



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

Vitor Cassio Yamamoto Franceschini

**Revestimentos antimicrobianos de  $\text{SiO}_2$  + Cu produzidos por processo híbrido  
(PVD + PACVD) assistidos por plasma DC para aplicação em superfícies de  
AISI 316L**

Florianópolis  
2023

Vitor Cassio Yamamoto Franceschini

**Revestimentos antimicrobianos de SiO<sub>2</sub> + Cu produzidos por processo híbrido  
(PVD + PACVD) assistidos por plasma DC para aplicação em superfícies de  
AISI 316L**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

Coorientador: Prof. Dr. Cristiano Binder

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Franceschini, Vitor Cassio Yamamoto  
Revestimentos antimicrobianos de SiO<sub>2</sub> + Cu produzidos  
por processo híbrido (PVD + PACVD) assistidos por plasma DC  
para aplicação em superfícies de AISI 316L / Vitor Cassio  
Yamamoto Franceschini ; orientador, Rodrigo Perito  
Cardoso, coorientador, Cristiano Bibder, 2023.  
136 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Plasma DC. 3.  
Physical Vapour Deposition. 4. Plasma Assisted Chemical  
Vapour Deposition. 5. Antimicrobial Surfaces. I. Cardoso,  
Rodrigo Perito. II. Bibder, Cristiano. III. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Vitor Cassio Yamamoto Franceschini

**Revestimentos antimicrobianos de SiO<sub>2</sub> + Cu produzidos por processo híbrido  
(PVD + PACVD) assistidos por plasma DC para aplicação em superfícies de  
AISI 316L**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 01 de Junho de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a). Dr.(a) Claudia Eliana Marino Zarbin  
Universidade Federal do Paraná

Dr. Fernando Irto Zanetti  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

---

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso  
Orientador

---

Prof. Dr. Cristiano Binder  
Coorientador

Florianópolis, 2023

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à confiança e parceria do meu orientador (Rodrigo). Construimos e executamos esse projeto juntos em meio a tantas adversidades impostas pela pandemia da COVID-19. Como resultado, conquistei bem mais do que este título de mestre. Muito Obrigado! Espero que nossa parceria permaneça em novos projetos.

Aos meus amigos do dia a dia de experimentos exaustivos e comidas nada saudáveis: Fernando, Guilherme e Nicoli. Pela companhia sempre agradável na exuberante Florianópolis. Vocês me ajudaram a (re)pensar e persistir.

Aos meus amigos de sempre (em ordem alfabética para não criar conflito): Camila, Cristian Sara, Eliz e Gabi. Pelo suporte, confiança e confete (que eu amo!). Vocês estão em todos os cantos e sempre estarão.

À minha família, especialmente, à Rosilene que sonhou isso junto comigo (com cerveja, amendoim e Anita).

Ao meu pai, que sempre me fez possível. É uma vida toda de apoio e amor, *Arigatogozaimasu!*

E a mim, porque continuei...

## RESUMO

A recente pandemia da COVID-19 despertou a atenção da comunidade científica mundial para a necessidade de se descobrir meios que minimizem a nossa vulnerabilidade à transmissão de doenças por microorganismos, prevenindo assim crises similares no futuro. Neste cenário, o desenvolvimento de superfícies com capacidade antimicrobiana ganha destaque como forma de combate à transmissão indireta de vírus e bactérias nocivos à saúde humana. Estudos atuais mostram que, apesar da comprovada eficiência dos mecanismos de toxicidade até então avaliados, ainda há lacunas relevantes a serem preenchidas, especialmente, no que diz respeito à durabilidade da ação microbicida e à resistência dos revestimentos produzidos. Diante disso, o presente trabalho propõe o emprego da técnica de deposição híbrida de filmes finos (*Physical Vapour Deposition - Magnetron Sputtering e Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) compostos por  $\text{SiO}_2 + \text{Cu}$ , para a produção de revestimentos com ação antimicrobiana sobre substrato de aço inoxidável austenítico (AISI 316L). Para tanto, um reator de plasma DC com dispositivo de pulverização catódica foi projetado, construído e testado. Em seguida, foram executados experimentos de deposição híbrida com variação dos parâmetros de tensão no alvo (-500V e -600V), tensão no porta amostra (-100V, -200V, -300V) e ciclo do precursor de silício (1/8, 1/4 e 1/2). O objetivo foi investigar a influência de diferentes parâmetros de plasma sobre as propriedades dos revestimentos, preservando a capacidade antimicrobiana. Quanto aos parâmetros fixos, as amostras foram submetidas a uma atmosfera gasosa de 80% de Argônio (fluxo de 24,0 sccm), 19,3% de Hidrogênio (fluxo de 5,8 sccm), e 0,7% de precursor de silício (fluxo de 0,2 sccm), com tempo de deposição híbrida de 1 h, pressão de 0,3 Torr e  $T = 70^\circ\text{C}$ . Então, os filmes foram caracterizados quanto à composição química, espessura, topografia, microestrutura e fases cristalinas, a fim de identificar correlação das características físico-químicas/propriedades do filme com os parâmetros de processo. Constatou-se que as limitações do sistema influenciaram na taxa de deposição e eficiência de *sputtering*. Dentre as variações de tensão do alvo ( $V_A$ ), tensão do porta amostra ( $V_{PA}$ ) e ciclo de HMDSO ( $t_{VA}/t_C$ ), os parâmetros que produziram os filmes com características mais promissoras foram  $V_A = -600\text{V}$ ,  $V_{PA} = -200\text{V}$ ,  $t_{VA}/t_C = 1/4$  e  $t_{VA}/t_C = 1/2$ . Estes revestimentos apresentaram significativa quantidade de cobre metálico (ou óxido de cobre), na forma de partículas esféricas de diâmetro submicrométrico e homogeneamente distribuídas, além de boa qualidade de adesão. O cobre presente no filme tem a finalidade de manter a capacidade microbicida. No entanto, testes antimicrobianos ainda precisam ser realizados para comprovar a ação requerida.

**Palavras-chave:** Deposição Física em Fase de Vapor (PVD), *Magnetron Sputtering System*, Deposição Química em Fase de Vapor Assistida por Plasma (PACVD), Superfícies Antimicrobianas.

## ABSTRACT

The COVID-19 pandemic has mobilized the world scientific community to find mechanisms to mitigate the human vulnerability to the transmission of diseases by infectious microbes, thus preventing similar global health emergencies in the future. In this scenario, the development of surfaces with antimicrobial properties is widely examined to avoid the fomite mode of transmission of infectious viruses and bacteria. Current studies have shown that, despite the proven efficiency of the approaches assessed, there are still relevant problems to be solved, especially with regard to the durability of the microbicide action and the wear resistance of the produced coatings. Therefore, this work proposes the use of the hybrid deposition technique (PVD-MS and PACVD) to produce an antimicrobial thin film of  $\text{SiO}_2 + \text{Cu}$  on an austenitic stainless-steel surface (AISI 316L). For this purpose, a Direct Current Plasma reactor with magnetron sputtering device was designed, constructed, and tested. Then, hybrid deposition experiments were performed with variation of the target voltage parameters (-500V and -600V), sample holder voltage (-100V, -200V, -300V) and silicon precursor cycle (1/8, 1/4 and 1/2). The objective was to investigate the effect of different plasma parameters on the physicochemical properties of the coatings, while sustaining the potential antimicrobial attribute. Concerning the fixed parameters, the plasma atmosphere was 80% Argon (24.0 sccm flow), 19.3% Hydrogen (5.8 sccm flow), and 0.7% precursor of silicon (flow rate of 0.2 sccm), the hybrid deposition has been performed for 1 h, with pressure of 0.3 Torr and  $T = 70^\circ\text{C}$ . Then, the films were characterized in terms of chemical composition, thickness, topography, microstructure, and crystalline phases, in order to associate the physicochemical characteristics to deposition parameters. As a result, it was found that system limitations restricted the deposition rate and sputtering efficiency. Regarding the variations of target voltage ( $V_A$ ), sample holder voltage ( $V_{PA}$ ) and HMDSO cycle ( $t_{VA}/t_C$ ), the parameters that produced the most promising films were  $V_A = -600\text{V}$ ,  $V_{PA} = -200\text{V}$ ,  $t_{VA}/t_C = 1/4$  and  $t_{VA}/t_C = 1/2$ . These coatings are composed of a significant amount of metallic copper (or copper oxide), spherical particles with sub-micrometer diameters and homogeneously distributed. In addition, they presented good adhesion quality. Nonetheless, antimicrobial tests still need to be performed to comply with the required log reduction of living microbes.

**Key words:** Physical Vapor Deposition (PVD), Magnetron Sputtering System, Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD), Antimicrobial Surfaces.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Pareto de casos acumulados de infectados e taxa de letalidade da COVID-19 no período de jan./2020 a jan./2023.....	16
Figura 2 – Casos acumulados de mortes, por região do mundo, causadas pela COVID-19 no período de jan./2020 a jan./2023.....	17
Figura 3 – Principais estágios do ciclo de replicação viral e potenciais alvos para o desenvolvimento de mecanismos antivirais .....	22
Figura 4 – Principais bactérias identificadas nos casos de IRAS de países em desenvolvimento no período de 1995 a 2008 .....	29
Figura 5 – Regimes de descargas de corrente contínua.....	32
Figura 6 – Curvas de Paschen.....	34
Figura 7 – Regiões da descarga luminescente anormal de corrente contínua.....	36
Figura 8 – Interações entre espécies do plasma e a superfície do cátodo.....	38
Figura 9 – Cinética de formação de filmes finos.....	40
Figura 10 – Efeitos das colisões de íons e partículas neutras rápidas.....	41
Figura 11 – Ilustração esquemática do sistema de <i>magnetron sputtering</i> em descarga DC.....	43
Figura 12 – Curva de livre caminho médio em função da variação de pressão .....	44
Figura 13 – Cinética do processo de deposição química.....	48
Figura 14 – Descarga luminescente anormal.....	49
Figura 15 – Difratoograma do substrato (AISI 316L).....	52
Figura 16 – Difratoograma do material utilizado como alvo (pó de cobre) .....	53
Figura 17 – Fluxograma de preparação de amostras.....	54
Figura 18 – Ilustração esquemática do reator híbrido de plasma DC.....	55
Figura 19 – Ilustração esquemática do processo de deposição híbrida assistida por plasma DC.....	56
Figura 20 – Curva de pressão em função da variação do fluxo de gases (80% Ar + 20% H <sub>2</sub> ).....	57
Figura 21 – Testes de ignição da descarga luminescente .....	58
Figura 22 – Aspecto macroscópico e parâmetros de deposição de filmes por PVD .....	59
Figura 23 – Exemplos de formação de filme isolante no alvo .....	60
Figura 24 – Variação do aspecto visual do filme depositado em função dos parâmetros de tensão e mistura gasosa .....	61
Figura 25 – Comparação de imagens de topo dos filmes (MEV).....	62



Figura 26 – Análise química por EDS da amostra #5.....	62
Figura 27 – Análise química por EDS da amostra #6.....	63
Figura 28 – Análise química por EDS da amostra #7.....	63
Figura 29 – Fluxograma do processo híbrido de deposição de filmes finos.....	65
Figura 30 – Atenuação de raios X em substrato Fe-Cr-Ni.....	70
Figura 31 – Princípio de análise do teste adesão por indentação Rockwell C, norma VDI 3198 .....	71
Figura 32 – Fases do tratamento de deposição de filme por processo híbrido em reator de plasma DC.....	73
Figura 33 – Variação da tensão em diversos pulsos da fonte durante a etapa de aquecimento e limpeza .....	75
Figura 34 – Pressão de tratamento e livre caminho médio ( $\lambda$ ) .....	76
Figura 35 – Fluxo de vazamento do sistema em cada experimento .....	77
Figura 36 – Corrente média no alvo e na amostra .....	77
Figura 37 – Plasma DC em processo híbrido de deposição de filme (PVD-MS e PACVD).....	78
Figura 38 – Descarga luminescente de corrente contínua em campo magnético .....	79
Figura 39 – Rendimento de <i>sputtering</i> do alvo de cobre bombardeado por $Ar^+$ .....	79
Figura 40 – Arco elétrico em plasma DC.....	80
Figura 41 – Espectros das amostras submetidas à variação de $V_A$ , com percentual atômico dos elementos químicos presentes no filme .....	81
Figura 42 – Percentual atômico dos elementos químicos ( $\Delta V_A$ ).....	82
Figura 43 – Espectros das amostras submetidas à variação de $V_{PA}$ , com percentual atômico dos elementos químicos presentes no filme .....	83
Figura 44 – Percentual atômico dos elementos químicos ( $\Delta V_{PA}$ ).....	84
Figura 45 – Espectros das amostras submetidas à variação de $t_{VA}/t_C$ , com percentual atômico dos elementos químicos presentes no filme .....	86
Figura 46 – Percentual atômico dos elementos químicos ( $\Delta$ ciclo HMDSO) .....	87
Figura 47 – Imagens de filmes deslocados por riscamento de amostras submetidas à variável $V_A$ .....	91
Figura 48 – Espessura e taxa de deposição ( $\Delta V_A$ ).....	92
Figura 49 – Imagens de filmes deslocados por riscamento de amostras submetidas à variável $V_{PA}$ .....	92

Figura 50 – Espessura e taxa de deposição ( $\Delta V_{PA}$ ) .....	93
Figura 51 – Imagens de filmes deslocados por riscamento de amostras submetidas à variável $t_{VA}/t_C$ .....	94
Figura 52 – Espessura e taxa de deposição ( $\Delta$ ciclo HMDSO) .....	94
Figura 53 – Imagens comparativas das partículas depositadas com $\Delta V_A$ : forma, tamanho e homogeneidade.....	96
Figura 54 – Distribuição N do tamanho das partículas dos filmes ( $\Delta V_A$ ) .....	97
Figura 55 – Imagens dos filmes depositados com $\Delta V_{PA}$ : forma, tamanho e homogeneidade.....	98
Figura 56 – Distribuição N do tamanho das partículas dos filmes ( $\Delta V_{PA}$ ).....	98
Figura 57 – Imagens dos filmes depositados ( $\Delta$ ciclo HMDSO) : forma, tamanho e homogeneidade.....	99
Figura 58 – Distribuição N do tamanho das partículas dos filmes ( $\Delta$ ciclo HMDSO) .....	100
Figura 59 – Comprimento de atenuação de raios X e espessuras dos filmes depositados.....	101
Figura 60 – Difratoograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-500V$ ; $V_{PA}=-200V$ ; $t_{VA}/t_C=1/2$ ] .....	103
Figura 61 – Difratoograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-600V$ ; $V_{PA}=-100V$ ; $t_{VA}/t_C=1/2$ ] .....	104
Figura 62 – Comparação entre difratograma da amostra [ $V_A=-600V$ ; $V_{PA}=-100V$ ; $t_{VA}/t_C=1/2$ ] e difratogramas de CuO .....	105
Figura 63 – Difratoograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-600V$ ; $V_{PA}=-200V$ ; $t_{VA}/t_C=1/2$ ] .....	106
Figura 64 – Difratoograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-600V$ ; $V_{PA}=-300V$ ; $t_{VA}/t_C=1/2$ ] .....	107
Figura 65 – Difratoograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-600V$ ; $V_{PA}=-200V$ ; $t_{VA}/t_C=1/4$ ] .....	108
Figura 66 – Difratoograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-600V$ ; $V_{PA}=-200V$ ; $t_{VA}/t_C=1/8$ ] .....	110
Figura 67 – Indentações Rockwell em amostras com $\Delta V_A$ .....	111
Figura 68 – Indentações Rockwell em amostras com $\Delta V_{PA}$ .....	112
Figura 69 – Indentações Rockwell em amostras com $\Delta$ ciclo HMDSO.....	113

Figura 70 – Combinação dos resultados de caracterização do filme produzido na condição [ $V_A=-600V$ ; $V_{PA}=-200V$ ; $t_{VA}/t_C=1/2$ ] .....	117
Figura 71 – Combinação dos resultados de caracterização do filme produzido na condição [ $V_A=-600V$ ; $V_{PA}=-200V$ ; $t_{VA}/t_C=1/4$ ] .....	119
Figura 72 – Ilustração esquemática do projeto do dispositivo de <i>magnetron sputtering</i> .....	125
Figura 73 – Combinação de ímãs permanentes utilizada no dispositivo de <i>magnetron sputtering</i> .....	126

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Metas do Programa Nacional de Prevenção e Controle de Infecções Relacionadas à Assistência à Saúde (PNPCIRAS 2021-2025).....	27
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens da técnica de superfícies microbicidas no combate às IRAS .....	30
Tabela 3 – Desempenho mínimo das atividades antimicrobianas segundo EPA.....	31
Tabela 4 – Reações e espécies presentes em diferentes regiões do plasma DC.....	36
Tabela 5 – Energias de ligação do precursor de silício .....	47
Tabela 6 – Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L .....	51
Tabela 7 – Dados estrutura cristalina do substrato (AISI 316L) .....	52
Tabela 8 – Precursores para deposição dos revestimentos.....	52
Tabela 9 – Dados estrutura cristalina do alvo .....	53
Tabela 10 – Planejamento para as séries de testes preliminares .....	56
Tabela 11 – Parâmetros variáveis de deposição.....	60
Tabela 12 – Parâmetros de plasma durante o processo de limpeza.....	66
Tabela 13 – Regime cíclico do fluxo de HMDSO em deposição híbrida .....	67
Tabela 14 – Parâmetros fixos da primeira série de experimentos.....	68
Tabela 15 – Parâmetro variável da primeira série de experimentos .....	68
Tabela 16 – Parâmetros fixos da segunda série de experimentos.....	68
Tabela 17 – Parâmetros variáveis da segunda série de experimentos.....	68
Tabela 18 – Parâmetros fixos da terceira série de experimentos.....	69
Tabela 19 – Parâmetros variáveis da terceira série de experimentos.....	69
Tabela 20 – Análise qualitativa de adesão - classes HF1 a HF6 .....	72
Tabela 21 – Formação dos compostos químicos presentes nos filmes .....	89
Tabela 22 – Percentual atômico de compostos químicos deduzidos a partir dos elementos químicos identificados por EDS .....	90
Tabela 23 – Parâmetros de distribuição normal em função de $\Delta V_A$ .....	97
Tabela 24 – Parâmetros de distribuição normal em função de $\Delta V_{PA}$ .....	99
Tabela 25 – Parâmetros de distribuição normal em função de $\Delta$ ciclo HMDSO.....	100
Tabela 26 – Relação entre posições dos planos e comprimento de atenuação .....	102
Tabela 27 – Correlação entre as propriedades dos filmes .....	113
Tabela 28 – Dados dos ímãs permanentes utilizados no projeto.....	125

Tabela 29 – Coeficiente de emissão de elétron secundário ( $\delta$ ).....	131
Tabela 30 – Coeficientes de <i>sputtering</i> para bombardeamento de $\text{Ar}^+$ com diferentes energias .....	132
Tabela 31 – Energia livre de Gibbs .....	133

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	16
1.2	OBJETIVOS .....	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
2.1	SUPERFÍCIES ANTIMICROBIANAS.....	20
<b>2.1.1</b>	<b>Estresse oxidativo</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Disfunção proteica e perda da atividade enzimática</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Controle e prevenção de IRAS</b> .....	<b>26</b>
<b>2.1.4</b>	<b>Requisitos de testes antimicrobianos (EPA)</b> .....	<b>30</b>
2.2	TECNOLOGIA DE PLASMA DE CORRENTE CONTÍNUA (DC).....	31
<b>2.2.1</b>	<b>Regime de descarga luminescente anormal</b> .....	<b>32</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Ignição da descarga luminescente</b> .....	<b>32</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Regiões do plasma DC</b> .....	<b>35</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Reações no plasma DC</b> .....	<b>37</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Interações na superfície do cátodo</b> .....	<b>37</b>
2.3	DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS .....	38
<b>2.3.1</b>	<b><i>Physical vapor deposition (PVD)</i></b> .....	<b>39</b>
<b>2.3.2</b>	<b><i>Plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD)</i></b> .....	<b>46</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>51</b>
3.1	AMOSTRAS (SUBSTRATO) .....	51
3.2	CONSUMÍVEIS PARA PRODUÇÃO DO REVESTIMENTO .....	52
3.3	PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	53
3.4	REATOR DE PLASMA UTILIZADO PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES .....	54
3.5	PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE FILME.....	56
<b>3.5.1</b>	<b>Testes Preliminares</b> .....	<b>56</b>
3.6	DEPOSIÇÃO HÍBRIDA DE FILMES FINOS ASSISTIDA POR PLASMA DC.....	65
3.7	CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES REVESTIDAS .....	69
<b>3.7.1</b>	<b>Difratometria de raios-X</b> .....	<b>70</b>
<b>3.7.2</b>	<b>Análise de adesão por indentação Rockwell</b> .....	<b>71</b>
<b>3.7.3</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura</b> .....	<b>72</b>
<b>3.7.4</b>	<b>Espectroscopia eletrônica de varredura</b> .....	<b>72</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>73</b>

4.1	COMPORTAMENTO DO PLASMA.....	73
4.1.1	<b>Fases de aquecimento e de limpeza.....</b>	<b>74</b>
4.1.2	<b>Fase de deposição de filme.....</b>	<b>75</b>
4.2	PROPRIEDADES DOS FILMES DEPOSITADOS .....	80
4.2.1	<b>Composição química e aspecto macroscópico.....</b>	<b>80</b>
4.2.2	<b>Espessura, taxa de deposição e tamanho de partículas dos filmes.....</b>	<b>91</b>
4.2.3	<b>Fases cristalinas presentes nos filmes depositados.....</b>	<b>101</b>
4.2.4	<b>Análise qualitativa de adesão.....</b>	<b>111</b>
5	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>115</b>
5.1	CARACTERÍSTICAS DO PLASMA.....	115
5.2	CARACTERÍSTICAS DOS FILMES.....	116
5.3	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	119
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>121</b>
	<b>APÊNDICE A – DISPOSITIVO DE <i>MAGNETRON SPUTTERING</i>.....</b>	<b>125</b>
	<b>ANEXO A – TABELAS .....</b>	<b>131</b>

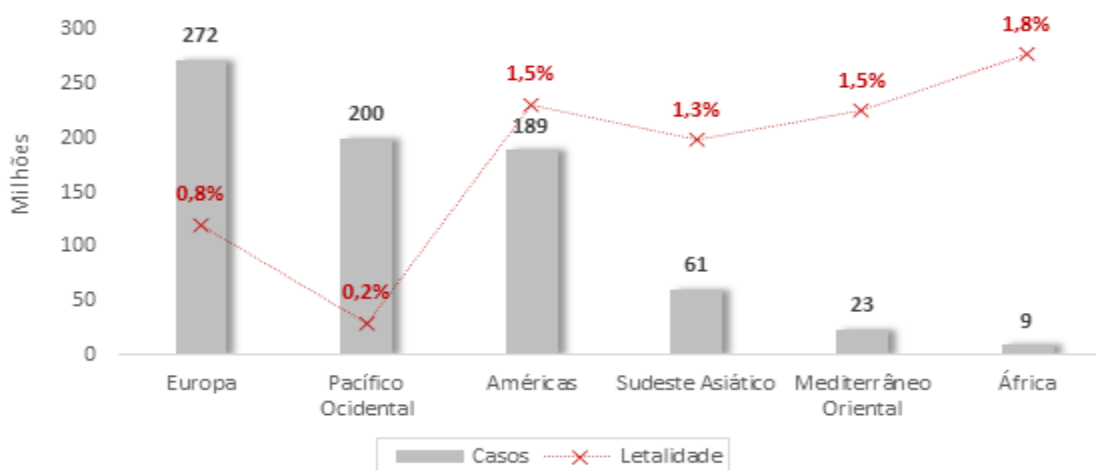
## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA

De acordo com dados recentes da Organização Mundial da Saúde (OMS), até janeiro de 2023, o novo coronavírus (SARS CoV 2) infectou mais de 753 milhões de pessoas e causou aproximadamente 6,8 milhões de mortes pelo mundo (taxa de letalidade em torno de 1%). No Brasil, durante o mesmo período, são 36,8 milhões de casos confirmados e mais de 696 mil mortes (1,9 % de letalidade). Atualmente, o Brasil ocupa a sexta posição global em número de casos acumulados (~4,9% dos casos registrados) e a segunda posição no *ranking* de mortes registradas até então (10,2% em relação ao índice global), atrás apenas dos Estados Unidos, que acumularam mais de 1 milhão de mortes.

Um panorama dos indicadores internacionais está compilado na Figura 1 e na Figura 2. A partir disso, constata-se que, apesar de concentrar cerca de 14% da população mundial, o continente americano acumula aproximadamente 25% do total de infectados. É também a região com o maior número de mortes atribuídas à COVID-19 no período de janeiro/2020 a janeiro/2023, próximo de 43% do total registrado no mundo.

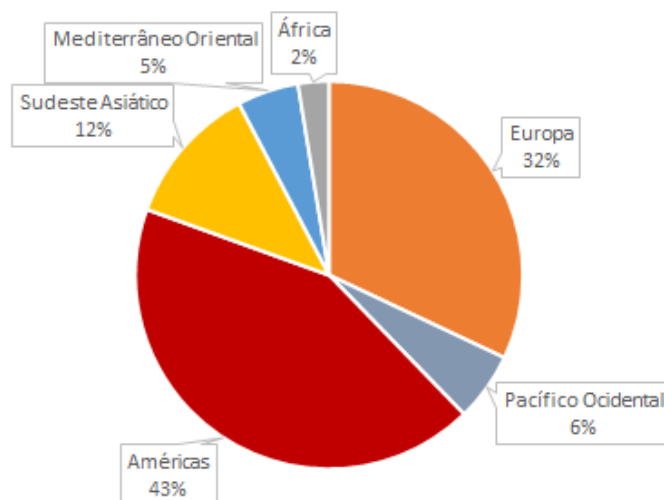
Figura 1 – Pareto de casos acumulados de infectados e taxa de letalidade da COVID-19 no período de jan./2020 a jan./2023



Fonte: Organização Mundial da Saúde (2023)



Figura 2 – Casos acumulados de mortes, por região do mundo, causadas pela COVID-19 no período de jan./2020 a jan./2023



Fonte: Organização Mundial da Saúde (2023)

A análise destes números revela o quadro grave de pandemia com alta taxa de transmissão, crescimento acelerado e significativo percentual de letalidade, que gerou crises agudas ao redor do globo, principalmente, no que se refere a sistemas de saúde e políticas econômicas. Ainda, evidenciam a situação crítica do Brasil em comparação com as demais nações. Isto posto, fez-se urgente a implementação tanto de ações emergenciais para imediato combate à propagação e mitigação de danos associados (como vacinação, distanciamento social, auxílio econômico emergencial, etc.), quanto de ações de médio e longo prazos (pesquisas científicas, programas de saúde de combate e prevenção, dentre outros) para produção de conhecimento prático e específico orientado ao enfrentamento desta e outras crises similares que possam ocorrer no futuro.

Uma das formas de minimizar a vulnerabilidade humana a surtos epidêmicos de microorganismos patogênicos é combater também a contaminação indireta propiciada por superfícies com as quais interagimos cotidianamente. Neste contexto, Boyce (2016) afirma que superfícies autodescontaminantes (revestidas por materiais biocidas, como cobre e prata) estão ganhando destaque em meio às estratégias de desinfecção e prevenção de proliferação de microorganismos infecciosos em ambientes hospitalares. Salgado *et al.* (2013) apresentam estudos em que a utilização de revestimentos de ligas de cobre em unidades de terapia intensiva de três hospitais norte-americanos apresentou associação direta com uma redução significativa de

incidência de Infecções Relacionadas à Assistência à Saúde (IRAS) nestes locais. Sagripanti *et al.* (1993) constataram que superfícies com revestimentos microbicidas, que liberam íons  $\text{Cu}^{2+}$  e íons  $\text{Fe}^{3+}$ , são capazes de inativar diferentes tipos de vírus envelopados e não envelopados. Ainda, Hodek *et al.* (2016), ao realizarem experimentos com revestimentos híbridos contendo prata, cobre e zinco, constataram que tais superfícies apresentam significativa atividade bactericida (contra *methicillin-resistant Staphylococcus aureus*) e virucida (contra HIV e outros vírus envelopados).

Neste contexto, o presente trabalho concentra esforços nas ações de médio e longo prazo com objetivo de reduzir a taxa de transmissão indireta do SARS CoV 2 (bem como outros microorganismos nocivos), por meio do desenvolvimento de filmes finos com propriedade antimicrobiana destinados, especialmente, à aplicação em instrumentação cirúrgica. Por extensão, busca-se produzir conhecimento científico a fim de auxiliar no cumprimento das metas do Programa Nacional de Prevenção e Controle de Infecções Relacionadas à Assistência à Saúde (PNPCIRAS 2021-2025), coordenado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste projeto de pesquisa é abordar materiais com ação antimicrobiana a fim de serem utilizados na fabricação de superfícies autodescontaminantes de objetos comumente encontrados em instrumentos cirúrgicos.

Propõe-se, então, o emprego de tecnologia de plasma DC para o desenvolvimento de processos robustos e replicáveis de deposição de filmes finos com propriedade biocida sobre substrato metálico. Para tanto, busca-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- Projetar, construir e testar reator de plasma DC para deposição híbrida de filmes finos por processos PVD-MS e PACVD.
- Depositar filmes finos de  $\text{SiO}_2$  contendo partículas de Cu (metálico ou óxidos) em superfícies de aço inoxidável austenítico AISI 316L com análises comparativas de parâmetros.
- Caracterizar os filmes depositados quanto a fases cristalinas, topografia, microestrutura, composição química, espessura e adesão. A finalidade é

correlacionar características físico-químicas com diferentes parâmetros de plasma.

- Quanto à atividade antimicrobiana, buscar-se-ão parcerias com centros especializados para avaliação da performance de redução viral e bacteriana.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo define os contornos de significativa importância ao tema estudado. Objetiva, por intermédio da compilação crítica e retrospectiva de várias publicações, identificar o estágio atual de desenvolvimento do tema da pesquisa. Está dividido em quatro seções, iniciando com uma discussão geral sobre superfícies antimicrobianas, seguida pela apresentação dos impactos sanitários e econômicos das IRAS bem como de tecnologias aplicadas no seu combate e prevenção. Por fim, faz-se a exposição concisa das técnicas de deposição de filmes finos selecionadas para o desenvolvimento deste projeto.

### 2.1 SUPERFÍCIES ANTIMICROBIANAS

Superfícies antimicrobianas possuem capacidade de exterminar e/ou evitar a proliferação de microorganismos nocivos à saúde humana, tais como vírus, bactérias, fungos e germes. Neste contexto, as superfícies bactericidas possuem mecanismos específicos os quais atuam ora na inibição da formação de biofilme, ora na destruição dos biofilmes já constituídos. Por isso, as estratégias variam desde o desenvolvimento de superfícies anti-incrustantes à aplicação de revestimentos que liberam substâncias biocidas. Muito se discute atualmente sobre a combinação apropriada destas linhas de pesquisa como uma iniciativa promissora ao desenvolvimento de superfícies antimicrobianas altamente responsivas à fixação e proliferação de microorganismos (SONG *et al.*, 2020).

A primeira abordagem se concentra na perspectiva acerca de superfícies resistentes à adesão de microorganismos, por exemplo, materiais superhidrofóbicos e superhidrofílicos. Li *et al.* (2018) explicam que superfícies superhidrofóbicas têm sido utilizadas como estratégias anti-incrustantes devido à diminuição do contato e, por conseguinte, da menor (ou nenhuma) adesão entre os microorganismos e a superfície. Os resultados apresentados revelam que a quantidade de bactérias, como *Staphylococcus aureus*, em superfícies superhidrofóbicas decai cerca de 99,9% após 24h. Chung (2007) identificou que superfícies com microtopografia superficial controlada (inspirada, por exemplo, na pele de tubarões) retardam acentuadamente a formação de biofilmes de *Staphylococcus aureus* em comparação com superfícies

com microtopografia não projetada. Segundo ele, a topografia da superfície atua como uma barreira física à expansão dos pequenos aglomerados de bactérias, inibindo, assim, o desenvolvimento do biofilme e, conseqüente, proliferação por toda a superfície.

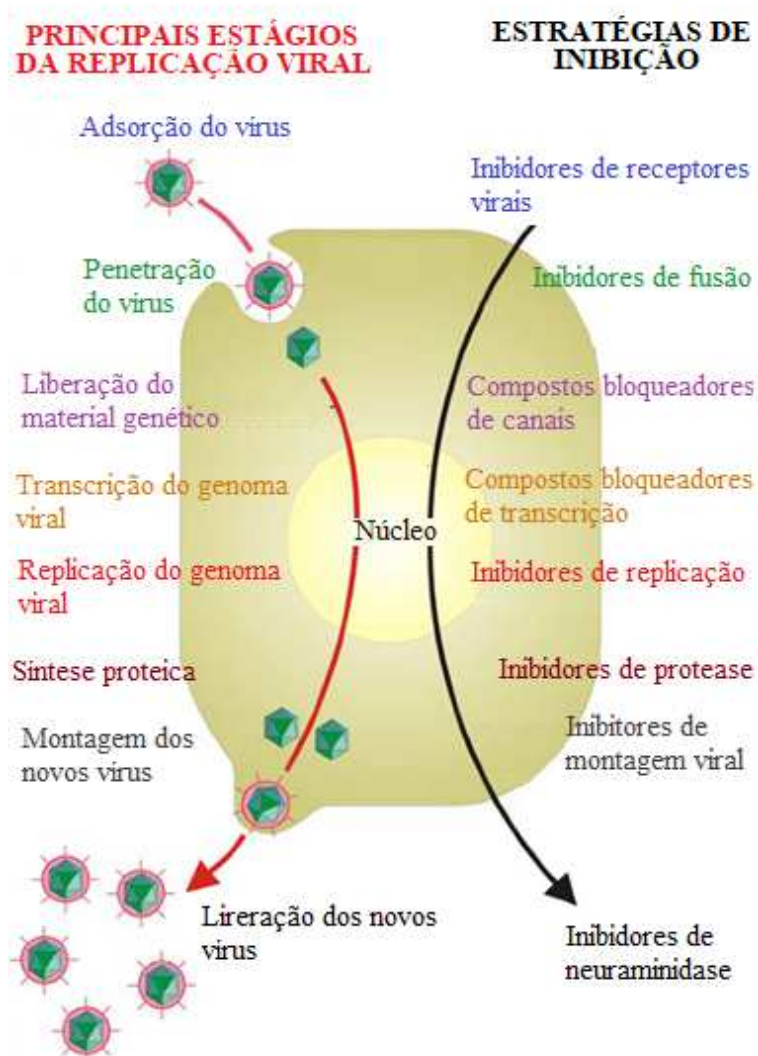
Já, a segunda está relacionada à ação de agentes microbicidas e estuda os mecanismos de toxicidade de metais (como Ag, Cu, Zn) e de compostos orgânicos. A abordagem explorada mais adiante neste capítulo é a ação biocida de íons metálicos, em especial de cobre e prata.

Assim como os revestimentos bactericidas, as superfícies virucidas atuam na inibição da capacidade de proliferação na destruição de vírus. Isto se dá, segundo Sun e Ostrikov (2020), por mecanismos de toxicidade diretos (reação com moléculas dos vírus) e indiretos (por efeito de calor localizado, radicais livres, diferença de potencial químico, etc.).

É sabido que a replicação viral depende de interações entre o vírus e uma célula hospedeira, o que pode ser observado na Figura 3. Primeiro, o vírus se liga à célula por meio de seus receptores, a seguir, o material genético (ou até mesmo a partícula viral com um todo) entra no citoplasma da célula hospedeira. O material genético é liberado do capsídeo (ou no citoplasma, ou no núcleo), e, então, transcrito. O RNA mensageiro viral conduz processos de síntese proteica. Em seguida, o genoma viral é replicado e encapsulado por proteínas estruturais sintetizadas para, assim, formar novos organismos virais. Por fim, os vírus são liberados para o exterior da célula e reiniciam todo o processo de replicação (GALDIERO *et al.*, 2011).

As estratégias vigentes para combate à proliferação viral estão, em sua maioria, relacionadas aos estágios iniciais de replicação (extracelulares), especialmente vinculados à destruição do capsídeo (que envolve e protege o material genético do vírus) ou à inativação dos receptores, que propiciam ligação dos vírus com as células hospedeiras (Figura 3).

Figura 3 – Principais estágios do ciclo de replicação viral e potenciais alvos para o desenvolvimento de mecanismos antivirais



Fonte: Adaptado de Galdiero *et al.* (2011)

Há muito tem-se conhecimento das propriedades biocidas de determinados metais, metais de transição e semimetais. Por centenas de anos, alguns destes elementos foram considerados como agentes fundamentais para conter a proliferação indesejada de microorganismos, seja em âmbito doméstico (descontaminação de água e preservação de alimentos), seja na área econômica (contenção de pragas agrícolas), ou então, na saúde pública (contenção e prevenção de infecções bacterianas).

Após a descoberta dos antibióticos, verificou-se que a aplicação desses métodos decresceu significativamente em virtude da exponencial ascensão dos novos medicamentos, particularmente no combate a infecções bacterianas. Contudo, observa-se atualmente um expressivo movimento retroativo, visto que a comunidade científica tem destacado cada vez mais a importância de se revisitar e aprimorar alguns métodos antimicrobianos empregados no passado, em razão do crescente desafio de se conter o desenvolvimento desenfreado das bactérias resistentes a antibióticos (comumente denominadas como superbactérias).

Neste contexto, Lemire *et al.* (2013) apresentam cinco principais mecanismos de toxicidade dos metais: (1) estresse oxidativo; (2) disfunção proteica e perda de atividade enzimática; (3) função da membrana prejudicada; (4) interferência na absorção de nutrientes; (5) genotoxicidade. Nota-se que os diferentes metais provocam distintos danos devido às respectivas formas de interação, as quais são regidas tanto por propriedades físico-químicas dos metais, quanto pelos processos fisiológicos dos microorganismos. Além do mais, os autores afirmam que:

Estas categorias de toxicidade de metais podem não ser exclusivas, além disso, acreditamos que, em algumas circunstâncias, a inibição do crescimento [dos microorganismos] e morte celular parecem ser resultado da combinação de diferentes mecanismos (LEMIRE *et al.*, 2013, p.376).

Nas últimas décadas, microbiologistas tem desenvolvido e testado teorias que visam explicar a ação tóxica de certos metais sobre moléculas de microorganismos. Tendo em conta a ação antimicrobiana da prata e do cobre, destacam-se, na literatura, os mecanismos de toxicidade relacionados ao **estresse oxidativo**<sup>(1)</sup>, bem como **disfunção proteica com perda de atividade enzimática**. Desse modo, segue fundamentação teórica a respeito destes dois mecanismos.

### 2.1.1 Estresse oxidativo

Decorre da alta concentração de espécies reativas de oxigênio (ERO), desencadeando reações químicas sucessivas que podem culminar na deterioração celular (ou do vírus). Sobre este processo, Barbosa *et al* (2010) explicam que:

A instalação do processo de estresse oxidativo decorre da existência de um desequilíbrio entre compostos oxidantes e antioxidantes, em favor da geração

---

<sup>(1)</sup> Vale informar que a prata não provoca diretamente o estresse oxidativo, porém o faz indiretamente (conforme exposto na seção 2.1.2).

excessiva de radicais livres ou em detrimento da velocidade de remoção desses. Tal processo conduz à oxidação de biomoléculas com conseqüente perda de suas funções biológicas e/ou desequilíbrio homeostático, cuja manifestação é o dano oxidativo potencial contra células e tecidos (BARBOSA *et al.*, 2010, p. 630).

Segundo Lemire *et al.* (2013), o processo como um todo pode ser iniciado a partir da formação de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e de superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet}$ ) como subprodutos do metabolismo do oxigênio no organismo. Então, na presença de um metal catalisador (como íon de  $\text{Fe}^{2+}$ ), produz-se um radical altamente reativo (hidroxila;  $\text{OH}^{\bullet}$ ) através da reação de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  pelo peróxido de hidrogênio (denominada Reação Fenton - 2.1). Em seguida, o  $\text{Fe}^{3+}$  (produto da Reação Fenton), quando em contato com superóxido, é reduzido a  $\text{Fe}^{2+}$  (Reação 2.2). Podendo, assim, voltar a ser oxidado por  $\text{H}_2\text{O}_2$  e produzir ainda mais  $\text{OH}^{\bullet}$ . Considerando o sistema (2.1 e 2.2), tem-se a reação denominada Haber-Weiss (Reação 2.3), na qual o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o  $\text{O}_2^{\bullet}$  são reagentes, o radical de hidroxila é um dos produtos e o ferro (II) atua como catalisador.



Os radicais hidroxila ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) formados reagem com biomoléculas intracelulares, produzindo uma série de radicais livres adicionais (tais como, tiil e peroxila), cuja ação é bastante prejudicial para a célula quando em alta concentração.

Considerando a atuação de íons de cobre em processos químicos correlatos, Strlic *et al.* (2003) realizaram testes comparativos sobre a ação catalisadora de alguns metais de transição (como Zn, Cd, Ni, Mn, Fe, Co, Cr e Cu) em reações químicas similares às supramencionadas. A partir dos resultados, eles constataram que o íon  $\text{Cu}^{2+}$  apresenta taxa de formação de espécies oxidantes significativamente superior à do  $\text{Fe}^{2+}$  e à dos demais metais analisados em condição de pH neutro. Isto sugere, portanto, que o mecanismo de toxicidade por estresse oxidativo fomentado pelo íon de cobre (II) é relativamente mais eficaz nas condições observadas.

Ainda, Weber e Rutala (2013) demonstraram em seus experimentos que altas concentrações de íons de cobre podem ser tóxicas para uma variedade



microorganismos causadores de IRAS (*Staphylococcus aureus*, *Clostridium difficile*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Mycobacterium tuberculosis*) como consequência de estresse oxidativo. Nos seus estudos, detectaram que o acúmulo de espécies ativas de oxigênio é capaz de danificar lipídios, ácidos nucleicos e proteínas, causando morte celular e também destruição de partículas virais.

Sun e Ostrikov (2020) classificam a ação de radicais livres como um mecanismo indireto de toxicidade, na qual sua atuação resulta na destruição ou na inibição da capacidade de proliferação das partículas virais. Eles destacam a ação antiviral de nanopartículas de ZnO, CuO e TiO<sub>2</sub>, caracterizando-os como agentes inorgânicos capazes de formar radicais livres nocivos aos vírus quando em contato direto com vírus dispersos em solução aquosa. Disfunção proteica e perda da atividade enzimática

Uma das vertentes estudada se relaciona com o processo de oxidação de aminoácidos catalisado por íons metálicos (Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, etc). A consequência direta pode ser a perda da atividade enzimática na catálise de reações funcionais e subsequente processo de degradação ou, pelo menos, bacteriostase (STADTMAN, 1993).

