

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação Ciência dos Materiais

Antonio Carlos Santos de Arruda

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO DE TITÂNIO/PRATA COM
PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS DEPOSITADOS POR RF *MAGNETRON*
SPUTTERING

SOROCABA

2024

Antonio Carlos Santos de Arruda

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO DE TITÂNIO/PRATA COM
PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS DEPOSITADOS POR RF *MAGNETRON*
SPUTTERING

Tese apresentada como requisito à obtenção do
título de Doutor à Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais,
sob a orientação do Prof. Dr. Steven Frederick
Durrant e coorientação do Prof. Dr. Ronaldo
Domingues Mansano.

Sorocaba

2024

Arruda, Antonio Carlos Santos de.

Caracterização de filmes finos de Nitreto de Titânio/Prata com propriedades antimicrobianas depositados por RF *Magnetron Sputtering* / Antonio Carlos Santos de Arruda, Sorocaba, 2024

149 f. : il.

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Steven Frederick Durrant

Coorientador: Ronaldo Dominguês Mansano

1. RF Magnetron Sputtering. 2. Filmes finos. 3. TiN-Ag. 4. Prata. 5. antimicrobiano.

I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ANTONIO CARLOS SANTOS DE ARRUDA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 14 dias do mês de março do ano de 2024, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de ANTONIO CARLOS SANTOS DE ARRUDA, intitulada **Caracterização de Filmes Finos de Nitreto de Titânio/Prata com Propriedades Antimicrobianas Depositados por RF Magnetron Sputtering**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Laboratório de Plasmas Tecnológicos / Instituto de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Sorocaba, Profa. Dra. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Sorocaba, Professora Titular TEREZINHA DE JESUS ANDREOLI PINTO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Farmácia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas de São Paulo - USP, Prof. Dr. ANTONIO RIUL JUNIOR (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física Aplicada / Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP, Prof. Dr. DOUGLAS SOARES GALVÃO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física Aplicada / Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: __Aprovado__. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT

Steven Frederick

Durrant:1376717085

0

Assinado de forma digital por
Steven Frederick
Durrant:13767170850
Dados: 2024.03.21 13:19:15 -03'00'

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Steven F. Durrant, pela oportunidade, paciência e pela orientação.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Dominguês Mansano, pela coorientação, amizade, paciência e pelas valiosas discussões e sugestões.

Ao amigo Ronaldo Ruas, pelas valiosas discussões e sugestões.

À Prof.^a Dr.^a Terezinha de Jesus Andreoli Pinto, pelas valiosas discussões e pelo suporte nas realizações das análises microbiológicas.

À Dr.^a Daniela D. M. Ghisleni e o Eduardo dos Santos, pela amizade, pelas valiosas discussões e pela realização dos ensaios microbiológicos.

À Prof.^a Dr.^a Elidiane Cipriano Rangel pelo suporte nas análises MEV e EDS.

Ao Cleber Lima Rodrigues e a equipe do laboratório LANFI, pelas medidas em RBS.

Aos Professores Luiz Zambon e Marcel Dupret, pelas valiosas discussões e pelo suporte nas análises RBS e PIXE.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis pela infraestrutura e a sua equipe pelo apoio e suporte.

À Prof.^a Laura Laganá, ao Centro Paula Souza e a Fatec Osasco, pelo auxílio e suporte fornecido durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico Nelson Ordonez, pelo suporte técnico e pela realização das medidas de raios-X.

Aos colegas da Unesp-Sorocaba, Raphael Parra, João, Maura e Lucas pelas valiosas discussões e ajuda nas análises de MEV, EDS e Goniometria.

Aos meus pais, Antonio e Darinha, minhas irmãs Cristina, Claudia, Célia e Patricia. A Marcia e a toda minha família pelo incentivo e apoio.

Aos meus filhos, Isabelle e Pedro, fontes de constante inspiração e refúgio.

*Embora ninguém possa voltar atrás
e fazer um novo começo, qualquer um pode
começar agora e fazer um novo fim.*

Chico Xavier

Arruda, A. C. S. de. **Caracterização de filmes finos de Nitreto de Titânio/Prata com propriedades antimicrobianas depositados por RF *Magnetron Sputtering***. 2024. 154f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba, 2024.

RESUMO

Neste trabalho, filmes de nitreto de titânio com diferentes concentrações de Ag, depositados por Rádio Frequência *Magnetron Sputtering*, foram avaliados sobre substratos de silício e aço inoxidável. Na fase inicial, filmes de titânio (plasmas com argônio) e nitreto de titânio (plasmas de argônio e nitrogênio) foram depositados sobre substratos de silício. A variação do fluxo de nitrogênio evidenciou a formação de filmes de nitretos de titânio com as orientações (111), (200), (220), (212) e (222). Para a formação dos filmes de nitreto de titânio - prata, a mistura de argônio (19 sccm) e nitrogênio de (25 sccm) a uma potência de 350 W, durante 90 min foi empregada. O aumento da concentração de prata refletiu na taxa de deposição e rugosidade. As análises de morfologia e topografia, evidenciaram uma distribuição aleatória de particulados brilhantes, o que impactou no acabamento superficial, promovendo uma superfície fosca, limitando a sua aplicação para revestimentos decorativos. O comportamento hidrofóbico ($>90^\circ$) do filme de TiN-Ag foi observado na concentração de prata de (14.6 ± 0.3) at. %. As análises de Espectrometria de Espalhamento Rutherford e Emissão de Raios-X Induzida por Prótons, evidenciaram a distribuição da prata ao longo das espessuras dos filmes depositadas nas diferentes concentrações de Ag utilizadas. Os ensaios microbiológicos evidenciaram uma

redução da atividade microbiana para os nitretos de titânio-prata em suas diferentes concentrações de prata para o micro-organismo *Staphylococcus aureus*. Para o micro-organismo *Candida albicans* a característica fungistática foi constatada.

Palavras-chave: RF Magnetron Sputtering. Filmes finos, TiN-Ag, Prata, Antimicrobiano.

ABSTRACT

in this work, titanium nitride films with different Ag concentrations, deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering, were evaluated on silicon and stainless-steel substrates. In the initial phase, titanium films (plasmas with argon) and titanium nitride (plasmas with argon and nitrogen) were deposited on silicon substrates. The variation in nitrogen flow showed the formation of titanium nitride films with the orientations (111), (200), (220), (212) and (222). For the formation of titanium-silver nitride films, a mixture of argon (19 sccm) and nitrogen (25 sccm) at a power of 350 W for 90 min was used. The increase in silver concentration was reflected in the deposition rate and roughness. Morphology and topography analyze showed a random distribution of shiny particles, which impacted the surface finish, promoting a matte surface, limiting its application for decorative coatings. The hydrophobic behavior ($>90^\circ$) of the TiN-Ag film was observed at a silver concentration of (14.6 ± 0.3) at. %. Rutherford Scattering Spectrometry and Proton-Induced X-Ray Emission analyzes showed the distribution of silver throughout the thickness of the films deposited at the different concentrations of Ag used. Microbiological tests showed a reduction in microbial activity for titanium-silver nitrides in their different silver concentrations for the microorganism *Staphylococcus aureus*. For the microorganism *Candida albicans*, the fungistatic characteristic was observed.

Keyword: RF Magnetron Sputtering. Thin Films, TiN-Ag, Silver, Antimicrobial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1 - Esquema das etapas de formação do biofilme.	24
Figura 2.2.1 - Estrutura cristalina do nitreto de titânio.	27
Figura 2.3.1.1 - Interação do íon com um alvo	29
Figura 2.3.1.2 - Diagrama esquemático de um sistema típico <i>magnetron sputtering</i>	31
Figura 2.3.1.3 - Superfície de catodo de titânio erodido.	32
Figura 2.3.1.4 - Curva de histerese da pressão parcial de nitrogênio em função do fluxo de nitrogênio.....	34
Figura 3.2.1 – Diagrama esquemático do sistema RF <i>Magnetron Sputtering</i>	37
Figura 3.2.2 – Sistema RF <i>Magnetron sputtering</i> utilizado neste trabalho.	38
Figura 3.3.5.1 - Ilustração de ângulos de contato formados em uma superfície lisa e homogênea, onde θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície, γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido, γ_{SV} é a energia da superfície sólido-vapor e γ_{LV} é a energia da superfície líquido-vapor.	46
Figura 3.3.6.1 - Representação esquemática da Multiestação – LAMFI-USP.	48
Figura 3.3.7.1 - O princípio do teste de indentação VDI 3198.....	50
Figura 3.3.8.1 - Espaço de Cores CIE LAB	52
Figura 3.4.1.1 - Ilustração das etapas do ensaio microbiológico realizado para avaliar a atividade antimicrobiana das amostras revestidas com TiN-Ag.	57
Figura 4.1.2.1 - Taxa de deposição dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em substratos de silício.....	60
Figura 4.1.3.1 - Difratogramas dos filmes de titânio depositados substratos de silício, com uma pressão de 8.0 mTorr sob as potências de 150, 200, 250, 300, 350 e 400 W.	63

Figura 4.1.3.2 - Difratomogramas dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em diferentes potências e pressões parciais de argônio e nitrogênio.	64
Figura 4.1.3.3 - Difratomogramas dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em diferentes potências e pressões parciais de argônio e nitrogênio.	65
Figura 4.1.3.4 - Difratomogramas dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em diferentes potências e pressões parciais de argônio e nitrogênio.	66
Figura 4.1.3.5 (a), (b) e (c) - Difratomogramas dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em diferentes potências e pressões parciais de argônio e nitrogênio. ...	67
Figura 4.1.4.1 - Rugosidade (RMS) e espesura dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em substratos de silício.	71
Figura 4.1.5.1 (a) e (b) - Ângulo de contato do filme de TiN submetido as potências de 250 e 300 W, com uma vazão de 6 sccm de nitrogênio.	74
Figura 4.1.5.2 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) - Ângulo de contato do filme de TiN submetido as potências de 350 e 400 W. Para as vazões de nitrogênio de 6, 10 e 15 sccm.	75
Figura 4.1.5.3 (a), (b), (c) e (d) - Energia de Superfície e difratogramas dos filmes de Ti e TiN depositados em substratos de silício para potências de 150 e 200 W.	77
Figura 4.1.5.4 (a), (b), (c) e (d) - Energia de Superfície e difratogramas dos filmes de Ti e TiN depositados em substratos de silício para potências de 150 e 200 W.	78
Figura 4.1.5.5. (a), (b), (c) e (d) - Energia de Superfície e difratogramas de raio X, dos filmes de Ti e TiN depositados em substratos de silício para potências de 350 e 400 W.	79
Figura 4.2.1.1 (a) e (b) - Posicionamento dos alvos de Ag sobre a superfície do Titânio.	82
Figura 4.2.1.2. - Micrografia obtida por MEV, com ampliação de 5.000x e imagem AFM 3D da amostra REG1 depositado em silício.	82

Figura 4.2.1.3. - Micrografia obtida por MEV, com ampliação de 3.000x da amostra REG2 depositada em silício.	83
Figura 4.2.1.4 – Aspecto superficial do alvo de prata antes e depois do processo REG2.	84
Figura 4.2.1.5 - Distribuição dos alvos de prata sobre o catodo de titânio dentro do reator magnetron sputtering.	85
Figura 4.2.1.2 - Rendimento de pulverização em função do número atômico para o impacto de íons de Ar+.....	87
Figura 4.2.2.1 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) e (j) - Morfologia do filme de TiN-Ag depositado sobre silício, na condição de 350 W com aumento de 3000 e 9000X.....	88
Figura 4.2.3.1 - Difrátogramas dos filmes de TiN-Ag, depositados em substratos de silício com diferentes concentrações de Ag.	93
Figura 4.2.3.2 - Difrátogramas dos filmes de TiN-Ag, depositados em substratos de silício com diferentes concentrações de Ag.	95
Figura 4.2.4.1 - Rugosidade – RMS em função da concentração elementar de Ag presente na composição do filme de TiN-Ag.....	97
Figura 4.2.4.2 - Influencia da incorporação da Ag nos filmes de TiN.....	98
Figura 4.2.4.3 - Figura 5 (a), (b), (c), (d) e (e). Imagens 2D, 3D e a ondulação da superfície dos filmes TiN-Ag depositados sobre silício com diferentes concentrações de prata.	99
Figura 4.2.5.1 - Ângulo de contato e rugosidade dos filmes de TiN-Ag com diferentes concentrações de Ag, depositados sobre silício.	103
Figura 4.2.5.2 - Ensaio de ângulo de contato do filme de TiN-Ag com (14.6 ± 0.3) at. % de prata água destilada e diiodometano).	105

Figura 4.2.6.1 - Espectros RBS dos filmes de TiN-Ag com diferentes concentrações de prata depositados sobre silício.	107
Figura 4.2.6.2 - Representação esquemática do filme de TiN-Ag depositado sobre o substrato de silício.	108
Figura 4.2.6.3 - Espectros RBS e simulação (RUMP) dos filmes de TiN-Ag com diferentes concentrações de prata depositados sobre silício.	109
Figura 4.2.6.4 - Espectros PIXE dos filmes de TiN-Ag com diferentes concentrações de prata depositados sobre silício.	112
Figura 4.2.7.1 - Ensaio de indentação qualitativo (aumento de 50x) conforme norma VDI 3198 do filme de TiN-Ag com (4.1 ± 0.4) at. % de prata depositado em aço inoxidável F138.	114
Figura 4.2.7.2 - Representação esquemática do filme de TiN-Ag depositado sobre aço Inox, com camada intermediária de titânio.	115
Figura 4.2.7.3 - Ensaio de indentação qualitativo (aumento de 50x) conforme norma VDI 3198 do filme de TiN-Ag em aço inoxidável F138 com diferentes concentrações de prata.	116
Figura 4.2.8.1 - Parâmetros L, a^* e b^* dos filmes de TiN-Ag depositados em substratos aço inoxidável F138 com diferentes concentrações de Ag.	119
Figura 4.2.9.1 - Imagens superficiais dos filmes de TiN-Ag depositados em aço inoxidável	121
Figura 4.2.9.2 - Imagem da superfície do filme de TiN-Ag, com concentração de prata (9.1 ± 0.7) at. % depositados em aço inoxidável F138 após 96 h de ensaio em névoa salina.	122

Figura 4.2.9.3 - Imagens da superficiais dos filmes de TiN-Ag depositados em aço inoxidável com diferentes concentrações de Ag, após 24 h, 48 h, 96 h e 200 h de salt spray.....	123
Figura 4.2.10.1.1 - Placa de aço inox F138 revestida com filme de TiN-Ag com (4.1 ± 0.4) at. % Ag em contato com o micro-organismo <i>Staphylococcus aureus</i>	125
Figura 4.2.10.1.2 - Particulados distribuídos de forma aleatória sobre a superfície do micro-organismo micro-organismo <i>Staphylococcus aureus</i>	126
Figura 4.2.10.1.3 - Desplacamento do filme de TiN-Ag com concentração de prata de (4.1 ± 0.4) at. % Ag depositado sobre o substrato de aço inox F138, após contato com solução com o micro-organismo <i>Staphylococcus aureus</i>	127
Figura 4.2.10.1.4 - Atuação do filme de TiN-Ag com concentração de prata de (4.1 ± 0.4) at. % Ag após contato com o micro-organismo <i>Staphylococcus aureus</i>	128
Figura 4.2.10.1.5 - Atuação do filme de TiN-Ag após contato de 24 h com o micro-organismo <i>Staphylococcus aureus</i>	129
Figura 4.2.10.2.1.1 - Contagem das unidades formadores de colônias (UFC) do controle e da amostra sem revestimento do micro-organismo <i>Staphylococcus aureus</i>	130
Figura 4.2.10.2.1.2 - Distribuição das colônias de <i>Staphylococcus aureus</i> sobre a superfície do meio de cultura nas placas de petri.	131
Figura 4.2.10.2.1.3 - Representação gráfica das unidades formadoras de colônias (UFC) do micro-organismo <i>Staphylococcus aureus</i> após um período de 24 horas de incubação.....	132
Figura 4.2.10.2.2.1 - Contagem das unidades formadores de colônias (UFC) do controle e da amostra sem revestimento do micro-organismo <i>Candida albicans</i>	134

Figura 4.2.10.2.2.2 - Distribuição das colônias de <i>Candida albicans</i> sobre a superfície do meio de cultura nas placas de petri.....	135
Figura 4.2.10.2.2.3 - Representação gráfica das unidades formadoras de colônias (UFC) do micro-organismo <i>Candida albicans</i> após um período de 24 horas de incubação.....	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.1 - Composição química do aço ABNT - F138.....	36
Tabela 3.2.1.1 - Parâmetros de processo utilizados na deposição dos filmes de Ti e TiN.....	40
Tabela 3.2.2.1 - Parâmetros de processo utilizados na deposição dos filmes de TiN/Ag em substratos de silício e aço Inoxidável.	41
Tabela 4.1.1 - Espessuras dos filmes de Ti e TiN obtidos por RF Magnetron Sputtering	59
Tabela 4.1.5.1 - Ângulo de contato e energia de superfície dos filmes de Ti e TiN sobre substratos de silício.....	73
Tabela 4.2.1.1 - Distribuição (posicionamento) dos alvos de prata e titânio para a obtenção dos filmes de TiN-Ag.....	85
Tabela 4.2.1.2 - Espessura, taxa de deposição e potencial do plasma para os filmes de TiN-Ag depositados sobre substrato de silício.....	86
Tabela 4.2.2.1 - Composição elementar dos filmes de TiN-Ag depositados sobre substrato de silício.....	91

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 – Biofilme	22
2.2 - Filme TiN/Ag	24
2.3 - Técnicas de Deposição Física a Vapor	28
2.3.1 - <i>Magnetron Sputtering</i> Excitado por RF.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 - Preparação dos Substratos.....	35
3.2 - Equipamentos e Procedimentos Utilizados para Deposição dos Filmes.....	37
3.2.1 – Parâmetros Utilizados para a Deposição dos Filmes de Titânio e Nitreto de Titânio.....	39
3.2.2 – Parâmetros Utilizados para a Deposição dos Filmes de Nitreto de Titânio - Prata (TiN-Ag).....	41
3.3 - Caracterização dos filmes.....	42
3.3.1 – Perfilometria	42
3.3.2 - Microscopia de Força Atômica (AFM).	43
3.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	44
3.3.4 - Difração de Raios-X (XRD).	44
3.3.5 – Goniometria.....	45
3.3.6 – Espectrometria de Espalhamento Rutherford (RBS) e Emissão de Raios-X Induzida por Prótons (PIXE).....	47
3.3.7 – Ensaio de Indentação.	49
3.3.8 – Ensaio de Colorimetria	51
3.3.9 – Ensaio de Névoa Salina (Salt Spray)	53
3.4 – Procedimentos e Equipamentos Utilizados para Avaliação da Atividade Antimicrobiana nos Filmes de TiN-Ag.....	55
3.4.1 – Método de Difusão em Ágar.	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.	58
4.1 - Deposição do Filme de Titânio e Nitreto de Titânio.....	58
4.1.2 – Taxa de Deposição dos Filmes de Ti e TiN.....	60
4.1.3 – Difração por Raios X.....	63
4.1.4 – Rugosidade do Filme de Ti e TiN.	70
4.1.5 – Molhabilidade (Ângulo de contato) e Energia de Superfície dos Filmes Ti e TiN.....	73
4.2 - Deposição do filme de TiN-Ag.....	81
4.2.1 – Processos iniciais de deposição do filme de TiN-Ag.	81

4.2.2 – Microestrutura, Composição Elementar e Morfologia do Filme de TiN-Ag.	88
4.2.3 – Difractometria por Raios – X.	93
4.2.4 – Rugosidade (RMS).	97
4.2.5 – Molhabilidade (Ângulo de contato) e Energia de Superfície dos filmes de TiN-Ag.	103
4.2.6 – Espectrometria de Espalhamento Rutherford (RBS) e Emissão de Raios-X Induzida por Prótons (PIXE).	106
4.2.7 – Indentação.	114
4.2.8 – Ensaio de Colorimetria.	118
4.2.9 – Ensaio em Névoa Salina (Salt-Spray).	121
4.2.10 – Ensaaios microbiológicos.	125
4.2.10.2 – Ensaaios Microbiológicos Quantitativos.	129
5. CONCLUSÕES.	138
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	142
REFERÊNCIAS.	143

1. INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica tem impulsionado diversas pesquisas objetivando a busca e o desenvolvimento de novos materiais, com características e propriedades específicas e aprimoradas para as mais variadas aplicações (GAN, 2023; WELLMANN, 2021; INSPEKTOR; SALVADOR, 2014; JEMAT et al., 2015; LIU et al., 2017). No segmento da indústria automotiva e aeroespacial, por exemplo, observa-se a exigência de requisitos cada vez mais restritos quanto a tolerância dimensional, características mecânicas e tribológicas das superfícies (CHOWDHURY et al., 2020; INSPEKTOR; SALVADOR, 2014; SILVA et al., 2017; ZHA et al., 2019; ZHANG et al., 2018). Nas décadas de 70 e 80, Anderson e Duke (ANDERSON, 1972; DUKE, 1980) relatavam em seus estudos a utilização e incorporação de filmes finos na interconexão em circuitos integrados em silício. A versatilidade promovida por estes filmes finos, tornou a indústria da eletrônica e da microeletrônica uma das maiores beneficiárias desta tecnologia (INSPEKTOR; SALVADOR, 2014; PEDROSA et al., 2014; WITTMER, 1986). Outro segmento em franca expansão é o dos revestimentos decorativos (ARROUSSE et al., 2023; VOROBYOVA et al., 2023). A evolução tecnológica dos processos possibilitou o revestimento em diferentes tipos de materiais, e com uma vasta gama de cores. As projeções para este segmento apontam para crescimento médio anual na ordem de 8% para a próxima década (FORTUNE BUSINESS, 2024). Outra questão que tem atraído a atenção de cientistas em diversas áreas está relacionada à formação de biofilmes microbianos. No segmento alimentício, por exemplo, os efeitos da colonização nas superfícies onde se processam os alimentos pode resultar em vários problemas, seja de ordem econômica ou de saúde pública. No quesito econômico, bactérias deteriorantes podem contaminar produtos

alimentícios, alterando suas características e levando a perdas econômicas. Na questão relacionada à saúde, a exposição a estas bactérias pode levar a um risco mais grave, envolvendo a saúde, pois o biofilme pode ser fonte de contaminação crônica e/ou veicular de micro-organismos patogênicos (CAIXETA, 2008; MOURA, 2018). No setor médico-hospitalar, a literatura relata a utilização de materiais à base de prata ou cobre como elementos de combate a formação de biofilme (BRACERAS et al., 2021; CHEN et al., 2014; CLOUTIER; MANTOVANI; ROSEI, 2015; MARQUES et al., 2022). Por isto, a funcionalização antibacteriana de materiais destinados ao uso no segmento médico hospitalar torna-se cada vez mais necessária (CALDERON VELASCO; CAVALEIRO; CARVALHO, 2016; DA SILVA TRENTIN; BRANDT GIORDANI; MACEDO, 2013; KIŞLA et al., 2023). Elementos como cobre e prata quando utilizados e aplicados de maneira adequada sobre a superfície de um determinado material, inibem funções vitais básicas em micro-organismos, como bactérias, fungos e vírus (CHEN et al., 2014, 2021; DE LOS ARCOS et al., 2002; MOSEKE et al., 2011), em outras palavras, a adição destes metais na superfície dos materiais lhes confere uma capacidade antibacteriana (BRACERAS et al., 2021; CLOUTIER; MANTOVANI; ROSEI, 2015; MARQUES et al., 2022; MOSEKE et al., 2011; RASHID et al., 2022; SUN et al., 2015). A modificação de uma superfície e/ou a produção de filmes finos dopados com prata têm sido investigadas ao longo de anos. Na literatura, é reportada a utilização de diferentes técnicas e processos com significativos progressos nos mais diferentes segmentos da sociedade (CHEN et al., 2021; CHOUIRFA et al., 2019; JEMAT et al., 2015). Em casos relacionados a implantes e cirurgias ortopédicas e ortodônticas, a literatura reporta a utilização de processos de implantação iônica, visando modificar a superfície de ligas de titânio com

prata, objetivando reduzir complicações relacionadas às infecções (CHOUIRFA et al., 2019; JEMAT et al., 2015; MOSEKE et al., 2011; OSÉS et al., 2018).

Dentro deste contexto, os processos de Deposição Física a Vapor (PVD – Physical Vapor Deposition) ocupam um papel relevante nesta evolução (ABEGUNDE et al., 2019; BAPTISTA et al., 2018; CHOUIRFA et al., 2019; EWALD et al., 2006; KIŞLA et al., 2023). Este processo consiste em uma técnica de deposição de filme fino a vácuo, bem conhecida e utilizada em uma ampla variedade de setores e aplicações (ABEGUNDE et al., 2019; BAPTISTA et al., 2018; HOLMBERG; MATTHEWS, 1994; KIŞLA et al., 2023). Na indústria metal mecânica, é amplamente utilizada para melhorar as propriedades tribológicas dos componentes (CHOWDHURY et al., 2020; INSPEKTOR; SALVADOR, 2014). No segmento médico-odonto-ortopédico, destaca-se na formação de filmes biocompatíveis e com características bactericidas (CHOUIRFA et al., 2019; MOSEKE; GBURECK, 2019; RAMSDEN et al., 2007; SUN et al., 2015).

Para este trabalho, o objetivo é o de produzir e caracterizar filmes TiN-Ag depositados em substratos de silício e aço inoxidável, por RF *Magnetron Sputtering*. Estudar a estrutura e a composição química do material depositado, examinar as propriedades dos filmes produzidos nas diferentes condições de processo e avaliar a sua efetividade como agente antimicrobiano e a sua possível potencialidade em aplicações industriais.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Biofilme

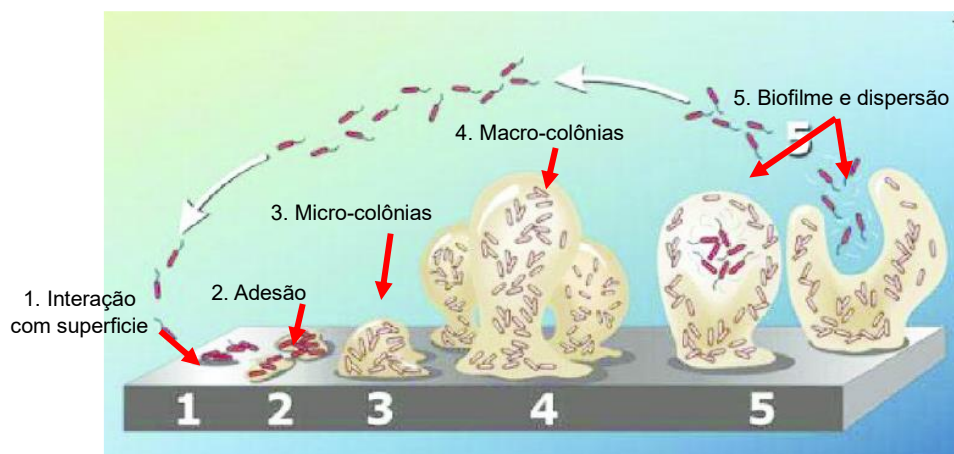
Micro-organismo é o nome dado a todos os organismos compostos por uma única ou um agregado de células que não podem ser vistos a olho nu, sendo visíveis apenas com o auxílio de um microscópio. A literatura reporta que uma grande diversidade de micro-organismos são capazes de aderir e formar biofilmes em superfícies bióticas e abióticas (FLEMMING et al., 2016; JHAJHARIA et al., 2015; MUHAMMAD et al., 2020; ZHAO; SUN; LIU, 2023). Os biofilmes são agregados de células de micro-organismos que estão incorporadas em uma matriz de substâncias extracelulares poliméricas (EPS) autoproduzida, onde um conjunto de células sésseis interagem e aderem de forma irreversível em um substrato sólido (JHAJHARIA et al., 2015; MUHAMMAD et al., 2020; ZHAO; SUN; LIU, 2023). Sua unidade estrutural básica é composta por células bacterianas aderentes a superfície que possui em sua matriz proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e sais. Trata-se de uma estrutura dinâmica, a qual vai sofrer modificações em função da alteração do meio em que está inserida, como, por exemplo condições de crescimento, natureza dos movimentos dos fluídos, propriedades físico-químicas do substrato, disponibilidade nutricional, entre outros (DUNNE, 2002; JHAJHARIA et al., 2015; ZHAO; SUN; LIU, 2023).

Os mecanismos envolvidos na formação do biofilme são motivo de uma vasta investigação nas últimas décadas (BLENKINSOPP; COSTERTON, 1991; HALL-STOODLEY; COSTERTON; STOODLEY, 2004). Estudos recentes apontam que a formação do biofilme ocorre devido a uma série de eventos sequenciais, onde inicialmente temos a adesão inicial de bactérias planctônicas a superfície, seguida por uma etapa de proliferação e acúmulo de camadas de células e finalmente, pela

formação da comunidade microbiana, estando em de uma matriz autoproduzida de exopolissacarídio (FLEMMING et al., 2016; JHAJHARIA et al., 2015; MUHAMMAD et al., 2020; ZHAO; SUN; LIU, 2023). Vale ressaltar, que a formação do biofilme está associada ao material aderente, assim como das características específicas do micro-organismo, das suas propriedades de adesão, do pH, da temperatura entre outros mais (DUNNE, 2002). CAIXETA (CAIXETA, 2008) relata que existem três tipos de biofilme microbiano: o biofilme aderido a um substrato, o biofilme em suspensão e o biofilme de subsolo. E que existem, no mínimo, três estruturas diferentes de biofilme. A primeira pertence a uma estrutura plana e homogênea. A segunda é denominada de “Modelo do Mosaico Heterogêneo”, e foi descoberta utilizando-se microscopia de contraste de interferência diferencial, e o terceiro tipo representa o modelo na forma de cogumelo ou tulipa, com uma estrutura porosa e canais capilares de água, por onde ocorre a distribuição de água e dos nutrientes.

