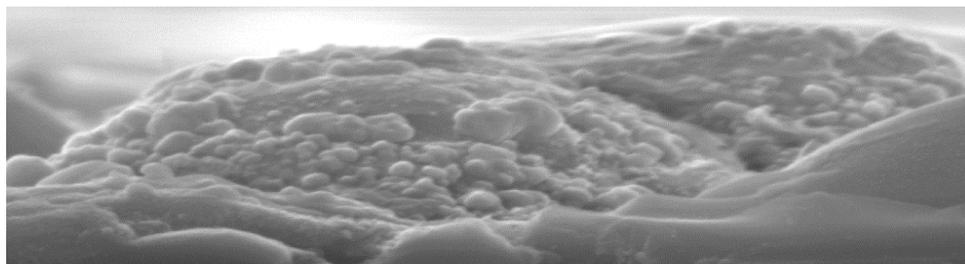




FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA



## **Superfícies Funcionais Aplicadas a Biomateriais Inteligentes**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente

**Autor**

**Joana Ferraz Meyer**

**Orientadores**

**Cristina Maria Gonçalves dos Santos Louro**

**José Filipe Viela Vaz**

**Júri**

**Presidente** Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins Amaro  
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Vogais** Professora Doutora Cristina Maria G. dos Santos Louro  
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra  
Professor Doutor José Filipe Viela Vaz  
Professor Associado da Universidade do Minho  
Doutor João Carlos Barbas de Oliveira  
Investigador Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Coimbra, Julho, 2012**



À minha família!



## Agradecimentos

Este trabalho de investigação foi realizado graças à colaboração e apoio de professores, investigadores, colegas, amigos e família. O meu eterno agradecimento!

Agradeço a todos os elementos que pertencem ao Departamento de Engenharia Mecânica (DEM), ao Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (CEMUC), ao Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores (DEEC) e ao Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), pela disponibilização de recursos humanos e tecnológicos.

À minha orientadora, Professora Cristina Louro, expresso o meu agradecimento especial por toda a “paciência”, disponibilidade, incentivo e ensinamentos ao longo de todo o trabalho. Deu-me a conhecer um “novo mundo”!

Ao meu co-orientador, Professor Filipe Vaz, pela integração no projecto PROTSENSOR, que permitiu desenvolver este trabalho de investigação.

Ao Doutor João Carlos, pela realização dos ensaios de composição química por Microsonda Electrónica, CEMUC.

Ao Professor Pedro Faia pela disponibilidade e ajuda na realização dos ensaios de impedância eléctrica, DEEC.

Ao Doutor Evaristo, pelos conhecimentos transmitidos, interesse e ajuda na produção dos revestimentos e na realização dos ensaios de dureza, CEMUC.

Ao Mestre Nelson Duarte, do Laboratório de Ensaios de Desgaste (LED), do Instituto Pedro Nunes (IPN), pela pronta disponibilidade na realização dos ensaios de Difracção de Raios-X.

Ao Mestre Ricardo Serra, do CEMUC, pela ajuda e disponibilidade demonstrada durante os ensaios de Microscopia de Força Atômica.

Aos meus colegas do DEM, pelos bons momentos e pelo apoio com que me brindaram ao longo do semestre.

Aos meus amigos, pela partilha de anseios, motivações, alegrias e pronta disponibilidade.

Por fim, um agradecimento muito especial a toda a minha família, em especial mamã, papá, avó, avô e Inês, por todo o apoio, ajuda e incentivo ao longo dos anos, sem o qual jamais teria alcançado os objectivos traçados!

Um muito obrigado!

## Resumo

O estudo desenvolvido neste trabalho resulta de uma parceria entre o Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra e o Departamento de Física da Universidade do Minho, com o objectivo de tornar funcionais as superfícies de biomateriais inteligentes utilizados no fabrico de sensores para membros inferiores amputados.

O sistema seleccionado foi o Ti-O, ao qual serão adicionado diferentes teores em prata de forma a não ultrapassar o valor de 20%at.

Os filmes foram produzidos por recurso à técnica de Pulverização Catódica modo magnetrão em atmosfera reactiva. A metodologia utilizada recorrendo à co-deposição a partir de um alvo puro de Ti e um alvo composto de Ti+Ag (5 pastilhas de prata) por variação, apenas, da potência neste último alvo e mantendo as restantes condições de deposição constantes, permitiu obter teores em prata na gama 4 - 16% at..

No estado pós-deposição, todos os revestimentos do sistema Ti-O-Ag exibiram estrutura amorfa, incluindo o que serviu de referência,  $TiO_x$ . Os tratamentos térmicos posteriores, na gama 200-400°C, visaram seleccionar a melhor temperatura e a melhor composição química, por forma a evitar a aglomeração de prata à superfície e consequentemente a toxicidade da superfície.

Os resultados demonstraram diferenças a nível estrutural, morfológico e mecânico entre os filmes como depositados e após tratamento térmico.

Concluiu-se que a composição em Ag favorável, face à aplicabilidade final, será até 6% at. para temperaturas não excedentes a 300°C.

**Palavras-chave:** Próteses, Filmes Finos, Pulverização Catódica; Óxido de Titânio; Prata; Tratamento Térmico.



## Abstract

The present research intends on the deposition of  $\text{TiO}_x\text{:Ag}$  thin films by dc reactive magnetron sputtering. In order to make functional the surfaces of smart biomaterials used in the manufacture of amputated limbs sensors, the content of silver should not exceed 20% atomic. This method used a pure Ti target and another Ti target with 5 silver tablets. During deposition all the conditions were held constant but the power applied to the Ti+Ag target. With the variation in this target, it was possible to get 4 - 16% at. silver thin films.

After deposition, all coatings, including the standard one, showed an amorphous structure. Thin films until 6% at. Ag, didn't have silver at the surface. In order to get to know the best temperature and the best silver percentage of the films (to avoid the silver diffusion to the surface), all coatings were subjected to a thermal annealing process.

Finally, it can be concluded that temperatures above 300°C as well as thin films with more silver than 16% at. should not be exceeded. Coatings with this content in silver show compact morphologies and good adherence to the substrate but low hardness values, because of the silver diffusion to the surface of the films.

**Keywords** Prosthesis, Thin Films, Reactive Sputtering, Titanium Oxide; Silver; Thermal Annealing.



## Índice

Índice de Figuras .....	xi
Índice de Tabelas .....	xiii
Simbologia e Siglas .....	xv
Simbologia.....	xv
Siglas .....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	3
2.1. Principais Causas de Amputações .....	3
2.2. O Paciente e a Amputação .....	3
2.3. Níveis de Amputação .....	4
2.4. A Prótese.....	5
2.4.1. Tipos de Próteses .....	6
2.4.2. Componentes das Próteses.....	7
2.4.3. Problemas Associados .....	8
2.5. Biomateriais .....	9
2.5.1. Prata .....	9
2.5.2. Oxigénio .....	10
2.5.3. Titânio.....	10
2.5.4. Dióxido de Titânio.....	12
2.6. Técnicas de Deposição.....	14
2.6.1. Deposição Química em Fase de Vapor, CVD .....	14
2.6.2. Sol-Gel.....	15
2.6.3. Pulverização Catódica .....	15
2.6.4. Modelo de Lobl .....	19
3. Materiais e Técnicas .....	21
3.1. Materiais .....	21
3.2. Técnicas .....	22
3.2.1. Técnicas de Produção .....	22
3.2.2. Técnicas de Caracterização .....	25
4. Apresentação e Discussão de Resultados .....	35
4.1. Caracterização dos Filmes Após Deposição.....	35
4.2. Caracterização dos Filmes Após Tratamento Térmico.....	49
5. Conclusões / Perspectivas Futuras.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	61
REFERÊNCIAS ELECTRÓNICAS .....	65



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diferentes níveis de amputação e quantificação de ocorrência. (Fonte adaptada: 1).....	5
Figura 2.2. Prótese em madeira e couro. (Fonte adaptada: 7) .....	6
Figura 2.3. Exemplo de uma prótese exoesquelética. (Fonte adaptada: Matos, 2002) .....	6
Figura 2.4. Exemplo de uma prótese endoesquelética. (Fonte adaptada: 9) .....	7
Figura 2.5. Componentes de uma prótese de membro inferior. (Fonte Adaptada: Matos, 2002).....	7
Figura 2.6. Diagrama de equilíbrio de fases Ti - O. (Fonte adaptada: Saunders, 1992) .....	12
Figura 2.7. Estruturas cristalinas: a) anatase, b) rutilo. Parâmetros de rede: Anatase – a=b=3,7842Å e c=9,5146 Å; Rutilo – a=b=4,5937 Å e c=2,9587 Å. (Fonte adaptada: Diebold, 2003;Huang, 2009).....	14
Figura 2.8. Representação do modelo de Thornton. (Fonte adaptada: 12).....	19
Figura 2.9. Gráfico salientando a dependência entre a temperatura do substrato e a energia das partículas na formação das fases de TiO <sub>2</sub> para diferentes técnicas de deposição PVD. (Fonte adaptada:Feil, 2006).....	20
Figura 3.1. Alvos de Ti; a)puro e b) composto com 5 pastilhas de Ag. ....	21
Figura 3.2. Equipamento de Pulverização Catódica utilizado para a deposição dos filmes Ti-O-Ag. ....	22
Figura 3.3. Máquina de ultra-sons utilizada, a) e porta-amostras, b). ....	23
Figura 3.4. Forno horizontal utilizado no tratamento térmico das amostras. ....	24
Figura 3.5. Microsonda utilizada da marca CAMECA (modelo SX50). ....	26
Figura 3.6. Rugosímetro Perthen utilizado no ensaio.....	26
Figura 3.7. Espectro de emissão de electrões. (Fonte adaptada: 14).....	27
Figura 3.8. Equipamento de SEM, da marca Fei Quanta 400. ....	28
Figura 3.9. Equipamento marca Veeco di Innova. ....	29
Figura 3.10. Curva de tensão-profundidade de indentação evidenciando factores importantes. ....	30
Figura 3.11. Parâmetros relacionados com a geometria da indentação.....	31
Figura 3.12. Equipamento de nanodureza, marca MicroMaterials NanoTest. ....	32
Figura 3.13. Esquema da lei de Bragg. (Fonte adaptada: 15).....	33
Figura 3.14. Equipamento de difracção de raios-x, da marca Philips (modelo X’Pert).....	33
Figura 3.15. Equipamento utilizado para o ensaio eléctrico das amostras.....	34

Figura 4.1. Teor em Ag e razão atômica metalóide/metal em função da potência ao alvo composto Ti+Ag.....	36
Figura 4.2. Micrografias em secção transversal, por SEM , dos filmes TiOx e Ag1 em modo ES (lado esquerdo) e modo ER (lado direito). ....	38
Figura 4.3. Micrografias em secção transversal, por SEM, dos filmes Ag2 e Ag3 em modo ES (lado esquerdo) e ER (lado direito). ....	40
Figura 4.4. Imagens topográficas, por AFM, da superfície das amostras em 2D (lado esquerdo) e 3D (lado direito).....	42
Figura 4.5. Relação entre a rugosidade média e a taxa de deposição com o teor em prata nos filmes Ti-O-Ag. ....	43
Figura 4.6. Difractogramas de Raios-X dos filmes em estudo no estado pós-deposição....	44
Figura 4.7. Representação esquemática do volume deformado devido à acção do penetrador, (a) filme macio depositado sobre substrato duro; (b) filme duro depositado sobre substrato macio. (Fabes, 1992).....	46
Figura 4.8. Evolução da nanodureza em função do teor em prata nos filmes Ti-O-Ag.....	47
Figura 4.9. Micrografia de um filme Ti-O:13 Ag, exibindo nódulos esféricos de prata dispersos em toda a espessura do filme (Fonseca, 2011).....	47
Figura 4.10. Evolução da impedância com o teor em prata. ....	48
Figura 4.11. Difractogramas de raios-X dos filmes em estudo após tratamento térmico a) 300°C; b) 400°C.....	50
Figura 4.12. Micrografias do filme Ag1 obtidas em modo ES (esq.) e ER (dir.), após tratamento térmico.....	51
Figura 4.13. Micrografias do filme Ag2 obtidas em modo ES (esq.) e ER (dir.), após tratamento térmico.....	52
<b>Figura 4.14.</b> Micrografias do filme Ag3 obtidas em modo ES (esq.) e ER (dir.), após tratamento térmico.....	53
Figura 4.15. Micrografias do filme TiOx obtidas em modo ES (esq.) e ER (dir.), após tratamento térmico.....	54
Figura 4.16. Imagens topográficas em 3D da superfície das amostras sujeitas a recozimento a 400°C. ....	55
Figura 4.17. Comparação dos resultados da nanodureza dos revestimentos.....	57

---

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades elementares dos elementos: prata, oxigénio e titânio. (Fonseca, 2011).....	11
Tabela 3.1. Algumas características do material utilizado como substrato. (Fonseca, 2011) .....	21
Tabela 3.2. Condições de deposição dos filmes. ....	23
Tabela 3.3. Classificação das técnicas de caracterização em função da informação adquirida. ....	25
Tabela 4.1. Composição elementar dos revestimentos e respectiva potência ao alvo Ti+Ag, razão O/Ti, taxa de deposição e espessura. ....	35
Tabela 4.2. Valores de rugosidade média e área real obtidos com o programa Gwyddion, para análises 5 $\mu\text{m}^2$ . ....	41
Tabela 4.3. Propriedades mecânicas dos filmes em estudo no estado pós-deposição.....	45
Tabela 4.4. Valores de impedância obtidos através do ensaio eléctrico.....	48
Tabela 4.5. Parâmetros extraídos da manipulação dos mapas topográficos dos filmes tratados a 400°C.....	56
Tabela 4.6. Propriedades mecânicas dos filmes após tratamento térmico de recozimento a diferentes temperaturas.....	56



---

## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

K – Constante

u.a. – Unidades arbitrárias

% at. – Percentagem atómica

$\phi$  - Diâmetro

$t$  – Espessura

### Siglas

Ag – Prata

Ar – Árgon

AFM – Atomic Force Microscopy

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

CFC – Cúbica de Faces Centradas

CVD – Chemical Vapour Deposition

DEEC – Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores

EDS – Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy

EPMA – Electron Probe Micro Analyse

ES – Electrões Secundários

ER – Electrões Retrodifundidos

$H_2$  – Hidrogénio

HRSEM – High Resolution Scanning Electron Microscopy

IPN – Instituto Pedro Nunes

$P_{dep.}$  - Pressão de Deposição

PVD – Physical Vapour Deposition

TiN – Nitreto de Titânio

TiO<sub>2</sub> - Dióxido de Titânio

XRD – X-Ray Diffraction

$Ag_1$  – Filme Fino Ti-O com 4%at. de prata

$Ag_2$  – Filme Fino Ti-O com 6%at. de prata

$Ag_3$  – Filme Fino Ti-O com 16%at. de prata

## 1. INTRODUÇÃO

O crescente número de amputações ao longo dos anos obriga a constantes desenvolvimentos na área protésica, nomeadamente ao nível do conforto, de modo a assegurar uma qualidade de vida digna para o paciente.

O termo amputação pode ser entendido como a perda de um membro devido a um trauma, a uma doença ou a uma malformação congénita. Este procedimento é efectuado apenas como último recurso tendo um grande impacto na vida do indivíduo. A utilização de uma prótese poderá ajudá-lo a superar os obstáculos que advêm da perda de um membro e a um menor impacto no seu dia-a-dia.

Com o crescente desenvolvimento da tecnologia, pretendem-se obter dispositivos protésicos capazes de desempenhar as funções dos membros amputados com uma maior comodidade mecânica e conforto para os pacientes. O ajuste da prótese ao sujeito deve ser feito recorrendo a parâmetros definidos e não através da experiência do médico que utiliza métodos qualitativos por vezes errados, conforme observado pela elevada taxa de rejeição dos aparelhos.

O presente estudo insere-se num projecto com vista à formulação e execução de um dispositivo de sensores para visualização do campo de pressões existentes na interface prótese e membro amputado, nomeadamente, membros inferiores. Os sensores são desenvolvidos a partir de materiais inteligentes piezoelétricos (sensíveis a campos de pressão dinâmicos) e piezoresistivos (sensíveis a deformações estáticas e dinâmicas). Estes materiais são funcionalizados com filmes finos condutores, TiN, e uma camada protectora superficial de TiO<sub>2</sub>. Serão ainda, adicionadas nanopartículas de prata à camada exterior com o intuito de evitar a formação e proliferação de fungos e bactérias que podem surgir devido a fenómenos biológicos dos pacientes tais como a transpiração.

Segundo a dissertação intitulada “Filmes Finos para Sensores de Pressão em Próteses de Membros Inferiores” de Pedro Fonseca [Fonseca, 2011], concluiu-se que percentagens atómicas de prata numa matriz de TiO<sub>2</sub> superiores a 20% at., apresentavam efeito tóxico para as células eucariotas e procariotas. Deste modo, as tarefas a alcançar neste trabalho podem enunciar-se do seguinte modo:

1. Depositar revestimentos do sistema Ti-O-Ag através da técnica de pulverização catódica em modo magnetron e atmosfera reactiva com o gás oxigénio; recorrendo a um alvo de titânio puro e um outro alvo de titânio com 5 pastilhas de prata coladas, fazendo variar a potência ao alvo Ti+Ag;
2. Obter filmes finos de  $TiO_x$  dopados com percentagens atómicas de Ag inferiores a 20% at.;
3. Efectuar a caracterização química, estrutural, morfológica, mecânica e eléctrica dos revestimentos, função do teor em Ag;
4. Proceder a tratamentos térmicos para investigar a possível ampliação das propriedades dos revestimentos como depositados.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Principais Causas de Amputações**

Em países desenvolvidos, a maioria da perda de membros deve-se a traumas devido a acidentes rodoviários e industriais. Esta causa de desmembramento ocorre maioritariamente na população mais jovem e com uma vida mais activa [1].

Tumores, doenças vasculares e diabetes são as doenças que mais contribuem para a amputação. Quando existem tumores ósseos, musculares e da pele, a amputação é efectuada na zona afectada como prevenção ao avanço do cancro. Doenças vasculares em que o fluxo sanguíneo é fraco são dos casos mais comuns que levam ao desmembramento, pois o sangue arterial nem sempre chega às extremidades, podendo causar úlceras e gangrena [1]. Doença tal como a diabetes é outra grande responsável por amputações. Estima-se que existam entre 400 e 500 mil pessoas com diabetes em Portugal [4]. A diabetes é uma doença crónica caracterizada pelo aumento dos níveis de açúcar (glucose) no sangue. É frequente o desenvolvimento de úlceras nos pés como consequência de uma fraca circulação sanguínea na zona afectada (que irá prejudicar o processo de cura), do aparecimento de estruturas anormais (que resultam do aumento de pressão e morte de tecidos) e da perda de sensibilidade no pé [5]. As malformações congénitas contribuem para uma pequena percentagem no número de amputações.

Quando a anomalia impossibilita a utilização de uma prótese ou dificulta a função do membro residual, o indivíduo é sujeito a procedimentos cirúrgicos, sendo a amputação uma hipótese [Carvalho, 2003].

### **2.2. O Paciente e a Amputação**

Uma deficiência física pode afectar a imagem corporal do indivíduo. Segundo alguns autores [Benedetto, 2002], o indivíduo tem a imagem do seu próprio corpo formada na mente. Quando há a perda de uma parte do corpo, o sujeito necessita de alterar e reintegrar o seu novo esquema corporal. É frequente o paciente passar pela fase do luto

pelo membro perdido. O sujeito irá passar pelas suas diversas fases (negação, regateio, raiva, depressão e aceitação) até ao momento em que ganha ânimo para seguir em frente.

A decisão de amputar é, para o paciente e família, um processo emocional. O paciente precisará de todo o apoio familiar e psicológico pois a adaptação a uma nova forma de vida nem sempre é simples. Terá de aceitar as novas limitações físicas que advêm da perda do membro e não deve ter uma percepção negativa da sua imagem. Muitos pacientes sentem vergonha, alimentam sentimentos de inferioridade, tristeza e depressão [Benedetto, 2002].

Após a cirurgia, é comum a chamada sensação fantasma. Corresponde à sensação do membro ausente, como se de um membro intacto se tratasse. [3]. Os sintomas associados à sensação do membro fantasma vão desde a dormência, câibras, pontadas, ilusão vívida do movimento do membro fantasma, ou apenas a sensação da sua existência e à dor fantasma. Esta dor é uma sensação dolorosa relativa ao membro perdido e que pode surgir como um forte ardor ou uma dor intensa. É usual a dor surgir na primeira semana após a intervenção cirúrgica indo desvanecendo com o tempo. Não se sabe ao certo a origem da sensação do membro fantasma sendo, no entanto, baseada em factores psíquicos e fisiológicos. [Demidoff, 2007].

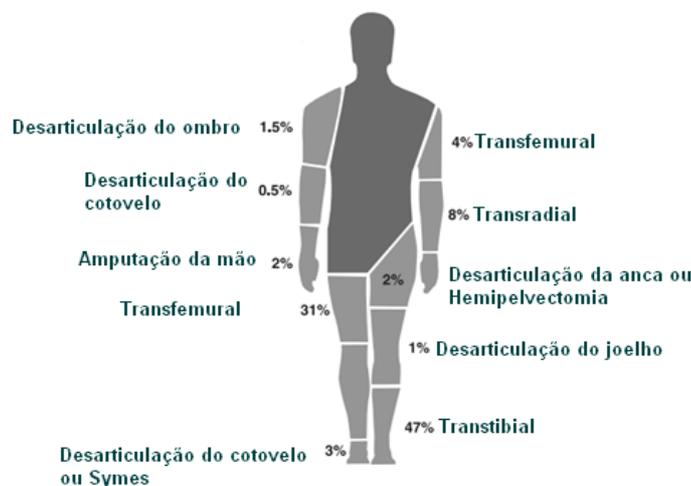
Com vista a uma melhor qualidade de vida, que segundo o grupo WHO-QOL (World Health Organization for the Quality of Life) se define como “ a percepção que um indivíduo tem da sua posição na vida, segundo o contexto e o sistema de valores em que se insere, e em relação com os seus objectivos, expectativas, padrões e preocupações”, o paciente amputado poderá optar pela utilização de uma prótese, podendo deste modo recuperar alguns dos movimentos perdidos e retomar a sua rotina diária [Skevington, 2004].