Para ilustrar, Xu *et al.* (2011) apresentam o processo em que íons de prata reagem com grupos que contêm ferro (grupos Fe-S ligados a moléculas de proteínas de bactérias *E. coli*, por exemplo), culminando em disfunção proteica e na liberação intracelular de íons de Fe<sup>2+</sup>. Em suma, íons de prata podem ocasionar diretamente a disfunção da proteína com perda da atividade enzimática e, indiretamente, o estresse oxidativo intracelular pela liberação de íons (Fe<sup>2+</sup>) catalisadores da produção de ERO. Trata-se de um exemplo prático da combinação de mecanismos (mencionada por LEMIRE *et al.*, 2013) que potencializam a toxicidade do agente biocida.

Neste âmbito, Weber e Rutala (2013) acrescentam que íons de prata apresentam os mais elevados níveis de ação bactericida entre os metais, por efeito das fortes ligações químicas com grupos funcionais das células (como dissulfetos e sulfidrila), causando a interrupção de processos metabólicos fundamentais (perda de atividades enzimáticas) e, conseqüentemente, a morte de bactérias como *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*.

### 2.1.2 Controle e prevenção de IRAS

Este capítulo visa apresentar a atual cenário dos impactos das IRAS no sistema de saúde em âmbitos global e nacional, como também os objetivos do PNPCIRAS (2021-2025). Além de mencionar as novas tecnologias que têm sido empregadas no mundo para auxiliar na prevenção e controle destas infecções.

Infecções associadas a cuidados de saúde (HCAIs - *Health Care-Associated Infections*) são infecções que os pacientes adquirem enquanto recebem tratamento médico ou intervenção cirúrgica e consistem no evento adverso mais frequente durante a prestação de cuidados. HCAI é um grande problema para a segurança do paciente e seu impacto pode resultar em internação hospitalar prolongada, incapacidade de longo prazo, aumento da resistência de microorganismos a agentes antimicrobianos, um substancial encargo financeiro adicional para o sistema de saúde, altos custos para pacientes e suas famílias, e excesso de mortes (Organização Mundial da Saúde, 2011, p.3).

De acordo com dados da Organização Mundial da Saúde (2016), cerca de 10% dos pacientes hospitalizados, na média mundial, são acometidos por infecções nosocomiais<sup>(2)</sup>. Em países desenvolvidos, o percentual cai para 7 %, enquanto, nos países em desenvolvimento, a média gira em torno de 15% (sendo 14% no Brasil). Quando se considera somente os casos referentes a unidades de terapia intensiva, os índices saltam para 30% em países desenvolvidos e podem ultrapassar 60% nos países em desenvolvimento. Dentre os principais agravantes, no Brasil, Gomes *et al.* (2020) destacam a não conformidade da estrutura físico-funcional, que abarca principalmente o não cumprimento de protocolos de higiene das mãos e utilização incorreta (ou escassez) de equipamentos de proteção individual por profissionais da saúde, a esterilização inadequada de superfícies, somada ao aumento da resistência de determinados microorganismos (como as superbactérias).

Além dos impactos na saúde e bem-estar do paciente, há que se considerar também os impactos econômicos ao sistema provocados por maiores gastos com recursos materiais e profissionais em virtude do prolongamento do tempo das internações. Segundo Allegranzi *et al.* (2011), a rastreabilidade dos custos associados é ainda precária na maioria dos países em desenvolvimento devido à complexidade do processo (coleta, organização dos dados, correlação das variáveis e inferência

---

<sup>2</sup> Infecções relacionadas ou relativas a hospitais / enfermarias.

estatística), bem como à escassez de dados sistêmicos devidamente organizados. No Brasil, as metas do Plano Nacional de Combate e Prevenção às IRAS 2021-2025 podem ser verificadas na Tabela 1. Observa-se que, em comparação com países desenvolvidos, nosso programa está em fase inicial e visa cumprir metas básicas para identificação da real situação do cenário nacional, tais como a coleta e organização de dados em um sistema unificado, bem como garantir a conformidade de protocolos sanitários elementares nas unidades de saúde (como procedimentos de esterilização).

Tabela 1 – Metas do Programa Nacional de Prevenção e Controle de Infecções Relacionadas à Assistência à Saúde (PNPCIRAS 2021-2025)

<b>Objetivos</b>	<b>Ações</b>
Promover a implementação e o fortalecimento dos programas de prevenção e controle de IRAS, em todos os níveis de gestão e assistência	Estabelecer vinculação de dados. Promover educação e qualificação em PCI <sup>(3)</sup> . Apoiar estratégias multimodais de melhoria de PCI.
Aprimorar o Sistema Nacional de Vigilância Epidemiológica das IRAS e RM <sup>(4)</sup>	Melhorar a regularidade da notificação e qualidade dos dados de IRAS e RM. Implementar mecanismos de retroalimentação das informações de IRAS e RM.
Ampliar o monitoramento da adesão às diretrizes nacionais e aos protocolos de prevenção e controle de infecções (PCI).	Promover a implementação e o monitoramento dos Protocolos de Prevenção de IRAS. Gerenciar uso de antimicrobianos nos serviços de saúde.
Reduzir nacionalmente a incidência das IRAS prioritárias	Revisar, elaborar e disseminar material técnico. Promover parcerias (técnico-científicas) para implementação de guias de recomendação.
Prevenir e controlar a disseminação de microrganismos multirresistentes prioritários nos serviços de saúde.	Monitorar nacionalmente os surtos infecciosos associados à assistência à saúde. Desenvolver ações para reduzir a disseminação dos microrganismos multirresistentes prioritários

Fonte: PNPCIRAS 2021-2025 (2021)

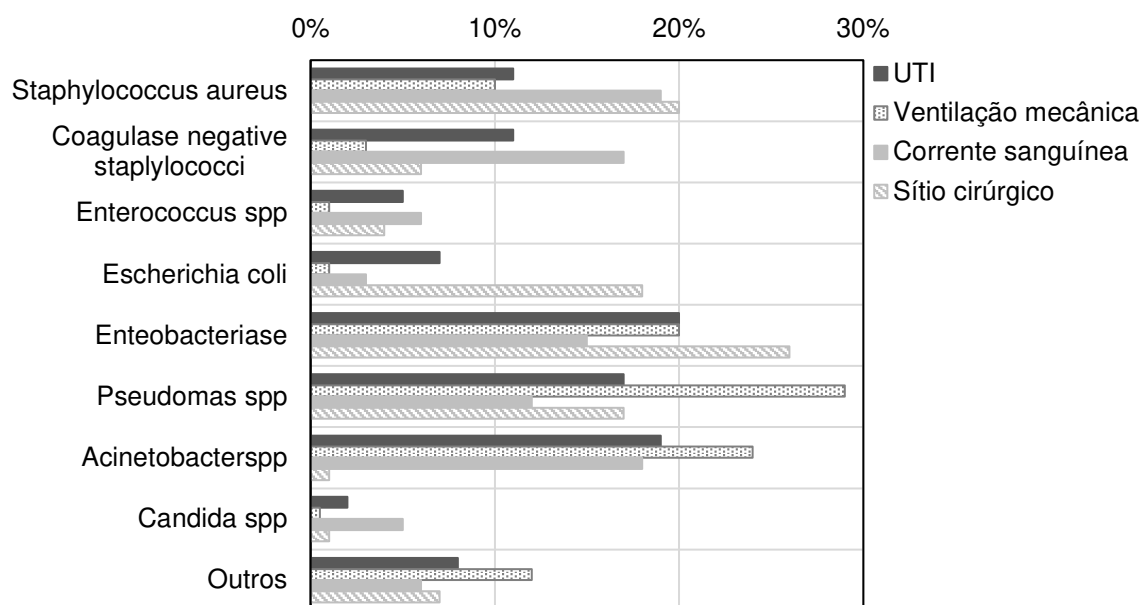
A magnitude do impacto financeiro, a OMS (2011) informa que, nos Estados Unidos, os custos anuais associados a IRAS são em média U\$2,5 bilhões. Na Europa, estes custos são da ordem de 7 bilhões de euros e correspondem ao incremento de 4 a 14 dias no tempo médio das internações. Nos países em desenvolvimento, estima-se uma faixa de aumento de 5 a 29 dias no tempo médio de internações associadas a IRAS. O que pode acarretar custos financeiros ainda mais expressivos.

<sup>(3)</sup> Prevenção e Controle de Infecções

<sup>(4)</sup> Resistência Microbiana

De acordo com o *Center for Disease Control and Prevention* (2019), os tipos mais recorrentes IRAS são infecção de corrente sanguínea vinculada a procedimento de cateterismo venoso central, infecções do trato urinário associadas a cateter, infecção de sítios cirúrgicos, infecções associadas a procedimento de ventilação mecânica, bem como infecções atreladas a bactérias resistentes a antibióticos (*C. difficile* e MRSA). Vale lembrar que os agentes infecciosos relacionados à assistência à saúde mais frequentes nos Estados Unidos e que apresentam alta incidência de transmissão indireta por superfícies contaminadas são *Clostridium difficile* e *methicillin-resistant Staphylococcus aureus*. Nos países em desenvolvimento, *Staphylococcus aureus* também ocupa posição de destaque no *ranking* de bactérias (Figura 4) responsáveis por infecções nosocomiais (ALLEGIANZI, 2011). Considerando a relevância epidemiológica no Brasil, a Câmara Técnica de Resistência Microbiana em Serviços de Saúde (CATREM/Anvisa) definiu quatro microrganismos prioritários às ações de redução da disseminação nos serviços de saúde, são eles: *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter spp.*, *Staphylococcus aureus* e *Enterococcus spp.*

Figura 4 – Principais bactérias identificadas nos casos de IRAS de países em desenvolvimento no período de 1995 a 2008



Fonte: Adaptado de Allegranzi et al. (2011)

Posto isso, verifica-se hoje a necessidade de novos estudos e, conseqüentemente, a criação de novas técnicas para esterilização de superfícies, tais como: métodos de desinfecção por fotossensibilizadores ativados por luz, esterilização por aparelhos de emissão de luz UV, sistemas automatizados de descontaminação de ambientes (emissão de gás ozônio em ambientes fechados), bem como por superfícies antimicrobianas (superfícies anti-incrustantes e superfícies microbicidas).

Entretanto, Boyce (2016) alerta que a adoção dos novos métodos de desinfecção mencionados deve ser entendida, por enquanto, como um procedimento complementar aos tradicionais protocolos de práticas manuais de desinfecção dos ambientes hospitalares. Visto que, a maioria destas inovações ainda carece de avaliação mais aprofundada quanto à sua eficácia *in loco*, como também à sua viabilidade financeira. No caso das superfícies microbicidas os principais pontos expostos por Boyce (2016) estão organizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens da técnica de superfícies microbicidas no combate às IRAS

Vantagens	Desvantagens
Processo de descontaminação é contínuo (enquanto durar a capacidade biocida do revestimento)	Revestimento não pode ser aplicado em todas as superfícies do ambiente hospitalar (limitação produtiva: tamanho e material).
Não é suscetível a práticas de limpeza inadequadas por parte de trabalhadores do setor	Eficácia em relação à redução de IRAS não foi cientificamente comprovada (poucos testes <i>in loco</i> ).
Ação antimicrobiana abrange uma larga faixa de microorganismos (por exemplo, bactérias, vírus, fungos).	Custos de desenvolvimento e aplicação não foram estimados
Apresentam pouca ou nenhuma toxicidade aos humanos	Não se verificou a sua eficácia após repetidos processos tradicionais de limpeza manual (ação de produtos químicos na vida útil dos revestimentos).

Fonte: Adaptado de Weber e Rutala (2013)

As desvantagens, mencionadas na Tabela 2, evidenciam a necessidade de mais investigação científica para entendimento e melhoria da tecnologia de superfícies autodescontaminantes, por meio de filmes mais resistentes e testados *in loco*, além de planejamento produtivo (desenvolvimento de técnicas) que viabilize manufatura em larga escala.

### 2.1.3 Requisitos de testes antimicrobianos (EPA)

Diante da escassez de padrões internacionais para testar e qualificar superfícies com ação antimicrobiana de médio e longo prazos, a Agência de Meio Ambiente dos Estados Unidos (EPA - *Environmental Protection Agency*) recebeu diversos questionamentos sobre quais critérios deveriam ser empregados para verificação de eficácia residual<sup>(5)</sup> de superfícies. Consequentemente, em outubro de 2020, a EPA organizou e publicou primeiras orientações e métodos de testes para que as partes interessadas (empresas, centros de pesquisas, etc.) pudessem avaliar seus produtos e, então, alegar eficácia residual em conformidade com uma Organização de controle. Os métodos e orientações de teste revisados estão disponíveis no documento EPA-HQ-OPP-2020-0529.

<sup>(5)</sup> Efeito antimicrobiano contínuo além do tempo inicial de aplicação, variando de dias, semanas, meses ou até anos.

De acordo com a EPA, produtos com alegações de eficácia residual se enquadram em duas categorias: (a) desinfetantes que também fornecem eficácia residual e (b) produtos antimicrobianos residuais suplementares (tais como revestimentos, tintas, superfícies sólidas) que não atendem aos padrões da EPA para desinfetantes, mas são destinados para serem usados como um complemento às práticas de desinfecção padrão.

Na Tabela 3, é possível verificar os requisitos mínimos de desempenho antimicrobiano de acordo com EPA. Portanto, para os revestimentos desenvolvidos neste trabalho, a performance padrão de redução bacteriana e viral é de 3-log, isto é, redução equivalente a 99,9%.

Tabela 3 – Desempenho mínimo das atividades antimicrobianas segundo EPA

<b>Crítérios</b>	<b>Desinfetantes</b>	<b>Sólidos e Pinturas</b>
Duração propriedade biocida	24h	Anos
Performance padrão de redução bacteriana	5-log reduction	3-log reduction
Performance padrão de redução viral	3-log reduction	3-log reduction
Tempo para atingir redução padrão	≤ 10 min.	1 - 2h

Fonte: Adaptado de EPA-HQ-OPP-2020-0529 (2020)

## 2.2 TECNOLOGIA DE PLASMA DE CORRENTE CONTÍNUA (DC)

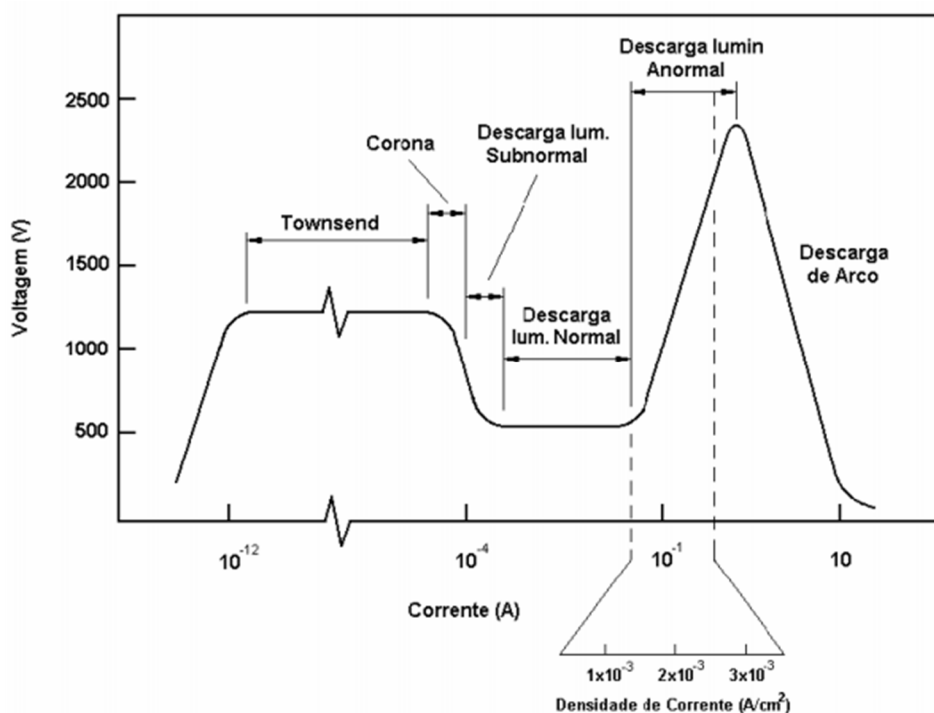
Nesta seção faz-se a apresentação dos fundamentos de plasma DC relevantes para as técnicas de fabricação escolhidas, a saber PVD e PACVD. O objetivo é discorrer sobre conceitos básicos pertinentes à realização deste trabalho de pesquisa. O conteúdo aborda regime de descarga luminescente anormal, distintas regiões do plasma DC (quanto ao potencial elétrico), condições mínimas de ignição da descarga luminescente e parâmetros de controle, principais reações do plasma DC, bem como interações entre as espécies do plasma e a superfície do cátodo.

### 2.2.1 Regime de descarga luminescente anormal

A descarga de corrente contínua pode apresentar diferentes regimes a depender dos parâmetros de tensão e de corrente elétrica empregados (de acordo com curvas apresentadas na Figura 5). A utilização do regime de descarga luminescente anormal é o objetivo de aplicação deste projeto, pois apresenta características mais adequadas ao tratamento de superfície proposto, são elas:

- Controle da potência do processo, isto porque, neste regime, a corrente cresce respeitando certa proporção em relação ao aumento da tensão;
- O plasma gerado envolve uniformemente toda a superfície do cátodo, sendo um aspecto fundamental para o tratamento de superfície aplicado aqui.

Figura 5 – Regimes de descargas de corrente contínua



Fonte: Adaptado de Pavanati (2009)

### 2.2.2 Ignição da descarga luminescente

A ignição da descarga luminescente de plasma DC depende da existência de colisões inelásticas com transferência de energia suficiente para remover elétrons

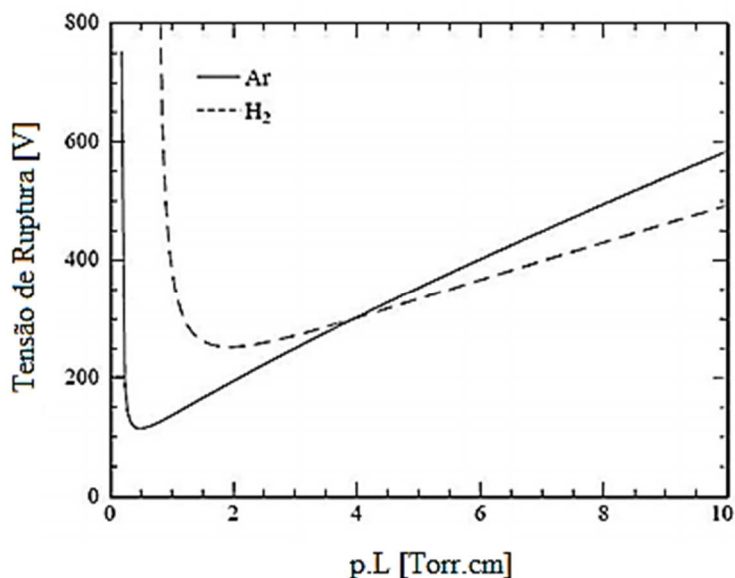


(energia de ionização) de partículas neutras. Para se ter uma ideia, a energia necessária para ionização do átomo de argônio é próxima de 16 eV. Enquanto a energia de um elétron primário, que está presente no ar atmosférico em decorrência da radiação cósmica, é de aproximadamente 2 eV.

Assim, quando se aplica diferença de potencial entre dois eletrodos em uma câmara composta por gás argônio, cada elétron primário presente na atmosfera do interior do reator, precisa adquirir energia do campo elétrico suficiente (cerca de 8 vezes da sua energia inicial) para ser capaz de ionizar um átomo de argônio e formar o primeiro pares elétron-íon. Então, o íon formado ( $\text{Ar}^+$ ), por ação do campo elétrico, é acelerado e colidem com o cátodo. Este bombardeamento catódico acarreta uma série de reações (apresentadas mais à frente), dentre as quais, a liberação de elétrons secundários ( $e_{\text{sec}}$ ). Por sua vez, os  $e_{\text{sec}}$  são acelerados em direção ao ânodo, podendo atingir energia equivalente ao potencial elétrico do cátodo (no caso deste trabalho, próximo de 500 eV e 600 eV). Esta energia é suficiente para que cada elétron secundário ionize dezenas de átomos de argônio. acarretando efeito de ionização em cadeia. A partir do instante em que a taxa de ionização passa a ser superior à taxa de recombinação, o dielétrico do gás se rompe, a descarga luminescente é formada em regime autossustentável (CHAPMAN, 1980).

Segundo Lieberman e Lichtenberg (1994), as condições para a ignição da descarga luminescente de corrente contínua foram analisadas empiricamente e, com isso, identificou-se uma relação entre os parâmetros básicos de tensão (V), distância entre os eletrodos (L) e pressão interna da câmara do reator (p). Pela interpretação da Figura 6, observa-se que os pontos acima das curvas (de Ar e  $\text{H}_2$ ) correspondem a condições de plasma nas quais a descarga luminescente é autossustentável. Enquanto, os pontos sobre as curvas indicam as tensões de ruptura do dielétrico do respectivo gás em função da variação do produto entre p e L. Compõem, portanto, a linha de transição da descarga escura (região abaixo da linha) para a descarga luminescente (região acima da linha). Este fenômeno de transição é denominado como ruptura do dielétrico do gás (lei de Paschen), cujo efeito prático é a produção de elétrons independente da radiação externa e, por conseguinte, a descarga luminescente autossustentável.

Figura 6 – Curvas de Paschen



Fonte: Adaptado de Lieberman e Lichtenberg (1994)

É interessante examinar algumas características das curvas de Ar e H<sub>2</sub>, as quais descrevem condições importantes para ignição e manutenção do plasma.

- Considerando os pontos de mínima condição de tensão de ruptura em que a primeira derivada da curva é igual a zero, a utilização de gás argônio permite ignitar o plasma DC em condições de menor tensão (~120V) e pressão do que a utilização do gás hidrogênio (~250V).
- O crescimento exponencial da curva à esquerda do ponto de mínima condição de ruptura ocorre devido ao decréscimo da pressão (considerando “L” fixo), a ponto de o livre caminho médio ( $\lambda$ ) se aproximar (ou superar) o valor da distância entre os eletrodos (L). Disso decorre que a quantidade de colisões entre partículas diminui vertiginosamente. Como efeito, não há ionização suficiente para manter a condição autossustentável do plasma. Logo, a curva de Paschen se torna praticamente paralela em relação ao eixo das coordenadas, indicando tensões de ruptura acentuadamente maiores a cada pequeno decréscimo do produto  $p \times L$ . Vale sublinhar que as condições de pressão deste trabalho se encaixam neste comportamento de crescimento exponencial da tensão de ruptura, o qual é minimizado pela ação do campo magnético aplicado.

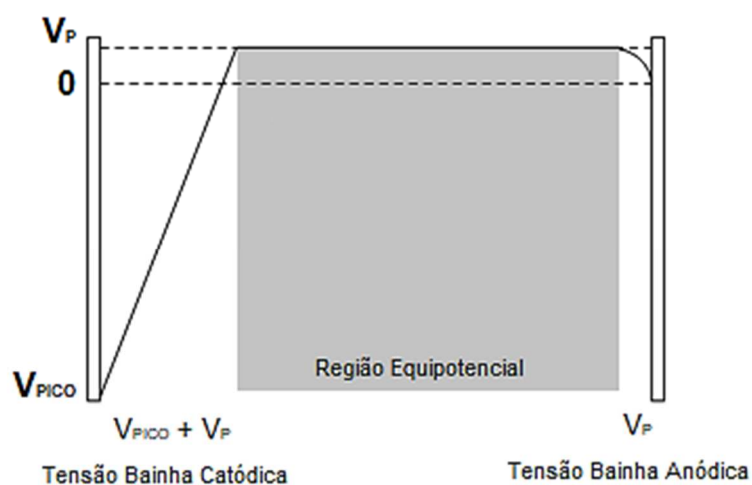
- Crescimento linear à direita advém do incremento de pressão, o que gera diminuição livre caminho médio e, por consequência, maior perda de energia por colisões. Portanto, a tensão de ruptura necessária passa a ser maior para compensar essas perdas.

### 2.2.3 Regiões do plasma DC

No que refere à distribuição do potencial elétrico da descarga, Chapman (1980) afirma que o regime de descarga luminescente anormal apresenta três regiões espaciais distintas, as quais compreendem em duas regiões escuras próximas ao cátodo e ao ânodo (bainha catódica e bainha anódica, respectivamente) e uma região luminescente entre os eletrodos (ver Figura 7). Tais regiões podem ser descritas da seguinte forma:

- Bainha catódica: apresenta campo elétrico com intensidade resultante da diferença entre o potencial elétrico da região luminescente e o potencial aplicado ao cátodo. Trata-se, pois, do local em que se concentra a maior diferença potencial (ddp) da descarga. Logo, onde as espécies carregadas do plasma (íons positivos e elétrons) adquirem maior quantidade de energia por ação do campo elétrico.
- Bainha anódica: apresenta ddp bastante inferior à verificada na bainha catódica. Portanto, a aceleração de espécies carregadas do plasma é muito menor, e verifica-se que somente elétrons com alta energia conseguem vencer a barreira criada na bainha anódica e atingir o ânodo.
- Região Luminescente: extensão equipotencial em que ocorre grande parte das colisões elásticas e inelásticas (espalhamento, ionização, recombinação, excitação e relaxação). O efeito luminescente ocorre devido à liberação de energia na forma de *fóton* como resultado processo de relaxação de espécies excitadas.

Figura 7 – Regiões da descarga luminescente anormal de corrente contínua



Fonte: Adaptado de Chapman (1980)

Na Tabela 4, são apresentados tipos de reações e espécies presentes em cada região do plasma. O claro entendimento destes processos é fundamental para adequada utilização de processamentos assistidos por plasma DC.

Tabela 4 – Reações e espécies presentes em diferentes regiões do plasma DC

Região	Reações	Espécies Presentes
Região luminescente	Ionização Excitação Relaxação Dissociação Recombinação	Átomos/moléculas neutras Elétrons Átomos excitados Íons Átomos do cátodo
Superfície do cátodo e bainha catódica	Transferência de carga Pulverização catódica Implantação Adsorção Difusão Redeposição	Elétrons Íons Moléculas/átomos neutros (gás) Átomos do cátodo
Superfície do ânodo e bainha anódica	Deposição Interdifusão (fase sólida)	Elétrons Íons Átomos do cátodo Átomos do ânodo

#### 2.2.4 Reações no plasma DC

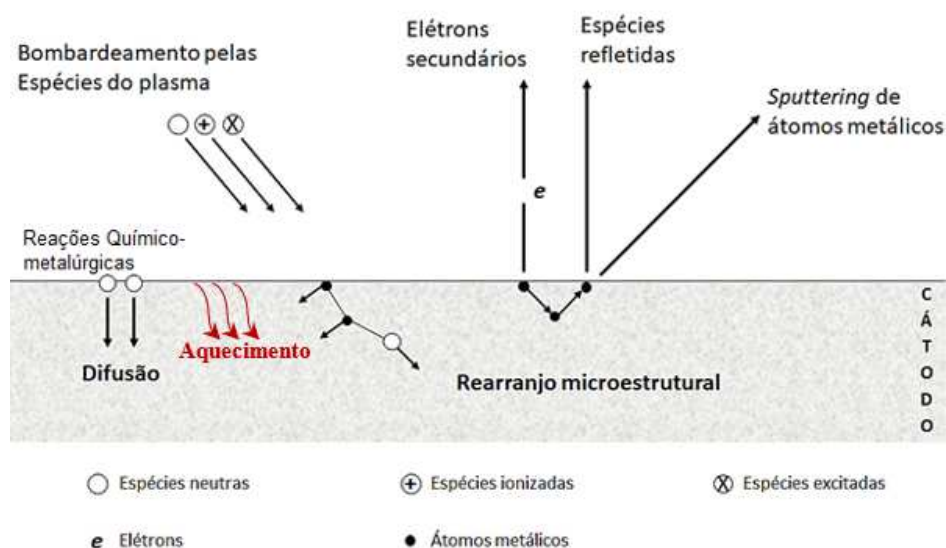
A atmosfera do plasma gerado é composta por elétrons, íons de carga positiva (em alguns casos negativa) e partículas neutras, que interagem entre si através de choques elásticos e inelásticos. A dinâmica de colisões entre as espécies provoca transferências de energia cinética e potencial, resultando em processos de ionização, recombinação, excitação e relaxamento, dissociação de moléculas, dentre outros (CHAPMAN, 1980). A seguir, uma breve apresentação dos principais processos:

- Ionização: formação de íons positivos ( $n_i$ ) e liberação de elétrons ( $n_e$ ), processo fundamental para manutenção do grau de ionização do plasma.
- Recombinação: combinação entre íons positivos e elétrons, resultando em partículas neutras ( $n_g$ ). Trata-se do processo inverso à ionização e, portanto, gera decréscimo no grau de ionização do plasma.
- Excitação e Relaxação: o primeiro representa a migração de elétrons de um nível de menor energia para outro com energia superior, formando as espécies excitadas. Já o segundo consiste no caminho inverso, em que elétrons situados em um nível de energia superior retornam para seu nível de equilíbrio, podendo gerar liberação de fótons. O que determina o aspecto luminescente do plasma.
- Dissociação de moléculas: quebra de ligações de uma molécula em decorrência das colisões entre elétrons e moléculas, resultando na formação de espécies atômicas e/ou radicais.

#### 2.2.5 Interações na superfície do cátodo

Considerando a ação do campo elétrico na Bainha Catódica, as espécies do plasma (partículas neutras e íons positivos) chocam-se com a superfície do cátodo e, conforme apresentado na Figura 8, os seguintes efeitos podem ocorrer: reflexão de íons / partículas neutras; liberação de elétron da superfície do cátodo (elétrons secundários); implantação de íons no material do cátodo; rearranjos estruturais no cátodo, tais como mudança de concentração de vacâncias e átomos intersticiais; ejeção de átomos do cátodo (*sputtering*); aquecimento do cátodo.

Figura 8 – Interações entre espécies do plasma e a superfície do cátodo



Fonte: Adaptado de Brunatto (2000)

Em geral, é importante enfatizar que a escolha da tecnologia de plasma DC para assistir os processos de deposição de filmes finos deste projeto se deu, sobretudo, em virtude da alta energia de seus componentes (espécies ativas em decorrência colisões mencionadas). O que propicia melhores condições de reatividade química em menores temperaturas de processamento.

### 2.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

A produção de revestimentos por deposição de filmes finos é um processo usualmente aplicado na área de engenharia de superfície, tendo como finalidade a produção de filmes homogêneos, com espessuras em média até 10  $\mu\text{m}$ , fortemente aderidos à superfície e, geralmente, com excelente resistência ao desgaste. Segundo Bunshah (2001), a deposição de filmes pode ser entendida como resultado de três etapas consecutivas:

- Formação das espécies de deposição;
- Transporte das espécies de deposição desde a fonte até o substrato;
- Crescimento de filme no substrato.

Dentre as principais aplicações, destacam-se deposição de filmes de alta dureza em ferramentas de corte e conformação mecânica, deposição de filmes com

propriedades bioquímicas específicas em biocomponentes, além de objetos decorativos.

As técnicas de deposição selecionadas na execução deste trabalho são *Physical Vapor Deposition* com dispositivo de *Magnetron Sputtering* (PVD-MS) e *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition* (PACVD) e a serem empregadas em reator de plasma DC de forma concomitante. Por isso, a seguir, tem-se uma breve apresentação do arcabouço teórico destes procedimentos tecnológicos.

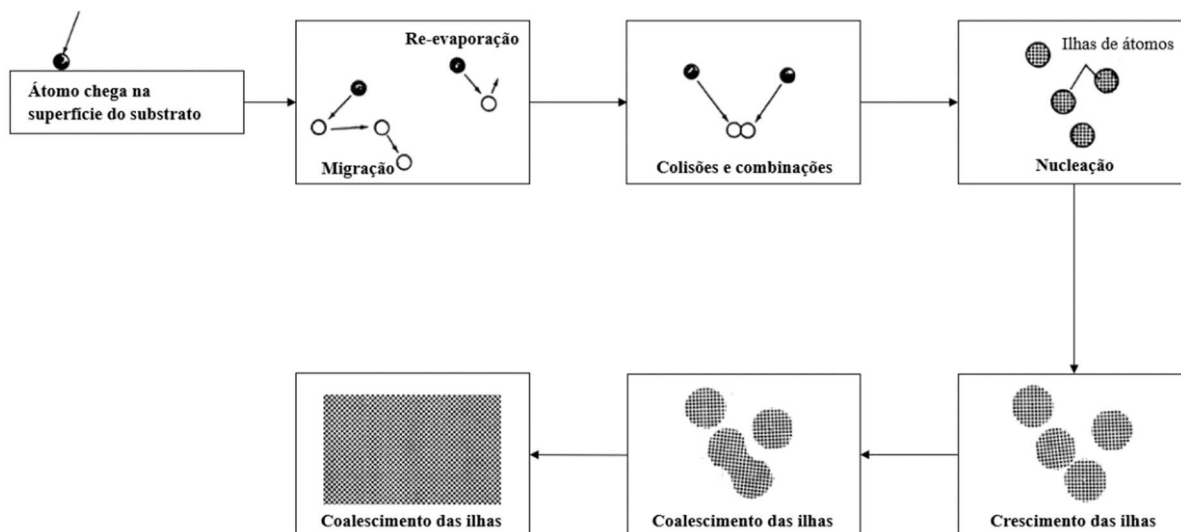
### 2.3.1 Physical vapor deposition (PVD)

*Physical Vapor Deposition* refere-se a um processo de vaporização / sublimação (de um alvo) por meio de mecanismos físicos e subsequente deposição (condensação) deste material na forma de filme fino sobre a superfície de um substrato selecionado (GUDMUNDSSON, 2020). No PVD, a transformação física para a fase de vapor pode ser provocada tanto pela adição de energia na forma de calor (energia térmica), quanto pela transferência de quantidade de movimento resultante de bombardeamento de espécies de elevada energia (energia cinética). Neste trabalho, utiliza-se a transferência energia cinética que realiza a pulverização catódica, conhecida como *sputtering*.

Considerando as três etapas fundamentais de deposição de filme, pode-se apresentar o processo PVD conforme:

- Etapa 1: Formação de espécies de deposição em fase de vapor por efeito de *sputtering* do alvo (fonte do material que compõe o filme a ser depositado).
- Etapa 2: O vapor se transposta da fonte para o substrato. Nesta etapa, é crucial que taxa de espalhamento seja baixa o suficiente para garantir que uma fração substancial dos átomos pulverizados do alvo chegue na superfície do substrato e com energia suficiente para nucleação e crescimento de filme.
- Etapa 3: As espécies de deposição chegam na superfície do substrato, condensam, difundem para regiões favoráveis à nucleação e desencadeiam uma série de reações químicas. Como resultado, inicia-se a etapa de crescimento de filme no substrato (Figura 9): nucleação, formação de ilhas, crescimento das ilhas, coalescimento das ilhas, formação do filme contínuo e crescimento vertical do filme.

Figura 9 – Cinética de formação de filmes finos

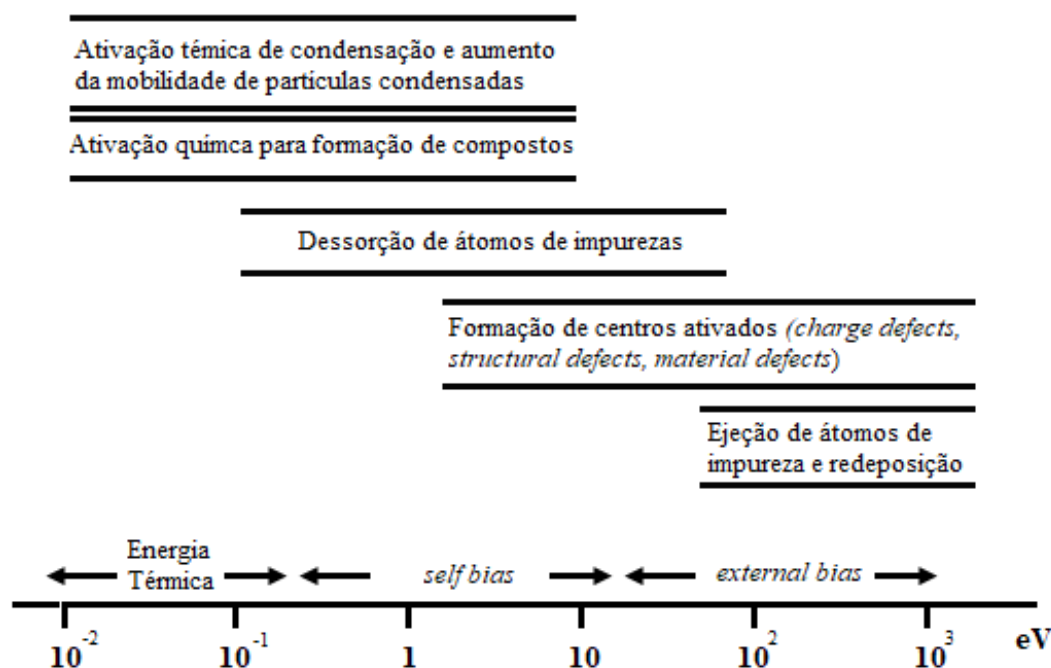


Fonte: Adaptado de Chapman (1980)

Verifica-se também que a estrutura e as propriedades do filme depositado são influenciadas pelo bombardeamento espécies energéticas do plasma adjacente à superfície do substrato. Conforme ilustrado na Figura 10, a depender da energia com que as espécies ativas colidem com o filme, observam-se efeitos favoráveis à reatividade química e mobilidade de espécies (difusão superficial), dessorção de impurezas, formação de sítios energéticos para nucleação, *sputtering* e redeposição de espécies do filme (preenchimento de defeitos de cobertura), dentre outros efeitos.



Figura 10 – Efeitos das colisões de íons e partículas neutras rápidas



Fonte: Adaptado de Bunshah (2001)

É importante ressaltar que a pressão é um parâmetro limitante do processo de PVD. Conforme discutido na seção 2.2.2, para uma dada tensão de ruptura há uma pressão mínima que garante a manutenção da descarga de corrente contínua (taxa de ionização por colisões). Por outro lado, deve-se considerar um valor máximo de pressão para evitar efeitos acentuados de espalhamento<sup>6</sup> dos átomos pulverizados do cátodo. Os principais efeitos indesejados do espalhamento são a redeposição no alvo, a deposição em outras superfícies do reator (como as paredes da câmara), além da pouca adesão do filme depositado em virtude baixa energia com que estes átomos chegam no substrato. Diante disso, verifica-se que há uma faixa estreita de pressão para se executar o processo PVD a fim de garantir tanto a manutenção do plasma DC, quanto a ocorrência de uma taxa aceitável de espalhamento (LIEBERMAN e LICHTERNBERG, 1994). Nesta conjuntura, o sistema de *magnetron sputtering* foi desenvolvido para superar esta limitação.

<sup>6</sup> Ocorre em decorrência de colisões elásticas entre os átomos pulverizados e espécies presentes na atmosfera do plasma. Quanto maior a pressão, maior a densidade de espécies e, por conseguinte, maior a probabilidade de ocorrer tais colisões (menor o livre caminho médio). Como resultados indesejados, vale destacar a mudança de direção do deslocamento e perda de energia dos átomos pulverizados.

A técnica *de magnetron sputtering* foi criada durante os anos de 1960 e 1970 e, desde então, tem sido o principal método utilizado para PVD em plasma DC. Isto porque resolve uma limitação crucial observada na descarga luminescente convencional: proporciona taxa de ionização suficiente para manutenção do plasma DC mesmo em condição de baixa pressão (por exemplo,  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  Torr). Gudmundsson (2020) reforça a relação empírica entre a corrente e a tensão da descarga (Equação 2.5) e constata que a eficiência do confinamento de elétrons pelo campo magnético (indicada pelo expoente “ $n$ ”) implica em significativo incremento da corrente, sem necessitar de acréscimo expressivo da tensão. Portanto, a vantagem comparativa da descarga DC magnética se dá em virtude da geração de maior densidade de corrente em condição de menor pressão e menor tensão elétrica.

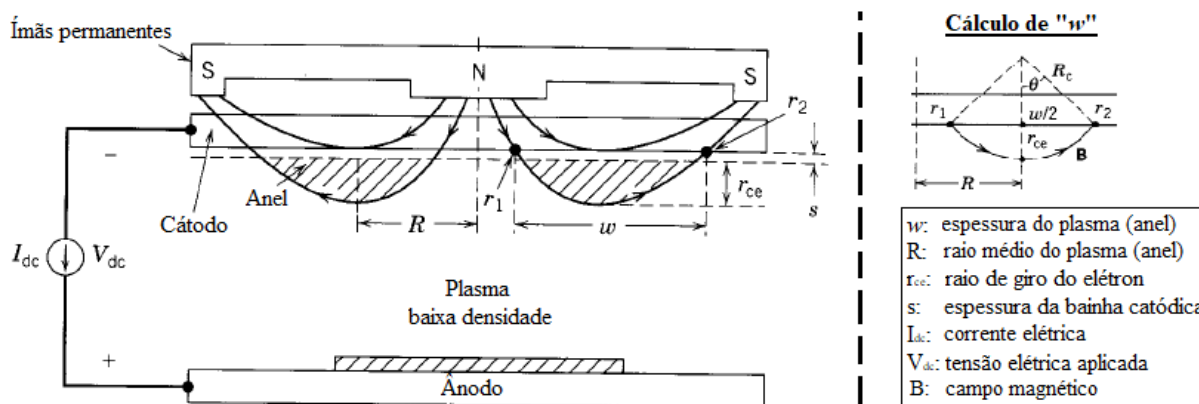
$$I_D = k \cdot V_D^n \quad (2.5)$$

Em que,

- $I_D$ : corrente da descarga
- $k$ : constante (depende de material do alvo, gás, campo magnético)
- $V_D$ : tensão da descarga
- $n$ : eficiência do confinamento de elétrons

Na Figura 11, o alvo está posicionado no cátodo e, imediatamente atrás dele, observam-se os ímãs permanentes cuja finalidade é formar linhas de campo magnético capazes de confinar boa parte dos elétrons na região próxima ao cátodo. Na outra extremidade está o ânodo, no qual se posicionou a amostra a ser revestida. A vista superior da região luminescente do plasma tem formato de anel. Já, a seção transversal tem a forma apresentada na vista frontal (região hachurada), em que “ $r_{ce}$ ” expressa o raio de giro do elétron, “ $R$ ” indica a distância entre o centro do anel magnético e o ponto em que a linha de campo é tangente ao plano da superfície do cátodo, “ $w$ ” representa a largura do campo magnético.