Um modelo comum utilizado para descrever a formação do biofilme é apresentado na Figura 2.1.1. Este modelo descreve a formação do biofilme em cinco estágios. O primeiro estágio envolve a interação das células entre si e com a superfície (MUHAMMAD et al., 2020; ZHAO; SUN; LIU, 2023). O contato das células com a superfície promove um mecanismo de adesão de forma aleatória das bactérias planctônicas. Este primeiro estágio é reversível e é mantido por interações físico-químicas não específicas, constituindo a base para o crescimento do biofilme. A segunda fase da adesão, consiste na transição do estágio reversível para o irreversível. Após agregação de células, se inicia a produção de matriz extracelular, o que vai também contribuir para o arranjo da arquitetura da estrutura do biofilme (BRANDA et al., 2005; ML; MF, 2011; ZHAO; SUN; LIU, 2023).

Figura 2.1.1 - Esquema das etapas de formação do biofilme.



Fonte: MENESES M.L. 2011.

Na terceira fase, vai ocorrer a formação das micro-colônias, que irão crescer e se agrupar e formar as macro-colônias, etapas 3 e 4 respectivamente. Estas macro-colônias correspondem a colunas longas, ou estruturas planas, com canais no meio para os fluídos circularem e assim ocorrer o transporte de nutrientes. No último estágio da formação do biofilme (etapa 5), quando o ambiente já não é mais favorável à sua manutenção, temos a dispersão de células metabolicamente ativas (BRANDA et al., 2005; MUHAMMAD et al., 2020; ZHAO; SUN; LIU, 2023). Após desprendidas, as bactérias livres podem colonizar novos ambientes, iniciando a formação de novos biofilmes (JHAJHARIA et al., 2015; ML; MF, 2011; ZHAO; SUN; LIU, 2023).

2.2 - Filme TiN/Ag

A partir da segunda metade do século XX, o titânio e suas ligas passaram a ser amplamente utilizados em diversos segmentos da indústria. Devido às suas

excelentes propriedades mecânicas e químicas, a sua boa resistência à corrosão e biocompatibilidade, tornaram a sua utilização deste material um sucesso em implantes artificiais em cirurgias odontológicas e ortopédicas.

No entanto, apesar da significativa evolução no desenvolvimento de novos materiais, e nos avanços da qualidade nos cuidados a saúde, infecções microbianas inerentes à formação de biofilmes têm sido apontadas como uma das principais causas de falhas de implantes (BAPTISTA et al., 2018; CHEN et al., 2021; CLOUTIER; MANTOVANI; ROSEI, 2015). Logo, a prevenção da formação de biofilme passou a ser objeto de investigação e estudos, pois se entende que uma maneira de evitar a propagação desses patógenos é a formação de camadas que possam atuar como agentes repelentes ou bactericidas, promovendo assim superfícies antimicrobianas (ALVES et al., 2014; CHEN et al., 2021; EWALD et al., 2006; KIŞLA et al., 2023).

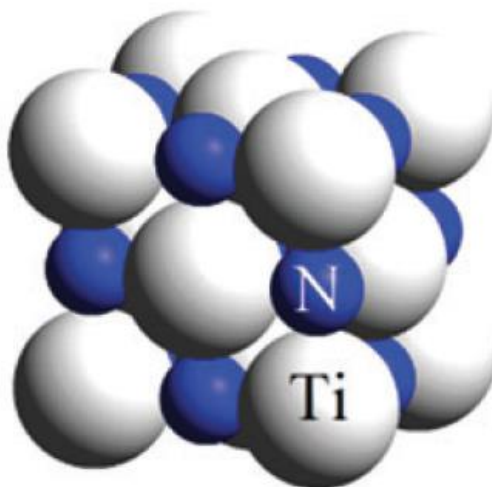
De uma maneira geral, pode-se dizer que a modificação da superfície pode ser realizada por meio de processos químicos, físicos e/ou físico-químico. O primeiro envolve os chamados métodos bioquímicos de modificação de superfície. Neste processo, o objetivo é induzir um efeito antibacteriano na superfície do titânio (ALVES et al., 2014; CHEN et al., 2021; CHOUIRFA et al., 2019; JEMAT et al., 2015). O segundo processo envolve a modificação da superfície através da deposição de um revestimento sobre o metal base. Neste processo, uma camada adicional com agentes antimicrobianos é formada objetivando reduzir ou inibir a formação do biofilme. O terceiro processo, físico-químico, é uma combinação dos dois processos anteriores mencionados. Na literatura é reportado que diferentes materiais podem ser utilizados como agentes antimicrobianos, e estes elementos, quando incorporados no material ou na composição da camada formada, podem promover a ação antimicrobiana (CHOUIRFA et al., 2019; CLOUTIER; MANTOVANI; ROSEI, 2015;

OSÉS et al., 2018), como os filmes de TiN/Ag, objeto de estudo deste trabalho. O nitreto de titânio (TiN) é um composto químico que envolve átomos de nitrogênio e titânio. Esta composição, com um comportamento intermediário entre metal e cerâmica, possui características e propriedades especiais, o que permite a sua utilização em uma vasta gama de aplicações (AISSANI et al., 2022; ARROUSSE et al., 2023; ARUL; EASWARAMOORTHY; MEIKANDAN, 2014; INSPEKTOR; SALVADOR, 2014; VOROBYOVA et al., 2023).

Estudos relatam que a quantidade de nitrogênio presente na formação dos filmes de TiN pode alterar significativamente a composição do filme formado, gerando estruturas e fases distintas (DHANARAJ et al., 2019; SHAPOVALOV et al., 2019). O nitreto de titânio, na sua composição estequiométrica (TiN), possui uma geometria cúbica de face centrada (CFC), conforme pode ser observado na Figura 2.2.1.

As características e propriedades tribológicas obtidas com os filmes de TiN, torna a sua aplicação em larga escala na indústria metalmeccânica, pois se trata de um filme fino, de alguns micrômetros de espessura, logo não provoca alterações dimensionais significativas em moldes e matrizes, possui elevada dureza e resistência ao desgaste, o que permite a sua utilização em ferramentas de corte e conformação, proporcionando a estes moldes e matrizes, um aumento considerável na vida útil e no desempenho do ferramental (INSPEKTOR; SALVADOR, 2014; VAN STAPPEN et al., 1995; ZHA et al., 2019).

Figura 2.2.1 - Estrutura cristalina do nitreto de titânio.



Fonte:(ZHANG et al., 2012)

No segmento associado a microeletrônica os filmes de TiN também tem sido utilizado devido a suas características elétricas, o que possibilita o seu uso em dispositivos solares, óticos, eletrônicos e microeletrônicos (LIANG et al., 2016; POPOVIĆ et al., 2016; SHAPOVAL et al., 2017; WITTMER, 1986; ZHU et al., 2017).

O filme de TiN é biocompatível, o que torna atrativa a sua aplicação no segmento biomédico (CHOUIRFA et al., 2019; MOSEKE; GBURECK, 2019). Por se caracterizar com um filme de alta inércia química, elevada dureza e baixo coeficiente de atrito, torna-se um forte candidato para promover o efeito antimicrobiano. No entanto, esta discussão ainda é controversa na literatura, já que seu efeito antimicrobiano é questionado por alguns e defendido por outros (JI et al., 2015; SCARANO et al., 2003). A incerteza quanto à funcionalização antibacteriana dos filmes de TiN levou à incorporação de novos elementos, como, por exemplo, a prata e/ou cobre, na composição desses filmes (CHEN et al., 2014; CHOUIRFA et al., 2019; MOSEKE et

al., 2011; MOSEKE; GBURECK, 2019) e a adição desses metais aos filmes de TiN promoveu a capacidade antibacteriana.

2.3 - Técnicas de Deposição Física a Vapor

Os processos básicos de Deposição Física de Vapor (PVD) são conhecidos como Evaporação e *Sputtering* (pulverização catódica). Um número significativo de processos PVD baseados em Evaporação e *Sputtering* têm sido explorados e desenvolvidos para diferentes aplicações (ABEGUNDE et al., 2019; MATTOX, 2000; QADIR; LI; WEN, 2019).

As técnicas de deposição por PVD são amplamente empregadas na obtenção de filmes finos, pois são versáteis e possibilitam a deposição de uma vasta gama de materiais, o que torna estes processos muito empregados na deposição de filmes finos.

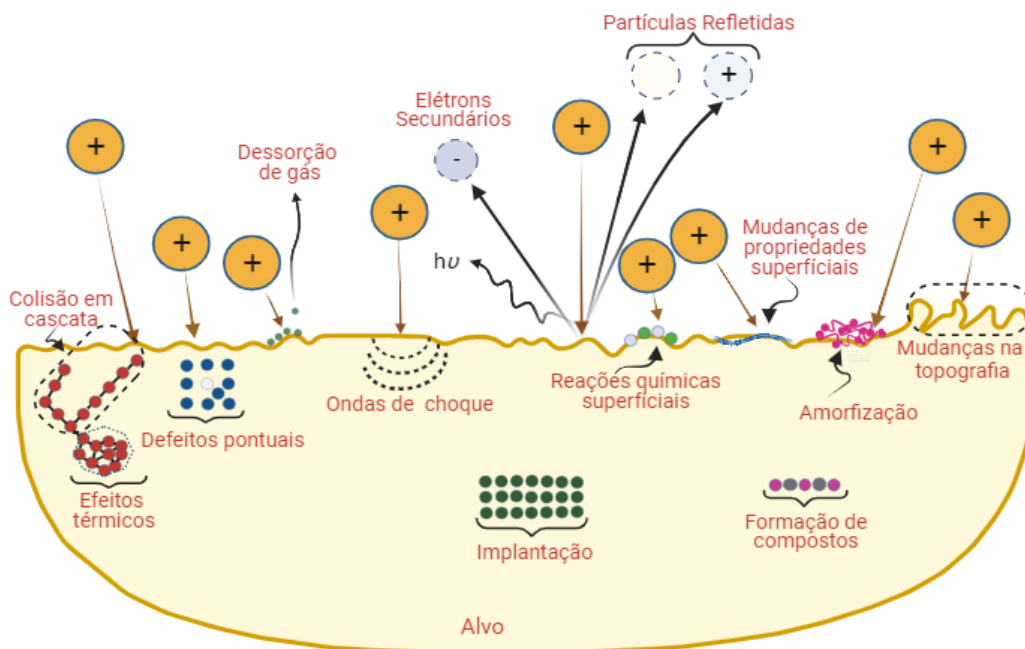
2.3.1 - *Magnetron Sputtering* Excitado por RF

O processo de deposição de filmes finos por *sputtering*, também conhecido como pulverização catódica, é uma vaporização não térmica que envolve remoção (ejeção) de átomos ou moléculas do alvo. O princípio físico fundamental baseia-se na transferência de energia de íons acelerados com a superfície de um alvo. Dependendo da energia do íon e da natureza do alvo, os seguintes fenômenos (Figura

2.3.1.1) podem ocorrer (ABEGUNDE et al., 2019; BAPTISTA et al., 2018; MATTOX, 2000; QADIR; LI; WEN, 2019):

- Rearranjo da estrutura do material, devido a uma alteração da posição do átomo ou a formação de um defeito.
- O íon pode ser refletido, sendo provavelmente neutralizado no processo.
- O impacto do íon pode causar a ejeção de elétrons do alvo (elétrons secundários).
- O íon pode penetrar no alvo (processo de implantação iônica).
- O bombardeamento iônico pode arrancar átomos do alvo (*sputtering*).

Figura 2.3.1.1 - Interação do íon com um alvo



Fonte: Adaptado de (MATTOX, 2000)

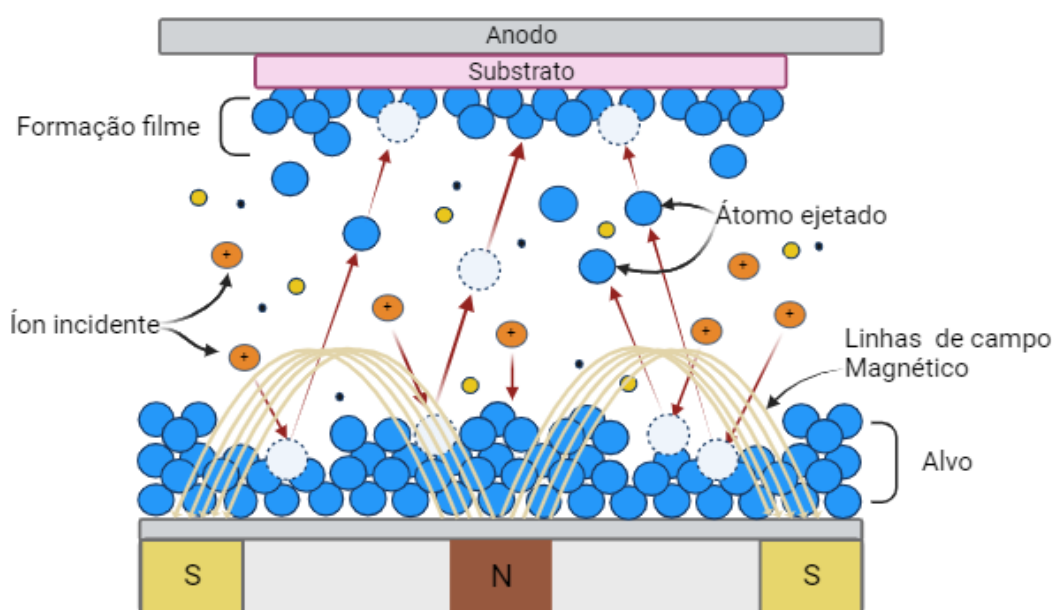
No bombardeamento do alvo, se a energia desta colisão é suficientemente alta para romper as ligações químicas entre os átomos do alvo, eles são ejetados em todas as direções, inclusive aquela em que se encontra o substrato, ao se encontrarem com uma superfície qualquer eles perdem parte de sua energia ao serem adsorvidas, ocorrendo a condensação e formando o filme desejado. Usualmente, para o bombardeamento do alvo utiliza-se um gás inerte, o mais empregado é o argônio. A deposição por este processo, normalmente, é realizada sob baixas pressões de gás, na ordem de mTorr, o que aumenta o livre caminho médio, minimizando os efeitos de colisão entre as partículas na fase gasosa.

Um ponto importante relacionado aos processos de *sputtering* refere-se à taxa de ionização do gás, que ocorre principalmente pela colisão dos elétrons com os átomos de gás. Para aumentar a eficiência destas colisões e, conseqüentemente, aumentar a taxa de evaporação, é possível confinar os elétrons próximo a região do alvo, para isso foi desenvolvido o sistema *Magnetron Sputtering*. Neste sistema, campos magnéticos são estrategicamente posicionados próximo ao alvo, de modo a confinar os elétrons secundários em uma região próximo à superfície do alvo (QADIR; LI; WEN, 2019; SHON; LEE, 2002). Um diagrama esquemático é apresentado na Figura 2.3.1.2.

O confinamento dos elétrons, gerado pela presença do campo magnético, produz um plasma de alta densidade próximo à superfície do catodo, portanto, temos um aumento da probabilidade de ionização do gás, que por sua vez são acelerados em direção a superfície do alvo com elevada energia, promovendo ataques iônicos mais frequentes a superfície do catodo. No sistema por *magnetron sputtering* temos um livre caminho médio maior, e isto permite que tanto os íons que se movem em direção ao alvo como os átomos arrancados se movimentem, sofrendo menos

colisões com o gás neutro presente no ambiente, preservando a energia cinética das partículas e reduzindo o espalhamento atômico na câmara de reação (KAKATI et al., 2006; SHON; LEE, 2002).

Figura 2.3.1.2 - Diagrama esquemático de um sistema típico *magnetron sputtering*.

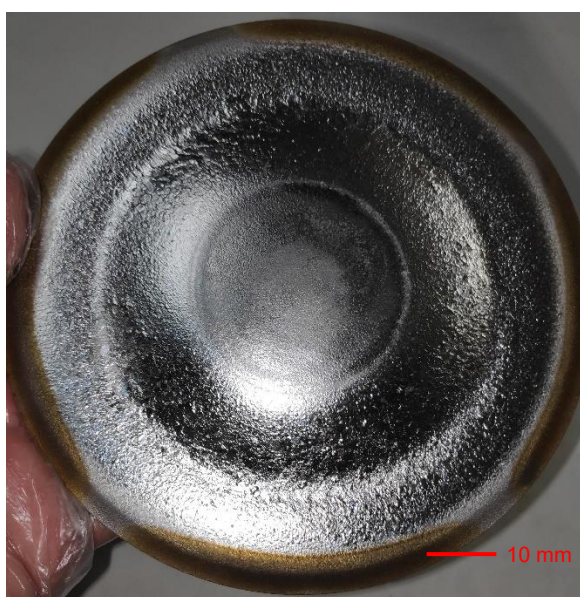


Fonte: Adaptado QADIR, M.; LI, Y.; WEN, C. 2019

Na literatura encontram-se diferentes variantes envolvendo a técnica de *magnetron sputtering*, tais como: pulverização com *magnetron* de corrente contínua (DC), pulverização com *magnetron* de radiofrequência (RF), pulverização com *magnetron* DC-RF, pulverização com magnetron de feixe de íons, pulverização com *magnetron* amplificada por micro-ondas, e pulverização catódica com *magnetron* de impulso de alta potência entre outras (BEHERA; AICH; THEIVASANTHI, 2022). Para este trabalho, usamos o processo de pulverização catódica de *magnetron sputtering* excitado por radiofrequência (RF, 13,56MHz). Neste processo, uma fonte de corrente

alternada em alta frequência (MHz) é conectada ao catodo (alvo), o que permite que a polarização do catodo seja alternada. A configuração do ímã do tipo planar, são os mais empregados, pois sua função principal é promover o aumento da eficiência do processo de desbaste do catodo. Os alvos nos sistemas *magnetron sputtering* são circularmente erodidos (SWANN, 1987), conforme demonstrado na Figura 2.3.1.3. Tal fato está associado à formação dos campos magnéticos e elétricos, que estão totalmente perpendiculares entre si nesta região, fato este que provoca um adensamento de íons, ocasionando uma maior taxa de evaporação nestas regiões.

Figura 2.3.1.3 - Superfície de catodo de titânio erodido.



Fonte: Autor

Similar aos processos convencionais de *sputtering*, o material evaporado é transportado do alvo até o substrato. Uma das vantagens desta técnica é a obtenção de altas taxas de deposição, devido ao maior bombardeamento iônico. A possibilidade de se depositar qualquer tipo de material, seja condutor ou isolante (isso se deve por

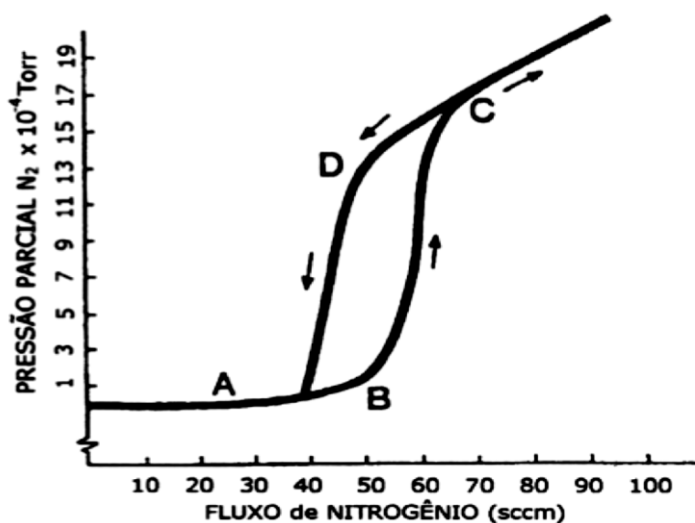
causa da utilização de um potencial de alta frequência) torna esta técnica muito atrativa para deposição de uma vasta gama de materiais. Quando se deseja produzir nitretos (nitreto de titânio, que é um dos objetivos deste trabalho) e óxidos a partir de alvos metálicos, é necessário que se utilize uma mistura de gases. Normalmente, emprega-se o argônio e nitrogênio para a formação de nitretos ou oxigênio para a formação de dióxidos. A introdução de um gás reativo no processo dá-se o nome de *RF Magnetron Sputtering Reativo*.

Neste trabalho, o alvo metálico é o titânio, logo os íons de Ar^+ do plasma são acelerados em direção ao alvo, que fica polarizado negativamente, e por transferência de momento, arrancam o titânio. O titânio ejetado reage com o nitrogênio (que é o gás reativo e precursor para a formação do filme de nitreto de titânio) existente no plasma, produzindo um filme de nitreto de titânio. No entanto, o aumento da pressão parcial e da vazão do gás reativo na câmara de reação pode promover uma reação do gás com a superfície do alvo, reduzindo de forma considerável as taxas de deposição, já que o gás reativo adsorvido na superfície do alvo se torna mais predominante, reduzindo a taxa de evaporação do elemento metálico. Este fenômeno é reportado na literatura como envenenamento catódico (BERG; NYBERG, 2005; FONTANA, 1997). Se a partir deste ponto o gás reativo do processo for reduzido de forma gradativa, iremos observar as transições dos regimes identificados na curva de histerese apresentada na Figura 2.3.1.4.

Neste gráfico, pode-se observar um deslocamento da curva da taxa de deposição em função da variação no valor do fluxo do gás reativo, ou seja, é possível observar uma alteração abrupta, de um regime de evaporação de um elemento metálico para um regime de envenenamento do alvo e vice-versa. Entre os pontos A e B, nota-se que o aumento do fluxo do gás reativo não promove alteração da pressão,

pois todo o gás é consumido em reações com o material do alvo. Entre os pontos B e C, há um aumento significativo na pressão parcial do nitrogênio, isso ocorre, pois temos o completo recobrimento e envenenamento do alvo. Após este processo de envenenamento, ao diminuir a injeção do gás reativo, a pressão não voltará pelo mesmo caminho que subiu (região D), pois as condições da superfície do material do alvo neste momento são diferentes da inicial.

Figura 2.3.1.4 - Curva de histerese da pressão parcial de nitrogênio em função do fluxo de nitrogênio.



Fonte: (FONTANA, 1997)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados dois tipos de substrato: lâmina de silício e aço inoxidável. Vale destacar que a escolha dos diferentes substratos empregados se deve às técnicas de caracterização utilizadas.

3.1 - Preparação dos Substratos

Os substratos de silício (lâminas) do tipo-p, com orientação (100), de 3 polegadas de diâmetro, resistividade de $1.0 - 10.0 \, \Omega\text{-cm}$ e espessura de $381 \pm 25 \, \mu\text{m}$ e foram submetidos às seguintes etapas de limpeza:

- Água Deionizada (resistividade de $18 \, \text{M}\Omega\text{-cm}$) – Lavagem 5 min
- Solução de $4\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \, \text{H}_2\text{O}_2$ – 10 min a $115 \, ^\circ\text{C}$
- Água Deionizada (resistividade de $18 \, \text{M}\Omega\text{-cm}$) – Lavagem 5 min
- Solução de $1\text{HF} + 20\text{H}_2\text{O}$ (temperatura ambiente até a lâmina sair seca).

O aço inoxidável VI 138 (ABNT - F138) foi adquirido junto a Villares Metals (composição química é apresentada na tabela 3.1.1) em barras redondas laminadas de aproximadamente 16 mm de diâmetro e em placas com espessura de 1 mm. A barra foi cortada em discos com espessura de 5 mm e as chapas foram cortadas nas dimensões de 85 mm de comprimento, 55 mm de largura.

Tabela 3.1.1 - Composição química do aço ABNT - F138.

Composição Química at. %. (máx)	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Cu	Ti	Al	Outros
	0,025	0,40	1,80	17,5	14,0	63,0	--	--	--	Mo= 2,80

Fonte: Villares Metals/ABNT

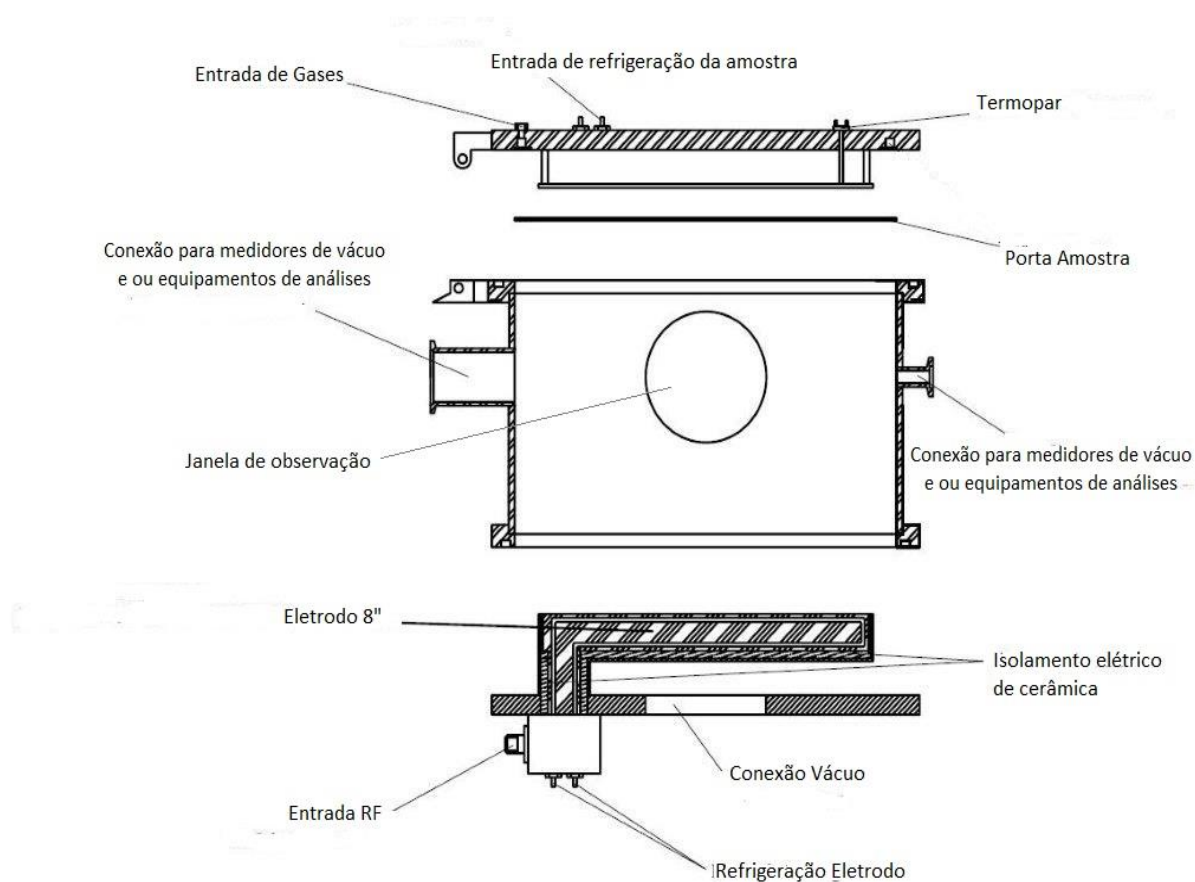
Os substratos metálicos foram devidamente polidos, deixando uma das faces com acabamento espelhado, e foram acondicionadas em um béquer e submetidas às seguintes etapas de limpeza.

- Água deionizada (resistividade de 18 MΩ.cm) + Detergente Det Limp S32 – Lavagem 10 min (ultrassom).
- Água deionizada (resistividade de 18 MΩ.cm) – Lavagem 10 min (ultrassom)
- Limpeza com álcool isopropílico aquecido a 90°C – 10 min (ultrassom)
- Secagem com nitrogênio.

3.2 - Equipamentos e Procedimentos Utilizados para Deposição dos Filmes.

Os filmes de Ti, TiN e TiN/Ag estudados neste trabalho foram produzidos em um reator *magnetron sputtering* planar RF (13,56MHz) tipo diodo, projetado e construído no Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica – USP (LSI-EPEUSP). Nas Figuras 3.2.1 e 3.2.2, são apresentados, respectivamente, um diagrama esquemático da câmara de reação e uma foto do sistema de *magnetron sputtering* RF utilizado.

Figura 3.2.1 – Diagrama esquemático do sistema RF Magnetron Sputtering



Fonte: Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica – USP (LSI-EPEUSP).

Figura 3.2.2 – Sistema RF Magnetron sputtering utilizado neste trabalho.



Fonte: Autor

Em todos os processos de deposição, a pressão de base atingiu o valor de $1,0 \times 10^{-5}$ Torr. Esta pressão foi obtida por meio de um conjunto de bombas (turbomolecular e mecânica) ligadas em série. Os alvos utilizados foram de titânio circular de 152,4 mm de diâmetro e espessura de 3 mm da Kurt J. Lesker Company com 99,99% de pureza, já o alvo de prata, de 25,4mm de diâmetro e espessura de 3,18mm, foi adquirido da empresa Testbourne Ltd com grau de pureza de 99,99%. Tanto a região do alvo quanto a região do porta amostras são refrigeradas para evitar influência do aquecimento no processo de deposição dos filmes.

A distância entre o substrato e o alvo permaneceu fixa em 100 mm em todos os processos de deposição. Neste sistema, os gases argônio e nitrogênio, ambos com grau de pureza de 99,999%, foram injetados na câmara por meio de controladores de fluxo de massa. Para minimizar os efeitos de contaminação e obter uma melhor reprodutibilidade dos filmes depositados, a cada conjunto de amostras a câmara do reator passou por um processo de limpeza, que consistia em lixamento (lixa d'água, granulação 600), lavagem em água destilada e por fim, limpeza com álcool isopropílico. Após estas etapas, um filme de titânio foi depositado (via *sputtering*) nas paredes do reator, de modo a gerar uma camada de passivação (*gettering*), eliminando possíveis vapores e resíduos remanescentes da etapa de limpeza.

3.2.1 – Parâmetros Utilizados para a Deposição dos Filmes de Titânio e Nitreto de Titânio.

A primeira série de deposições teve como objetivo avaliar a influência da potência e da pressão parcial dos gases na obtenção de filmes de titânio (Ti) e nitreto

de titânio (TiN). A faixa de potência escolhida variou de 150 a 400 W. A pressão final de processo se manteve constante, em 8,0 mTorr. A vazão de cada gás foi devidamente ajustada de maneira a obter as pressões parciais descritas na tabela 3.2.1.1. Exemplificando, a condição de processo com 15 sccm de N₂, promoveu uma pressão parcial de 2.0 mTorr, logo a vazão do gás argônio foi ajustada para obter uma pressão parcial com o gás argônio de 6,0 mTorr, o que por sua vez gerou a pressão final de processo de 8,0 mTorr. O mesmo procedimento foi aplicado para as outras composições, e o tempo de deposição se manteve constante em 90 min.

