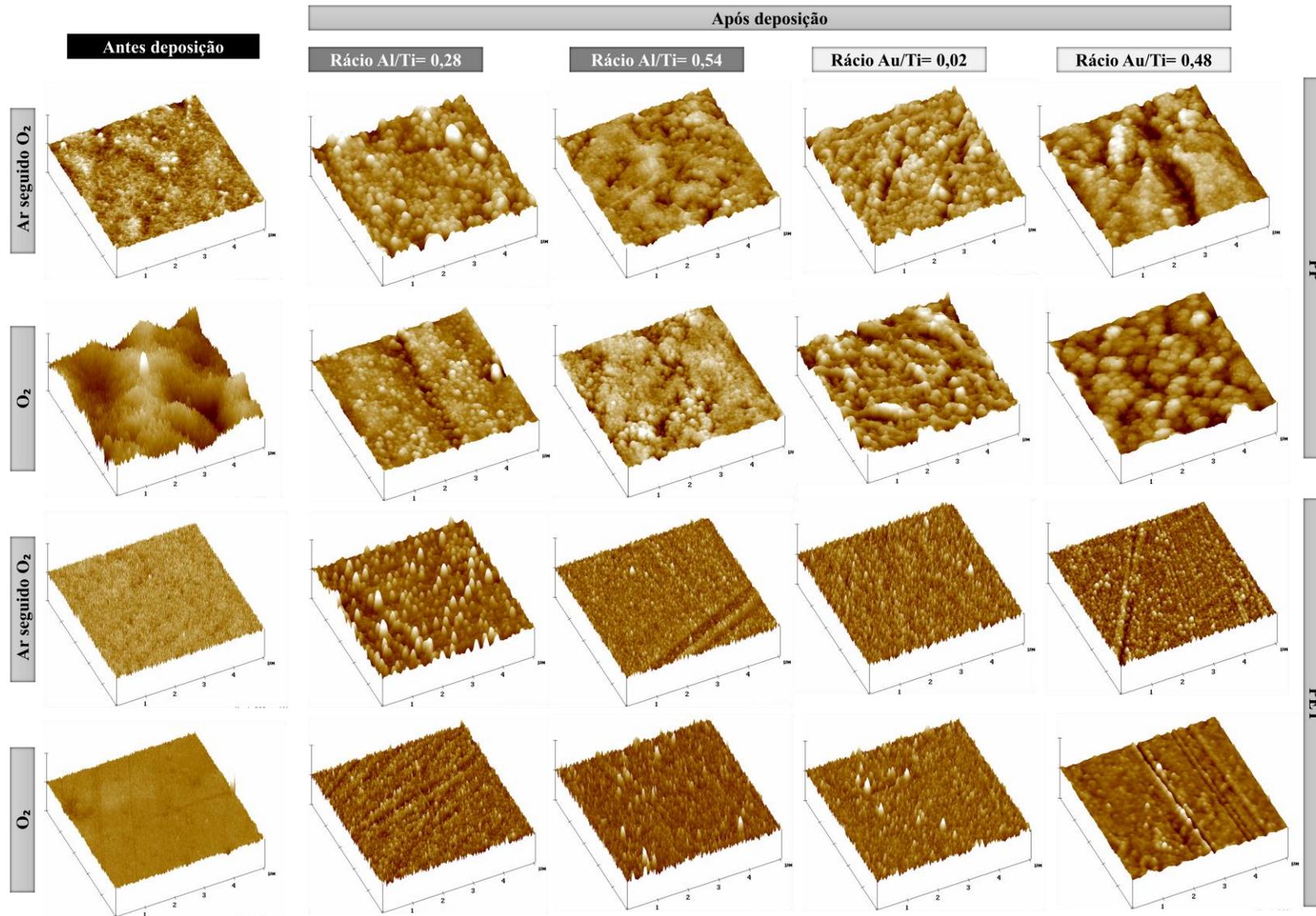


Figura 5.6: Topografias da superfície dos diferentes substratos poliméricos antes e após a deposição dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au).

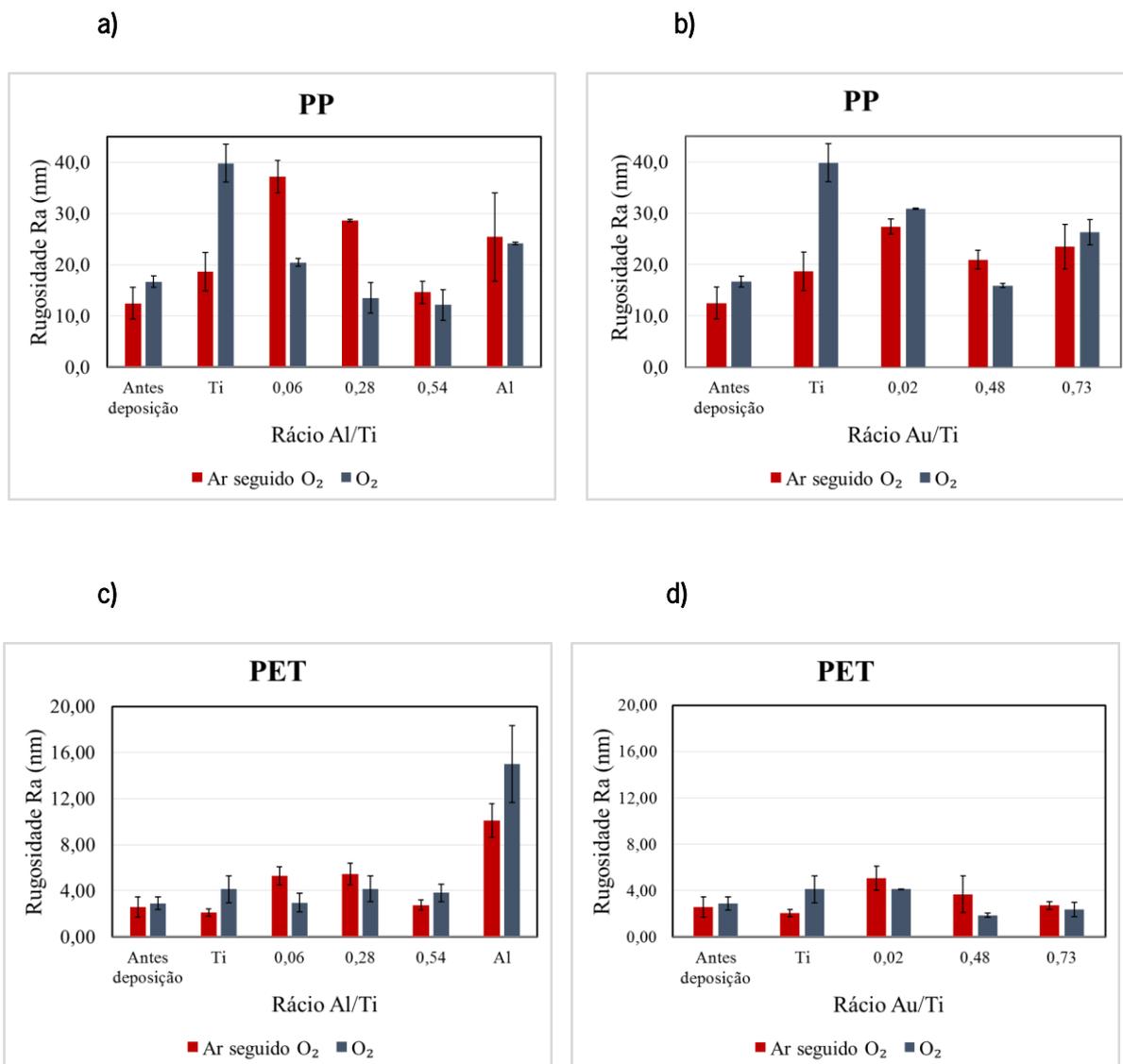


Figura 5.7: Variação da rugosidade média em função do rácio Me/Ti para os filmes finos de Ti-Al (a, c) e Ti-Au (b, d) depositados em substratos de PP (a, b) e de PET (c, d).