### **2.3. Níveis de Amputação**

O nível de amputação é definido consoante a situação clínica do paciente. Esta decisão deve ter em conta o local e a amplitude da infecção ou tecido morto, sendo que o melhor nível de amputação tende a relacionar-se com a facilidade com que os tecidos moles cicatrizam [1].

Na figura 2.1 podem observar-se os diversos níveis de amputação bem como a sua percentagem de ocorrência. Verifica-se que a amputação transtibial (abaixo do joelho –

47%) e a amputação transfemural (acima do joelho – 31%) são os níveis de amputação mais frequentes.



**Figura 2.1.** Diferentes níveis de amputação e quantificação de ocorrência. (Fonte adaptada: 1)

Dada a importância das articulações, as amputações devem ser efectuadas ao nível mais distal possível [Gabriel, 2001]. No entanto, o resultado dum coto bastante longo pode apresentar problemas como escoriações e úlceras. Para uma boa protetização, o nível ideal de amputação, para ossos como o fémur e a tibia, deve situar-se no terço médio da diáfise óssea [Fonseca, 2011]. O coto apresenta um bom comprimento e existe um bom “almofadamento” pois os tecidos moles possuem maior elasticidade e conseqüentemente a reabilitação dos pacientes não acarreta grandes dificuldades [2].

A amputação transtibial tem a vantagem de manter a articulação do joelho, que conjugada com um bom comprimento do coto permite uma marcha mais fisiológica e um menor gasto de energia [2].

Quanto mais proximal for uma amputação transfemural, maiores as probabilidades de ocorrer um desvio postural e alteração da marcha devido à redução significativa dos músculos [2]. Estima-se que um cidadão amputado consuma mais 65% de energia durante a marcha do que um cidadão não amputado [2 e Gabriel, 2001].

## 2.4. A Prótese

Após sofrer a perda de um membro, a colocação e uso de uma prótese poderá induzir alguma confiança ao paciente, oferecendo uma imagem corporal normal e permitindo um regresso ao dia-a-dia com qualidade.

A prótese baseia-se numa peça ou aparelho que pretende substituir parcialmente ou totalmente um membro ou órgão ausente [Matos, 2009]. Distinguem-se as próteses internas que são implantadas no interior do corpo e as próteses externas (estudadas neste trabalho) que pretendem substituir um membro.

Desde os tempos primórdios que há indícios de dispositivos protésicos. A prótese mais antiga alguma vez recuperada, ilustrada na figura 2.2, pertencia a uma mulher Egípcia que terá vivido entre 1000 a.C. e 600 a.C.. A prótese pretendia substituir o dedo grande do pé, tendo sido confeccionada a partir de materiais tradicionais, madeira e couro [7; Matos, 2009; Estêvão, 2009].



**Figura 2.2.** Prótese em madeira e couro. (Fonte adaptada: 7)

#### **2.4.1. Tipos de Próteses**

Os dispositivos protésicos podem ser divididos em dois grupos distintos: as próteses exoesqueléticas e as próteses endoesqueléticas.

As próteses exoesqueléticas (figura 2.3), também conhecidas como próteses convencionais, são feitas de madeira ou plástico. Estes componentes servem para fazer a ligação entre o encaixe e o pé protésico. As próteses convencionais apresentam uma grande durabilidade e resistência, não necessitando de muita manutenção, no entanto, têm uma estética pouco agradável e existe uma gama limitada de componentes. São difíceis de reajustar e a mudança de componentes é feita lentamente [Carvalho, 2003].



**Figura 2.3.** Exemplo de uma prótese exoesquelética. (Fonte adaptada: Matos, 2002)

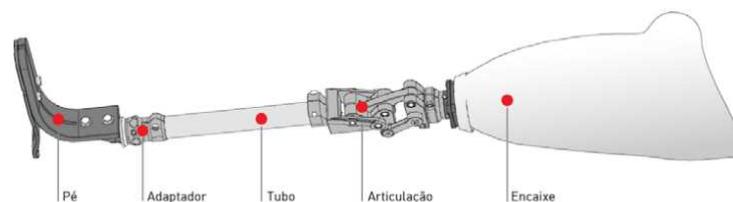
As próteses endoesqueléticas ou modulares, são consideradas superiores às exoesqueléticas pelo facto de terem uma maior funcionalidade e uma aparência mais atractiva e “humana” (figura 2.4). Este tipo de dispositivo utiliza tubos (para a ligação entre o encaixe e o pé protético) e componentes modulares, sendo o acabamento final feito com recurso a espuma e meia cosmética. A grande vantagem das próteses modulares deve-se à maior liberdade de movimentos e conforto durante o uso. Devido à sua confecção, as próteses possibilitam uma troca rápida de componentes sem perder o alinhamento anterior [Carvalho, 2003].



**Figura 2.4.** Exemplo de uma prótese endoesquelética. (Fonte adaptada: 9)

### 2.4.2. Componentes das Próteses

As próteses são constituídas por encaixes, articulações, tubos de ligação, adaptadores e pés, conforme se observa na figura 2.5. Os componentes possuem características distintas de modo a formar um aparelho que cumpra as exigências do paciente. O peso e o grau de actividade do paciente são factores importantes na escolha dos componentes protésicos.



**Figura 2.5.** Componentes de uma prótese de membro inferior. (Fonte Adaptada: Matos, 2002)

Independentemente do nível de amputação, o encaixe é considerado o componente mais importante da prótese. O encaixe serve para fixar a prótese ao coto, devendo englobar o volume do coto sem inibir a circulação sanguínea. Tem como função transmitir forças e controlar os movimentos. Os pontos de pressão para fixação, descarga

de peso e suspensão da prótese devem ser definidos e ajustados por paciente, evitando ferimentos no coto [Carvalho, 2003].

Durante a marcha, as articulações funcionam como o joelho, proporcionando estabilidade na fase de apoio e controlo na fase de balanço. Os joelhos protésicos são utilizados em próteses convencionais e modulares.

Os tubos de ligação e os adaptadores são escolhidos dependentemente da configuração da prótese e dos seus componentes.

A escolha dos pés depende do tipo da prótese a utilizar, do joelho e da actividade diária do paciente. Actualmente existe uma vasta gama de pés protésicos: pés não-articulados, pés articulados, pés multiaxiais e pés de resposta dinâmica (Carvalho 2003).

As próteses podem, ainda, ser revestidas por uma espuma cosmética dando-lhes um acabamento cuja aparência se assemelhe ao membro amputado.

### **2.4.3. Problemas Associados**

A qualidade de uma prótese para membros inferiores relaciona-se com o seu nível de conforto, de facilidade na locomoção/colocação/remoção e na durabilidade.

Estudos recentes [8] comprovam que existe uma elevada taxa de rejeição de próteses. Cerca de 85% dos amputados com próteses são de origem vascular, apenas 5% utilizam o aparelho por mais de meia hora por dia. A percentagem de amputados com próteses tende a decrescer para 31% ao fim de 5 anos, sendo que após 2 anos, apenas 26% dos pacientes a utiliza para andar

Factores como a dor, os edemas, as contracções articulares, os neuromas, os problemas cutâneos e ósseos, e ainda as infecções, contribuem para o insucesso dos dispositivos [Fonseca,2011; Hagberg, 2001 e 3].

A sensação de desconforto e problemas de pele estão muitas vezes relacionados com a incorrecta adaptação da prótese ao coto [Mak, 2001]. A dor é geralmente causada por pressões exercidas na zona de encaixe, por fricção ou problemas cutâneos [1]. Muitas vezes estas queixas resultam de um encaixe deficiente da prótese ao membro amputado que pode levar a uma errada sustentação do corpo no dispositivo [1 e 3]. Alguns estudos [Baraúna, 2006] concluíram que, quando em posição estática, os indivíduos com prótese tendem a inclinar-se para o lado não amputado. Tal deve-se a uma

perda da informação proprioceptiva da pele, tecido subcutâneo, ligamentos, tendões e músculos, promovendo o desequilíbrio.

A transpiração é uma das reacções do corpo que se deve ter especial cuidado aquando do uso do dispositivo protésico. Com a perda de um membro, o organismo terá de se adaptar, havendo um aumento na transpiração. O paciente com prótese tende a consumir mais energia, favorecendo a transpiração na zona do encaixe prótese-coto. O facto de a transpiração ocorrer no coto, torna a pele predisposta à ocorrência de infecções por bactérias e fungos [3].

## **2.5. Biomateriais**

Um biomaterial pode ser definido como “*qualquer material em contacto com um sistema biológico, com o objectivo de tratar ou substituir funções dum órgão ou de tecidos*” [Ratner, 2004; Bhat, 2002].

Este capítulo visa apresentar as principais propriedades dos materiais em estudo, sob a forma de filmes finos do sistema Ti-O-Ag, bem com algumas técnicas utilizadas para a sua produção. Da dopagem de filmes de óxido de titânio com prata, pretendem-se obter vantagens relativamente às exibidas pelos materiais individuais [Wong, 2010].

### **2.5.1. Prata**

Denominado metal nobre devido à sua estabilidade química e resistência à oxidação [Aaltonen, 2005], a prata encontra-se no estado sólido, como minério, combinado com outros elementos tais como o cobre, o chumbo e o zinco [Parish, 1977]. Segundo a tabela periódica, situa-se no grupo XI, sendo um metal de transição. Tem número atómico 47, massa atómica igual a 107,87 e uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas (tabela 2.1). De configuração electrónica [Kr]  $4d^{10} 5s^1$ , é um elemento dúctil e maleável e com elevada condutibilidade térmica e eléctrica [Atkins, 1997]. As propriedades mencionadas fazem com que tenha diversas aplicações em joalharia, fotografia e electrónica [Parish, 1977].

A prata, devido ao efeito citotóxico que apresenta para as células, apresenta uma vasta aplicabilidade biomédica. Quando em contacto com microorganismos, a prata tem um poder destrutivo. Acredita-se que as nanopartículas de prata interagem com elementos da membrana celular das bactérias, causando danos estruturais, forçando a dissipação de prótons e, por fim, a morte celular [Carreira, 2009]. Devido a estas características biológicas, este elemento é utilizado em medicina como desinfectante, como revestimento de cateteres e de tantos outros instrumentos médicos.

Embora considerada não tóxica para os humanos, têm surgido reacções adversas ao contacto das nanopartículas de prata com o organismo, tais como reacções alérgicas, aparecimento de manchas na pele e argiria (conhecida pela alteração de cor da pele para azul-cinza) [10].

### **2.5.2. Oxigénio**

O oxigénio é dos elementos mais abundantes da crosta terrestre. Pertence ao grupo XVI da tabela periódica, tem número atómico 8 e massa atómica igual a 16. Possui 6 electrões de valência pois a sua configuração electrónica distribui-se do seguinte modo:  $1s^2 2s^2 2p^4$ . É considerado um não-metal, encontrando-se no estado gasoso à temperatura ambiente. Exibe uma estrutura cristalina cúbica. Na tabela 2.1 são apresentadas algumas das suas propriedades. É um elemento que se combina facilmente com outros materiais formando óxidos. A sua forma alotrópica mais conhecida é o  $O_2$ . É uma molécula diatómica que reage com a maioria dos elementos formando compostos binários [Reger, 1997]. Esta molécula é paramagnética porque contém dois electrões desemparelhados, ou seja, é atraída por um íman [Chang, 2005]. Tem uma vasta aplicação desde a indústria onde é utilizada para diversas aplicações como a soldadura, até à medicina onde é administrado para aliviar dificuldades respiratórias.

### **2.5.3. Titânio**

O Titânio é um elemento bastante abundante que se encontra na maioria das rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas [11]. Pertence ao grupo 4 da tabela periódica sendo pois, um metal de transição com número atómico 22 e massa atómica 47,88 (tabela 2.1). Através da sua configuração electrónica,  $[Ar]3d^24s^2$ , verifica-se a

existência de 4 electrões de valência. Como não possui as camadas de valência completamente preenchidas permite a formação de ligas mecânicas.

É um metal altamente reactivo quando em contacto com a água ou o ar, formando-se facilmente uma camada de óxido que protege o material da corrosão/oxidação [Jones, 200]). Estudos anteriores [Jones, 2001; Diebold, 2003; Huang, 2003] mostraram que a presença desta camada pode ser a razão para a excelente biocompatibilidade de materiais à base de Ti usados em medicina.

É um elemento que cristaliza numa estrutura hexagonal compacta ( $\alpha$  – Ti) para temperaturas inferiores a 880°C podendo a sua estrutura ser estabilizada usando estabilizadores  $\alpha$  como o alumínio, o oxigénio, o carbono e o azoto, pois conduzem a um aumento da temperatura a que se dá a transformação alotrópica. Para temperaturas superiores a 880°C, a fase  $\beta$  apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado. O crómio, o ferro, o molibdénio e o vanádio tendem a estabilizar esta segunda fase [Carter, 1991].

O titânio, face às suas propriedades destacando-se a leveza, a baixa tenacidade, a elevada resistência à corrosão e a elevada resistência mecânica, possui um enorme leque de aplicações desde a indústria aeronáutica até à medicina [Parish, 1977; Fonseca, 2011].

**Tabela 2.1.** Propriedades elementares dos elementos: prata, oxigénio e titânio. (Fonseca, 2011)

Elemento	Prata	Oxigénio	Titânio
<b>Raio atómico [pm]</b>	160	60	140
<b>Ponto de Fusão [°C]</b>	961,8	-218,4	1668
<b>Condutividade térmica (273K) [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]</b>	428	0,0245	22
<b>Calor Específico (298K) [J.K<sup>-1</sup>.Kg<sup>-1</sup>]</b>	235	918	522
<b>Electronegatividade (Pauling)</b>	1,93	3,44	1,54
<b>Densidade (273K) [Kg.m<sup>-3</sup>]</b>	10490	1,429	4505
<b>Módulo de Young [GPa]</b>	82	-	116
<b>Entropia (298K) [J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>]</b>	42,55	205,14	30,63

### 2.5.4. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio é uma dos compostos mais importantes obtidos no sistema Ti-O, cujas propriedades tornam-no num dos materiais mais utilizados desde a óptica à medicina.

Observando o diagrama de fases da figura 2.6, verifica-se que à temperatura ambiente encontram-se sobretudo as fases Ti,  $Ti_3O$ ,  $Ti_2O$ ,  $Ti_3O_2$ , TiO,  $Ti_2O_3$  e  $TiO_2$ . Entre as fases  $Ti_3O_5$  e  $TiO_2$ , surgem séries designadas por Magnéli, de fases estequiométricas  $Ti_nO_{2n-1}$ , com  $3 < n < 10$ , em que ocorrem mudanças bruscas nas propriedades físicas [Fonseca, 2011 e Liborio, 2008].

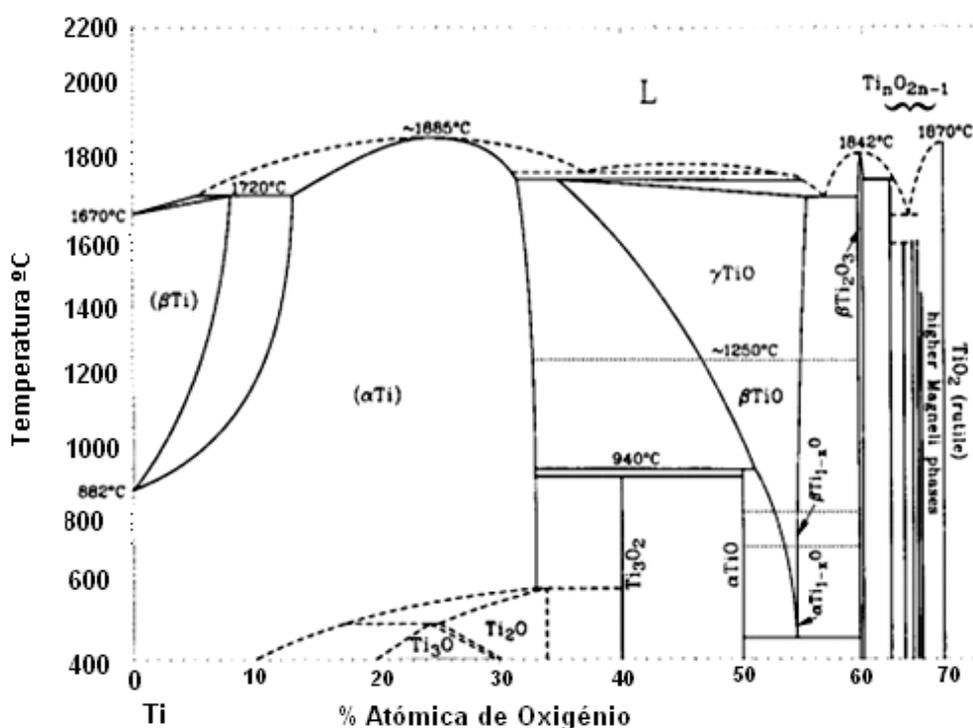


Figura 2.6. Diagrama de equilíbrio de fases Ti - O. (Fonte adaptada: Saunders, 1992)

Os filmes finos de  $TiO_2$  têm interesse como revestimentos anti-reflexo para células fotovoltaicas, filtros ultravioleta, revestimentos de componentes biomédicos, entre outros.

Esta camada, designada filme fino cuja espessura não deve ultrapassar os 10  $\mu m$ , é utilizada sobretudo em aplicações funcionais (em que o substrato serve exclusivamente como suporte ao filme) [Cavaleiro,1995].

É um composto que exhibe um elevado índice de refração, uma elevada constante dielétrica e comportamento fotocatalítico, uma capacidade de abrasão significativa e uma boa resistência química. É um semi-condutor com resistividade de  $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$  [Li, 2008]. A elevada dureza, a não toxicidade e biocompatibilidade, para além do baixo preço de mercado tornam este material ainda mais interessante.

Define-se estrutura cristalina como “o arranjo dos átomos ou iões de um sólido segundo um padrão que se repete conforme uma rede tridimensional” [Smith,1998].

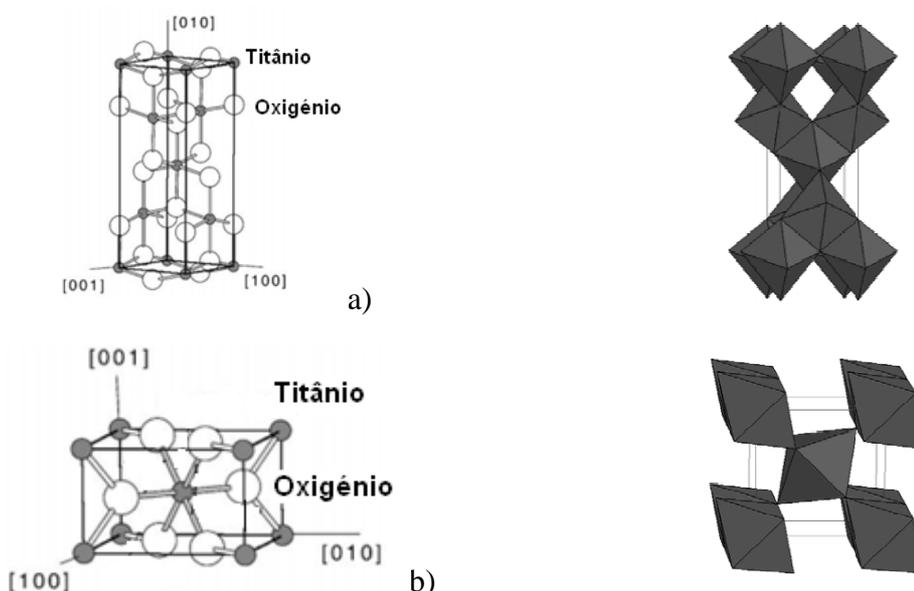
Na natureza, o  $\text{TiO}_2$  existe na forma amorfa, ou seja, não apresenta regularidade na distribuição dos átomos, enquanto na forma cristalina exhibe 3 estruturas distintas, a anatase, o rutilo e a brookite. Quando aquecido para temperaturas de  $450^\circ\text{C}$ , a estrutura amorfa cristaliza na fase anatase, passando a rutilo para temperaturas próximas de  $800^\circ\text{C}$  [Venables, 2000]. A transição das fases é acompanhada por mudanças na microestrutura como a densificação, porosidades e aumento do tamanho de grão [Kholmanov, 2003].

Das três fases cristalinas, a brookite é a mais instável termodinamicamente, tornando a anatase e o rutilo as fases de maior interesse. O rutilo é termodinamicamente mais estável que a anatase devido ao seu empacotamento de rede, apresentando uma maior resistência à corrosão [Kasemanankul, 2009].

A anatase e o rutilo são as únicas fases cristalinas que costumam ser identificadas em filmes finos. Apresentam uma estrutura tetragonal, enquanto a brookite possui uma estrutura ortorrômbica. Estas fases podem ser descritas de acordo com as cadeias octaédricas  $\text{TiO}_6$  [Huang, 2009].

A célula unitária de cada estrutura está representada na figura 2.7. Observa-se que cada ião  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado por seis iões  $\text{O}^{2-}$ . A diferença entre as células unitárias deve-se às distorções e disposições dos octaedros. Cada octaedro está em contacto com 8 e 10 octaedros, na anatase e rutilo, respectivamente [Hanzl, 2009]. As distâncias dos iões Ti-Ti são maiores na anatase (0,379 e 0,304nm vs 0,357 e 0,296nm), sendo as distâncias entre os iões Ti-O superiores para a fase rutilo (0,1934 e 0,198m vs 0,1949 e 0,1980nm) [Huang, 2009 e Fonseca,2011]. A família de planos (101) é a mais estável no caso da anatase enquanto para o rutilo é a (110) [Fonseca, 2011]. As diferenças na rede cristalina explicam

a variação de valores na densidade, ou seja na anatase a densidade é de  $3,8\text{g/cm}^3$ , sendo igual a  $4,2\text{g/cm}^3$  para a fase rutilo.