Tabela 3.2.1.1 - Parâmetros de processo utilizados na deposição dos filmes de Ti e TiN.

Vazão N ₂ (sccm)	Pressão Parcial N ₂ (mTorr)	Vazão Ar (sccm)	Pressão Parcial Ar (mTorr)	Pressão Total do Processo (mTorr)	Tempo de deposição (min)	Potência (W)
0	0	38	8	8.0	90	150 / 200 / 250 / 300 / 350 / 400 /
6	0.4	35	7.6			
10	0.8	33	7.2			
15	2	29	6			
25	4	19	4			
37	6	11	2			

O substrato empregado nesta etapa foi o silício. Por se tratar de um substrato de superfície pouco rugosa e livre de contaminações, o silício tornou mais simples a caracterização do filme depositado. Uma máscara mecânica (lâmina de silício) foi utilizada para a formação de um degrau, de modo a facilitar a análise da espessura do filme depositado e determinar a taxa de deposição.

3.2.2 – Parâmetros Utilizados para a Deposição dos Filmes de Nitreto de Titânio - Prata (TiN-Ag).

A segunda etapa de deposição teve como objetivo avaliar a influência dos *targets* de Ag na obtenção de filmes de TiN/Ag. Para isso, o alvo de prata, com 5 (cinco) áreas distintas, foi estrategicamente posicionado sobre a superfície do catodo de titânio. Para este processo, o silício e o aço inoxidável F138 foram utilizados.

Na tabela 3.2.2.1, são apresentados os parâmetros de processo empregados, assim como as áreas expostas dos alvos de prata e titânio. Novamente, uma máscara mecânica foi utilizada nos substratos de silício para a formação de um degrau, de modo a facilitar a análise da espessura do filme depositado e assim determinar a taxa de deposição.

Tabela 3.2.2.1 - Parâmetros de processo utilizados na deposição dos filmes de TiN/Ag em substratos de silício e aço Inoxidável.

Potência (W)	Vazão N ₂ (sccm)	Pressão N ₂ (mTorr)	Vazão Ar (sccm)	Pressão Ar (mTorr)	Pressão Total do Processo (mTorr)	Tempo de Deposição (min)	Alvo Ag (Área - mm ²)	Alvo Ti (Área - mm ²)
350	25	4.0	19	4.0	8.0	90	32	15361
							64	15329
							127	15266
							254	15139
							507	14886

Para os filmes depositados nos substratos de aço inoxidável, uma camada de titânio foi previamente depositada por um período de 15 minutos, a uma pressão final de processo de 8.0 mTorr e a uma potência de 350 W, de modo a favorecer a adesão da camada de TiN-Ag sobre o substrato de aço. Na sequência, o processo seguiu as etapas descritas na tabela 3.2.2.1.

3.3 - Caracterização dos filmes

Nos tópicos a seguir são descritas de forma sucinta as diferentes técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

3.3.1 – Perfilometria

O perfilômetro é um instrumento eletromecânico que mede o perfil de superfícies de materiais sólidos através do movimento horizontal de uma agulha que percorre a superfície da amostra. O alto grau de precisão do equipamento permite que a agulha caminhe sobre a superfície da amostra, detectando variações ou defeitos na superfície do material que causam translações verticais na agulha. Neste trabalho, a espessura dos filmes depositados foi realizada com auxílio do perfilômetro da marca Dektak 6M Stylus Profiler da Veeco no laboratório de sistemas integráveis da USP-LSI-EPEUSP.

Para a formação do degrau, uma máscara mecânica foi posicionada sobre uma determinada área do substrato, a qual impediu a deposição do filme sobre esta área, deixando o restante livre para a deposição do filme.

Na região do substrato, onde se formou o degrau, foram realizadas cinco medições. O comprimento de varredura utilizado em todas as medições foi de 3.000 μm , a força aplicada na ponta foi de 0,1 mN, já o tempo médio de varredura foi de aproximadamente 40 s. O range vertical da medida foi de 6 μm . Conhecendo a espessura do filme depositado e sabendo do tempo de deposição em cada processo, foi possível calcular a taxa de deposição através da seguinte equação:

$$R = \frac{s}{t} \quad \text{Equação 1}$$

Onde, R é a taxa de deposição, s é a espessura final e t é o tempo de deposição.

3.3.2 - Microscopia de Força Atômica (AFM).

A Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) possibilita a análise de superfície em três dimensões. O equipamento de AFM é composto basicamente por uma ponta de prova que varre a superfície da amostra. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície é por meio de recursos computacionais, os resultados são transformados em imagens da topografia da amostra (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005). Neste trabalho, foi utilizado o equipamento Nanosurf – SPM S200 no laboratório de sistemas integráveis da USP-LSI-EPEUSP, que operou em modo contato, produzindo análises em uma área de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$. A avaliação da rugosidade foi avaliada por meio da raiz média quadrática (RMS - Root Mean Square), sendo esta, realizada usando o software do equipamento.

3.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é largamente empregada na análise de filmes finos, uma das principais características da microscopia eletrônica de varredura, que a colocam como uma técnica extremamente útil na análise de materiais é a capacidade de ampliação de imagem, que pode chegar a centenas de milhares de vezes, possibilitando assim a caracterização da morfologia do filme depositado.

Para avaliar a morfologia dos filmes estudados neste trabalho, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV- JEOL JSM-6010LA). As amostras foram observadas no topo para identificar a morfologia. Integrado a este equipamento, tem-se a técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia em raios-X, que permite mapeamento elementar dos filmes produzidos. Nesta análise, o equipamento usado foi DRY SD Hyper (EX 94410T1L11) no Laboratório de Plasma Tecnológicos da Unesp de Sorocaba.

3.3.4 - Difração de Raios-X (XRD).

Para as medidas de difração de raios-X, foi utilizado um difratômetro da PAnalitical modelo Empryean, com fonte de raios-X de cobre e monocromador ajustado para radiação Cu K α . Os ensaios foram realizados no laboratório de sistemas integráveis da USP- LSI-EPEUSP. A difração de Raios-X ocorre quando há interferência construtiva no processo de espalhamento dos fótons pelos átomos de uma estrutura cristalina. A técnica de difração por raios-X permite determinar

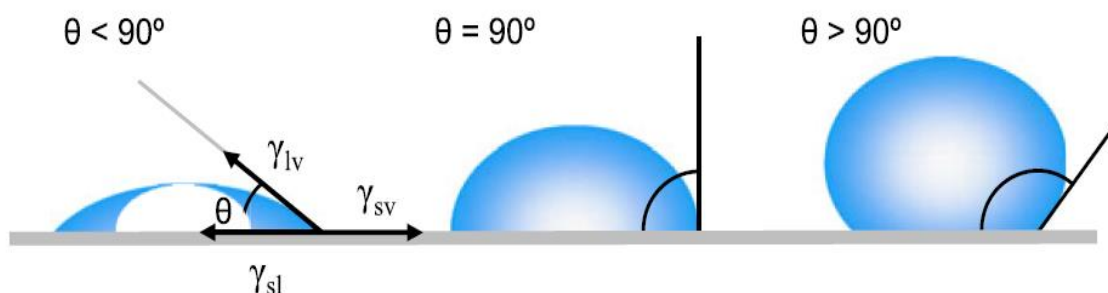
parâmetros estruturais como orientação e o parâmetro de rede de um cristal. O software que opera o difratômetro de raios-X gera automaticamente difratograma de intensidade em função do ângulo 2θ . Posteriormente, para interpretação dos difratogramas, a base de dados CRYSTMET foi consultada via Portal da Pesquisa Capes e as fichas cristalográficas de número 131986 e 135185 foram utilizadas para análises dos filmes de TiN e Ti. Para os filmes de TiN-Ag foram utilizadas as fichas cristalográficas ICDD 00-004-0783 e 00-038-142.

3.3.5 – Goniometria

As características diferenciadas entre a superfície dos materiais e o seu interior devem-se a instabilidade termodinâmica da região superficial. Esta variação decorre uma vez que os átomos não completaram todas as suas ligações químicas, quando comparados com seu interior. O resultado do balanço energético, entre as forças coesivas do líquido e as forças adesivas sólido/líquido, e conseqüentemente, a sua manifestação macroscópica e o que denominamos molhabilidade, que por sua vez é diretamente influenciado pela energia livre superficial.

Neste trabalho, a molhabilidade das amostras foi avaliada a partir da medida de ângulo de contato. Na prática, uma gota de água deionizada (componente polar) com um volume 4 μL foi colocada sobre a superfície do filme depositado, e o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado foi observado. A Figura 3.3.5.1 mostra uma representação da gota de um líquido em uma superfície.

Figura 3.3.5.1 - Ilustração de ângulos de contato formados em uma superfície lisa e homogênea, onde θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície, γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido, γ_{SV} é a energia da superfície sólido-vapor e γ_{LV} é a energia da superfície líquido-vapor.



Fonte: (YUAN; LEE, 2013)

Ângulos de contato menores que 90° , estão relacionados a um bom umedecimento, já ângulos de contato superiores a 90° indicam um baixo umedecimento, se o líquido aplicado for água, os termos hidrofílico e hidrofóbico, respectivamente, são comumente utilizados.

A literatura (YUAN; LEE, 2013) reporta que superfícies que apresentam um molhamento total com água, isto é, ângulos de contato $\theta \approx 0^\circ$ podem ser chamadas de superfícies super hidrofílicas, enquanto o seu inverso, ou seja, ângulos entre 150° e 180° são super hidrofóbicas. O estudo do ângulo de contato também foi realizado com um componente apolar (diiodometano). Uma gota com um volume $2 \mu\text{L}$ foi colocada sobre a superfície do filme. A partir da medida do ângulo de contato de dois líquidos com tensão superficial conhecida e polaridades diferentes (FOWKES, 1964; OWENS; WENDT, 1969), foi possível calcular a energia de superfície. Para estas análises foi utilizado o goniômetro da marca KRÜSS DSA25E, no Laboratório de Plasma Tecnológicos da Unesp de Sorocaba. Foram feitas cinco medidas em cada uma das duas gotas (polar e apolar) em diferentes posições nas amostras de silício

com filmes depositados. Para medir a energia de superfície, o equipamento foi ajustado para o método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK).

3.3.6 – Espectrometria de Espalhamento Rutherford (RBS) e Emissão de Raios-X Induzida por Prótons (PIXE).

As técnicas de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e Emissão de raios-X Induzida por Prótons (PIXE), pertencem a um conjunto de métodos nuclear-espectroscópicos denominados de métodos de análises de materiais por feixe iônico (*Ion Beam Analysis*) que fazem uso de feixes de íons monoenergéticos.

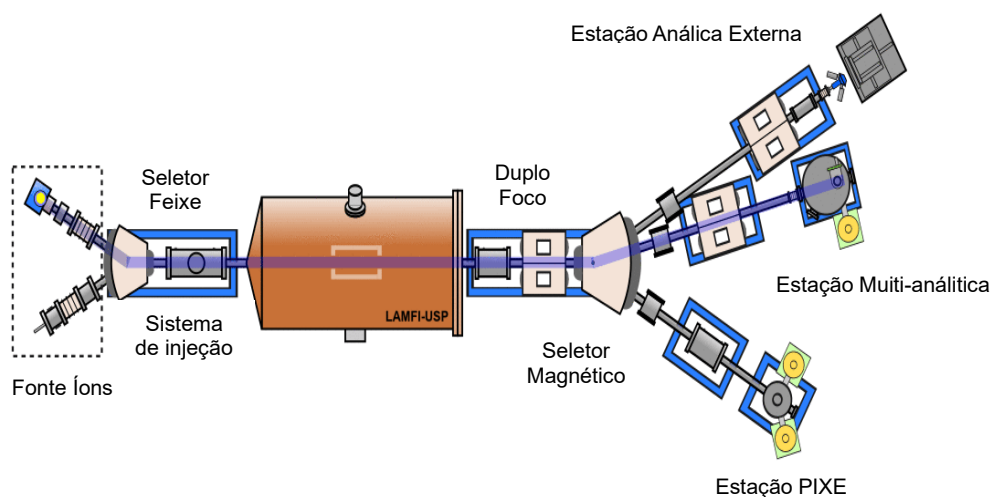
A Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) é uma técnica não destrutiva e consiste basicamente na incidência e detecção de um feixe de partículas alfa (He_2^+) em uma amostra. A incidência de um feixe de íons monoenergéticos de alta energia que colidem perpendicularmente com uma amostra permite identificar e quantificar elementos químicos (PASCUAL-IZARRA; REIS; BARRADAS, 2006; TABACNIKS, 1998).

Nesta técnica, alguns dos íons colidirão com os átomos da amostra e sofrerão retroespalhamento. As partículas retroespalhadas são coletadas por um detector, localizado a um determinado ângulo relativo ao feixe incidente, que mede a energia dessas partículas. A partir de cálculos de conservação de momento e energia, determina-se com qual átomo o íon colidiu.

Já a Emissão de raios-X Induzida por Prótons (*Particle Induced X-ray Emission* - PIXE) é uma técnica de análise de materiais multielementar, também é considerada

como um ensaio não destrutivo. Esta técnica faz uso de íons monoenergéticos, com energia na ordem de alguns MeV, para induzir a emissão de raios X característicos de uma amostra. No método, induz-se a emissão de raios-X característicos de uma amostra, irradiando-a com um feixe de íons. Os raios-X emitidos são detectados com um detector apropriado, e o sinal armazenado num analisador multicanal. O método PIXE é capaz de identificar e quantificar elementos com $Z > 10$, com limite de detecção de $10 \mu\text{g/g}$ (10 ppm) e precisão de 5 a 30% em amostras muito reduzidas, até o limite inferior de aproximadamente 1 ng/cm^2 . Para as análises dos filmes de TiN-Ag depositados em silício, foi utilizada a estação de análise multiuso (Figura 3.3.6.1) no Laboratório de Análises de Materiais com Feixes Iônicos da Universidade de São Paulo (LAMFI-USP).

Figura 3.3.6.1 - Representação esquemática da Multiestação – LAMFI-USP.



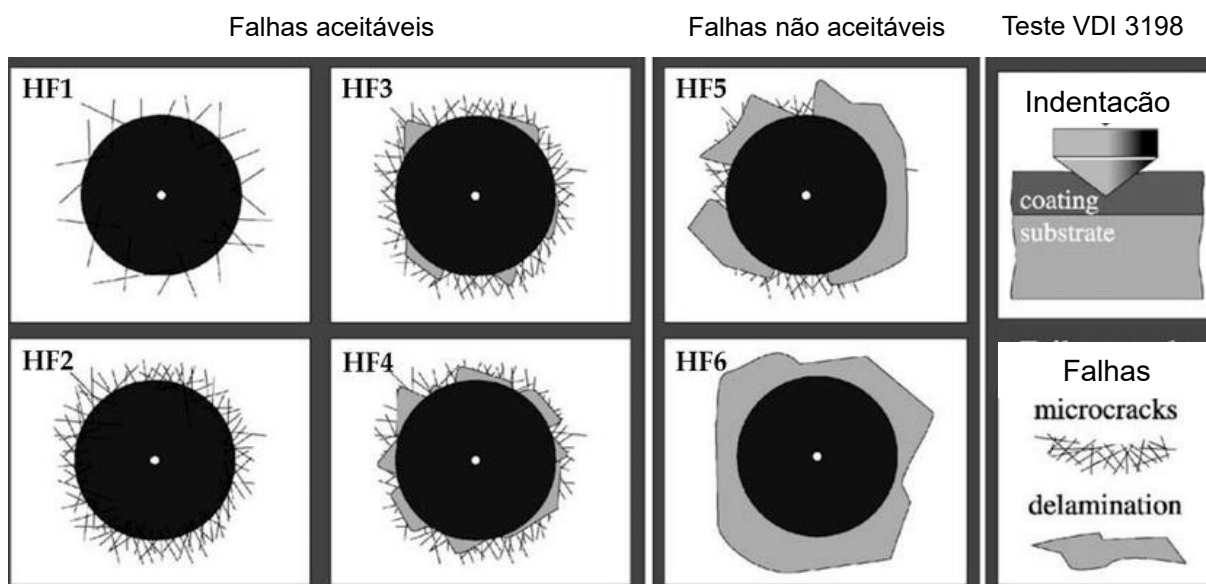
Fonte: LAMFI-USP

Este equipamento possui uma câmara de espalhamento, com 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. A câmara contém dois detectores de barreira de superfície e um detector de raios - X tipo Si (Li) e as amostras são posicionadas em um dispositivo móvel afixado num goniômetro. A troca de amostras pode ser realizada sem quebra de vácuo da câmara. A aquisição de dados é feita por um buffer-multicanal acoplado a um microcomputador pessoal tipo IBM-PC®. Para simulação de espectros de RBS foi utilizado o programa análises, simulação e plotagem (analysis, simulation, and plotting) conhecido como RUMP (CLILNENT-FONT; WÄTJEN; BAX, 1992; TABACNIKS, 2000).

3.3.7 – Ensaio de Indentação.

Para avaliar a adesão, de forma qualitativa, dos filmes de TiN-Ag depositados sobre o substrato de aço inoxidável F138, foi utilizado o método de indentação Rockwell (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003). Trata-se de um ensaio qualitativo, cujo objetivo é avaliar a adesão de um filme fino em um substrato metálico. Este ensaio, conforme a norma VDI 3198, é utilizado para avaliar o processo de delaminação entre o filme e o substrato, em uma escala de falha denominadas de HF1 a HF6. Esta categorização é avaliada conforme a quantidade de trincas e delaminação (microfissuras) observadas ao redor da indentação. A Figura 3.3.7.1 ilustra o princípio desta técnica. Neste ensaio, um penetrador de diamante cônico penetra na superfície da amostra revestida, que, por sua vez, induz uma deformação plástica ao substrato e ao revestimento.

Figura 3.3.7.1 - O princípio do teste de indentação VDI 3198.



Fonte: (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003).

A geometria de contato do penetrador cônico, em combinação com a intensa transferência de carga, induz tensões de cisalhamento intensas e extremas na interface filme/substrato. Nos filmes, onde temos uma boa aderência com o substrato, observa-se uma resistência às tensões de cisalhamento, enquanto nos filmes de baixa aderência ao substrato, nota-se uma delaminação do filme em torno da impressão da indentação.

Neste trabalho, o equipamento da Mitutoyo, modelo HR - 300 no laboratório de metalografia da Fatec Osasco foi utilizado. Este equipamento foi ajustado e calibrado para realizar as medidas de dureza na escala Rockwell C, com carga de 150 kgf sobre a superfície do corpo de aço inox revestido com filme de TiN-Ag, do qual foram realizados três ensaios. O objetivo é analisar, de forma qualitativa, o comportamento do filme sob tensões impostas pelo carregamento estático do indentador. Apesar dos

filmes cerâmicos terem durezas elevadas, estas não interferiram na indentação, devido à sua espessura micrométrica. Além disso, a dinâmica do ensaio consistiu em avaliar a deformação do filme por meio da propagação de trincas e deslocamento nas regiões internas e bordas das indentações marcadas na superfície.

A análise das imagens foi realizada e registrada com auxílio de um microscópio óptico da marca Carl Zeiss Axio Vert A1, no laboratório de metalografia da Faculdade de Tecnologia de Osasco, e posteriormente, comparadas com os padrões apresentados na Figura 3.3.7.1.

3.3.8 – Ensaio de Colorimetria

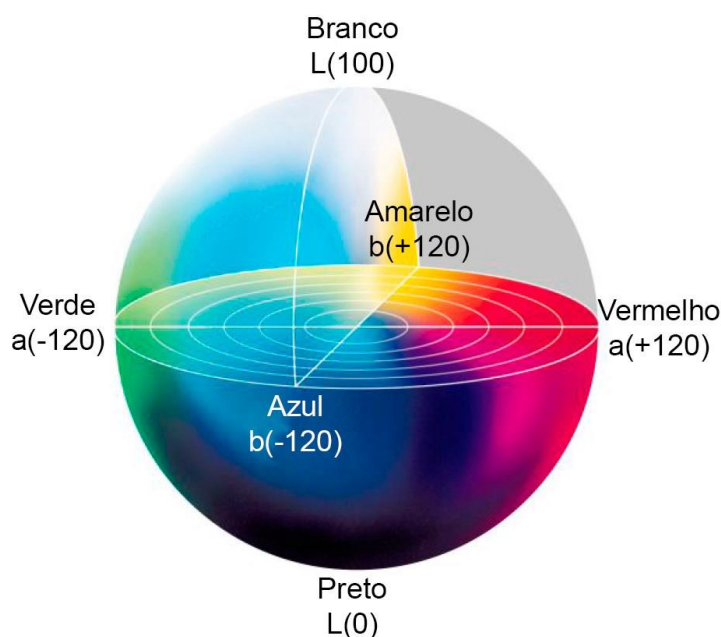
Quando se trata do assunto cor, estamos atuando em um ambiente subjetivo que envolve nossas percepções e sensações. A percepção das cores está associada a como o cérebro capta, interpreta e transforma essas cores. Neste contexto, ele define cor como sendo a percepção que envolve o ambiente em nosso entorno, que é trazida até nós e pela diferença nos comprimentos de onda da luz e remetem a sensação táctas de comportamento (BIDE, 1998; GARCIA-LAMONT et al., 2018). Trata-se de uma definição abstrata, logo, se faz necessário definir cor de uma forma objetiva e padronizada.

Um conceito mais científico e muito utilizado na indústria foi desenvolvido pela Comissão Internacional de Iluminação (*Commission Internationale de l'éclairage*), que atualmente é responsável pela padronização em relação aos assuntos colorimétricos. Apesar dos significativos avanços do primeiro sistema desenvolvido, em 1976, um novo sistema denominado de CIELab foi desenvolvido com o objetivo de linearizar a

mudança de tonalidade em três coordenadas em um espaço de cores (AGUDO et al., 2014; GARCIA-LAMONT et al., 2018; KLEIN, 2010; SKOWROŃSKI et al., 2014a).

Este espaço tem associado um diagrama de cromaticidade que corresponde a um círculo de cores no plano a^*b^* centrado na origem, que está sendo representado na Figura 3.3.8.1. O parâmetro L representa a luminosidade da cor e indica o quanto ele está próximo da cor preta ou branca. Este parâmetro varia entre 0 (zero) e 100 (cem), isto é, se L se encontra em zero, temos a cor preta total, caso esteja em 100, temos o branco total.

Figura 3.3.8.1 - Espaço de Cores CIE LAB



Fonte: Adaptado de (AGUDO et al., 2014)

Para os parâmetros a^* e b^* temos dois intervalos de cores, que entre (-120) e (+120). Para a variação que ocorre no parâmetro a^* , que ocorre entre o verde (-120)

até o vermelho (+120). Já para o parâmetro b^* , a variação ocorre entre o azul (-120) e o amarelo (+120) (AGUDO et al., 2014; GARCIA-LAMONT et al., 2018; KLEIN, 2010; SKOWROŃSKI et al., 2014b). Os pontos (0, 0) para os parâmetros a^* e b^* definidos como incolor.

Para as análises de cor da superfície, placas de aço inoxidável F138 polidas nas dimensões de 85 mm de comprimento, 75 mm de largura e 1 mm de espessura, com os filmes de TiN-Ag depositados em diferentes concentrações de prata foram analisados por um espectrofotômetro portátil Minolta CM-26d (Konica Minolta) no laboratório de ensaios na Dexco S.A, unidade São Paulo.

3.3.9 – Ensaio de Névoa Salina (Salt Spray)

O ensaio de salt-spray, também conhecido como ensaio de névoa salina, é um método de ensaio de corrosão acelerado e é utilizado para avaliar a resistência à corrosão de materiais e revestimentos de superfície. Normalmente, os materiais a serem testados são metálicos, embora outros materiais como polímeros também possam ser avaliados. Sua principal aplicação é avaliar a resistência à corrosão, de forma comparativa.

Apesar de sua vasta aplicação e utilização da indústria, o ensaio de névoa salina tem pouca aplicação na previsão de como os materiais ou revestimentos de superfície resistirão à corrosão no mundo real, porque ele não cria, replica ou acelera as condições corrosivas de um ambiente real.

O equipamento para o ensaio de névoa salina, consiste em uma câmara fechada, onde uma solução de NaCl é atomizada por meio de um bico de pulverização, por um sistema de ar pressurizado. A névoa salina formada promove um ambiente corrosivo, onde as amostras, devidamente posicionadas e fixadas, permanecem imersas neste ambiente salino controlado.

Para a realização do ensaio, o equipamento marca Equilam modelo SS1300E CASS no laboratório de ensaios da empresa Dexco S.A, na unidade de São Paulo, foi utilizado. As placas de aço inoxidável com uma face polida e com os filmes de TiN-Ag depositados, foram fixadas na câmara de reação. As condições de ensaio seguiram a norma ASTM B117-11 (DS/EN ISO 10289. 1-31. 2001) as quais consistiram na pulverização contínua de uma solução aquosa de cloreto de sódio 5% (m/v), com temperatura de $(35 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, pH entre 6,5 e 7,2 e umidade relativa de aproximadamente 97%. O tempo de exposição total foi de 200 horas e as avaliações visuais e os registros fotográficos das superfícies foram realizados nos intervalos de 24, 48, 96 e 200h.

3.4 – Procedimentos e Equipamentos Utilizados para Avaliação da Atividade Antimicrobiana nos Filmes de TiN-Ag.

Neste tópico serão apresentados os procedimentos e equipamentos utilizados para avaliação dos filmes de TiN-Ag como agentes antimicrobianos.

3.4.1 – Método de Difusão em Ágar.

O método de difusão em Ágar, também chamado de difusão em placas, é fundamentalmente físico, no qual um micro-organismo é utilizado como revelador, isto é, um micro-organismo é desafiado contra uma substância biologicamente ativa em meio de cultura sólido e relaciona o tamanho da zona de inibição de crescimento do micro-organismo com a concentração da substância ensaiada.

Para este trabalho, a atividade microbiana foi avaliada utilizando os micro-organismos *Staphylococcus aureus* e *Candida albicans*. A suspensão de *Staphylococcus aureus* (ATCC® 6538™) foi preparada a partir da transferência do Micro-organismo de uma cultura estoque para tubos de diluição apirrogênicos de borossilicato, inclinados contendo 10 mL de meio TSA (Ágar triptona de soja). Os tubos contendo os micro-organismos foram incubados em estufa bacteriológica (da marca Ethik, modelo 411D255) em temperaturas de $(32.5 \pm 2.5) ^\circ\text{C}$, por 24 h. Após a incubação, o crescimento do micro-organismo foi lavado com solução fisiológica estéril (NaCl 0,9 %, da marca Synth). A suspensão preparada foi diluída com solução fisiológica estéril, de modo a obter a transmitância de 25% no comprimento de onda de 580 nm, empregando espectrofotômetro adequado e tubos de ensaio com 13 mm de diâmetro como cuba de absorção. A partir dessa suspensão, foram realizadas

sucessivas diluições em solução salina estéril a fim de se obter a concentração desejada de inóculo.

As amostras de TiN-Ag, depositadas em lâminas de silício, no qual denominamos de amostras B, C, D, E F, que foram cortadas em tamanhos de aproximadamente 4 mm² e acondicionadas nos tubos com tampas previamente esterilizados. Um pedaço de silício virgem, sem revestimento, no qual denominamos de amostra SR (sem revestimento) foi cortado nas mesmas dimensões e também acondicionada no tubo de ensaio. Na sequência, alíquotas de 400 µL foram transferidas para os tubos e, na etapa seguinte, foram acrescentados 10 mL de solução salina 0,9 % estéril e os tubos foram submetidos a agitação em agitador de tubos tipo vórtex da marca Ika e modelo NS2.

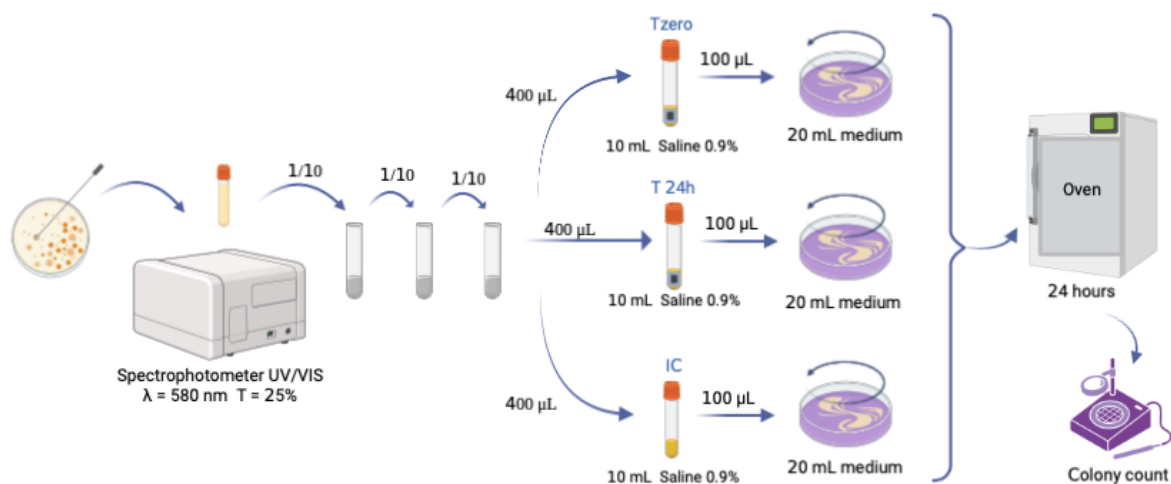
Para a amostra SR foram realizados ensaios em dois tempos de análise: zero horas (T_{zero}) e 24 horas (T_{24h}). Para demais amostras (B, C, D, E e F) foram mantidas por 24 horas em contato com a suspensão de micro-organismos em geladeira com temperatura de (6.5 ± 1.5) °C. Finalizada esta etapa, alíquotas de 100 µL de cada um dos tubos foram individualmente transferidas para placas de Petri apirogênicas (marca Inlab), estéreis e em cada uma delas foram adicionados cerca de 20 mL de meio de cultura TSA. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada tempo de análise aos quais as diferentes amostras foram submetidas. Por conseguinte, as placas de petri foram incubadas em estufa bacteriológica por 24 h, com temperatura ajustada a (32 ± 0.5) °C.