Mais uma vez, e como já foi referido no capítulo anterior (capítulo 4), os diferentes substratos poliméricos não devem ser comparados, tendo em conta que o polipropileno (PP) foi produzido no laboratório, e por isso, não apresenta superfícies totalmente homogêneas como no caso de amostras comerciais.

Pela análise da figura 5.6, é possível observar diferentes efeitos na topografia das superfícies como resultado dos diferentes tratamentos de ativação por plasma, que se traduzem em valores de rugosidade superficiais distintos (figura 5.7). As superfícies tratadas com Ar seguido de O<sub>2</sub> apresentam um número de defeitos por unidade de área superior às superfícies tratadas com O<sub>2</sub>, o que irá afetar o crescimento dos filmes finos. Para o mesmo rácio Me/Ti, as amostras

produzidas em substratos tratados com Ar seguido de O<sub>2</sub> parecem evidenciar rugosidades superficiais superiores quando comparados com os substratos tratados com O<sub>2</sub>. Este comportamento é válido para todas as amostras exceto para os filmes finos de referência (Ti e Al), em ambos os substratos, e para os filmes finos com rácios Au/Ti de 0,02 e 0,73 depositado em PP. Embora as rugosidades médias das superfícies resultem da medição da rugosidade em 3 zonas da amostra distintas (com área 5×5 μm<sup>2</sup>), e como por diversas vezes já foi referido, os substratos de PP foram produzidos em laboratório, resultando em amostras muito heterogéneas, daí que as medidas efetuadas não traduzam com confiança o valor da rugosidade média real.

Para além disso, a figura 5.6 permite observar o efeito da deposição dos filmes finos de Ti-Me na topografia das superfícies e na rugosidade superficial. Os filmes finos depositados na zona Ti apresentam uma topografia mais escarpada/irregular. As amostras produzidas nesta zona apresentam rugosidades superficiais semelhantes (na ordem dos 5 nm, para os substratos de PET). À medida que a concentração de Me aumenta, filmes produzidos na zona Ti-Me, o efeito do metal Me predomina e verifica-se uma tendência para a diminuição de rugosidade em ambos os sistemas. Contudo, pela comparação dos diferentes sistemas Ti-Me (Me = Al, Au) não se verificam diferenças significativas nos valores das rugosidades médias dos filmes finos, tendo em conta o mesmo rácio Me/Ti.

Afim de melhor perceber a influência do metal Me na modificação das superfícies poliméricas, relacionou-se o efeito da rugosidade superficial com os valores de ângulo de contacto (figuras 5.8 e 5.9). A figura 5.8 refere-se as superfícies dos filmes finos de Ti-Al e a figura 5.9 aos filmes finos de Ti-Au, depositados nos diferentes polímeros testados.

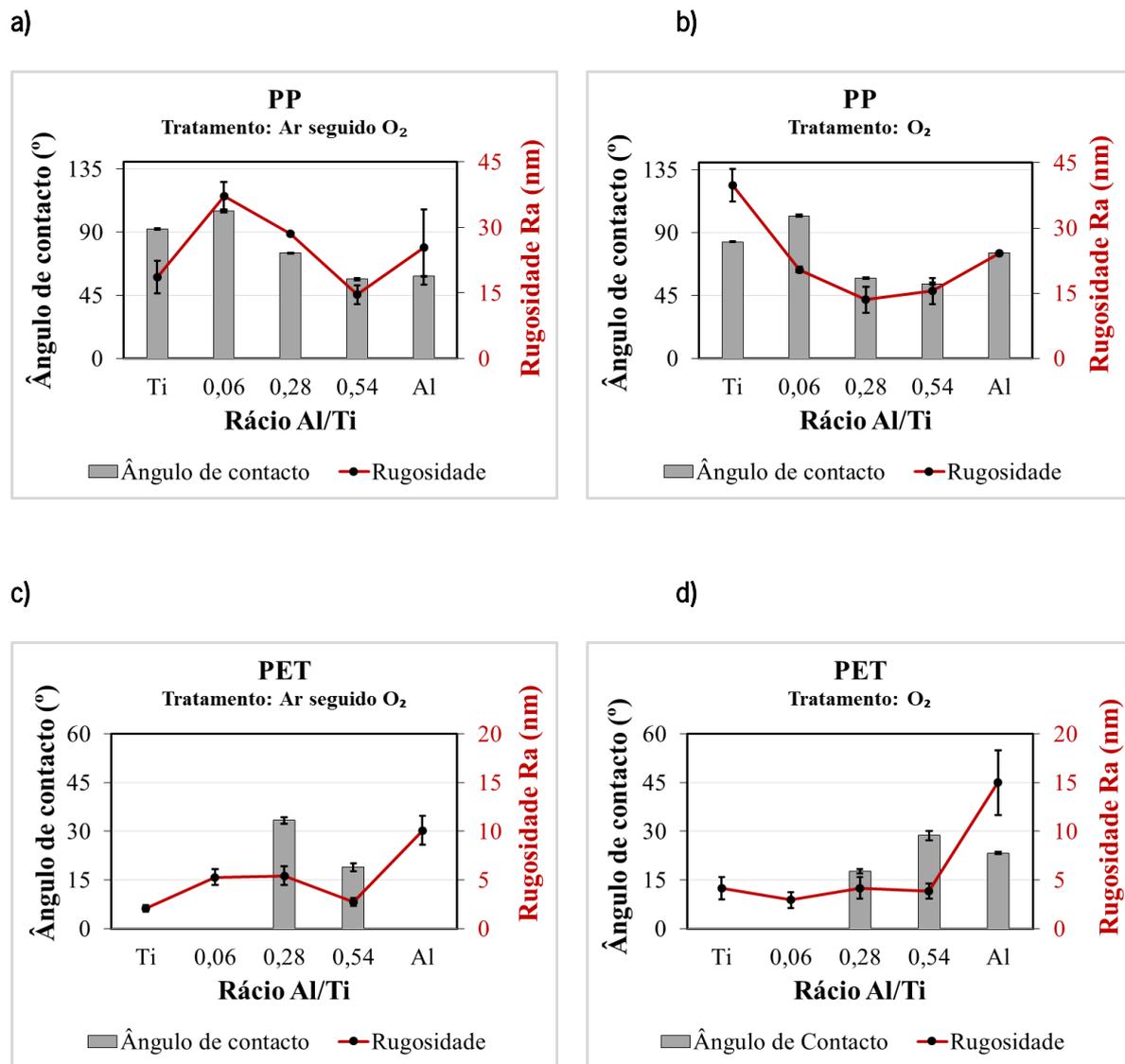


Figura 5.8: Evolução da rugosidade de superfície e do ângulo de contacto dos filmes finos de Ti-Al em função do rácio Al/Ti para as diferentes bases poliméricas: a) PP tratado com Ar seguido de O<sub>2</sub>; b) PP tratado com O<sub>2</sub>; c) PET tratado com Ar seguido de O<sub>2</sub> e d) PET tratado com O<sub>2</sub>.