**Figura 2.7.** Estruturas cristalinas: a) anatase, b) rutilo. Parâmetros de rede: Anatase –  $a=b=3,7842\text{Å}$  e  $c=9,5146\text{Å}$ ; Rutilo –  $a=b=4,5937\text{Å}$  e  $c=2,9587\text{Å}$ . (Fonte adaptada: Diebold, 2003;Huang, 2009)

## 2.6. Técnicas de Deposição

A estrutura de materiais sob a forma de filmes finos depende dos parâmetros e técnicas de deposição utilizadas. Em seguida serão apresentadas as técnicas mais utilizadas na deposição de filmes Ti-O para aplicações biomédicas.

### 2.6.1. Deposição Química em Fase de Vapor, CVD

A técnica de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) consiste num processo químico entre reagentes gasosos ocorrendo perto ou no substrato de modo a que os produtos da reacção sejam depositados no elemento (Cavaleiro, 1995).

Ao serem introduzidos na câmara de deposição, os reagentes gasosos sofrem uma reacção química no substrato ou na sua vizinhança, isto é:



Os produtos sólidos constituem o revestimento, sendo os produtos gasosos extraídos do reactor. Esta reacção ocorre devido às temperaturas desenvolvidas durante o

processo. Esta técnica é vulgarmente classificada de *quente*, já que as temperaturas podem ultrapassar os 1000°C. Os revestimentos obtidos costumam apresentar espessuras uniformes e baixa porosidade, associadas a taxas de deposição muito elevadas [Cavaleiro, 1995].

### **2.6.2. Sol-Gel**

Segundo Brinker e Scherer [Brinker e Scherer, 1990], o processo sol-gel consiste na preparação de um material cerâmico a partir da preparação de um sol, do seu congelamento e remoção do solvente. O sol é a suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido.

Utiliza baixas temperaturas, permitindo poupanças de energia, minimizando as perdas por evaporação e conseqüentemente menores níveis de poluição. Através deste método obtêm-se revestimentos com boa homogeneidade e de fácil controlo da microestrutura. No entanto, é um processo moroso apresentando custos elevados relativos às matérias-primas [Brinker,1990; Pope, 1995].

### **2.6.3. Pulverização Catódica**

Do inglês “*Sputtering*”, a técnica Pulverização Catódica pertence às técnicas designadas por Deposição Física em Fase de Vapor (*PVD, Physical Vapor Deposition*).

Descoberta ao acaso em 1852, quando Groove e Pucker observaram a deposição de material pulverizado a partir de um cátodo durante uma descarga incandescente, o *sputtering* foi apenas utilizado em 1877 no revestimento de espelhos. Ao longo das últimas décadas este processo tem sofrido uma grande evolução.

O crescente interesse da técnica de pulverização catódica surge em várias áreas, quer a nível industrial como a nível académico, devido à simplicidade do processo físico, à versatilidade, à produção de filmes com boa adesão, impacto ambiental reduzido pois não utiliza reagentes químicos nocivos.

#### **2.6.3.1. Princípio de Funcionamento**

A pulverização catódica é uma técnica de deposição de revestimentos que se realiza em vácuo e que tal como as técnicas de deposição física em fase de vapor, consiste em 3 fases distintas [Cavaleiro, 1995]:

- i. Transformação do material a depositar para a fase gasosa;

- ii. Transporte do vapor entre a fonte e o substrato;
- iii. Condensação do vapor à superfície do substrato e crescimento do filme.

Na técnica de pulverização catódica, as espécies a depositar são ejetadas do alvo por troca de quantidade de movimento entre as partículas bombardeantes, tais como iões que são acelerados devido à acção de um campo eléctrico, provocando, aquando do embate no alvo a pulverização. Do impacto iónico resulta a ejeção de átomos da superfície do alvo que se irão depositar no substrato formando o filme, e de electrões secundários os quais colidindo com os iões do gás de trabalho ionizam, mantendo o plasma que assegura a continuação do processo de deposição.

Este processo ocorre no interior de uma câmara, designada por câmara de deposição, encontrando-se, no início do processo em vácuo. Para que ocorra o bombardeamento do alvo, utilizam-se iões provenientes da ionização de um gás inerte, neste caso árgon, estabelecendo-se um plasma que necessita de ser estável para que o processo decorra de forma contínua.

De modo a manter o plasma estável é necessário acelerar os iões para algumas centenas de eV de energia, para que, no embate com o alvo ocorra o arranque de átomos da superfície do alvo e a ejeção de electrões secundários. Ao serem ejetados e ao colidirem com os iões de Ar, os electrões secundários promovem a ionização do gás, induzindo a formação de pares ião-electrão, mantendo deste modo a estabilidade do plasma. Para que se possa manter a formação do plasma, a pressão no interior da câmara de deposição não deve ser muito baixa ( $P_{\text{dep.}} \cong 10 - 50\text{Pa}$ ).

Os átomos arrancados do alvo que possuem energia suficiente para atravessar o espaço entre o alvo e o substrato, depositam-se sobre o substrato, formando o revestimento. No entanto, durante o seu percurso, os átomos colidem com uma mistura de iões e electrões provocando um decréscimo da sua energia e possível termalização das partículas.

A deposição dos átomos de revestimento ocorre por condensação e em 3 fases distintas. Numa primeira fase, os átomos incidentes transferem energia cinética para a rede do substrato e tornam-se adátomos (átomos não ligados). Na segunda fase, os adátomos incidentes difundem-se superficialmente sobre o substrato trocando energia com os átomos que o constituem e as outras espécies adsorvidas até que se acomodem em regiões de baixa

energia. Por último, os átomos incorporados reajustam as suas posições na rede por processos de difusão em volume [Cavaleiro, 1995].

O processo de pulverização catódica é limitado pelas baixas taxas de deposição aliadas às pressões de deposição elevadas para formação do plasma. Por forma a colmatar esta limitação, foi necessário desenvolver os equipamentos de deposição, introduzindo o sistema magnetron.

### **2.6.3.2. Modo Magnetron**

A aplicação de um campo magnético junto à região dos alvos permite o confinamento do plasma a essa região, criando trajectórias obrigatórias que os electrões secundários ejectados dos alvos devem seguir.

Os electrões são então obrigados a descrever trajectórias junto dos alvos, tornando o percurso dos electrões muito maior, aumentando a probabilidade de ocorrência de colisões entre os electrões dos alvos e os iões do gás inerte. É, assim, possível manter o plasma a pressões mais baixas (0,1 – 1 Pa) e aumentar a corrente iónica de bombardeamento. Verifica-se pois um aumento significativo da taxa de ionização e consequente aumento das taxas de pulverização e ionização.

No entanto, a pulverização catódica em modo magnetron apresenta algumas desvantagens tais como a desigual erosão dos alvos, devido à concentração do plasma na região da trajectória dos electrões. O desgaste ocorre, preferencialmente, na zona onde o campo magnético tem maior influência, impedindo a utilização efectiva do alvo [Peixoto, 2009].

### **2.6.3.3. Modo Reactivo**

Designa-se por pulverização catódica reactiva quando pelo menos uma das espécies constituintes dos revestimentos entra na câmara de deposição na fase gasosa. Esta técnica é comumente usada quando se pretende a deposição de compostos tais como óxidos, neste caso,  $TiO_x$  [Cavaleiro, 1995].

As principais vantagens da pulverização reactiva são uma maior facilidade na utilização de elementos gasosos que pela produção de alvos compostos se tornaria dispendiosa, a possibilidade de deposição de substâncias electricamente isoladoras e o

controlo do caudal do gás reactivo, permitindo revestimentos com gradientes de composição química [Fonseca, 2011].

A reacção química entre as partículas pulverizadas e o gás reactivo ( $O_2$ ) ocorrem tanto na superfície do alvo como do substrato.

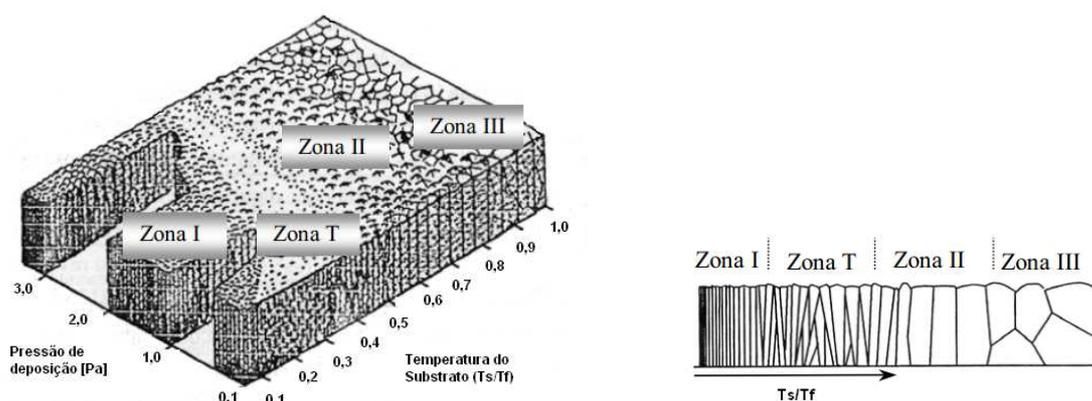
De facto, um dos inconvenientes desta técnica deve-se à possibilidade das reacções químicas se darem em qualquer lugar, em particular sobre o alvo. O denominado “envenenamento” do alvo, induz uma diminuição da taxa de deposição.

#### **2.6.3.4. Morfologia dos Filmes Finos**

A morfologia dos filmes finos difere consoante os parâmetros de deposição. A pressão de deposição, a temperatura do substrato e sua polarização, influenciam de modo significativo o aspecto dos filmes [Cavaleiro, 1995]. Outros factores tais como a espessura dos filmes, a energia das partículas ao embaterem no substrato e o seu ângulo de incidência têm, também, grande importância no resultado final dos revestimentos.

O modelo proposto por J. A. Thornton (1977), explica, o tipo de morfologia dos filmes obtidos por pulverização catódica em função da pressão de deposição e da temperatura do substrato.

Conforme se verifica na figura 2.8, observa-se a existência de 4 zonas (I, T, II e III) a que correspondem diferentes microestruturas. Pode afirmar-se que a compactidade dos filmes aumenta da zona I para a zona III, sendo possível uma relação entre a compactidade e a mobilidade dos adátomos. Durante o processo de formação do filme, os adátomos movem-se na superfície deste. Se a energia dos adátomos e a temperatura do substrato for baixa, estes tendem a fixar-se no ponto onde condensam, originando estruturas pouco compactas. A polarização do substrato contribui para a mobilidade dos adátomos e consequentemente para a obtenção de morfologias mais compactas [Cavaleiro, 1995].



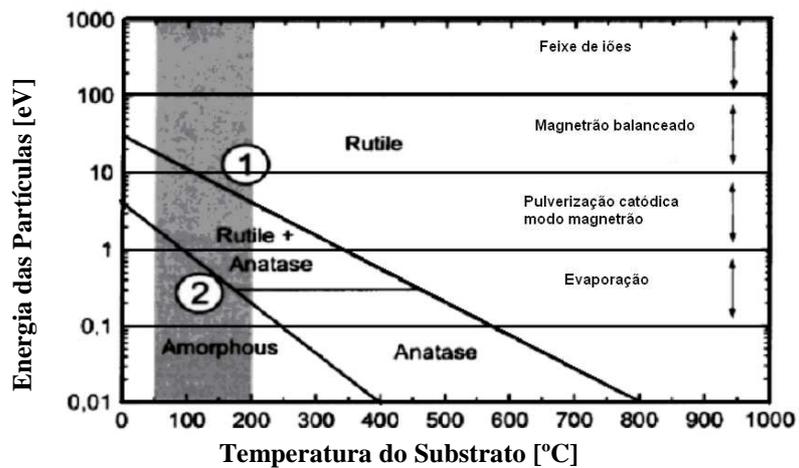
**Figura 2.8.** Representação do modelo de Thornton. (Fonte adaptada: 12)

De acordo com o modelo de Thornton pode concluir-se que a zona I ( $T_s/T_f < 0,1$ ) apresenta uma estrutura colunar característica de uma baixa mobilidade dos adátomos, originando picos e vales. A elevada rugosidade inerente ao substrato provoca o denominado “efeito de sombra”. É uma estrutura específica de pressões elevadas do gás de trabalho. A zona T ( $0,1 < T_s/T_m < 0,3$ ) consiste numa matriz colunar densa, apresentando menos defeitos que a zona anterior. Verifica-se uma maior mobilidade dos adátomos devido a baixas pressões de pulverização, originando uma maior densificação do filme. As zonas II ( $0,3 < T_s/T_m < 0,5$ ) e III ( $T_s/T_m > 0,5$ ) caracterizam-se pela elevada gama de temperaturas e baixa rugosidade dos revestimentos. Os filmes pertencentes à zona II são constituídos por grãos colunares ao longo de toda a espessura, enquanto na zona III podem ocorrer fenómenos de recristalização e recuperação [13; Dias,1998].

#### 2.6.4. Modelo de Löbl

O modelo de Löbl, representado na figura 2.9, evidencia a dependência da temperatura e da energia cinética das partículas de Ti das fases dos filmes que se obtiveram [Fiel, 2006].

Analisando atentamente para uma gama de temperaturas entre os 50°C e os 200°C e uma energia superior a 3eV, constata-se a formação das fases anatase e rutilo, utilizando a técnica de pulverização catódica modo magnetrão. Observa-se também que para temperaturas inferiores a 100°C e energia inferior a 2eV formar-se-á uma estrutura amorfa.



**Figura 2.9.** Gráfico salientando a dependência entre a temperatura do substrato e a energia das partículas na formação das fases de  $TiO_2$  para diferentes técnicas de deposição PVD. (Fonte adaptada: Feil, 2006)

### 3. MATERIAIS E TÉCNICAS

Pretende-se obter revestimentos do sistema óxido de titânio – prata (Ti-O:Ag). Os filmes foram produzidos através da técnica de pulverização catódica reactiva em corrente contínua e modo magnetrão.

Após deposição, é importante proceder à caracterização dos revestimentos por forma a ter conhecimento das suas propriedades. Existem diversas técnicas de caracterização. Este trabalho incide sobre ensaios estruturais, morfológicos, mecânicos e eléctricos.

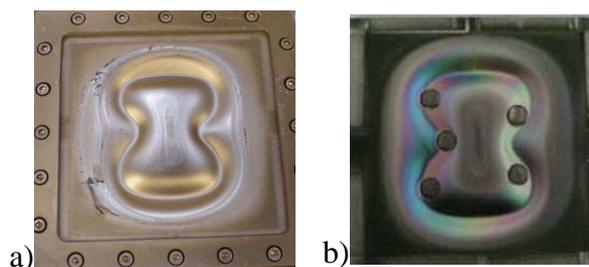
#### 3.1. Materiais

Os filmes do sistema  $TiO_x:Ag$  foram depositados sobre substratos de silício, que é considerado um material inerte, cujas propriedades se podem ver na tabela 3.1, sendo muito utilizado como substrato em revestimentos.

**Tabela 3.1.** Algumas características do material utilizado como substrato. (Fonseca, 2011)

Substrato	Número atómico	Configuração Electrónica	Módulo de Young [GPa]	Coef. Exp. Térmica [K <sup>-1</sup> ]	Dureza [GPa]
Silício (Si)	14	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	130	2,6 * 10 <sup>-6</sup>	11

Na produção dos filmes, utilizaram-se 2 alvos de titânio puro (160x160x5 mm; pureza 99,9%) sendo que um deles possuía 5 pastilhas de prata previamente coladas (10x10mm; pureza 99,8%), tal como se pode observar na figura 3.1. As deposições ocorreram modo reactivo, com o gás oxigénio (pureza 99,9%).



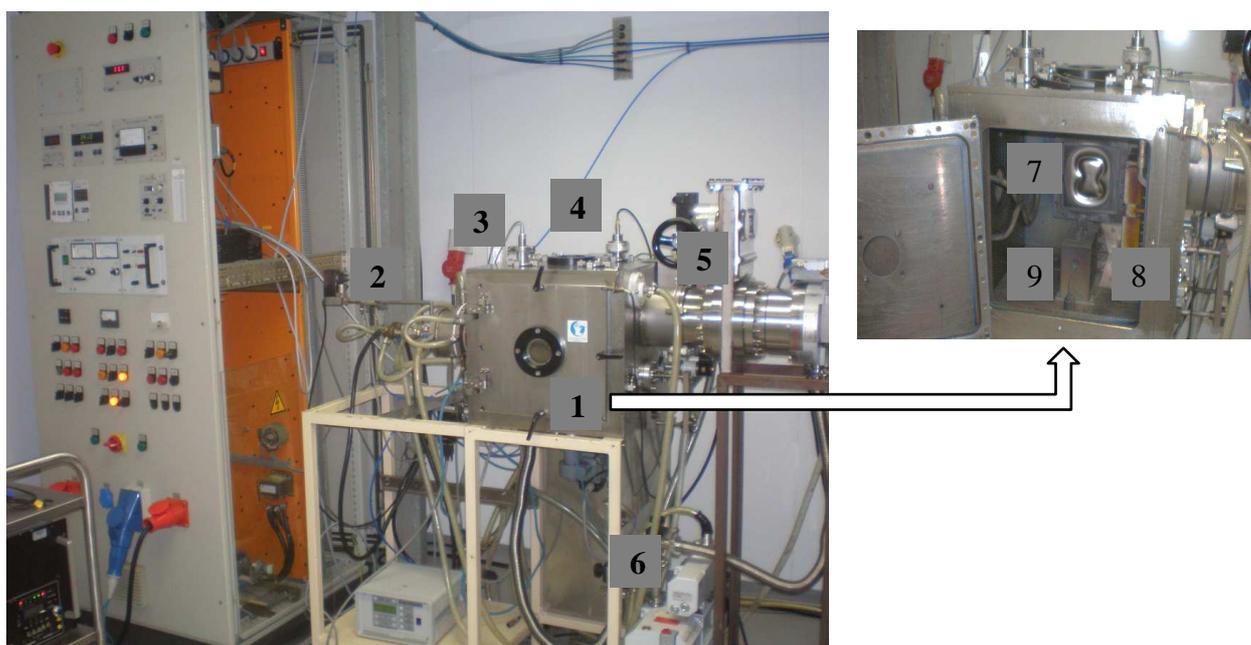
**Figura 3.1.** Alvos de Ti; a) puro e b) composto com 5 pastilhas de Ag.

## 3.2. Técnicas

### 3.2.1. Técnicas de Produção

#### 3.2.1.1. Equipamento de Pulverização Catódica

O equipamento de pulverização catódica utilizado, figura 3.2, é um protótipo industrial semelhante ao equipamento de produção existente na empresa alemã Hartec.



**Figura 3.2.** Equipamento de Pulverização Catódica utilizado para a deposição dos filmes Ti-O-Ag.  
Legenda: 1- Câmara de deposição; 2- Canhão de iões; 3 e 4- Sensores de pressão; 5- Bomba turbomolecular; 6- Bomba rotativa de palhetas; 7- Alvo de Ti; 8- Alvo Ti+Ag; 9- Porta-amostras.

Este equipamento é essencialmente composto por uma câmara de deposição, um canhão de iões e um sistema de vácuo. Os alvos utilizados são dispostos segundo um ângulo de 90° nas paredes da câmara de deposição, sendo os substratos colocados num porta-amostras que é posicionado no centro desta e com movimento de rotação. O interior da câmara de deposição é mostrado na figura anexa à figura 3.2.

O canhão de iões assegura a limpeza (*etching e heating*) dos substratos e o seu aquecimento, enquanto o sistema de vácuo é constituído por uma bomba rotativa que assegura o vácuo primário e por uma bomba secundária turbomolecular. Com este sistema é possível atingir pressões de evacuação na ordem de  $\sim 10^{-5}$ Pa. Existem medidores com gamas de pressão complementares que monitorizam o vácuo no interior da câmara de deposição [Louro, 2000].

### 3.2.1.2. Procedimento de Deposição

Após cortar vários pedaços de silício, é efectuada a sua limpeza colocando-os em acetona e álcool (10 minutos em cada), numa máquina de ultra-sons, marca Branson 5200 (figura 3.3 a)). Uma vez secos, utilizando uma corrente de ar seco, colam-se os substratos no porta-amstras com recurso a cola de prata (figura 3.3 b)). Num dos substratos adiciona-se uma gota de nitreto de boro, cujo objectivo é criar um degrau que permitirá avaliar a espessura dos filmes.

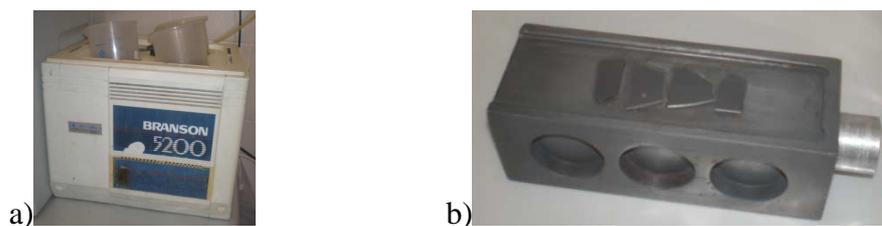


Figura 3.3. Máquina de ultra-sons utilizada, a) e porta-amstras, b).

O porta-substratos é então colocado na câmara de deposição e posto a rodar. Previamente ao processo de produção dos filmes é efectuada a limpeza dos substratos. Para tal é ligado o canhão de iões que funciona com polarização invertida, ou seja, são emitidos electrões acelerados na direcção do substrato. Este procedimento dura cerca de 10 min. Posteriormente, inverte-se a polarização do canhão de iões, sendo os substratos polarizados negativamente, realizando-se o designado “*etching*”, ou seja, as amostras são sujeitas ao bombardeamento de iões de árgon por 10 minutos.

Após a limpeza dos substratos, são definidos os valores de potência aos alvos e é ligado o fluxo de gás reactivo, dando-se início ao processo de deposição. Durante a deposição do revestimento, o substrato não se encontra polarizado. Passado o tempo definido para a deposição, desligam-se as fontes de potência, desligando-se o fluxo de árgon após o arrefecimento.

Tabela 3.2. Condições de deposição dos filmes.