Figura 11 – Ilustração esquemática do sistema de *magnetron sputtering* em descarga DC



Fonte: Lieberman e Lichtenberg (1994)

Este sistema opera sob influência combinada entre os campos elétrico e magnético, conforme a seguinte dinâmica:

- Influência do campo magnético: as linhas de campo magnético (direção norte-sul), que atravessam o cátodo e entram no plasma (ver Figura 11), têm o objetivo de confinar elétrons nesta região (chamada de região de ionização) e, com isso, aumentar a quantidade de colisões entre as espécies do plasma.
- Influência do campo elétrico: após cada colisão, partículas/átomos neutros não confinados pelo campo magnético (por exemplo, Argônio) podem ser ionizados ( $Ar^+$ ) e, como efeito do campo elétrico da bainha catódica, são acelerados em direção ao cátodo. Ao atingirem o cátodo com alta energia, pode-se observar, dentre outros fenômenos, a liberação de elétrons secundários e átomos do alvo. Então, estes novos elétrons são acelerados pela força elétrica em direção ao plasma e boa parte deles fica oscilando, por um período maior, na região de ionização em razão da ação dos campos magnético ( $B$ ) e elétrico ( $E$ ).

É importante lembrar que os elétrons secundários confinados pelo campo magnético são os principais responsáveis por novos processos de ionização, isto é, pela manutenção do plasma DC (LIEBERMAN e LICHTERNBERG, 1994).

Enquanto isso, os átomos pulverizados do cátodo se deslocam em direção à amostra para condensar na superfície na forma de filme. Cabe citar que o transporte

eficiente destes átomos para o substrato depende da ocorrência de colisões durante o percurso (que geram efeitos de espalhamento), visto que se trata de um processo direcional. Por isso, quanto menor a pressão, menor a densidade de partículas no caminho e, portanto, menor a probabilidade de colisões entre estes átomos e partículas do plasma. Garantindo, assim, que o átomo pulverizado do alvo chegue à superfície do substrato e tenha energia suficiente para iniciar processo de deposição do filme. Na prática, estima-se a pressão ( $p$ ) e regula-se a distância ( $L$ ) entre alvo e substrato de modo que o livre caminho médio ( $\lambda$ ) seja mais próximo possível ao comprimento “ $L$ ”. Baseando-se na Equação 2.6, tem-se a curva característica de livre caminho médio em função da pressão apresentada na Figura 12.

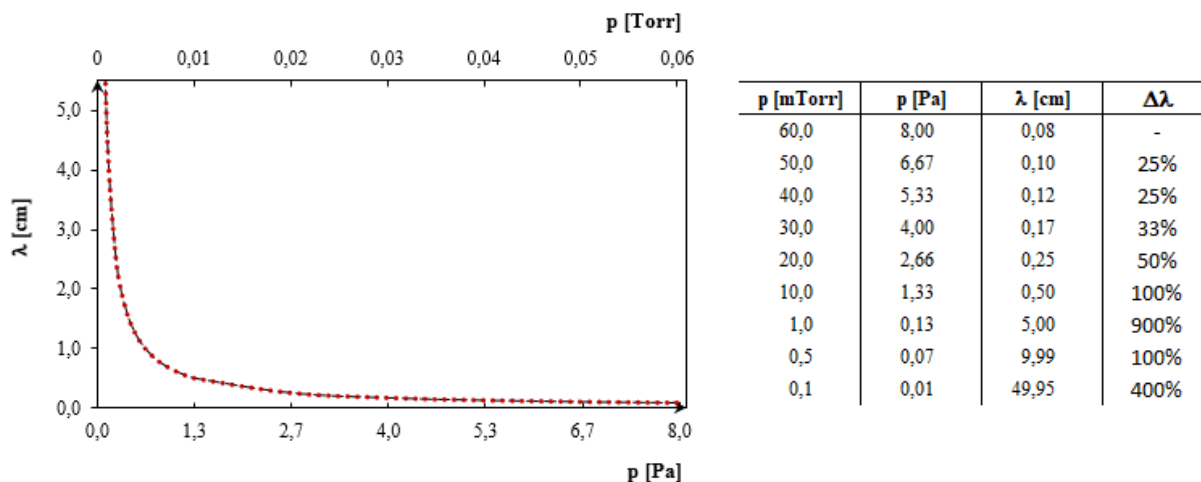
$$\lambda = \frac{0.666}{p} \quad (2.6)$$

Em que:

$\lambda$ : livre caminho médio [cm]

$p$ : Pressão [Pa]

Figura 12 – Curva de livre caminho médio em função da variação de pressão



Fonte: O Autor (2021)

Segundo Lieberman e Lichtenberg (1994), as propriedades da descarga de corrente contínua podem ser calculadas a partir da definição de alguns parâmetros de controle (como, corrente, pressão, intensidade do campo magnético, raio médio da descarga luminescente) e da utilização de equações como as que seguem.

A tensão da descarga mínima ( $V_{dc}$ ) pode ser calculada pela Equação 2.7, que apresenta a relação entre a energia perdida pelo elétron secundário ( $\epsilon_c$ ) na formação do par elétron-íon e o coeficiente de emissão de elétron secundário ( $\gamma_{se}$ ) por bombardeamento de determinado íon.

$$V_{dc} = \frac{2\epsilon_c}{\gamma_{se}} \quad (2.7)$$

O raio de giro de elétrons e de íons é calculado pelas Equações 2.8 e 2.9. Os resultados revelam o raio de curvatura da trajetória destas partículas quando se encontram no interior de um campo magnético. Consequentemente, verifica-se que o campo interfere significativamente na direção de deslocamentos das espécies presentes no plasma e a massa da espécie analisada é propriedade determinante para a influência do campo magnético.

$$r_{ce} = \frac{1}{B_0} \cdot \sqrt{\frac{2mV_{DC}}{e}} \quad (2.8)$$

$$r_{ci} = \frac{1}{B_0} \cdot \sqrt{\frac{2MV_{DC}}{e}} \quad (2.9)$$

Em que,

- $r_{ce}$ : raio de giro do elétron [m]
- $r_{ci}$ : raio de giro do íon [m]
- $B_0$ : intensidade do campo magnético [T]
- $m$ : massa do elétron ( $\sim 9,11 \times 10^{-31}$  kg)
- $M$ : massa do íon [kg]
- $V_{dc}$ : tensão da descarga [V]
- $e$ : carga do elétron ( $\sim 1,602 \times 10^{-19}$  C)

Em decorrência do confinamento dos elétrons na região do campo magnético, observa-se a formação da descarga luminescente com geometria de anel. A largura do anel formado pode ser calculada pela Equação 2.10.

$$w \approx 2(2r_{ce}R_c) \quad (2.10)$$

Em que,

- w: largura do anel de campo magnético [cm]
- Rc: raio do arco formado pela linha de campo magnético (ver Figura 11)
- r<sub>ce</sub>: raio de giro do elétron [cm]

A densidade de corrente na região do campo magnético (Equação 2.11).

$$\bar{J}_i = \frac{I_{dc}}{2\pi R w} \quad (2.11)$$

Em que,

- $\bar{J}_i$ : densidade de corrente de íons [A/cm<sup>2</sup>]
- I<sub>dc</sub>: corrente elétrica [A]
- R: distância entre o centro do anel magnético e o ponto em que a linha de campo é tangente ao plano da superfície do cátodo [cm]
- w: largura do anel de campo magnético [cm]

Por fim, a taxa de *sputtering* (Equação 2.12). Trata-se de um parâmetro crítico pois indica a oferta de átomos para deposição de filme, bem como o desgaste do alvo.

$$R_{sput} = \gamma_{sput} \left( \frac{\bar{J}_i}{e} \right) \left( \frac{1}{n_{atom}} \right) \quad (2.12)$$

Em que,

- R<sub>sput</sub>: taxa de sputtering
- γ<sub>sput</sub>: coeficiente de sputtering
- n<sub>atom</sub>: densidade atômica do alvo [cm<sup>-3</sup>]
- $\bar{J}_i$ : densidade de corrente de íons [A/cm<sup>2</sup>]
- e: carga do elétron (1,602 x 10<sup>-19</sup> C)

### 2.3.2 Plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD)

CVD pode ser definido como um processo de deposição de um material em fase de vapor sobre um substrato como resultado de reações químicas. No qual as espécies de deposição com alta reatividade são formadas pelo emprego de alguma forma de energia (por exemplo, térmica, descarga elétrica, radiação UV, etc.), são transportadas para a superfície do substrato, na qual condensam e formam um filme sólido por meio de reações químicas (BUNSHAH, 2001).

PACVD consiste em uma variante de CVD em que a energia de formação das espécies de deposição advém da interação com o plasma. No procedimento aplicado neste trabalho, as moléculas do gás de Hexametildissiloxano ( $C_6H_{18}OSi_2$ ) são dissociadas e ionizadas por plasma DC em decorrência da dinâmica de colisões (especialmente com elétrons), formando espécies altamente reativas, tais como radicais e íons. Tendo em vista que a energia de dissociação é usualmente inferior à de ionização, verifica-se que a taxa de geração de radicais é notadamente maior e, portanto, os radicais são os agentes predominantes na formação do filme por deposição química em fase de vapor.

Bunshah (2001) afirma que a taxa de geração de radicais no PACVD é proporcional à equação 2.13, na qual se observam variáveis de propriedade física do plasma ( $T_e$ ) e de propriedade química do precursor ( $\Delta E$ ).

$$\text{Taxa de Dissociação} \cong e^{-\Delta E/kT_e} \quad (2.13)$$

Em que,

$\Delta E$ : Energia de dissociação da molécula do precursor

$k$ : constante de Boltzmann

$T_e$ : Temperatura do elétron

É sabido que a temperatura do elétron é determinada por parâmetros controláveis do plasma, principalmente a potência. Logo, a potência do plasma pode ser entendida como um importante instrumento de controle da quantidade de radicais disponíveis na superfície. Sendo que, quanto maior a potência, maior a taxa de dissociação.

Quanto à energia de dissociação ( $\Delta E$ ), a sua intensidade deve ser superior à energia de ligação para que a quebra ocorra. Com base na Tabela 5, a dinâmica choques de elétrons no plasma resulta, principalmente, em dissociação do hidrogênio (quebra da ligação C – H) seguida pelo grupo metil (quebra da ligação Si – C) devido à menor energia de ativação necessária.

Tabela 5 – Energias de ligação do precursor de silício

Ligação química	Energia de ligação
C – H	3,5 eV

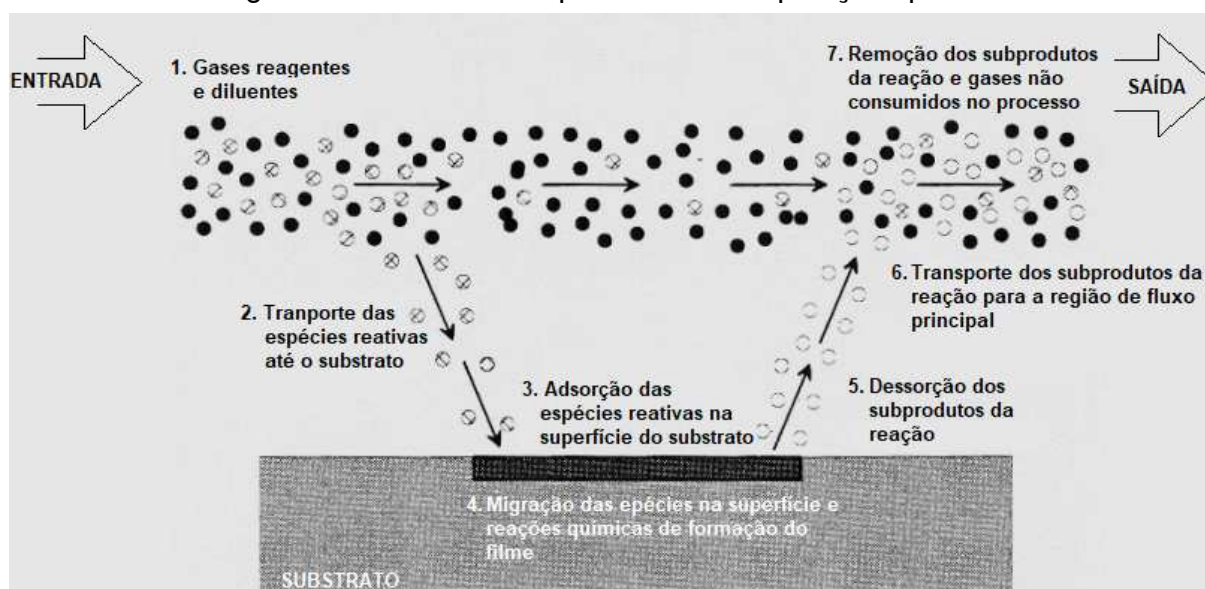
Si – C	4,6 eV
Si – O	8,3 eV

Fonte: Hegemann (2014)

Neste contexto, Hegemann (2014) salienta que a quebra da ligação<sup>(7)</sup> Si – O do HMDSO produz o radical  $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{O}\bullet$ , o qual apresenta grande afinidade com superfícies e, por isso, pode ser mais facilmente incorporado no processo de formação de filme. Portanto, apesar da maior energia de dissociação requerida, este radical está bastante presente nas superfícies devido à alta afinidade mencionada, a qual ele denomina como coeficiente de adesão (*sticking coefficient*). Além disso, sucessivos choques com este radical, já condensado na superfície, podem dissociar o grupo metil e possibilitar formação de uma rede forte de Si – O no filme depositado. Em contrapartida, outras espécies de radicais com menor energia de dissociação não são tão presentes no filme por possuírem menor coeficiente de adesão ou por formar compostos estáveis (HEGEMANN, 2014).

Na Figura 13, observa-se a cinética do processo de deposição química em fase de vapor dividida didaticamente em sete etapas.

Figura 13 – Cinética do processo de deposição química



Fonte: Adaptado de Pierson (1999)

<sup>(7)</sup>  $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{O} - \text{Si} - (\text{CH}_3)_3 \Leftrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{O}\bullet + (\text{CH}_3)_3\text{Si}\bullet$



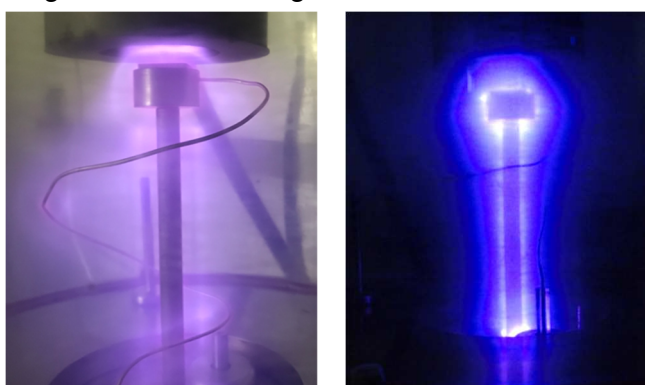
Etapa (1): O precursor (neste caso,  $C_6H_{18}OSi_2$ ) é inserido na câmara sob fluxo controlado a depender da oferta de reagentes necessária para a produção do revestimento.

Etapa (2): Por ação do plasma, formam-se espécies de deposição as quais se deslocam em direção ao substrato.

Observa-se aqui uma vantagem comparativa do PACVD em relação ao CVD, pois, no processo CVD, a formação das espécies de deposição ocorre mais distante da superfície tratada e o seu transporte até o substrato depende do tipo de escoamento do fluido gasoso no interior da câmara. Ou seja, o transporte é comprometido por turbulências localizadas, gerando gradientes de concentração do material pela área superficial do substrato. Conseqüentemente, regiões com baixa cobertura e filmes não homogêneos são efeitos comuns da limitação relacionada ao transporte de espécies de deposição.

Já, no PACVD, este problema é praticamente eliminado, porque o plasma de descarga DC anormal é formado próximo à superfície do substrato e envolve toda a sua área de modo homogêneo (ver perfil da descarga luminescente anormal na Figura 14). Assim sendo, as espécies de deposição formadas pelo plasma distribuem-se mais uniformemente pela superfície do substrato, minimizando os possíveis efeitos negativos da etapa de transporte.

Figura 14 – Descarga luminescente anormal



Fonte: O Autor (2022)

- Etapas (3 e 4): Assim como apontado no processo PVD, as espécies de deposição chegam na superfície do substrato, condensam, difundem para regiões favoráveis à nucleação e desencadeiam uma série de reações químicas. Como resultado, inicia-se a etapa de crescimento de filme no substrato (Figura 9): nucleação, formação de ilhas, crescimento das ilhas, coalescimento das ilhas, formação do filme contínuo e crescimento vertical do filme. Bunshah (2001) acrescenta que, nesta etapa, o bombardeamento iônico da do filme em formação provoca efeitos relevantes nas propriedades químicas e físicas do revestimento. Tais como, mudanças na composição, quantidade de impurezas, alteração microestrutural e variações em concentrações de tensão residual.
- Etapas (5, 6 e 7): Os produtos das reações que não compõem o filme depositado, são desorvidos da superfície e retirados da câmara juntamente com o fluxo do fluido gasoso por ação da bomba de vácuo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo apresentar os materiais, equipamentos e procedimentos a serem utilizados no trabalho de pesquisa, elucidando os caminhos percorridos para alcançar os objetivos propostos.

#### 3.1 AMOSTRAS (SUBSTRATO)

O material selecionado para o tratamento de superfície foi o aço inoxidável austenítico com baixo teor de carbono AISI 316L. A escolha se deu em virtude de sua extensa aplicação na fabricação de instrumentos cirúrgicos. Na Tabela 6, é possível observar a composição química desse material.

Tabela 6 – Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L

Material	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	ppmN	%Ti	%Cu	%Co
AISI316L	0,012	1,31	0,420	0,039	0,002	16,56	10,00	347	0,004	0,241	0,226

Fonte: Fornecedor Aperam Inox América do Sul S.A. (2019)

A análise das fases cristalinas e parâmetros de rede do material utilizado como substrato e alvo foi realizada por difratometria de raios X (DRX). Na qual utilizou-se radiação  $\text{CuK}\alpha$ , comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 1,541 Å, faixa de varredura entre 3° e 100° e velocidade de 1  $\theta$ /min.

A Figura 15 apresenta o difratograma de raios X do substrato AISI 316L, no qual pode se verificar os picos que caracterizam a estrutura CFC do material. Além disso, na Tabela 7, tem-se as posições dos quatro primeiros planos identificados e os espaçamentos interplanares.

Figura 15 – Difratoograma do substrato (AISI 316L)

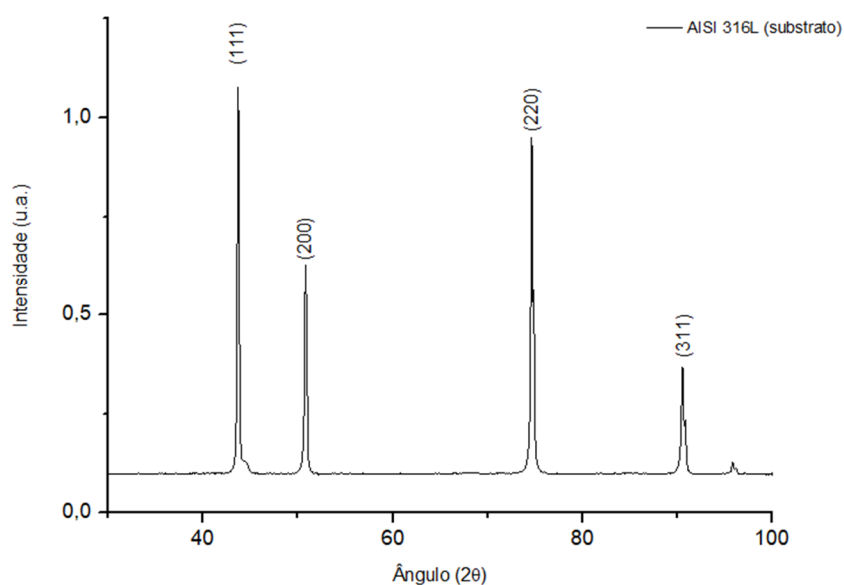


Tabela 7 – Dados estrutura cristalina do substrato (AISI 316L)

Pico	2θ (°)	d <sub>hkl</sub> (nm) <sup>(8)</sup>
(111)	43,7	0,2072
(200)	50,8	0,1797
(220)	74,6	0,1272
(311)	90,5	0,1085

### 3.2 CONSUMÍVEIS PARA PRODUÇÃO DO REVESTIMENTO

Informações dos materiais utilizados na deposição dos filmes finos por processo híbrido de PVD-MS e PACVD estão organizadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Precursores para deposição dos revestimentos

Material	Estado Físico	Finalidade
Hexametildissiloxano (HMDSO) - C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> OSi <sub>2</sub>	Líquido (vaporizado à baixa pressão)	Precursor de silício para deposição de filme fino de SiO <sub>2</sub> por PACVD.
Cobre**	Cobre compactado e, formato cilíndrico***	Alvo de cobre para deposição de filme por PVD

<sup>†</sup>Espera-se também deposição de grupos carbônicos (C-H-O), a depender da eficiência da dissociação da molécula de HMDSO pelo plasma.

\*\*Composição química 99.5% de Cobre / Raio atômico 0,1278 nm

\*\*\* massa = 124,63 g, volume = 16,59 cm<sup>3</sup>; densidade = 7,51 g/cm<sup>3</sup>.

$$^{(8)} d_{hkl} = \frac{2r^2\sqrt{2}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

A Figura 16 apresenta o difratograma de raios X de pó de cobre utilizado para confecção dos alvos de *Sputtering*, em que pode se observar os picos que caracterizam a estrutura CFC do material. Ademais, na Tabela 9, verificam-se as posições dos quatro primeiros planos identificados e os espaçamentos interplanares.

Figura 16 – Difratograma do material utilizado como alvo (pó de cobre)

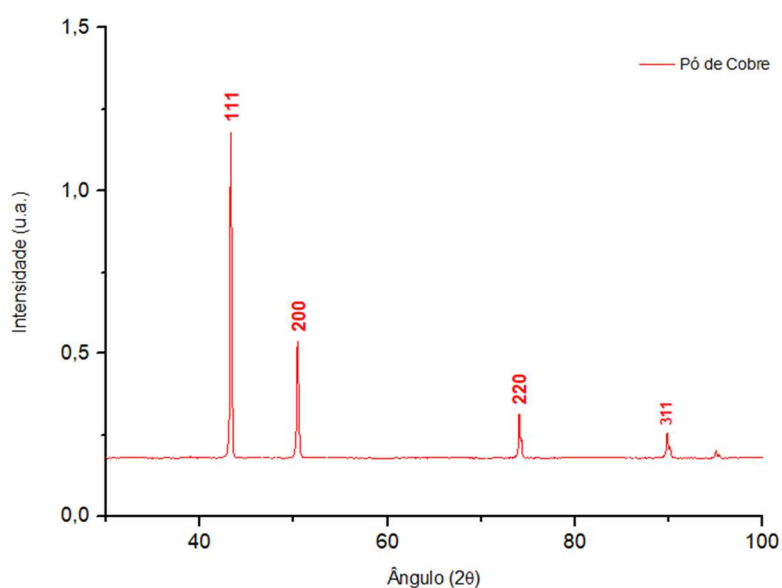


Tabela 9 – Dados estrutura cristalina do alvo

Pico	2θ (°)	d <sub>hkl</sub> (nm)
(111)	43,3	0,2090
(200)	50,4	0,1810
(220)	74,1	0,1280
(311)	89,9	0,1092

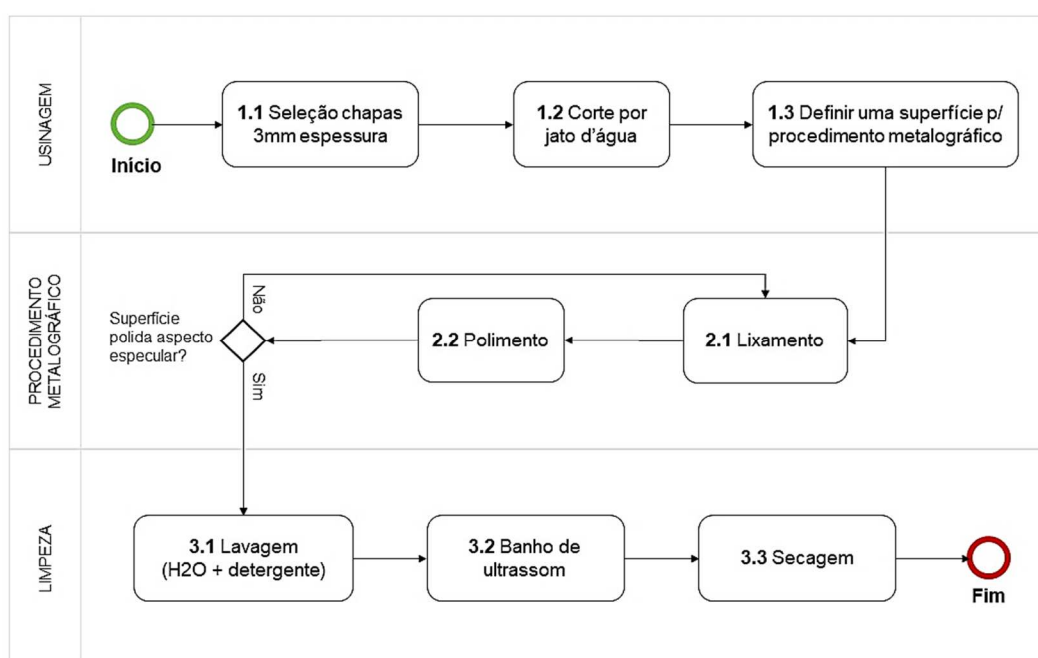
### 3.3 PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

De acordo com o fluxograma (Figura 17), chapas com 3 mm de espessura de aço inoxidável AISI 316L foram cortadas em quadrados de 20 x 20 mm por jato d'água abrasivo. Em seguida, uma das superfícies de cada amostra foi preparada pelo procedimento metalográfico a fim de se obter uma superfície polida de aspecto especular.

O objetivo deste procedimento foi padronizar as superfícies antes dos experimentos, minimizando a variação topográfica do substrato para um estudo mais adequado do filme depositado.

Após o polimento, as amostras foram submersas em solução de água morna ( $T = 40^{\circ}\text{C}$ ) e detergente por 5 min, então enxaguadas com água destilada e submetidas a banho de ultrassom com Acetona por 5 min. Por fim, as amostras foram secas em ar quente e armazenadas em vácuo para posterior deposição de filme

Figura 17 – Fluxograma de preparação de amostras



Fonte: O Autor (2021)

### 3.4 REATOR DE PLASMA UTILIZADO PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Para este trabalho, um reator de nitretação em escala de laboratório foi adaptado para possibilitar a deposição de filmes finos pelo processo híbrido *Physical Vapor Deposition Magnetron Sputtering* (PVD-MS) e *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition* (PACVD). Trata-se de uma câmara de vácuo de aproximadamente 20 litros, com sistema de vácuo primário que utiliza uma bomba de palhetas de duplo estágio (Edwards / E2M18). O fluxo dos gases de processo é controlado por fluxímetros mássicos (MKS / Range de 200 sccm para H<sub>2</sub> e Ar / Range de 25 sccm

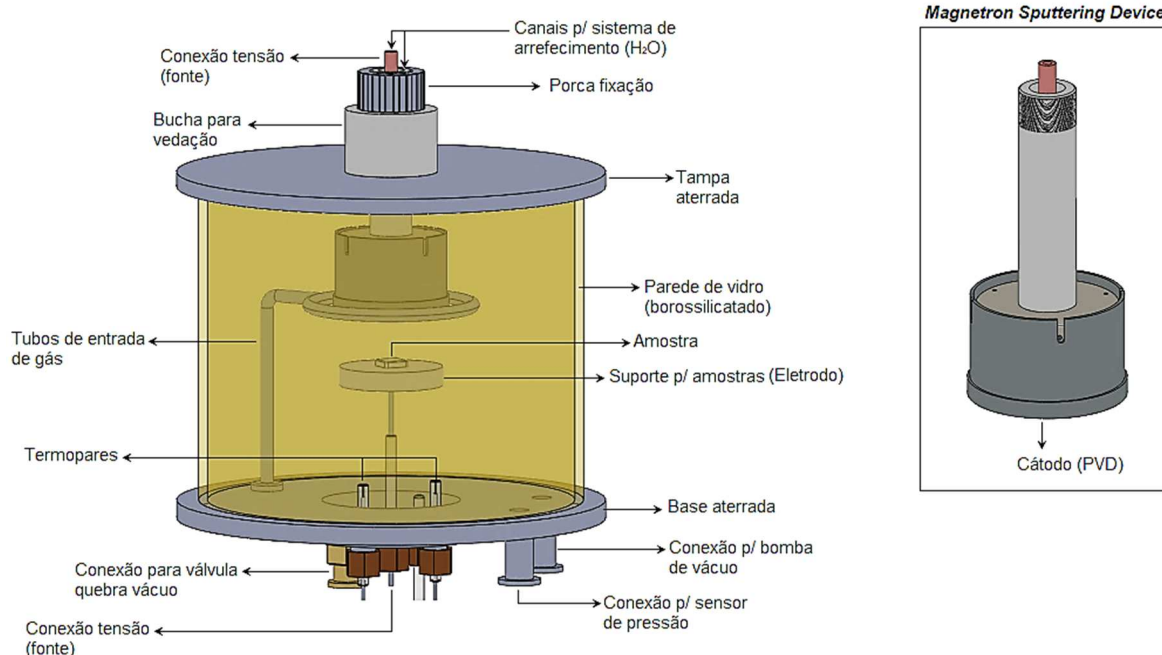
para HMDSO) e a pressão da câmara é medida por um sensor capacitivo (MKS, range de 1 Torr).

No reator de plasma DC (Figura 18), foi instalado um dispositivo na parte superior para operação do sistema de *Magnetron Sputtering* (Figura 18, detalhe à direita), com finalidade de gerar pulverização catódica do alvo de cobre para subsequente deposição de filme de cobre no substrato (AISI 316L). O projeto construtivo do dispositivo de *magnetron sputtering* consta no APÊNDICE A – DISPOSITIVO DE MAGNETRON SPUTTERING.

As amostras (substratos) foram posicionadas em um eletrodo polarizável de modo independente em relação ao cátodo do sistema de *Magnetron Sputtering*. A temperatura do substrato foi aferida por um termopar do tipo K, posicionado no porta-amostras. Ambas as descargas têm como ânodo a carcaça metálica do reator (tampa e base), devidamente aterrada.

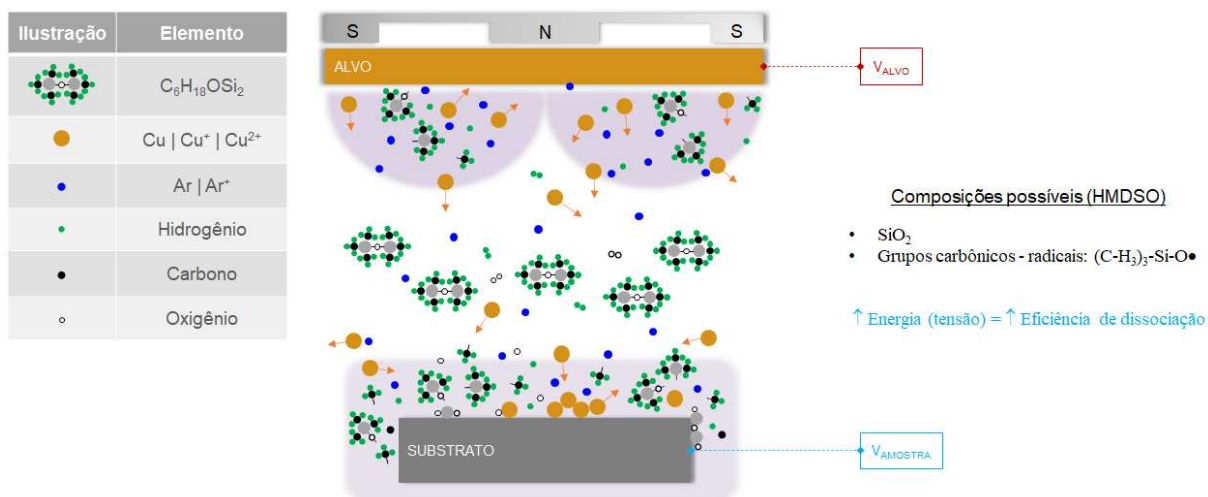
O HMDSO, introduzido na câmara em estado gasoso, é o precursor de silício para a deposição do filme de  $\text{SiO}_2$  sobre a amostra por processo de PACVD. Este filme possui também átomos metálicos provenientes do sistema *magnetron sputtering*, que opera simultaneamente. Este sistema produz, na prática, um filme depositado por um processo híbrido de PVD-MS e PACVD, ver Figura 19

Figura 18 – Ilustração esquemática do reator híbrido de plasma DC



Fonte: O Autor (2021)

Figura 19 – Ilustração esquemática do processo de deposição híbrida assistida por plasma DC



Fonte: O Autor (2023)

### 3.5 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE FILME

#### 3.5.1 Testes Preliminares

Os parâmetros para deposição híbrida de filmes finos foram determinados por meio de testes preliminares organizados em quatro séries consecutivas, conforme Tabela 10. A finalidade dos testes preliminares foi avaliar os ajustes feitos no reator de plasma, bem como o dispositivo de *Magnetron Sputtering* projetado e fabricado para este trabalho. Para tanto, focou-se na análise dos parâmetros básicos de plasma para definir a condição de ignição da descarga luminescente autossustentável além das condições iniciais de deposição de filme por PVD-MS e PACVD.

Tabela 10 – Planejamento para as séries de testes preliminares

Série	Objetivo	Parâmetros	Métodos de Análise
1	Verificar condições do sistema de plasma DC	Vácuo limite do sistema Curva fluxo gás x pressão Tensão de ruptura Relação $p \times L$	Manômetro de vácuo Fluxímetro / controlador de fluxo Luminescência autossustentável
2	Identificar parâmetros básicos de plasma para processo PVD-MS	Distância alvo-amostra (L) Pressão (p) Tensão do alvo ( $V_A$ )	Aspecto macroscópico do filme Aspecto microscópico Composição química

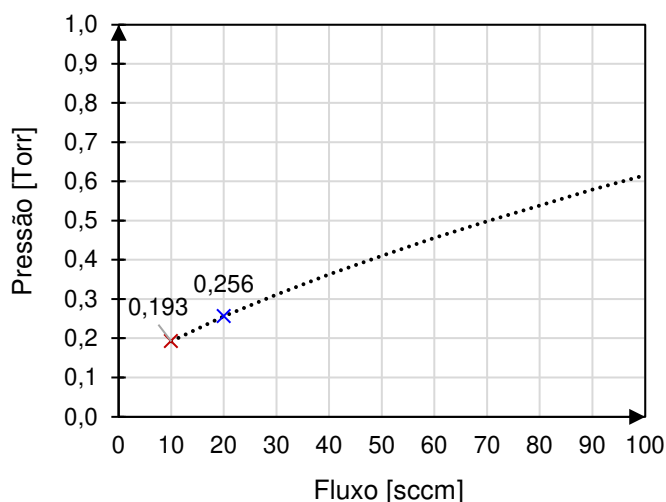


3	Definir máximo fluxo de HMDSO.	Fluxo de gás HMDSO Ponto envenenamento do alvo	Luminescência autossustentável Variação da corrente elétrica. Arcos e instabilidades
4	Definir parâmetros iniciais de plasma para processo Híbrido	Tensão do alvo ( $V_A$ ) Tensão do porta-amostras ( $V_{PA}$ ) Fluxo Hexametildissiloxano	Aspecto microscópico do filme Composição química do filme Arcos elétricos e instabilidades

Na série 1, dada a sensibilidade do processo PVD ao parâmetro de pressão, optou-se por mapear as limitações do sistema em relação à condição de vácuo. Primeiro, aferiu-se a menor pressão do sistema sem fluxo de entrada de gases e com a válvula da bomba de vácuo 100% aberta. As limitações do sistema identificadas estão relacionadas à capacidade/eficiência da bomba de vácuo e à entrada não controlada de ar atmosférico por vazamento em junções e por permeabilidade de materiais utilizados. Após a bateria de testes, o valor de pressão mínima medida no sistema foi de aproximadamente 30 mTorr.

Em seguida, a variação da condição de vácuo limite do sistema foi examinada em função do aumento do fluxo de entrada dos gases de trabalho. Identificou-se, assim, o comportamento da pressão de todo sistema do reator na condição de máxima abertura da válvula de saída da câmara (conectada à bomba de vácuo) para diferentes fluxos gasosos. A curva característica desta relação pode ser vista na Figura 20.

Figura 20 – Curva de pressão em função da variação do fluxo de gases (80% Ar + 20% H<sub>2</sub>)



Constatou-se que a condição de mínima pressão do sistema, com entrada controlada de gases em 10 sccm, é de aproximadamente 200 mTorr (Figura 20).

Aplicando fluxo de 20 *sccm*, por conseguinte, pressão por volta de 250 mTorr, deu-se prosseguimento à série de testes preliminares (1) a fim de identificar a tensão mínima de ignição do plasma autossustentável (Figura 21), tendo o dispositivo de *Magnetron Sputtering* como cátodo do sistema. Assim, foi possível constatar que o ponto de mínima condição de ruptura do dielétrico no sistema produzido é correspondente aos seguintes parâmetros básicos:

- Pressão igual a 256 mTorr, resultante de fluxo de 20 *sccm* (mistura gasosa composta de 80% Ar e 20% H<sub>2</sub>) com válvula da bomba de vácuo 100% aberta.
- Tensão de ruptura de aproximadamente -350 V.
- Distância entre eletrodos próxima de 5 cm.

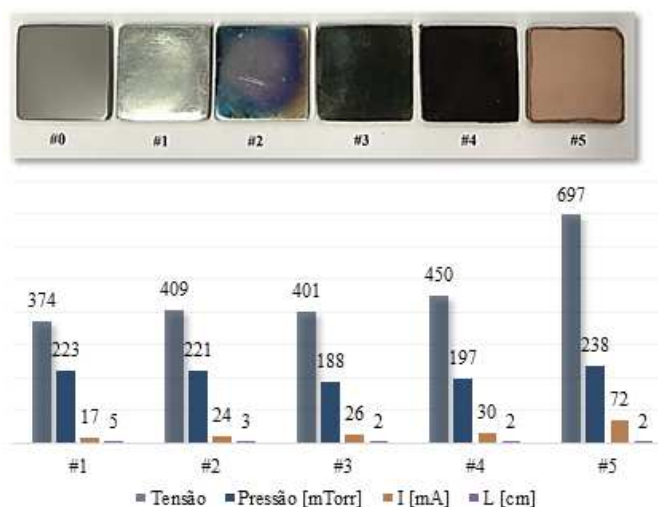
Figura 21 – Testes de ignição da descarga luminescente



Fonte: O Autor (2022)

As atividades da série 2 se concentraram na identificação das condições de deposição por PVD-MS, as quais possibilitam a formação de filmes macroscopicamente identificáveis, homogêneos e aparentemente aderidos. Por isso, a análise se baseou na comparação de aspecto macroscópico das amostras tratadas, tendo como referência a amostra não tratada (amostra #0 da Figura 22). É fundamental informar que a avaliação macroscópica de adesão aparente foi realizada após procedimento de limpeza da superfície tratada (algodão + álcool) com intuito de remover depósitos que não estavam minimamente aderidos. A Figura 22 traz um recorte desta série de testes, o qual representa os resultados de experimentos iniciais (#1 e #2), os intermediários (#3 e #4) e os finais (#5).

Figura 22 – Aspecto macroscópico e parâmetros de deposição de filmes por PVD



Nota: Variação da Tensão e da distância entre alvo e amostra

Segundo a Figura 22, pode-se afirmar a amostra #1 não apresentou mudança visível na coloração, enquanto a amostra #2 possui variação não homogênea da coloração. Como as diferenças de parâmetros entre elas são tensão do alvo e distância entre eletrodos (L), inferiu-se que, dadas as condições do sistema de plasma configurado, as condições mínimas de distância e tensão para a formação de um filme (mesmo que não homogêneo) correspondem às da amostra #2 ( $L_{(\max)} \cong 3$  cm e  $V_{A(\min)} \cong -400$ V).

Comparando as amostras #2 e #3, a falta de homogeneidade da cor parece ter sido sanado em decorrência a diminuição da distância entre alvo e amostra (L) de 3 cm para 2 cm. Portanto, para os testes posteriores adotou-se a configuração da amostra #3 ( $L = 2$  cm).

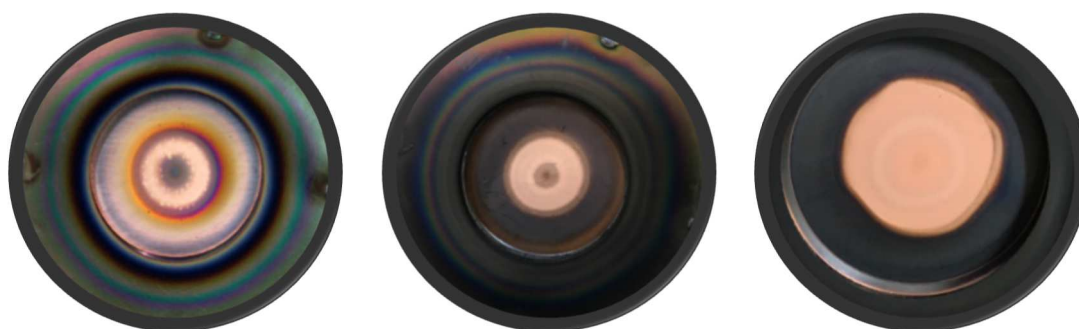
A amostra #5 retrata uma série de testes em que se utilizaram maiores valores de tensão no alvo e foram verificados filmes com coloração mais homogênea (acobreada) e minimamente aderido ao substrato. Portanto, os parâmetros representados pela amostra #5 ( $V_A = -697$  V;  $V_{PA}^{(9)} = -697$  V;  $p = 238$  mTorr;  $L = 2$  cm) foram considerados como a melhor condição preliminar de deposição de filme de cobre por PVD-MS e serviram de base para os experimentos da série 3.