Ao término desse período, as placas foram removidas da estufa e as colônias formadas foram contadas com auxílio de um contador de colônias, da marca Phoenix, modelo CP6000 Plus, objetivando avaliar se a constituição do filme depositado inibiu ou não o número de colônias de micro-organismos. Paralelo a isso, foram realizados

ensaios para controle do inóculo (IC), isto é, tubos de ensaio sem a presença de nenhuma amostra em análise. O objetivo deste ensaio é o de avaliar se houve a recuperação do micro-organismo *Staphylococcus aureus* adicionado ao ensaio, sendo esse o controle positivo do ensaio. O procedimento descrito para execução da análise foi adaptado da norma JIS Z 2801 (“JIS Z 2801 2010 AMD 1 2012 29p”, 2012). A Figura 3.4.1.1 ilustra as etapas envolvidas nesta análise.

Já a avaliação da atividade microbiana, considerando o micro-organismo, *Candida albicans* foi realizada do mesmo modo, considerando, apenas, as particularidades do micro-organismo referentes à temperatura de incubação de $(22.5 \pm 2.5) ^\circ\text{C}$, pelo tempo de 24 h, em Ágar Sabouraud-dextrose (SDA).

Figura 3.4.1.1 - Ilustração das etapas do ensaio microbiológico realizado para avaliar a atividade antimicrobiana das amostras revestidas com TiN-Ag.



Fonte: GHISLENI, D. D. M. (2023). Criado por BioRender

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Nesse capítulo, serão apresentados e analisados os resultados obtidos de conforme o tipo de caracterização utilizada.

4.1 - Deposição do Filme de Titânio e Nitreto de Titânio.

Neste tópico são apresentados os resultados da caracterização dos filmes de titânio e nitreto de titânio depositados sobre substratos de silício conforme parâmetros de processo descritos na seção 3.2.1

Na tabela 4.1.1 são apresentadas as espessuras (avaliadas pela técnica de perfilometria) dos filmes de titânio e nitreto de titânio depositados em substratos de silício. O potencial de auto polarização do plasma (VDC) para as diferentes potências utilizadas também é apresentado.

Nas condições de processos onde apenas o gás argônio foi empregado, nota-se que a medida em que aumenta a potência, eleva-se a espessura do filme formado, isto ocorre, uma vez que mais energia é transferida ao sistema, e consequentemente para os íons de argônio, que por sua vez promovem um bombardeamento mais intenso sobre a superfície do catodo, arrancando mais átomos de titânio, o que reflete na formação de um filme mais espesso.

A introdução do gás nitrogênio ao processo, mesmo em pequenas quantidades, promoveu novas interações e modificação dos atos de excitação e ionização do plasma durante o processo de deposição, que por sua vez, impactou na espessura do filme depositado, conforme reportado na tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1 - Espessuras dos filmes de Ti e TiN obtidos por RF Magnetron Sputtering

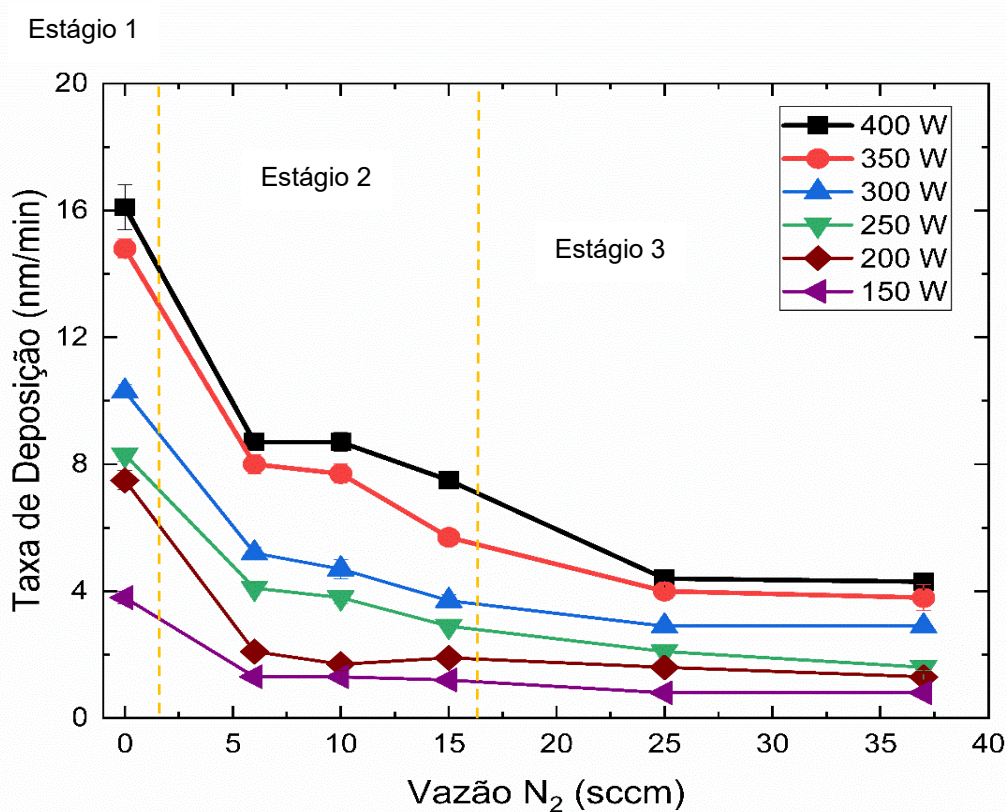
Potência (W)	Vazão N ₂ (sccm)	Espessura (nm)	VDC (V)
150	0	344 ± 17	- 140 ± 6
	6	116 ± 10	- 140 ± 2
	10	119 ± 10	- 141 ± 3
	15	110 ± 13	- 140 ± 4
	25	74 ± 8	- 143 ± 3
	37	69 ± 8	- 145 ± 3
200	0	670 ± 27	- 160 ± 7
	6	192 ± 7	- 166 ± 3
	10	157 ± 14	- 164 ± 2
	15	166 ± 14	- 165 ± 3
	25	141 ± 3	- 164 ± 3
	37	121 ± 8	- 174 ± 4
250	0	749 ± 22	- 165 ± 7
	6	363 ± 11	- 189 ± 2
	10	338 ± 18	- 186 ± 2
	15	264 ± 13	- 190 ± 3
	25	193 ± 11	- 195 ± 5
	37	144 ± 9	- 196 ± 5
300	0	929 ± 21	- 161 ± 2
	6	466 ± 15	- 213 ± 2
	10	426 ± 24	- 215 ± 4
	15	335 ± 15	- 213 ± 3
	25	260 ± 4	- 216 ± 4
	37	261 ± 12	- 216 ± 3
350	0	1335 ± 23	- 180 ± 3
	6	723 ± 13	- 233 ± 2
	10	690 ± 26	- 237 ± 3
	15	514 ± 17	- 232 ± 3
	25	357 ± 22	- 243 ± 6
	37	338 ± 12	- 240 ± 6
400	0	1448 ± 59	- 194 ± 4
	6	780 ± 14	- 258 ± 3
	10	787 ± 26	- 256 ± 3
	15	674 ± 17	- 254 ± 2
	25	394 ± 5	- 257 ± 3
	37	383 ± 14	- 263 ± 4

Foi observada a variação do potencial de auto polarização do sistema (VDC) A adição do gás reativo, promoveu a competição na formação de nitretos na superfície do alvo, alterando o processo de pulverização catódica do nitreto pelos íons de argônio (SHAPOVALOV et al., 2019).

4.1.2 – Taxa de Deposição dos Filmes de Ti e TiN.

Com os dados de espessuras indicados na tabela 4.1.1.1, e com tempo de deposição que foi de 90 min, foi possível calcular a taxa de deposição apresentada na Figura 4.1.2.1.

Figura 4.1.2.1 - Taxa de deposição dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em substratos de silício.



No estágio 1, apenas o gás argônio foi utilizado, isto é, a vazão de nitrogênio foi de zero sccm e a vazão do gás argônio foi de 38 sccm a uma pressão de 8.0 mTorr, as taxas de deposição apresentaram um valor crescente em função da elevação da potência aplicada. Nesta condição de processo temos o chamado regime metálico, onde apenas o titânio está sendo evaporado. A medida em que se eleva a potência, aumenta-se a energia do sistema, fazendo com que os íons de argônio incidam com maior energia sobre a superfície do alvo de titânio, promovendo assim uma maior remoção dos átomos de titânio, elevando assim as taxas de deposição.

No estágio 2, quando se inicia a admissão do nitrogênio à câmara de processo, como, por exemplo, na condição de vazão de nitrogênio empregada foi de 6 sccm, nota-se uma queda significativa da taxa de deposição. A taxa de deposição se reduz de forma gradativa à medida que se aumenta a vazão de nitrogênio dentro da câmara de reação. Isto ocorre, pois quando o nitrogênio, que é um gás reativo, é introduzido na câmara de processo, têm-se fortes interações do gás reativo com a superfície do alvo, isto é, o nitrogênio reage com a superfície do catodo formando um composto nitretado em sua superfície. A formação desta camada superficial sobre o catodo, reduz o rendimento da pulverização catódica do alvo de titânio, já que estes compostos nitretados possuem uma taxa de pulverização catódica mais baixa do que os metais. Este fenômeno é conhecido na literatura como interações catódicas ou envenenamento catódico.

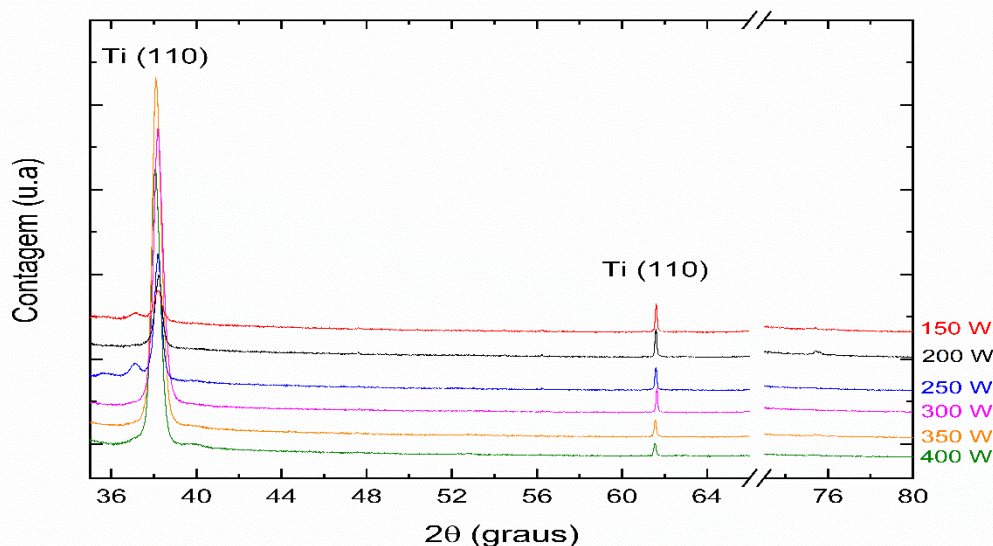
Os resultados obtidos indicam que, à medida que a pressão parcial do gás nitrogênio é elevada, reduz-se a taxa de deposição do filme TiN. A influência deste envenenamento catódico fica mais evidente no estágio 3, onde as vazões de nitrogênio foram 25 e 37 sccm foram empregadas. Aqui observa-se uma redução da taxa de pulverização um pouco mais acentuada, promovendo assim uma taxa de

deposição praticamente constante. No estudo realizado por (DHANARAJ et al., 2019), é destacado que estas interações entre o gás reativo e o alvo, podem gerar alterações nas propriedades, características estequiométricas e morfológicas dos filmes formados e até mesmo alterar de forma considerável a taxa de deposição, o que foi constatado neste trabalho.

4.1.3 – Difração por Raios X

Para interpretação dos difratogramas, a base de dados CRYSTMET foi consultada via Portal da Pesquisa Capes conforme apresentado no item 3.3.4. Os difratogramas de contagem em função do ângulo 2θ obtidos pela análise de difração de raios-x para os filmes de titânio, depositados sobre substratos de silício, são apresentados na Figura 4.1.3.1.

Figura 4.1.3.1 - Difratogramas dos filmes de titânio depositados substratos de silício, com uma pressão de 8.0 mTorr sob as potências de 150,200, 250, 300, 350 e 400 W.

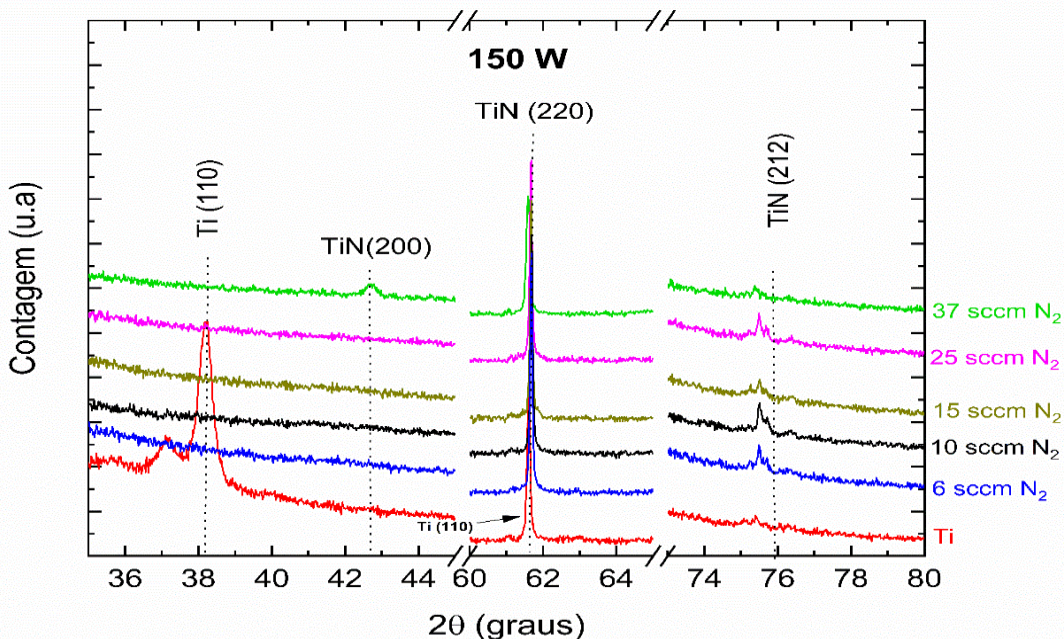


Avaliando os difratogramas dos filmes de titânio, foram observadas a presença de dois picos de difração nos ângulos 2θ de 38.37° e 63.1° , indicando a formação de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) com orientação (110). O aumento da intensidade do ângulo 2θ de 38.37° reflete em um maior grau de cristalinidade.

O efeito da adição de nitrogênio na formação dos filmes de TiN promoveu a formação dos picos nos ângulos de difração 2θ em 36.7° , 42.7° , 61.9° , 76.1° e 77.5° que corresponderam para as orientações (111), (200), (220), (212) e (222) respectivamente, evidenciando a formação de um filme de TiN, com uma estrutura CFC (cúbica de face centrada), com os átomos de nitrogênio preenchendo os interstícios entre os átomos de titânio (ZHANG et al., 2012)

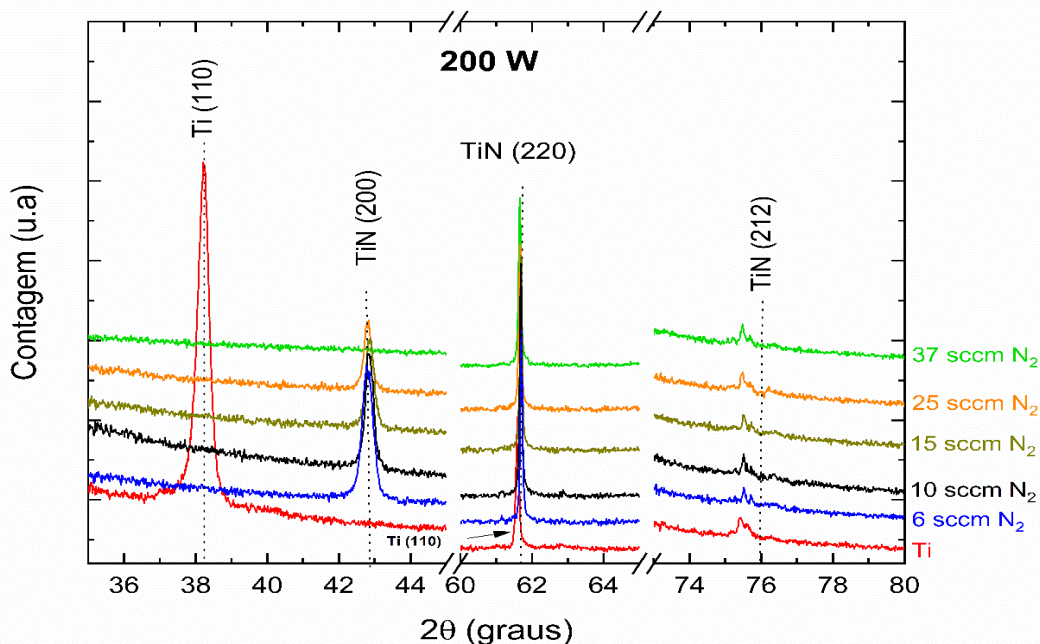
Na condição apresentada na Figura 4.1.3.2, na qual a potência de 150 W e vazão de nitrogênio de 37 sccm foram utilizadas, observou-se a formação de um pico TiN (200) de baixa intensidade na posição 2θ de 42.7° , indicando uma possível competição na orientação cristalográfica do filme.

Figura 4.1.3.2 - Difratomogramas dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em diferentes potências e pressões parciais de argônio e nitrogênio.



Quando comparado com a Figura 4.1.3.3, onde a potência de 200 W foi aplicada, nota-se um aumento na intensidade dos picos com orientação (200) na posição 2θ de 42.7 para as vazões de 6, 10, 15 e 25 sccm, que foram seguidas pelas reduções das intensidades dos picos TiN (220) na posição 2θ de 42.7°, indicando uma nova orientação preferencial. A exceção, foi na condição de processo, onde a vazão de 37 sccm apresentou uma característica contrária, isto é, uma redução na fase TiN (200) seguido de um aumento da intensidade TiN (220).

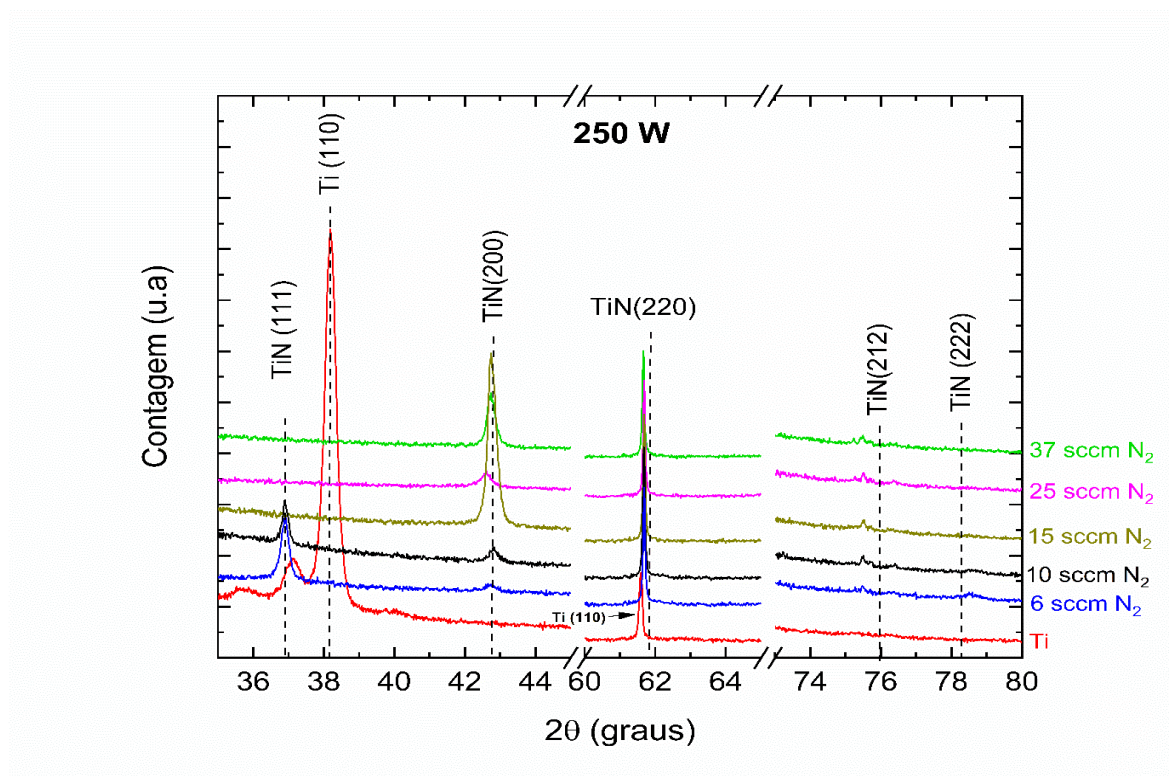
Figura 4.1.3.3 - Difratogramas dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em diferentes potências e pressões parciais de argônio e nitrogênio.



A elevação da potência para 250 W, na condição de processo onde a vazão de 15 sccm de nitrogênio foi utilizada, notou-se a formação do pico mais agudo e intenso, de TiN (200) no ângulo difração 2θ de 36.7°, que refletiu em uma maior cristalinidade.

Em contrapartida, uma redução na intensidade da orientação (TiN 200) foi constatada. Um aumento das intensidades e, conseqüentemente, da cristalinidade da orientação TiN (111) foram constatados para as vazões de nitrogênio de 6 e 10 sccm, conforme apresentado na Figura 4.1.3.4.

Figura 4.1.3.4 - Difratomogramas dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em diferentes potências e pressões parciais de argônio e nitrogênio.

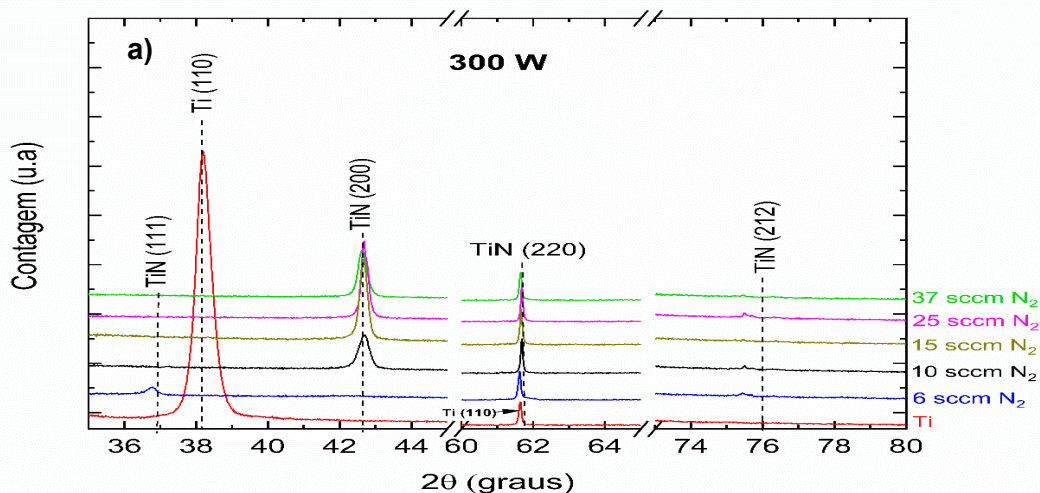


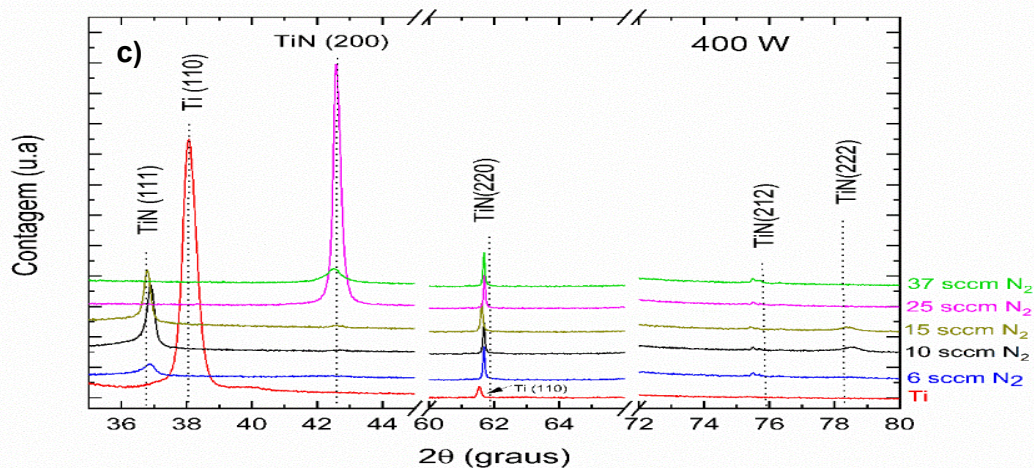
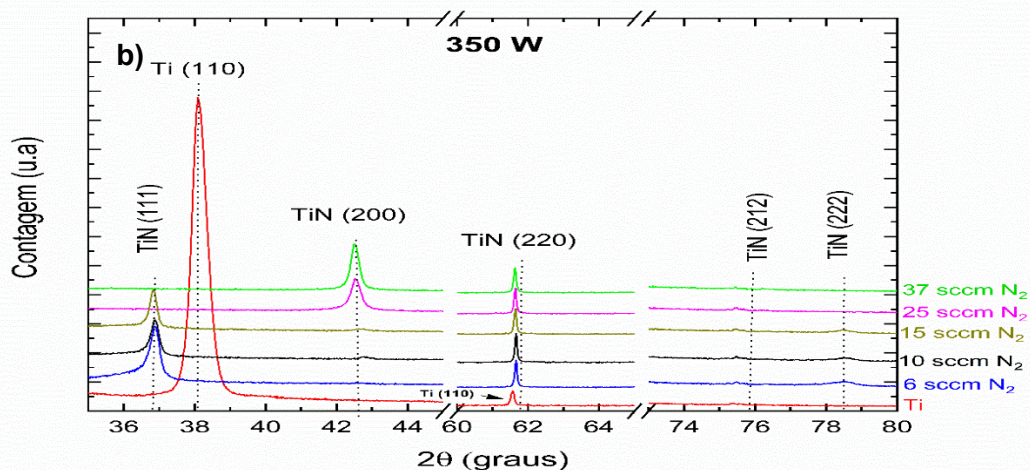
O crescimento competitivo e preferencial das orientações TiN (200) e (111) são evidenciados com o aumento da potência para 300, 350 e 400 W (Fig. 4.1.3.5 (a), (b) e (c)). Os difratogramas mostram que para a condição, onde a vazão de 10, 15, 25 e 37 sccm juntamente com a potência de 300 W, evidenciou a orientação TiN (200) foi dominante, uma vez que reduções das intensidades das orientações cristalográficas de TiN (111) e (220) foram constatadas. Contudo, a elevação da potência para 350 W,

favoreceu o crescimento preferencial da orientação cristalográfica (111), para as vazões de nitrogênio de 6, 10 e 15 sccm. Na condição de processo de 400 W, um pico muito intenso de TiN (200) foi observado para a vazão de nitrogênio de 25 sccm, refletido em uma boa cristalinidade. Nas potências citadas, uma redução na intensidade da orientação TiN (220).

O modelo de energia global para crescimento de filmes apresentado por (ZHAO et al., 1997), explica a orientação do crescimento dos filmes de TiN. Neste modelo, o filme tende a crescer preferencialmente nas direções que resultem em um menor acúmulo de energia interna no filme. O plano (200) é o que tem o menor acúmulo de energia interna resultante de tensões superficiais no filme. O plano (111) possui o menor acúmulo de energia interna ocasionado por tensões internas do filme, e o plano (220) é o que tem menor acúmulo de energia interna resultante da energia de freamento dos íons que chegam ao filme durante sua formação.

Figura 4.1.3.5 (a), (b) e (c) - Difratogramas dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em diferentes potências e pressões parciais de argônio e nitrogênio.





Comparando os difratogramas apresentados, nota-se que independente da variação da pressão parcial de nitrogênio aplicada, e/ou a potência empregada o pico de TiN com orientação (220) se fez presente em todas as condições de processos utilizadas neste trabalho, entretanto, variações nas intensidades foram detectadas a medida em que a potência e a vazão de nitrogênio foram elevadas, o que sugere que novas competições, quanto a orientação preferencial para o crescimento do filme foram sendo promovidas durante a formação do filme de TiN.

Os resultados apresentados estão coerentes com os resultados observados na literatura (FU et al., 2023; LOUL et al., 1997; PONON et al., 2015). Algumas teorias afirmam que a orientação preferida do TiN depende do menor valor total de energia, sendo o resultado da competição entre a energia de deformação e a energia superficial. De acordo com estudos realizados (FU et al., 2023; LOUL et al., 1997; PONON et al., 2015), a orientação preferencial para o crescimento dos filmes de TiN está associada aos seguintes planos (111), (200) e (220), portanto, estão semelhantes aos resultados obtidos neste trabalho.

4.1.4 – Rugosidade do Filme de Ti e TiN.