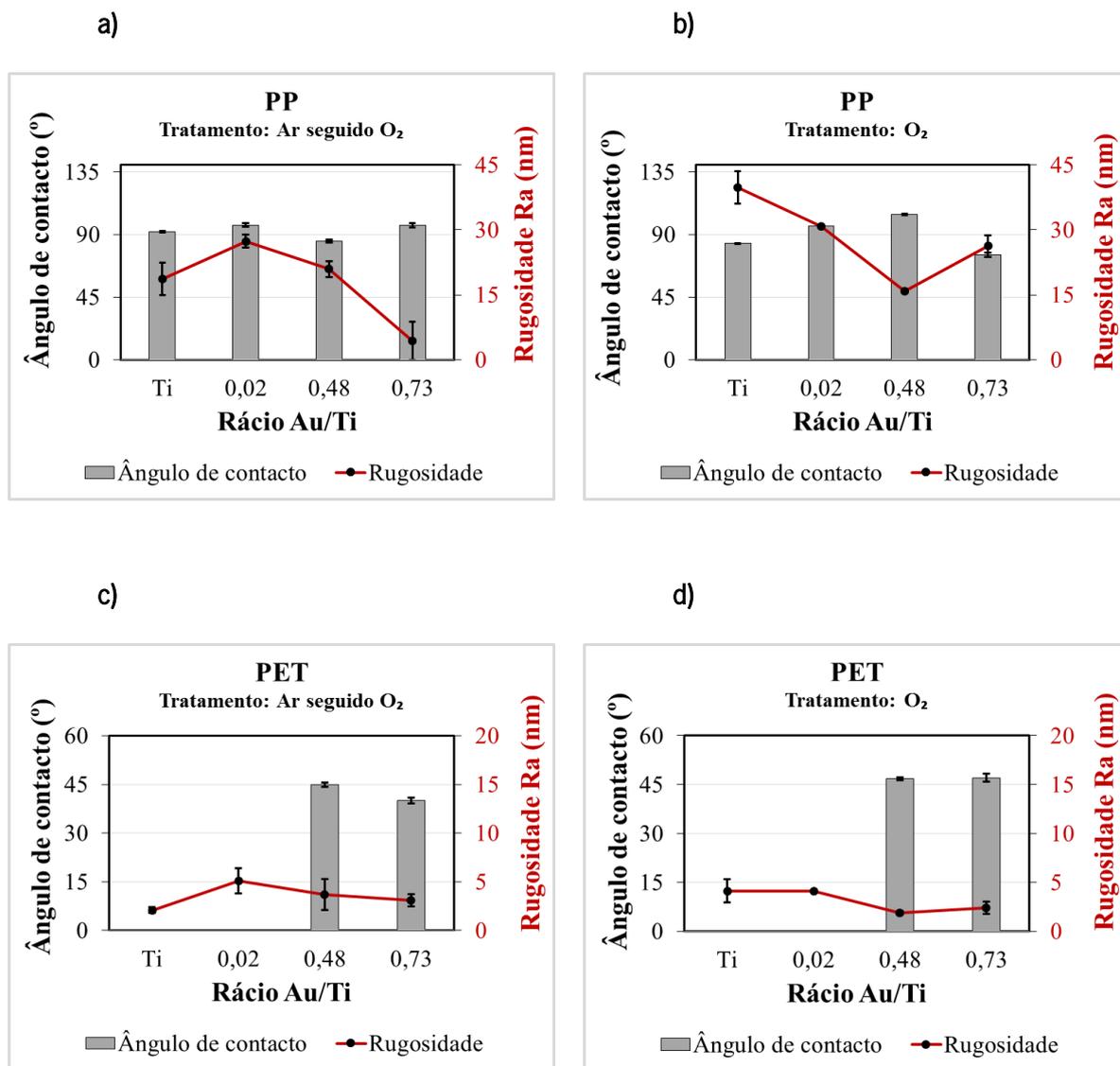


Figura 5.9: Evolução da rugosidade de superfície e do ângulo de contacto dos filmes finos de Ti-Au em função do rácio Au/Ti para as diferentes bases poliméricas: a) PP tratado com Ar seguido de O<sub>2</sub>; b) PP tratado com O<sub>2</sub>; c) PET tratado com Ar seguido de O<sub>2</sub> e d) PET tratado com O<sub>2</sub>.

De acordo com os resultados obtidos, a incorporação do metal Me aparece associada a uma ligeira diminuição da rugosidade superficial. Relativamente aos ângulos de contacto, os sistemas de Ti-Me comportam-se de forma diferente: enquanto que no sistema Ti-Al a molhabilidade aumenta com o teor de Al, mais evidente para os substratos de PP; nos filmes finos de Ti-Au, a incorporação de Me não parece influenciar o valor dos ângulos de contacto, para rácios Au/Ti superiores a 0,4. De uma forma geral e para rácios Me/Ti semelhantes (zona Ti-Me), os valores de ângulo de contacto dos filmes Ti-Au são superiores aos dos filmes de Ti-Al. Esta evidência pode ser explicada se tivermos em linha de conta o potencial de oxidação de cada metal Me ( $E_{oxidAl}^{\circ} = +1.66 V$  e  $E_{oxidAu}^{\circ} = -1,50 V$  [5]). Note-se que o sinal apenas indica o

sentido em que ocorre a reação), confirmando que o Al oxida mais facilmente que o Au e, portanto, apresenta uma maior afinidade química com a água, justificando a redução nos valores de ângulo de contacto. Para além disso, a microestrutura mais densa (menos porosa) dos filmes finos de Ti-Au relativamente aos filmes de Ti-Al (figura 5.10) também contribui para a redução dos valores de ângulo de contacto, destes últimos, na zona Ti-Me. No entanto, um aumento acentuado do ângulo de contacto, na transição da zona Ti para a zona Ti-Me, independentemente do sistema considerado, é sobretudo evidente para os substratos de PET. Na zona Ti, o crescimento é tipicamente colunar e como resultado os filmes finos são muito porosos levando a que parte da água destilada utilizada na medição dos ângulos possa ser adsorvida para o interior do filme e, por isso, se observe uma diminuição do valor dos ângulos de contacto. Importa realçar que todas as imagens de SEM apresentadas foram obtidas em substratos de PET tratados com Ar seguido de O<sub>2</sub>.