<sup>(9)</sup> Na fase preliminar de testes, a tensão do alvo e a tensão do porta-amostras advinham de uma mesma fonte. Por isso, intensidades iguais.

Na série 3, avaliou-se o fluxo máximo de HMDSO a ponto de não interferir na estabilidade descarga luminescente. Visto que a deposição de material (óxidos, fuligem, etc) no alvo provoca isolamento elétrico do eletrodo e, portanto, compromete a condição de manutenção da descarga luminescente. A Figura 23 ilustra a formação de filme isolante em distintas regiões do alvo.

O procedimento aplicado foi aumentar gradativamente o fluxo de HMDSO até atingir uma taxa de entrada de gás na qual se observa instabilidade do plasma a ponto de a descarga luminescente cessar. Este fluxo foi denominado como ponto de envenenamento do alvo e, um fluxo ligeiramente inferior foi considerado como referência para iniciarmos os testes de deposição híbrida. O ponto de envenenamento do alvo foi observado com fluxo levemente superior a 0,6 *sccm*. Logo, considerou-se a fluxo de HMDSO igual a 0,6 *sccm* como o ponto de partida para os processos híbridos de deposição da série 4.

Figura 23 – Exemplos de formação de filme isolante no alvo



Ainda, diante da adição de HMDSO, percebeu-se que o módulo de  $V_A$  selecionado na série anterior estava acima do ideal, pois observou-se alta frequência de arcos elétricos no substrato e grande instabilidade do plasma. Por isso, optou-se por alterar a tensão para -500 V.

Na série 4, realizaram-se processo de deposição híbrida variando o fluxo de HMDSO conforme Tabela 11. Quanto aos parâmetros fixos, tem-se:  $V_A = -500$  V;  $V_{PA} = -500$  V; fluxo da mistura de gases igual 20 *sccm*;  $p = 256$  mTorr;  $L = 2$  cm e  $t = 0,5$  h.

Tabela 11 – Parâmetros variáveis de deposição

Amostra	Tensão Alvo ( $V_A$ )	Tensão Amostra ( $V_{PA}$ )	Fluxo HMDSO
#5	-697 V	-697 V	0

#6	-500 V	-500 V	0,6 sccm
#7	-500 V	-500 V	0,3 sccm

A evolução do aspecto macroscópico dos filmes pode ser observada na Figura 24. As amostras #5, #6 e #7 apresentaram mudança na coloração, sendo a amostra #5 mais homogênea e mais clara. O aspecto mais escuro das amostras #6 e #7 pode ser devido à maior presença de óxidos nos filmes.

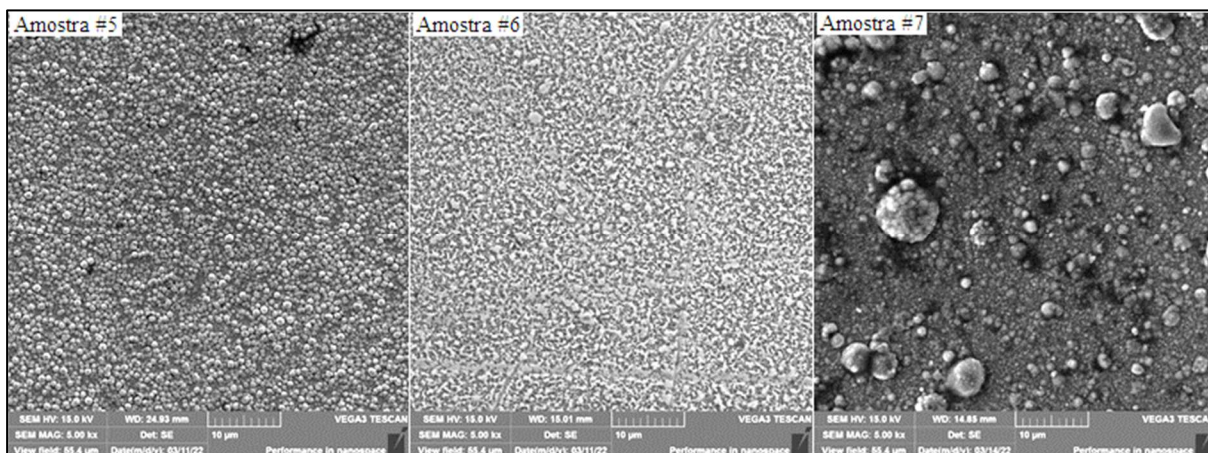
O alvo de cobre, utilizado no dispositivo de *Magnetron Sputtering* e mostrado na Figura 24, traz indícios de suas interações com a atmosfera do plasma: primeiro, notam-se marcas de pulverização catódica na região central (em forma de anel), causadas pelo bombardeamento de íons de argônio. Segundo, verificam-se regiões escurecidas pela deposição de um filme, já que no alvo também ocorre deposição química em fase de vapor assistida por plasma.

Figura 24 – Variação do aspecto visual do filme depositado em função dos parâmetros de tensão e mistura gasosa



A Figura 25 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de topo das amostras #5, #6 e #7.

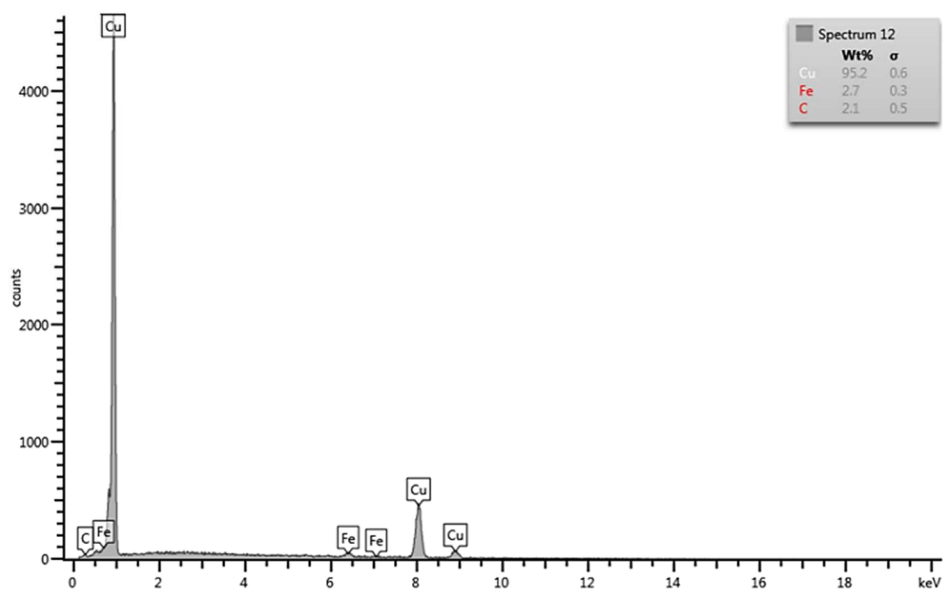
Figura 25 – Comparação de imagens de topo dos filmes (MEV)



Nota: parâmetros variáveis apresentados na Tabela 11 Figura 11

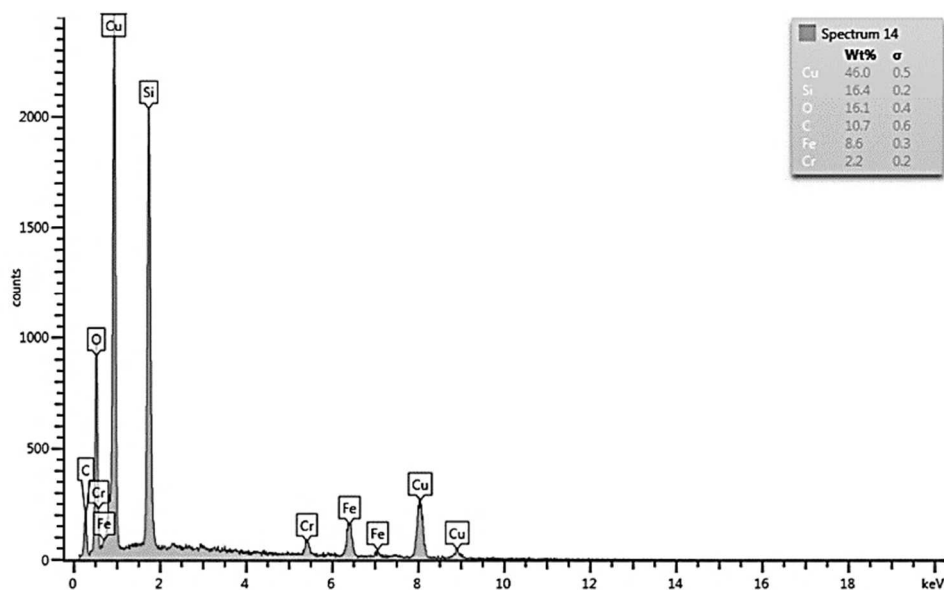
A superfície da amostra #5 (Figura 25 e Tabela 11) exibe um filme com distribuição homogênea de partícula esféricas e estrutura característica de deposição colunar. Composto majoritariamente por átomos de Cu (porção mássica ~ 95%), de acordo com a Figura 26.

Figura 26 – Análise química por EDS da amostra #5



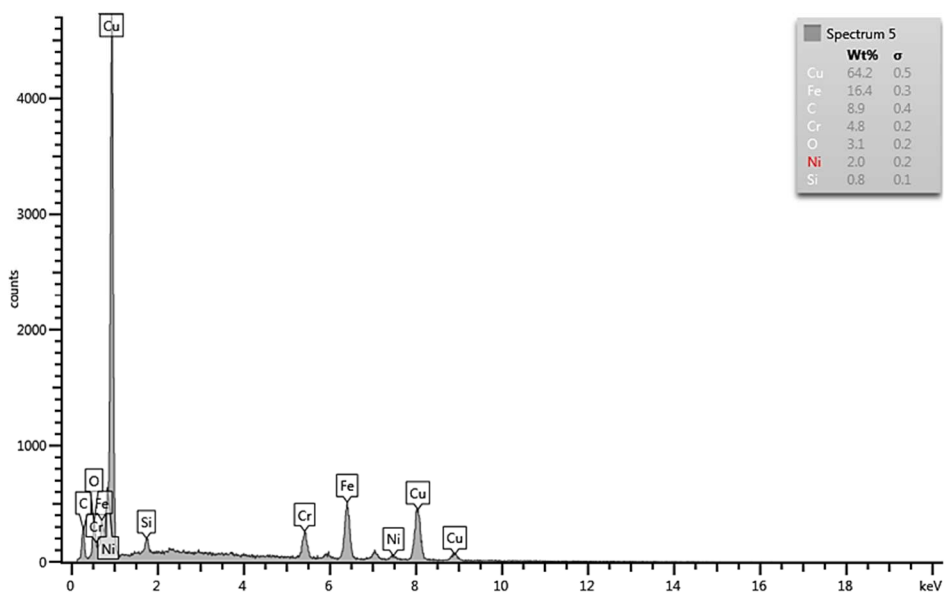
Com base na superfície da amostra #6 (Figura 25 e Tabela 11), constatou-se a presença de um filme com distribuição homogênea de tamanho e forma de partículas, além de significativo percentual de mássico de Cu e Si (respectivamente, ~46% e ~16% - Figura 27).

Figura 27 – Análise química por EDS da amostra #6



Já, a amostra #7 (Figura 25 e Tabela 11) apresentou superfície com grandes aglomerados distribuídos de forma não homogênea. Observou-se expressivo percentual mássico de Cu, porém, baixo de Si (respectivamente, ~64% e ~0,8% - Figura 28). Esta diferença é causada diretamente pela diminuição do fluxo de HMDSO (-50%) e pode ter sido intensificada pelo elevado módulo da tensão do porta-amostras.

Figura 28 – Análise química por EDS da amostra #7



Os resultados dos testes da série 4, apesar de evidenciarem a deposição de filmes compostos por Cu e Si, apontaram também para a necessidade de redução da  $V_{PA}$  bem como da quantidade de HMDSO adicionada à mistura gasosa. Isto porque, ainda foram observadas instabilidades do plasma em todos os experimentos. Especialmente após cerca de 25 min de tratamento. Por isso, entendeu-se que o fluxo de HMDSO pode ter gerado efeito cumulativo de contaminação das superfícies do reator e, somado à alta energia conferida pela tensão do porta-amostras, gerou instabilidades após determinado período de deposição. Em alguns casos, houve mais ocorrência de arcos elétricos, em outros a luminescência cessou.

Após todos os testes preliminares, as seguintes constatações podem ser destacadas.

- Com os resultados da série 1, concluiu-se que o sistema possui limitações construtivas à cerca da pressão mínima atingida sem fluxo de entrada de gases (da ordem de 30 mTorr) e com fluxo de entrada de gases, cujo valor remonta a 200 mTorr para 10 sccm da mistura de 80% Ar + 20% H<sub>2</sub>. Ainda, determinou-se os parâmetros mínimos para a ignição da descarga luminescente autossustentável do sistema projetado, a saber:  $L \cong 5$  cm, fluxo mistura gasosa de 20 sccm;  $p \cong 256$  mTorr, fluxo mistura gasosa de 20 sccm e tensão de ruptura de, aproximadamente, -350 V.
- A partir série 2, foi possível definir os parâmetros básicos de plasma para processo de deposição de filme por PVD-MS ( $p = 256$  mTorr;  $V_A = -697$  V;  $L = 2$  cm), em que se observou a presença homogênea de filme de cobre aparentemente aderido.
- A série 3 evidenciou o ponto de envenenamento do alvo na condição de fluxo de HMDSO em torno de 0,6 sccm para os instantes iniciais de tratamento.
- Por fim, a série 4 adicionou informações quanto a interferência do fluxo de HMDSO, da  $V_A$  e da  $V_{PA}$ . Verificou-se que, após um determinado período de tratamento, o fluxo de 0,6 sccm e o fluxo de 0,3 sccm estão acima do que se entendeu como limite do sistema afim de manter estabilidade contínua do processo de deposição. Portanto, adotou-se regime cíclico de adição de HMDSO, o qual é detalhado na seção 3.7.



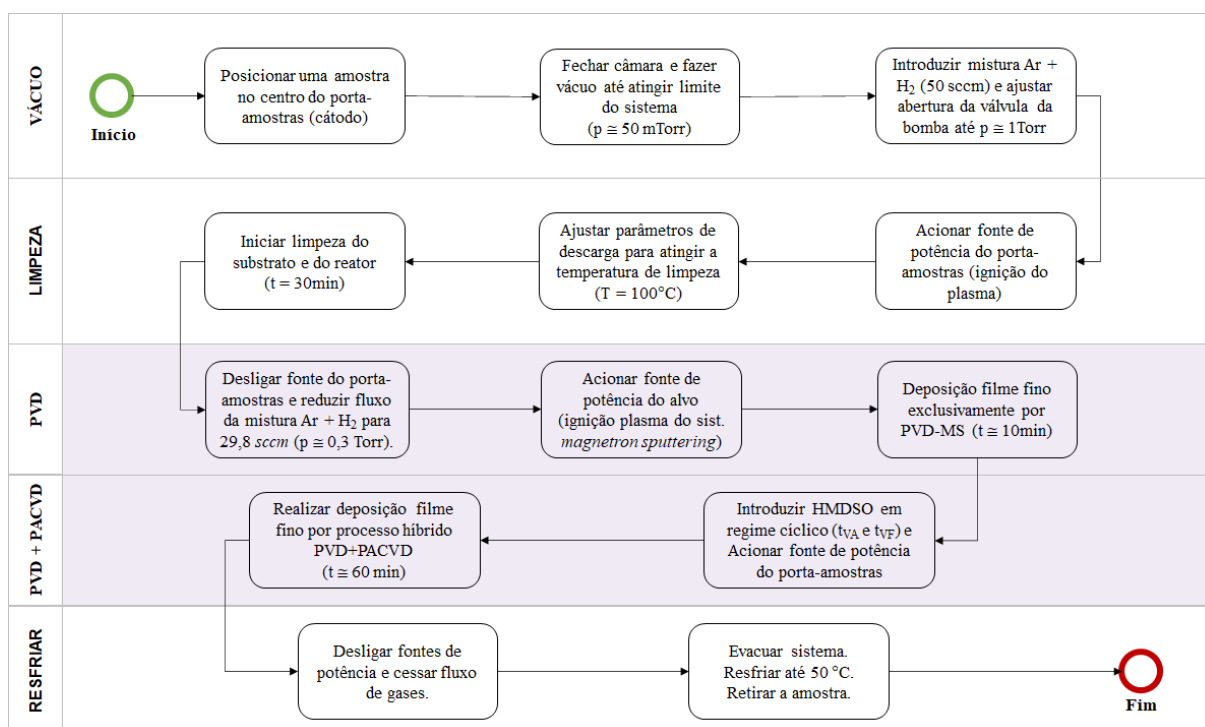
Desse modo, foi possível programar a nova fase de testes (denominada Experimentos de Deposição Filmes), na qual são utilizados os parâmetros fixos, substanciados pelos testes preliminares, somados a parâmetros variáveis, cuja influência nas propriedades dos filmes produzidos será objeto central de estudo das próximas seções.

### 3.6 DEPOSIÇÃO HÍBRIDA DE FILMES FINOS ASSISTIDA POR PLASMA DC

Todos os experimentos aplicáveis a este trabalho estão de acordo com fluxograma apresentado na

Figura 29, e com as descrições de cada uma das etapas elencadas nesta seção. Os experimentos executados diferenciam entre si apenas no que diz respeito a três parâmetros variáveis: tensão do alvo ( $V_A$ ), tensão do porta-amostras ( $V_{PA}$ ) e ciclo de HMDSO ( $t_{VA}/t_C$ ).

Figura 29 – Fluxograma do processo híbrido de deposição de filmes finos



Fonte: O Autor (2023)

### Etapa 1: Vácuo e teste de vazamento.

Após preparação descrita na seção 3.3, cada amostra é posicionada sobre o porta amostras, a câmara é fechada e evacuada até atingir vácuo limite do sistema. Faz-se, então, teste de vazamento, no qual a válvula da bomba é fechada e observa-se a variação de pressão do sistema por 10 min. Para este projeto de pesquisa, considerou-se vazamentos da ordem de 1 *sccm* (+ 0,5 *sccm*) como aceitável. Por fim, a câmara é evacuada novamente até vácuo limite do sistema.

### Etapa 2: Limpeza da superfície da amostra

Introduz-se fluxo gasoso de 50 *sccm* da mistura 80% Ar + 20% H<sub>2</sub>, enquanto a abertura da válvula da bomba de vácuo é paulatinamente ajustada até se atingir a pressão de 1,0 Torr no sistema. A tensão do porta amostras é acionada e sua intensidade é ajustada a fim de se atingir temperatura mínima de 100 °C na amostra. A partir de então, a amostra permanece por 30 min. submetida à limpeza por *sputtering* em plasma DC à, aproximadamente, 100 °C. Os parâmetros fixos de plasma para o processo de limpeza podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros de plasma durante o processo de limpeza

Tensão do Porta-Amostras (V <sub>PA</sub> )	-60 V (pulsado)
Fluxo Argônio	40 <i>sccm</i>
Fluxo Hidrogênio	10 <i>sccm</i>
Faixa de Temperatura	100°C
Pressão	1,0 Torr
Tempo	30 min

### Etapa 3: Deposição do filme

Após conclusão da limpeza, desliga-se a fonte conectada ao porta amostras. Reduz-se o fluxo da mistura gasosa (80% Ar + 20% H<sub>2</sub>) para 29,8 *sccm* e, assim, a pressão diminui para aproximadamente 300 mTorr. A fonte de tensão do dispositivo *Magnetron Sputtering* é acionada (com V<sub>A</sub> de acordo com

Tabela 15) e mantém-se processo de PVD-MS por 10 min.

Após 10 min, adiciona-se o composto químico HMDSO à mistura gasosa a um fluxo de 0,2 *sccm* de modo cíclico (de acordo com Tabela 13) e a fonte conectada ao porta-amostras é novamente acionada, porém agora não pulsada (com  $V_{PA}$  conforme Tabela 17).

O regime cíclico do fluxo de HMDSO consiste em manter a válvula de entrada de HMDSO ora aberta (tempo de válvula aberta -  $t_{VA}$ ), ora fechada (tempo de válvula fechada,  $t_{VF}$ ). As proporções “1/2”, “1/4” e “1/8” indicam a relação entre o tempo de válvula aberta ( $t_{VA}$ ) e o tempo de cada ciclo ( $t_C$ ) conforme mostrado na Tabela 13. Estes ciclos se repetem até que o período de deposição híbrida de 60 min. (+ 4 min.<sup>(10)</sup>) seja completado.

Tabela 13 – Regime cíclico do fluxo de HMDSO em deposição híbrida

<b>Ciclo</b> ( $t_{VA}/t_C$ )	( $t_{VA}$ )	( $t_{VF}$ )	( $t_C = t_{VA} + t_{VF}$ )	<b>Qtd Ciclos</b>
1/2	2 min.	2 min.	4 min.	15
1/4	2 min.	6 min.	8 min.	8
1/8	2 min.	14 min.	16 min.	4

Vale lembrar que a adoção do regime cíclico se fez necessária em virtude da acentuada instabilidade do plasma observada nos experimentos preliminares com fluxo de 0,3 *sccm* do HMDSO após cerca de 30 minutos de deposição. Entendeu-se, com isso, que o fluxo contínuo de HMDSO gerava formação progressiva de filme de  $SiO_2$  no alvo a ponto de prejudicar o processo PVD-MS após determinado período.

Diante disso, somado à limitação de range do fluxímetro de HMDSO utilizado, optou-se pelo regime cíclico como alternativa para diminuir a oferta global de HMDSO ao processo de deposição. Ou seja, o objetivo foi possibilitar que o plasma ao redor do alvo pulverizasse as ilhas de  $SiO_2$  (presentes no alvo) durante o tempo de válvula fechada ( $t_{VF}$ ), evitando assim a formação de filme isolante sobre o alvo. Cabe sublinhar também que, apesar do sistema não ser alimentado por HMDSO durante o  $t_{VF}$ , o silício e oxigênio pulverizados do alvo juntamente com o cobre se tornam, portanto, elementos de deposição de filme sobre a amostra por PVD-MS.

<sup>(10)</sup> Tolerância de tempo, pois os ciclos completos de “1/4” e “1/8” somam 64 min. de deposição híbrida.

Para apresentação e discussão dos resultados, foram selecionadas três séries de experimentos de deposição híbrida de filmes finos, em que se variou parâmetros de tensão do alvo ( $V_A$ ), tensão do porta-amostras ( $V_{PA}$ ) e ciclos do fluxo de HMDSO ( $t_{VA}/t_C$ ). Da Tabela 14 à Tabela 19, são apresentados os parâmetros de plasma (fixos e variáveis) aplicáveis à cada série de experimentos executados.

Tabela 14 – Parâmetros fixos da primeira série de experimentos

Tensão Porta-Amostras ( $V_{PA}$ )	-200 V
Fluxo Argônio	24,0 <i>sccm</i>
Fluxo Hidrogênio	5,8 <i>sccm</i>
Fluxo HMDSO	0,2 <i>sccm</i>
Ciclo ( $t_{VA}/t_C$ )	1/2
L	2 cm
Tempo deposição híbrida	60 min

Tabela 15 – Parâmetro variável da primeira série de experimentos

Tensão Alvo ( $V_A$ )
-500 V
-600 V

Tabela 16 – Parâmetros fixos da segunda série de experimentos

Tensão Alvo ( $V_A$ )	- 600 V
Fluxo Argônio	24,0 <i>sccm</i>
Fluxo Hidrogênio	5,8 <i>sccm</i>
Fluxo HMDSO	0,2 <i>sccm</i>
Ciclo ( $t_{VA}/t_C$ )	1/2
L	2 cm
Tempo deposição híbrida	60 min

Tabela 17 – Parâmetros variáveis da segunda série de experimentos

Tensão Porta-Amostras ( $V_{PA}$ )
-100 V
-200 V
-300 V

Tabela 18 – Parâmetros fixos da terceira série de experimentos

Tensão Alvo ( $V_A$ )	-600 V
Tensão Porta-Amostras ( $V_{PA}$ )	-200 V
Fluxo Argônio	24,0 sccm
Fluxo Hidrogênio	5,8 sccm
Fluxo HMDSO	0,2 sccm
L	2 cm
Tempo deposição híbrida	60 min

Tabela 19 – Parâmetros variáveis da terceira série de experimentos

Ciclo ( $t_{VA}/t_C$ )
1/8
1/4
1/2

#### Etapa 4: Resfriamento e retirada da amostra

Ao final dos tratamentos, as duas fontes são desligadas, o fluxo de gases é cessado e o sistema é evacuado até atingir o vácuo limite. Então, aguarda-se até que a temperatura do porta-amostras atinja valor inferior a 50 °C, quando a câmara é aberta e a amostra é retirada.

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES REVESTIDAS

Quanto à caracterização dos filmes depositados, primeiro, as superfícies foram submetidas à análise por DRX para identificação das fases presentes. Comparando-as com os difratogramas do pó de cobre e do substrato. Em seguida, foram realizados testes de adesão Rockwell para classificação qualitativa dos filmes, baseada na escala de HF1 a HF6. As amostras foram, igualmente, submetidas a análises de imagem por MEV e química por EDS, obtendo assim informações sobre sua microestrutura, espessura e composição química.

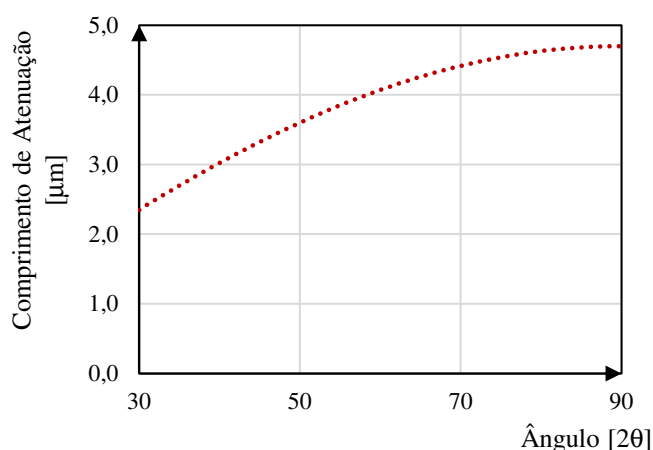
### 3.7.1 Identificação de fases cristalinas por difratometria de raios-X

Método de caracterização de superfícies executado em equipamento da marca Shimadzu 39 modelo XDR 7000 na configuração  $\theta / 2 \theta$  (Bragg-Brentano). No qual utilizou-se radiação  $\text{CuK}\alpha$ , comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 1,541 Å, faixa de varredura entre 3° e 100° e velocidade de 1  $\theta$ /min.

A curva de atenuação de raios X (Figura 30), construída com auxílio do website *X-RAY Attenuation Length*, foi utilizada como dado complementar a fim de aprimorar a avaliação dos difratogramas de raios X. *Attenuation Length* consiste na profundidade medida ao longo da direção normal à superfície, na qual a intensidade dos raios X é atenuada em  $e^{-1}$  (isto é, 63%) em relação ao seu valor na superfície

A Figura 30 apresenta os comprimentos de atenuação calculados para a faixa de varredura de  $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  do material de liga ferro-cromo-níquel ( $\text{Fe}_{74}\text{Cr}_{16}\text{Ni}_{10}$ ); densidade = 8,0 g/cm<sup>3</sup>; energia<sup>(11)</sup> = 8.040 eV. Na faixa entre 36,6° e 48,1°, por exemplo, observam-se comprimentos de atenuação de 2,8  $\mu\text{m}$  a 3,5  $\mu\text{m}$ . Ou seja, os picos identificados no espectro de raios X nesta região caracterizam a superfície do material até profundidade em torno de 3,0  $\mu\text{m}$ . Quanto maior o ângulo de varredura, maior a profundidade de analisada.

Figura 30 – Atenuação de raios X em substrato Fe-Cr-Ni



Fonte: X-Ray Attenuation Length website (2023)

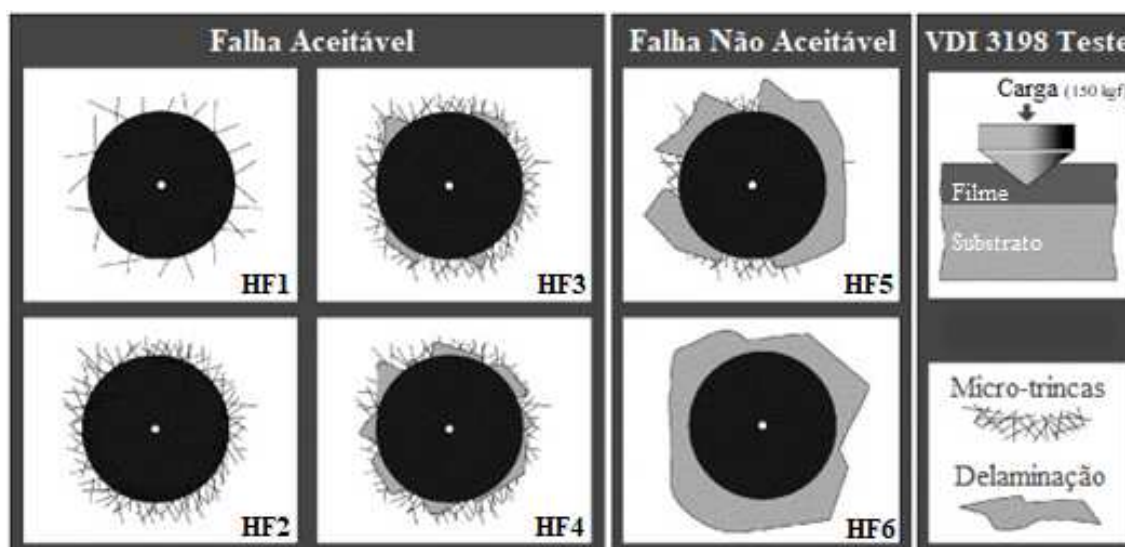
<sup>(11)</sup> energia da radiação  $\text{CuK}\alpha$

### 3.7.2 Análise de adesão por indentação Rockwell

De acordo com a norma *Verein Deutscher Ingenieure* (VDI) 3198, o teste de indentação Rockwell para análise de adesão consiste em um procedimento de qualificação destrutivo aplicado em componentes revestidos. Em que um indentador de diamante cônico penetra a superfície revestida, induzindo deformação plástica ao substrato e fratura do revestimento. A geometria de contato combinada à intensa transferência de carga, gera tensões cisalhantes na interface do substrato com o revestimento. Desse modo, somente revestimentos com boa adesão conseguem suportar estas tensões e, conseqüentemente, evitar delaminação intensa ao redor da indentação (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003).

Os testes de adesão Rockwell deste trabalho foram realizados em durômetro convencional (Emco Test / M4C250G3) equipado com penetrador cônico (cone de diamante com 120° de conicidade). A carga de 150 kgf foi aplicada por 5s em cada amostra. Em seguida, as indentações foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e classificadas de acordo com categorias HF1 a HF6 conforme informações apresentadas na Figura 31 e na Tabela 20.

Figura 31 – Princípio de análise do teste adesão por indentação Rockwell C, norma VDI 3198



Fonte: Adaptado de Vidakis, Antoniadis e Bilalis (2003)

Tabela 20 – Análise qualitativa de adesão - classes HF1 a HF6

Classe	Descrição (intensidade de trincas e delaminação)	Avaliação
HF1	Pequena quantidade de micro-trincas no filme ao redor da indentação.	Falha Aceitável
HF2	Maior quantidade de micro-trincas no filme ao redor da indentação, comparado com HF1.	Falha Aceitável
HF3	Maior quantidade de micro-trincas no filme ao redor da indentação, comparado com HF2. Somado a pequenos áreas de delaminação.	Falha Aceitável
HF4	Trincas no filme ao redor da indentação e maior intensidade de delaminação, comparado a HF3.	Falha Aceitável
HF5	Trincas no filme ao redor da indentação e maior intensidade de delaminação, comparado a HF4.	Falha Não Aceitável
HF6	Deslocamento de todo filme ao redor da indentação.	Falha Não Aceitável

Fonte: Gerth and Wiklund (2008)

### 3.7.3 Imagens dos filmes por microscopia eletrônica de varredura

Para realizar as medições de espessuras, os filmes foram riscados a fim produzir deslocamentos localizados. Em seguida, imagens das faces transversais dos filmes deslocados foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (HV = 10 kV) e as espessuras foram medidas por meio do programa de análise de imagens ImageJ 1.53t (desenvolvido por *National Institute of Health, USA*). Os valores médios das espessuras estão organizados nesta seção de acordo com o parâmetro de plasma variável aplicado em cada série de experimentos.

### 3.7.4 Identificação de elementos químicos por espectroscopia eletrônica de varredura

A identificação dos elementos químicos (em % atômico) presentes nos filmes será realizada por meio da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Todas as análises químicas foram executadas em equipamento com HV = 10kV.



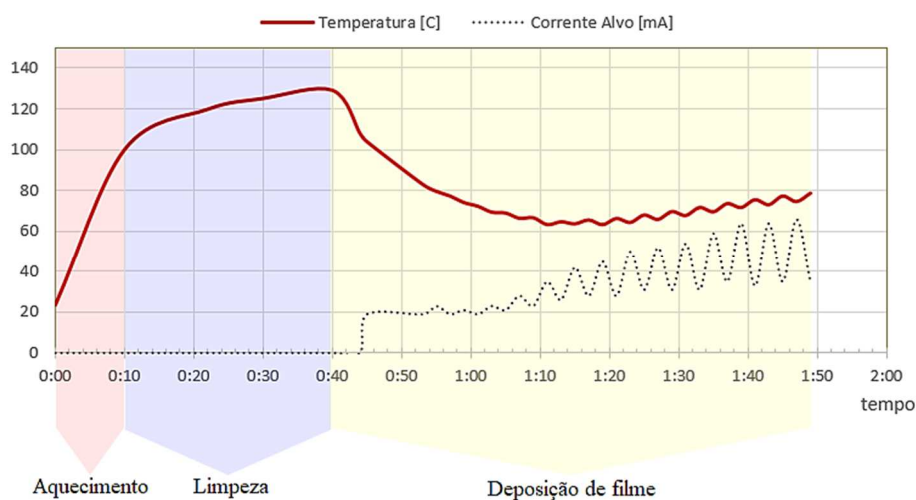
## 4 RESULTADOS

Após realização dos experimentos planejados na seção 3.6, as amostras foram caracterizadas conforme descrito na seção 3.7 e os resultados obtidos estão organizados, na sequência, em 2 blocos: no primeiro, fez-se uma apresentação geral sobre o comportamento do plasma com relação aos seus principais parâmetros (fixos e variáveis). No segundo, tem-se a caracterização dos filmes depositados no que concerne à composição química, o aspecto macroscópico, as fases cristalinas, a morfologia bem como a qualidade de adesão ao substrato.

### 4.1 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS DE PLASMA

O processo de deposição de filme assistido por plasma é composto basicamente por três fases (aquecimento, limpeza e deposição) que foram executadas de modo sequencial dentro de um reator à baixa pressão por tempo aproximado de 1h50min, conforme pode ser observado na Figura 32. Durante o aquecimento e a limpeza, utilizou-se apenas a fonte ligada ao porta amostras (de modo pulsado). Já na etapa de deposição de filme, tanto a fonte ligada ao alvo, quanto a fonte ao porta amostras foram utilizadas.

Figura 32 – Fases do tratamento de deposição de filme por processo híbrido em reator de plasma DC



Nota: Os dados apresentados correspondem a um ciclo típico

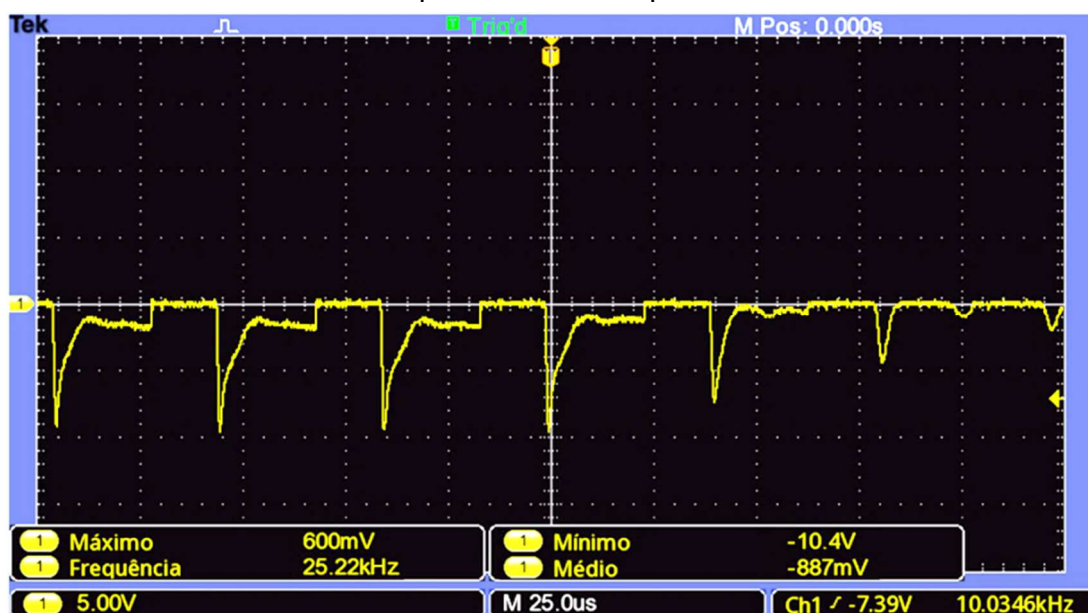
As curvas de temperatura da amostra e de corrente média no alvo expressam a variação de comportamento do plasma, específico de cada fase do tratamento. Vale lembrar que toda esta caracterização foi necessária, pois o reator foi desenvolvido neste trabalho.

#### 4.1.1 Fases de aquecimento e de limpeza

Na média dos tratamentos, os primeiros 10 minutos consistiram na fase de aquecimento da amostra devido à ação do plasma, com taxa de aquecimento de cerca de  $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $V_{PA} \cong -80\text{V}$  e potência de  $22\text{W}$ . Assim que a temperatura da amostra atinge  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , inicia-se o período de 30 min de limpeza em que a amostra continuava aquecendo, no entanto, a uma taxa de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  devido à redução do módulo da tensão média ( $-60\text{V}$  e potência próxima de  $14\text{ W}$ ).

A  $V_{PA}$  utilizada durante a rampa de temperatura e a limpeza foi pulsada. Isto significa que a tensão média é baixa ( $-80\text{ V}$  durante a rampa e  $-60\text{ V}$  durante a limpeza), no entanto, há picos de tensão instantâneos da ordem de  $-1,0\text{ kV}$  (ver Figura 33). Estes picos de tensão fornecem maior energia ao processo de *sputtering*, pois aumentam o módulo campo elétrico que age sobre as partículas ionizadas do plasma, acelerando-as com mais energia em direção ao cátodo. Conseqüentemente, proporcionam maiores taxas de aquecimento e de pulverização da amostra. Entretanto, de modo ainda controlado por se tratar de pulsos de períodos muito curtos (de  $\mu\text{s}$ ), o que evita que o sistema atinja o regime de descarga de arco.

Figura 33 – Variação da tensão em diversos pulsos da fonte durante a etapa de aquecimento e limpeza



Nota: o fator de conversão é de 100. Portanto, lê-se tensão máxima 6,0 V, tensão mínima -1,04 kV e tensão média -88,7 V. Esta medição foi realizada durante a etapa de aquecimento da amostra antes do processo de limpeza.

Nesta etapa, alguns micro arcos foram observados nos instantes iniciais de cada processamento em virtude, principalmente, de resíduos de deposição de cadeias carbônicas no porta amostras e na haste do eletrodo, além de sujeira orgânica remanescente nas amostras. Todavia, após alguns minutos de plasma ligado, micro arcos deixaram de ocorrer.

#### 4.1.2 Fase de deposição de filme

Ao completar 30 minutos de fase de limpeza, iniciou-se a fase de deposição (conforme fluxograma apresentado na

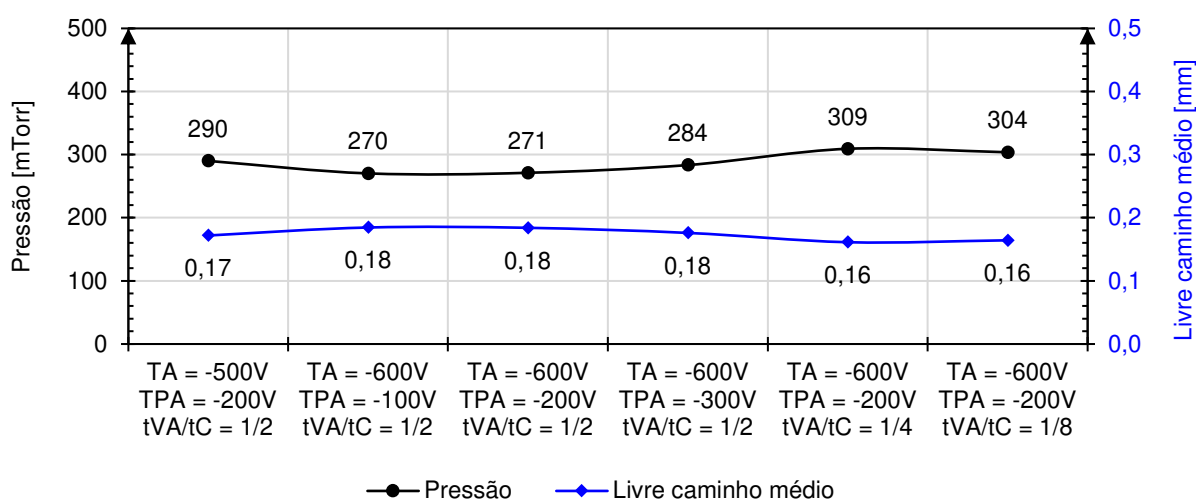
Figura 29 da seção 3.7). Na Figura 32, é possível identificar o começo desta fase pela inversão do comportamento da curva de temperatura que, então, apresenta queda em virtude da diminuição da potência do plasma localizado próximo à amostra (plasma principalmente no alvo). Este decréscimo é observado até se atingir o patamar no qual a temperatura é novamente mantida pela ação plasma, a depender de cada valor de tensão aplicada no porta amostra (-100V, -200V e -300V de tensão

não pulsada). Concomitantemente, aciona-se a tensão do dispositivo de *magnetron sputtering*, ação identificada na pela curva de corrente média do alvo.