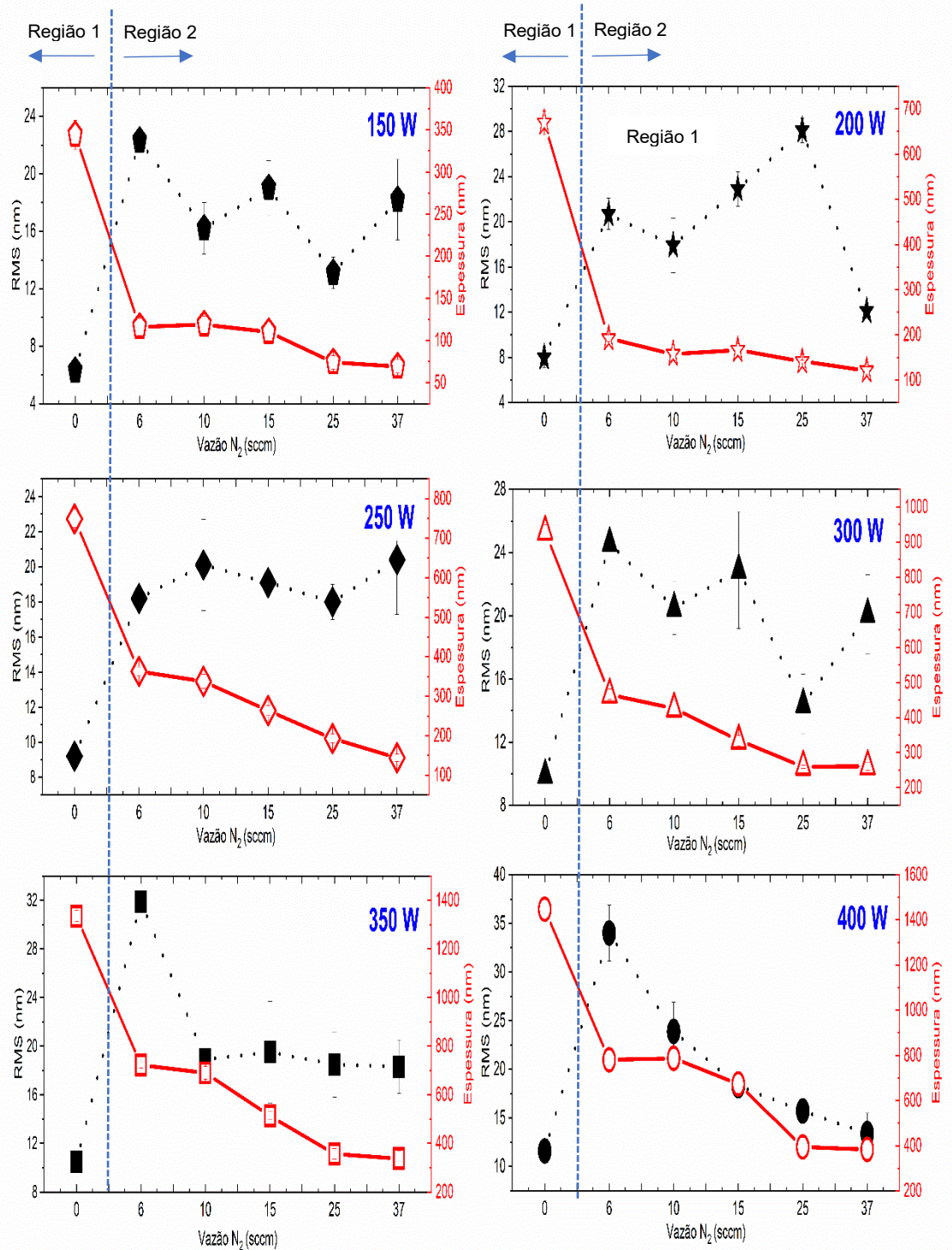
Os resultados de rugosidade em RMS (raiz média quadrática), para os filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados sobre substratos de silício, são apresentados na Figura 4.1.4.1.

Avaliando a região 1 indicada na Figura 4.1.4.1., na condição de processo onde apenas o argônio foi utilizado, nota-se uma variação da rugosidade (RMS), seguido de um aumento da espessura do filme formado. À medida em que se eleva a potência aplicada, mais energia é transferida ao sistema, e mais intenso será o bombardeamento dos íons de argônio com o alvo de titânio. Portanto, teremos uma taxa de evaporação maior, promovendo um filme mais espesso e, conseqüentemente mais rugoso.

Na região 2, destacada na Figura 4.1.4.1, temos a adição de um gás reativo ao processo, aqui observa-se uma variação da rugosidade e uma redução da espessura do filme à medida que a pressão parcial do nitrogênio aumenta. Vale destacar que nesta região, a matriz do filme depositado deixou de ser exclusivamente metálica, sendo agora composta por nitretos, titânio e nitrogênio.

A literatura reporta que diferentes modos de crescimento podem ocorrer quando um filme é crescido por condensação de um vapor sobre um substrato. Os fenômenos de crescimento do filme, descritos nos modelos de zona de estrutura, destacam estas correlações com a morfologia resultante (KUSANO, 2019; THORNTON, 1977). O aumento da espessura do filme pode ter influência nos valores de rugosidades apresentados, entretanto, neste trabalho, os resultados apontados na Figura 4.1.4, não evidenciam uma relação direta, a exceção, foram os processos onde a potência aplicada foi de 350 e 400 W.

Figura 4.1.4.1 - Rugosidade (RMS) e espessura dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em substratos de silício.



A literatura reporta (FU et al., 2023) que a variação da rugosidade pode também estar relacionada à competição e ao crescimento competitivo dos cristais durante a formação do filme, e esta competição foi evidenciada nos difratogramas apresentados no item 4.1.3.

Nos estudos realizados, por Kostenbauer et al (KÖSTENBAUER et al., 2007) é relatada a variação dos coeficientes de textura dos filmes de TiN em função da espessura do filme formado. O aumento da espessura promove o aumento da intensidade dos picos de TiN com orientação (110) e (200) e para os filmes mais finos a orientação (220) é mais intensa, similares aos observados neste trabalho.

4.1.5 – Molhabilidade (Ângulo de contato) e Energia de Superfície dos Filmes Ti e TiN.

Na tabela 4.1.5.1 são apresentados os resultados de ângulo de contato e energia de superfície dos filmes de titânio e nitreto de titânio, depositados em substratos de silício.

Tabela 4.1.5.1 - Ângulo de contato e energia de superfície dos filmes de Ti e TiN sobre substratos de silício.

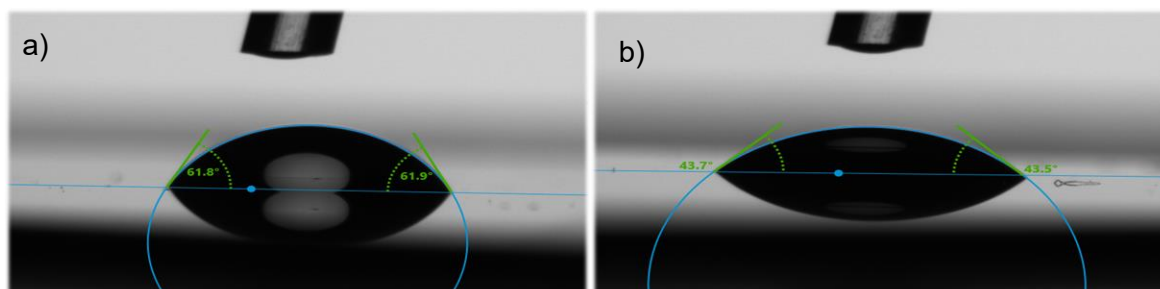
Potência (W)	Vazão de N ₂ (sccm)	Ângulo de Contato (°)	Energia de Superfície (mN/m)
150	0	80 ± 1	46.8 ± 0.2
	6	83 ± 2	41.2 ± 0.4
	10	89 ± 3	40.1 ± 0.2
	15	85 ± 1	41.2 ± 0.4
	25	89 ± 2	40.8 ± 0.2
	37	86 ± 2	47.8 ± 0.2
200	0	85 ± 1	40.7 ± 0.2
	6	68 ± 4	38.3 ± 0.3
	10	86 ± 2	37.7 ± 0.4
	15	88 ± 2	42.5 ± 0.8
	25	85 ± 1	45.4 ± 0.8
	37	86 ± 2	39.1 ± 0.3
250	0	87 ± 1	45.1 ± 0.2
	6	62 ± 4	—
	10	89 ± 2	48.1 ± 0.4
	15	90 ± 1	35.7 ± 0.7
	25	76 ± 1	43.0 ± 0.6
	37	87 ± 1	45.9 ± 1.3
300	0	82 ± 1	44.4 ± 0.3
	6	43 ± 5	—
	10	88 ± 1	42.8 ± 0.2
	15	85 ± 1	41.6 ± 0.4
	25	81 ± 1	39.9 ± 0.2
	37	85 ± 1	46.4 ± 0.4
350	0	84 ± 1	41.7 ± 0.1
	6	23 ± 4	—
	10	12 ± 5	—
	15	50 ± 2	—
	25	78 ± 2	44.1 ± 0.4
	37	84 ± 1	44.4 ± 0.4
400	0	82 ± 1	48,5 ± 0,2
	6	20 ± 5	—
	10	22 ± 5	—
	15	50 ± 6	—
	25	80 ± 3	43.7 ± 0.3
	37	73 ± 4	45.1 ± 0.3

Quando avaliada a condição onde somente o gás argônio foi empregado, e, portanto, somente o filme metálico de titânio foi depositado, a característica hidrofílica foi constatada em todas as condições de processo, isto é, para as potências de 150, 200, 250, 300, 350 e 400 W, os ângulos observados foram de $(80 \pm 1)^\circ$, $(85 \pm 1)^\circ$, $(87 \pm 1)^\circ$, $(82 \pm 1)^\circ$, $(84 \pm 1)^\circ$ e $(82 \pm 1)^\circ$, respectivamente.

A mesma característica, predominantemente hidrofílica, também foi observada nos filmes de TiN. A exceção foi para os processos onde a potência aplicada foi de 250 W e a vazão de nitrogênio e nitrogênio foram de 15 e 37 sccm, onde uma característica hidrofóbica foi constatada, isto é, um ângulo de $(90 \pm 1)^\circ$.

Para a condição de processo onde a vazão de nitrogênio utilizada foi de 6 sccm, com as potências de 250 e 300 W, Fig. 4.1.5.1 (a) e (b), respectivamente, foram constatados os valores de $(62 \pm 4)^\circ$ e $(43 \pm 5)^\circ$, onde observa um filme com uma tendência mais hidrofílica.

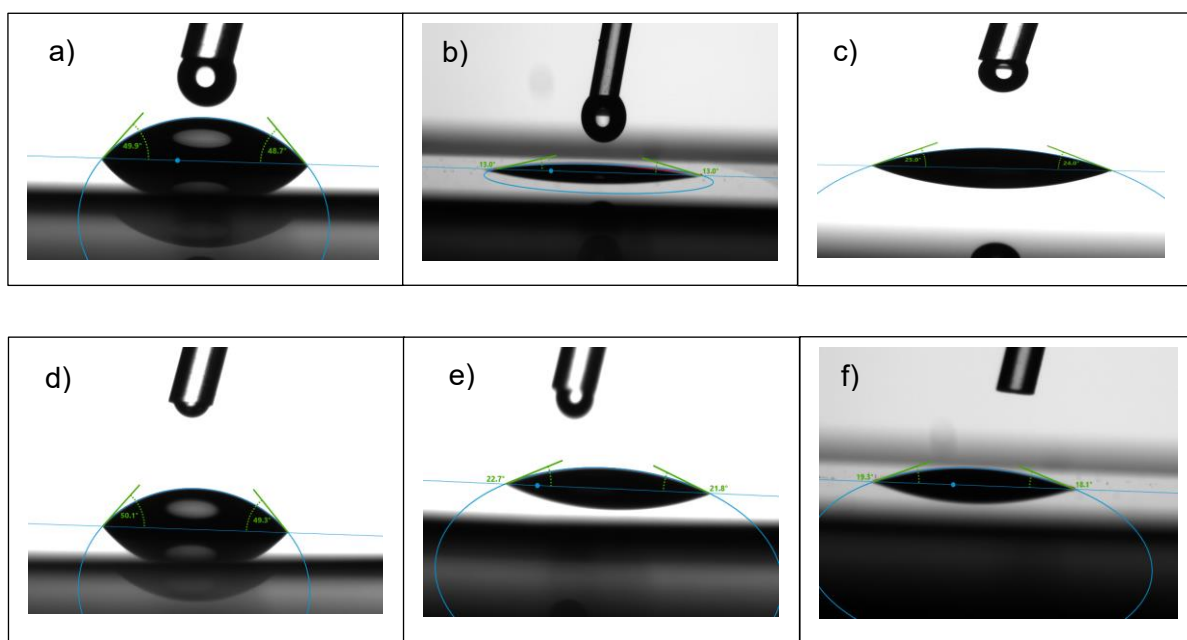
Figura 4.1.5.1 (a) e (b) - Ângulo de contato do filme de TiN submetido as potências de 250 e 300 W, com uma vazão de 6 sccm de nitrogênio.



A diminuição do ângulo de contato também foi observada para as amostras submetidas ao fluxo de nitrogênio de 6, 10 e 15 sccm, na potência de 350 W, a média

dos valores observados foram de $(23 \pm 4)^\circ$, $(12 \pm 5)^\circ$ e $(50 \pm 2)^\circ$, que correspondem às Figuras 4.1.5.2 (a), (b) e (c) respectivamente. Para a potência de 400 W, os ângulos obtidos foram de $(50 \pm 6)^\circ$, $(22 \pm 5)^\circ$ e $(20 \pm 5)^\circ$, que correspondem às Figuras 4.1.5.2 (d), (e) e (f), respectivamente.

Figura 4.1.5.2 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) - Ângulo de contato do filme de TiN submetido às potências de 350 e 400 W. Para as vazões de nitrogênio de 6, 10 e 15 sccm.



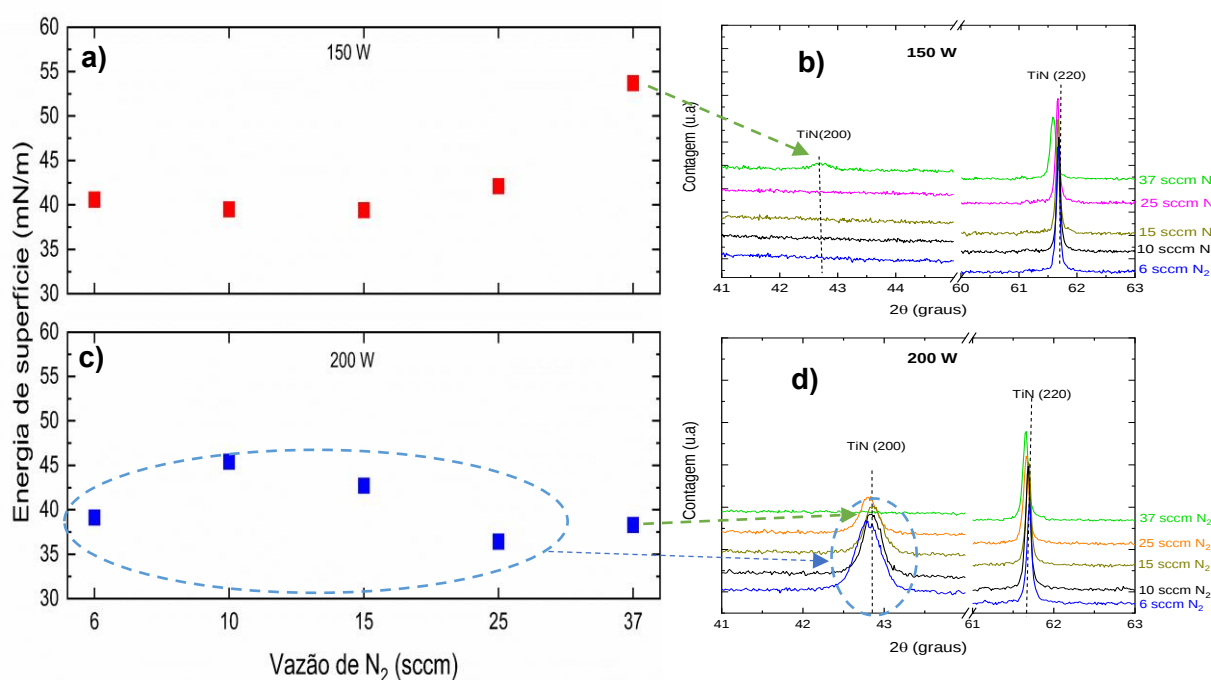
O efeito da variação do nitrogênio, na formação dos filmes de TiN foram relatados nos estudos de Chio et al (CHOI et al., 2014) onde as variações do ângulo de contato foram observadas em função da variação de nitrogênio e o comportamento hidrofílico foi reportado, semelhante ao reportado neste trabalho. Contudo, é destaque neste estudo, que a contribuição das fases amorfas, a proporção das fases metálicas e nitretos, podem impactar nas orientações preferenciais de crescimento, podem influenciar nos valores de ângulo de contato.

A variação do nitrogênio também refletiu nos valores de energia de superfície, conforme relatados na tabela 4.1.5.1. A determinação da energia de superfície envolvendo elementos sólidos não é algo trivial. Aspectos como a heterogeneidade do material, a rugosidade, a composição química, entre outros, podem alterar a energia livre superficial de forma considerável (PANG et al., 2015). Bobzin e Pang et al (LUGSCHEIDER; BOBZIN, 2001; PANG et al., 2015) demonstraram em seus estudos que estrutura cristalina dos filmes de TiN, interferem na energia de superfície, já que durante o crescimento dos filmes, os átomos tendem a se organizar nos planos cristalinos de menor energia superficial. Neste trabalho, foram evidenciadas competições no crescimento preferencial durante a formação do filme de TiN, promovidas pela variação da composição dos gases e das potências utilizadas, que refletiram nos valores de energia de superfície e ângulo de contato apresentado na Tabela 4.1.5.1.

Avaliando a condição de processo onde a potência de 150 W foi aplicada, nota-se um valor praticamente constante dos valores de energia de superfície para as vazões de nitrogênio de 6, 10, 15 e 25 sccm. A maior variação da energia da superfície ocorreu na condição de processo onde o fluxo de nitrogênio utilizado foi de 37 sccm o valor de (47.8 ± 0.2) mN/m foi observado (Figura 4.1.5.3 (a)), quando associado ao difratograma correspondente (Figura 4.1.5.3 (b)), contata-se a formação de um pico na posição $2\theta = 42,7^\circ$ de TiN (200) de baixa intensidade, entretanto, a elevação da potência para 200 W, reflete em uma redução na intensidade deste pico, e como consequência uma redução no valor de energia de superfície $((39,1 \pm 0.3)$ mN/m) foi observado. Em contrapartida, a fase TiN (200) foi identificada nos demais processos (vazões de nitrogênio de 6, 10, 15 e 25 sccm), indicando uma competição na

orientação preferencial está sendo promovida, que por sua vez irá ocasionar variações nos valores de energia superficial.

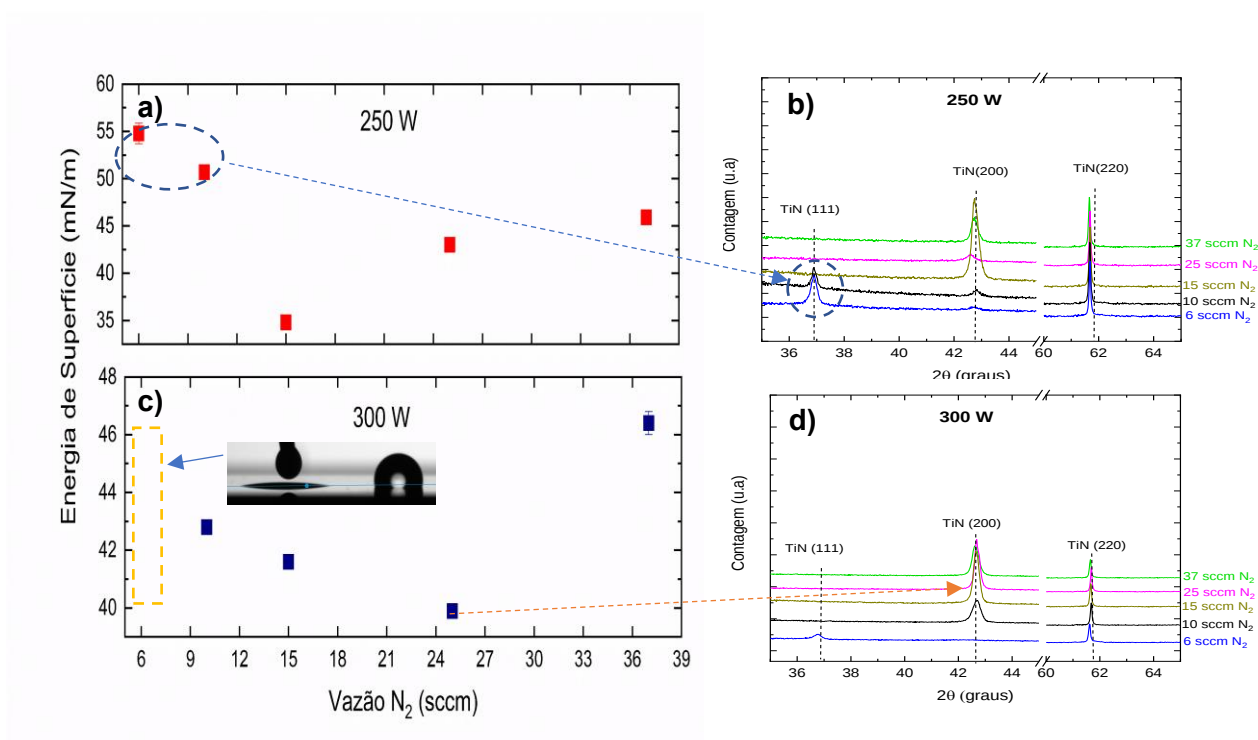
Figura 4.1.5.3 (a), (b), (c) e (d) - Energia de Superfície e difratogramas dos filmes de Ti e TiN depositados em substratos de silício para potências de 150 e 200 W.



O aumento da potência para 250, 300, 350 e 400 W refletiram na ordem preferencial de crescimento do filme. Na condição de processo onde a potência de 250 W e a vazão de 10 sccm de nitrogênio foram utilizadas, obteve-se o maior valor de energia de superfície, que foi de $(48,1 \pm 2)$ mN/m (Fig. 4.1.5.4 (a)). Quando comparado com o difratograma correspondente, Figura 4.1.5.4 (b), nota-se a formação da fase TiN (111) na posição $2\theta = 37.4^\circ$ e da fase TiN (200) na posição 2θ de 42.7° . Nesta mesma potência (250 W), porém, para a condição de processo de 15 sccm de N_2 , o aumento da pressão parcial do nitrogênio refletiu no menor valor de energia de $(35,7 \pm 0,7)$, assim como na formação de um pico intenso, de TiN (200)

na posição 42.7° . Já para 300 W, a fase TiN (200) passou a ser predominante. Uma redução nas intensidades dos picos com orientação TiN (111) e (200) foram observadas (Figura 4.1.5.4 (d)), que foram seguidas pela redução da energia de superfície, na condição 10 sccm de nitrogênio, assim como uma elevação da energia de superfície para (41.6 ± 0.4) mN/m foi observada para a condição de processo onde o fluxo de nitrogênio foi de 15 sccm, conforme ilustrado na Figura 4.1.5.4 (c).

Figura 4.1.5.4 (a), (b), (c) e (d) - Energia de Superfície e difratogramas dos filmes de Ti e TiN depositados em substratos de silício para potências de 150 e 200 W.

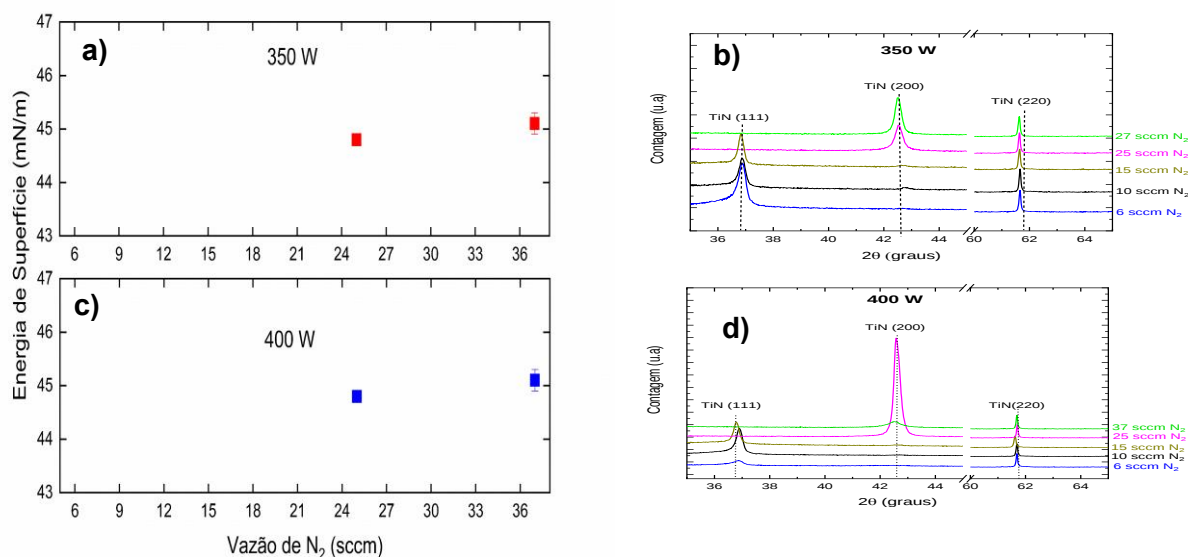


Não foi possível medir o ângulo da gota com o componente apolar (diiodometano), o que impossibilitou avaliar a energia de superfície dos filmes de TiN, para as condições de processo onde a vazão de 6 sccm de nitrogênio nas potências

de 250 e 300 W, assim como quando aplicado as vazões de 6, 10 e 15 sccm para as potências de 350 e 400 W.

Para as condições de processo de 350 e 400 W, evidenciou-se um valor muito similar de energia de superfície para as vazões de 25 e 37 sccm, conforme apresentada nas Figuras 4.1.5.5 (a) e (c). A fase TiN (111), foi identificada com as vazões de 6, 10 e 15 sccm, nos difratogramas apresentados nas Fig. 4.1.5.5 (b) e (d). Se comparados com os resultados de ângulo de contato, apresentados na Tabela 4.1.5.1, sob as mesmas condições de processos, pode-se constatar que uma variação significativa do ângulo de contato também foi observada.

Figura 4.1.5.5. (a), (b), (c) e (d) - Energia de Superfície e difratogramas de raio X, dos filmes de Ti e TiN depositados em substratos de silício para potências de 350 e 400 W.



Nas análises apresentadas, constatou-se que o crescimento preferencial e as intensidades das fases obtidas podem ter contribuído para as variações de ângulo de

contato e energia de superfície, entretanto, este não pode ser o único parâmetro a ser considerado.

Para se ter como exemplo, podemos citar o processo onde a potência de 400 W, onde um pico intenso indicando uma boa cristalinidade foi observada com a vazão de 25 sccm, contudo, na condição de 350 W, observou-se o mesmo pico, porém com intensidade menor e valores de energia de superfície similares. Embora não tenha sido observado uma correlação direta entre o ângulo de contato, a energia de superfície, a rugosidade e a espessura dos filmes depositados, o estudo de Pang et al. (2015) sugere que alterações nas tensões residuais, induzidas pelo aumento do tamanho de grão, podem influenciar a densidade do filme TiN. Essa mudança, por sua vez, impacta a relação das intensidades preferenciais do filme, afetando os valores de energia de superfície e ângulo de contato.

Portanto, a morfologia, a rugosidade, as características estequiométricas podem afetar a densidade e a cristalinidade dos filmes, influenciando nas características de molhabilidade e energia de superfície do filme formado (DHANARAJ et al., 2019), logo estudos mais aprofundados se fazem necessários para um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos.

4.2 - Deposição do filme de TiN-Ag.

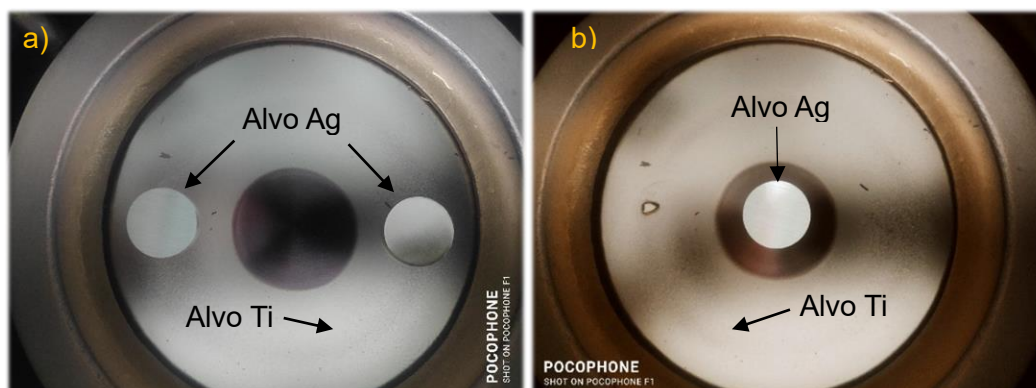
Neste tópico, são apresentados os resultados da caracterização dos filmes de nitreto de titânio e prata (TiN-Ag) depositados sobre substratos de silício e aço inoxidável ABNT F138.

4.2.1 – Processos iniciais de deposição do filme de TiN-Ag.

Inicialmente, os alvos de prata (diâmetro 25,44 mm) foram posicionados sobre a superfície do catodo de titânio em duas posições distintas dentro da câmara de reação (Figuras 4.2.1.1 (a) e (b)).

A primeira região, denominada de REG1, dois alvos de prata foram posicionados nas regiões onde a energia e a concentração dos íons de argônio são mais intensas, devido à influência do campo magnético do sistema RF. A segunda posição (REG2), o alvo de prata, foi posicionado na parte central do catodo de titânio. A vazão de nitrogênio usada foi de 37 sccm, a potência aplicada foi de 250 W e o tempo de processo foi de 90 min. Obteve-se uma espessura de (1603 ± 139) e (110 ± 8) nm, para as amostras REG1 e REG2, respectivamente. As análises quantitativas da composição elementar realizadas por EDS apresentaram para a amostra REG1 uma concentração de prata de (96.5 ± 0.3) e titânio de $(3,5 \pm 0,4)$ at.%, indicando um filme muito rico em prata.