Filme	Pressão de trabalho [mbar]	Potência ao alvo de Ti [W]	Potência ao alvo de Ti+Ag [W]	Fluxo de O <sub>2</sub> [%]	Fluxo de Ar [%]	Tempo de deposição [min]
Ti-O	$2,3 \times 10^{-3}$	1000	0	80	11	120
Ag <sub>1</sub>	$2,4 \times 10^{-3}$	1000	100	80	11	113
Ag <sub>2</sub>	$2,4 \times 10^{-3}$	1000	130	80	11	120
Ag <sub>3</sub>	$2,3 \times 10^{-3}$	1000	250	80	11	120

### 3.2.1.3. Tratamento térmico

Os filmes finos foram sujeitos a tratamento térmico de recozimento, com o intuito de avaliar as alterações estruturais e as propriedades daí resultantes, já que, após a deposição exibiam ordem estrutural a curta distância (amorfismo).

Utilizou-se um forno horizontal, marca Adamel-Lhomargy, tipo CT5HT, figura 3.4, cuja temperatura máxima de aquecimento ronda os 1250°C, para recozer as amostras. Este equipamento é constituído por um forno, por uma bomba rotativa e por uma bomba difusora.

As amostras a recozer foram inseridas num tubo de quartzo que é introduzido no forno. O forno está ligado a um sistema de vácuo. É feito um primeiro aquecimento para aumentar a temperatura do óleo que se encontra na bomba. Em seguida, pretende-se retirar todo o oxigénio existente na atmosfera. Para tal é feito um primeiro vácuo até se atingirem baixos valores de pressão, cerca de  $10^{-2}$  mbar, permitindo, deste modo, o bom funcionamento da bomba difusora. Realiza-se então, um vácuo secundário com a bomba difusora tendo o vácuo primário a assistir, atingindo-se pressões de  $10^{-5}$  mbar. Pode agora introduzir-se o árgon hidrogenado ( $\text{Ar} - 5\% \text{ de } \text{H}_2$ ) e dar início ao processo de recozimento das amostras. A primeira fase do aquecimento das amostras ocorre de modo gradual, definindo uma taxa de aquecimento de 20°C/min até ser atingida a temperatura final desejada. Uma vez atingido o valor desejado de temperatura, mantém-se o forno ligado durante 1 hora ao fim do qual é desligado e as amostras deixadas a arrefecer, lentamente, de forma não forçada no interior no equipamento. Foram realizados tratamentos térmicos a 200°C, 300°C e 400°C.



**Figura 3.4.** Forno horizontal utilizado no tratamento térmico das amostras.  
Legenda: 1 - Forno, 2 - Bomba difusora, 3 - Bomba rotativa.

### 3.2.2. Técnicas de Caracterização

Por forma a analisar os revestimentos obtidos recorreram-se a diversas técnicas, descritas em seguida (tabela 3.3):

**Tabela 3.3.** Classificação das técnicas de caracterização em função da informação adquirida.

<b>Técnica</b>	<b>Informação</b>
EPMA	Teor Elementar
Perfilometria	Espessura
SEM	Morfologia
	Espessura
AFM	Morfologia
	Rugosidade
Nanodureza	Dureza; Módulo de Young
	Identificação de Fases
XRD	Parâmetros de Rede
	Tamanho de Grão
Ensaio de Impedância	Impedância eléctrica

#### 3.2.2.1. Micro-análise Sonda Electrónica, EPMA<sup>1</sup>

A micro-análise por sonda electrónica permite a análise da composição química elementar dos revestimentos de um modo não destrutivo.

Esta técnica é baseada na espectrometria de raios-X emitidos por uma amostra, quando sobre ela é feito incidir um feixe de electrões. Estes electrões são acelerados e focados por um sistema electromagnético, analisando áreas com micrómetros quadrados. Este método pode ser utilizado para análises pontuais (caso deste estudo), ou em modo de varrimento obtendo análises em áreas.

Foi utilizada uma microsonda da marca CAMECA (modelo SX50), figura 3.5, equipada com 2 espectrómetros por dispersão angular de comprimento de onda. Cada espectrómetro possui 4 cristais, permitindo a detecção de todos os elementos da tabela periódica, desde o boro até ao urânio. O tratamento de dados realiza-se através de *software*

<sup>1</sup> Do inglês “Electron Probe Micro Analysis”

adequado. De modo a obter uma quantificação mais apropriada foram realizadas pelo menos 3 medições aleatórias pontuais na superfície dos filmes.



**Figura 3.5.** Microsonda utilizada da marca CAMECA (modelo SX50).

### 3.2.2.2. Perfilometria

A técnica de perfilometria permite a determinação da espessura dos filmes. Foi utilizado um rugosímetro com apalpadores laser e mecânicos da marca Perthen S4P, pertencente ao Instituto Pedro Nunes, figura 3.6. Este método consiste na medição da altura do degrau intencionalmente criado quando colocada a gota de nitreto de boro no substrato, sendo retirada com acetona em ultra-sons após o processo de deposição.

O rugosímetro desloca-se horizontalmente sobre a amostra, criando um perfil do degrau cuja leitura é obtida de forma simples. Todavia, se a adesão do filme ao substrato for fraca ou se a película de nitreto de boro for retirada de forma incorrecta, o resultado da leitura feita pelo aparelho pode induzir em erro.

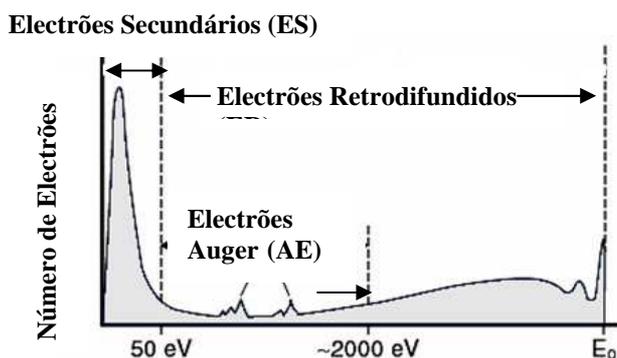


**Figura 3.6.** Rugosímetro Perthen utilizado no ensaio.

### 3.2.2.3. Microscopia Electrónica de Varrimento de Alta Resolução, HRSEM<sup>2</sup>

A morfologia dos filmes depositados foi observada através da microscopia electrónica de varrimento. Devido ao tamanho minimalista das estruturas, no campo da nanotecnologia, não foi possível estudar o filme através dum microscópio óptico. O SEM apresenta uma elevada resolução permitindo o estudo da morfologia, da espessura e da composição pontual das amostras. A medição da espessura foi novamente analisada para despistar quaisquer problemas de medição relacionados com a técnica de perfilometria.

Nesta técnica, faz-se incidir um feixe de electrões que “varre” a superfície da amostra a analisar. Da energia comunicada à amostra, pelos electrões, é emitida radiação, nomeadamente (figura 3.7): electrões de baixa energia ou electrões secundários (ES), electrões de elevada energia ou electrões retrodifundidos (ER) e electrões Auger. As características destes electrões, emitidos pela amostra, reproduzem sinais que dão origem a imagens topográficas da zona.



**Figura 3.7.** Espectro de emissão de electrões. (Fonte adaptada: 14)

Os electrões secundários (ES) têm maior interesse para análise morfológica e topográfica das imagens. Os electrões retrodifundidos (ER) reproduzem uma imagem onde é possível observar o contraste na composição multicamada das amostras. Os elementos mais pesados (com maior número atómico), tendem a retrodifundir os electrões com maior intensidade que os elementos mais leves (com menor número atómico), aparecendo na imagem, como uma zona mais clara. Durante todo o processo existe uma correspondência entre o local de incidência do feixe na superfície e o *pixel* da imagem cujo brilho é função da intensidade da radiação emitida.

<sup>2</sup> Do inglês “High Resolution Scanning Electron Microscope”

Para este ensaio foi utilizado um microscópio da marca FEI QUANTA 400 FEG / EDAX Pegasus X4M, figura 3.8, pertencente ao Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). A pressão na câmara foi de aproximadamente 40Pa e a tensão de aceleração usada de 15kV.

A morfologia em secção transversal foi observada após fractura das amostras. Para tal, estas foram cortadas parcialmente pelo lado do substrato e fracturadas por impacto.



**Figura 3.8.** Equipamento de SEM, da marca Fei Quanta 400.

#### **3.2.2.4. Microscopia de Força Atómica, AFM<sup>3</sup>**

A microscopia de força atómica é uma técnica de alta resolução que permite obter um mapa tridimensional da superfície da amostra, informando acerca da sua rugosidade.

Esta técnica baseia-se na interacção de uma ponta aguçada, normalmente de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou Si, montada na extremidade de uma haste (cantilever) com a superfície da amostra. As forças interatómicas (essencialmente do tipo *Van der Waals*) existentes entre a interacção da ponta com a superfície provocam flexões no *cantilever* que são proporcionais à força segundo a lei de Hooke:

$$F = -kx \quad (3.1)$$

---

<sup>3</sup> Do inglês “Atomic Force Microscopy”

em que  $F$  é a força interatômica,  $k$  uma constante do material da haste e  $x$  corresponde à deformação sofrida.

A deflexão é detectada pela reflexão de um feixe laser na haste. As distâncias em que ocorrem as interações definem 3 modos de operação: modo contacto, modo intermitente e modo não-contacto. No modo contacto, a distância ponta-amostra é inferior a 0,5nm, actuando na zona das forças repulsivas. No modo intermitente essa distância oscila ente 0,5 – 2nm. O modo não-contacto distingue-se pela distância variar entre 0,1 e 10nm,e actuar na zona das forças atractivas. O modo contacto é considerado um modo estático pois não existe oscilação da haste durante o varrimento, sendo que os outros dois modos caracterizam-se pela oscilação mecânica na ponta perto da sua frequência de ressonância.

Este tipo de equipamento apresenta uma elevada sensibilidade, reproduzindo à escala nanométrica a topografia da superfície a analisar. A caracterização da superfície pode ser feita em termos de parâmetros de rugosidade tais como a rugosidade média,  $R_a$ , o valor quadrático médio da altura da superfície em ralação ao valor médio,  $R_q$ , entre outros.  $R_a$  é calculada a partir da média aritmética do desvio da altura da superfície em relação a uma linha média do perfil, enquanto  $R_q$  é a raiz quadrada do desvio à linha média, sendo essa linha média definida como a igualdade entre as áreas do perfil acima e abaixo dela.

O equipamento utilizado é da marca Veeco (Bruker), modelo di Innova (figura 3.9). Foram realizados varrimentos de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ,  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  e  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  com resolução de 512 linhas e frequência variável 0,6 - 0,8Hz em modo contacto. Os dados recolhidos foram analisados com recurso ao programa *Gwyddion*, tendo as imagens tridimensionais sido obtidas através do programa WSxM 4.0.

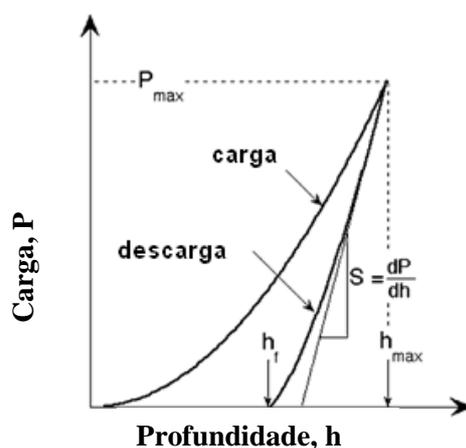


**Figura 3.9.** Equipamento marca Veeco di Innova.

### 3.2.2.5. Nanodureza

A dureza pode ser entendida como a capacidade que um material apresenta para resistir à deformação plástica. O ensaio de dureza consiste na indentação do material com um penetrador cuja dureza seja mais elevada. É um ensaio muito utilizado devido à sua simplicidade e pelo facto de não ser destrutivo. É aconselhável que a profundidade da indentação não ultrapasse 10% da espessura do filme. Deste modo a análise de dureza assegura somente o comportamento do filme fino, não havendo contribuições por parte do substrato.

Oliver e Pharr (2004) desenvolveram um método cujo objectivo consistia em medir a dureza e o módulo de elasticidade dum material sujeito a uma carga de indentação. Este método baseia-se na análise da curva de descarga (figura 3.10).



**Figura 3.10.** Curva de tensão-profundidade de indentação evidenciando factores importantes.

$P_{m\acute{a}x}$  - carga máxima,  $h_{m\acute{a}x}$  - profundidade máxima,  $S$  - declive da tangente à curva de descarga, e,  $h_f$  - profundidade de contacto residual relacionada como a deformação plástica que permanece após o recuo do indentador. (Fonte adaptada: Oliver e Pharr, 2004)

A dureza é definida pela razão entre a carga máxima aplicada durante o ensaio,  $P_{m\acute{a}x}$ , e a área de contacto entre o indentador e a amostra no início da fase de descarga projectada na superfície da amostra  $A_c$  (para indentadores Berkovich  $A_c = 0,25(h_c)^2$ ).

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A_c}, \quad (3.2)$$

A área projectada na superfície da amostra é calculada após o ensaio, sendo descrita por uma função polinomial de 2º grau.

$$A_c = A + Bh_c + Ch_c^2, \quad (3.3)$$

onde  $h_c$  é a profundidade de deformação plástica e A, B e C são constantes que tomaram os respectivos valores: -7640,76; 2208,56 e 21,85.

As curvas de descarga costumam ser aproximadas segundo a seguinte relação,

$$P = \alpha(h - h_f)^m, \quad (3.4)$$

em que  $P$  é a carga,  $h$  a profundidade de indentação e  $\alpha$  e  $m$  são constantes que dependem da forma do indentedor.

A profundidade de deformação plástica calcula-se a partir da equação  $x$ , onde  $\tau$  é uma constante que depende da forma do indentedor Berkovich ( $\tau = 0,75$ ).

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \tau(h_{m\acute{a}x} - h_i), \quad (3.5)$$

Pode ainda determinar-se o m3dulo de elasticidade dos filmes.

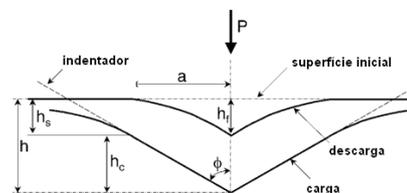
$$\frac{1}{E_r} = \left( \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right) + \left( \frac{1 - \nu_m^2}{E_m} \right), \quad (3.6)$$

em que

$$\frac{1}{E_r} = \left( \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right) + \left( \frac{1 - \nu_m^2}{E_m} \right), \quad (3.7)$$

onde  $E_r$  corresponde ao m3dulo de elasticidade reduzido,  $\nu_i$  e  $E_i$ ,  $\nu_m$  e  $E_m$  s3o os coeficiente de Poisson e m3dulo de elasticidade, do indentedor e do filme, respectivamente.

Na figura 3.11 podem observar-se os diversos parâmetros associados com a geometria da indentação.



**Figura 3.11.** Parâmetros relacionados com a geometria da indentação.  
(Fonte adaptada: Oliver e Pharr, 2004)

Nos ensaios de dureza de filmes, a carga aplicada é usualmente baixa, podendo acarretar algumas dificuldades na análise da dureza. Alguns inconvenientes devem-se à grande dispersão de valores que tornam difícil a avaliação da dureza verdadeira do filme ou ao possível aumento “enganador” da dureza dos revestimentos devido a cargas aplicadas baixas.

O equipamento de dureza utilizado foi um nanoindentedor da marca MicroMaterials NanoTest (figura 3.12), composto por um sistema de carga electromagnética aliada a um sistema capacitivo que permite identificar a posição do indentedor. O porta-amostras pode-se movimentar segundo as direcções XYZ. A aquisição

e tratamento de dados são efectuados recorrendo a *software* específico. Os dados recolhidos foram processados pelo programa NanoTest Platform.

Em cada ensaio foram realizadas 16 indentações (em 2 duas zonas distintas na amostra, num total de 32 indentações por ensaio), com uma carga máxima de 1mN.



Figura 3.12. Equipamento de nanodureza, marca MicroMaterials NanoTest.

#### 3.2.2.6. Difracção de Raios-X, XRD<sup>4</sup>

A difracção de raios-X permite caracterizar estruturalmente os revestimentos depositados.

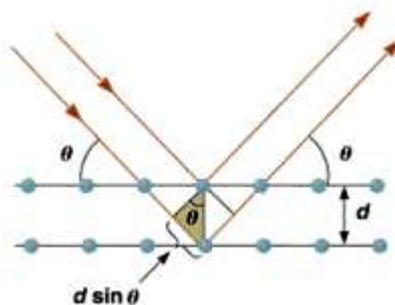
Nesta técnica, um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido, é direccionado para a superfície do material. O feixe é difractado quando se verifica a difusão coerente da radiação pelos átomos do material. Para tal, é necessário satisfazer certas condições geométricas definidas pela Lei de Bragg (figura 3.13), que relaciona o ângulo de incidência do feixe ( $\theta$ ), o comprimento de onda dos raios-X ( $\lambda$ ) e a distância interplanar dos planos cristalográficos ( $d_{hkl}$ ):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (3.8)$$

---

<sup>4</sup> Do inglês “X-Ray Diffraction”

em que (hkl) correspondem aos índices de Miller da família de planos difractados.



**Figura 3.13.** Esquema da lei de Bragg. (Fonte adaptada: 15)

Os ensaios de XRD foram efectuados num difractómetro Philips, modelo X'Pert (figura 3.14), com goniómetro PW 3020/00, sob tensão de 40kV e uma intensidade de corrente de 35mA. Utilizou-se um anticátodo de cobalto ( $K_{\alpha 1} = 1,78896\text{\AA}$  e  $K_{\alpha 2} = 1,79285\text{\AA}$ ). Os ensaios foram realizados em modo rasante com intervalo de difracção  $20^\circ < \theta < 80^\circ$ , ângulo de incidência  $2^\circ$ , passo igual a  $0,04^\circ$  e tempo de aquisição de 1s por canal.

A interpretação dos resultados dos ensaios de difracção de raios-X é efectuada identificando e indexando as fases por comparação dos valores das distâncias interplanares, determinadas com recurso aos difractogramas obtidos com os valores indicados nas fichas padrão, editadas pela ICDD (*International Centre of Diffraction Data*).



**Figura 3.14.** Equipamento de difracção de raios-x, da marca Philips (modelo X'Pert).

### 3.2.2.7. Impedância

A análise de impedância foi feita recorrendo a um analisador de impedância da marca Agilent 4294A, figura 3.15, pertencente ao Departamento de Engenharia

Electrotécnica na Universidade de Coimbra, determinando-se deste modo a impedância das amostras em corrente alternada. Foi utilizada uma frequência de oscilação de 40Hz.

A impedância eléctrica,  $Z$ , é entendida como a relação entre o valor eficaz da diferença de potencial (V) entre os terminais do circuito eléctrico e o valor da corrente resultante (I) num circuito de corrente alternada, ou seja:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (3.9)$$

Devido às irregularidades da forma das amostras, que dificultava a determinação da área destas, não foi possível analisar os valores em termos de condutividade ou resistividade.

Segundo a primeira lei de Ohm, pode-se afirmar que a resistência eléctrica de um material,  $R$ , que é entendida como a dificuldade que as cargas eléctricas encontram ao atravessar um condutor, pode ser determinada pela seguinte equação:

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.10)$$

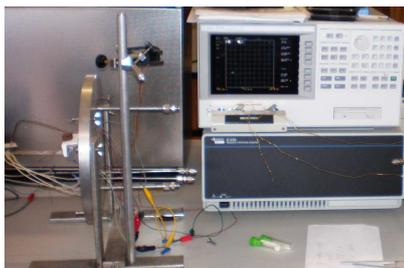
Por sua vez, a resistividade,  $\rho$ , é um dos factores que influenciam o valor da resistência sendo demonstrada pela segunda lei de Ohm, equação 3.11:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3.11)$$

em que  $l$  o comprimento da amostra e  $A$  a área da secção da amostra. A resistividade eléctrica é inversamente proporcional à condutividade eléctrica,  $\sigma$ , equação 3.12, que é uma grandeza usada para especificar o carácter eléctrico dos materiais.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.12)$$

Para ser possível a passagem de corrente eléctrica entre os eléctrodos foi necessário colocar tinta de ouro nas extremidades das amostras. Para a aderência da tinta, as amostras tiveram de ir ao forno por 50 minutos à temperatura máxima de 380°C.



**Figura 3.15.** Equipamento utilizado para o ensaio eléctrico das amostras.

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados, analisados e interpretados os resultados experimentais decorrentes do trabalho de investigação realizado. Inicialmente o estudo incidiu sobre a deposição e caracterização de filmes  $TiO_x:Ag$ . Em seguida, foram caracterizados os revestimentos após tratamento térmico na gama de temperaturas 200 - 400 °C.

### 4.1. Caracterização dos Filmes Após Deposição

A composição química elementar dos filmes, obtidos por pulverização catódica a partir de dois alvos de Ti, num dos quais foram colocadas 5 de pastilhas de Ag, encontra-se sumariada na tabela 4.1. A identificação de cada um dos filmes é também apresentada nesta tabela e será a utilizada no decurso desta monografia, sempre que a um filme tiver de ser feita referência.

**Tabela 4.1.** Composição elementar dos revestimentos e respectiva potência ao alvo Ti+Ag, razão O/Ti, taxa de deposição e espessura.

Filme	Composição Química [% at.]			$\frac{O}{Ti}$	Potência ao alvo Ti+Ag [W]	Taxa de deposição [nm/min]	Espessura**** [nm]
	O*	Ti**	Ag***				
TiO <sub>x</sub>	74,0	26,0	0	2,8	0	2,2	266±1,77
Ag <sub>1</sub>	72,0	24,3	3,7	3,0	100	2,7	329±26,59
Ag <sub>2</sub>	68,8	25,1	6,1	2,7	130	3,3	395±7,28
Ag <sub>3</sub>	61,7	22,1	16,2	2,8	250	5,3	633

Desvio padrão (\*)= [0,13-1,36], (\*\*) = [0,03-0,89], (\*\*\*) = [0,11-1,26]  
Valores obtidos por SEM (\*\*\*\*)

Na generalidade, os revestimentos possuem composição química uniforme em toda a área revestida, sendo os valores apresentados o resultado da média de três aquisições pontuais em zonas distintas das amostras. Com efeito, o desvio padrão das várias análises

por EPMA não é muito diferente do erro experimental associado ao processo de microanálise-X por dispersão de comprimentos de onda (WDS<sup>5</sup>) ( $\cong 1\%$ ).