A Figura 34 mostra a pressão de trabalho e o livre caminho médio estimado na fase de deposição de cada experimento (com  $L \cong 2$  cm e fluxo de gases de 30 *sccm*). A pressão oscilou dentro da faixa de  $270 \text{ mTorr} \leq p \leq 309 \text{ mTorr}$ , com variação de 14% em decorrência das limitações do sistema como vazamento, eficiência da bomba de vácuo e precisão dos controladores de fluxo.

Por conseguinte, o livre caminho médio alternou na faixa de  $0,16 \text{ mm} \leq \lambda \leq 0,18 \text{ mm}$ . Isto quer dizer que, em média para os parâmetros de pressão empregados, as partículas do plasma colidem entre si a cada  $10^{-1}$  mm percorrido. O que representa mais de 200 colisões na distância entre o alvo e a amostra (2 cm). Isto é considerado alto para o processo de deposição de filme por *sputtering*, porque influencia negativamente na eficiência de deposição do cobre.

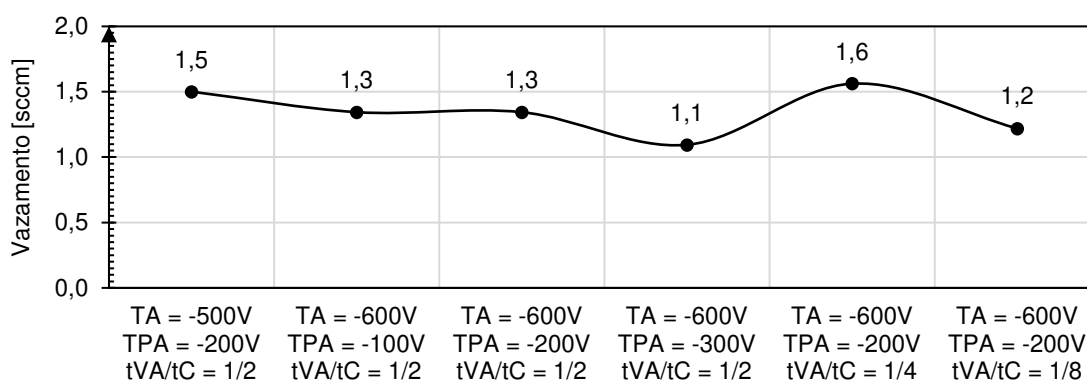
Figura 34 – Pressão de tratamento e livre caminho médio ( $\lambda$ )



É sabido que pressão de tratamento é resultado de uma conjunção de fatores, como fluxo dos gases de trabalho ( $\dot{A}r, \dot{H}_2, -\dot{S}I_2$ ), precisão dos controladores de gases, eficiência da bomba vácuo e fluxo de vazamento de ar atmosférico ( $\dot{a}r_{atm}$ ). O vazamento de ar atmosférico foi medido no início de cada tratamento e está apresentado na Figura 35, na qual verifica-se que a faixa de vazamento compreende  $1,1 \text{ sccm} \leq \dot{a}r_{atm} \leq 1,6 \text{ sccm}$ . Considerando que o ar atmosférico é composto por cerca de 21% de oxigênio, pode-se concluir que o fluxo de oxigênio devido ao

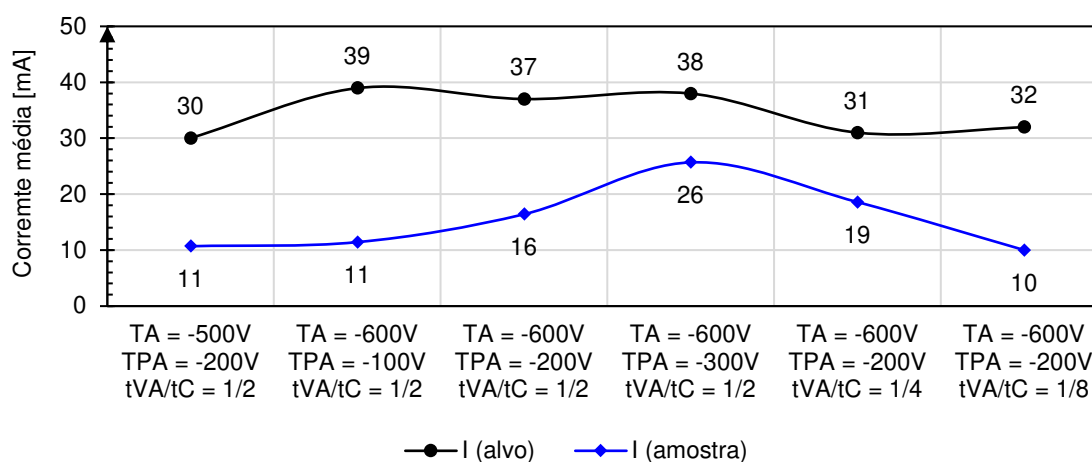
vazamento foi de 0,2 *sccm* a 0,3 *sccm*. O que representa de 0,7% a 1,0% do fluxo de gases de trabalho.

Figura 35 – Fluxo de vazamento do sistema em cada experimento



A Figura 36 expõe as curvas de corrente média da descarga luminescente medida no alvo e na amostra na fase de deposição para cada experimento realizado. Consta-se que os maiores valores de corrente no alvo ocorreram nas condições de maiores módulos de  $V_A$  e  $t_{VA}/t_C$ . Enquanto para a corrente na amostra, o maior valor medido foi para a condição de maior módulo de  $V_{PA}$ .

Figura 36 – Corrente média no alvo e na amostra



Quanto ao aspecto das descargas luminescentes (Figura 37), o plasma próximo ao alvo possui formato de anel (vista inferior) por ação do campo magnético, conforme discutido na revisão bibliográfica. Ainda, é possível estimar, pelas equações

2.8 e 2.9, os raios de curvatura dos elétrons e dos íons ( $Ar^+$ ) sob efeito do campo magnético.

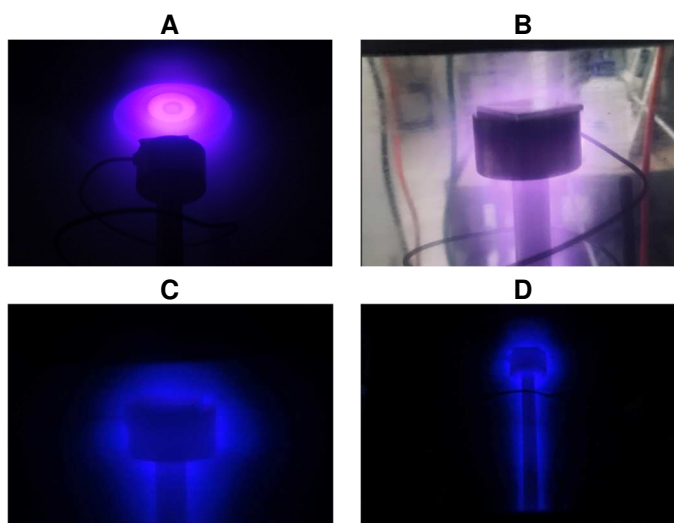
$$r_{ce} = \frac{1}{1,25 T} \cdot \sqrt{\frac{2(9,11 \times 10^{-31} kg)(600V)}{1,602 \times 10^{-19}}} \cong 0,01 \text{ cm}$$

$$r_{ci} = \frac{1}{1,25 T} \cdot \sqrt{\frac{2(6,63 \times 10^{-26} kg)(600V)}{1,602 \times 10^{-19}}} \cong 1,78 \text{ cm}$$

Estes valores significam que o campo magnético é capaz de confinar as espécies ativas do plasma na região entre cátodo e amostra. Além disso, evidenciam maior efeito sobre elétrons do que sobre os íons em virtude da diferença de massas entre eles.

Já o plasma próximo à amostra, circunda de forma homogênea todo o eletrodo composto de haste, porta amostras e amostra.

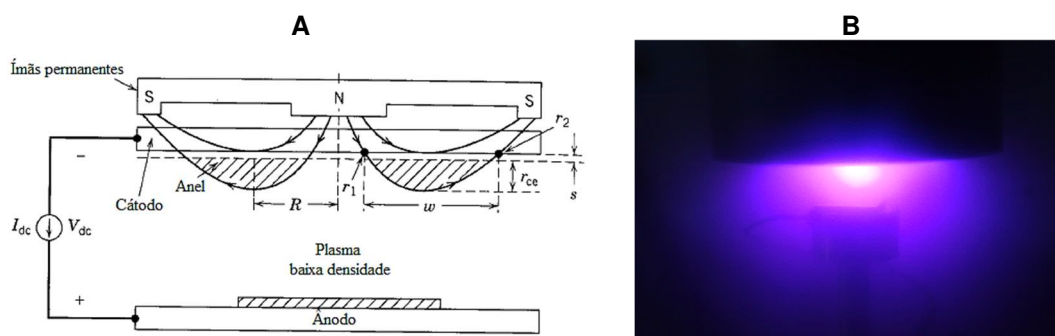
Figura 37 – Plasma DC em processo híbrido de deposição de filme (PVD-MS e PACVD)



A: Vista inferior do plasma em formato de anel próximo ao alvo durante deposição híbrida  
 B: Vista frontal do plasma ao redor da amostra durante a deposição híbrida  
 C e D: Vista frontal do plasma ao redor da amostra durante a limpeza

A partir de medições das marcas de desgaste do alvo, verificou-se que o anel composto pela região luminescente do plasma (Figura 38) possui dimensões  $R \cong 1,85 \text{ cm}$  e  $w \cong 0,87 \text{ cm}$ .

Figura 38 – Descarga luminescente de corrente contínua em campo magnético



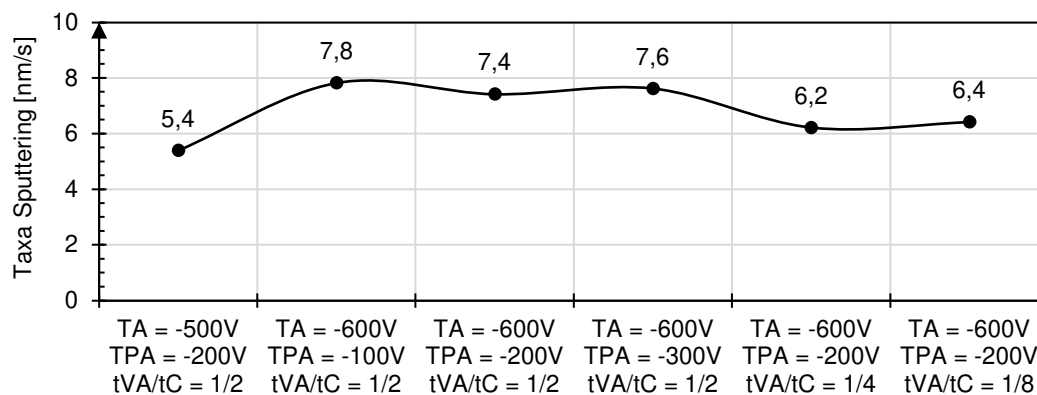
A: Ilustração esquemática

B: Plasma confinado pelo campo magnético

Com isso, foi possível calcular, por meio da equação 2.11, a densidade de corrente de íons ( $\bar{j}_i$ ): em média  $3,5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  ( $\pm 0,4 \times 10^{-3}$ ) com valores superiores para maior ciclo ( $tVA/tC$ ) e maior VA. Então, calculou-se também o rendimento de sputtering do alvo de cobre com base na equação 2.12. A

Figura 39 mostra os rendimentos calculados para cada experimento.

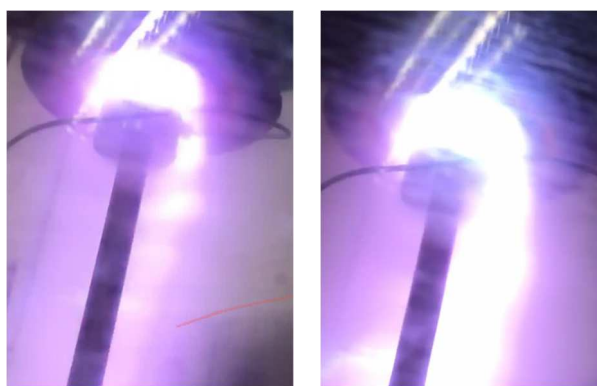
Figura 39 – Rendimento de *sputtering* do alvo de cobre bombardeado por  $\text{Ar}^+$



Há considerações relevantes acerca dos resultados de rendimento de *sputtering*, no que diz respeito ao consumo do alvo e à eficiência do processo de deposição. Primeiro, tendo em conta a maior taxa observada ( $R_{\text{sput}} = 7,8 \text{ nm/s}$ ), o alvo de cobre utilizado nos experimentos seria completamente consumido em 178h de tratamento. Segundo, ao relacionar  $R_{\text{sput}}$  com a taxa de deposição de filme na amostra, é possível estimar a eficiência do processo como um todo. Neste caso, podemos atribuir a significativa diferença entre a taxa de sputtering e a taxa de deposição de filme aos efeitos de espalhamento devido à pressão do sistema.

Dentre os experimentos expostos neste capítulo, verificou-se ocorrência de cinco arcos elétricos a partir do alvo na condição de tratamento [ $V_A = -600V$ ,  $V_{PA} = -200V$ ,  $t_{VA}/t_C = 1/4$ ] e dois arcos elétricos a partir do alvo na condição de tratamento [ $V_A = -600V$ ,  $V_{PA} = -200V$ ,  $t_{VA}/t_C = 1/8$ ]. Todas as ocorrências foram observadas no início da fase de deposição, possivelmente por efeito de filmes contendo Si e C depositados no alvo em processos anteriores. A Figura 40 apresenta o momento exato da descarga em arco elétrico.

Figura 40 – Arco elétrico em plasma DC



## 4.2 PROPRIEDADES DOS FILMES DEPOSITADOS

Nesta seção, os resultados serão apresentados de modo a responder questões fundamentais deste trabalho, tais como: quais elementos e, por conseguinte, compostos químicos constituem os filmes depositados? A composição química é condizente com aspectos macroscópicos dos filmes? Quais fases cristalinas podem ser identificadas nestes filmes? Quais as características morfológicas destes filmes, no que diz respeito à espessura e tamanho das partículas. Qual a qualidade da adesão entre o filme e o substrato?

### 4.2.1 Composição química e aspecto macroscópico

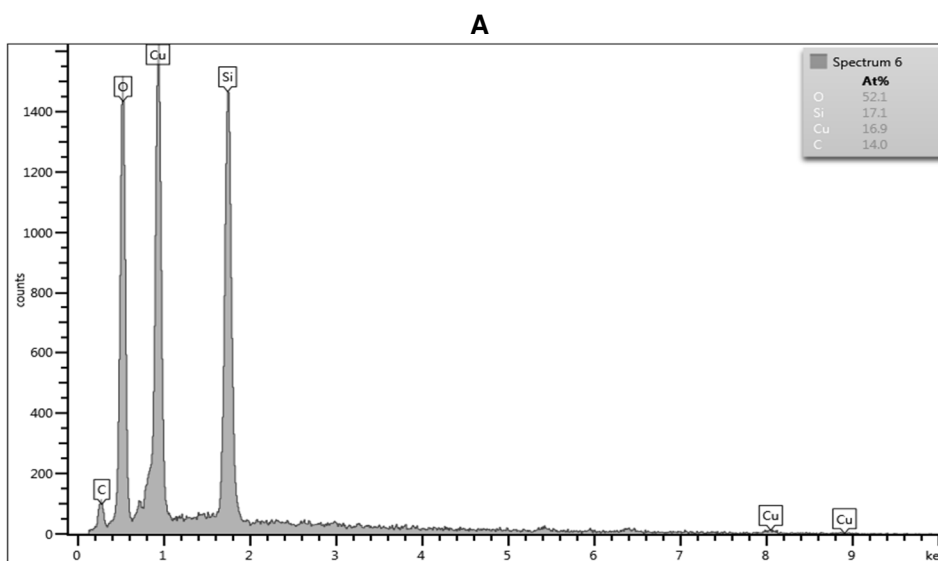


Esta seção apresenta os elementos químicos identificados nos filmes por EDS. Os resultados são apresentados e discutidos de acordo com o parâmetro variável de cada experimento, seguindo a ordem:  $\Delta V_A$ ,  $\Delta V_{PA}$ ,  $\Delta$ ciclo de HMDSO.

Em seguida, utilizam-se os dados extraídos por EDS somados às informações energia livre de formação de óxidos (do cobre, do silício e do carbono) para avaliar quais compostos químicos são mais prováveis de constituírem estes filmes.

Os espectros das superfícies submetidas à variação do parâmetro  $V_A$  (mostrados na Figura 41) evidenciam as quedas de intensidade dos picos de O e Si e, em contrapartida, a ascensão do pico de Cu como consequência do aumento do módulo da  $V_A$ . A mudança dos percentuais atômicos dos elementos químicos (mostrada na Figura 42) acompanha também esta tendência.

Figura 41 – Espectros das amostras submetidas à variação de  $V_A$ , com percentual atômico dos elementos químicos presentes no filme



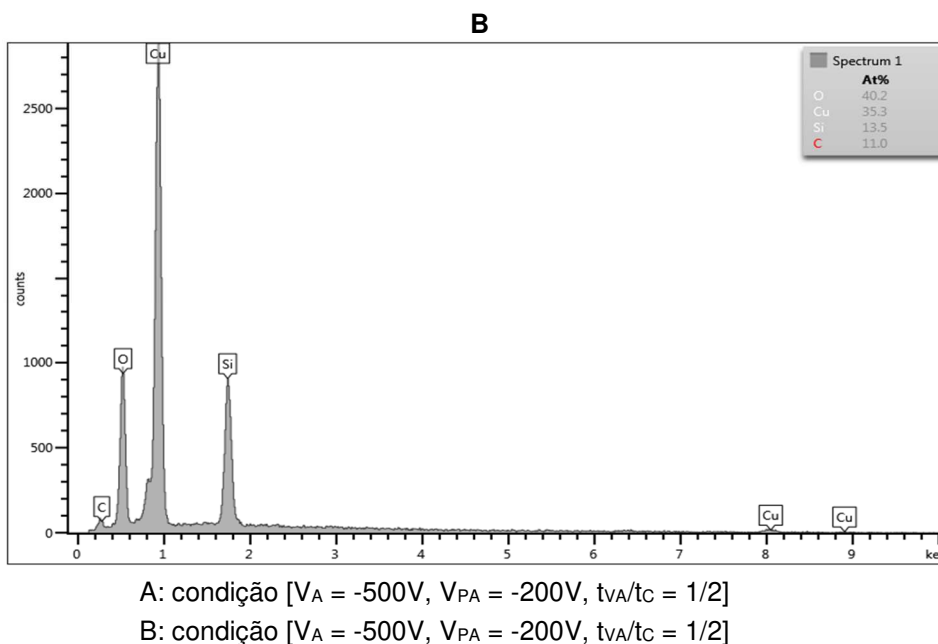
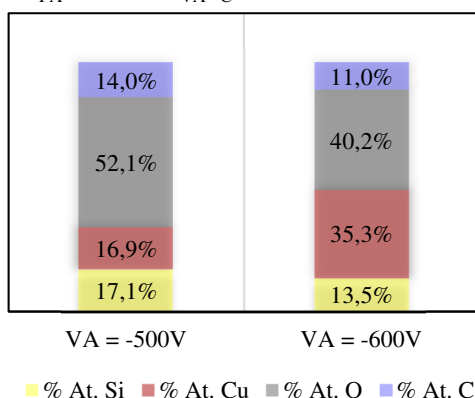


Figura 42 – Percentual atômico dos elementos químicos ( $\Delta V_A$ )

$V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$

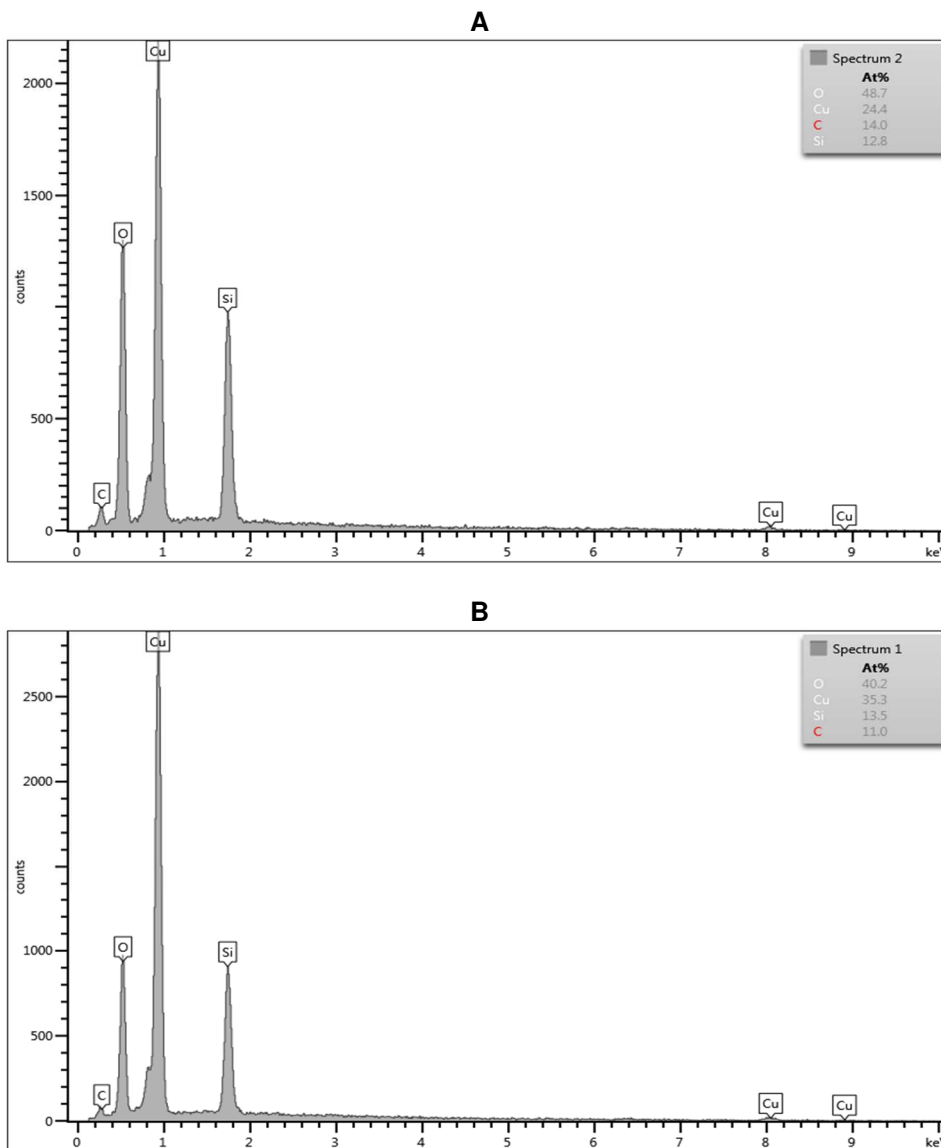


Como esperado, os resultados mostrados na Figura 42 apontam que o aumento do módulo da  $V_A$  conferiu maior deposição de cobre ( $\Delta_{Cu} \cong 109\%$ ) e queda no percentual dos demais elementos químicos (em especial do oxigênio,  $\Delta_O \cong -22\%$ ).

Os testes preliminares já revelavam este comportamento, visto que a tensão do alvo é o principal parâmetro vinculado à taxa de deposição de cobre em processo PVD-MS. Tem-se, portanto, maior oferta de Cu para o sistema e, por conseguinte, maior taxa de deposição deste elemento.

Os espectros das superfícies submetidas à variação do parâmetro  $V_{PA}$  (Figura 43) revelam que a ascensão da proporção de cobre acompanha a elevação do módulo de  $V_{PA}$ . O comportamento inverso é observado para a proporção de oxigênio.

Figura 43 – Espectros das amostras submetidas à variação de  $V_{PA}$ , com percentual atômico dos elementos químicos presentes no filme



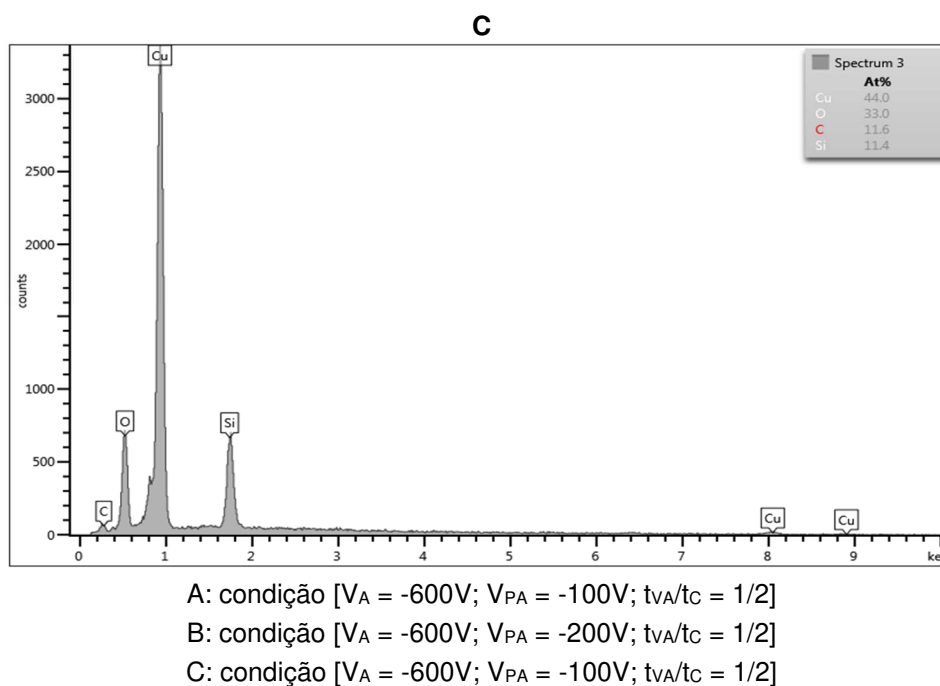
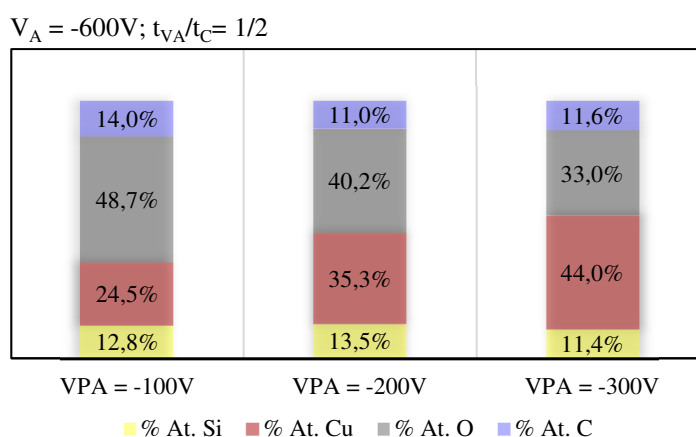


Figura 44 – Percentual atômico dos elementos químicos ( $\Delta V_{PA}$ )



De acordo com a Figura 44, o crescimento do percentual atômico de cobre foi da ordem de 41% na transição de  $V_{PA}$  de -100V para -200V, e próximo de 25% na transição de  $V_{PA}$  de -200V para -300V. Já, a queda de oxigênio observada foi da ordem de 18% para cada alteração de  $V_{PA}$ . A quantidade de silício permaneceu praticamente no mesmo patamar.

Em suma, é possível afirmar que o acréscimo de  $|V_{PA}|$  tende a favorecer o processo PVD-MS, pois apresenta maior concentração atômica do elemento químico proveniente da pulverização catódica do alvo (neste caso, o cobre).

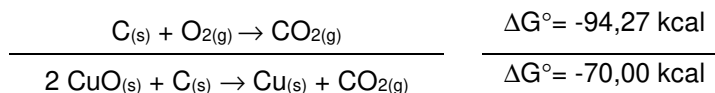
Resta, porém, entender as causas do aumento da proporção de cobre, em detrimento da de oxigênio. É sabido que não está relacionado à maior oferta do metal (Cu), pois  $V_A$  não foi alterada. Tampouco se relaciona à diminuição da oferta de oxigênio, pois o ciclo de precursor de Si foi mantido igual a 1/2. Diante disso, sugere-se que a inversão da predominância do oxigênio para a predominância do cobre na composição do filme seja investigada tomando por base as seguintes hipóteses.

- H<sub>1</sub>: A amostra com carga negativa e módulo crescente, atrai quantidade cada vez maior de íons de cobre (como, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) dispersos na atmosfera do plasma, o que eleva sua taxa de deposição e, conseqüentemente, seu percentual atômico na composição do filme.
- H<sub>2</sub>: O efeito de *sputtering* na superfície da amostra, causado pelo plasma, é crescente à medida que o módulo da  $V_{PA}$  se eleva. Isto é, a taxa de ejeção de átomos do filme cresce como resultado da maior energia com que as partículas do plasma se chocam com a superfície da amostra. Podemos supor que, neste balanço, a taxa de ejeção do oxigênio seja superior à dos átomos de cobre em decorrência, por exemplo, de fatores estruturais como tamanho atômico e energia de ligações químicas. Conseqüentemente, este cenário já contribui para o incremento da proporção de Cu na composição do filme.
- H<sub>3</sub>: No processo PACVD, a eficiência da quebra de moléculas do precursor se dá especialmente devido à aplicação de maiores módulos de tensão (neste caso, de  $V_{PA}$ ). Com a quebra mais eficiente, espera-se maior quantidade de átomos de carbono que reajam com oxigênio, formando CO<sub>2</sub>. O qual, por sua vez, é direcionado pelo fluxo de saída de gases para fora do reator.

Atribui-se a diminuição da porção de oxigênio no filme também à competição entre afinidade química dos átomos de C e de Cu com o oxigênio disponível, tomando por base o balanceamento de energia livre de Gibbs padrão  $\Delta G_T^\circ$  <sup>(12)</sup> para a reação de oxirredução a seguir:



<sup>(12)</sup>  $\Delta G_T^\circ = A + BT \log T + CT$ ; cálculo baseado nos valores tabelados da Table E, Standard Gibbs energies of reaction (disponível no apêndice B).

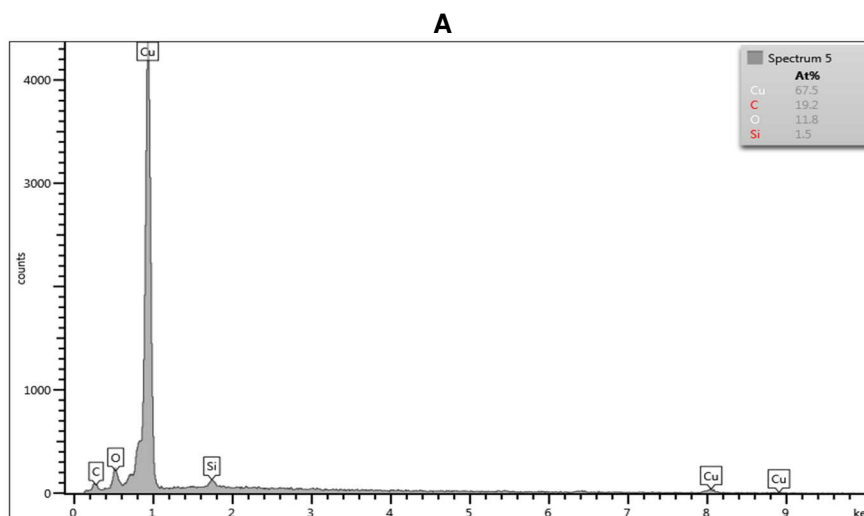


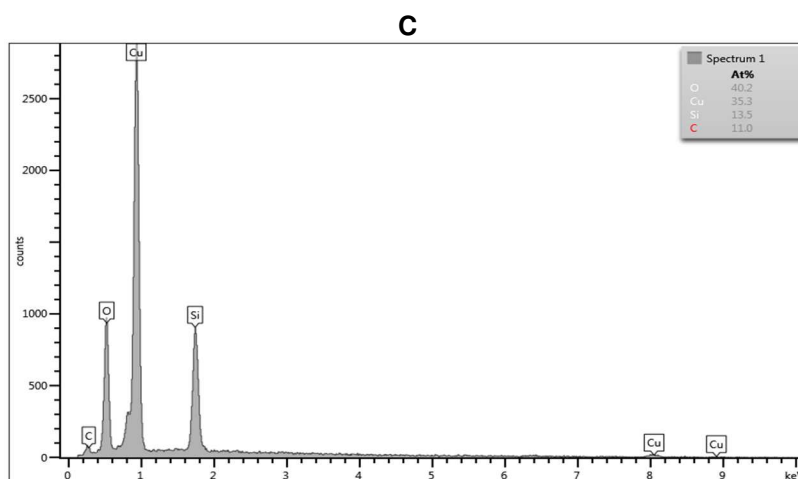
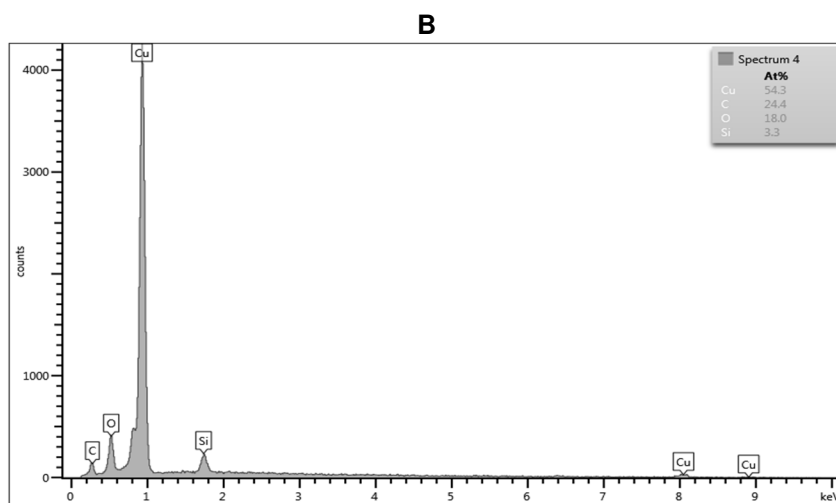
Vale lembrar que estas reações não consideram a condição da atmosfera do plasma (como a pressão parcial de oxigênio), apenas compara a energia livre para a formação dos elementos mencionados. A partir disso, pode-se inferir que o carbono disponível em maior quantidade poderia atuar como agente redutor do óxido de cobre, aumentando a porção de cobre metálico, além de formar dióxido de carbono que é retirado do reator pelo fluxo da bomba de vácuo.

Apesar das hipóteses 1 e 2 serem aparentemente mais fortes, é provável que a variação da  $V_{PA}$  tenha ocasionado a somatória dos efeitos apresentados nas três hipóteses. Já que pelas interações físico-químicas características do plasma, todas são possíveis.

Os espectros das superfícies submetidas à variação do parâmetro  $t_{VA}/t_C$  (Figura 45) apresentam padrão de comportamento no qual se destaca, por um lado, o decréscimo da intensidade do pico de cobre e, por outro, o crescimento dos picos de silício e oxigênio à medida que se eleva o ciclo, principalmente, de 1/4 para 1/2.

Figura 45 – Espectros das amostras submetidas à variação de  $t_{VA}/t_C$ , com percentual atômico dos elementos químicos presentes no filme





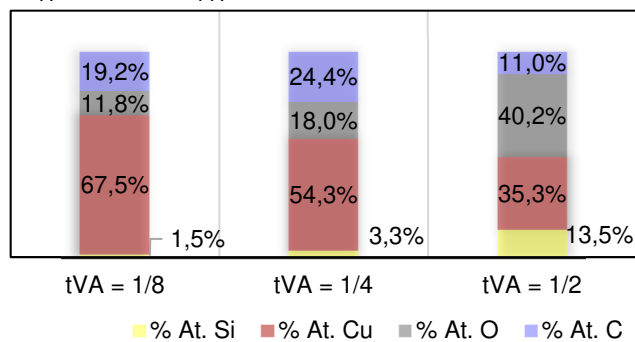
A: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/8$ ]

B: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/4$ ]

C: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

Figura 46 – Percentual atômico dos elementos químicos ( $\Delta$ ciclo HMDSO)

$V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$



Na Figura 46, o decréscimo do percentual atômico de cobre foi de 20% na transição de ciclo de 1/8 para 1/4, e de 35% na transição de ciclo de 1/4 para 1/2. O padrão oposto foi constatado para o percentual atômico de silício: acréscimo de 120% na transição de ciclo de 1/8 para 1/4, e de 309% na transição de ciclo de 1/4 para 1/2.

Uma vez mais, os resultados revelam comportamentos esperados nos quais o processo PVD-MS deixa de ser predominante à medida que se adiciona progressivamente maior quantidade de precursor (de Si) para o processo PACVD. Por isso, observou-se a tendência de declínio da porção de cobre em razão da ascensão do ciclo.

Outro padrão demonstrado foi crescimento expressivo do percentual atômico de oxigênio ocasionado pelo incremento do ciclo de HMDSO. Portanto, boa parte do oxigênio presente no filme advém do precursor de silício (em comparação do vazamento do reator).

De modo geral, ao comparar os efeitos dos três parâmetros variáveis na composição química dos filmes, destacam-se:

- O incremento do módulo da tensão do alvo gerou maior quantidade de cobre pulverizado do alvo ( $\sim \uparrow 37\%$  no rendimento de *sputtering*), conseqüentemente, aumento expressivo do percentual atômico deste elemento na composição química do filme.
- A variação da tensão do porta amostras revelou inversão de predominância entre o percentual atômico de cobre e o percentual atômico de oxigênio no filme. Quanto maior o módulo de  $V_{PA}$ , a tendência verificada foi de ascensão da porção de cobre, em detrimento do oxigênio. As hipóteses para substanciar este resultado podem estar relacionadas a fenômenos físico-químicos do plasma (tais como, potencial elétrico, choques inelásticos e espontaneidade de reações de oxidação).
- Os diferentes ciclos de introdução de HMDSO aplicados também apresentaram efeitos significativos sobre a composição química dos filmes. Os percentuais atômicos de silício e de oxigênio crescem, acompanhando o aumento relação  $t_{VA}/t_C$ .

A partir dos elementos químicos detectados por EDS, foram realizadas inferências a respeito dos possíveis compostos presentes nos filmes, com base na



maior afinidade química do oxigênio com o silício e, depois, com o cobre. Ou seja, a contar da quantidade de oxigênio do espectro EDS, fez-se o balanceamento químico deste com o silício para deduzir a quantidade aproximada de SiO<sub>2</sub> (em % atômico). Então, com a porção remanescente de oxigênio, aplicou-se a estequiometria da reação de oxidação do cobre para inferir a proporção de CuO (% atômico). A quantidade restante de cobre foi considerada como metálica. Por fim, a fração de carbono foi classificada como grupo metil (-CH<sub>3</sub>) proveniente da dissociação do C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>.

A energia livre para formação dos compostos químicos a partir dos elementos identificados pode ser observada na

Tabela 21 e os resultados da estimativa de fração de compostos com base do balanceamento químico estão apresentados na Tabela 22 (compostos com maior proporção em **destaque**).

Tabela 21 – Formação dos compostos químicos presentes nos filmes com base em valores calculados de energia livre

Composto químico	Fórmula	Reação de formação / Origem	$\Delta G_T^\circ$ (T = 100°C)
Dióxido de silício (sílica)	SiO <sub>2</sub>	$2 \text{ SiO}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{2(s)} + \text{Si}_{(s)}$	-135,60 kcal
		$\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{2(s)}$	-200,11 kcal
Monóxido de carbono	CO	$\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{ O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)}$	-18,88 kcal
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$	-94,27 kcal
Óxido de cobre II (óxido cúprico)	CuO	$2 \text{ Cu}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ CuO}_{(s)}$	- 24,27 kcal
Cu metálico (estrutura cristalina)	Cu <sub>(cristal.)</sub>	cobre não oxidado.	-
Grupo Metil	(-CH <sub>3</sub> )	quebra de C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> OSi <sub>2</sub>	-







Nota: Cálculo de energia livre baseado informações inseridas no anexo A.

Utilizou-se o cálculo da energia livre de Gibbs padrão em função da temperatura para as reações de formação de óxidos (apresentadas na

Tabela 21). Trata-se de uma referência para comparação entre espontaneidade das reações mencionadas e, portanto, maior probabilidade de um determinado óxido compor o filme em comparação a outro. É sabido que quanto menor o valor de  $\Delta G^\circ$ , maior a espontaneidade da reação. Assim, ao compararmos, por exemplo, a reação de formação de SiO<sub>2</sub> e com a de CuO, infere-se, com base nos respectivos valores de  $\Delta G^\circ$ , que a reação do oxigênio com o silício tende a ser mais

espontânea em detrimento da reação com o cobre. Portanto, a Tabela 22 foi elaborada sob a premissa de que o oxigênio primeiro reagiu com todo silício disponível, para então reagir com o cobre.

Tabela 22 – Percentual atômico de compostos químicos deduzidos a partir dos elementos químicos identificados por EDS

Parâmetros de Deposição	Possíveis Compostos Químicos				Aspecto Macroscópico
	SiO <sub>2</sub>	CuO	-CH <sub>3</sub>	Cu (cristal.)	
V <sub>A</sub> = -500 V V <sub>PA</sub> = -200 V t <sub>VA</sub> /t <sub>C</sub> = 1/2	<b>51,3%</b>	34,1%	14,6%	0,0%	
V <sub>A</sub> = -600 V V <sub>PA</sub> = -100 V t <sub>VA</sub> /t <sub>C</sub> = 1/2	38,4%	<b>46,2%</b>	14,0%	1,4%	
V <sub>A</sub> = -600 V V <sub>PA</sub> = -200 V t <sub>VA</sub> /t <sub>C</sub> = 1/2	<b>40,5%</b>	26,4%	11,0%	22,1%	
V <sub>A</sub> = -600 V V <sub>PA</sub> = -300 V t <sub>VA</sub> /t <sub>C</sub> = 1/2	<b>34,2%</b>	20,4%	11,6%	33,8%	
V <sub>A</sub> = -600 V V <sub>PA</sub> = -200 V t <sub>VA</sub> /t <sub>C</sub> = 1/4	9,9%	22,8%	24,4%	<b>42,9%</b>	
V <sub>A</sub> = -600 V V <sub>PA</sub> = -200 V t <sub>VA</sub> /t <sub>C</sub> = 1/8	4,5%	17,6%	19,2%	<b>58,7%</b>	

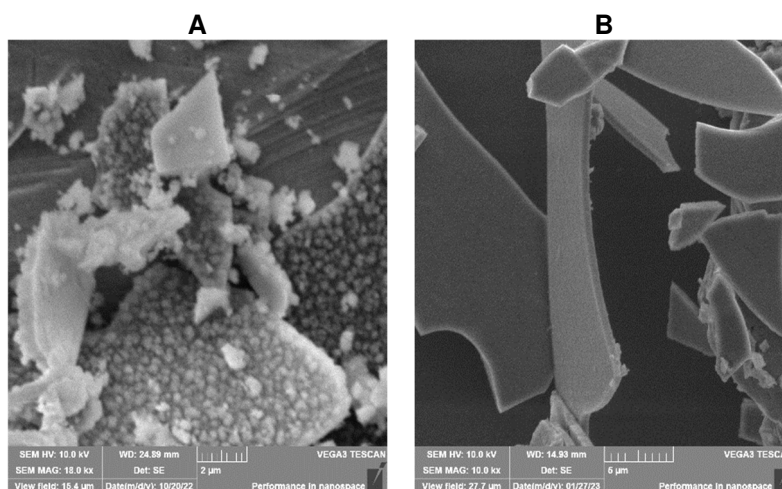
Com base na Tabela 22, é possível comparar as estimativas de compostos com os respectivos aspectos macroscópicos dos filmes e verificar que a variação da coloração é, em grande parte, condizente com a composição química deduzida. As maiores quantidades de óxidos (SiO<sub>2</sub> e CuO) são esperadas para condição de ciclo de HMDSO igual a 1/2, na qual a coloração do filme tende a ser mais escura. Em contrapartida, nas condições de ciclo de 1/4 e 1/8, notou-se a tendência crescimento da fração de cobre metálico e, concomitantemente, o clareamento da cor do filme que se aproximou do tom acobreado.