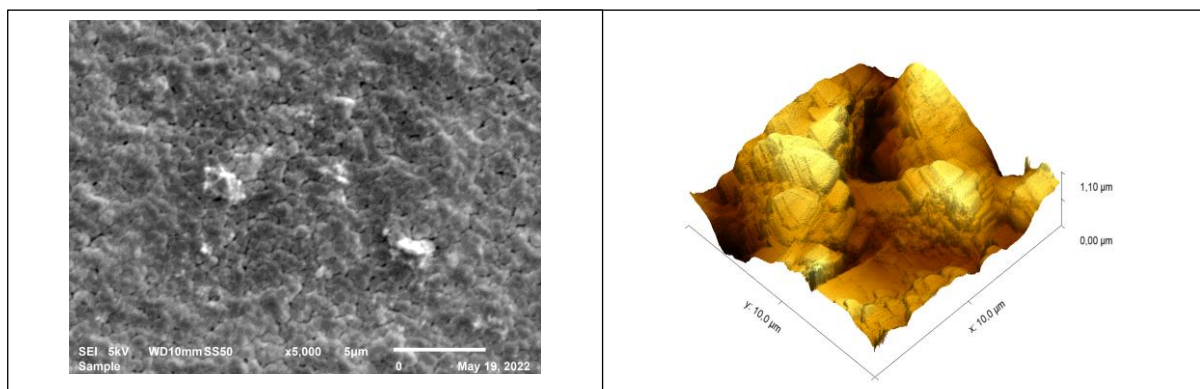
Figura 4.2.1.1 (a) e (b) - Posicionamento dos alvos de Ag sobre a superfície do Titânio.



Fonte: Autor

Os resultados das análises MEV e AFM são apresentados na Figura 4.2.1.2, e evidenciaram uma topografia irregular com a formação de um filme rugoso, pode ser observado com a análise AFM, sendo que a RMS obtida foi de (206 ± 2) nm. As análises EDS indicaram uma concentração de prata de (96,51 at.%) e titânio de (3,49 at.%).

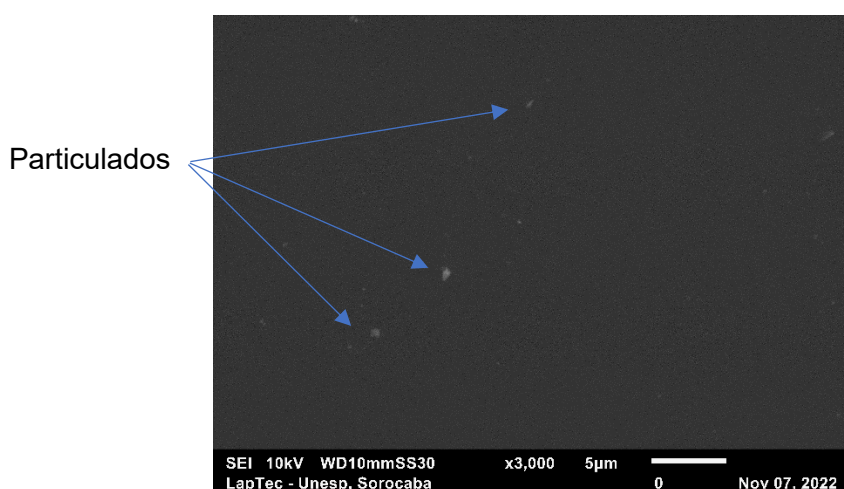
Figura 4.2.1.2. - Micrografia obtida por MEV, com ampliação de 5.000x e imagem AFM 3D da amostra REG1 depositado em silício.



Fonte: Autor

Para a condição REG2, Figura 4.2.1.3, onde o alvo de prata foi posicionado sobre o alvo de titânio na parte central do catodo, a micrografia MEV indicou uma topografia uniforme, com a presença de alguns particulados, distribuídos de forma aleatória. As análises EDS indicaram um filme com uma baixa concentração de Ag (em torno de 0,9 at. %), enquanto a concentração de titânio foi de 36,9 at. % e do nitrogênio 62,2 at. %.

Figura 4.2.1.3. - Micrografia obtida por MEV, com ampliação de 3.000x da amostra REG2 depositada em silício.

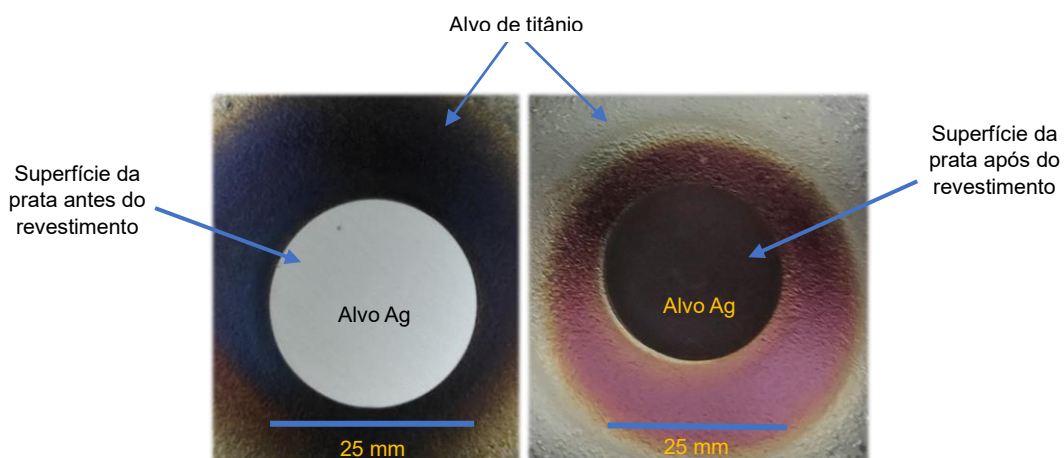


Fonte: Autor

Após o processo de revestimento, observou-se que o alvo de prata estava com um aspecto enegrecido (Fig. 4.2.1.4), sugerindo a formação de uma camada passiva sobre a sua superfície. A análise EDS indicou a presença de titânio e nitrogênio sobre a superfície do alvo de prata. Por se tratar de uma região onde o bombardeamento com os íons de argônio é menos intenso, pode-se inferir que os íons de argônio não

tenham energia suficiente para remover a camada de nitretos formada, resultando em uma baixa remoção dos átomos de Ag.

Figura 4.2.1.4 – Aspecto superficial do alvo de prata antes e depois do processo REG2.

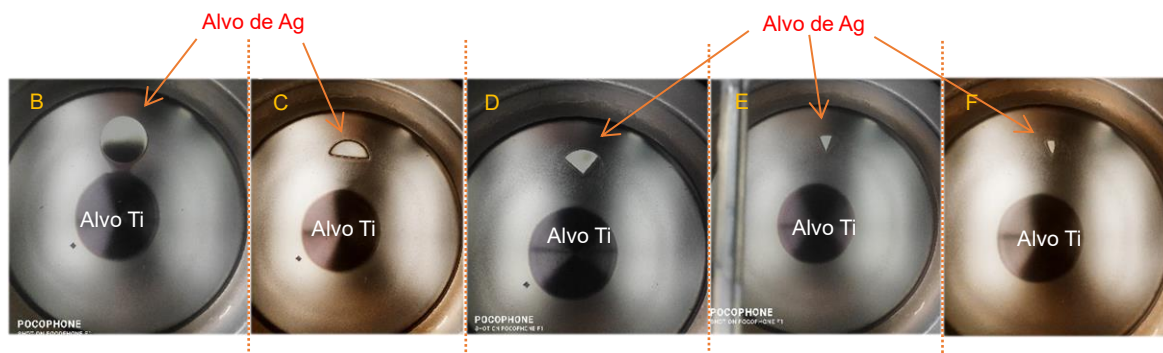


Fonte: Autor

Analisando os resultados, verifica-se na condição REG1, um filme muito rugoso com uma elevada concentração de prata, enquanto para a condição REG2 tem-se um filme com uma baixa concentração de Ag, portanto, em virtude destes resultados optou-se em reposicionar os alvos de prata dentro do reator, ajustar a vazão dos gases argônio e nitrogênio para uma pressão parcial de 4 mTorr para cada gás e elevar a potência para 350 W, conforme descrito no item 3.2.2.

Nesta nova configuração, 5 pedaços de Ag, denominados de B, C, D, E e F, foram preparados, cortados e posicionados estrategicamente sobre o catodo de titânio em posições onde a intensidade do bombardeamento com os íons de argônio é mais intensa, Fig. 4.2.1.5.

Figura 4.2.1.5 - Distribuição dos alvos de prata sobre o catodo de titânio dentro do reator magnetron sputtering.



Fonte: Autor

A área exposta da Ag para a formação do filme de TiN-Ag, assim como a razão percentual entre a prata/titânio é apresentada na tabela 4.2.1.1. Uma vez definida a distribuição e a área exposta da prata, deu-se início ao processo de deposição dos filmes de TiN-Ag.

Tabela 4.2.1.1 - Distribuição (posicionamento) dos alvos de prata e titânio para a obtenção dos filmes de TiN-Ag.

Posição	Alvo Ag (Área - mm ²)	Alvo Ti (Área - mm ²)	Razão das Áreas (Ag / Ti) %
F	32	15361	0.2
E	64	15329	0.4
D	127	15266	0.8
C	254	15139	1.7
B	507	14886	3.4

A Tabela 4.2.1.2 apresenta os valores de espessura e a taxa de deposição que foi obtida dividindo a espessura pelo tempo de deposição, que foi de 90 min. O potencial de alto polarização do plasma (VDC) para as diferentes pressões utilizadas também é apresentado.

Os resultados apresentados evidenciam a influência da área exposta do alvo de prata na formação do filme, isto é, quanto maior for a área exposta do *target* de Ag, maior a taxa de deposição.

Tabela 4.2.1.2 - Espessura, taxa de deposição e potencial do plasma para os filmes de TiN-Ag depositados sobre substrato de silício.

Amostras	Alvo Ag (área - mm ²)	Espessura (nm)	Taxa de Deposição (nm/min)	VDC (V)
F1	32	407 ± 23	4.5 ± 0.3	- 230 ± 3
E1	64	483 ± 42	5.4 ± 0.5	- 234 ± 4
D1	127	642 ± 30	7.1 ± 0.3	- 236 ± 3
C1	254	663 ± 28	7.4 ± 0.3	- 234 ± 4
B1	507	984 ± 40	10.9 ± 0.4	- 233 ± 2

Os resultados estão coerentes com os reportados na literatura. (WASA, 2012) destaca que a taxa de evaporação (*sputter yield*) da Ag é superior a 2,6 átomos/íons enquanto o Ti é de aproximadamente 0,4 “átomos/íons” de argônio (400eV), Fig. 4.2.1.2.

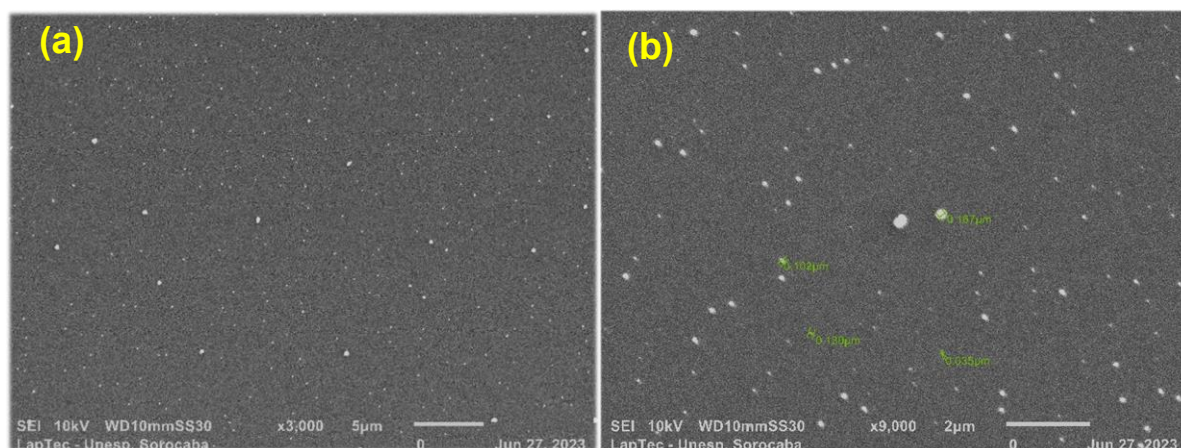
Avaliando as amostras D1 e C1, onde a área exposta da prata foi de 127 e 254 mm², nota-se valores de espessura próximos, o que sugere alguma variação no processo de deposição.

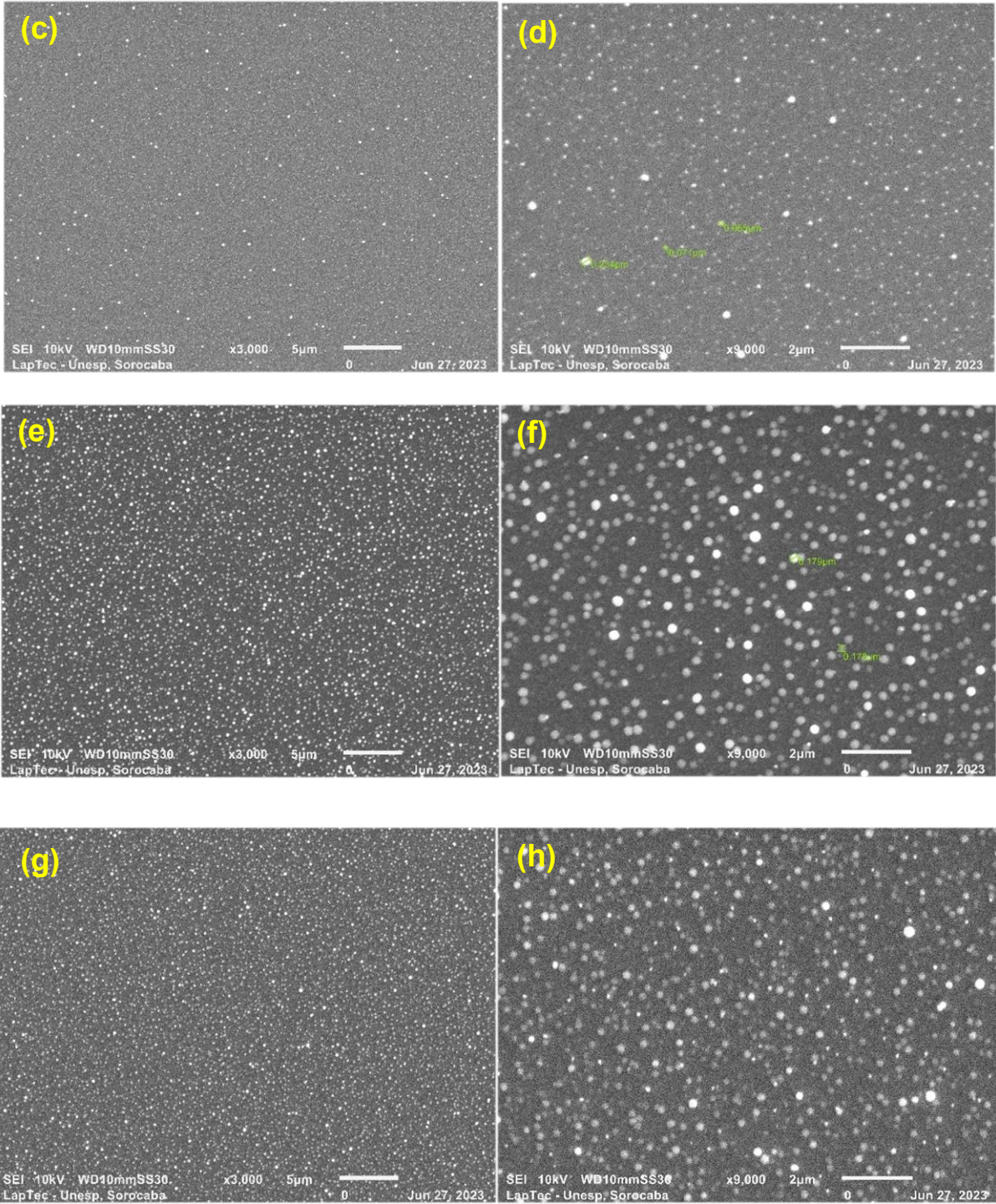
4.2.2 – Microestrutura, Composição Elementar e Morfologia do Filme de TiN-Ag.

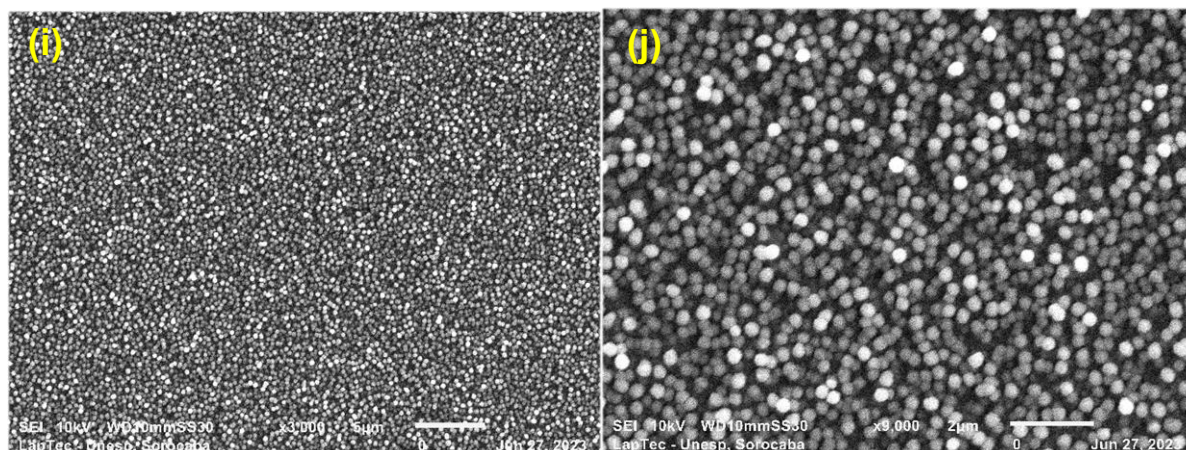
Neste tópico é apresentada a morfologia superficial dos filmes de TiN-Ag, com aumento de 3000 e 9000x, depositadas em silício nas condições descritas na seção 3.2.1. As análises realizadas com auxílio do microscópio eletrônico de varredura, foram realizadas visando avaliar as características da superfície e a possível presença de particulados de prata.

Nas Figuras 4.2.2.1 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) e (j), são apresentadas as microestruturas e as morfologias dos filmes de TiN-Ag, com aumento de 3000 e 9000x das amostras, denominadas de F1, E1, D1, C1 e B1 (conforme descrito na tabela 4.2.1.1). Particulados brilhantes, distribuídos de forma aleatória, foram observados ao longo da superfície dos filmes depositados. Medições realizadas com auxílio do MEV, indicaram que os diâmetros destes particulados estão na faixa de 0,07 a 0,3 μm .

Figura 4.2.2.1 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) e (j) - Micrografias dos filmes de TiN-Ag depositado sobre silício, na condição de 350 W com aumento de 3000 e 9000X em função da área da Ag.







Fonte: Autor

Um aumento na densidade de particulados brilhantes distribuídos de forma aleatória sobre a superfície do filme formado é constatado. Este aumento está dentro do esperado, se tomarmos como referência as taxas de deposição apresentadas na tabela 4.2.1.2, e está associado ao aumento da área exposta de Ag nos diferentes processos empregados.

Resultados similares foram encontrados na literatura, o que indica que os resultados obtidos neste estudo estão coerentes. Marques et al (MARQUES et al., 2015) em seu trabalho de fabricação de sensores para próteses, depositou filmes de Ti-Ag e TiN-Ag-TiN. Neste estudo, as concentrações de 5 e 10 at. % Ag foram evaporados, gerando assim micrografias semelhantes às obtidas neste trabalho. Akhavan, (AKHAVAN, 2009) no seu trabalho depositou nanocubos de cristais de TiN-Ag em substratos de silício, por RF Magnetron Sputtering e observou aglomerados esféricos de Ag distribuídos ao longo da superfície do substrato e o aumento da presença de particulados, segregados nos limites do grão, revelando-se como pontos brilhantes, e que a quantidade destes pontos estavam intimamente associados ao

aumento da espessura do filme, resultados estes similares aos observados neste trabalho.

Na tabela 4.2.2.1 é apresentada a composição elementar dos elementos presentes nos filmes de TiN-Ag depositados sobre substratos de silício. Os resultados indicam que a concentração do nitrogênio permaneceu praticamente constante em todos os processos empregados. Contudo, a quantidade de Ag presente no filme aumenta à medida que aumentamos a área exposta do alvo de prata, refletindo na redução da evaporação do titânio.

Tabela 4.2.2.1 - Composição elementar dos filmes de TiN-Ag depositados sobre substrato de silício.

Amostras	Alvo Ag (área - mm ²)	Composição (At. % Ag)	Composição (At. % N)	Composição (At. % Ti)
F1	32	4.1 ± 0.4	58.3 ± 0.9	37.6 ± 1.0
E1	64	6.3 ± 1.2	59.1 ± 0.3	34.6 ± 1.2
D1	127	8.3 ± 0.5	60.4 ± 0.9	31.3 ± 1.4
C1	254	9.1 ± 0.7	59.3 ± 0.9	31.5 ± 1.5
B1	507	14.6 ± 0.3	59.0 ± 0.5	26.4 ± 0.1

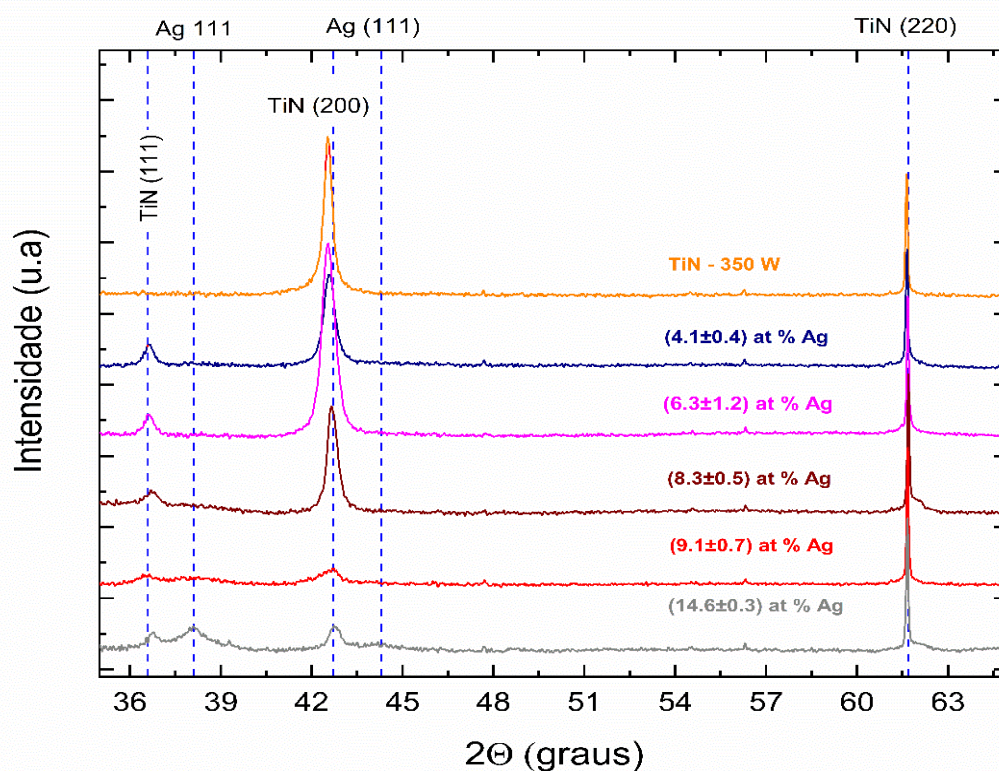
Os resultados apresentados estão coerentes, se comparados com as micrografias apresentadas nas Figuras 4.2.2.5 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) e (j), onde se observa um aumento de particulados brilhantes distribuídos ao longo da superfície das amostras, inerentes a maior taxa de evaporação da prata quando comparada com o titânio (WASA, 2012).

Quando comparados os resultados das amostras C1 e D1, nota-se valores próximos da composição da prata (se considerarmos o erro da medição), semelhante ao valores de espessura observados na tabela 4.2.1.2, o que valida as medições realizadas, porém não descarta que uma variação de processo, como, por exemplo, o deslocamento da prata durante o processo de deposição, pode ter ocorrido.

4.2.3 – Difractometria por Raios – X.

Os difratogramas de intensidade em função do ângulo 2θ obtidos pela análise de difração de raios-X para os filmes de TiN-Ag com diferentes concentrações de Ag, depositados em silício, são apresentados na Figura 4.2.3.1. Para a identificação dos picos, foram utilizadas a base de dados CRYSTMET (consultada via Portal da Pesquisa Capes) por meio das fichas cristalográficas de número 131986 e 135185 e a carta ICDD 00-038-142.

Figura 4.2.3.1 - Difratogramas dos filmes de TiN-Ag, depositados em substratos de silício com diferentes concentrações de Ag.



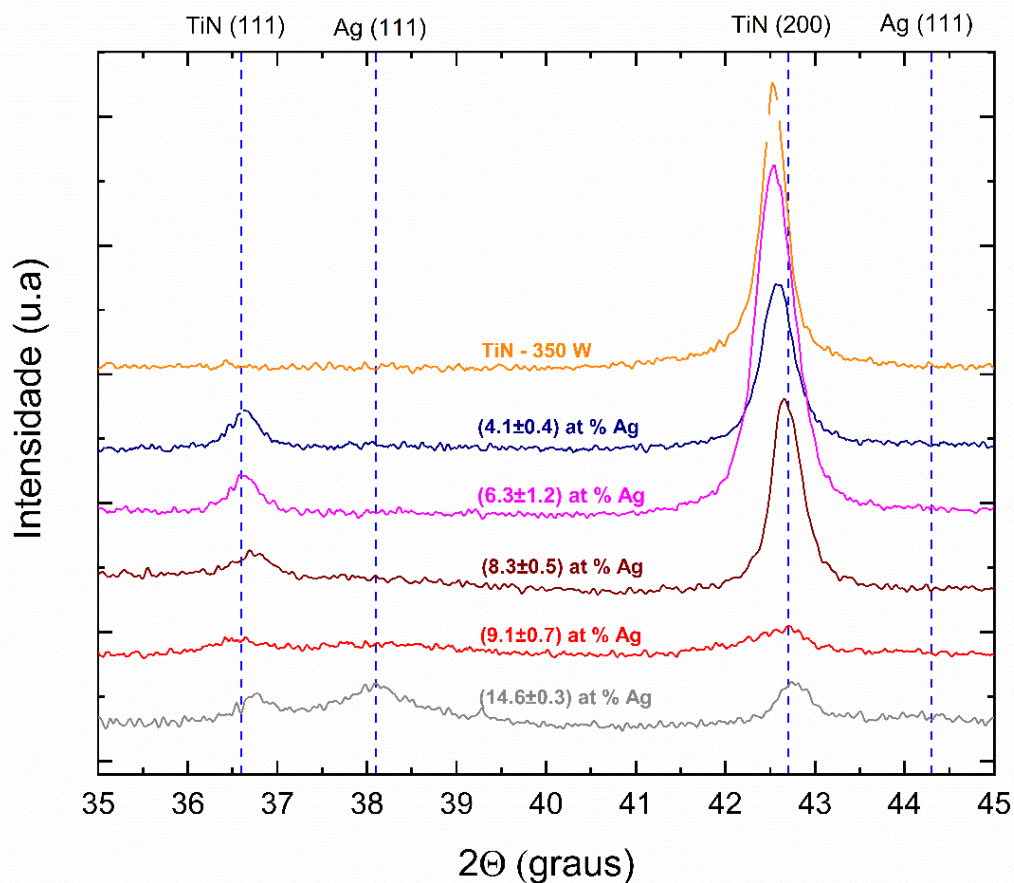
Fonte: Autor

Os difratogramas indicam que os picos mais intensos estão localizados em $36,6^\circ$, $42,7^\circ$ e $61,7^\circ$, que estão muito próximos dos picos TiN (111), TiN (200) e TiN (220), o que sugere que a orientação cristalográfica preferencial é a TiN (200), assim como relatado no item 4.1.3. A presença da estrutura TiN-Ag foi identificada por meio da presença de duas fases cristalinas nas posições $38,1^\circ$ e $44,3^\circ$. Os difratogramas apresentados na Figura 4.2.3.2, ilustram, de forma destacada, as posições $36,6^\circ$ e $38,1^\circ$, para as estruturas cristalinas TiN (111) e TiN-Ag (111), respectivamente, e as posições $42,7^\circ$ e $44,3^\circ$ TiN (200) e TiN-Ag (111) respectivamente. Uma redução das intensidades e um deslocamento dos picos TiN (111) e (200) podem ser observados à medida que a concentração da Ag é elevada. Se analisarmos as amostras onde as concentrações de prata foram de $(9,1 \pm 0,3)$ e $(14,6 \pm 0,3)$ at. % Ag, ambos com fase cristalina Ag (111), observa-se a presença do pico 2θ de $38,1^\circ$, seguido de uma redução das intensidades dos picos TiN (111) e (200), sendo esta última mais significativa.

No trabalho apresentado por Ju et al (JU et al., 2017) também é relatada a ausência da fase Ag (111), contudo a ausência desta fase não quer dizer que a mesma não esteja presente, pois a solubilidade sólida de Ag nos filmes de metais de transição é muito limitada, logo, em seu estudo, os autores sugerem e demonstram que as fases TiN (111) e Ag (111) coexistem.

A incorporação da prata na matriz se torna ainda mais evidente quando comparada com a condição TiN – 350 W, apresentada na Figura 4.4.1. Nota-se que a adição da prata promove a formação da fase TiN (111), assim como uma redução gradativa da fase TiN (200) é detectada.

Figura 4.2.3.2 - Difratomogramas dos filmes de TiN-Ag, depositados em substratos de silício com diferentes concentrações de Ag.