Da análise dos resultados apresentados na tabela 4.1 e patenteados na figura 4.1, pode inferir-se que a composição química dos revestimentos depende, obviamente, da potência aplicada ao alvo composto Ti+Ag mantendo a razão de pressões parciais ( $p_{O_2}/p_{Ar}$ ) constante.

Como seria de esperar, assiste-se a um incremento do teor em Ag nos filmes após deposição com o aumento da potência no alvo composto para um valor fixo do número de pastilhas de Ag. O aumento da potência manifesta-se num maior número de iões que bombardeiam a superfície do alvo, com maior energia, induzindo um maior número de átomos ejectados.

Com esta metodologia obteve-se um valor máximo de  $\sim 16\%$  at. Ag, satisfazendo assim, um dos objectivos deste trabalho, isto é, a obtenção de teores em prata inferiores a 20% at. numa matriz de óxido de titânio.

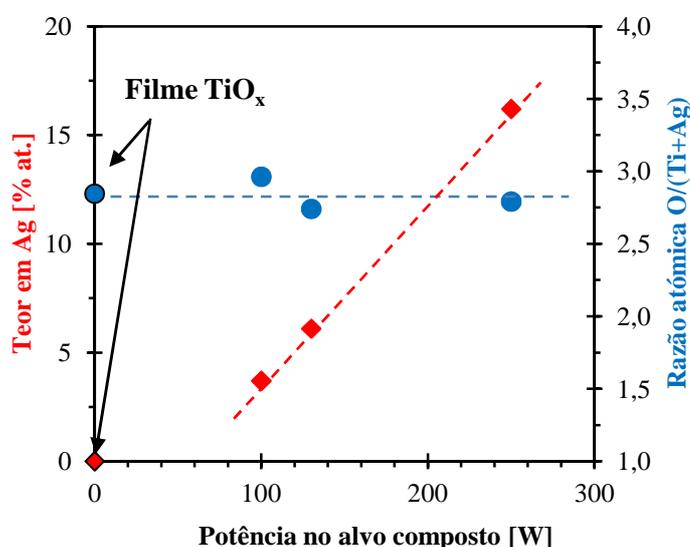


Figura 4.1. Teor em Ag e razão atômica metalóide/metal em função da potência ao alvo composto Ti+Ag.

Como é bem sabido, durante o processo de deposição por pulverização catódica, a grande maioria das espécies envolvidas, a partir dos alvos, atingem o substrato na forma elementar. Assim ao recorrer-se ao uso de dois alvos na formação dos filmes Ti-O-Ag, mantendo constante a potência no alvo puro de Ti (900 W) e variando a potência do

<sup>5</sup> Do inglês “Wavelength Dispersive Spectrometry”

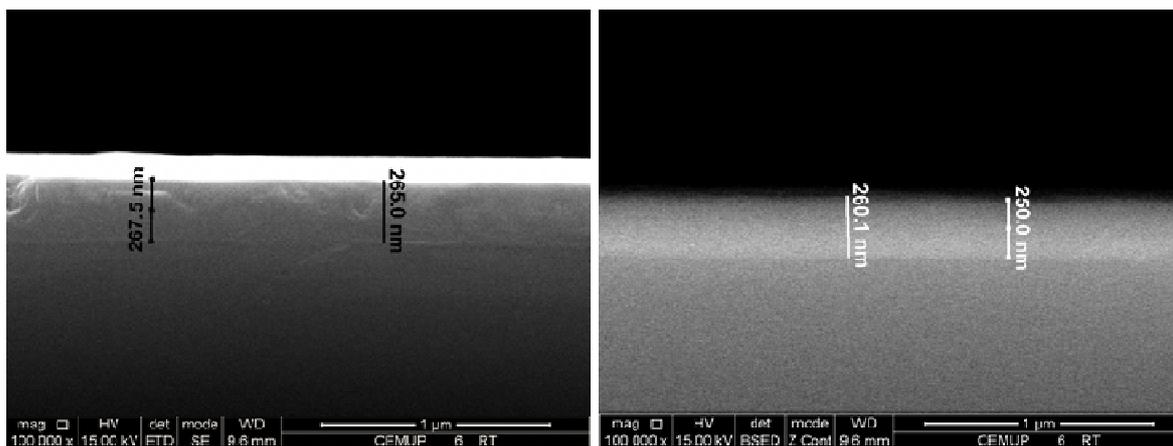
alvo composto na gama 100-250 W, suprimiu-se o grande hiato de composição em Ag obtido em trabalhos anteriores [Fonseca, 2011], já que, naquele estudo, os dois filmes com valores mais baixos em Ag corresponderam a 0,05 e 13% at.

A taxa de ejeção (*sputter yields*), em condições *standard* (Árgon a 500eV, incidência normal e intensidade da corrente de 1mA/cm<sup>2</sup>) da prata é ~ 2,8átomos/ião enquanto a do titânio é bastante menor, ~ 0,5átomos/ião. Assim, este facto explica por um lado o grande conteúdo de prata incorporado nos filmes obtidos no estudo precedente e por outro, a dificuldade em controlar a composição química, recorrendo à variação do número e do tamanho de pastilhas Ag colocadas num único alvo de Ti, em oposição à co-deposição utilizada neste trabalho. É ainda de realçar que, neste estudo, a relação entre o teor em Ag e a potência no alvo composto é aproximadamente linear, figura 4.1, permitindo estimar outros teores em prata e consequentemente definir as condições de co-deposição a utilizar futuramente na produção de filmes do sistema Ti-O-Ag.

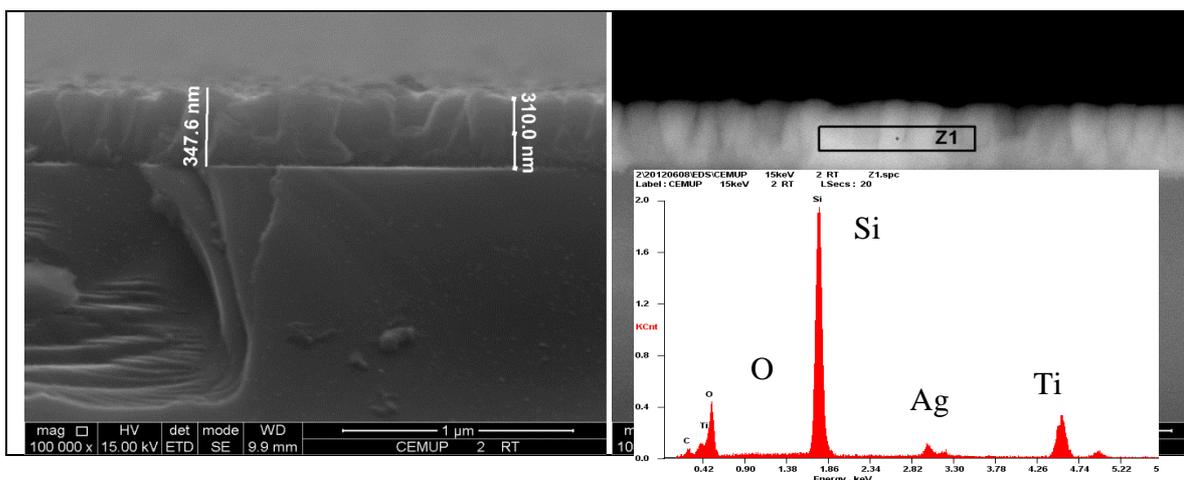
Devido à elevada reactividade do titânio para com o oxigénio, em comparação com a da prata ( $\Delta H_f^\circ(\text{Ag}_2\text{O}) = -31 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{TiO}_2) = -945 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [Goldschmidt, 1967], o processo de repulverização do elemento mais leve deverá torna-se mais difícil [Olson, 1979]. Assim, espera-se a formação de ligações do tipo Ti-O em detrimento às do tipo Ag-O e Ti-Ag em modo reactivo. Desta forma, explica-se a constância da razão atómica metalóide/metal dos filmes do sistema ternário Ti-O-Ag, evidenciada na figura 4.1 e similar à obtida para o filme binário Ti-O, ~ 2,8 (tabela 4.1). Com o aumento da potência do alvo composto, o conteúdo em prata aumenta, sendo acompanhado por um decréscimo simultâneo em O e Ti.

Por fim, é importante ressaltar que a deposição dos filmes em estudo possa ter ocorrido em modo óxido e não metálico, denominando-se “*envenenamento*” do alvo. Na pulverização catódica em modo reactivo, os átomos do gás reactivo podem combinar-se com os elementos do alvo, formando à sua superfície diferentes compostos (nitretos, óxidos ou carbonetos), os quais possuem taxas de ejeção inferiores às dos respectivos elementos não combinados [Melliar-Smith e Mogab, 1978]. O composto formado no alvo tem uma taxa de ejeção muito menor e requer mais energia que o metal para ser arrancado da superfície, daí as baixas espessuras dos filmes em estudo após 2 horas de deposição. O elevado fluxo em O<sub>2</sub> utilizado neste trabalho (80%) poderá contribuir para aquele efeito e explicar, também, a sobre-estequiometria da matriz TiO<sub>x</sub> (x > 2).

A análise dos filmes Ti-O-Ag por Microscopia Electrónica de Varrimento permitiu encontrar, em função da composição química, vários tipos de morfologia quer em secção transversal quer em superfície. As micrografias obtidas estão compiladas nas figuras 4.2. e 4.3.



a) Filme TiO<sub>x</sub>



b) Filme Ag<sub>1</sub>

**Figura 4.2.** Micrografias em secção transversal, por SEM, dos filmes TiO<sub>x</sub> e Ag<sub>1</sub> em modo ES (lado esquerdo) e modo ER (lado direito).

No que concerne ao filme de referência, TiO<sub>x</sub>, figura 4.2a) e apesar da fraca resolução da imagem em secção transversal, pode afirmar-se que este exhibe uma morfologia compacta, sem detalhes usualmente designada por “*featureless*” [Thornton, 1986]. A adesão ao substrato de Si é excelente. A imagem obtida em modo ER, figura 4.2b), confirma os resultados obtidos por EPMA, isto é, há uma boa distribuição elementar

de Ti e O. Este tipo de morfologia foi também observada, por outros investigadores [Tomozawa, 2010], durante deposições de filmes Ti-O.

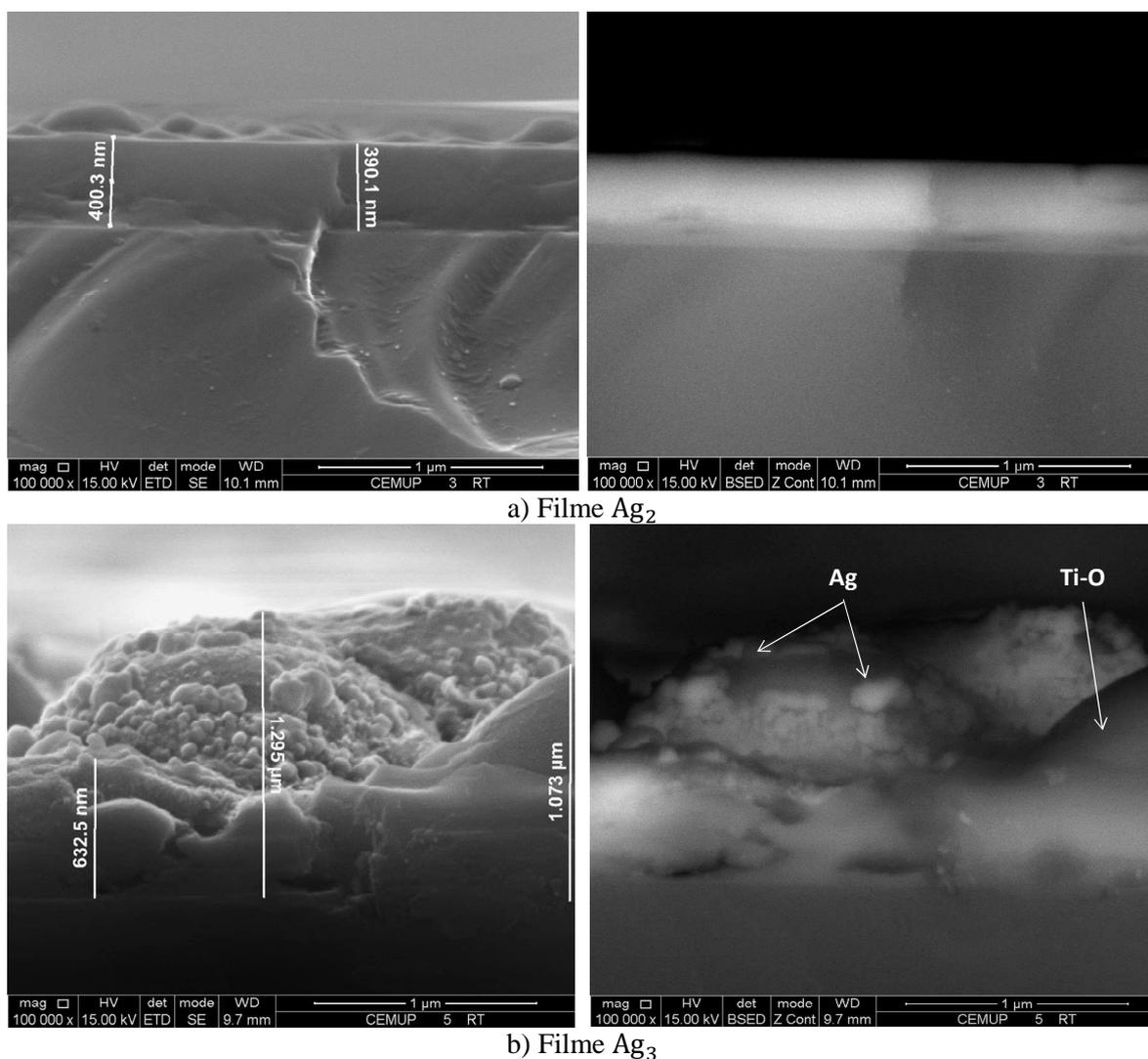
O aumento da espessura evidencia a menor compacidade do filme  $Ag_1$ , contendo 3,7%at. Ag (figura 4.2b)). Este filme exhibe uma morfologia que poderá ser classificada do tipo I, segundo o modelo de Thornton (figura 2.3). A organização colunar homogénea ao longo de toda a espessura com fronteiras mais ou menos definidas são indicativas de condições próximas das morfologias de transição tipo T. Este tipo de morfologia foi também observada, por outros investigadores que depositaram filmes de Ti-O cujas espessuras rondavam a mesma ordem de grandeza [Jouanny, 2010]. A análise por EDS-SEM, anexa à figura 4.2b) em modo ER confirma a uniforme distribuição química obtida por EPMA, não se identificando zonas de enriquecimento em metal nobre.

As alterações morfológicas, principalmente ao nível da superfície dos filmes torna-se mais evidente para teores em prata superiores ao do filme  $Ag_1$ .

As micrografias obtidas por SEM, em modos ES e ER, dos filmes  $Ag_2$  e  $Ag_3$ , contendo 6 e 16%at. Ag, respectivamente, estão compiladas na figura 4.3. Como se pode concluir, o aumento da compacidade no filme  $Ag_2$  é evidente (figura 4.3a)), comparativamente ao  $Ag_1$  (figura 4.2b)). Neste caso, a morfologia é “*featureless*” não sendo possível distinguir qualquer detalhe morfológico em secção transversal de corte, resultado similar ao obtido no filme  $TiO_x$ . Porém, enquanto o filme binário exibía uma superfície “*smooth*”, é agora possível distinguir algumas *elevações* maciças e lisas. De acordo com a análise por variação de número atómico (ER), a composição química desta morfologia superficial é similar à obtida em secção transversal, ou seja, zonas claras associadas ao metal Ag ( $Z_{Ag} = 47$ ;  $Z_{Ti} = 22$ ,  $Z_O = 8$ ) não foram detectadas. Assim, poderá concluir-se que é possível obter filmes Ti-O-Ag quimicamente homogéneos até 6%at. Ag por co-deposição.

Porém, o mesmo já não pode ser proferido relativamente ao filme de maior teor em Ag obtido neste trabalho, o  $Ag_3$  (figura 4.3b)). O crescimento deste filme é bastante distinto dos anteriores. Embora a secção transversal continue a exhibir morfologias bastante densas e sem detalhes, as características superficiais são agora bem diferenciadas. Foi possível identificar *elevações* maciças e lisas, similares às observadas nos filmes  $Ag_2$ , mas de maior dimensão e ainda outras *elevações* contendo, como que embutido, pequenos nódulos esféricos. A análise em modo ER, foi fundamental para aferir a distribuição

química elementar. Como se pode concluir da análise da figura 4.3b) os pequenos aglomerados esféricos ( $0,06 < \phi < 0,26\text{nm}$ ) possuem na sua composição um elemento mais pesado (cor bastante mais clara) comparativamente às elevações de maior dimensão ( $0,91 < \phi < 1062\text{nm}$ ) que os sustentam. Assim, a capacidade de difusão, a coalescência e a baixa reactividade da Ag para com o oxigénio e o titânio reportada por outros autores [Song, 2011; Chen, 2000] é também detectada neste trabalho. Mais ainda, este comportamento é similar ao observado com outros metais numa matriz de óxido de titânio. No trabalho de Zhang *et al.* (2004), a difusão de Cu para a superfície só foi observada quando o seu teor atingiu 16%at. Cu. Para teores inferiores, a morfologia dos filmes do sistema Ti-O-Cu era similar à do filme binário Ti-O.



**Figura 4.3.** Micrografias em secção transversal, por SEM, dos filmes Ag<sub>2</sub> e Ag<sub>3</sub> em modo ES (lado esquerdo) e ER (lado direito).

A análise da topografia dos filmes foi feita recorrendo à Microscopia de Força Atómica (AFM). As imagens obtidas em modo 2D (bidimensionais) e 3D (tridimensionais) estão compiladas na figura 4.4. Estes resultados confirmam os obtidos anteriormente por análise de SEM.

Os filmes  $\text{TiO}_x$  e  $\text{Ag}_1$  possuem topografias similares (figura 4.4 a) e b)) embora a presença de ~ 4% at. Ag aumente o valor de rugosidade comparativamente ao filme binário Ti-O (tabela 4.2). Tal é devido ao baixo relevo da morfologia “*featureless*”, característica do sistema Ti-O obtido neste trabalho; enquanto o relevo exibido pelo filme  $\text{Ag}_1$  representa o topo das colunas do filme, sendo constituídas por um aglomerado de nanocristais.

O filme com 6%at. em prata,  $\text{Ag}_2$ , e tal como seria de esperar (ver figura 4.4c)), revela características topográficas distintas. Os altos relevos estão espaçados e em baixo número possuindo baixa dimensão (~0,5  $\mu\text{m}$ ). Estes podem associar-se às *elevações* observadas por SEM em superfície e apresentadas na figura 4.3a). Justifica-se então, o aumento do valor da rugosidade média para, aproximadamente, o quádruplo da rugosidade obtida para o filme binário  $\text{TiO}_x$  (tabela 4.2).

**Tabela 4.2.** Valores de rugosidade média e área real obtidos com o programa Gwyddion, para análises  $5\mu\text{m}^2$ .

Filme	$R_a$ [nm]	$R_q$ [nm]	Área real [ $\mu\text{m}^2$ ]
$\text{TiO}_x$	4,2	5,2	25,1
$\text{Ag}_1$	9,7	12,1	27,5
$\text{Ag}_2$	15,4	25,5	25,9
$\text{Ag}_3$	0,3	0,3	33,1

A topografia mais distinta é a observada para o filme  $\text{Ag}_3$  (figura 4.4 d)). Neste revestimento observa-se uma distribuição de elevações de maior dimensão (dimensão 1,97 $\mu\text{m}$ ) contíguas a outras menores. Ambas são compactas/densas e de baixo-relevo. Justifica-se assim, o valor tão baixo de rugosidade média obtido neste filme, ~ 0,3 nm.

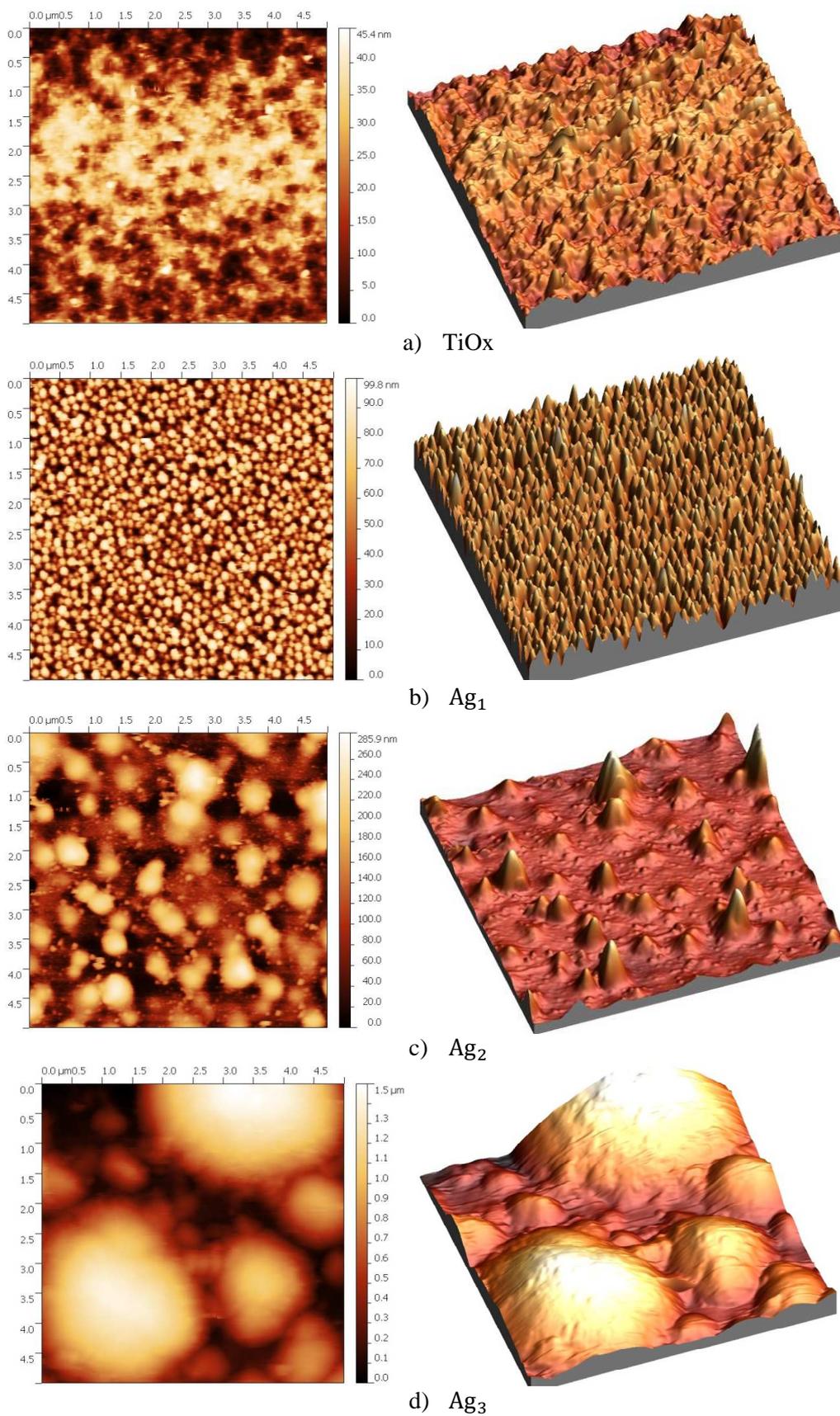


Figura 4.4. Imagens topográficas, por AFM, da superfície das amostras em 2D (lado esquerdo) e 3D (lado direito).