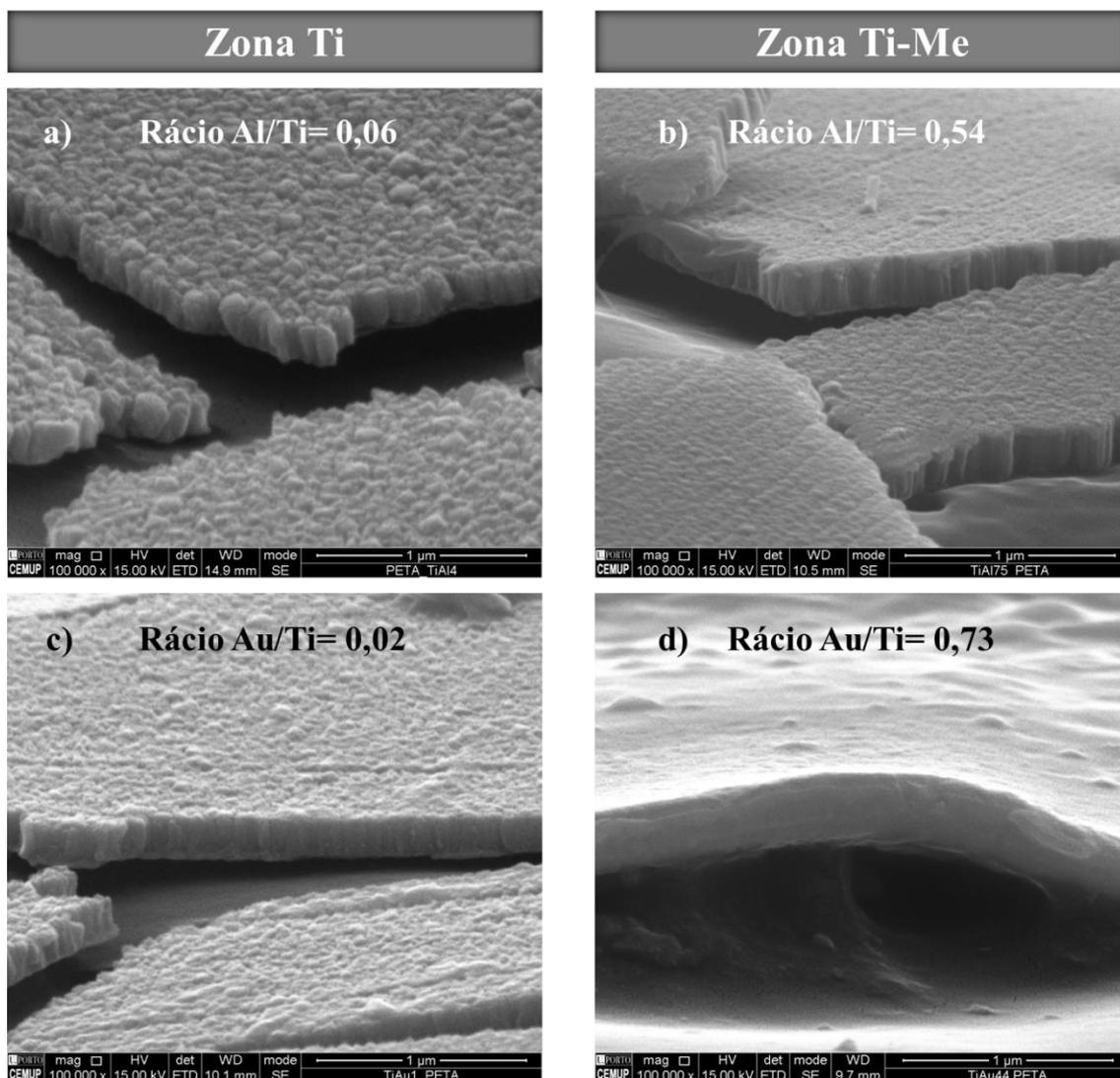


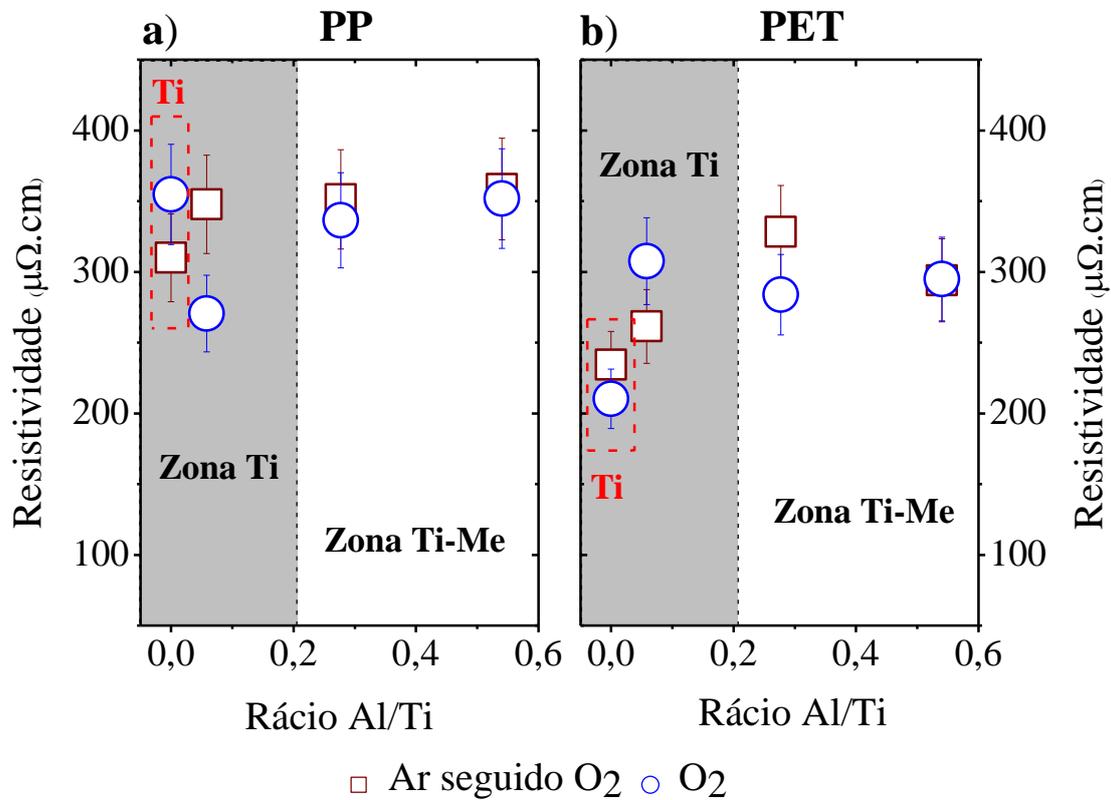
Figura 5.10: Micrografias da secção transversal dos filmes finos de Ti-Al (a,b) e Ti-Au (c,d) com diferentes rácios Me/Ti: a) 0,06; b) 0,54; c) 0,02; d) 0,73. Todas as imagens foram obtidas com a mesma resolução de magnitude: 100 000×.

### 5.3.4. Propriedades elétricas

O comportamento elétrico dos filmes finos de Ti-Al e Ti-Au estão representados nas figuras 5.11 e 5.12, respetivamente, onde a influência do substrato e dos diferentes teores de Me podem ser analisados.

Os resultados obtidos evidenciam que a resposta elétrica dos filmes finos é fortemente influenciada pelo teor de metal Me exposto no alvo de titânio, como já era expectável. Os filmes finos com baixo teor de Me, zona Ti, apresentam valores de resistividade muito semelhantes ao do titânio. No entanto, à medida que o teor de Me aumenta (zona Ti-Me), os sistemas Ti-Me comportam-se de forma diferente: no sistema Ti-Al, o aumento do teor de Al não parece provocar

alterações na resistividade dos filmes. Já no sistema Ti-Au, a crescente incorporação do Au parece estar associada a uma diminuição da resistividade elétrica. Além disso, para rácios Me/Ti semelhantes, o sistema Ti-Au é o que apresenta maior condutividade elétrica (zona Ti-Me). Por outro lado, o tipo de substrato polimérico usado não apresenta influência significativa na resistividade dos filmes finos, como também já era expectável.



**Figura 5.11:** Resistividade elétrica dos filmes finos Ti-Al depositados em substratos de PP a) e PET b) ativados com diferentes tratamentos de ativação por plasma.