Fonte: Autor

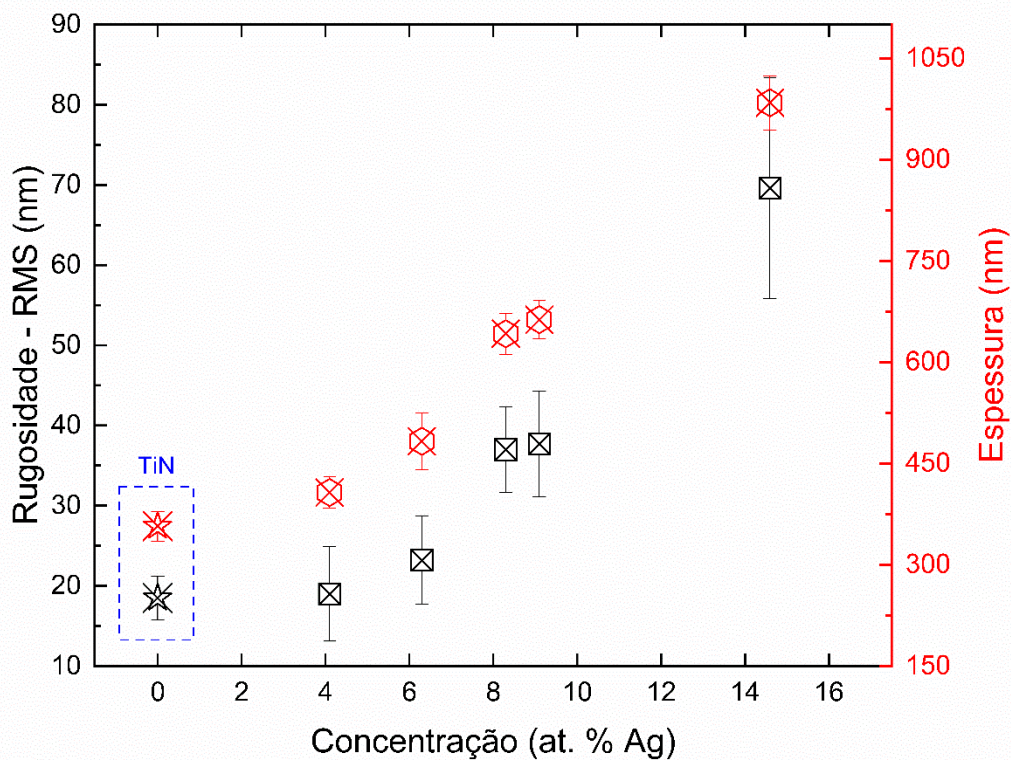
Nos difratogramas apresentados, é possível inferir que a mudança da microestrutura dos filmes de TiN-Ag pode estar relacionada ao processo de geração, transporte e deposição das partículas de Ag pulverizadas, que por sua vez estão intimamente relacionados à área exposta da Ag. Os padrões de difração apresentados evidenciam que a intensidade dos picos TiN (111) são menores do que os picos TiN (200), sugerindo que a orientação preferencial do filme é a (200) e que a sobreposição

dos picos TiN e Ag ocorre de forma gradual com o aumento da densidade da prata no filme formado.

4.2.4 – Rugosidade (RMS).

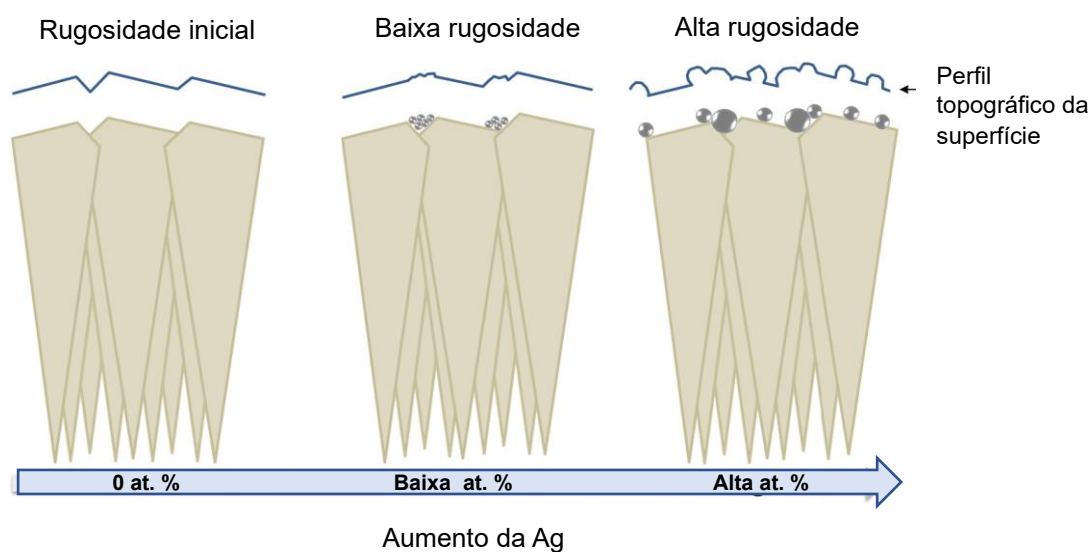
A rugosidade (RMS) dos filmes de TiN-Ag são apresentadas na Figura 4.2.4.1. Neste processo, a potência aplicada foi de 350 W e a vazão de nitrogênio foi de e a pressão parcial utilizada foi 25 sccm e o tempo de deposição foi de 90 min, conforme destacado no item 4.2.1. Avaliando os resultados apresentados, observa-se a influência da adição da prata nos valores de rugosidade. Nas condições de processos utilizadas, constatou-se que quanto maior a densidade Ag, maior é a rugosidade superficial e maior será a espessura do filme.

Figura 4.2.4.1 - Rugosidade – RMS em função da concentração elementar de Ag presente na composição do filme de TiN-Ag.



Se comparado com os resultados obtidos com os filmes de Ti e TiN, depositados sobre as mesmas condições (Figura 4.1.4), pode-se inferir que a adição da prata na composição contribuiu de forma efetiva para o aumento da rugosidade, isto é, quanto maior a espessura e a concentração da Ag presente no filme maior será a rugosidade. Os resultados estão coerentes com os observados na literatura, no trabalho apresentado por Velasco et al (CALDERON VELASCO; CAVALEIRO; CARVALHO, 2016) é destacada a influência da incorporação de prata nos filmes de TiN, conforme apresentado na Figura 4.2.4.2.

Figura 4.2.4.2 - Influencia da incorporação da Ag nos filmes de TiN

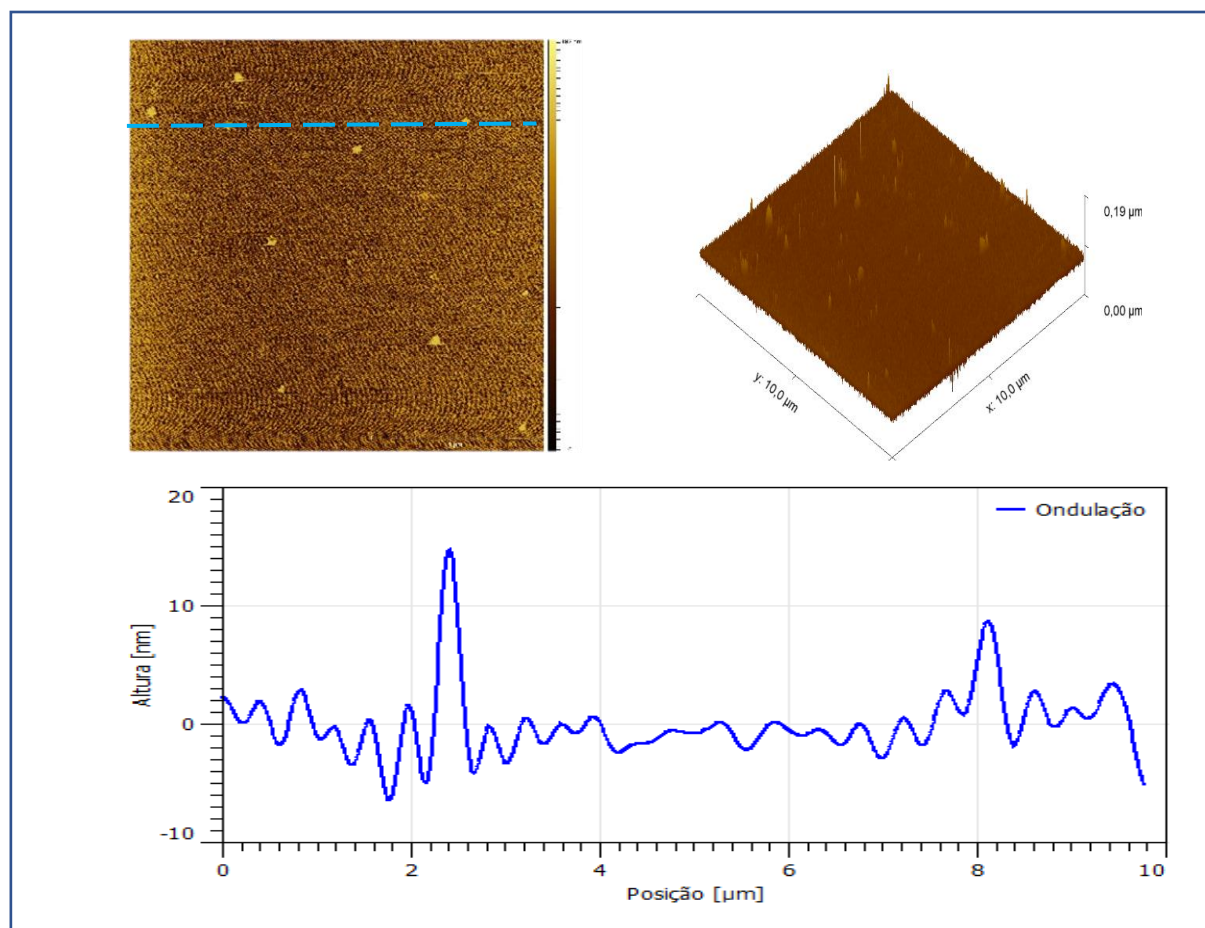


Fonte: Adaptado (CALDERON VELASCO; CAVALEIRO; CARVALHO, 2016).

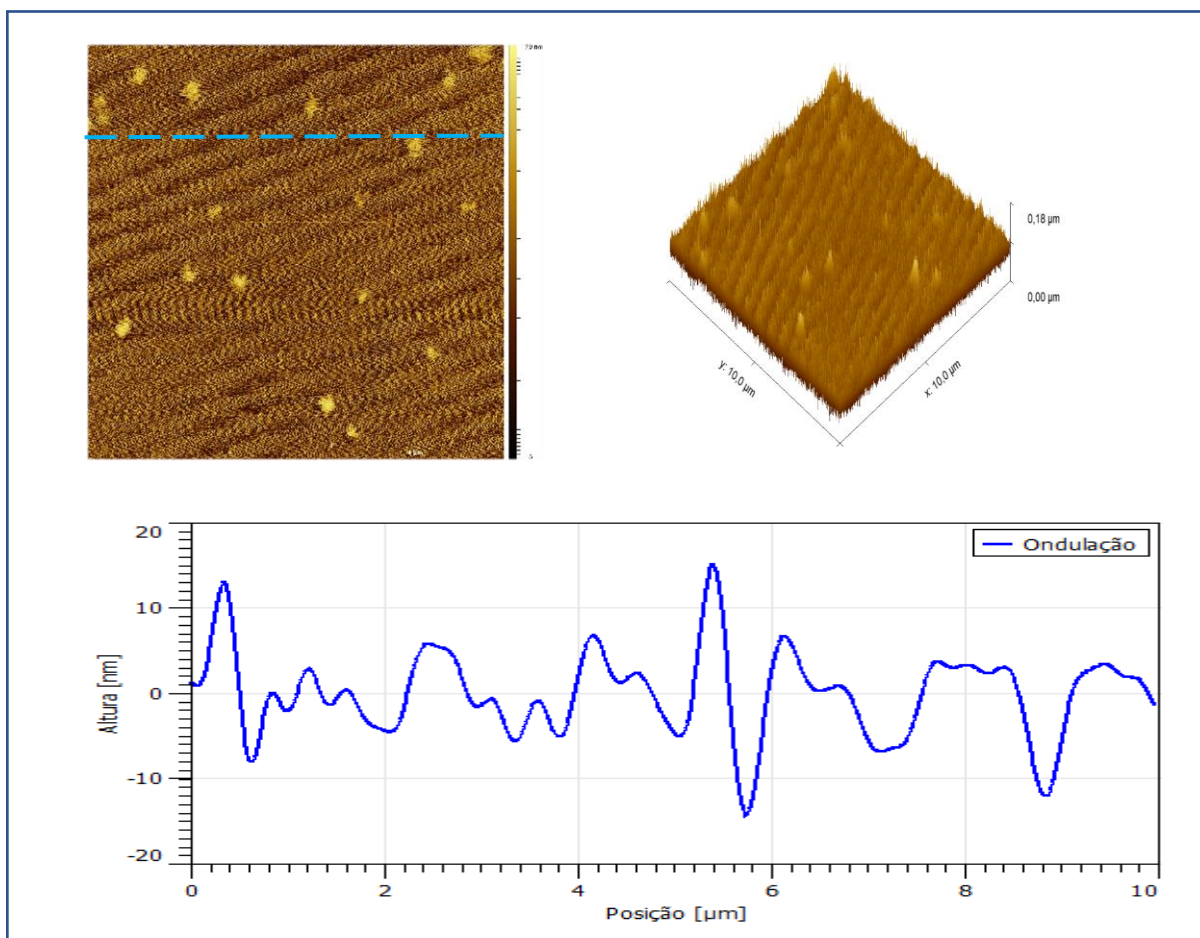
As imagens 2D, 3D e o perfil de ondulação, obtidas pela Análise de Microscopia de Força Atômica (AFM) são apresentadas nas Figuras 4.2.4.3 (a), (b), (c), (d), e (e), onde se observam a distribuição dos particulados ao longo da superfície dos filmes

de TiN-Ag depositados sobre o substrato de silício com diferentes concentrações de prata. Um espaçamento maior entre os particulados foi constatado nos processos de deposição dos filmes de TiN-Ag, nas concentrações de (4.1 ± 0.4) e (6.3 ± 1.2) at. % Ag (Figuras 4.2.5.2 a e b). Esta mesma característica foi observada no estudo apresentado por (SKOVAGER et al., 2013).

Figura 4.2.4.3 - Figura 5 (a), (b), (c), (d) e (e). Imagens 2D, 3D e a ondulação da superfície dos filmes TiN-Ag depositados sobre silício com diferentes concentrações de prata.

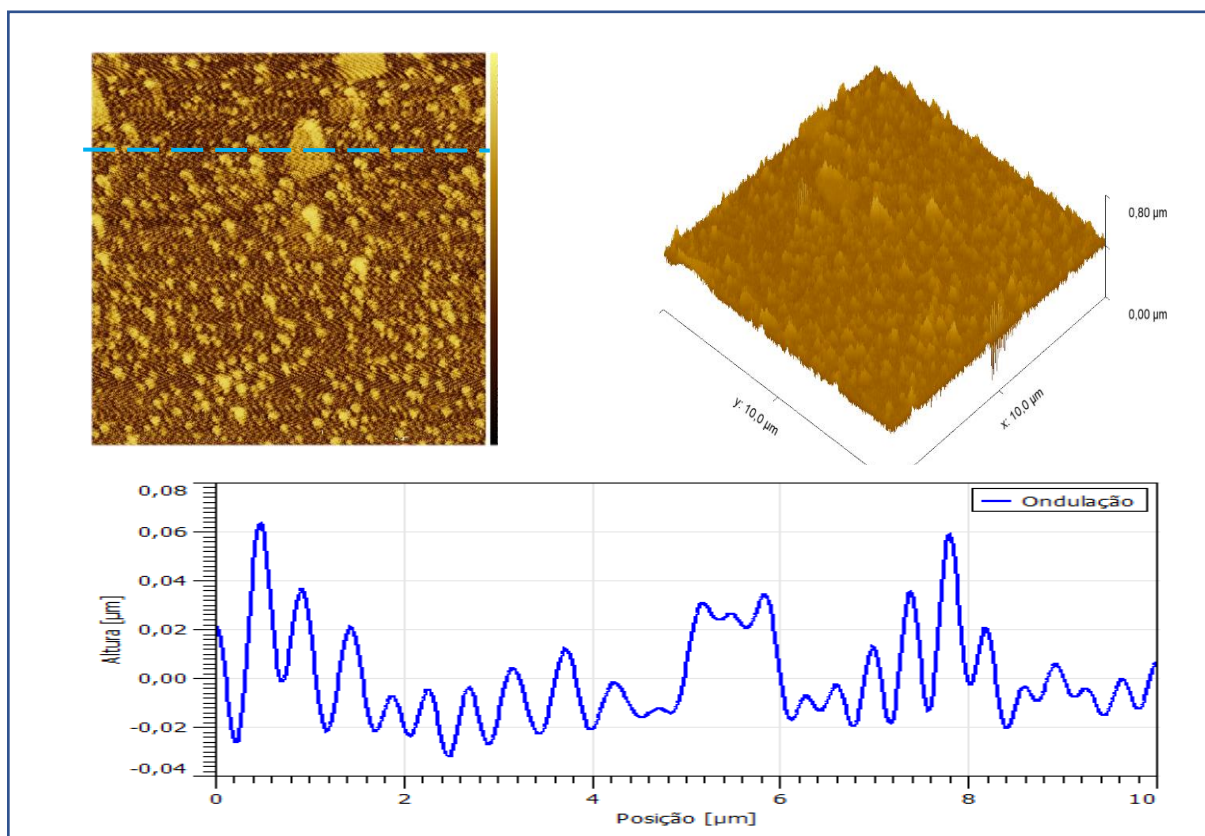


a) (4.1 ± 0.4) at. % Ag

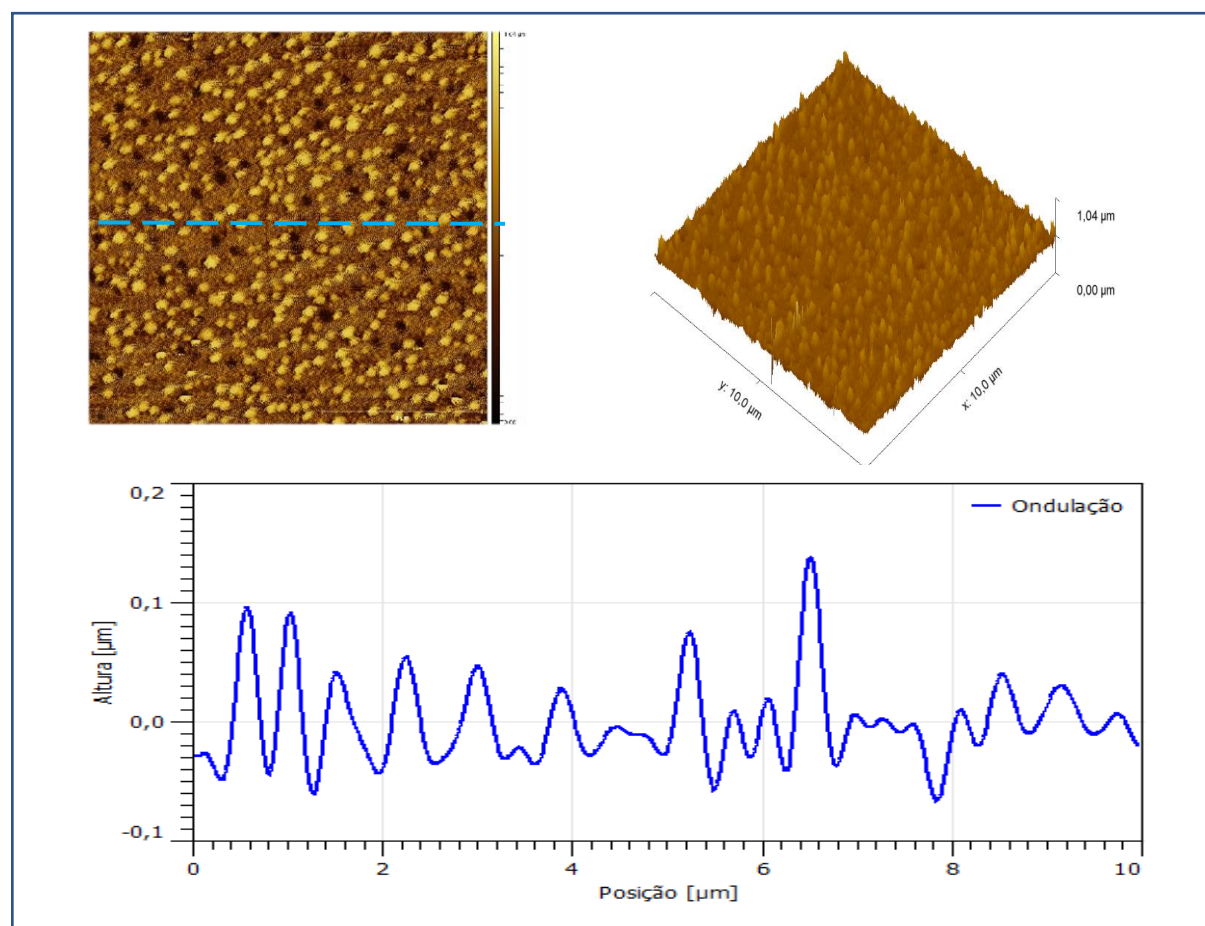


b) (6.3 ± 1.2) at. % Ag

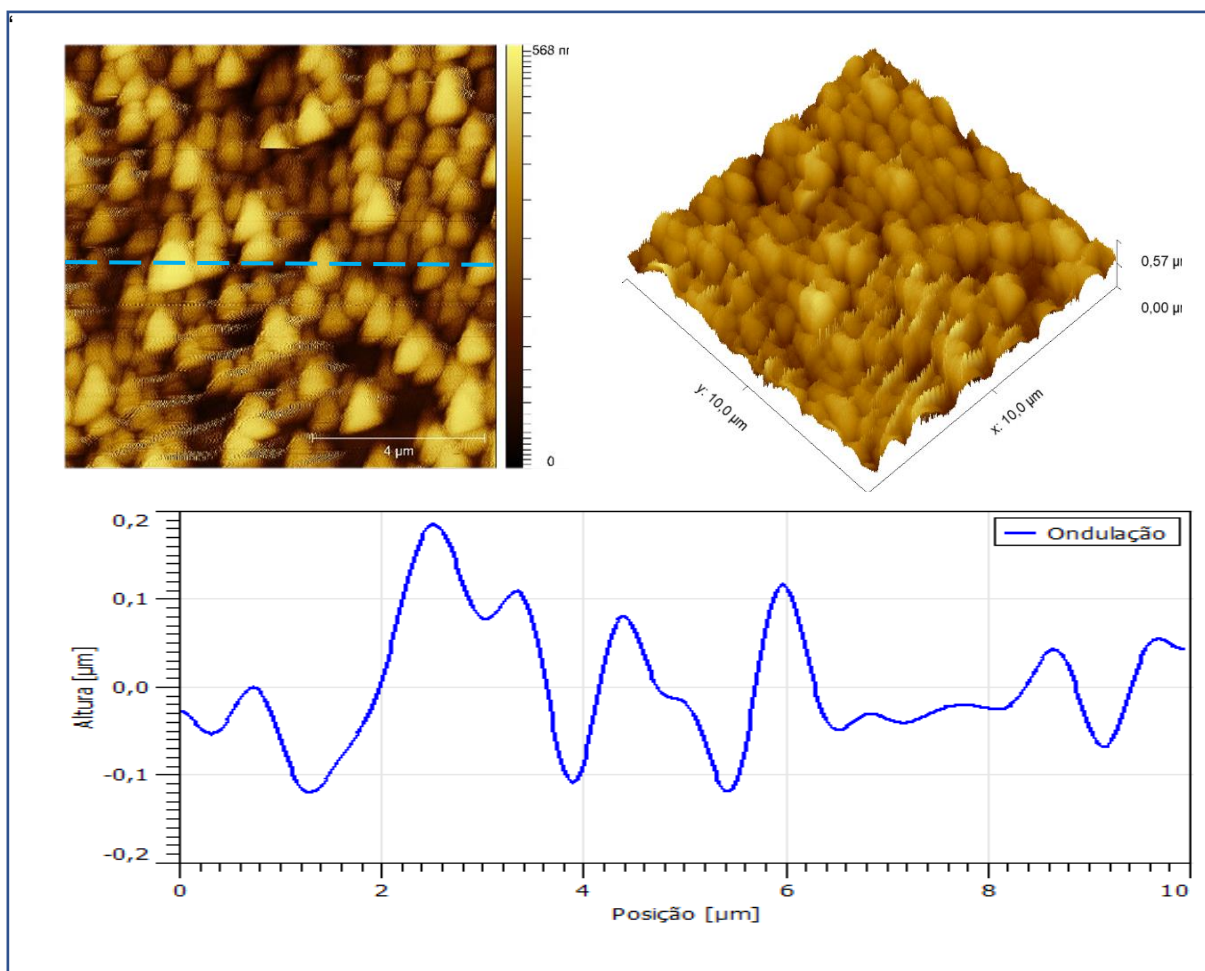
A elevação da taxa de deposição, reflete em uma maior densidade de prata nos filmes de TiN-Ag, que por sua vez promove um aumento na distribuição dos particulados sobre a superfície do revestimento (conforme constatado nas análises MEV apresentadas no item 4.2.2). Resultando na presença e na formação de picos intensos, assim como a formação de vales mais alongados, conforme observado nas Figuras 4.2.5.2 (c), (d) e (e).



c) (8.3 ± 0.5) at. % Ag



d) (9.1 ± 0.7) at. % Ag



e) (14.6 ± 0.3) at. % Ag

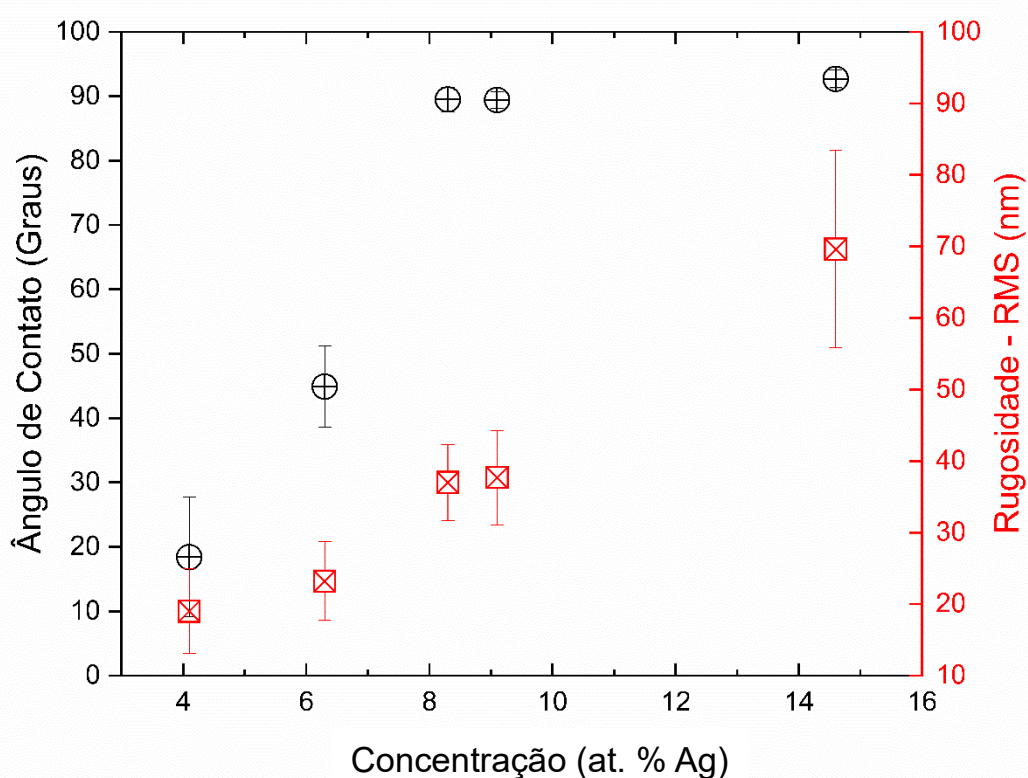
Fonte: Autor

Os resultados apresentados estão coerentes com o trabalho apresentado por Saubade et al (SAUBADE et al., 2019). Neste estudo, imagens tridimensionais de TiN-Ag com concentrações de Ag de (14.94) e (19.04) at. % Ag, evidenciou a alteração da topografia da superfície do aço inoxidável, ressaltando a presença de picos mais altos e vales mais largos e profundos, à medida que a concentração de prata foi elevada. Características estas, similares às observadas neste trabalho.

4.2.5 – Molhabilidade (Ângulo de contato) e Energia de Superfície dos filmes de TiN-Ag.

Para a obtenção dos valores de ângulo de contato e energia de superfície dos o equipamento da marca KRÜSS DSA25E descrito no item 3.5 foi devidamente ajustado para o método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK). Os resultados ângulo de contato em função da concentração de prata são apresentados na Figura 4.2.5.1.

Figura 4.2.5.1 - Ângulo de contato e rugosidade dos filmes de TiN-Ag com diferentes concentrações de Ag, depositados sobre silício.

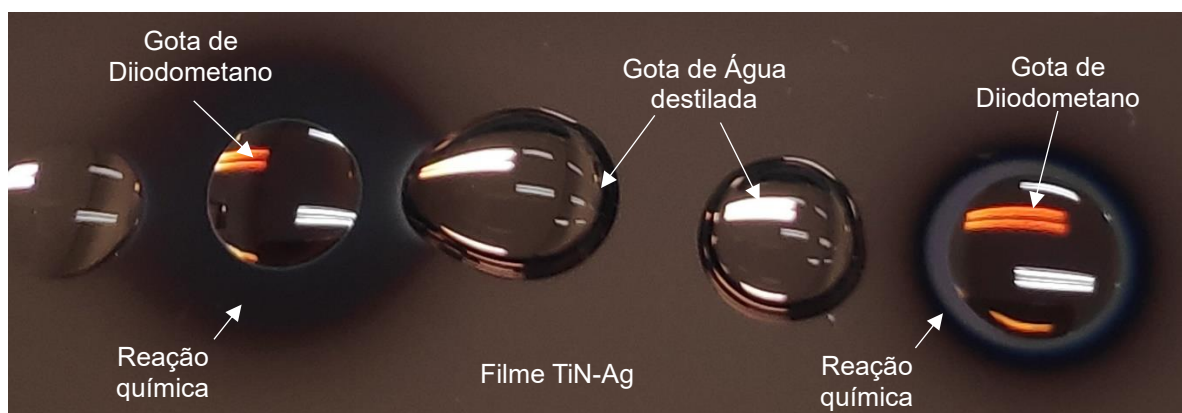


Observando os resultados, podemos constatar que um aumento do ângulo de contato é observado à medida que a concentração de prata aumenta, nos filmes de TiN-Ag. A característica hidrofílica foi observada para os filmes com concentrações de prata de (4.1 ± 0.4) , (6.3 ± 1.2) , (8.3 ± 0.5) e (9.1 ± 0.7) at. %, para os ângulos de $(18.4 \pm 9.3)^\circ$, $(44.9 \pm 6.3)^\circ$, $(89.5 \pm 1.9)^\circ$ e $(89.4 \pm 1.3)^\circ$, respectivamente. A exceção foi na composição de (14.6 ± 0.3) at. %, onde o ângulo $(92.7 \pm 1.4)^\circ$ foi constatado, indicando superfície hidrofóbica.