Analisando a figura 4.5, que traduz a variação da rugosidade média e da taxa de deposição em função do teor em prata, pode afirmar-se que o aumento deste metal nos filmes aumenta a rugosidade dos revestimentos até valores de 6% at.. Esta evolução está em concordância com a obtida para a taxa de deposição dos filmes. No entanto, é necessário referir que o valor usado para a espessura do filme  $\text{Ag}_3$  (16%at. Ag) foi de 633nm, evitando assim o efeito das protuberâncias superficiais. Estes resultados estão em conformidade com os verificados por Nejang *et al* (2010), que também observaram a proporcionalidade entre a rugosidade média das amostras e a taxa de deposição por *sputtering*.

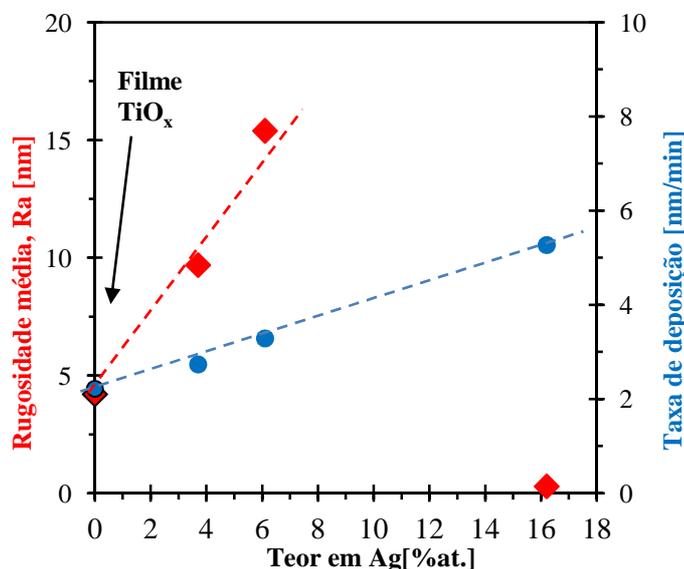


Figura 4.5. Relação entre a rugosidade média e a taxa de deposição com o teor em prata nos filmes Ti-O-Ag.

Relativamente à estrutura cristalina dos 4 filmes em estudo, apresentam-se na figura 4.6 os difractogramas de raios-X obtidos.

Como se pode observar, as evoluções obtidas são características de materiais que apresentam ordem a curta distância. Assim, pode afirmar-se genericamente, que os filmes produzidos neste trabalho são amorfos no estado pós-deposição. As condições de deposição, como seja o valor baixo de pressão de trabalho e o reduzido valor de temperatura do substrato, são factores bem conhecidos e que promovem a formação deste tipo de arranjo. De facto, neste trabalho a pressão de deposição foi de  $\sim 2,3 \times 10^{-3}$  mbar, sem aquecimento, nem polarização de substrato.

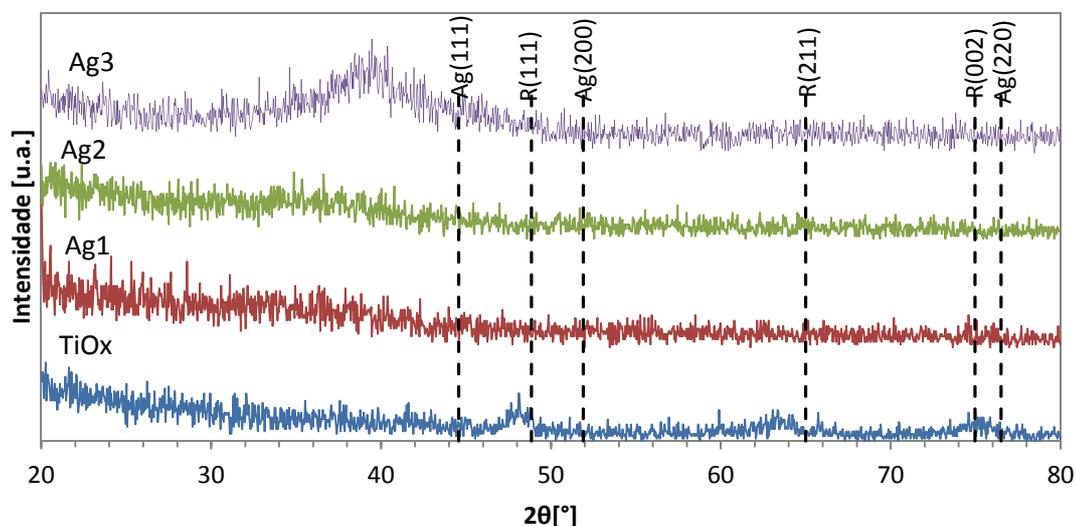


Figura 4.6. Difractogramas de Raios-X dos filmes em estudo no estado pós-deposição.

Relativamente ao filme binário  $\text{TiO}_x$ , é possível identificar 3 picos de difracção, largos e de baixa intensidade, centrados para  $2\theta = 47,66, 63,74$  e  $74,96^\circ$ . A indexação destes picos de raios-X às fichas ICDD, permite identificar os planos (111), (211) e (002) à fase rutilo (ICDD 077-0442, 076-01319, 076-1940), respectivamente. Porém, o plano mais intenso desta fase tetragonal, o (110), deveria difractar para ângulos de  $\sim 32,53^\circ$ . Ora o grande declive inicial do difractograma, pode anular a sua detecção, que, tal como os restantes, seria largo e de baixa intensidade. Assim, é provável que o filme binário possua cristais nanométricos de rutilo envoltos por uma matriz amorfa de Ti-O. Este resultado pode atribuir-se às condições de deposição utilizada neste estudo. De facto, Jouanny *et al.* (2010) ao depositar filmes do sistema Ti-O, com valores elevados em oxigénio, excedendo a razão estequiométrica  $\text{O/Ti} = 2$ , observaram a formação da fase rutilo, desde que as pressões de deposição fossem baixas. Em oposição, a fase anatase só foi indexada para valores de pressão de trabalho elevados. Pode ainda afirmar-se que a fase rutilo tende a desenvolver-se devido às elevadas energias das partículas ou às elevadas temperaturas do substrato (não sendo este o caso em estudo).

No que concerne a influência da prata na evolução estrutural, Vaz *et al.* (2011) obtiveram resultados semelhantes. Foi inferido que a prata pode estar dispersa na matriz de  $\text{TiO}_2$ , funcionando como retardador no processo de cristalização de filmes Ti-O. Este efeito é claramente evidenciado nos difractogramas de raios-X dos filmes  $\text{Ag}_1$  e  $\text{Ag}_2$ , onde a

incorporação de prata até valores de 6%at. induz a amorfização das fases  $\text{TiO}_2$ . De facto também a análise por SEM, em modo ER, revelou uma distribuição homogénea de elementos, pelo que era expectável a não indexação da fase CFC da prata. Porém, no filme  $\text{Ag}_3$  seria de esperar uma evolução estrutural oposta, ou seja, indexar prata cristalina, tal como indiciado pela distribuição elementar heterogénea que caracterizou este revestimento. Mas tal não aconteceu.

Como se pode observar na figura 4.6, o filme  $\text{Ag}_3$  é o que apresenta o difractograma mais distinto dos 3 filmes do sistema Ti-O-Ag, exibindo uma bossa muito larga e de baixa intensidade (centrada para  $2\theta \sim 40,89^\circ$ ). Nesta região podem identificar-se vários compostos ternários, nomeadamente  $\text{Ag}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  (ICDD 32-1028) e  $\text{Ag}_2(\text{TiO}_3)^n$  (ICDD 88-0670) que podem estar na origem do enriquecimento superficial em Ag detectado nos pequenos nódulos esféricos em modo ER-SEM (ver figura 4.3b)).

A dureza dos filmes em estudo foi avaliada recorrendo a um nanodurómetro, para uma carga de indentação fixa de 1mN. Os resultados obtidos encontram-se sumariados na tabela 4.3. Incluiu-se ainda a profundidade máxima de indentação e o módulo de elasticidade reduzido.

**Tabela 4.3.** Propriedades mecânicas dos filmes em estudo no estado pós-deposição.

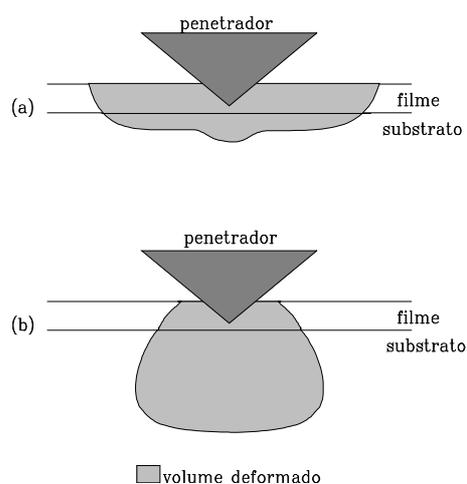
Filme	Nanodureza [GPa]	M. Elasticidade Reduzido [GPa]	Profundidade máx. indentação [nm]	Espessura [nm]	Razão $t/h_{\text{máx}}$
$\text{TiO}_x$	$13,6 \pm 0,49$	$177,7 \pm 5,63$	$43,4 \pm 0,50$	$266 \pm 1,77$	6,1
$\text{Ag}_1$	$6,2 \pm 0,18$	$144,7 \pm 7,25$	$63,9 \pm 1,01$	$329 \pm 26,59$	5,1
$\text{Ag}_2$	$5,5 \pm 1,22$	$123,8 \pm 13,90$	$70,7 \pm 8,69$	$395 \pm 7,28$	5,6
$\text{Ag}_3$	$0,9 \pm 0,25$	$37,0 \pm 7,91$	$208,2 \pm 33,48$	633	3,0

Substrato de Si ( $H_v = 22,8$  GPa, para  $P_{\text{máx}} = 1\text{mN}$ )

Devido à espessura dos filmes ser muito pequena, entre 250 a 700 nm, a resposta do sistema filme-substrato ao indentador Berkovich poderá ser dependente da severidade da indentação. De facto é bem sabido que, para filmes duros, a influência do substrato faz-se sentir para espessuras entre 7 a 9 vezes superiores à profundidade da indentação produzida [Thomas, 1987]. O valor crítico da razão espessura/profundidade de

indentação é bastante menor quando se trata de filmes macios (figura 3.10), sobretudo se estes são amorfos, podendo atingir valores próximos da unidade [Manika e Maniks, 1992].

Assim, analisando os valores compilados na tabela 4.3, pode concluir-se que para as razões  $t/h_{m\acute{a}x}$  obtidas, mesmo usando uma carga tão baixa quanto 1 mN, a dureza traduz o comportamento do compósito filme-substrato. Logo, os valores daquela propriedade mecânica serão tomados como referência.



**Figura 4.7.** Representação esquemática do volume deformado devido à acção do penetrador, (a) filme macio depositado sobre substrato duro; (b) filme duro depositado sobre substrato macio. (Fabes, 1992)

O filme binário  $TiO_x$  possui o valor de dureza de  $\sim 14$  GPa. Este valor é semelhante ao da literatura [Torrel, 2011] e ao obtido em trabalhos anteriores para composição química similar com mistura de fases anatase e rutilo [Fonseca, 2011].

O valor de módulo reduzido confirma o uso corrente destes materiais em aplicações biomédicas, já que o valor obtido é próximo do da hidroxiapatite ( $\pm 60-100$  GPa) [Jouanny, 2010] permitindo uma boa adesão.

A adição de prata ao filme  $TiO_x$  obtido neste estudo conduz, genericamente, a uma diminuição da dureza que deverá estar relacionado com o aumento do carácter metálico da ligação química pela presença da prata. Este decréscimo é mais acentuado no filme contendo o teor máximo em Ag, como se pode observar na evolução mostrada na figura 4.8. Embora se tenha provado sobre a não existência de Ag metálica à superfície do filme  $Ag_3$ , o valor de dureza obtido é bastante similar ao reportado àquele metal, 0,46-1,40 GPa [Qin, 1995].

A similaridade de valores de propriedades mecânicas obtida para as amostras Ag<sub>1</sub> e Ag<sub>2</sub> deverá estar relacionado com a semelhança das características microestruturais e morfológicas exibidas pelos filmes. O valor de dureza de 6 GPa é aproximadamente o dobro do obtido em trabalhos anteriores para valores em Ag de 12% at. [Fonseca, 2011]. Naquele estudo e para aquela composição química, a fase CFC da prata foi detectada por XRD e confirmada por SEM tal como se pode observar na figura 4.9.

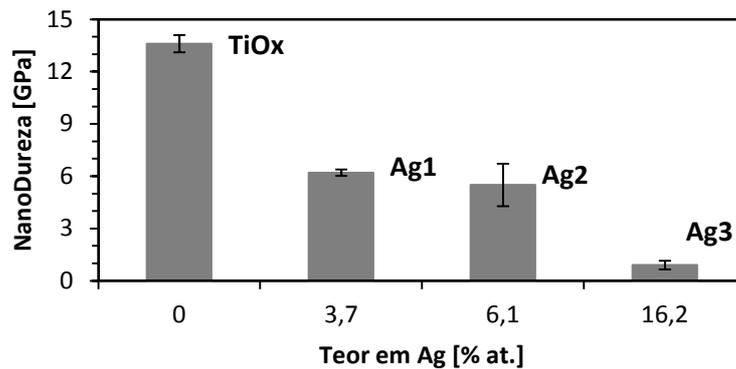


Figura 4.8. Evolução da nanodureza em função do teor em prata nos filmes Ti-O-Ag.

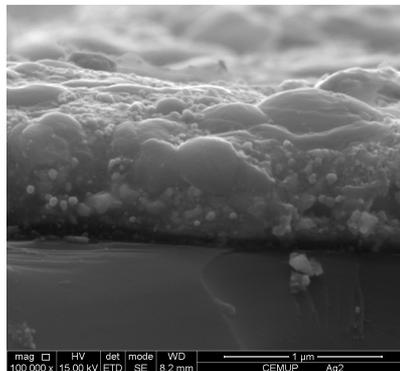


Figura 4.9. Micrografia de um filme Ti-O:13 Ag, exibindo nódulos esféricos de prata dispersos em toda a espessura do filme (Fonseca, 2011)

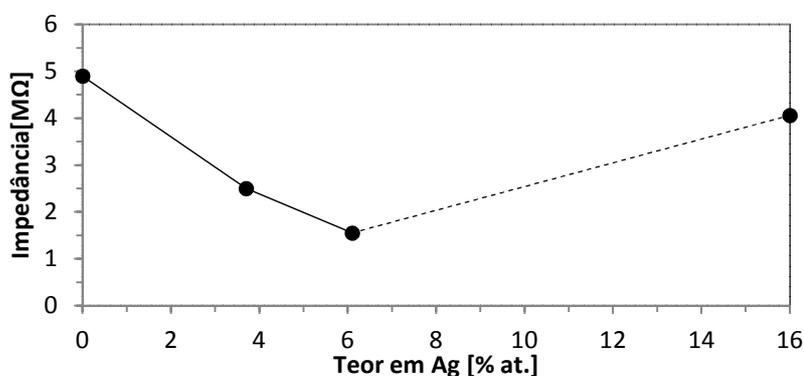
Devido ao *setup* final dos sensores, do projecto em que se insere este trabalho é importante ter conhecimento da grandeza da impedância associada a estes filmes. Apresentam--se na tabela 4.4 os valores obtidos da impedância.

**Tabela 4.4.** Valores de impedância obtidos através do ensaio eléctrico.

Filme	Impedância [ $M\Omega$ ]
TiO <sub>x</sub>	4,9
Ag <sub>1</sub>	2,5
Ag <sub>2</sub>	1,6
Ag <sub>3</sub>	4,1

O valor de impedância para o filme binário (considerando a amostra de dimensões  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ), está em conformidade com o obtido por outros autores, como é o caso de Bally, 1998, cuja condutividade medida foi de  $4,0 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ . A prata, considerada o melhor condutor eléctrico (à temperatura ambiente), apresenta uma condutividade igual a  $6,3 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ .

A influência do teor em prata nesta propriedade é ilustrada na figura 4.10. Como se pode concluir da evolução obtida, o valor de impedância decresce até 6% at. Ag. O filme Ag<sub>3</sub>, exibe um valor que não se enquadra nesta tendência, sendo um facto inesperado. Este aumento de valor da impedância pode dever-se a diversos factores tais como: uma má colocação dos eléctrodos; a não quantificação da área associada à geometria das amostras, pois quanto maior a distância entre os eléctrodos maior dificuldade apresentará a passagem de corrente e conseqüente diminuição da medição; a espessura dos revestimentos, cujo aumento tende a diminuir o valor da impedância medido; e, a variação estrutural dos filmes. Devido ao tratamento térmico a  $380^\circ\text{C}$  a que os filmes foram sujeitos para possibilitar a colocação dos eléctrodos poderão ocorrer importantes alterações estruturais.

**Figura 4.10.** Evolução da impedância com o teor em prata.

## 4.2. Caracterização dos Filmes Após Tratamento Térmico

O estudo da estabilidade térmica dos filmes do sistema Ti-O-Ag é fundamental já que exibiam, após deposição, estruturas metaestáveis. Além disso é importante conhecer as alterações de propriedades associadas à evolução da estrutura com a temperatura/tempo pois estas poderão ditar o seu desempenho na aplicação a que se destinam.

Assim, os filmes foram sujeitos a recozimento em atmosfera redutora (Ar/H<sub>2</sub>), na gama de temperaturas 200-400°C. Optou-se por mostrar a evolução estrutural, figura 4.11, às temperaturas de 300 e a 400°C.

De uma forma geral, pode concluir-se que para temperaturas de recozimento até 300°C e conteúdos em Ag até 6% at., não há variações estruturais significativas dos filmes (figura 4.11 a)) comparativamente ao estado pós-deposição (ver figura 4.6), ou seja, não há ordem estrutural a longa distância. O único filme que apresenta início de cristalização é o Ag<sub>3</sub>. A fase indexada foi a cúbica de faces centradas da Ag (ICDD 04-0783) expressa por picos largos e de baixa intensidade relativos aos planos (111), (200) e (220) sobrepostos a uma bossa amorfa.

Contudo, o aumento da temperatura de tratamento para 400°C, figura 4.11b), induz variações físicas evidentes, função do teor em Ag, ou seja, os 3 filmes do sistema Ti-O-Ag exibem, após tratamento àquela temperatura, organização estrutural distinta.

O revestimento Ag<sub>1</sub>, contendo apenas 4% at. Ag, apresenta sinais evidentes de cristalinidade em TiO<sub>2</sub> - anatase (ICDD 84-1289), através da indexação inequívoca dos planos (101) (200) (105) (211) e (213). Importa chamar a atenção para o pico centrado a ~ 44,5°, ao qual é possível indexar dois planos, o (004) da fase anatase, com distâncias interplanares muito próximas e ainda o plano (111) da fase CFC-Ag, contribuindo para o seu alargamento. Assim, ainda que o teor em prata no revestimento Ag<sub>1</sub> seja baixo (~ 4% at.) a hipótese de início de cristalização de prata não pode ser excluída.

O filme Ag<sub>2</sub> é, de entre os filmes estudados, o que exhibe maior estabilidade térmica, já que continua a ostentar uma organização amorfa após tratamento a 400°C.

No filme Ag<sub>3</sub>, para além do crescimento da fase CFC-Ag há também início de cristalização da matriz Ti-O, fase tetragonal anatase, que acompanham uma diminuição da bossa amorfa.