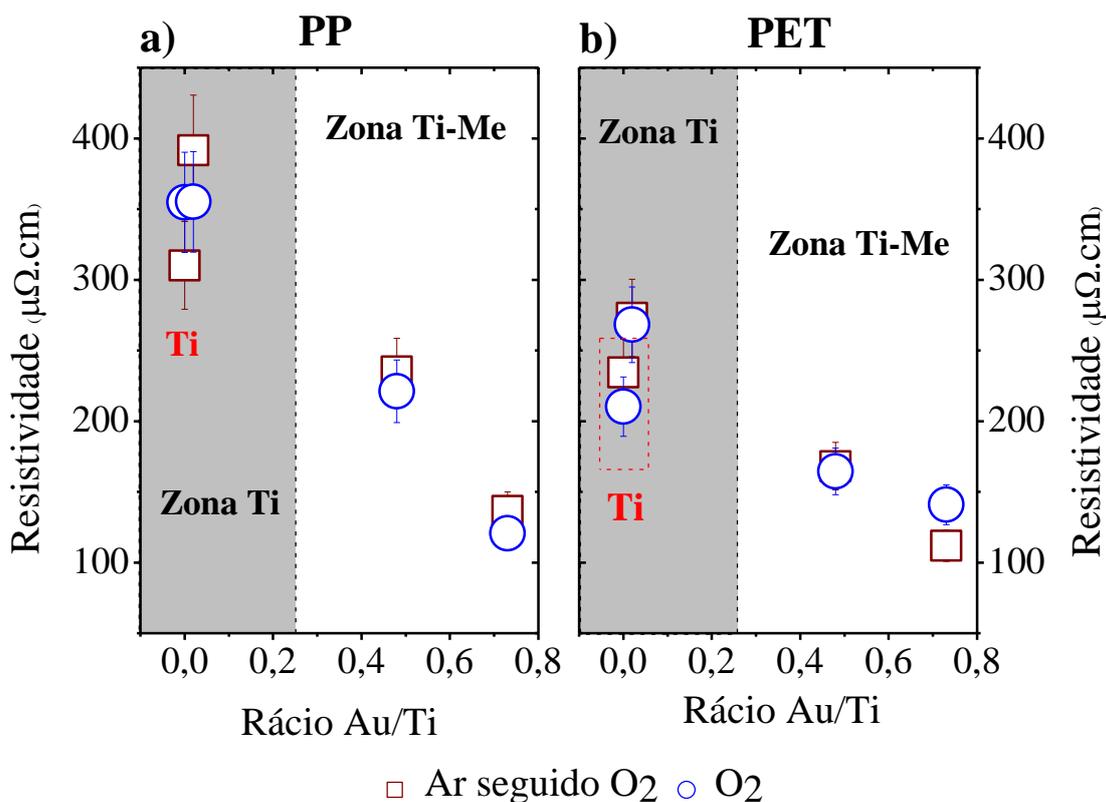


Figura 5.12: Resistividade elétrica dos filmes finos Ti-Au depositados em substratos de PP a) e PET b) ativados com diferentes tratamentos de ativação por plasma.

Como já foi referido no capítulo 3, a resistividade elétrica dos metais depende significativamente da estrutura eletrónica de cada elemento, bem como das características morfológicas e estruturais desses metais, afetando o número e a liberdade dos portadores de carga disponíveis no sistema. Perturbações na estrutura cristalina dos metais, como: impurezas, aumento das fronteiras de grão e lacunas na rede, funcionam como centros de dispersão dos portadores de carga, aumentando a resistividade elétrica dos metais [6].

De acordo com o estudo efetuado no capítulo 3, foi possível verificar que a adição do metal Me à matriz de titânio induz uma transição gradual da estrutura hcp do Ti para a estrutura fcc do Al e Au, acompanhada por o aparecimento de novas fases intermetálicas. Este efeito promove uma clara tendência para a amorfização das estruturas, devido principalmente à presença de fase metastáveis amorfas  $\alpha$ -Ti(Me), que produzem um aumento de defeitos estruturais e, portanto um número crescente de barreiras que limitam a liberdade dos portadores de carga, aumentando a resistividade elétrica dos filmes finos [7, 8]. Para além disso, o efeito da dispersão dos eletrões devido às impurezas pode ser explicado pela regra de Nordheim (equação 3.2) [6]. Tendo em conta as implicações da regra de Nordheim, os átomos de Me irão desempenhar o papel de

impureza na estrutura hcp do Ti, dispersando os portadores de carga e consequentemente aumentando a resistividade. Assim, seria expectável que a crescente incorporação do metal Me (zona Ti-Me), levasse a um aumento da resistividade dos filmes finos. Contudo observa-se que a resistividade para esta zona chega mesmo a diminuir no caso dos filmes finos de Ti-Au, embora que ligeiramente. A principal razão que permite explicar este comportamento relaciona-se com o excelente comportamento elétrico do Au, que desempenha simultaneamente um duplo papel na estrutura do Ti: o de impureza e o de transportador de carga, “anulando” o efeito da amorfização e o aumento de resistividade expectável como resultado do primeiro.

### 5.3.5. Propriedades mecânicas

Com o intuito de estudar o comportamento mecânico do composto: base polimérica + filme fino recorreu-se a ensaios de tração. A curva tensão-deformação obtida permitiu determinar o seu módulo de elasticidade.

Nas figuras 5.13 e 5.14 estão representados os valores obtidos para o sistema Ti-Al e Ti-Au, respetivamente, para as diferentes bases poliméricas, em função do rácio Me/Ti.

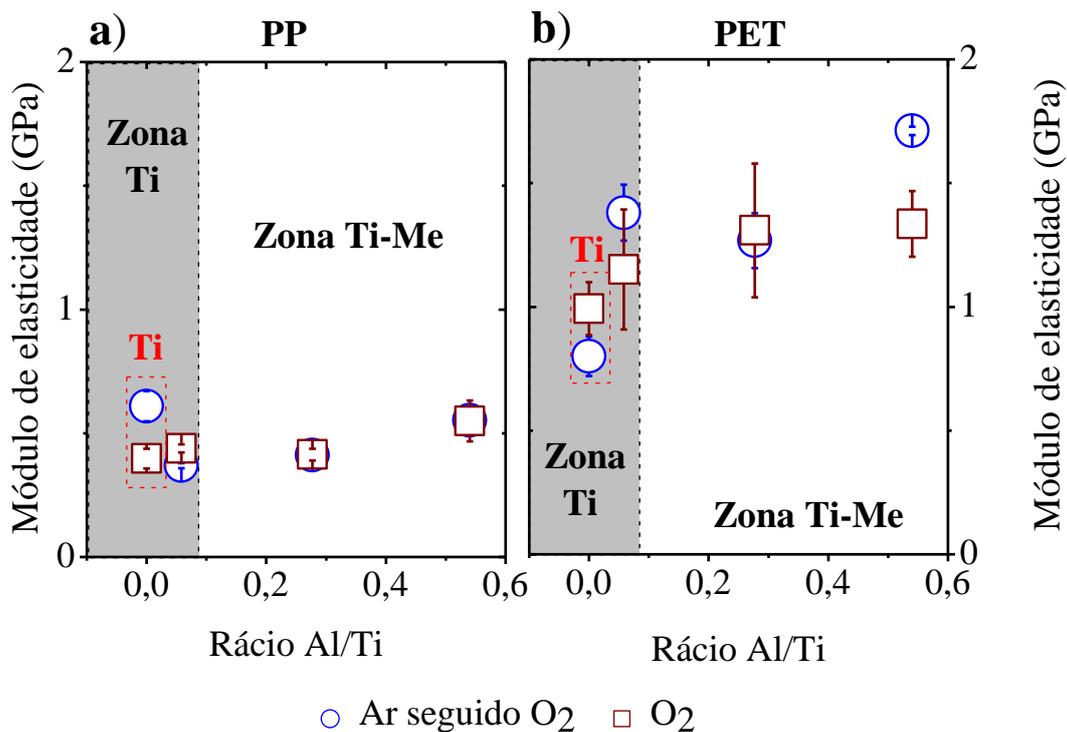


Figura 5.13: Evolução do módulo de elasticidade obtido para o sistema Ti-Al nas diferentes bases poliméricas: a) PP e b) PET, em função do rácio Al/Ti.