#### 4.2.2 Espessura, taxa de deposição e tamanho de partículas dos filmes

Para realizar as medições de espessuras, os filmes foram riscados a fim produzir deslocamentos localizados. Em seguida, imagens das faces transversais dos filmes deslocados foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura e as espessuras foram medidas por meio do programa de análise de imagens ImageJ 1.53t (desenvolvido por *National Institute of Health, USA*). Os valores médios das espessuras estão organizados nesta seção de acordo com o parâmetro de plasma variável aplicado em cada série de experimentos.

A Figura 47 retrata partes de filmes deslocados por riscamento das amostras em que se aplicou a variação da  $V_A$ .

Figura 47 – Imagens de filmes deslocados por riscamento de amostras submetidas à variável  $V_A$



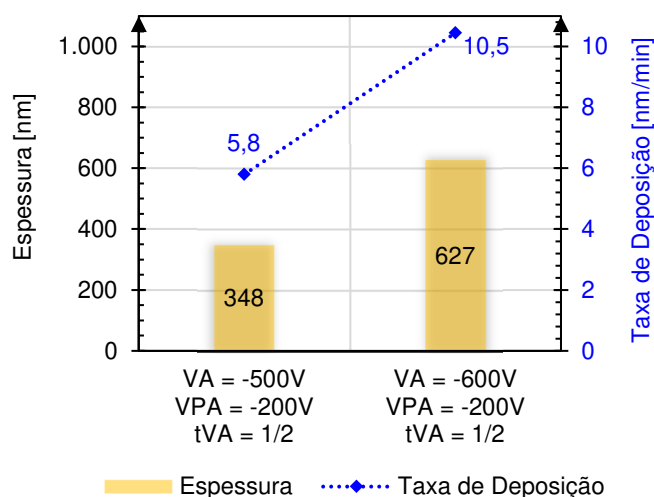
A: condição [ $V_A = -500V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

B: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

Analisando a Figura 48, conclui-se que há diferença significativa de espessura e, portanto, de taxa de deposição do filme ao se variar a  $V_A$  de  $-500V$  para  $-600V$ . A variação na espessura foi de aproximadamente  $+80,2\%$ . Esta tendência de crescimento é esperada ao se elevar o módulo da tensão do alvo, pois isso gera maior oferta de cobre para o sistema e, por consequência, maior taxa de deposição (de  $5,8$  nm/min para  $10,5$  nm/min). Este efeito foi igualmente observado em relação ao percentual atômico de cobre na composição química do filme (seção 4.2.1), o que

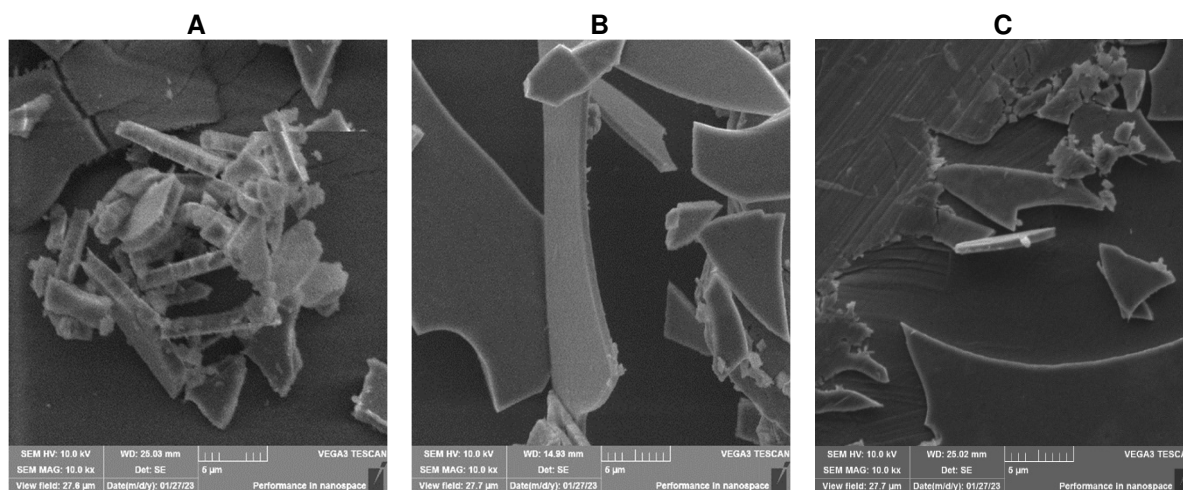
reforça o entendimento de que há incremento substancial na taxa de deposição de cobre devido ao aumento do módulo da  $V_A$ .

Figura 48 – Espessura e taxa de deposição ( $\Delta V_A$ )



A Figura 49 apresenta partes de filmes deslocados por riscamento das amostras em que se aplicou a variação da  $V_{PA}$ .

Figura 49 – Imagens de filmes deslocados por riscamento de amostras submetidas à variável  $V_{PA}$



A: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -100V$ ;  $t_V/t_C = 1/2$ ]

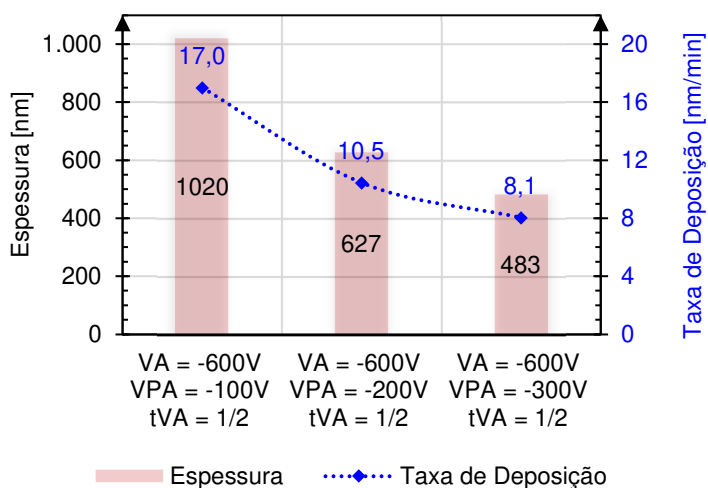
B: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_V/t_C = 1/2$ ]

C: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -300V$ ;  $t_V/t_C = 1/2$ ]

De acordo com a Figura 50, o aumento do módulo da  $V_{PA}$  gera diminuição considerável da taxa de deposição e, por conseguinte, da espessura do filme. Sendo

que a transição de -100V para -200V apresentou o maior efeito: queda de 39% na espessura. Seguido por queda de 23% na espessura para a transição de -200V para -300V.

Figura 50 – Espessura e taxa de deposição ( $\Delta V_{PA}$ )



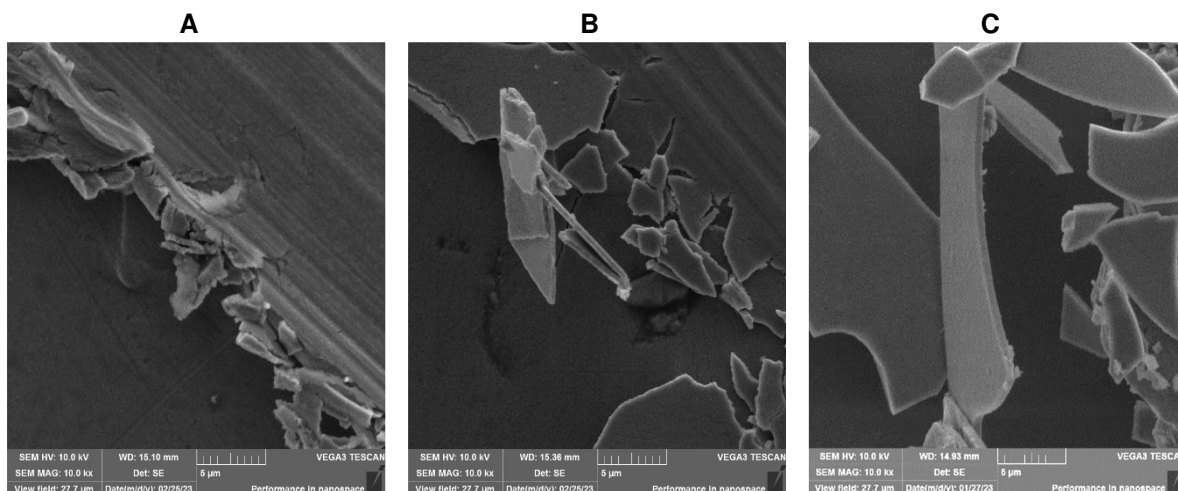
Neste contexto, Bunshah (2001) afirma que a energia dos íons do plasma adjacente à amostra gera efeitos de crucial importância para a estrutura e propriedades do filme depositado. Considerando íons de energia igual ou superior  $10^2$  eV colidindo com o filme, ele aponta um dos efeitos esperados:

*Sputtering of deposited film species followed by recondensation, which helps in filling up the gaps between the film islands thus resulting in continuous film at lower total thickness than without particle bombardment (BUNSHAH, 2001, p.9).*

Com base nisso, infere-se que o aumento gradual do  $|V_{PA}|$  ocasionou diretamente incrementos de energia dos íons que colidem com o filme depositado e, por conseguinte, maiores efeitos do fenômeno de *sputtering* no filme depositado. No balanço geral (que abarca deposição, ejeção e redeposição) observou-se (Figura 50) a formação de filmes de menores espessuras à medida que se utilizou maiores módulos de  $V_{PA}$ .

A Figura 51 expõe partes de filmes deslocados por riscamento das amostras em que se aplicou a variação de  $t_{VA}/t_C$ .

Figura 51 – Imagens de filmes deslocados por riscamento de amostras submetidas à variável  $t_{VA}/t_C$



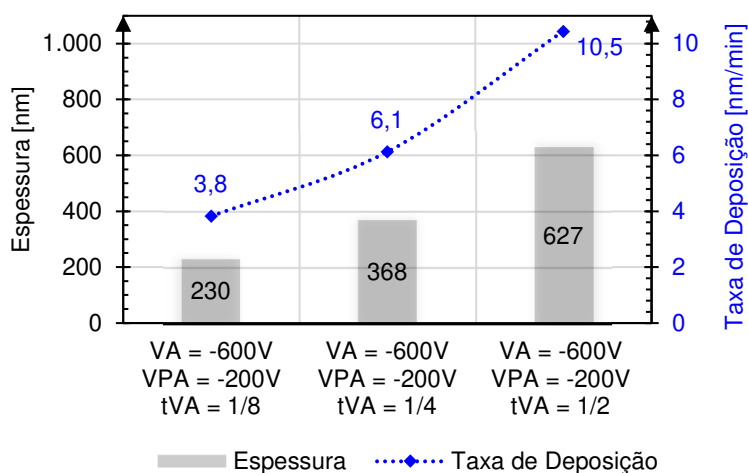
A: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/8$ ]

B: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/4$ ]

C: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

Na Figura 52, nota-se que a variação do ciclo de HMDSO apresenta correlação direta com a taxa de deposição. Isto significa que o aumento do ciclo resultou em incremento da taxa, sendo observado efeito mais acentuado na transição do ciclo de 1/4 para o ciclo de 1/2 (+70%). Trata-se de um efeito prenunciado, pois, ao se elevar a oferta de matéria a ser depositada ( $SiO_2$ ), espera-se o crescimento a taxa de deposição e, conseqüentemente, da espessura do filme.

Figura 52 – Espessura e taxa de deposição ( $\Delta$ ciclo HMDSO)



Isto posto, pode-se concluir que:

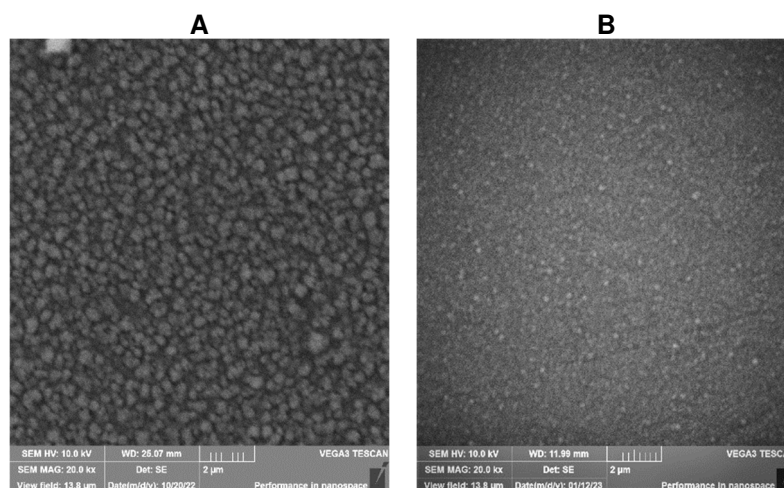
- O aumento do módulo de  $V_A$  culminou em crescimento da taxa de deposição e, portanto, da espessura do filme. A causa direta está relacionada à maior oferta do material (Cu) de deposição por PVD-MS.
- O aumento do módulo da  $V_{PA}$  resultou em diminuição da taxa de deposição e, logo, da espessura do filme. Este padrão é efeito da energia de espécies ativas do plasma que colidem com o filme em formação. Quanto maior o  $|V_{PA}|$ , maior a energia com que as espécies se chocam com o filme, maior o efeito de *sputtering* no filme e, portanto, menor a espessura do filme e, possivelmente, maior a densidade. É importante retomar, aqui, as observações de Bunshah sobre os efeitos do bombardeamento atômico dos filmes durante a fase de crescimento: influência favorável à reatividade química e mobilidade de espécies (difusão superficial), à dessorção de impurezas, à formação de sítios energéticos para nucleação, ao *sputtering* e à redeposição de espécies do filme para preenchimento de defeitos de cobertura.
- O aumento do ciclo de HMDSO acarretou crescimento da taxa de deposição, logo, da espessura do filme. Outra vez o padrão observado pode ser entendido como resultado de maior oferta de materiais (radicais  $(CH_3)_3 - Si - O\bullet$ ) a serem depositados na superfície da amostra por processo PACVD.

Para identificação e estudo das características dimensionais (forma e tamanho) das partículas formadas no filme depositado, imagens microscópicas de topo (MEV) foram submetidas a análises de imagens pelo software ImageJ 1.53t. A partir dos resultados obtidos, traçaram-se curvas de distribuição normal dos tamanhos de partículas com o intuito de averiguar a existência de correlação entre os parâmetros variáveis de tratamento e as características dimensionais das partículas que compõem os filmes. Novamente, os resultados estão organizados segundo os três parâmetros variáveis de deposição, a começar pela tensão do alvo.

A Figura 53 exhibe imagens de topo das amostras submetidas à deposição de filme com variação de  $V_A$  (-500V e -600V). O exame das imagens revela que a diferença de tamanho médio e de distribuição de tamanhos das partículas são evidentes. Na condição de  $V_A = -500V$ , vê-se uma superfície mais heterogênea, ou seja, composta por partículas esféricas de maiores diâmetros aparentemente

cercadas por partículas de diâmetros bem inferiores. Ao passo que, o filme formado na condição de  $V_A = -600V$  apresenta aspecto mais homogêneo, isto é, constituído por partículas esféricas com diâmetros comparativamente mais uniformes.

Figura 53 – Imagens comparativas das partículas depositadas com  $\Delta V_A$ : forma, tamanho e homogeneidade

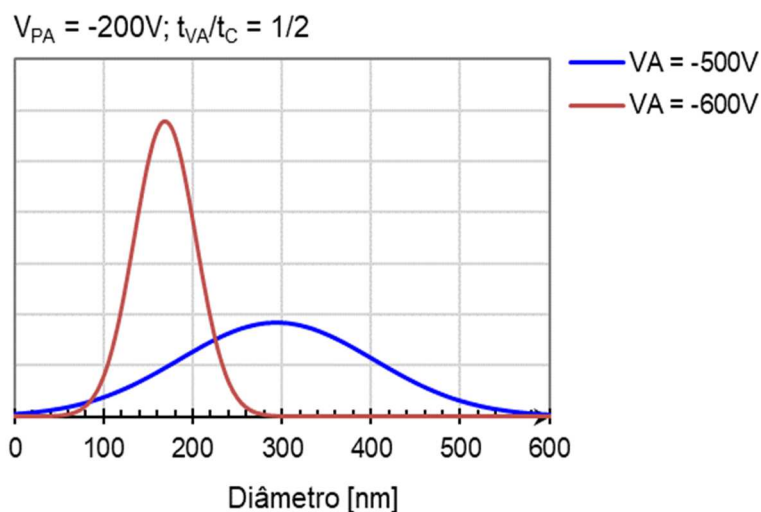


A: condição [ $V_A = -500V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

B: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

Para corroborar com as observações de homogeneidade, as curvas de distribuição normal (Figura 54) evidenciam o impacto da variação de  $V_A$ , tanto no tamanho médio de partículas, quanto na dispersão dos tamanhos. Sendo que, a menor intensidade de  $|V_A|$  produziu filme com tamanho médio de partícula  $\sim 293$  nm, além de distribuição muito mais dispersa, com desvio padrão próximo de  $\sim 110$  nm. Já, ao aumentar o módulo de  $V_A$ , observou-se tamanho médio de partícula em torno de 168 nm, e desvio padrão de aproximadamente 34 nm. Portanto, tamanho médio e dispersão são consideravelmente menores para a condição de maior módulo de  $V_A$ .



Figura 54 – Distribuição N do tamanho das partículas dos filmes ( $\Delta V_A$ )

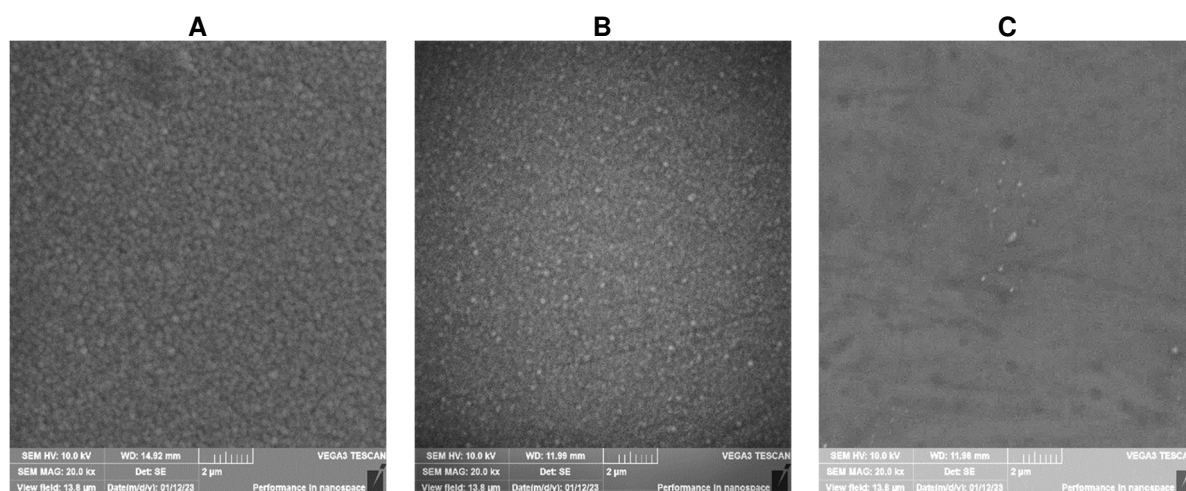
A redução do tamanho médio de partículas para o incremento de  $|V_A|$  é da ordem de -42,6%. Quanto ao parâmetro de dispersão, a variação é próxima de -68,4% (ver Tabela 23). Vale ressaltar que a dispersão se refere à distância entre os pontos extremos da curva e a mediana (ver Figura 54). O cálculo está diretamente atrelado ao desvio padrão amostral. O resultado confere a forma da curva: quanto maior a dispersão, maior o comprimento da curva na direção horizontal e menor a altura da curva na direção vertical. O padrão inverso se observa em dispersões menores.

Tabela 23 – Parâmetros de distribuição normal em função de  $\Delta V_A$ 

$V_{PA}$	Média ( $\mu$ )	Desvio Padrão ( $\sigma$ )
-500V	293 nm	110 nm
-600 V	168 nm	34 nm

A Figura 55 mostra imagens de topo das amostras submetidas à deposição de filme com variação de  $V_{PA}$  (-100V; -200V e -300V). A averiguação das imagens não revela diferenças de tamanho e dispersão tão evidentes quanto as observadas na Figura 53. No entanto, a partir das análises de *software* (*ImageJ* 1.53t), padrões distintos puderam ser evidenciados.

Figura 55 – Imagens dos filmes depositados com  $\Delta V_{PA}$ : forma, tamanho e homogeneidade



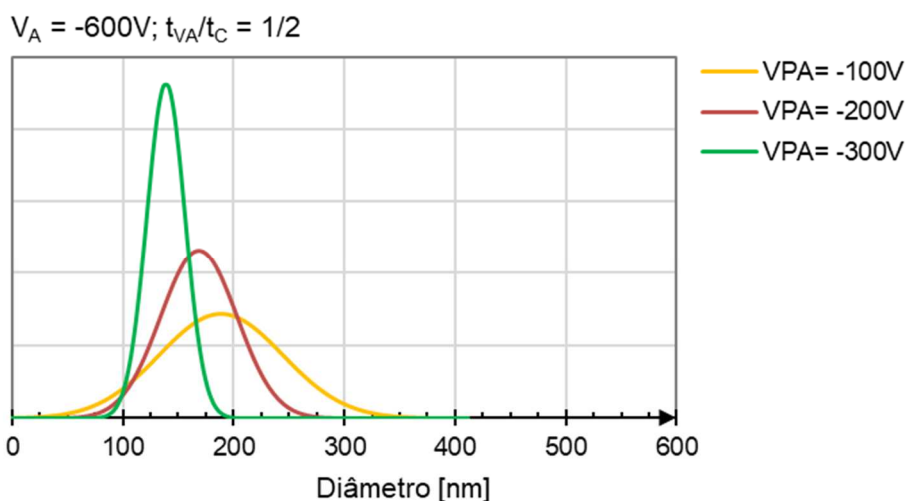
A: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -100V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

B: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

C: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -300V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

Baseando-se nas curvas da Figura 56, é possível constatar que tanto a média quanto o grau de dispersão decrescem à medida que a intensidade de  $V_{PA}$  aumenta.

Figura 56 – Distribuição N do tamanho das partículas dos filmes ( $\Delta V_{PA}$ )



As reduções dos diâmetros médios de partículas (em nm) para os incrementos de  $|V_{PA}|$  são da ordem de: -10,6% na transição de -100 V para -200V e -17,3% na transição de -200V para -300V. O parâmetro de dispersão aponta oscilações ainda

mais intensas: de -38,1% na transição de -100 V para -200V e -50,0% na transição de -200V para -300V.

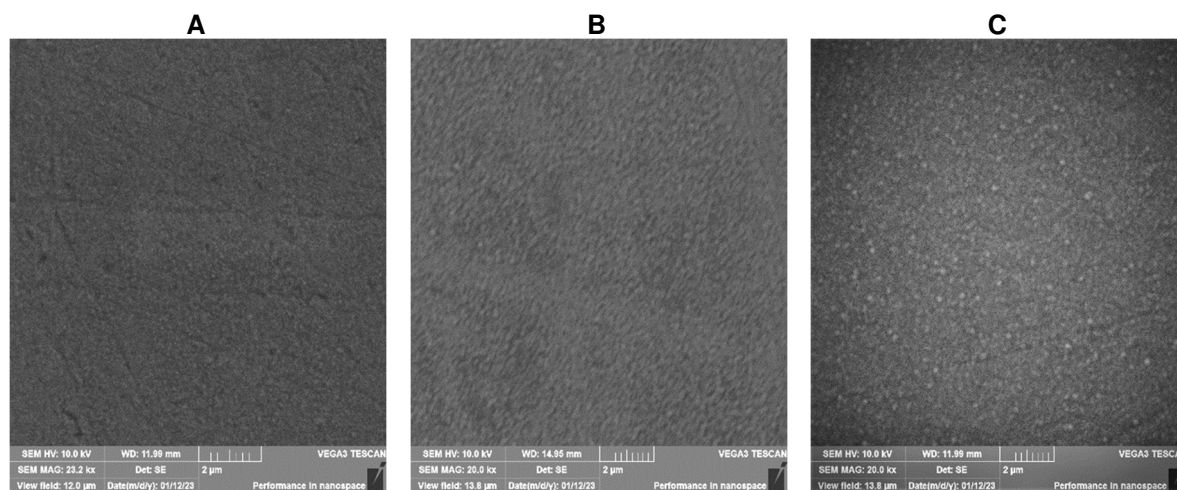
Portanto, quanto maior o módulo de  $V_{PA}$ , menor o tamanho médio de partícula, assim como menor o desvio padrão em relação aos tamanhos de partículas. Dados pertinentes à análise de tamanhos de partículas estão expostos na Tabela 24.

Tabela 24 – Parâmetros de distribuição normal em função de  $\Delta V_{PA}$

$V_{PA}$	Média ( $\mu$ )	Desvio Padrão ( $\sigma$ )
-100 V	188 nm	56 nm
-200 V	168 nm	34 nm
-300 V	139 nm	17 nm

A Figura 57 mostra imagens de topo das amostras submetidas à deposição de filme com variação de  $t_{VA}/t_C$  (1/8, 1/4 e 1/2).

Figura 57 – Imagens dos filmes depositados ( $\Delta$ ciclo HMDSO) : forma, tamanho e homogeneidade

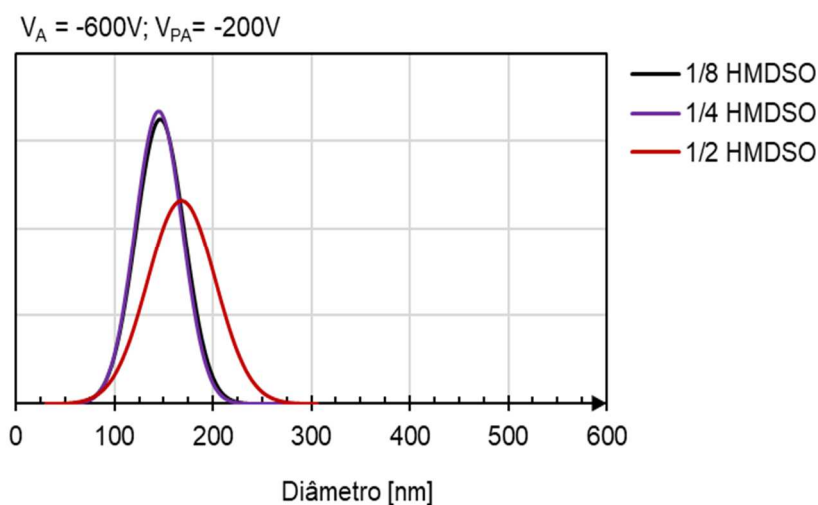


A: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/8$ ]

B: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/4$ ]

C: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

Segundo curvas da Figura 58, compreende-se que tanto a média quanto o grau de dispersão crescem à medida que  $t_{VA}/t_C$  varia de 1/4 para 1/2. Aparentemente, a transição do ciclo de 1/8 para 1/4 não gerou efeito sobre o tamanho de partículas já que as curvas estão praticamente sobrepostas.

Figura 58 – Distribuição N do tamanho das partículas dos filmes ( $\Delta$ ciclo HMDSO)

A variação dos tamanhos médios de partículas para os incrementos de  $t_{VA}/t_C$  é da ordem de: -1,0% na transição de ciclo de 1/8 para 1/4 e incremento de 16,0% na transição de ciclo de 1/4 para 1/2. O parâmetro de dispersão aponta oscilações próximas de -3,0% na transição de 1/8 para 1/4 e 44,3% na transição de 1/4 para 1/2.

Logo, a variável de ciclo de HMDSO gerou efeito sobre o tamanho de partículas do filme apenas na condição de  $t_{VA}/t_C = 1/2$ . Dados da análise de tamanho de partículas em função do ciclo de HMDSO estão listados na Tabela 25.

Tabela 25 – Parâmetros de distribuição normal em função de  $\Delta$ ciclo HMDSO

$t_{VA}/t_C$	Média ( $\mu$ )	Desvio Padrão ( $\sigma$ )
1/8	147 nm	25 nm
1/4	145 nm	24 nm
1/2	168 nm	34 nm

Com base no que foi exposto, conclui-se que:

- O aumento do módulo de  $V_A$  produziu filme com partículas de menor tamanho médio, assim como menor desvio padrão amostral do tamanho de partículas.
- O aumento do módulo da  $V_{PA}$  resultou em diminuição tanto do tamanho médio de partículas, quanto do desvio padrão amostral do tamanho de partículas.

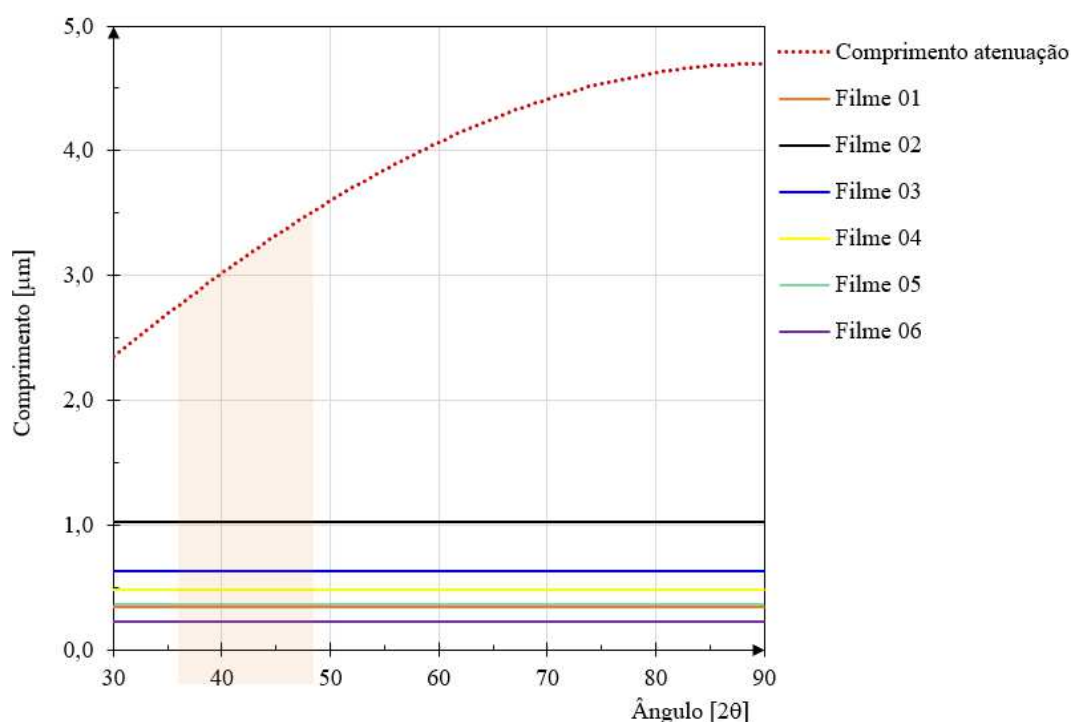
- O aumento do ciclo de HMDSO de 1/4 para 1/2 acarretou crescimento do tamanho médio de partícula as bem como do desvio padrão amostral do tamanho de partículas.

### 4.2.3 Fases cristalinas presentes nos filmes depositados

Esta seção apresenta os difratogramas de raios X das amostras produzidas nas diferentes condições de deposição de filmes finos, com objetivo de complementar a investigação sobre as características dos filmes.

É importante salientar que todos os difratogramas das superfícies tratadas neste trabalho apresentaram picos característicos do material do substrato (AISI 316L). Ou seja, pico (111) identificado na posição  $2\theta \cong 43,7^\circ$ ; (200) na posição  $2\theta \cong 50,7^\circ$ ; (220) na posição  $2\theta \cong 74,6^\circ$  e (311) na posição  $2\theta \cong 90,5^\circ$ . Isto se deu principalmente em virtude da pequena espessura (ordem submicrométrica) dos filmes depositados em comparação com a profundidade de análise da técnica de DRX aplicada, denominada como comprimento de atenuação (ver Figura 59 e Tabela 26)

Figura 59 – Comprimento de atenuação de raios X e espessuras dos filmes depositados



Filme 01: condição [ $V_A = -500V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

Filme 02: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -100V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]  
 Filme 03: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]  
 Filme 04: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -300V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]  
 Filme 05: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/4$ ]  
 Filme 06: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/8$ ]

A Tabela 26 relaciona as posições dos principais picos identificados nos difratogramas das amostras tratadas com os respectivos comprimentos de atenuação.

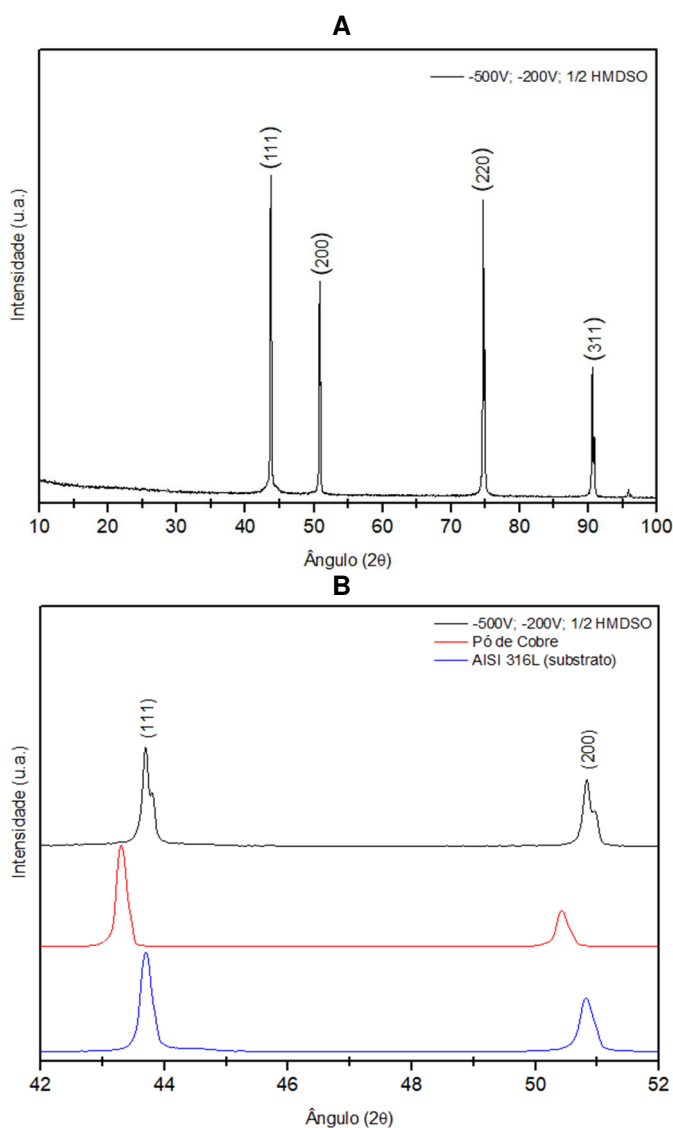
Tabela 26 – Relação entre posições dos planos e comprimento de atenuação

Plano	Posição $2\theta$	Comprimento Atenuação
(111)	43,7°	3,0 $\mu\text{m}$
(200)	50,8°	3,3 $\mu\text{m}$
(220)	74,6°	4,1 $\mu\text{m}$
(311)	90,5°	4,5 $\mu\text{m}$

Apesar disso, algumas particularidades foram observadas nos difratogramas em virtude de variações na composição química dos filmes e, especialmente, em posições de menores ângulos de varredura ( $35^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ).

A Figura 60 apresenta difratograma da amostra tratada na condição [ $V_A = -500V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ], com filme de espessura aproximada de 348 nm e composto predominantemente por 51,3%  $\text{SiO}_2$  e 33,8%  $\text{CuO}$ . O difratograma da amostra com filme reproduz os mesmos picos característicos da estrutura do substrato

Figura 60 – Difratoograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-500V$ ;  $V_{PA}=-200V$ ;  $t_{VA}/t_C=1/2$ ]



A: Difratoograma da amostra tratada

B: Comparação com difratogramas do substrato e de pó de cobre

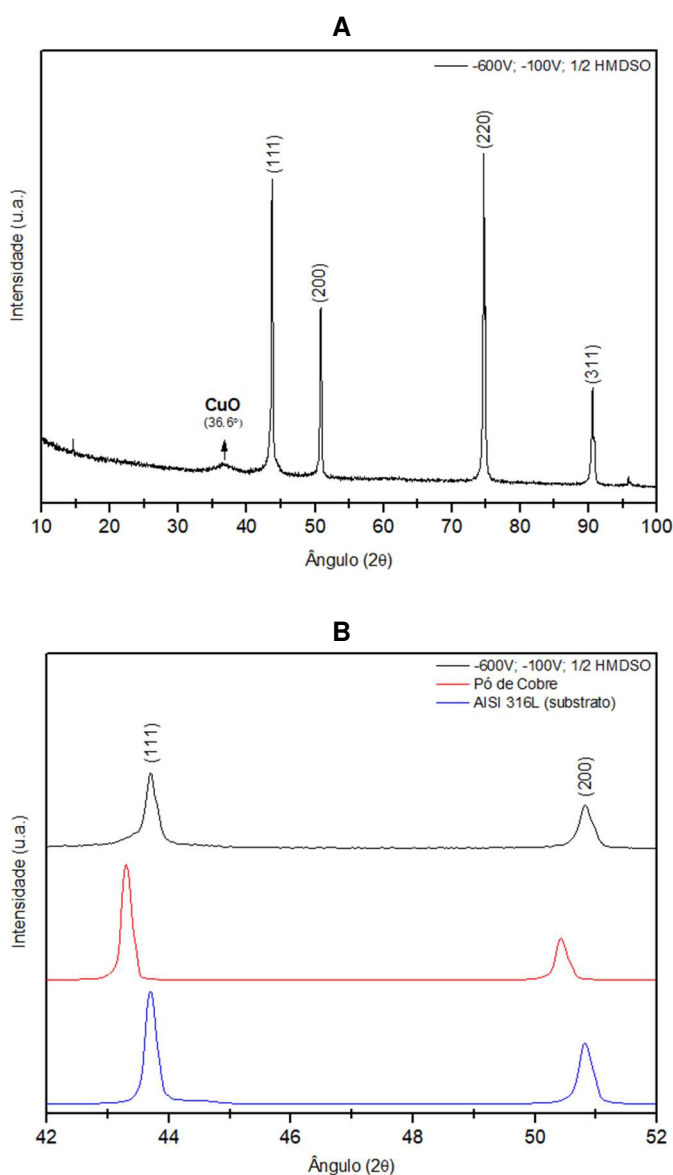
Pela análise comparativa do difratograma com a composição química (EDS), podemos concluir que:

- A quantidade de cobre em fase cristalina estimada no filme foi nula (ou próxima de zero), o que justifica o difratograma do filme não detectar nem um indício do pico de Cu (111) em  $2\theta \cong 43,3^\circ$ .
- O  $\text{SiO}_2$  (51,3%) está presente no filme em fase amorfa.