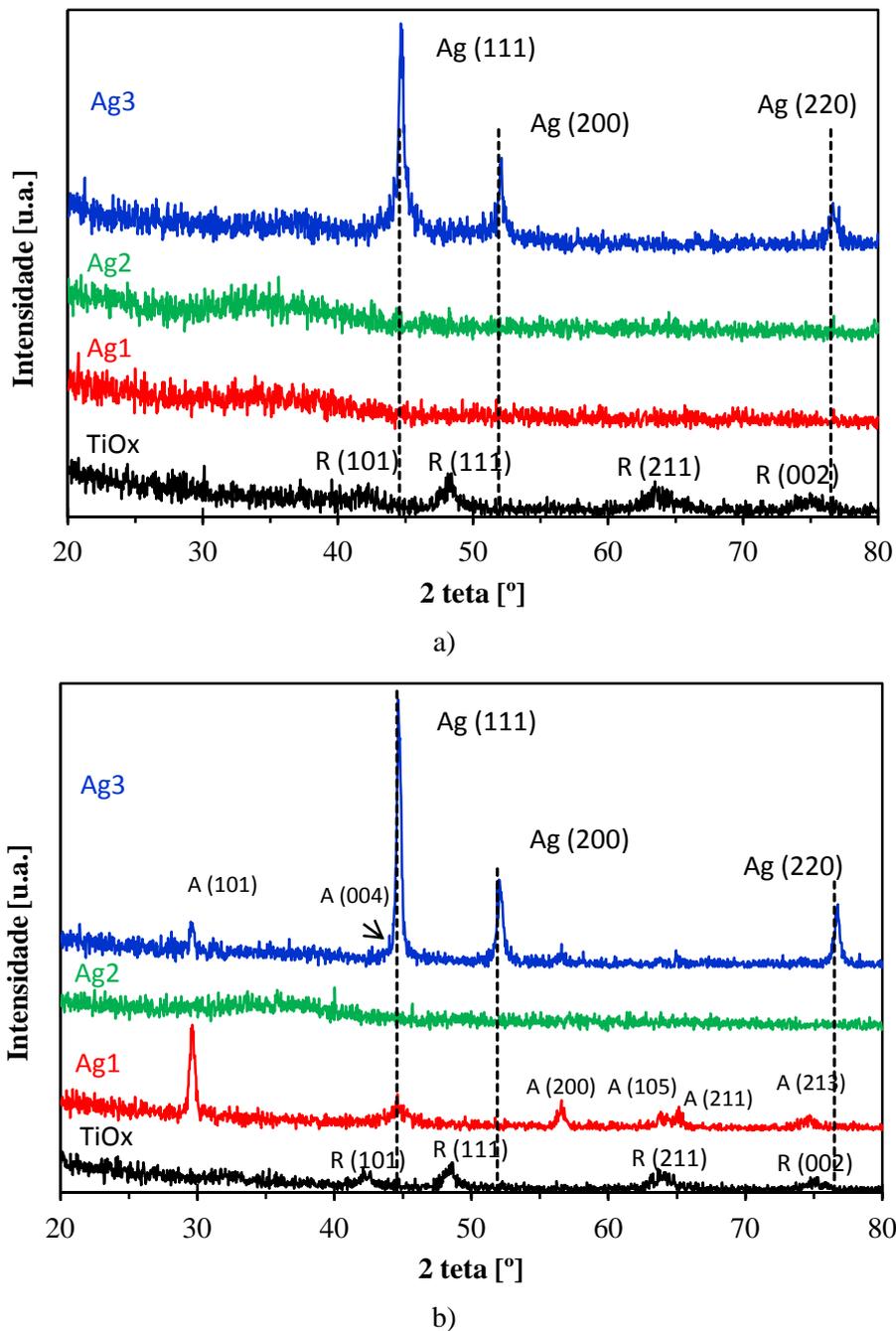
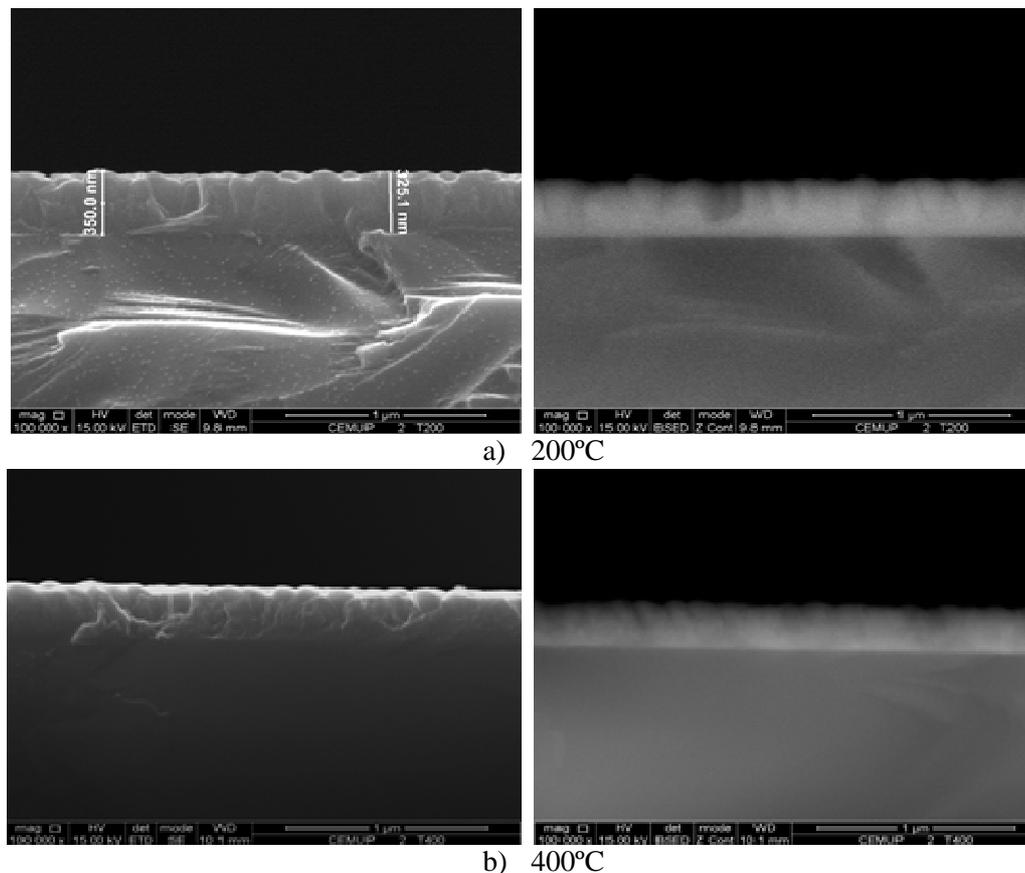


Figura 4.11. Difractogramas de raios-X dos filmes em estudo após tratamento térmico a) 300°C; b) 400°C.

No que concerne a amostra de referência,  $TiO_x$  e tal como seria de esperar, não há variações estruturais patentes. Como é referido na literatura, o início de cristalização de filmes amorfos Ti-O obtidos por pulverização ocorre para valores de temperatura superiores a 450°C, para a fase anatase [Venables, 2000] ou mistura de fases (anatase e rutilo) [Kholmanov., 2003].

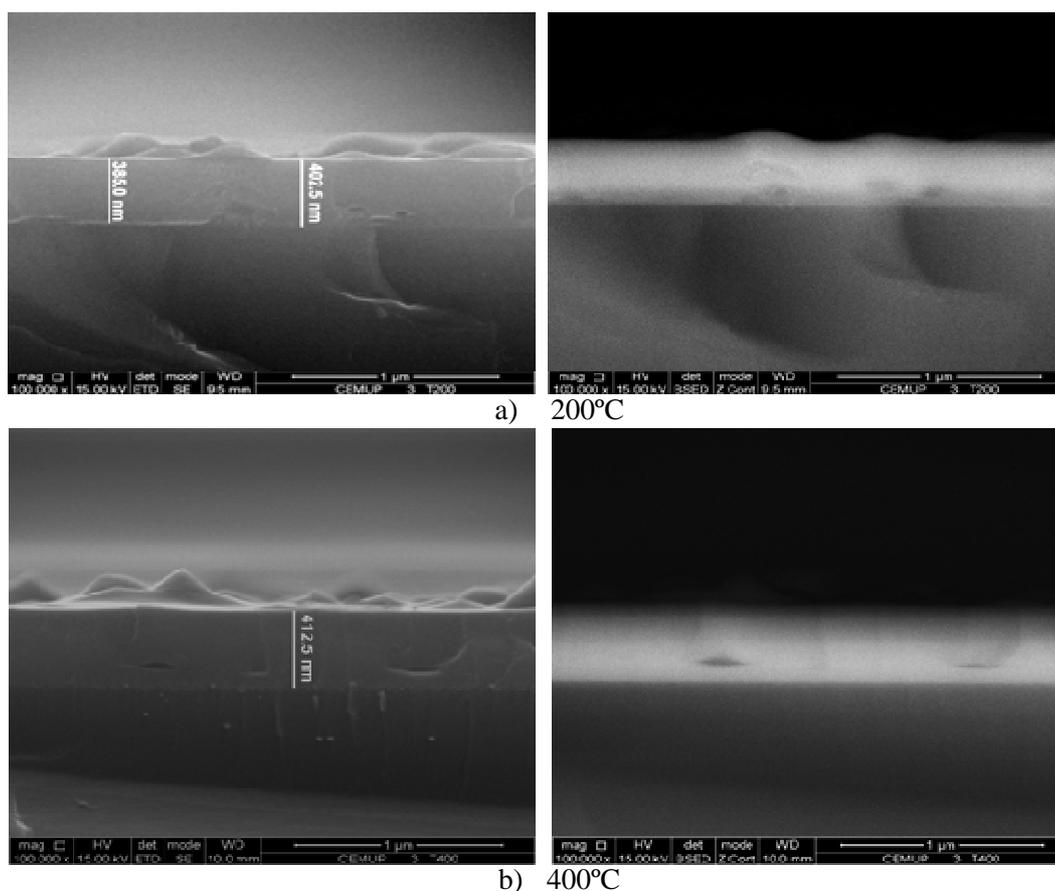
Os filmes recozidos foram, também, analisados por SEM em secção transversal após fractura das amostras. Pretende-se averiguar se o tratamento térmico induz ou não alterações morfológicas (modo ES) e/ou químicas (modo ER). Seleccionaram-se as micrografias obtidas às temperaturas de tratamento de 200 e 400°C.

Assim, no que respeita ao filme Ag<sub>1</sub>, pode concluir-se, pela observação das micrografias das figuras 4.12, que não há alterações morfológicas nem químicas a destacar. Tal significa, que a cristalização para anatase, detectada a 400°C por XRD, não promove alterações na organização colunar homogénea ao longo de toda a espessura obtida após deposição. A hipótese sugerida de início de cristalização de Ag-CFC após recozimento a 400°C não pode ser aferida por ER-SEM (figura 4.12 b)). Assim, a existir esta fase, ela deverá estar sob a forma de *clusters* nas fronteiras de grão da fase anatase, tal como sugerido por Armelao *et al.*, (2009) e Adochite *et al.*, (2012). Aqueles autores reportam que a difusão de Ag para a superfície só é retardada se existir uma fase cristalina que a retenha nas fronteiras de grão.



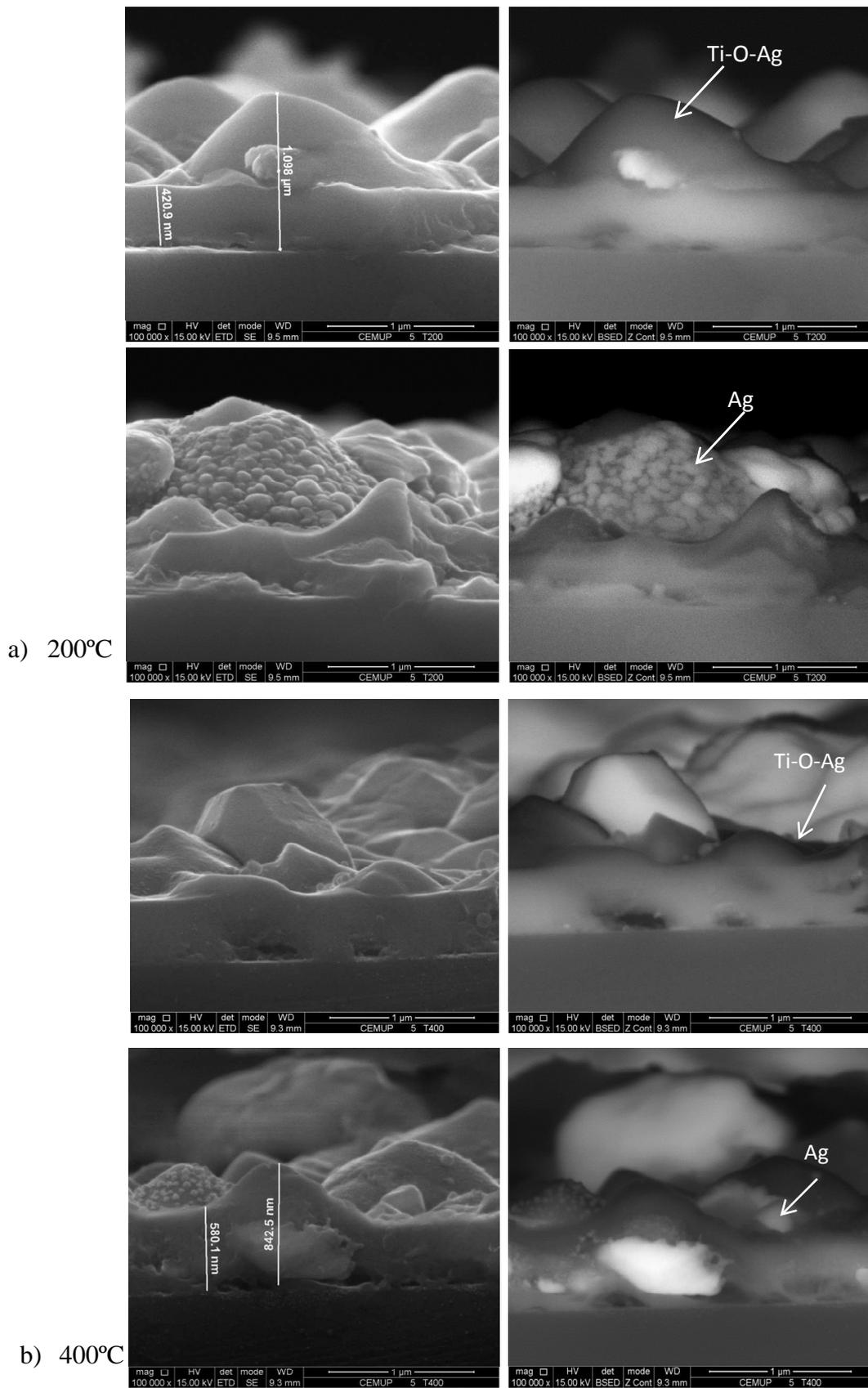
**Figura 4.12.** Micrografias do filme Ag<sub>1</sub> obtidas em modo ES (esq.) e ER (dir.), após tratamento térmico.

Este raciocínio vem justificar, também, os resultados obtidos para o filme  $Ag_2$ , com 6%at. Ag, que continua a exibir morfologias “*featureless*” qualquer que seja o valor de temperatura de recozimento, figura 4.13. Assim, a homogeneidade química detectada em modo ER está em conformidade com os resultados de XRD (amorfismo). Apesar do teor em Ag ser superior ao do filme  $Ag_1$ , a não existência de fronteiras de grão (em oposição ao filme  $Ag_1$ ) não favorece a formação de agregados nanométricos de Ag na matriz Ti-O, tal como sugerido por Adochite *et al.*, 2012.



**Figura 4.13.** Micrografias do filme  $Ag_2$  obtidas em modo ES (esq.) e ER (dir.), após tratamento térmico.

O filme  $Ag_3$  era aquele que exibia, após deposição, características morfológicas mais distintas, principalmente a nível da superfície dos revestimentos (ver figura 4.3b)). Tal como nos filmes  $Ag_1$  e  $Ag_2$ , os baixos valores de temperatura utilizados neste estudo não promovem alterações morfológicas significativas. As elevações superficiais anteriormente conotadas de maciças e lisas continuam a exibir as mesmas características, assim como aquelas que mostravam pequenos nódulos esféricos embutidos, figura 4.14.



**Figura 4.14.** Micrografias do filme Ag<sub>3</sub> obtidas em modo ES (esq.) e ER (dir.), após tratamento térmico.

Tal como observado no estado pós-deposição, a heterogeneidade de composição química é uma característica destes revestimentos. Embora não tenha sido detectada prata cristalina após deposição, o aparecimento desta fase após tratamento térmico, pode agora anexar-se inequivocamente aos pequenos módulos esféricos superficiais. Estes resultados estão em conformidade com os obtidos em trabalhos anteriores [Fonseca, 2011], onde se conclui que a acumulação de prata à superfície em sistemas Ti-O-Ag obtidos por *sputtering* ocorre para valores próximos ou superiores a  $\geq 20\%$  at. Importa ainda referir a forma facetada de algumas partículas maciças, à temperatura de 400 °C, que poderão estar relacionadas com a formação de fases cristalinas  $\text{TiO}_2$  detectadas por difracção de raios-X.

O filme  $\text{TiO}_x$ , exibe, independentemente do valor temperatura, estabilidade morfológica e química, figura 4.15, continuando a apresentar boa adesão ao substrato.

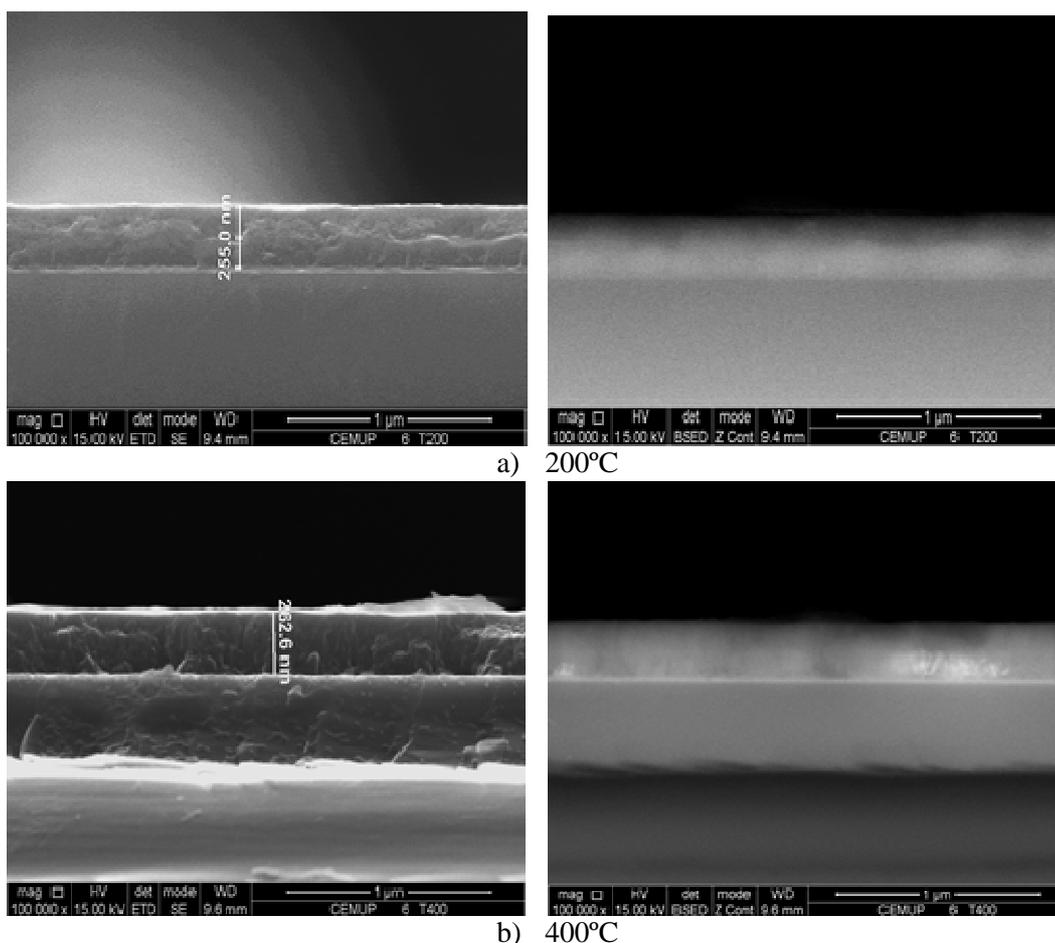
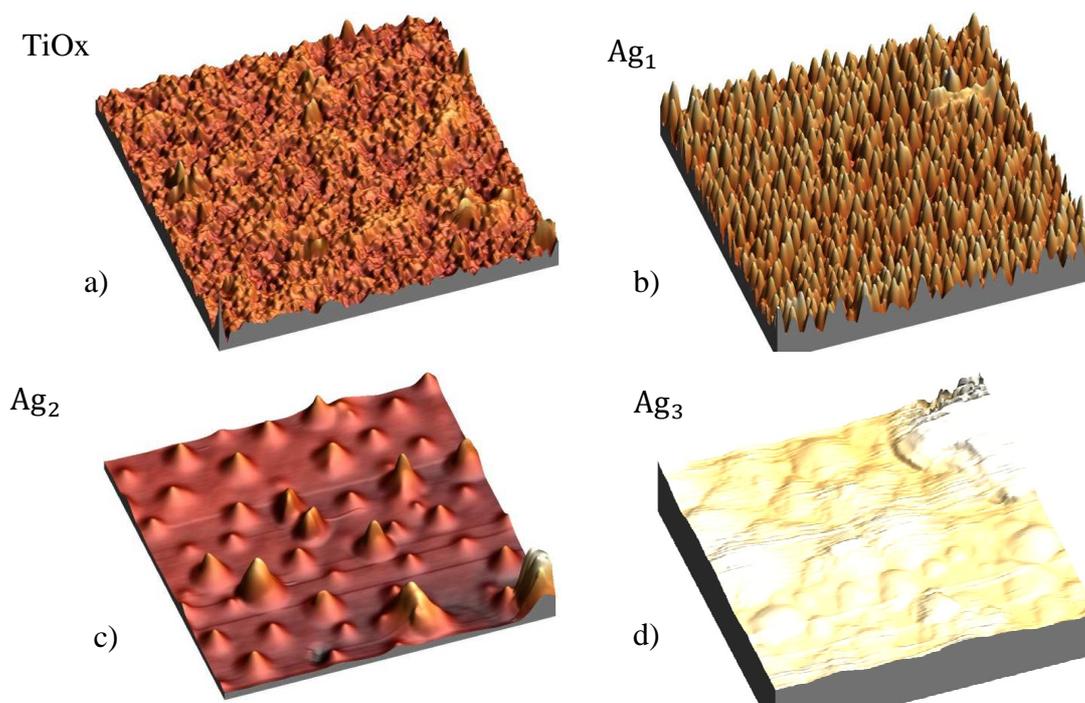


Figura 4.15. Micrografias do filme  $\text{TiO}_x$  obtidas em modo ES (esq.) e ER (dir.), após tratamento térmico.

Assim, estes resultados vêm confirmar as hipóteses formuladas anteriormente sobre a distribuição elementar nos filmes, nomeadamente, a relativa à combinação preferencial Ti-O, estabelecida durante a formação dos filmes. Com efeito, tratamentos térmicos efectuados a temperaturas inferiores à temperatura de cristalização ( $450^{\circ}\text{C}$ ) conseguem reter a estrutura inicial amorfa para teores em Ag baixos, desde que não haja indícios de acumulação daquele metal à superfície logo no estado pós-deposição, independentemente do tipo de morfologia, aberta ou compacta, como é o caso dos filmes  $\text{Ag}_1$  e  $\text{Ag}_2$ , respectivamente.