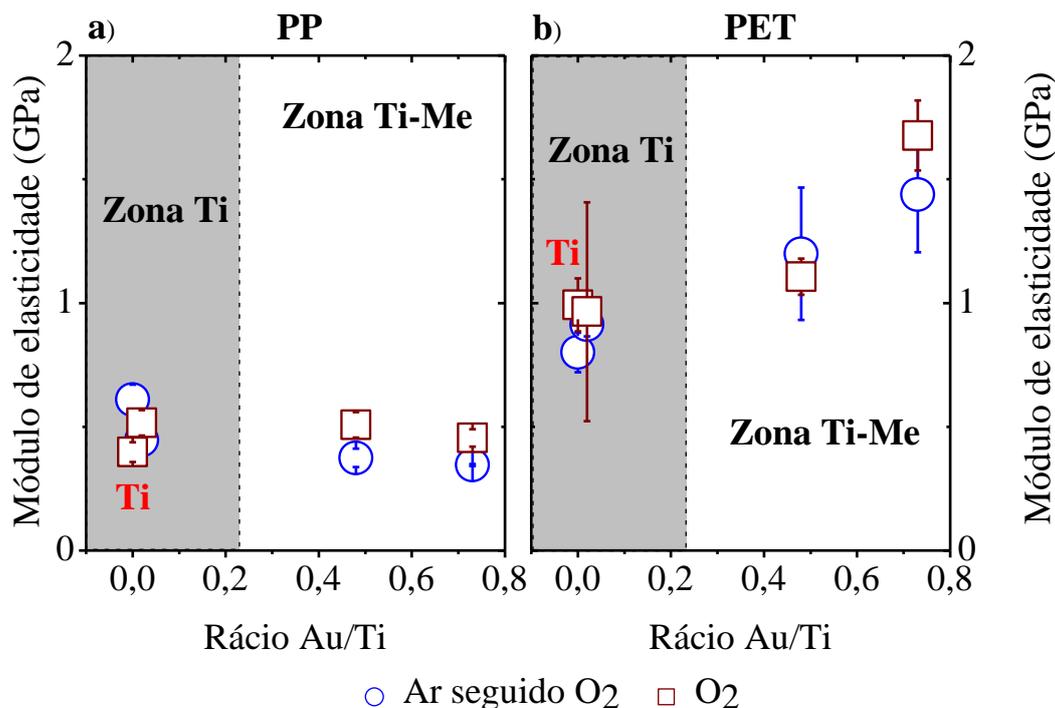


Figura 5.14: Evolução do módulo de elasticidade obtido para o sistema Ti-Au nas diferentes bases poliméricas: a) PP e b) PET, em função do rácio Au/Ti.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que a incorporação do metal Me não produz alterações significativas no módulo de elasticidade dos filmes finos. Este comportamento é válido para todas as amostras exceto para os filmes finos de Ti-Au depositados em substratos de PET, onde se observa uma tendência para o aumento do módulo de elasticidade, com o aumento do teor de Au (zona Ti-Me). Para além disso, tendo em vista os resultados obtidos no capítulo 3, para o módulo de elasticidade dos filmes finos de Ti-Me, é possível afirmar que a base polimérica apresenta um papel importante na elasticidade das amostras uma vez que parece induzir um aumento significativo da ductilidade das mesmas. Importa lembrar neste ponto, que os métodos de determinação dos módulos de elasticidade utilizados foram diferentes para os dois casos: no caso dos substratos poliméricos, o módulo de elasticidade foi determinado através do declive da reta obtida nos ensaios de tração; já nos substratos de silício foi determinado pela técnica de nanoindentação.

Além disso, os resultados obtidos indicam que os filmes finos depositados em PP apresentam módulos de elasticidade menores quando comparados com os depositados em PET, independentemente do sistema em estudo. Estes resultados também estão de acordo com o esperado, devido ao maior módulo de elasticidade que o PET apresenta [9, 10].

### 5.3.6. Propriedades eletromecânicas

Embora não tenha sido objetivo deste trabalho induzir um comportamento piezoresistivo aos compósitos: base polimérica + filme fino, a sua possibilidade foi estudada através de ensaios de flexão de 4 pontos.

A piezoresistividade consiste na alteração da resistência elétrica de um material quando sobre ele é aplicada uma determinada tensão mecânica. Através da aplicação de uma diferença de potencial é possível medir-se a resistência elétrica e relacionar estas alterações com as deformações provocadas no material pela tensão aplicada [11]. As figuras 5.15 e 5.16 mostram a variação relativa da resistência elétrica e da deformação longitudinal em função do tempo para os filmes finos de Ti-Al e Ti-Au, respetivamente, depositados em substratos de PP e PET.

Os resultados obtidos evidenciam que nenhuma das amostras produzidas é dotada do efeito piezoresistivo. Contudo, estes resultados fornecem outras informações importantes do ponto de vista da aplicação final a que este trabalho se propôs: produção de elétrodos/sensores para aplicação em eletroencefalografia (EEG), eletromiografia (EMG) e eletrocardiografia (ECG).

Tal como já foi mencionado, este tipo de elétrodos deve ser capaz de adquirir e transmitir um bio sinal proveniente do paciente, ao mesmo tempo que, garante um contacto adequado e confortável com a pele, sem nunca comprometer a precisão na aquisição do sinal. Os ensaios eletromecânicos permitem estudar a influência de uma deformação cíclica na resposta elétrica dos filmes finos. Idealmente, os filmes finos produzidos devem apresentar uma resposta elétrica linear quando sujeitos a uma deformação.

No que diz respeito aos filmes finos de Ti-Al, o filme fino com rácio Al/Ti de 0,06 depositado em substratos de PP (figura 5.15-a), indica ser um excelente candidato para aplicação em causa, uma vez que se observa uma resposta elétrica linear ao longo dos quatro ciclos de deformação, o que significa que a deformação aplicada não influencia o comportamento elétrico dos revestimentos, garantido a precisão na aquisição dos bio sinais. O filme fino com rácio Al/Ti de 0,54 depositado em substratos de PET (figura 5.15-b), também apresentam um comportamento elétrico favorável quando deformado, contudo após o terceiro ciclo de deformação, exibe um aumento da resistência elétrica, o que indicia a rotura do filme (mais visível para o polímero tratado com Ar seguido de  $O_2$ ), podendo comprometer a sua utilização. No caso dos filmes finos de Ti-Au, destaque para os filmes finos com rácio 0,48 e 0,73 depositados em

substratos de PP e PET (figuras 5.16-a<sub>2</sub>-a<sub>3</sub> e b<sub>2</sub>-b<sub>3</sub>), embora se verifique pequenas variações na resistência elétrica com a deformação, a sua utilização na produção dos elétrodos também pode ser ponderada.