A Figura 61 apresenta difratograma da amostra tratada na condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -100V$ ;  $1/2$  HMDSO], com filme de espessura aproximada de 1.020 nm e

composto predominantemente por CuO (46,2%) e SiO<sub>2</sub> (38,4%). O difratograma da amostra reproduz quase que completamente os picos do substrato, com exceção da posição  $2\theta \cong 36,6^\circ$  em que se evidencia pico de CuO, conforme padrão apresentado na Figura 62

Figura 61 – Difratograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-600V$ ;  $V_{PA}=-100V$ ;  $t_{VA}/t_C=1/2$ ]

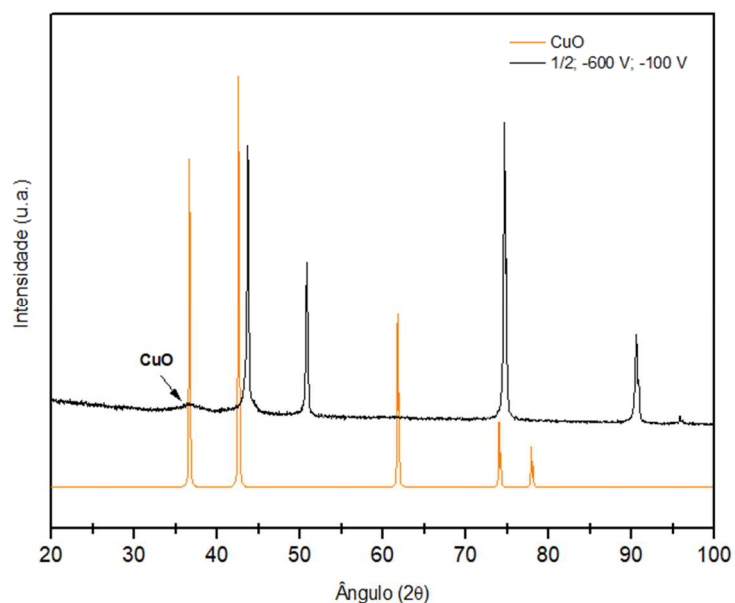


A: Difratograma da amostra tratada

B: Comparação com difratogramas do substrato e de pó de cobre



Figura 62 – Comparação entre difratograma da amostra [ $V_A=-600V$ ;  $V_{PA}=-100V$ ;  $t_{VA}/t_C=1/2$ ] e difratogramas de CuO

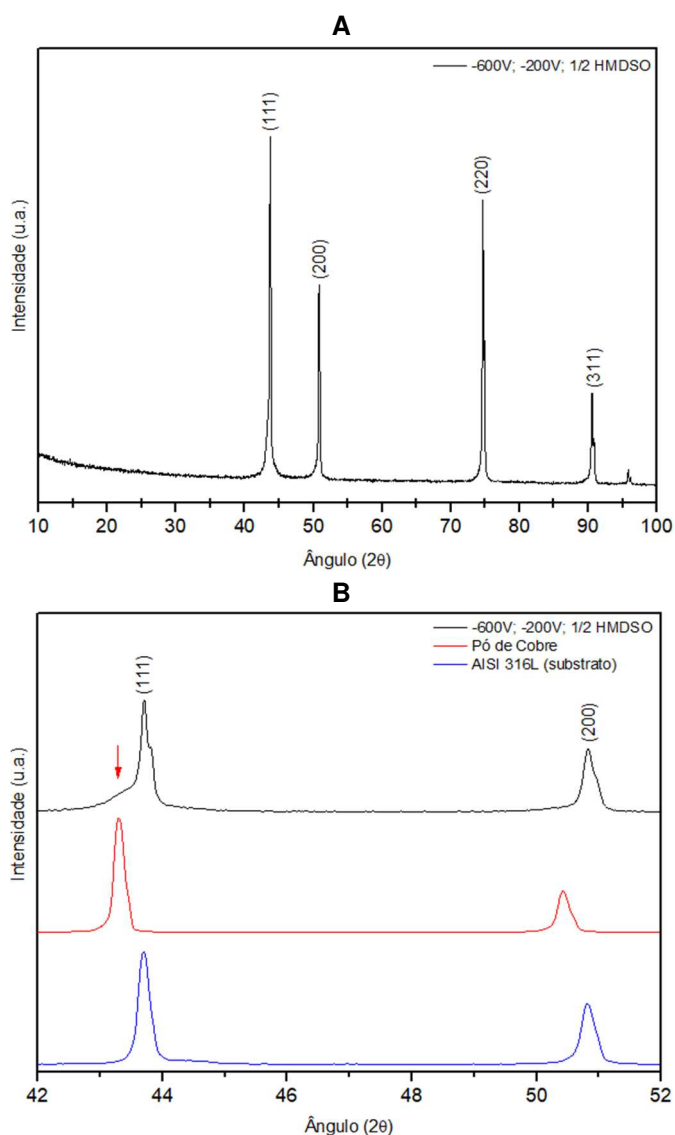


Comparando o difratograma de raios X com o espectro (EDS), tem-se que:

- A quantidade estimada de cobre metálico foi baixa (1,4%), o que novamente justifica o difratograma do filme não detectar nem um indício do pico de Cu (111) em  $2\theta \cong 43,3^\circ$ .
- O  $\text{SiO}_2$  (38,4%) está presente no filme em fase amorfa.
- O indício do pico de CuO em  $2\theta \cong 36,6^\circ$  está relacionado ao expressivo percentual de CuO (46,2%), o qual é superior ao  $\text{SiO}_2$ . Somado à significativa espessura do filme (~40% do comprimento de atenuação em  $2\theta \cong 36,6^\circ$ ).

A Figura 63 mostra o difratograma da amostra tratada na condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ], com filme de espessura aproximada de 627 nm e composto por óxidos (40,5%  $\text{SiO}_2$  e 26,4% CuO) e 22,1% Cu metálico. Novamente, o difratograma da amostra com filme revela picos similares aos do substrato. Todavia, percebe-se também uma leve deformação na base do pico (111), exatamente na posição  $2\theta \cong 43,3^\circ$  referente ao primeiro pico de cobre.

Figura 63 – Difratoograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-600V$ ;  $V_{PA}=-200V$ ;  $t_{VA}/t_C=1/2$ ]



A: Difratoograma da amostra tratada

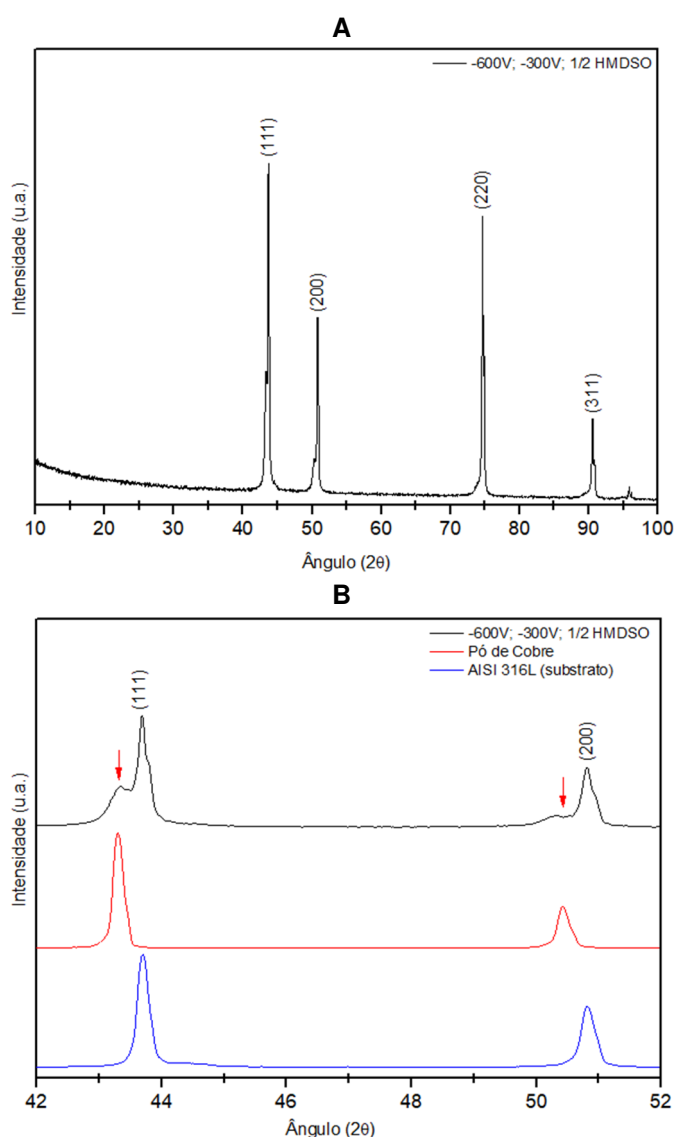
B: Comparação com difratogramas do substrato e de pó de cobre

Pela relação entre o DRX e a composição, verifica-se que:

- A maior quantidade estimada de cobre metálico (22,1%) foi identificada no difratograma por meio do indício do pico de Cu (111) em  $2\theta \cong 43,3^\circ$ .
- O  $\text{SiO}_2$  (40,5%) está presente no filme em fase amorfa.
- A ausência de indício do pico de  $\text{CuO}$  em  $2\theta \cong 36,6^\circ$  pode estar relacionada à menor quantidade estimada (26,4%), especialmente se comparada com  $\text{SiO}_2$ .

A Figura 64 traz o difratograma da amostra tratada na condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -300V$ ;  $t_{VA}/t_C=1/2$ ], com filme de espessura aproximada de 483 nm e composto por óxidos (34,2%  $SiO_2$  e 20,4%  $CuO$ ) e 33,8%  $Cu$  metálico. Agora, além dos picos característicos do substrato, destacam-se duas transformações em decorrência da maior quantidade de cobre metálico: primeiro, a formação de um pico adjacente ao (111); segundo, a deformação da base do pico (200).

Figura 64 – Difratograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-600V$ ;  $V_{PA}=-300V$ ;  $t_{VA}/t_C=1/2$ ]



A: Difratograma da amostra tratada

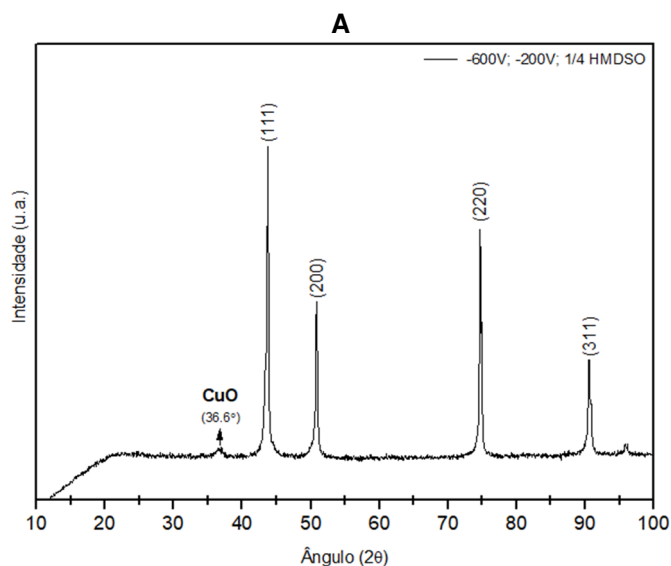
B: Comparação com difratogramas do substrato e de pó de cobre

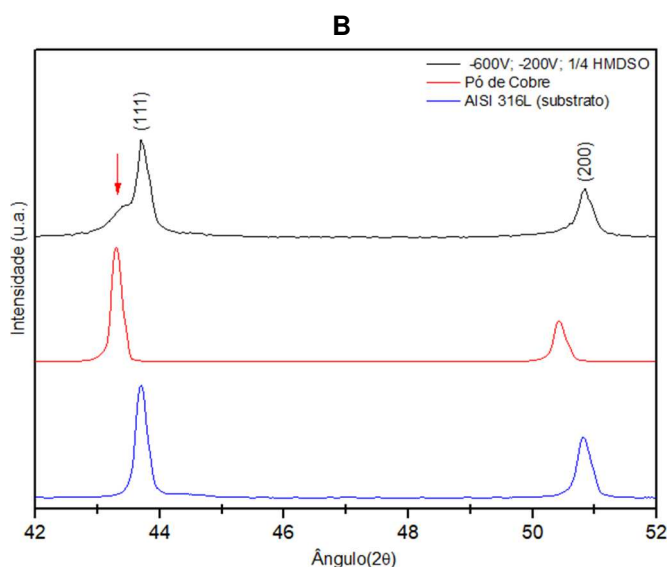
Portanto,

- A quantidade estimada de cobre em fase cristalina (33,8%) foi identificada no difratograma por meio dos picos de Cu em  $2\theta \cong 43,3^\circ$  e  $2\theta \cong 50,4^\circ$ .
- O  $\text{SiO}_2$  (34,2%) está presente no filme em fase amorfa.
- A ausência de indício do pico de CuO em  $2\theta \cong 36,6^\circ$  pode estar relacionada à menor quantidade estimada (20,4%).

A Figura 65 expõe o difratograma da amostra tratada na condição [ $V_A = -600\text{V}$ ;  $V_{PA} = -200\text{V}$ ;  $t_{VA}/t_C=1/4$ ], com filme de espessura aproximada de 368 nm e composto por Cu metálico (42,9%) e óxidos (22,8% CuO e 9,9%  $\text{SiO}_2$ ). Neste caso, além dos picos característicos do substrato, observa-se o pico de CuO na posição  $2\theta \cong 36,6^\circ$ , bem como a deformação da base do pico (111) em decorrência da presença expressiva de Cu metálico no filme.

Figura 65 – Difratograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-600\text{V}$ ;  $V_{PA}=-200\text{V}$ ;  $t_{VA}/t_C=1/4$ ]





A: Difratograma da amostra tratada

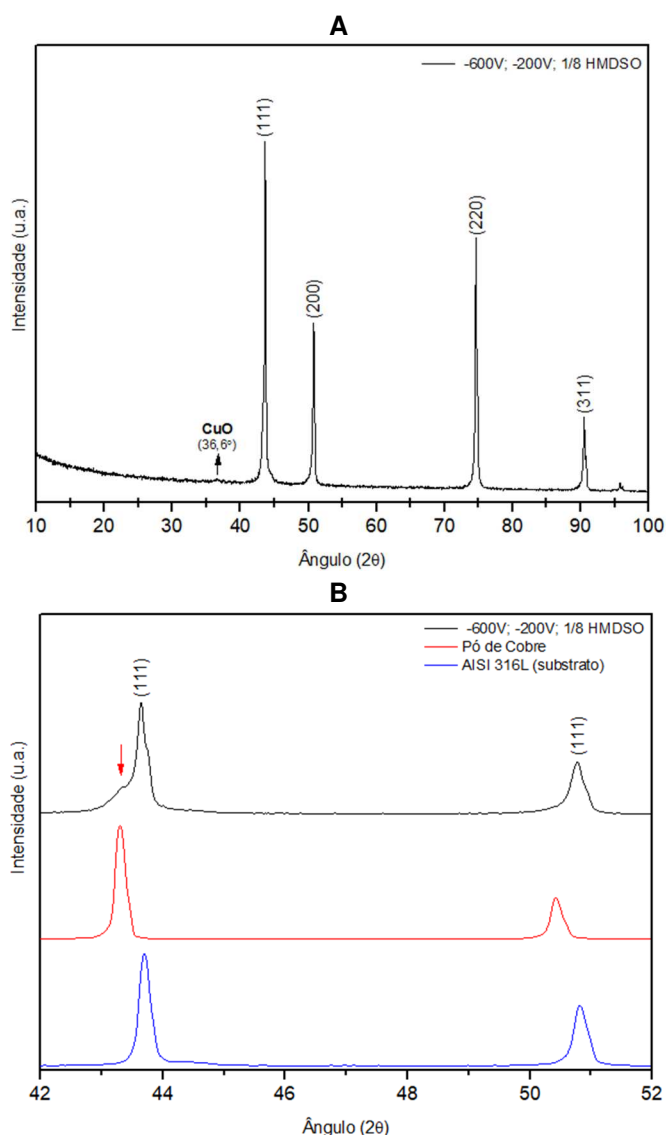
B: Comparação com difratogramas do substrato e de pó de cobre

Logo,

- A maior quantidade estimada de cobre metálico (42,9%) foi identificada no difratograma por meio do indício do pico de Cu (111) em  $2\theta \cong 43,3^\circ$ .
- O  $\text{SiO}_2$  (9,9%) está presente no filme em fase amorfa.
- O indício do pico de CuO em  $2\theta \cong 36,6^\circ$  pode estar relacionado à maior quantidade de óxido de cobre (22,8%), principalmente quando se compara com o dióxido de silício (9,9%)

A Figura 66 exibe o difratograma da amostra tratada na condição [ $V_A = -600\text{V}$ ;  $V_{PA} = -200\text{V}$ ; 1/8 HMDSO] com filme de espessura aproximada de 230 nm e composto por Cu metálico (58,7%) e óxidos (17,6% CuO e 4,5%  $\text{SiO}_2$ ). Verificam-se, além dos picos característicos do substrato, a deformação da base do pico (111) em decorrência da presença de Cu metálico no filme.

Figura 66 – Difratoograma da amostra tratada na condição [ $V_A=-600V$ ;  $V_{PA}=-200V$ ;  $t_{VA}/t_C=1/8$ ]



A: Difratoograma da amostra tratada

B: Comparação com difratogramas do substrato e de pó de cobre

Desse modo,

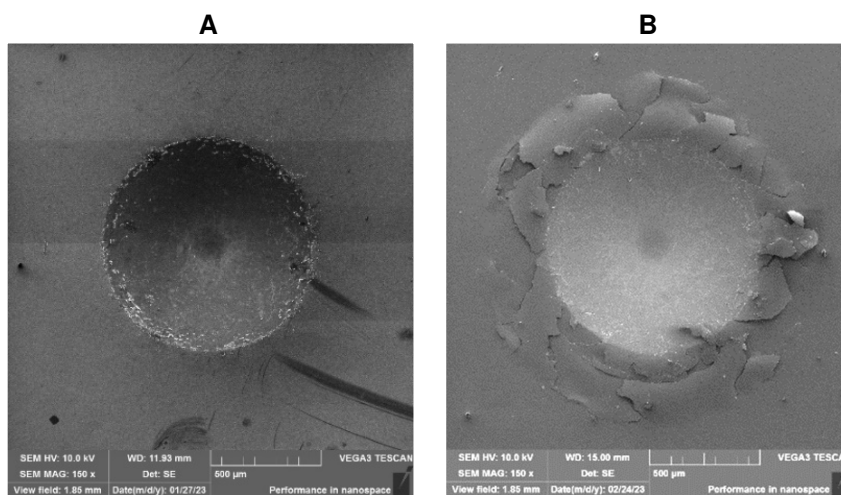
- A maior quantidade estimada de cobre metálico (58,7%) foi identificada no difratograma por meio do indício do pico de Cu (111) em  $2\theta \cong 43,3^\circ$ .
- O  $\text{SiO}_2$  (4,5%) está presente no filme em fase amorfa.
- Apesar de pouco evidente, observa-se o prenúncio sutil de um pico de CuO em  $2\theta \cong 36,6^\circ$ , o que pode estar relacionado à maior quantidade de óxido de cobre (17,6%) em comparação com o dióxido de silício.

Por fim, vale sublinhar que, apesar da variação de espessura, o pico de CuO ( $2\theta \cong 36,6^\circ$ ) é evidenciado nos difratogramas quando o percentual de CuO é superior ao percentual de SiO<sub>2</sub>. Isto pode significar que a maior presença de óxido de silício exerce alguma influência na organização estrutural do óxido de cobre.

#### 4.2.4 Análise qualitativa de adesão

A Figura 67 exhibe a comparação de imagens de indentações e a respectiva classificação da qualidade de adesão para amostras submetidas à variação de  $V_A$ . A Figura 68 e Figura 69 apresentam informações similares, entretanto, com relação a amostras submetidas à variação, respectivamente, de  $V_{PA}$  e  $t_{VA}/t_c$ .

Figura 67 – Indentações Rockwell em amostras com  $\Delta V_A$

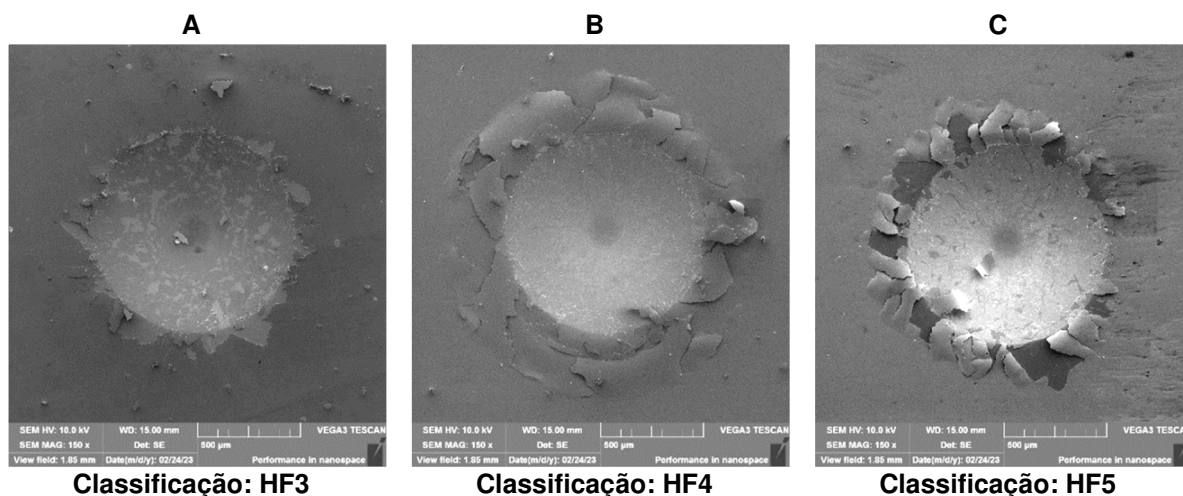


**Classificação: HF4**

A: condição [ $V_A = -500V$ ,  $V_{PA} = -200V$ ,  $t_{VA}/t_c = 1/2$ ]

B: condição [ $V_A = -500V$ ,  $V_{PA} = -200V$ ,  $t_{VA}/t_c = 1/2$ ]

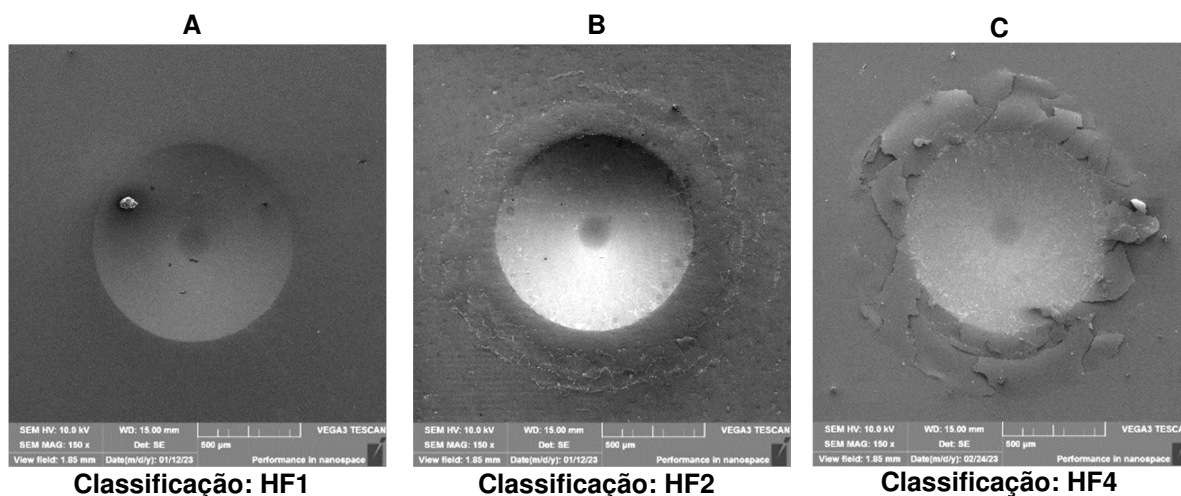
Verifica-se que ambas as falhas são avaliadas como aceitáveis, sendo que a qualidade da condição com menor módulo de  $V_A$  (500V) é significativamente superior, em virtude principalmente, da menor espessura do filme ( $\downarrow 80\%$ ). Já a amostra tratada com  $V_A = -600V$  apresentou maior quantidade de micro-trincas e deslocamento ao redor da indentação, apesar de apresentar poucas regiões com substrato à mostra. O que pode significar uma boa coesão do filme.

Figura 68 – Indentações Rockwell em amostras com  $\Delta V_{PA}$ **Classificação: HF3****Classificação: HF4****Classificação: HF5**A: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -100V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]B: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]C: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -100V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

Observa-se que a qualidade de adesão diminuiu à medida que aumentou o módulo de  $V_{PA}$ . Isso porque, conforme constatado na seção 4.2.2, os filmes produzidos com incremento de  $V_{PA}$  são mais homogêneos, mais finos, possivelmente mais densos, além de que o incremento da energia de bombardeamento do filme em formação por espécies iônicas pode resultar também em maior concentração estresse residual no filme. Conseqüentemente, espera-se maior incidência de micro trincas de deslocamentos de filme, como pode ser observado na Figura 68.

A falha considerada como não aceitável é da condição de  $V_{PA} = -300V$ , pois além de apresentar maior ocorrência de micro-trincas e deslocamento próximos à margem da indentação, o substrato ficou mais à mostra.



Figura 69 – Indentações Rockwell em amostras com  $\Delta$ ciclo HMDSO**Classificação: HF1****Classificação: HF2****Classificação: HF4**A: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/8$ ]B: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/4$ ]C: condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/2$ ]

A qualidade de adesão diminuiu à medida que subiu o ciclo de HMDSO, pois, ao aumentar o ciclo, são produzidos filmes mais espessos com maior quantidade de  $\text{SiO}_2$  e menor quantidade de  $\text{Cu}$  metálico. Consequentemente, observa-se a transição do comportamento dos filmes mediante esforço mecânico concentrado: de deformação dúctil na condição  $t_{VA}/t_C = 1/8$  para o comportamento de fratura frágil na condição  $t_{VA}/t_C = 1/2$ .

De modo geral, observou-se que as melhores condições de adesão estão relacionadas às menores espessuras de filmes e, em seguida, a menores quantidades de  $\text{SiO}_2$ . Por outro lado, as piores classificações estão vinculadas a amostras tratadas com maior fluxo de HMDSO e, por conseguinte, com filmes mais espessos. Na Tabela 27, pode-se relacionar as características de espessura e composição com a qualidade de adesão.

Tabela 27 – Correlação entre as propriedades dos filmes

Parâmetros Deposição	$\text{SiO}_2$	$\text{Cu}$ (metal)	Espessura (nm)	Qualidade Adesão
$V_A = -500 V$ $V_{PA} = -200 V$ $t_{VA}/t_C = 1/2$	51,3%	0,0%	348	HF2
$V_A = -600 V$ $V_{PA} = -100 V$ $t_{VA}/t_C = 1/2$	38,4%	1,4%	1.020	HF4

$V_A = -600 \text{ V}$ $V_{PA} = -200 \text{ V}$ $t_{VA}/t_C = 1/2$	40,5%	22,1%	627	HF4
$V_A = -600 \text{ V}$ $V_{PA} = -300 \text{ V}$ $t_{VA}/t_C = 1/2$	34,2%	33,8%	483	HF5
$V_A = -600 \text{ V}$ $V_{PA} = -200 \text{ V}$ $t_{VA}/t_C = 1/4$	9,9%	42,9%	368	HF2
$V_A = -600 \text{ V}$ $V_{PA} = -200 \text{ V}$ $t_{VA}/t_C = 1/8$	4,5%	58,7%	230	HF1

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Dentre os quatro objetivos específicos propostos por este trabalho, três foram integralmente cumpridos.

- O reator de plasma DC foi projetado, construído e testado para executar deposição híbrida de filmes finos por processos PVD-MS e PACVD.
- Filmes finos de Si + Cu foram depositados em processo híbrido de PVD-MS e PACVD, com variação de parâmetros de plasma.
- Os filmes depositados foram caracterizados quanto a fases cristalinas, topografia, microestrutura, composição química, espessura e adesão. E fez-se a correlação das características físico-químicas com para cada variação dos parâmetros de plasma.

No que concerne à atividade antimicrobiana, o ponto crucial é haver átomos de cobre disponíveis e distribuídos de forma homogênea na superfície que, quando em contato com solução contendo microorganismos, libera íons de cobre (especialmente  $\text{Cu}^{2+}$ ), para atuarem como agentes catalizadores de Reações Fenton e, conseqüentemente, promoverem estresse oxidativo em ~~partículas virais~~ e colônias de bactérias. Apesar dos filmes depositados neste trabalho possuírem as condições básicas para desempenhar atividade biocida de acordo com a literatura, testes biológicos específicos não foram realizados em virtude da carga de trabalho destinada ao projeto, construção e testes de validação do reator de plasma DC. Portanto, a execução destes testes é a primeira recomendação para trabalhos subsequentes vinculados a este tema.

### 5.1 CARACTERÍSTICAS DO PLASMA

Após a série de experimentos executados, algumas constatações sobre o desempenho do reator projetado merecem destaque, no sentido de pensar nas melhorias desejáveis para continuidade do desenvolvimento científico iniciado neste trabalho.

- Pelos cálculos de raio de giro dos elétrons ( $r_{ce} \cong 0,01$  cm) e medição da espessura da área de *sputtering* no alvo, verificou-se que a intensidade do

campo magnético está acima do valor apropriado a este processo, contribuindo negativamente para a eficiência. Isto porque a região de pulverização catódica depende diretamente do raio de giro do elétrons e, no nosso caso, ficou muito concentrada. Para se ter uma ideia, a área superficial do alvo é próxima de 34,21 cm<sup>2</sup>, enquanto a área da marca de pulverização observada foi de aproximadamente 10,11 cm<sup>2</sup> (cerca de 30% da área do alvo).

- Em virtude da pressão de operação, o livre caminho médio observado foi da ordem 10<sup>-1</sup> mm, acarretando elevada taxa de colisões para o processo PVD e consequente retrodeposição no alvo. Disso decorre que a pressão mínima para o fluxo de gás utilizado não garante deposição de filme eficiente devido à etapa de transporte das espécies do alvo até a amostra. Neste contexto, verificamos que o efeito de espalhamento foi bastante acentuado. Considerando a condição de menor fluxo de HMDSO ( $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/8$ ) e comparando o rendimento de *sputtering* com a taxa de deposição, constata-se apenas 1% das espécies pulverizadas do alvo chegaram e condensaram na superfície do substrato.

$$\eta = \frac{T_{x_{deposição}}}{R_{sputtering}} \cong \frac{3,8 \text{ nm/min}}{384 \text{ nm/min}} \cong 1\%$$

## 5.2 CARACTERÍSTICAS DOS FILMES

A variação dos parâmetros de tensão do alvo, tensão do porta amostra e fluxo do precursor de silício resultaram diferenças significativas nas características. Dentre os três parâmetros, o que mais apresentou efeitos nas características do filme depositado foi o de fluxo de HMDSO. Além disso, foi também o que mais impactou no comportamento do plasma, especialmente durante a bateria de testes preliminares.

Considerando a combinação dos resultados de caracterização dos filmes, em termos de aspecto macroscópico, composição química, espessura, tamanho de partículas, homogeneidade e adesão, pode-se concluir que as variáveis de plasma que produziram filmes mais adequados à finalidade deste projeto são  $V_A = -600V$ ,

$V_{PA} = -200V$ ,  $t_{VA/tC} = 1/4$  e  $t_{VA/tC} = 1/2$ , ou seja, as condições de tratamento identificadas como:

- $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA/tC} = 1/2$
- $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA/tC} = 1/4$


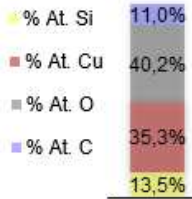
A Figura 70 apresenta um painel com os resultados de caracterização do filme depositado na condição de tratamento  $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA/tC} = 1/2$ . Esta superfície é composta por significativa quantidade atômica de cobre (~40,2%), partículas de tamanho médio de 168 nm (desvio padrão de 34 nm) e bem distribuídas e espessura de 627 nm. Esta combinação de agente biocida (Cu), bem distribuído e organizado em partículas de dimensão submicrométrica tem grande potencial para reagir com soluções de microorganismos.

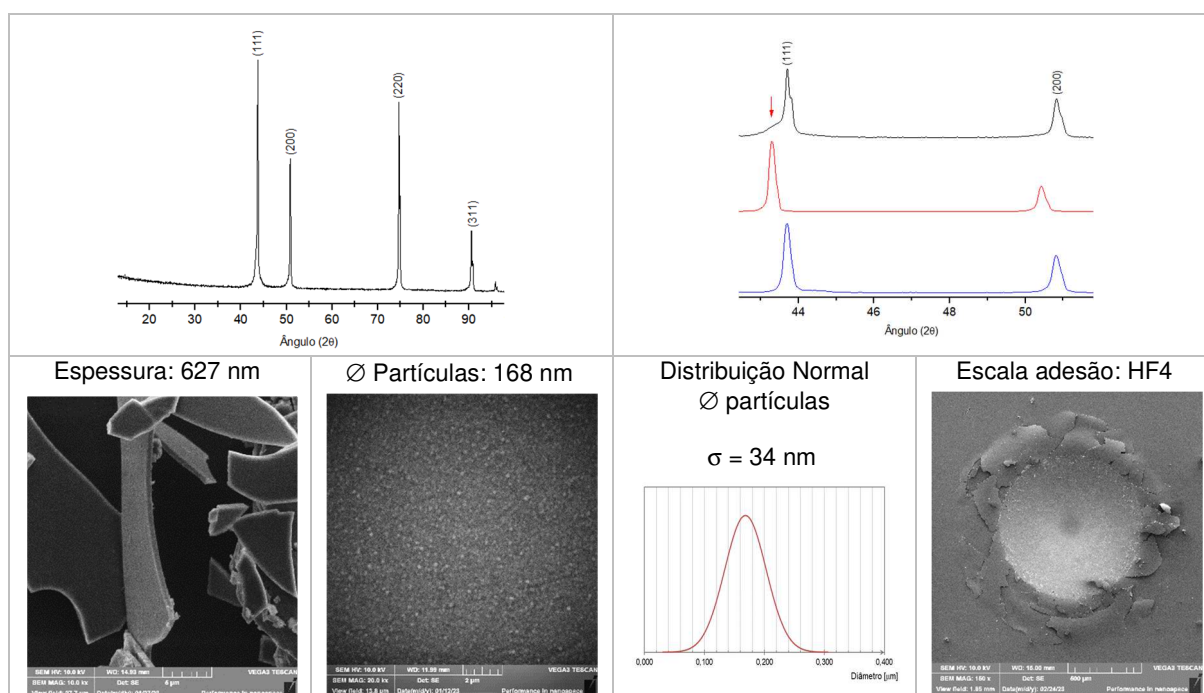
Quanto ao aspecto macroscópico, observa-se coloração castanha (característica de composição de cobre e óxidos) distribuída de forma homogênea por toda superfície da amostra. Podendo, assim, também ser um revestimento com finalidade estética.

Além do cobre metálico e óxido de cobre, verifica-se presença significativa de Si (especialmente na forma de  $SiO_2$ ). Isto deve conferir maior dureza ao filme, e que pode ser constatado pelo comportamento frágil de fratura observado tanto nas placas de filme arrancadas por riscamento, quanto nas microtrincas adjacentes à indentação Rockwell no teste de adesão.

A adesão é considerada como satisfatória (classificação HF4), pois apesar da concentração de microtrincas e abaulamentos do filme na região adjacente à indentação, a área de substrato exposto é pequena.

Figura 70 – Combinação dos resultados de caracterização do filme produzido na condição [ $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA/tC} = 1/2$ ]

Aspecto Macroscópico	Elementos químicos	Compostos Químicos	Parâmetros Deposição
	 <ul style="list-style-type: none"> <li>% At. Si 11,0%</li> <li>% At. Cu 40,2%</li> <li>% At. O 35,3%</li> <li>% At. C 13,5%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>%At <math>SiO_2 = 40,5\%</math></li> <li>%At CuO = 26,4%</li> <li>%At Cu = 22,1%</li> <li>%At C-H = 11,0%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>I_{Alvo} = 37 \text{ mA}</math></li> <li><math>I_{Amostra} = 16 \text{ mA}</math></li> <li><math>T_{amostra} = 71 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li><math>p = 271 \text{ mTorr}</math></li> <li><math>\lambda = 0,18 \text{ mm}</math></li> <li><math>R_{sput} = 7,4 \text{ nm/s}</math></li> <li><math>Taxa_{dep} = 10,5 \text{ nm/min}</math></li> </ul>



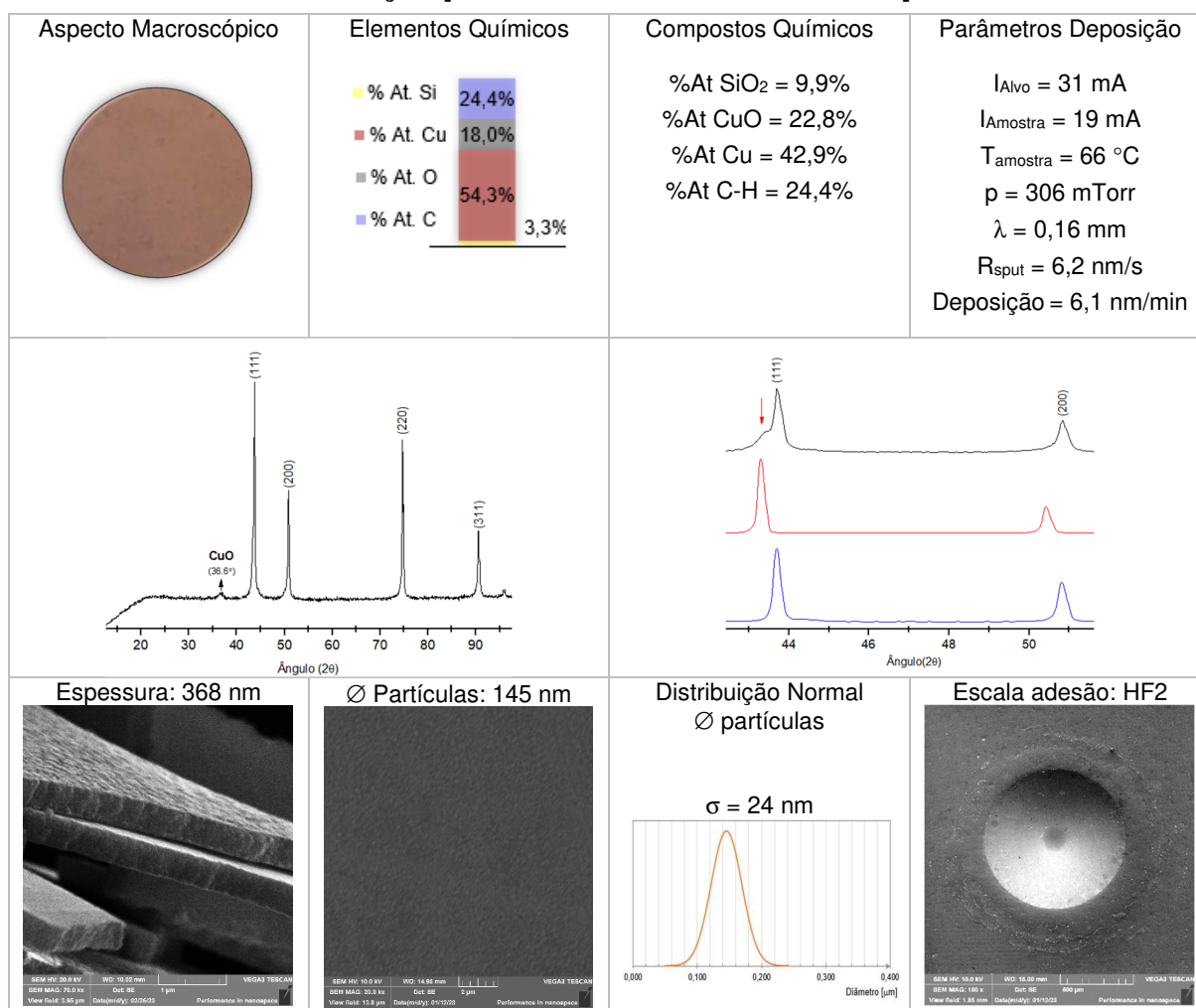
A Figura 71 expõe os resultados de caracterização do filme formado na condição de tratamento  $V_A = -600V$ ;  $V_{PA} = -200V$ ;  $t_{VA}/t_C = 1/4$ . Esta superfície é composta majoritariamente por cobre ( $\sim 54,3\%$  atômico), partículas de tamanho médio ligeiramente inferior (145 nm, desvio padrão de 24 nm), mais bem distribuídas e espessura de 368 nm. Outra vez, a combinação de composição química, homogeneidade e tamanho apresenta grande potencial de reagir com soluções de microorganismos.

Quanto ao aspecto macroscópico, a cor é castanho claro (mais determinada pelo cobre metálico) também distribuída de forma homogênea por toda superfície.

Além do cobre, nota-se pouca presença de Si, mas em menor quantidade. Isto conferiu, como esperado, menor dureza ao filme comparada com a condição anterior. Todavia, não apresentou comportamento tão dúctil quanto o cobre puro, o que pode ser constatado ao se comparar com outras condições de deposição que resultaram filmes com maior quantidade de cobre.

A adesão é considerada como muito boa (classificação HF2), com pequena ocorrência de microtrincas na região adjacente à indentação.

Figura 71 – Combinação dos resultados de caracterização do filme produzido na condição [ $V_A=-600V$ ;  $V_{PA}=-200V$ ;  $t_{VA}/t_C=1/4$ ]



### 5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Deve-se estabelecer parcerias com centros especializados em testes antimicrobianos fim de examinar a performance de redução viral e bacteriana dos filmes depositados, tendo como parâmetro as recomendações feitas pela *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos: superfícies com propriedade antimicrobiana residual devem cumprir requisito mínimo de 3-log de redução, isto é, 99,9% de redução.

Com o objetivo de melhorar a eficiência do processo PVD-MS, deve-se considerar reduzir os efeitos de espalhamento na etapa de transporte das espécies de deposição). Nesta etapa, a taxa de espalhamento deve permitir que uma fração

substancial dos átomos pulverizados do alvo chegue na superfície do substrato e com energia suficiente para nucleação e crescimento de filme. Para tanto, propõe-se reduzir a pressão por meio de emprego de bomba de vácuo com maior capacidade e/ou um sistema de bombeamento secundário, avaliando rendimentos de deposições em diferentes pressões abaixo de 100 mTorr, por exemplo.

Além disso, para aumentar a espessura da área de *sputtering* no alvo é preciso testar novos conjuntos de ímãs com menor intensidade de campo magnético. Uma estratégia pertinente seria basear-se os cálculos preliminares a partir do raio de giro dos elétrons (equação 2.8) e, em seguida, realizar testes.

Quanto à melhoria da fase de crescimento de filme, sugere-se a construção de um sistema resistivo auxiliar para que o parâmetro de temperatura da amostra possa ser controlado independentemente do plasma, pois a adição de calor é favorável à difusão de espécies de deposição para regiões de nucleação na superfície, além de acelerar reações químicas na formação de ilhas, coalescimento e crescimento de filme.