Os resultados morfológicos dos filmes são validados pelas imagens topográficas da superfície obtidas por análise AFM. Um exemplo ilustrativo da topografia em 3D é mostrado na figura 4.16 para  $400^{\circ}\text{C}$ . Tal como seria de esperar, verifica-se que o tratamento térmico a que os filmes  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{Ag}_1$  e  $\text{Ag}_2$  foram sujeitos não provocou alterações significativas na sua rugosidade média, comparativamente ao estado pós-deposição (figuras 4.16 a), b) e c)). Já o filme com o maior teor em prata,  $\text{Ag}_3$  (figura 4.16 d)), apresenta uma menor rugosidade, fruto da coalescência das *elevações* observadas por SEM. Pode afirmar-se que a rugosidade média quadrática do filme binário Ti-O, tabela 4.5, é semelhante ao valor encontrado na literatura,  $\pm 4,5\text{nm}$  [Pradhan, 2009].



**Figura 4.16.** Imagens topográficas em 3D da superfície das amostras sujeitas a recozimento a  $400^{\circ}\text{C}$ .

**Tabela 4.5.** Parâmetros extraídos da manipulação dos mapas topográficos dos filmes tratados a 400°C.

Filme	R <sub>a</sub> [nm]	R <sub>q</sub> [nm]	Área real [μm <sup>2</sup> ]
TiO <sub>x</sub>	4,0	5,2	25,2
Ag <sub>1</sub>	10,9	13,1	27,3
Ag <sub>2</sub>	17,1	28,8	25,6
Ag <sub>3</sub>	0,2	0,2	44,5

A avaliação da dureza dos revestimentos após tratamento térmico foi efectuada usando o mesmo valor de carga de indentação 1 mN. Os resultados obtidos estão compilados na tabela 4.6. De salientar que os valores obtidos traduzem o comportamento do compósito filme-substrato, tal como verificado no estado pós-deposição.

**Tabela 4.6.** Propriedades mecânicas dos filmes após tratamento térmico de recozimento a diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	Filme	Nanodureza [GPa]	M. Elasticidade Reduzido [GPa]	Profundidade máx. de indentação [nm]	Razão t/h <sub>max</sub>
200°C	TiO <sub>x</sub>	13,8±1,04	180,8±16,80	42,9±1,70	6,2
	Ag <sub>1</sub>	10,6±1,07	184,8±10,08	47,3±2,07	7,0
	Ag <sub>2</sub>	9,4±0,51	155,5±7,86	51,9±1,53	7,6
	Ag <sub>3</sub>	0,6±0,17	31,8±12,54	254,7±28,73	2,9
300°C	TiO <sub>x</sub>	17,0±2,54	199,8±16,93	39,1±2,53	6,8
	Ag <sub>1</sub>	9,7±0,5	193,1±9,99	48,9±1,55	6,7
	Ag <sub>2</sub>	9,9±1,05	160,1±13,98	50,8±2,46	7,8
	Ag <sub>3</sub>	1,7±0,64	55,9±24,53	150,4±31,58	4,2
400°C	TiO <sub>x</sub>	15,56±1,33	209,3±12,44	39,4±1,83	6,8
	Ag <sub>1</sub>	7,9±0,37	155,2±6,85	56,0±1,76	5,9
	Ag <sub>2</sub>	7,75±0,69	156,2±8,74	56,8±2,83	7,0
	Ag <sub>3</sub>	1,08±0,16	55,5±15,65	181,5±10,90	3,5

A análise da figura 4.17, que traduz a variação de dureza função do teor em Ag, permite inferir, na globalidade, que:

- i) à uma aumento de dureza para recozimentos até 300°C;
- ii) o aumento da temperatura do recozimento para valores acima de 300°C não traz benefícios em termos de dureza;
- iii) os 3 filmes do sistema Ti-O-Ag, continuam a exibir valores de dureza inferiores aos obtidos para o filme binário  $\text{TiO}_x$ , independentemente do valor de temperatura usado;
- iv) o diferencial de dureza entre o filme binário e os filmes  $\text{Ag}_1$  e  $\text{Ag}_2$ , mantém-se aproximadamente constante (57%);
- v) o filme  $\text{Ag}_3$  continua a ser o mais macio, com valores de dureza muito baixos ( $\sim 1$  GPa).

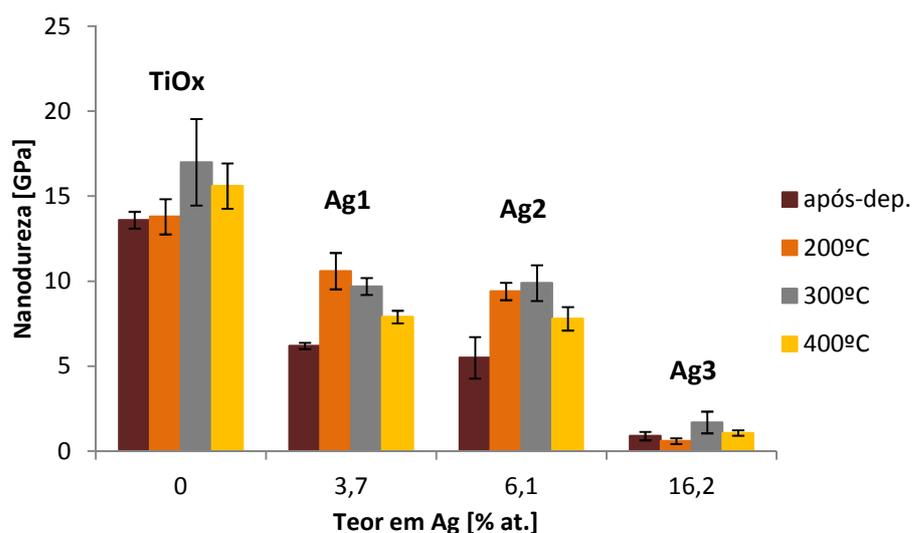


Figura 4.17. Comparação dos resultados da nanodureza dos revestimentos.

No que concerne os filmes  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{Ag}_1$  e  $\text{Ag}_2$ , a análise XRD (figura 4.11) não permitiu encontrar qualquer variação estrutural que pudesse explicar o aumento de dureza até recozimentos de 300°C, já que todos os revestimentos permaneceram amorfos. A nível morfológico e topográfico as alterações promovidas pelo tratamento térmico até 300°C também não foram significativas e a homogeneidade de composição química foi preservada. Assim, variação do valor da dureza só pode ser explicada pela variação do valor das tensões de origem térmica induzidas durante os recozimentos.

Com efeito, é esperado que durante o aquecimento e permanência à temperatura de recozimento possa haver uma relaxação das tensões residuais dos filmes. Porém, durante o arrefecimento, são criadas tensões térmicas devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica entre o filme ( $\alpha_f$ ) e o substrato ( $\alpha_s$ ). Se os valores de  $\alpha_f$  forem inferiores a  $\alpha_s$ , como é o caso dos filmes em estudo ( $\alpha_{Si} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Roberts, 1981] e  $\alpha_{TiO_2} = 8 - 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Vaz, 2011]) são criadas tensões de compressão no filme, o que poderá explicar os aumentos de dureza observados. Contudo, não é evidente discutir como se comportarão estas amostras revestidas, durante o arrefecimento. Já que os filmes permanecem amorfos e o facto de serem aditivados com Ag, podem possuir valores diferentes de coeficiente de dilatação. A conjugação destas duas variações pode permitir ter diferenças nos valores de coeficientes de dilatação significativas que induzam valores de tensões de compressão elevados e conseqüentemente incrementos de dureza.

## 5. CONCLUSÕES / PERSPECTIVAS FUTURAS

O estudo realizado permite retirar várias ilações, quer no que concerne aos revestimentos pós-deposição, quer no que diz respeito aos revestimentos pós-recozimento.

Assim, o equipamento de pulverização catódica em modo magnetron da marca Hartec permite depositar filmes  $\text{TiO}_x\text{:Ag}$  com valores linearmente crescentes de metal nobre, se se utilizarem dois cátodos (um alvo puro de Ti e um alvo composto de Ti com número fixo de pastilhas de Ag) fazendo variar a potência no alvo composto.

Concluiu-se que os revestimentos produzidos apresentavam estrutura amorfa, sendo necessário proceder a tratamentos térmicos de modo a conhecer as alterações de propriedades associadas às características das amostras com a temperatura. Observou-se ainda, que a prata tem um efeito retardador na cristalização dos filmes  $\text{TiO}_x$ .

Em termos morfológicos, topográficos, estruturais, mecânicos e eléctricos, não se verificou variação significativa nos filmes com 3% at. e 6% at. Ag após deposição.

Embora o teor em prata nos filmes pudesse atingir os 20% at., observou-se uma morfologia muito distinta nos filmes com teores de 16% at., associados a valores de dureza muito baixos, ainda que a adesão ao substrato fosse boa. Os resultados obtidos após recozimento validam esta exclusão, confirmada através de ensaios de raios-X e SEM, sendo evidente a difusão da prata para a superfície dos filmes.

O tratamento térmico a baixas temperaturas (inferior à cristalização do  $\text{TiO}_2$ ) foi importante, já que se incrementou o valor de dureza evitando a aglomeração superficial em prata. Recomenda-se, assim, a utilização de temperaturas de tratamento térmico não superiores a  $300^\circ\text{C}$ , não sendo necessário exceder os valores dos teores em prata dos revestimentos.

Por fim, e atendendo ao objectivo do presente trabalho e às conclusões retiradas consideram-se pertinentes as seguintes sugestões:

- de modo a garantir o uso mais eficiente dos dois alvos, será útil projectar um sistema que permita proteger o alvo que não se encontre em funcionamento, o que poderá ser efectuado através de um “*shutter*” móvel;

- depositar novos filmes do sistema Ti-O-Ag, com conteúdos entre 6 e 16%at.Ag;

- efectuar a caracterização biológica dos filmes depositados neste estudo; analisando-os após deposição (evidenciando composição *vs.* morfologia) e após tratamento térmico a 400°C (patenteando composição *vs.* estrutura).

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aaltonen, T., “Atomic Layer Deposition of Noble Metal Thin Films”, University of Helsinki, (2005),. Acedido a 2012-05-26 em:  
<http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/kemia/vk/aaltonen/atomicla.pdf>.
- Adochite, R. C., Muntenau, D., Torrel, M., Cunha, L., Alves, E., Barradas, N. P., Cavaleiro, A., Riviere, J. P., Le Bourhis, E., Eyidi, D. e Vaz, F., *Applied Surface Science*, **258** (2012) 4028-4034.
- Armelaio, L., Barreca, D., Bottaro, G., Gasparotto, A., Maccato, C., Tondello, E., Lebedev, O., Turner, S., Van Tendeloo, G., Sada, C. e Lavrenic Stangar, U., *Chem. Phys. Chem.*, **10** (2009) 3249-3259.
- Atkins, P. e Jones, L., “Chemistry: Molecules, Matter and Change”, 3rd edition, Freeman, 1997.
- Bally, A.R., Homes, P., Sanjinés, R., Schmid, P. E. e Lévy, F., *Surface and Coatings Technology*, **108-109** (1998) 166-170.
- Baraúna, M. A., Duarte, F., Sanchez, H. M., Canto, R. S. T., Malusá, S., Campelo-Silva, C. V. e Ventura-Silva, R. A., *Revista Brasileira de Fisioterapia*, **10**(1) (2006) 83-90.
- Benedetto, K. M., Forgione, M. C. R. e Alves, V. L. R., *Acta Fisiátrica*, **9**(2) (2002) 85-89.
- Bhat, S. V., *Biomaterials*, Alpha Science International, 2002, India.
- Brinker, C. J. e Scherer, G. W., “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, Academic Press, 1990, San Diego.
- Carreira, C. M., Pereira, C. A., Bombana, A. C. e Jorge, A. O. C., “Eficácia Antibacteriana das Nanopartículas de Prata sobre Esporos, Leveduras e Bactérias”, (2009). Acedido a 2012-05-26 em:  
[http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC\\_2009/anais/arquivos/0173\\_1015\\_01.pdf](http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2009/anais/arquivos/0173_1015_01.pdf).
- Carter, G. F. e Paul, D. E., “Materials Science & Engineering”, 1st edition, ASM International, 1991.
- Carvalho, J. A., “Amputações de Membros Inferiores: em busca de plena reabilitação”, 2ª edição, Manole, 2003, São Paulo, Brasil.
- Cavaleiro, A. e Vieira, M. T., “Textos de apoio às disciplinas de Engenharia de Superfícies e Degradação e Protecção de Superfícies”, 1995, Coimbra, Portugal.
- Chang, R., “Química”, 8ª edição, McGraw-Hill, 2005, Lisboa, Portugal
- Chen, D. A., Bartelt, M.C., Seutter, S. M. e McCarty, K. F., “Surface Science”, **464** (2000) L708-L714.
- Chiaverini, V., “Tecnologia Mecânica: Processos de fabricação e tratamento”, Vol.II, 2ª edição, McGraw-Hill, 1986, São Paulo, Brasil.
- Demidoff, A. O., Pacheco, F. G. e Sholl-Franco, A., *Ciências & Cognição*, **12** (2007)

234-239.

- Dias, M. J. B. R., “A Pulverização Catódica na produção de intercamadas de Ni e Ni/Cr para revestimentos decorativos”, Tese de Mestrado em Engenharia dos Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 1998, Coimbra, Portugal.
- Diebold, U. *Surface Science Reports*, **48** (2003) 53-229.
- Estêvão, R. J. O., “Desenvolvimento de uma Prótese Transtibial Endoesquelética”, Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro, 2009, Aveiro, Portugal.
- Fabes, B. D., *et al.*, *Journal of Materials Research*, New York, **7** (11) (1992) 3056 - 3064.
- Fiel, A. F., “Deposição e Caracterização de Filmes Finos de  $TiO_x$  Formados por DC Magnetron Sputtering Reactivo: Transição Estrutural”, Tese de Mestrado, Universidade Católica de Rio Grande, 2006, Brasil.
- Fonseca, P. M. F. “Filmes Finos para Sensores de Pressão em Próteses de Membros Inferiores”. Tese de Mestrado em Engenharia Biomédica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 2011, Coimbra, Portugal.
- Gabriel, M. R. S., “El paciente amputado: Labor de equipo”, Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, 2001.
- Goldschmidt, H. J., “Interstitial Alloys”, ed. Butterworth & Co, 1967, London.
- Hagberg, H. e Brånemark, R., *Prosthetics and Orthotics International*, **25** (2001) 186-194.
- Hanzl, E. R., “Novas Rotas de Síntese de Óxidos de Titânio e Mistos Titânio-Zircônio Mesoestruturados Via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes”. Tese de Mestrado em Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2009, Brasil.
- Huang, H., Zhang, G., Liang, H. e Zhou, L., “Anodic  $TiO_2$ : Fabrication, Current Applications and Future Perspectives”, in: Yogeswaran, U., Kumar, S. e Chen, S. (eds.). *Nanostructured Materials for Electrochemical Biosensors*, Nova Science Publishers, New York, 2009, pp. 261-284.
- Huang, N., Yang, P., Leng, Y. X., Chen, J. Y., Sun, H., Wang, J, Wang, G. J., Ding, P. D., Xi, T. F., Leng, Y., *Biomaterials*, **24** (2003) 2177-2187.
- Jones, F. H., “Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials”, Elsevier, 2001, London.
- Jouanny, I., Labdi, S., Aubert, P., Buscema, C., Maciejak, O., Berger, M.-H., Guipont, V. e Jeandin, M., “Thin Solid Films”, **518** (2010) 3212-3217.
- Kasemanankul, P., Witit-Anan, N., Chaiyakun, S., Limsuwan, P. e Boonamnuyvitaya, V., *Materials Chemistry and Physics*, **117** (2009) 288-293.
- Kholmanov, I. N., Barborini, E., Pisero, P., Podestà, A., Ducati, C., Lenardi, C. e Milani, P., *Institute of Physics Publishing*, **14** (2003) 1168-1173.
- Li, H., Zhao, G., Song, B. e Han, G., “*Journal of Cluster Science*”, **19**(4) (2008) 667-

673.

- Liborio, L. e Harrison, N., “The thermodynamics of oxygen defective Magnéli phase in rutile: a first principles study”, APS/123-QED, 2008.
- Louro, C.M., “Comportamento do Sistema W-Si-N Função do Teor de Silício”, Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 2000, Coimbra, Portugal.
- Mak, A. F. T., *Journal of Rehabilitation and Development*, **38**(2) (2001) 161-174.
- Manika, I. E Maniks, J., “Characteristics of deformation localization and limits to the microhardness testing of amorphous and polycrystalline coatings”, *Thin Solid Films*, Lausanne, 208 (1992) 223-227.
- Matos, D. F., “Dispositivos Protésicos Exteriores: Estudo, Desenvolvimento, Produção, Ensaio e Certificação”, Tese de Mestre em Design Industrial, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Escola Superior de Artes e Design de Matosinhos, 2009, Porto, Portugal.
- Melliard-Smith, C. M. E Mogab, C. J., “Thin Film Processes”, ed. J. L. Vossen e W. Kern, Academic Press, London, **V**(2) (1978) 497.
- Nejand, B. A., Sanjabi, S. e Ahmadi, V., *Vacuum*, **85** (2010) 400-405.
- Oliver, W. C. e Pharr, G. M., *Journal of Materials Research*, **19**(1) (2004) 3-20.
- Olson, R. R., King, M. E. e Wehner, G. K. *Journal Applied Physics*, **50** (1979) 3677-3683.
- Parish, R. V., “The Metallic Elements”, 1st edition, Longman Group Limited, 1977, London.
- Peixoto, A. S. e Ramos, A. S., *Ciências & Tecnologia dos Materiais*, **22**(1/2) (2010) 29-47.
- Piedade, A. P. F., “A Pulverização Catódica e os Biomateriais”. Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica na especialidade de Ciências dos Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 2000, Coimbra, Portugal.
- Pope, E. J. A., Sakka, S. e Klein, L. C., “Sol-Gel Science and Technology”, The American Ceramic Society, 1995, Ohio.
- Pradhan, S. S., Sahoo, S. e Pradhan, S. K., *Thin Solid Films*, **518** (2010) 6904-6908.
- Qin, X. Y., Wu, X. J. e Zhang, L.D., *NanoStructures Materials*, **5**(1) (1995) 101-110.
- Reger, D., Goode, S. e Mercer, E., “Química: Princípios e Aplicações”, Fundação Calouste Gulbenkian, 1997, Lisboa, Portugal
- Roberts, R. B., *Journal of Physical D: Applied Physics*, **14** (1981) L163:166.
- Sauders, N. e Chandrasekaran, L., *Journal of Phase Equilibria*, **13**(6) (1992) 612-619.
- Skevigton, S. M., Lotty, M. e O’Connell, K. A., *Quality of Life Research*, **13** (2004) 229-310.
- Smith, W. F., “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais”, 3ª edição, McGraw-

- Hill, 1998, Lisboa, Portugal.
- Thomas, A., *Surface Engineering*, **3** (2) (1987) 117-122.
- Thornton, J. A., *Annual Review of Materials Science*, **7** (1977) 239-260.
- Thornton, J. A., *Journal Vacuum Sci. Technol. A*, **4** (1986) 3059.
- Tomozawa, M., Ozaki, K., Mikami, M. e Kobayashi, K., *Journal of Electronic Materials*, **39**(8) (2010) 1364-1370.
- Torrel, M., Cunha, L., Cavaleiro, A., Alves, E., Barradas, N.P. e Vaz, F, *Appl. Surf. Sci.*, **109**, 074310 (2011),
- Venables, J. A., “Introduction to Surface and Thin Film Processes”, Cambridge University Press, 2000, Reino Unido.
- Wong, M-S., Sun, D-S., Chang, H-H., PLoS ONE, **5**(4) (2010) e10394.
- Zhang, W., Li, Y., Zhu, S. e Wang, F., *Catalysis Today*, **93-95** (2004) 589-594.

---

## REFERÊNCIAS ELECTRÓNICAS

1. <http://www.posna.org/news/Amputations.pdf>. Consultado a 2012-06-10.
2. <http://www.xn--amputao-2wa9a.com/niveis-de-amputacao.html>. Consultado a 2012-06-10.
3. <http://www.xn--amputao-2wa9a.com/amputacao-complicacoes.html>.  
Consultado a 2012-06-10.
4. [www.apdp.pt](http://www.apdp.pt). Consultado a 2012-06-01.
5. <http://www.albertadiabetes.ca/pdf/atlas/09/Atlas-6%28web%29.pdf>.  
Consultado a 2012-06-01.
6. <http://www.oandp.com/resources/patientinfo/manuals/bkindex.htm>.  
Consultado a 2012-06-01.
7. <http://www.livescience.com/4555-world-prosthetic-egyptian-mummy-fake-toe.html>.  
Consultado a 2012-06-12.
8. [http://brighamandwomens.org/patients\\_visitors/pcs/rehabilitationservices/physical%20therapy%20standards%20of%20care%20and%20protocols/general%20-%20le%20amputation.pdf](http://brighamandwomens.org/patients_visitors/pcs/rehabilitationservices/physical%20therapy%20standards%20of%20care%20and%20protocols/general%20-%20le%20amputation.pdf). Consultado a 2012-06-12.
9. <http://www.ortopediaalvalan.pt/4/post/2012/03/breve-aluso-a-prteses-transfemorais.html>. Consultado a 2012-06-13.
10. <http://www.silvernanoparticles.info/>. Consultado a 2012-05-26.
11. <http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/index-pt.html>. Consultado a 2012-05-26.
12. <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/818/3/Cap%C3%ADtulo%201.pdf>  
Consultado a 2012-06-15.
13. <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/818/3/Cap%C3%ADtulo%201.pdf>  
Consultado a 2012-05-26.
14. [http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Images/Electron\\_Spectrum.jpg](http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Images/Electron_Spectrum.jpg)  
Consultado a 2012-06-20.
15. <http://stoa.usp.br/clovisdsn/files/-1/9806/bragg.gif> Consultado a 2012-06-20