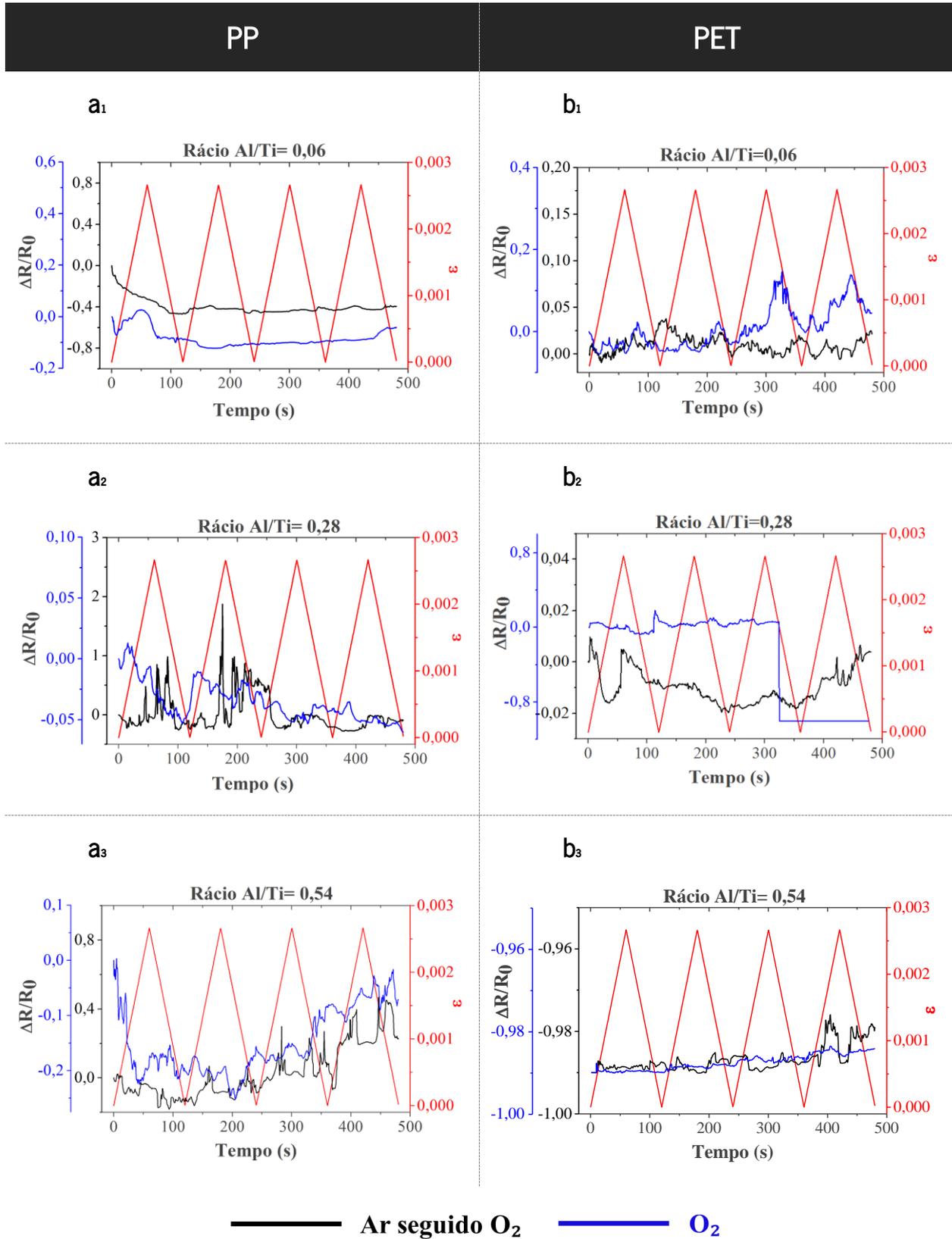


Figura 5.15: Variação relativa da resistência ( $\Delta R/R_0$ ) e da deformação longitudinal ( $\epsilon$ ) aplicada em função do tempo para os filmes finos Ti-Al depositados em substratos de PP (a<sub>1</sub>-a<sub>3</sub>) e de PET (b<sub>1</sub>-b<sub>3</sub>).

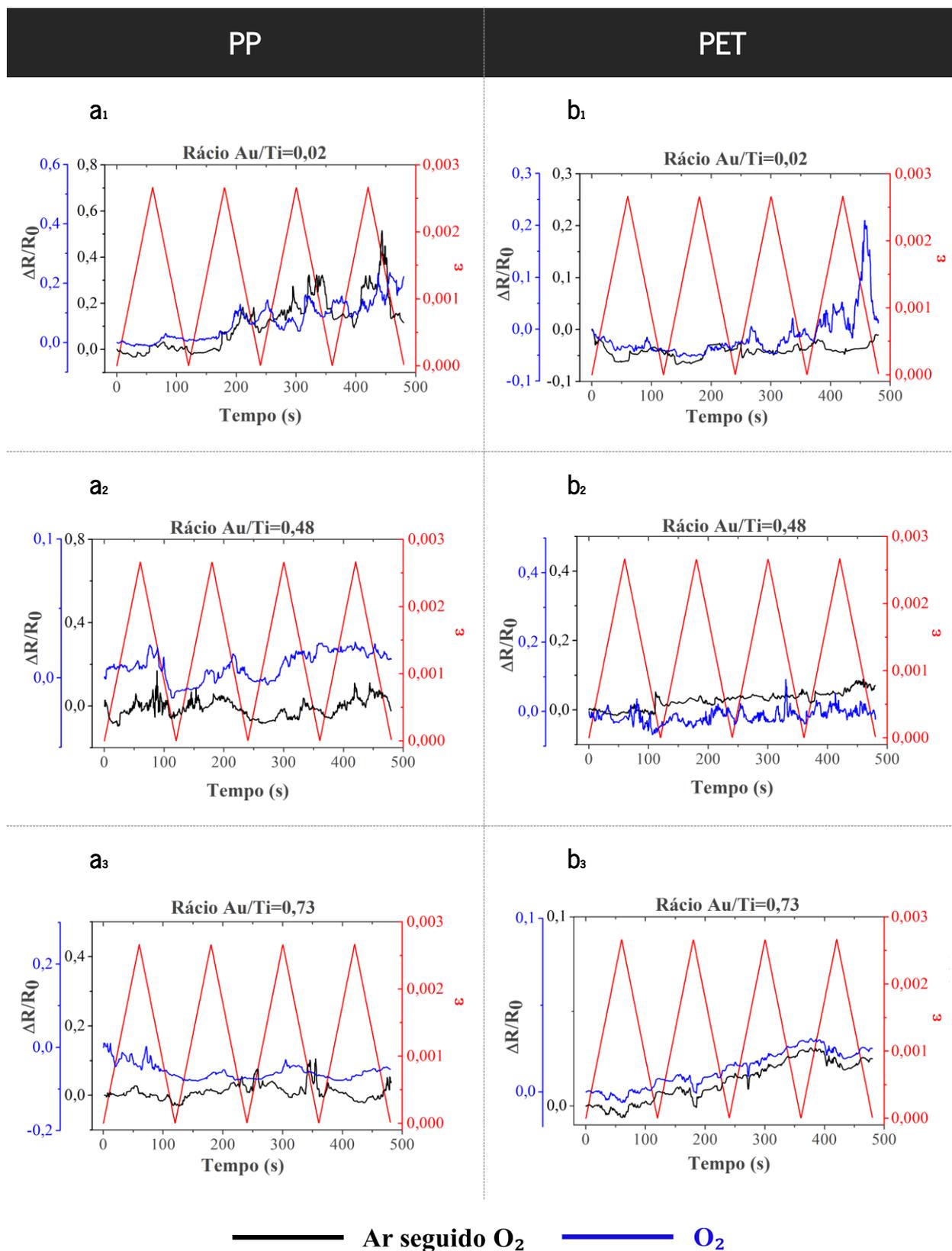


Figura 5.16: Variação relativa da resistência ( $\Delta R/R_0$ ) e da deformação longitudinal ( $\epsilon$ ) aplicada em função do tempo para os filmes finos Ti-Au depositados em substratos de PP (a<sub>1</sub>-a<sub>3</sub>) e de PET (b<sub>1</sub>-b<sub>3</sub>).

## 5.4. Conclusões

O compósito: base polimérica + filme fino foi produzido por pulverização catódica em magnetrão.

Na deposição dos filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au), as quantidades de Me utilizadas foram selecionadas de acordo com as características e propriedades apresentadas no capítulo 3. Sendo conhecidos os problemas de adesão dos filmes finos, foram otimizados os tratamentos de ativação por plasma (capítulo 4), para os substratos de PP: 1) O<sub>2</sub> durante 5 minutos e 2) Ar seguido O<sub>2</sub> durante 5 minutos; e PET 1) O<sub>2</sub> durante 8 minutos e 2) Ar seguido O<sub>2</sub> durante 10 minutos. Os diferentes tratamentos de ativação por plasma não parecem influenciar significativamente o comportamento elétrico e mecânico das amostras produzidas.