## REFERÊNCIAS

- ALLEGGRANZI, Benedetta *et al.* Burden of endemic health-care-associated infection in developing countries: systematic review and meta-analysis. **The Lancet**, [S.L.], v. 377, n. 9761, p. 228-241, jan. 2011. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0140-6736\(10\)61458-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0140-6736(10)61458-4).
- BARBOSA, Kiriague Barra Ferreira *et al.* Estresse oxidativo: conceito, implicações e fatores modulatórios. **Revista de Nutrição**, [S.L.], v. 23, n. 4, p. 629-643, ago. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1415-52732010000400013>.
- BOYCE, John M. Modern technologies for improving cleaning and disinfection of environmental surfaces in hospitals. *Antimicrobial Resistance & Infection Control*, [s.l.], v. 5, n. 1, p. 1-10, 11 abr. 2016. Springer Science and Business Media LLC.
- BUNSHAH, Rointan F. Vapor Deposition Technologies. In: BUNSHAH, Rointan F (ed.). **Handbook of Hard Coatings**: deposition technologies, properties and application. New Jersey: William Andrew, 2001. Cap. 2. p. 5-75.
- BRUNATO, S. F. **Estudo de Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactos de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco (DECO)**. 153f, Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, SC. 2000
- CHAPMAN, Brian. DC Glow Discharges. In: CHAPMAN, Brian. **Glow Discharge Processes**: sputtering and plasma etching. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1980. p. 77-138.
- CHAPMAN, Brian. Sputtering. In: CHAPMAN, Brian. **Glow Discharge Processes**: sputtering and plasma etching. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1980. p. 177-296.
- CHUNG, Kenneth K. *et al.* Impact of engineered surface microtopography on biofilm formation of *Staphylococcus aureus*. *Biointerphases*, [s.l.], v. 2, n. 2, p. 89-94, jun. 2007. American Vacuum Society.
- GALABOV, A. S. Virucidal agents in the eve of manorapid synergy. **GMS Krankenhaushyg Interdiszip**. 2007; 2(1):Doc18.
- GERTH, J.; WIKLUND, U.. The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel. *Wear*, [S.L.], v. 264, n. 9-10, p. 885-892, abr. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.11.053>.
- GOMES, Andrêza Cavalcanti Correia *et al.* A dinâmica das alterações relacionadas à assistência à saúde utilizando o rastreador de metodologia e a modelagem por redes complexas. **Journal of Epidemiology and Infection Control**, [SI], v. 10, n. 2 de abril 2020. ISSN 2238-3360. Disponível em: < <https://online.unisc.br/seer/index.php/epidemiologia/article/view/12786>

- GUDMUNDSSON, J T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, [S.L.], v. 29, n. 11, p. 113001, 14 nov. 2020. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6595/abb7bd>.
- HAJIPOUR, Mohammad J. *et al.* Antibacterial properties of nanoparticles. **Trends In Biotechnology**, [S.L.], v. 30, n. 10, p. 499-511, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.06.004>.
- HEGEMANN, D.. Plasma Polymer Deposition and Coatings on Polymers. **Comprehensive Materials Processing**, [S.L.], p. 201-228, 2014. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-096532-1.00426-x>.
- HODEK, Jan *et al.* Protective hybrid coating containing silver, copper and zinc cations effective against human immunodeficiency virus and other enveloped viruses. **BMC Microbiology**, [s.l.], v. 16, n. 1, p. 1-12, 1 abr. 2016. Springer Science and Business Media LLC.
- IMANI, Sara M. *et al.* Antimicrobial Nanomaterials and Coatings: current mechanisms and future perspectives to control the spread of viruses including sars-cov-2. **Acs Nano**, [S.L.], v. 14, n. 10, p. 12341-12369, 9 out. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c05937>.
- LEMIRE, Joseph A. *et al.* Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. **Nature Reviews Microbiology**, [S.L.], v. 11, n. 6, p. 371-384, 13 maio 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nrmicro3028>.
- LI, XI *et al.* Recent developments in smart antibacterial surfaces to inhibit biofilm formation and bacterial infections. **Journal of Materials Chemistry B**, [S.L.], v. 6, n. 26, p. 4274-4292, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8tb01245h>.
- LIBERMAN, Michael A.; LICHTENBERG, Allan J. DC Discharges. In: LIBERMAN, Michael A.; LICHTENBERG, Allan J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1994. p. 450-467.
- LIBERMAN, Michael A.; LICHTENBERG, Allan J. Deposition and Implantation. In: LIBERMAN, Michael A.; LICHTENBERG, Allan J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1994. p. 512-525.
- MACOMBER, L.; IMLAY, J. A.. The iron-sulfur clusters of dehydratases are primary intracellular targets of copper toxicity. **Proceedings of The National Academy of Sciences**, [S.L.], v. 106, n. 20, p. 8344-8349, 4 maio 2009. Proceedings of the National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0812808106>.
- NIKIFOROV, Anton; MA, Chuanlong; CHOUKOUROV, Andrei; PALUMBO, Fabio. Plasma technology in antimicrobial surface engineering. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], v. 131, n. 1, p. 011102, 7 jan. 2022. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0066724>.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (Patient Safety) (org.). **Report on the Burden of Endemic Health Care-Associated Infection Worldwide**: clean care is safer care. Genebra: Who Document Production Services, 2011. 40 p.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (org.). **Health care without avoidable infections**: the critical role of infection prevention and control. Genebra, 2016.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (org.). **Coronavirus (COVID-19) Dashboard**. 2021. Disponível em: <https://covid19.who.int/>. Acesso em: 01 jun. 2021

PAVANATI, Henrique Cezar; CARDOSO, Rodrigo Perito. **Aspectos Básicos sobre Plasmas DC Fracamente Ionizados**. Florianópolis: Instituto Federal de Santa Catarina, 2009. 47 p.

PIERSON, Hugh O. Fundamentals of Chemical Vapor Deposition. In: PIERSON, Hugh O. (ed.). **Handbook of Chemical Vapor Deposition**: Principles, technology and applications. New York: William Andrew, 1999. Cap. 2. p. 36-58.

PROGRAMA NACIONAL DE PREVENÇÃO E CONTROLE DE INFECÇÕES RELACIONADAS À ASSISTÊNCIA À SAÚDE (2021-2025). 2021. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: [https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/servicosdesaude/publicacoes/pnpciras\\_2021\\_2025.pdf](https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/servicosdesaude/publicacoes/pnpciras_2021_2025.pdf)

RONCHI, Gilson. **Estudos de Descargas de Plasma Contínuas**. 2012. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

STADTMAN, E. R.. Oxidation of Free Amino Acids and Amino Acid Residues in Proteins by Radiolysis and by Metal-Catalyzed Reactions. **Annual Review of Biochemistry**, [S.L.], v. 62, n. 1, p. 797-821, jun. 1993. Annual Reviews. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.bi.62.070193.004053>.

SUN, Ziqi; OSTRIKOV, Kostya (Ken). Future antiviral surfaces: lessons from covid-19 pandemic. **Sustainable Materials and Technologies**, [S.L.], v. 25, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00203>.

SAGRIPANTI, Jose Luis et al. Virus Inactivation by Copper or Iron Ions Alone and in the Presence of Peroxide. *Applied and Environmental Microbiology*: **American Society for Microbiology**, Maryland, v. 59, n. 12, p. 4374-4376, 20 set. 1993.

SALGADO, Cassandra D. *et al.* Copper Surfaces Reduce the Rate of Healthcare-Acquired Infections in the Intensive Care Unit. **Infection Control & Hospital Epidemiology**, [S.L.], v. 34, n. 5, p. 479-486, maio 2013. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1086/670207>.

STADTMAN, E. R.. Oxidation of Free Amino Acids and Amino Acid Residues in Proteins by Radiolysis and by Metal-Catalyzed Reactions. **Annual Review of**

**Biochemistry**, [S.L.], v. 62, n. 1, p. 797-821, jun. 1993. Annual Reviews.  
<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.bi.62.070193.004053>.

STRLICS, Matija *et al.* A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH. **Acta Chimica Slovenica**, [s. l.], v. 50, p. 619-632, dez. 2003.

THORNTON, John A.. The microstructure of sputter-deposited coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, [S.L.], v. 4, n. 6, p. 3059-3065, nov. 1986. American Vacuum Society.  
<http://dx.doi.org/10.1116/1.573628>.

UNITED STATES OF AMERICA. CENTER FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. (org.). **2019 National and State Healthcare-Associated Infections Progress Report**. 2019. Disponível em: <https://arpsp.cdc.gov/profile/national-progress/united-states>. Acesso em: 01 maio 2021.

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N.. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal Of Materials Processing Technology**, [S.L.], v. 143-144, p. 481-485, dez. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0924-0136\(03\)00300-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0924-0136(03)00300-5).

WASHINGTON DC. Epa. United States Environmental Protection Agency (org.). **Guidance for Products Adding Residual Efficacy Claims**. 2022. Disponível em: <https://www.epa.gov>. Acesso em: 20 nov. 2022.

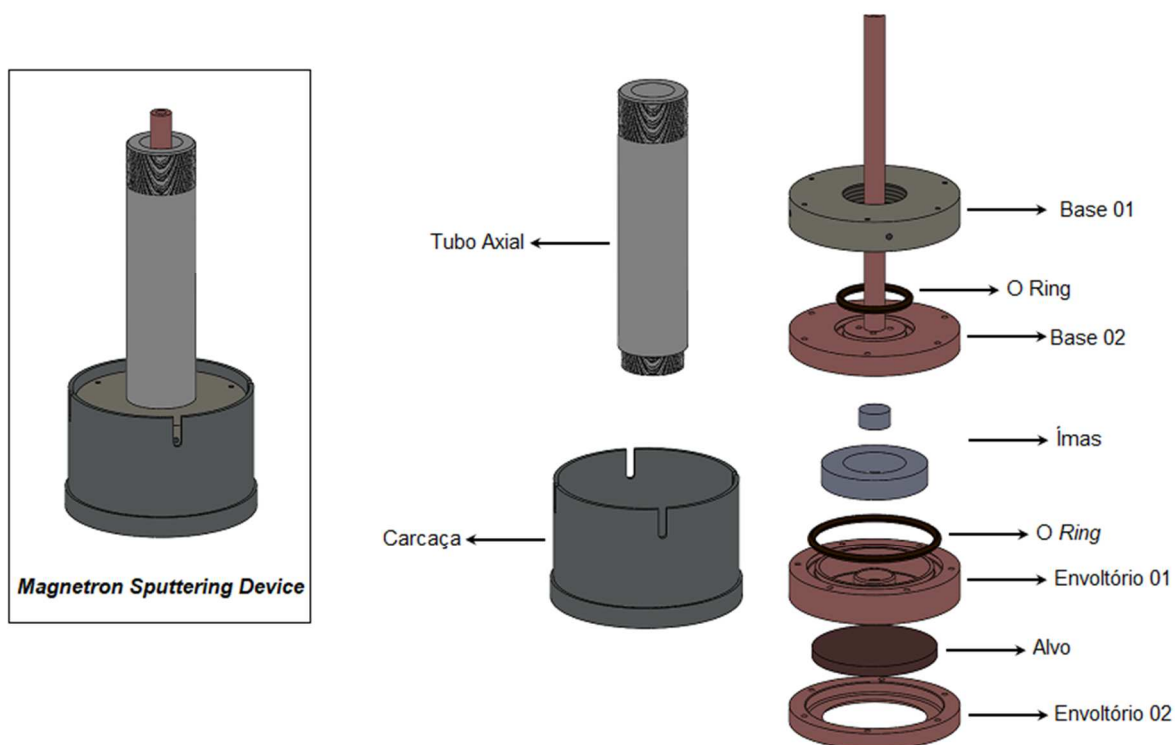
WEBER, David J.; RUTALA, William A.. Self-disinfecting surfaces: review of current methodologies and future prospects. **American Journal of Infection Control**, [S.L.], v. 41, n. 5, p. 31-35, maio 2013. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ajic.2012.12.005>.

X-RAY Attenuation Length. 2019. Disponível em:  
[https://henke.lbl.gov/optical\\_constants/atten2.html](https://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html). Acesso em: 11 abr. 2023.

XU, Hengyi *et al.* Role of reactive oxygen species in the antibacterial mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli O157: h7. **Biometals**, [S.L.], v. 25, n. 1, p. 45-53, 31 jul. 2011. Springer Science and Business Media LLC.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10534-011-9482-x>.

## APÊNDICE A – DISPOSITIVO DE *MAGNETRON SPUTTERING*

Figura 72 – Ilustração esquemática do projeto do dispositivo de *magnetron sputtering*



Para produção de campo magnético utilizado no processo PVD, foram utilizados ímãs permanentes de neodímio (dados na Tabela 28), os quais serão acomodados no interior do dispositivo de *magnetron sputtering* conforme apresentado na Figura 73.

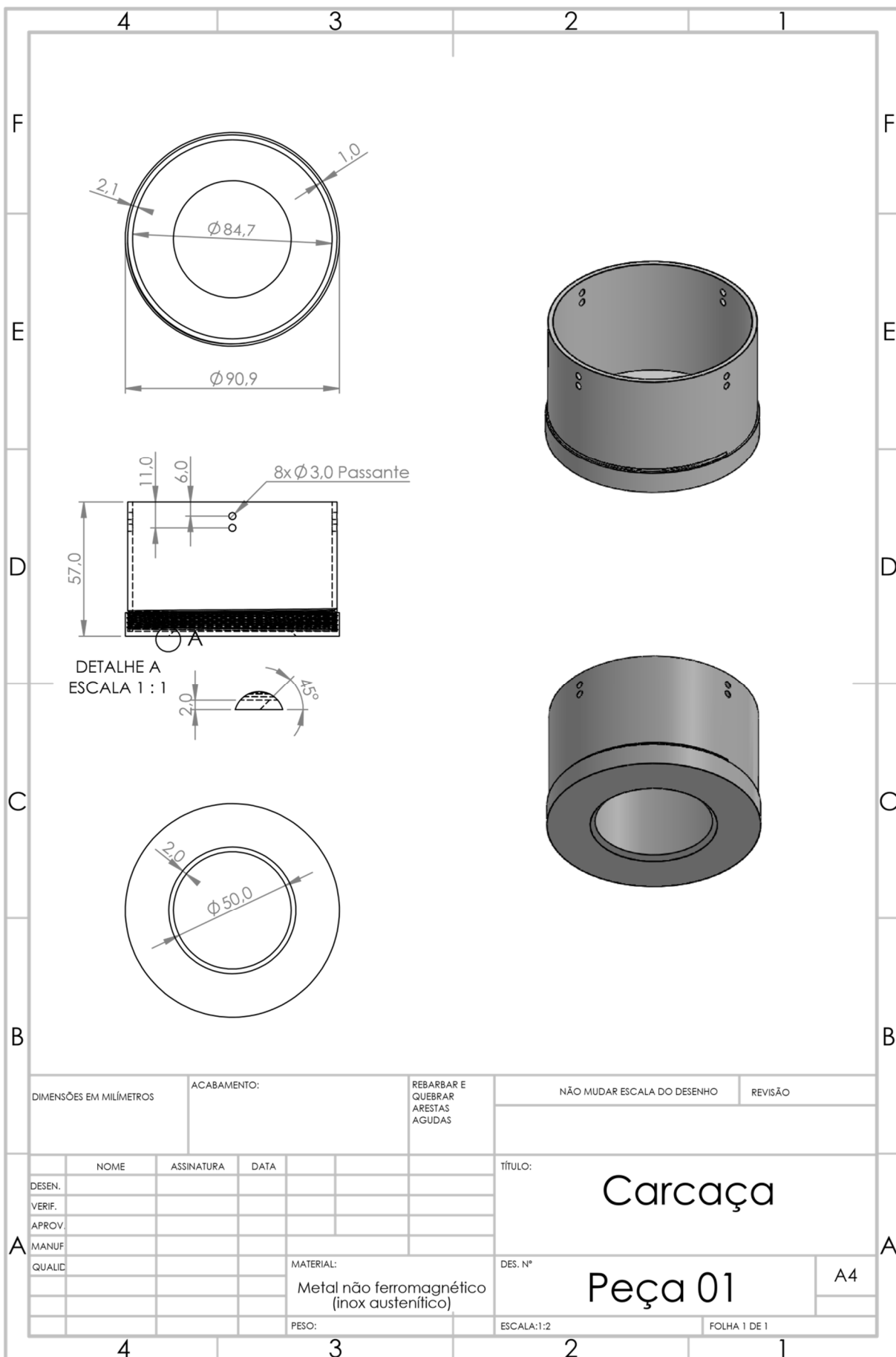
Tabela 28 – Dados dos ímãs permanentes utilizados no projeto

Peça	Dimensões	Indução Magnética
Anel ímã de NdFeB	9mm x 3mm x 10mm	1,25 T
Cilindro ímã de NdFeB	10mm x 10mm	1,28 T

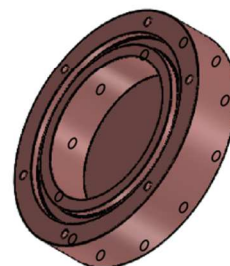
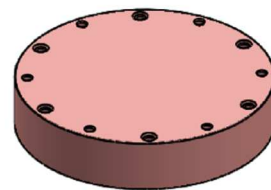
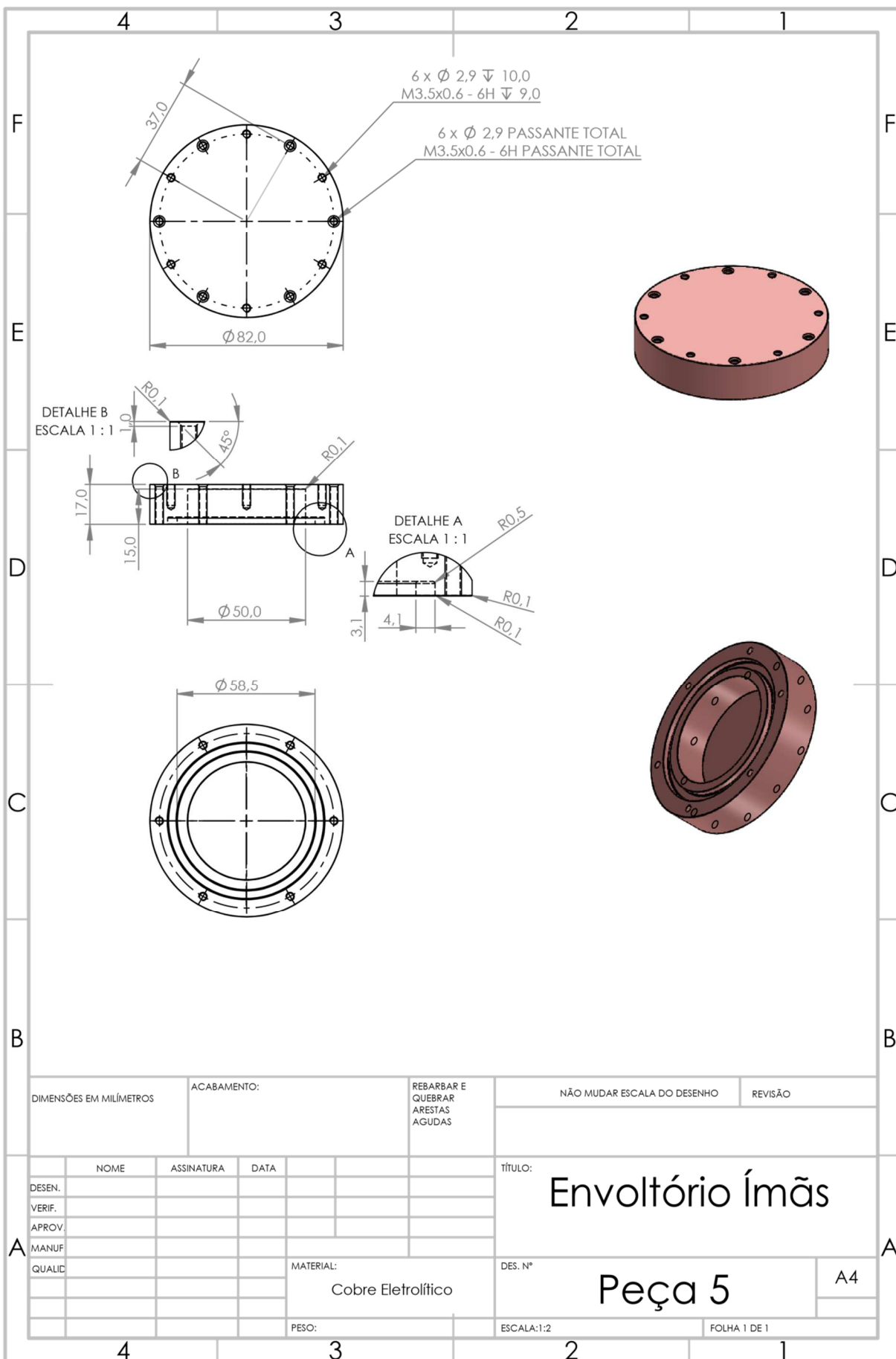
Figura 73 – Combinação de ímãs permanentes utilizada no dispositivo de *magnetron sputtering*



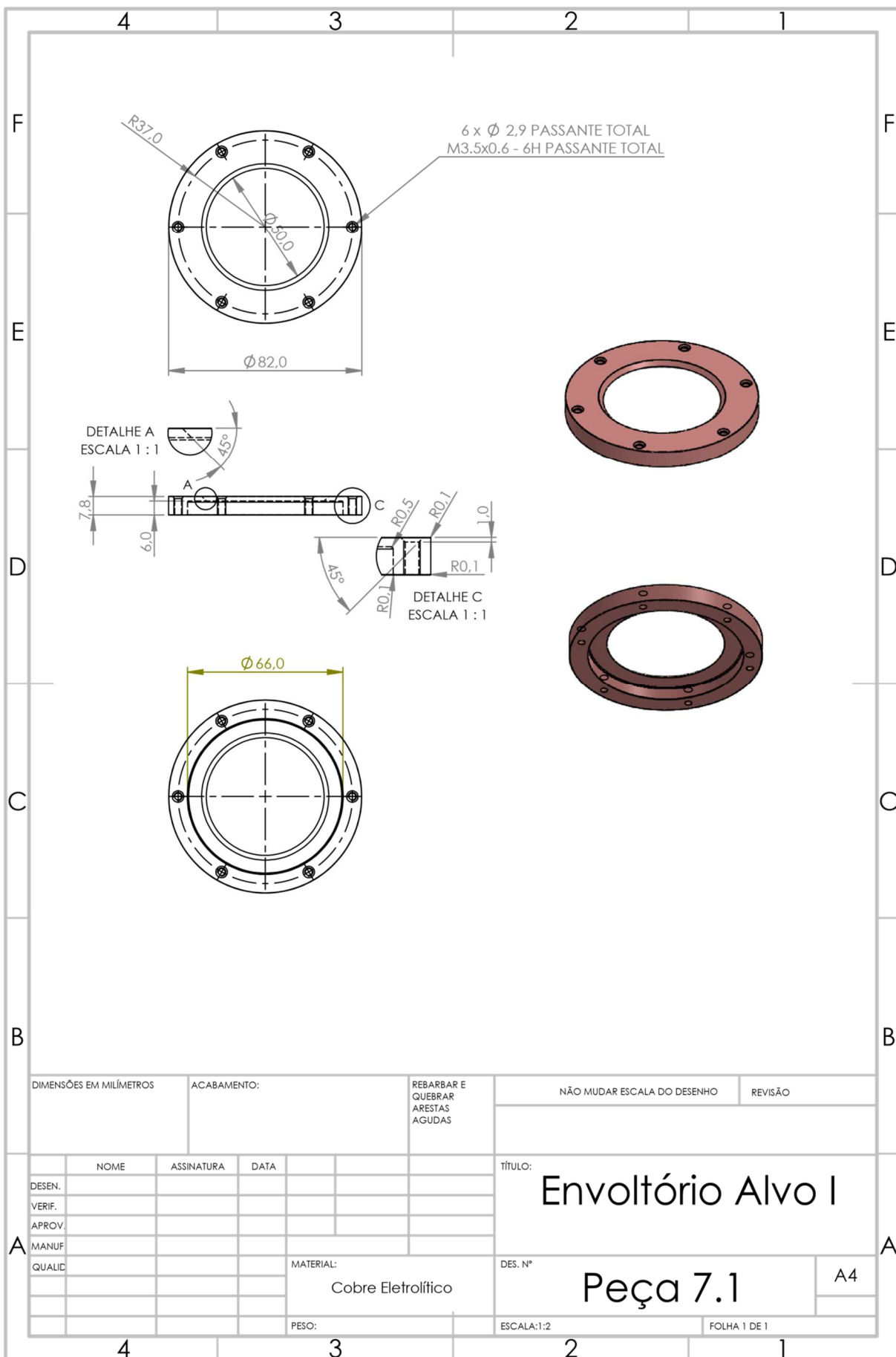
Fonte: O Autor (2021)



DIMENSÕES EM MILÍMETROS		ACABAMENTO:		REBARBAR E QUEBRAR ARESTAS AGUDAS		NÃO MUDAR ESCALA DO DESENHO		REVISÃO	
NOME		ASSINATURA		DATA		TÍTULO:			
DESEN.		VERIF.		APROV.		Carcaça			
MANUF.		QUALID.		MATERIAL:					
				Metal não ferromagnético (inox austenítico)		Peça 01			
PESO:		ESCALA:1:2		FOLHA 1 DE 1					







DIMENSÕES EM MILÍMETROS

ACABAMENTO:

REBARBAR E  
QUEBRAR  
ARESTAS  
AGUDAS

NÃO MUDAR ESCALA DO DESENHO

REVISÃO

	NOME	ASSINATURA	DATA		
DESEN.					
VERIF.					
APROV.					
MANUF.					
QUALID.					

TÍTULO:

Envoltório Alvo I

MATERIAL:  
Cobre Eletrolítico

DES. Nº

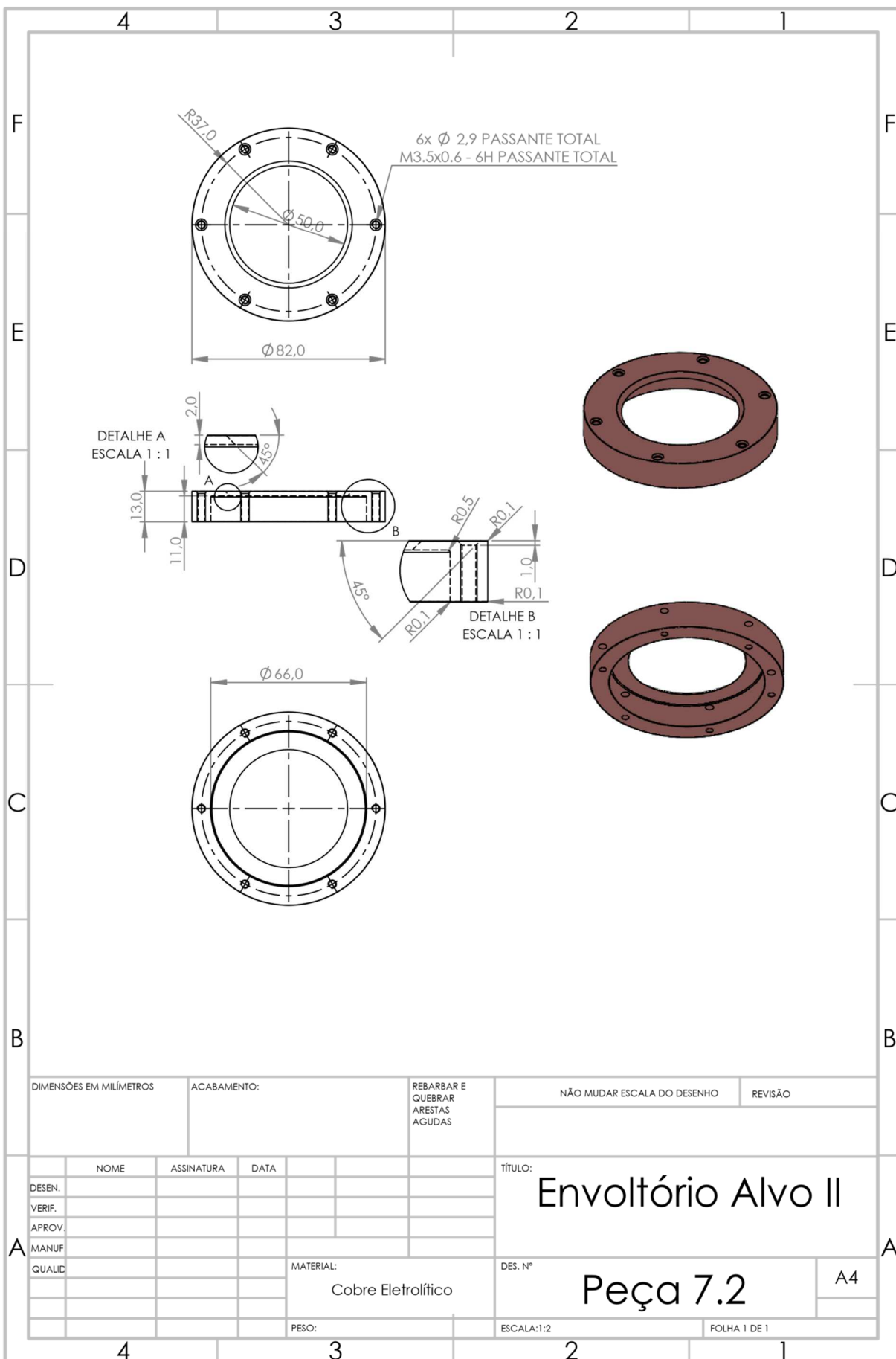
Peça 7.1

A4

PESO:

ESCALA:1:2

FOLHA 1 DE 1



DIMENSÕES EM MILÍMETROS	ACABAMENTO:	REBARBAR E QUEBRAR ARESTAS AGUDAS	NÃO MUDAR ESCALA DO DESENHO	REVISÃO
-------------------------	-------------	-----------------------------------	-----------------------------	---------

	NOME	ASSINATURA	DATA
DESEN.			
VERIF.			
APROV.			
MANUF.			
QUALID.			

TÍTULO:  
**Envoltório Alvo II**

MATERIAL:  
Cobre Eletrolítico

DES. Nº  
**Peça 7.2**

ESCALA:1:2

FOLHA 1 DE 1

A4

## ANEXO A – TABELAS

Tabela 29 – Coeficiente de emissão de elétron secundário ( $\delta$ )

	$\delta = 1$ at		$\delta_{\max}$	Energy (eV) for $\delta_{\max}$
	V eV	V' eV		
Ag			1.5	800
Al			1.0	300
Au			1.5	800
C	160	~ 1000	1.3	600
Cu	> 100		1.3	600
Fe			1.3	350
Ge			1.1	400
K			0.7	200
Li			0.5	85
Mo	140	1200	1.3	350
Na			0.8	300
Pt			1.6	800
Pt			1.8	800
Pt	150	> 2000	1.8	800
Si			1.1	250
W			1.5	500
Zn	100	400	1.1	200
NaCl			6	600
NaCl	~ 20	1400	6–7	600
MgO (vacuum cleaved)			21	1100
MgO			2.4–4	400
MgO	< 100	> 5000	7.2	1100
Pyrex glass	30–50	2400	2.3	300–400
Soda glass	30–50	900	~ 3	300
Oxide cathode BaOSrO	40–60	3500	5–12	1400
ZnS		6000–9000		
Ca tungstate		3000–5000		

Fonte: Adaptado de Chapman (1980, p.85)

Tabela 30 – Coeficientes de *sputtering* para bombardeamento de Ar<sup>+</sup> com diferentes energias

Most of the values quoted are actually  $S/(1 + \gamma)$  and, because of various uncertainties, should be regarded as guidance only. Superscripts are codes for references at the foot of the table; 30-500 eV are reference (b)

	a Threshold (eV)	Bombarding argon ion energy in eV																				
		30	40	50	60	b	100	200	300	500	b,c	600	1000	g	1100	2900	5000	f	5600	10000		
Ag	15				0.22		0.63	1.58	2.20		3.40											
Al	13						0.11	0.35	0.65		1.24		2 <sup>d</sup>				7 <sup>e</sup>				8.8 <sup>k</sup>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											0.18	0.04 <sup>n</sup>	0.05	0.17			2.0 <sup>l</sup>			0.18		
Au	20			0.035			0.32	1.07	1.65	2.43			4 <sup>d</sup>									
Be	15					0.05	0.074	0.18	0.29		0.80						7.9 <sup>m</sup>					
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											1.32											
CdS (1010)											1.2 <sup>i</sup>											
Co	25				0.048		0.15	0.57	0.81		1.36											
Cr	22		0.026				0.30	0.67	0.87		1.30											
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											0.18											
Cu	17				0.10		0.48	1.10	1.59		2.30	2.75 <sup>d</sup>										
Fe	20				0.064		0.20	0.53	0.76		1.26	1.25 <sup>d</sup>										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											0.71											
GaAs (110)								0.4 <sup>i</sup>			0.9 <sup>j</sup>											
GaP								0.4 <sup>i</sup>			0.95 <sup>i</sup>											
GaSb (111)								0.4 <sup>i</sup>			0.9 <sup>j</sup>	1.2 <sup>j</sup>										
Ge	25	0.017					0.22	0.50	0.74		1.22											
Hf			0.004				0.16	0.35	0.48		0.83									2.47		
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											0.57											
InSb								0.25 <sup>i</sup>			0.55 <sup>i</sup>											
Ir					0.019		0.12	0.43	0.70		1.17											
K Br (100)																	0.55 <sup>o</sup>				0.6 <sup>o</sup>	

(a) Stuart and Wehner 1962  
 (b) Laegreid and Wehner 1961  
 (c) Vossen 1979

Tabela 31 – Energia livre de Gibbs

$$\Delta G_T^\circ = A + BT \log T + CT$$

Reaction	$\Delta G^\circ$ in cal			$\pm$ kcal	Temp. range (°K)	Ref.
	A	B	C			
$2\langle \text{Ag}_2\text{S} \rangle_\alpha = 4\langle \text{Ag} \rangle + (\text{S}_2)$	44,800	—	-22.1	1	298-452	192
$2\langle \text{Ag}_2\text{S} \rangle_\beta = 4\langle \text{Ag} \rangle + (\text{S}_2)$	41,980	—	-16.52	1	452-1115	192
$2\{\text{Ag}_2\text{S}\} = 4\{\text{Ag}\} + (\text{S}_2)$	51,800	—	-24.33	1.5	1234-1500	192
$2\langle \text{Al} \rangle + (\text{Cl}_2) = 2\langle \text{AlCl} \rangle$	-21,360	11.75	-76.5	3	298-933	255
$2\{\text{Al}\} + (\text{Cl}_2) = 2\{\text{AlCl}\}$	-25,860	11.8	-71.9	3	933-2000	255
$\langle \text{Al} \rangle + 1\frac{1}{2}(\text{Cl}_2) = \langle \text{AlCl}_3 \rangle$	-138,160	2.48	4.75	5	453-933	255
$\{\text{Al}\} + 1\frac{1}{2}(\text{Cl}_2) = \{\text{AlCl}_3\}$	-140,400	2.50	7.05	8	>933	255
$2\langle \text{Al} \rangle + 3(\text{Cl}_2) = \langle \text{Al}_2\text{Cl}_6 \rangle$	-304,440	4.95	4.23	9	453-933	255
$\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle = 2\langle \text{Al} \rangle + 1\frac{1}{2}(\text{O}_2)$	400,810	3.98	-87.64	3	298-923	—
$\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle = 2\{\text{Al}\} + 1\frac{1}{2}(\text{O}_2)$	405,760	3.75	-92.22	4	923-1800	—
$2\langle \text{AlN} \rangle = 2\langle \text{Al} \rangle + (\text{N}_2)$	154,000	—	-44.5	16	298-923	—
$\langle \text{Al}_4\text{C}_3 \rangle = 4\langle \text{Al} \rangle + 3\langle \text{C} \rangle$	51,600	—	-10.0	2	298-932	655
$\langle \text{Al}_4\text{C}_3 \rangle = 4\{\text{Al}\} + 3\langle \text{C} \rangle$	63,700	—	-23.0	2	932-2000	655
$\{\text{Al}_2\text{Se}_3\} + 4\{\text{Al}\} = 3\langle \text{Al}_2\text{Se} \rangle$	168,300	—	-97.1	5	1300-1500	294
$2\langle \text{BaO} \rangle = 2\langle \text{Ba} \rangle + (\text{O}_2)$	271,600	—	-46.4	8	298-983	—
$2\langle \text{BaO} \rangle = 2\{\text{Ba}\} + (\text{O}_2)$	278,000	—	-53.2	10	983-1600	—
$\langle \text{BaO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{BaSiO}_3 \rangle$	-26,800	—	+0.1	3	298-1600	193
$\langle \text{Ba}_3\text{N}_2 \rangle = 3\langle \text{Ba} \rangle + (\text{N}_2)$	87,000	—	-57.4	9	298-1000	—
$\langle \text{BeF}_2 \rangle = \langle \text{Be} \rangle + (\text{F}_2)$	243,200	15.4	-81.9	5	298-818	—
$\{\text{BeF}_2\} = \langle \text{Be} \rangle + (\text{F}_2)$	237,280	19.63	-87.0	5	818-1455	—
$\{\text{BeF}_2\} = \{\text{Be}\} + (\text{F}_2)$	178,000	5.65	-2.0	5	>1557	—
$\langle \text{BeF}_2 \rangle + \langle \text{Be} \rangle = 2\langle \text{BeF} \rangle$	91,500	—	-44.3	—	1425-1675	498
$\langle \text{BeCl}_2 \rangle + \{\text{Be}\} = 2\langle \text{BeCl} \rangle$	89,100	—	-39.4	5	1573-1723	496
$2\langle \text{BeO} \rangle = 2\langle \text{Be} \rangle + (\text{O}_2)$	286,900	3.32	-56.1	10	298-1557	—
$2\langle \text{BeO} \rangle = 2\{\text{Be}\} + (\text{O}_2)$	291,900	3.32	-59.32	13	1557-2000	—
$\langle \text{Be}_3\text{N}_2 \rangle = 3\langle \text{Be} \rangle + (\text{N}_2)$	134,700	—	-40.6	12	298-1000	123
$\frac{3}{2}\langle \text{BiCl}_3 \rangle = \frac{3}{2}\langle \text{Bi} \rangle + (\text{Cl}_2)$	62,400	12.05	-66.6	3	298-503	255
$\frac{4}{3}\{\text{BiCl}_3\} = \frac{4}{3}\{\text{Bi}\} + (\text{Cl}_2)$	63,570	17.5	-83.4	4	544-714	255
$\frac{3}{2}\{\text{BiCl}_3\} = \frac{3}{2}\{\text{Bi}\} + (\text{Cl}_2)$	45,330	-3.96	+3.42	5	714-1500	255
$\langle \text{BiCl}_3 \rangle + 2\langle \text{Bi} \rangle = 3\langle \text{BiCl} \rangle$	72,000	—	-54.0	5	873-973	462
$\langle \text{BiBr}_3 \rangle + 2\langle \text{Bi} \rangle = 3\langle \text{BiBr} \rangle$	66,700	—	-54.0	5	870-980	462
$\langle \text{Bi}_2\text{S}_3 \rangle + 3(\text{H}_2) = 2\langle \text{Bi} \rangle + 3(\text{H}_2\text{S})$	24,500	27.73	-114.7	3	298-544	212
$\langle \text{Bi}_2\text{O}_3 \rangle = 2\langle \text{Bi} \rangle + 1\frac{1}{2}(\text{O}_2)$	-137,890	—	+63.43	1	773-1093	947
$\langle \text{C} \rangle + 2(\text{H}_2) = (\text{CH}_4)$	-16,520	+12.25	-15.62	1	298-1200	189
$\langle \text{C} \rangle + 2(\text{F}_2) = (\text{CF}_4)$	-220,000	—	+36.0	5	298-1500	—
$\langle \text{C} \rangle + 2(\text{Cl}_2) = (\text{CCl}_4)$	-26,250	-5.16	49.32	1	350-800	255
$\langle \text{C} \rangle + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = (\text{CO})$	-26,700	—	-20.95	1	298-2500	191
$\langle \text{C} \rangle + (\text{O}_2) = (\text{CO}_2)$	-94,200	—	-0.2	1	298-2000	191
$\langle \text{C} \rangle + \frac{1}{2}(\text{S}_2) = (\text{CS})$	59,000	—	-22.75	7	1873-2073	361
$\langle \text{C} \rangle + (\text{S}_2) = (\text{CS}_2)$	-3,100	—	-1.73	1	298-1600	192
$2(\text{CO}) + (\text{S}_2) = 2(\text{COS})$	-45,720	—	+37.4	3	298-1500	192
graphite = diamond	+310	—	1.13	0.2	298-1500	198
$\langle \text{CaF}_2 \rangle_\alpha = \langle \text{Ca} \rangle + (\text{F}_2)$	293,300	7.7	-64.4	5	298-1123	—
$\langle \text{CaF}_2 \rangle_\alpha = \{\text{Ca}\} + (\text{F}_2)$	297,600	16.9	-98.35	6	1123-1424	—
$\langle \text{CaF}_2 \rangle_\beta = \langle \text{Ca} \rangle + (\text{F}_2)$	285,000	—	-35.0	7	1424-1756	—
$\langle \text{CaCl}_2 \rangle = \langle \text{Ca} \rangle + (\text{Cl}_2)$	189,900	—	-34.0	3	298-1055	255
$\{\text{CaCl}_2\} = \langle \text{Ca} \rangle + (\text{Cl}_2)$	195,400	24.44	-112.6	5	1120-1900	255
$2\langle \text{CaO} \rangle = 2\langle \text{Ca} \rangle + (\text{O}_2)$	302,650	—	-47.32	3	298-1124	191
$2\langle \text{CaO} \rangle = 2\{\text{Ca}\} + (\text{O}_2)$	307,100	—	-51.28	3	1124-1760	191
$2\langle \text{CaO} \rangle = 2(\text{Ca}) + (\text{O}_2)$	380,200	—	-93.24	5	1760-2500	191
$\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle = 2\langle \text{Cu} \rangle + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$	46,700	3.92	-34.1	1.5	1356-1503	—
$2\langle \text{CuO} \rangle = \langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$	34,950	6.1	-44.3	0.5	298-1300	—
$\langle \text{Cu}_2\text{S} \rangle_\alpha = 2\langle \text{Cu} \rangle + \frac{1}{2}(\text{S}_2)$	35,655	4.34	-27.31	1	298-376	307
$\langle \text{Cu}_2\text{S} \rangle_\beta = \langle \text{Cu}_2\text{S} \rangle_\alpha$	-490	-8.63	+23.53	1	—	307
$\langle \text{Cu}_2\text{S} \rangle_\gamma = 2\langle \text{Cu} \rangle + \frac{1}{2}(\text{S}_2)$	34,150	6.22	-28.74	1	623-1360	307

$(\text{SiCl}_4) = \langle \text{Si} \rangle + 2(\text{Cl}_2)$	155,600	3.64	-43.9	3	298-1000	
$\langle \text{Si} \rangle + (\text{SiCl}_4) = 2(\text{SiCl}_2)$	83,000	12.0	-89.4	3	298-1800	209
$\langle \text{SiO}_2 \rangle + \langle \text{Si} \rangle = 2(\text{SiO})$	169,600	12.9	-124.3	3	298-1700	p. 221
$\langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Si} \rangle + (\text{O}_2)$	215,600	—	-41.5	3	700-1700	—
$\langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Si} \rangle + (\text{O}_2)$	227,700	—	-48.7	3	1700-2000	—
$\langle \text{Si}_3\text{N}_4 \rangle = 3\langle \text{Si} \rangle + 2(\text{N}_2)$	177,000	5.76	-96.3	6	298-1686	590