A medição dos ângulos de contacto permitiu estudar o efeito da incorporação dos diferentes metais Me na molhabilidade dos filmes finos produzidos. Os filmes finos de Ti-Au apresentaram valores de ângulo de contacto superiores quando comparados com os filmes finos de Ti-Al.

As análises de AFM e SEM permitiram observar diferenças significativas na morfologia dos filmes finos produzidos. Na zona Ti, os filmes finos apresentam uma superfície mais escarpada/irregular, e as rugosidades são semelhantes em ambos os sistemas. Com o aumento da incorporação do Me (zona Ti-Me), verifica-se uma diminuição da rugosidade superficial.

Relativamente às propriedades elétricas, é possível concluir que o sistema Ti-Au apresentou maior condutividade elétrica quando comparado com o sistema Ti-Al. Já no comportamento mecânico do compósito: base polimérica + filme fino, o aumento do teor de Me não produziu efeitos significativos. Contudo, a base polimérica revelou apresentar um papel principal na resposta mecânica.

Os ensaios realizados mostram a capacidade de funcionalizar uma superfície polimérica com filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au). Os resultados evidenciaram que os filmes finos com baixos rácios Me/Ti revelaram comportamentos elétricos e mecânicos bastante promissores para aplicação em sensores/eléctodos para dispositivos biomédicos. Contudo, os ensaios eletromecânicos também revelaram resultados muito interessantes para os filmes finos produzidos na zona Ti-Me, que parecem estar associados à formação de fases intermetálicas.

## Bibliografia

- [1] A. Ferreira, P. Pedrosa, S. Lanceros-Mendez, A. V. Machado, and F. Vaz, "Activation of polyethylene terephthalate using different plasma treatments," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 12, pp. 1581-1589, 2010.
- [2] N.-Y. Cui and N. M. D. Brown, "Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma," *Applied Surface Science*, vol. 189, pp. 31-38, 4/14/ 2002.
- [3] K. Navaneetha Pandiyaraj, V. Selvarajan, R. R. Deshmukh, and C. Gao, "Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma," *Vacuum*, vol. 83, pp. 332-339, 9/26/ 2008.
- [4] A. Řezníčková, Z. Kolská, V. Hnatowicz, P. Stopka, and V. Švorčík, "Comparison of glow argon plasma-induced surface changes of thermoplastic polymers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 269, pp. 83-88, 1/15/ 2011.
- [5] Available: <http://www.mundoeducacao.com/quimica/potencialpadrao-reducao-das-pilhas.htm>. Acedido em 21 de Outubro de 2015.
- [6] S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, and D. S. Sarma, "Effect of Ti additions on the electrical resistivity of copper," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 225, pp. 118-124, 4/30/ 1997.
- [7] C. Lopes, M. Vieira, J. Borges, J. Fernandes, M. S. Rodrigues, E. Alves, *et al.*, "Multifunctional Ti-Me (Me = Al, Cu) Thin Film Systems For Biomedical Sensing Devices," *Vacuum*.
- [8] H.-W. Wöltgens, I. Friedrich, W. K. Njoroge, W. Theiß, and M. Wuttig, "Optical, electrical and structural properties of Al-Ti and Al-Cr thin films," *Thin Solid Films*, vol. 388, pp. 237-244, 6/1/ 2001.
- [9] *Matbase*. Available: <http://www.matbase.com/>. Acedido a 11 de agosto de 2015.
- [10] *MakeItFrom.com*. Available: <http://www.makeitfrom.com/>. Acedido a 11 de agosto de 2015.
- [11] V. Correia, "Development of piezoresistive sensors for biomedical applications " Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2013.

## CONCLUSÕES GERAIS

No âmbito da produção de sensores/ elétrodos para dispositivos biomédicos foram depositados por pulverização catódica em magnetron, filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) com diferentes quantidades do metal, Me.

A variação da composição química em Me, permitiu indexar os filmes finos produzidos em duas zonas claramente distintas, com desenvolvimento de diferentes estruturas cristalinas e morfológicas e com propriedades elétricas e mecânicas diferentes.

Dentro da zona Ti (rácios Me/Ti inferiores 0,2) os filmes finos exibiram características estruturais muito semelhantes às do filme de referência de Ti. Nesta zona, o Me funcionou essencialmente como impureza na estrutura hexagonal compacta do Ti, e as variações provocadas nas propriedades elétricas e mecânicas dos filmes finos foram muito pequenas.

Para rácios Me/Ti superiores a 0,25 - zona Ti-Me - os filmes finos demonstraram evidentes alterações estruturais. Microestruturas mais densas foram desenvolvidas e a formação de novas estruturas detetadas. A coexistência de uma fase de  $\alpha$ -Ti, com uma fase Me, ou até mesmo uma mistura de ambas com as fases intermetálicas, ganhou expressão e devido à formação desta(s) nova(s) fase(s), as propriedades dos filmes foram alteradas. A resistividade aumentou significativamente na transição da zona Ti para a zona Ti-Me. Contudo, com o aumento do teor em Me, o excelente comportamento do Me predominou e as propriedades elétricas dos filmes finos com maiores rácios Me/Ti saíram melhoradas. Relativamente à dureza e módulo de elasticidade, diferentes comportamentos entre os sistemas foram observados. Na zona Ti, o sistema Ti-Al apresentou uma ligeira tendência para a diminuição do módulo de elasticidade e a dureza manteve-se aproximadamente constante. Com o aumento do teor de Al – zona Ti-Me – verificou-se um aumento gradual em ambas as propriedades. Já no sistema Ti-Au, na zona Ti, verificou-se um aumento abrupto na dureza e no módulo de elasticidade. Porém, com o aumento do teor de Au (zona Ti-Me), verificou-se uma diminuição da dureza e módulo de elasticidade.

No sentido de concretizar o principal objetivo deste trabalho – funcionalização da base polimérica com filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) -, estudou-se a ativação/modificação dos polímeros com diferentes tratamentos de ativação por plasma, variando o tempo e o gás/mistura utilizados. A medição dos ângulos de contacto permitiu escolher os tratamentos de ativação por plasma mais promissores, com base no aumento da molhabilidade das superfícies. Contudo, os

substratos de PET mostraram-se sempre mais hidrofílicos. Através da análise de AFM, foi possível detetar alterações na topografia das superfícies promovidas pelos diferentes tratamentos de ativação por plasma. O FTIR-ATR não permitiu detetar nenhuma alteração química significativa na superfície por ação dos diferentes tratamentos de ativação por plasma.

Por último, os filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) foram depositados em substratos de PP e PET. O processo de deposição foi otimizado em termos de propriedades superficiais e funcionais (mecânicas e elétricas), concluindo-se que os filmes finos de Ti-Me (Me = Al, Au) funcionalizaram com sucesso a superfície polimérica. Baseado nos resultados obtidos, o compósito: base polimérica + filme fino que apresentou maior potencial para ser aplicado na produção de eletrodos/ sensores para dispositivos biomédicos foram os filmes finos com rácio Al/Ti de 0,06 depositados em substratos de PP. Contudo, os filmes finos com rácios Au/Ti de 0,48 e 0,73 depositados em substratos de PP e PET, também demonstraram propriedades bastante interessantes do ponto de vista da aplicação final e, por isso, a sua aplicação na produção dos eletrodos também deve ser ponderada.