Na literatura é reportado que o ângulo de contato de uma superfície sólida é sensível a muitos fatores, como geometria da superfície, rugosidade, contaminação, deformação, composição química e espessura (LUGSCHEIDER; BOBZIN, 2003; YUAN; LEE, 2013). Neste trabalho, foi observado que o efeito da adição de prata refletiu de forma quase que linear na espessura e rugosidade do filme de TiN-Ag depositado (item 4.2.4). As variações na rugosidade do filme TiN-Ag depositado também se refletiram nas medidas do ângulo de contato, como demonstrado na Figura 4.2.5.1. A análise revela que o aumento da concentração de prata, e consequentemente da rugosidade, resultou em um aumento significativo no ângulo de contato.

Não foi possível avaliar energia de superfície dos filmes de TiN-Ag nas diferentes concentrações de prata. O componente apolar (diiodometano) empregado neste trabalho, promoveu uma reação química com a superfície do filme, o que impossibilitou a obtenção de uma medida confiável (Fig. 4.2.5.2).

Figura 4.2.5.2 - Ensaio de ângulo de contato do filme de TiN-Ag com (14.6 ± 0.3) at. % de prata (água destilada e b) diiodometano).

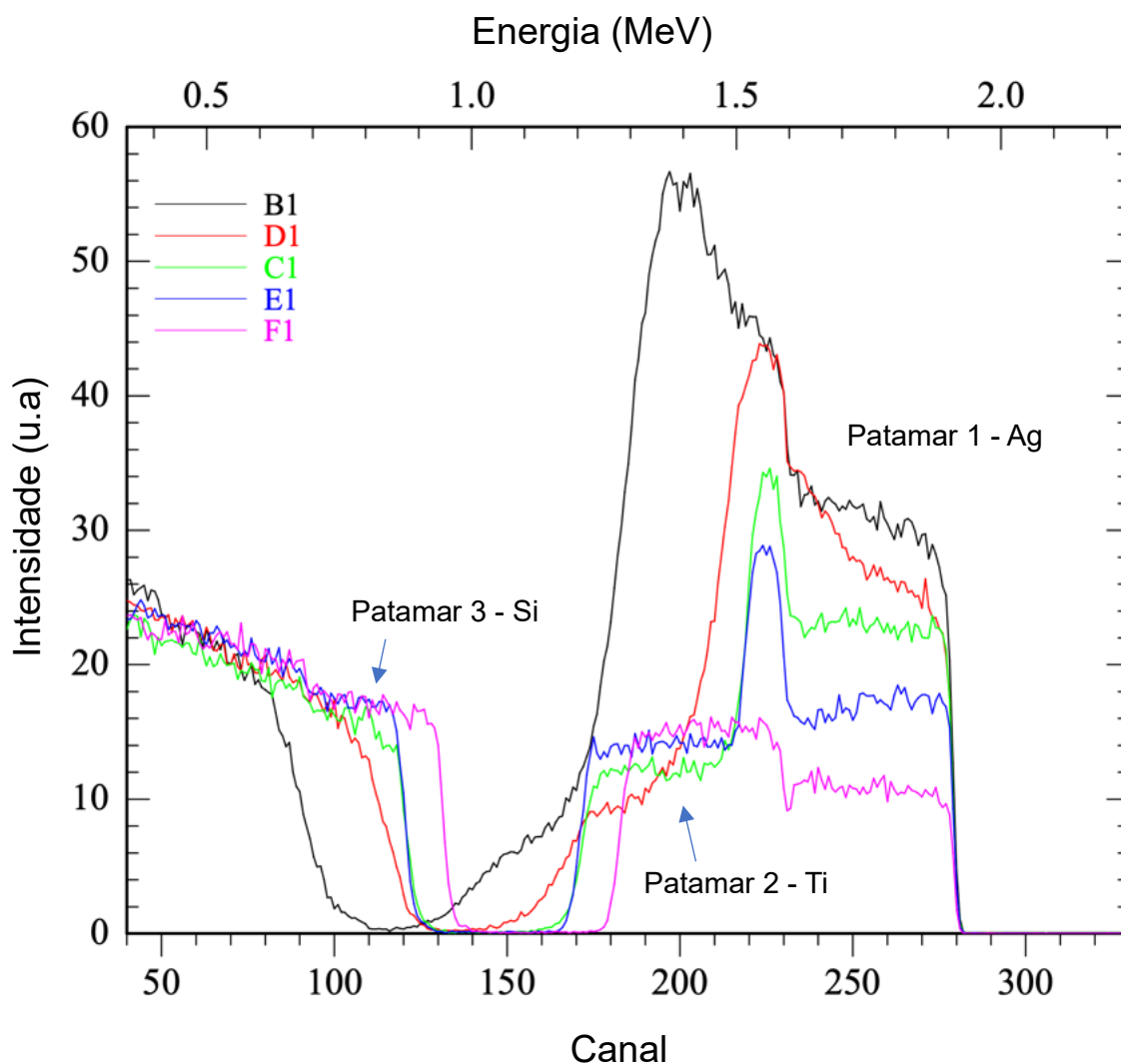


Fonte: Autor

4.2.6 – Espectrometria de Espalhamento Rutherford (RBS) e Emissão de Raios-X Induzida por Prótons (PIXE).

Na Figura 4.2.6.1 são apresentados os espectros RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) sobrepostos. O intuito é o de realizar uma comparação qualitativa dos espectros apresentados. Avaliando os resultados apresentados pode-se observar que a concentração de Ag esta relacionada à altura dos patamares mais à direita da Figura e segue a relação $B1 > D1 > C1 > E1 > F1$, em outras palavras, a distribuição da prata ao longo do filme é maior na amostra B1, sendo decrescente para as amostras D1, C1, E1 e F1 sucessivamente. O segundo patamar nos espectros é referente à concentração de titânio. Pode-se constatar que, para a amostra B1, o pico de titânio não está bem definido, contudo, para as demais amostras, os patamares estão mais definidos e a concentração de titânio segue a relação $F1 > E1 > C1 > D1 > B1$. Avaliando e comparando de forma qualitativa, podemos inferir que aparentemente as concentrações de prata e titânio são inversamente proporcionais nos filmes. O terceiro patamar indica o substrato de silício e o início dele está relacionado com a espessura da amostra. Quanto mais à esquerda estiver o início, maior será a espessura. Como constatado, a espessura dos filmes segue a relação $B1 > D1 > C1 = E1 > F1$, isto é, de forma qualitativa e por meio da Figura 4.2.6.1, a análise RBS indica que a espessura do filme D1 é maior do que a amostra C1 que por sua vez está próxima à amostra E1. Por fim, no lado esquerdo do gráfico, observamos as concentrações de nitrogênio e oxigênio, entretanto a sobreposição ao sinal do silício dificultou a análise quantitativa.

Figura 4.2.6.1 - Espectros RBS dos filmes de TiN-Ag com diferentes concentrações de prata depositados sobre silício.



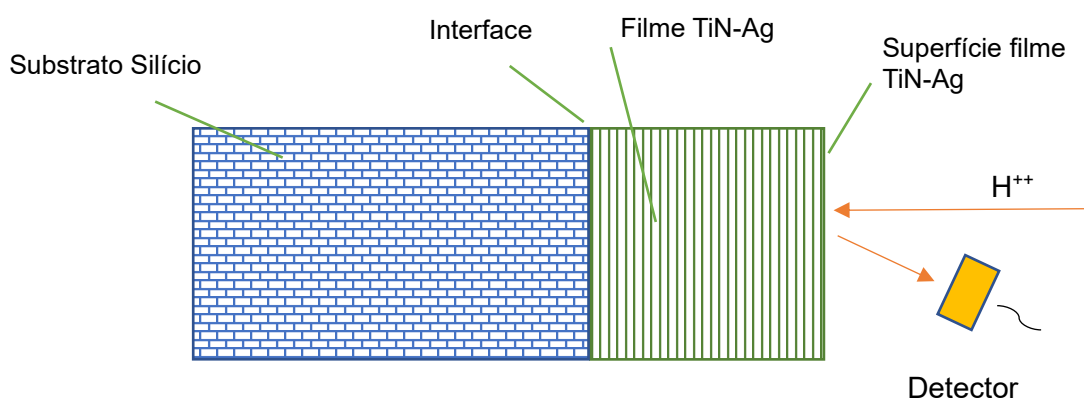
Fonte: Autor

Para a simulação das camadas em RBS, foi utilizado o programa RUMP (CLILNENT-FONT; WÄTJEN; BAX, 1992; TABACNIKS, 2000). A Figura 4.2.6.2 apresenta uma representação esquemática do filme de TiN-Ag depositado sobre o substrato de silício. Para o ajuste dos espectros RBS simulados, foram necessárias a inclusão de algumas etapas no programa de simulação. Na superfície de todas as amostras, foram consideradas a presença (em escala nanométrica) de oxigênio, uma vez que as amostras estiveram suscetíveis a esta exposição, seja durante o

transporte, manuseio e/ou armazenagem, representando assim uma fina camada oxidada.

A mesma adequação também foi considerada na região de interface entre substrato (silício) e filme (TiN-Ag), isto é, a formação de uma camada nanométrica de óxido de silício, foi considerada. Estes ajustes se fizeram necessários, de modo a proporcionar um ajuste fino entre as curvas reais e simuladas no RBS.

Figura 4.2.6.2 - Representação esquemática do filme de TiN-Ag depositado sobre o substrato de silício.



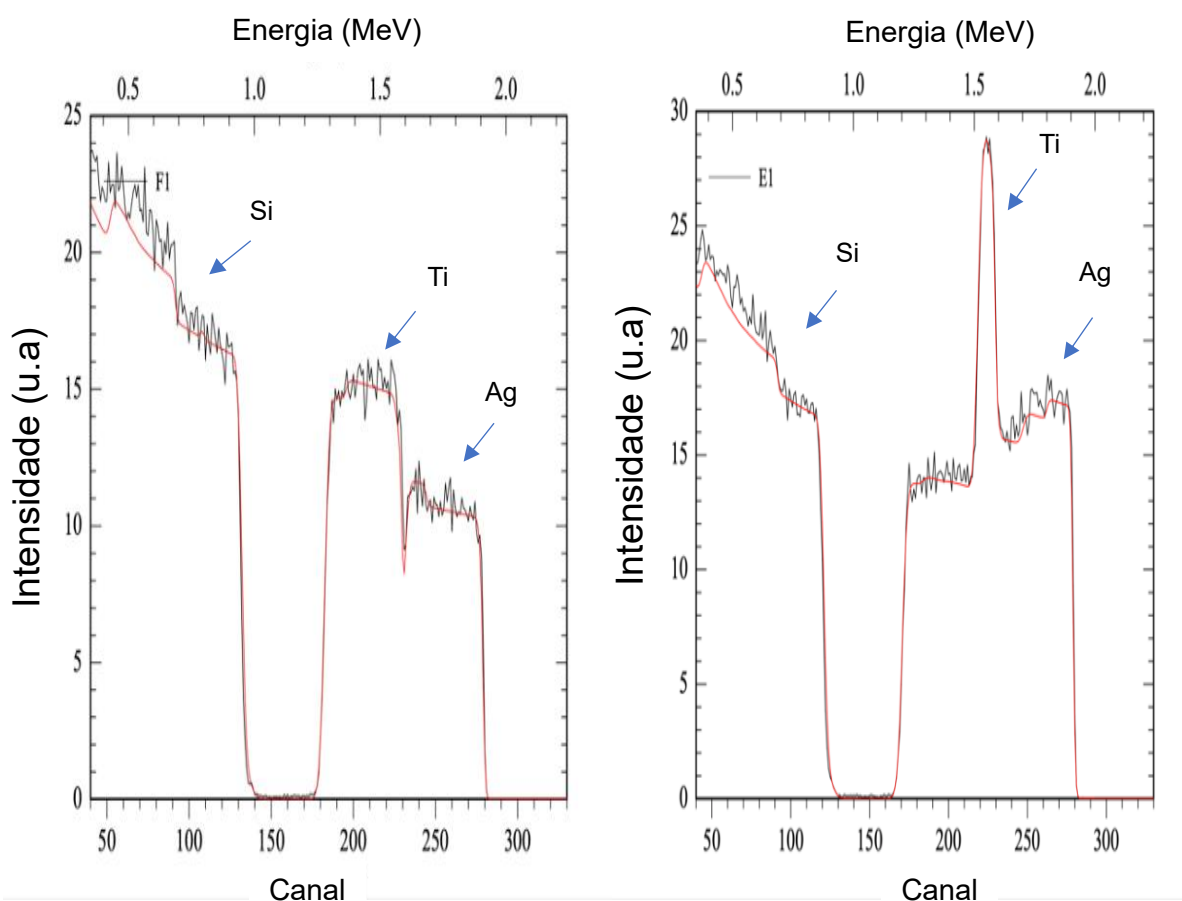
Fonte: Autor

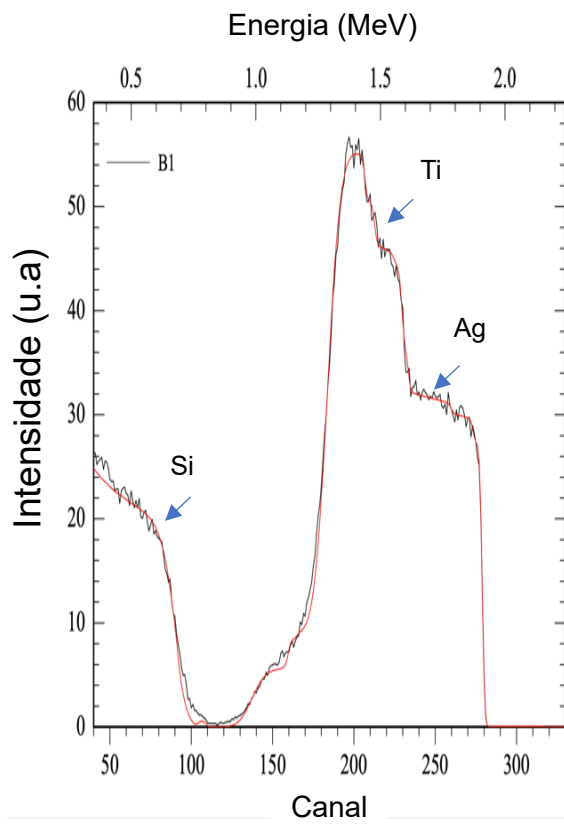
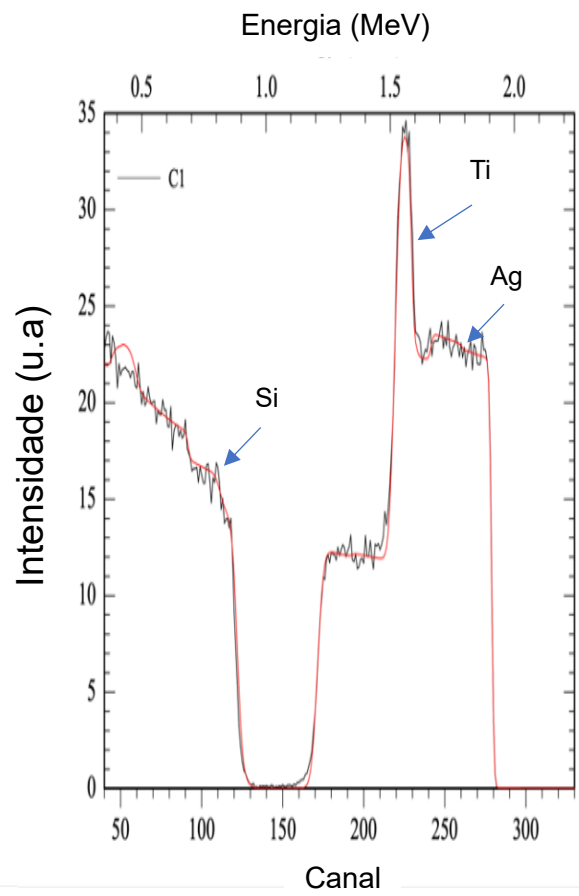
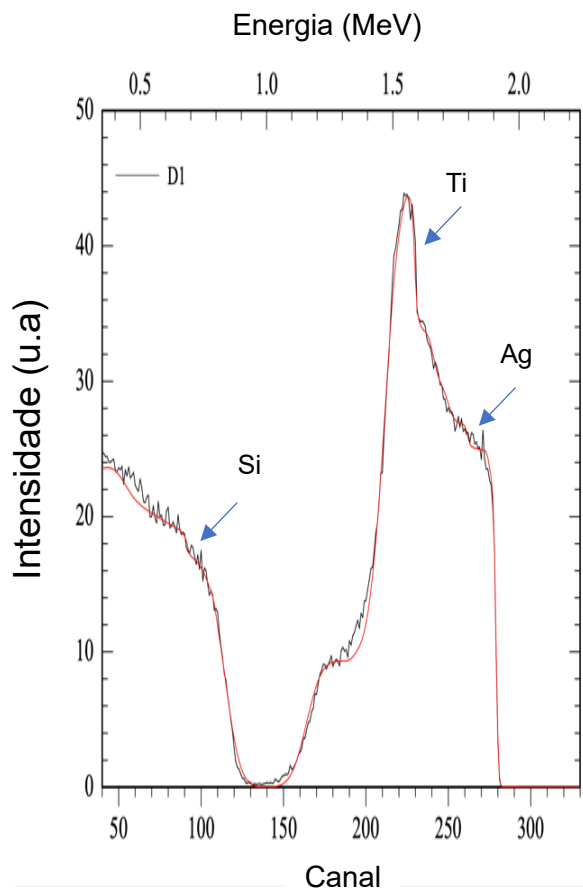
Nas Figuras 4.2.6.3., (a), (b), (c), (d) e (e), são apresentados os espectros obtidos e as simulações realizadas pelo RUMP das amostras F1, E1, D1, C1 e B1 respectivamente. A linha apresentada na cor preta, refere-se ao espectro RBS real, isto é, obtido pela multiestação no Laboratório LAMFI. O espectro apresentado na cor vermelha refere-se à simulação realizada pelo programa RUMP.

À medida que a concentração de prata aumenta, novos ajustes nas curvas simuladas se fizeram necessários. Para as amostras D1, C1 e B1, os resultados de

rugosidade apresentados no item 4.2.4, serviram como base orientativa. A formação de vales profundos apontados neste ensaio, pode indicar a presença de regiões porosas, logo, a inclusão de nanocamadas, indicando estas possíveis regiões, se fez necessário, uma vez que promoveu um melhor ajuste da curva simulada.

Figura 4.2.6.3 - Espectros RBS e simulação (RUMP) dos filmes de TiN-Ag com diferentes concentrações de prata depositados sobre silício.

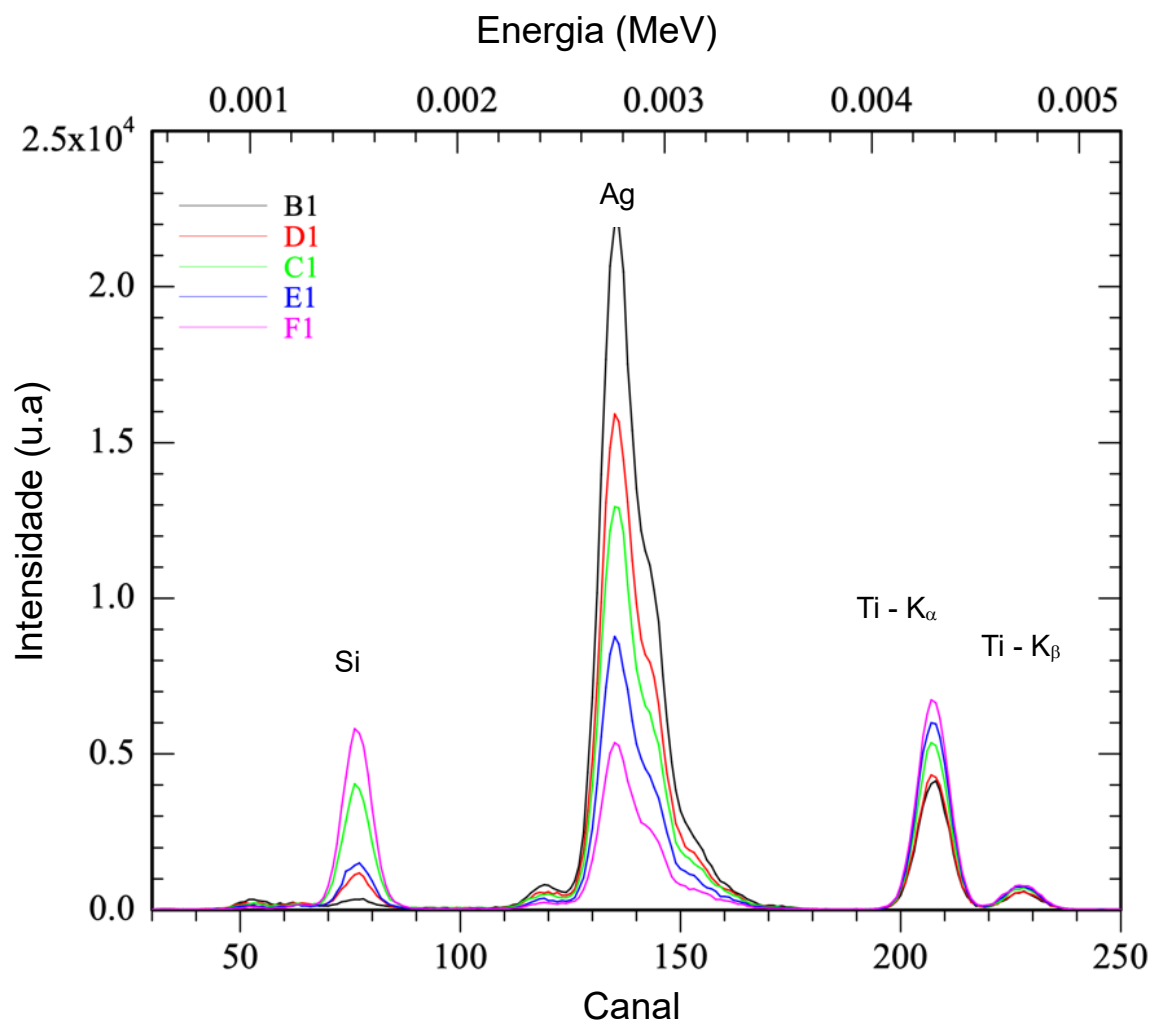




As análises dos espectros de RBS apresentados na Figura 4.2.6.1, evidenciam que as concentrações de prata nas amostras obedecem $B1 > D1 > C1 > E1 > F1$ e as concentrações de titânio são inversamente proporcionais a concentração de prata.

Na Figura 4.2.6.4 são apresentados os espectros de raios-x característicos das amostras de TiN-Ag depositadas em silício com diferentes concentrações de prata obtidos com a técnica de Emissão de raios-X Induzida por Prótons (PIXE). Avaliando os resultados podemos inferir que, não há indicação clara de contaminantes no processo, ao menos para elementos com número atômico maiores que 13 (no caso o alumínio), já que para esta técnica os elementos leves não são mensuráveis, pois os raios-x emitidos são absorvidos pelo filtro de entrada do detector. O pico a esquerda é relacionado a linha K do elemento silício, o segundo conjunto é relacionado às linhas M do elemento prata e os dois picos seguintes são relacionados às linhas K_{α} e K_{β} do titânio.

Figura 4.2.6.4 - Espectros PIXE dos filmes de TiN-Ag com diferentes concentrações de prata depositados sobre silício.



Fonte: Autor

As análises qualitativas dos espectros PIXE, apresentados na Figura 4.2.6.4, confirmam os resultados obtidos por RBS, onde as concentrações de prata nas amostras obedecem $B1 > D1 > C1 > E1 > F1$, e as concentrações de titânio são inversamente proporcionais a concentração de prata.

Os resultados RBS e PIXE apontam para variações de espessuras e concentrações de prata para as amostras C1 e D1. Se comparado com os valores de

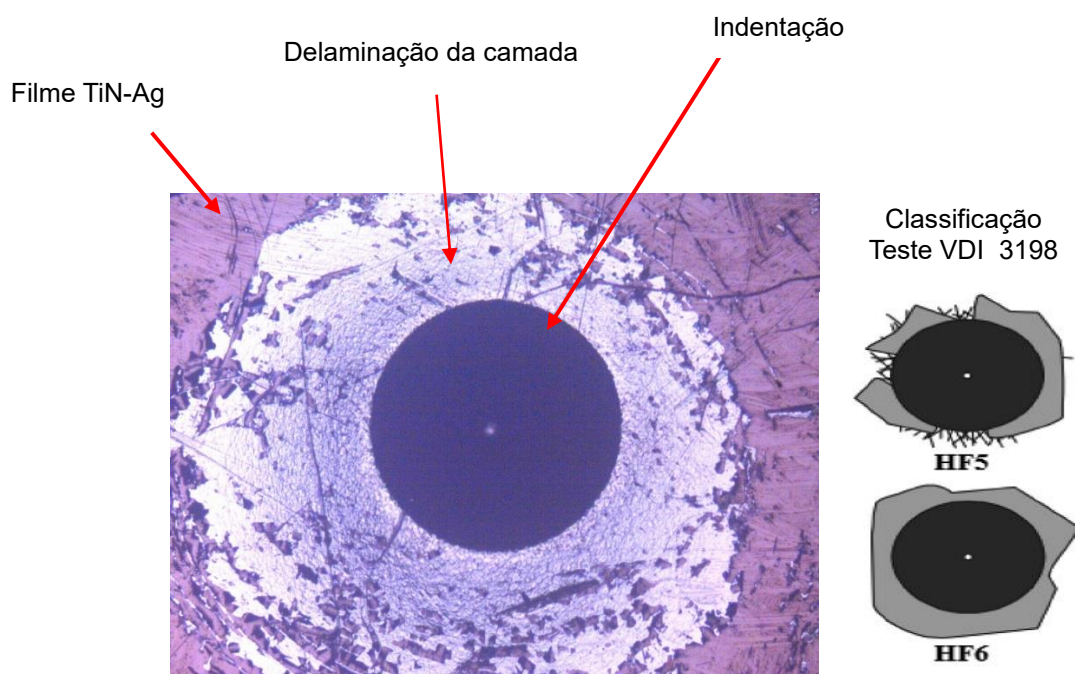
espessura apresentados na tabela 4.2.1.2, (valores de (642 ± 30) e (663 ± 28) nm, para as amostras D1 e C1 respectivamente), logo pode-se inferir que os resultados estão coerentes, uma vez os valores de espessuras, avaliados pela técnica de perfilometria, estão próximos para estas duas amostras, quando considerado erro da medição. A mesma analogia pode ser realizada para as variações das concentrações observadas pelas análises RBS. Os resultados apresentados na Tabela 4.2.2.1 indicaram os valores de (8.3 ± 0.5) e (9.1 ± 0.7) at. % Ag, para as amostras D1 e C1, estando com valores próximos quando considerados os erros das medidas.

Contudo, isto não explica e contradiz a relação com a área exposta da prata para as amostras D1 (120 mm^2) e C1 (250 mm^2), onde uma maior concentração de prata era esperada nos filmes de TiN-Ag com maior área exposta. Esta variação pode ter ocorrido devido ao deslocamento (não observado) do alvo de prata dentro da câmara de reação, devido a vibração promovida pelo sistema de vácuo, porém necessita ser melhor investigado e controlado. Apesar das variações citadas, os resultados RBS e PIXE apresentados indicam que a prata está distribuída ao longo do filme de TiN-Ag depositado.

4.2.7 – Indentação.

A Figura 4.2.7.1 ilustra o resultado qualitativo do teste de indentação para o filme de TiN-Ag, na concentração de (4.1 ± 0.4) at. % Ag, depositado em aço inoxidável F138.

Figura 4.2.7.1 - Ensaio de indentação qualitativo (aumento de 50x) conforme norma VDI 3198 do filme de TiN-Ag com (4.1 ± 0.4) at. % de prata depositado em aço inoxidável F138.

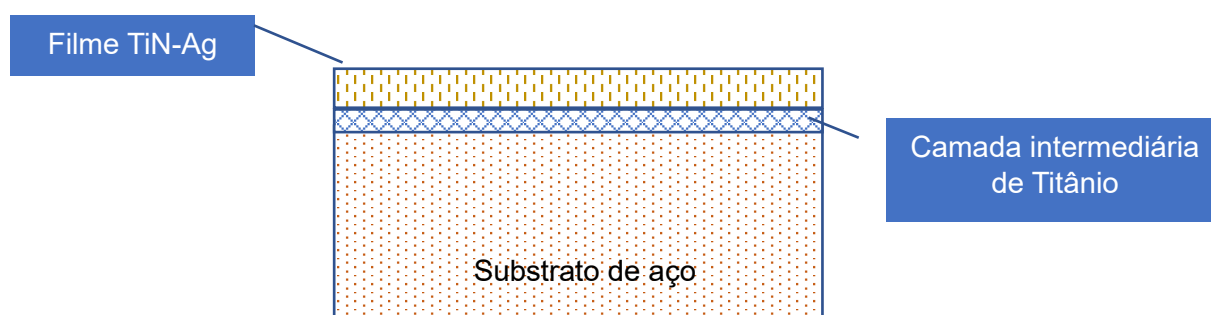


Fonte: Autor

Avaliando o resultado apresentado na Figura 4.2.7.1, nota-se uma região em torno da indentação com uma grande área delaminada, indicando, de forma qualitativa, uma baixa aderência entre o filme TiN-Ag e o substrato metálico. De acordo com a norma VDI 3198 a classificação para este ensaio está entre HF5 e HF6, o que indica o nível mais alto de rejeição.

Com base neste resultado, e objetivando melhorar o *stress* entre o filme e o substrato, optou-se por depositar uma camada intermediária entre o filme e o substrato de aço. Para isso, uma fina camada de titânio com espessura de (60 ± 2) nm foi depositada, com uma potência de 350 W, com atmosfera de argônio a uma pressão de processo de 8.0 mTorr. Uma representação esquemática é apresentada na Figura 4.2.7.2.

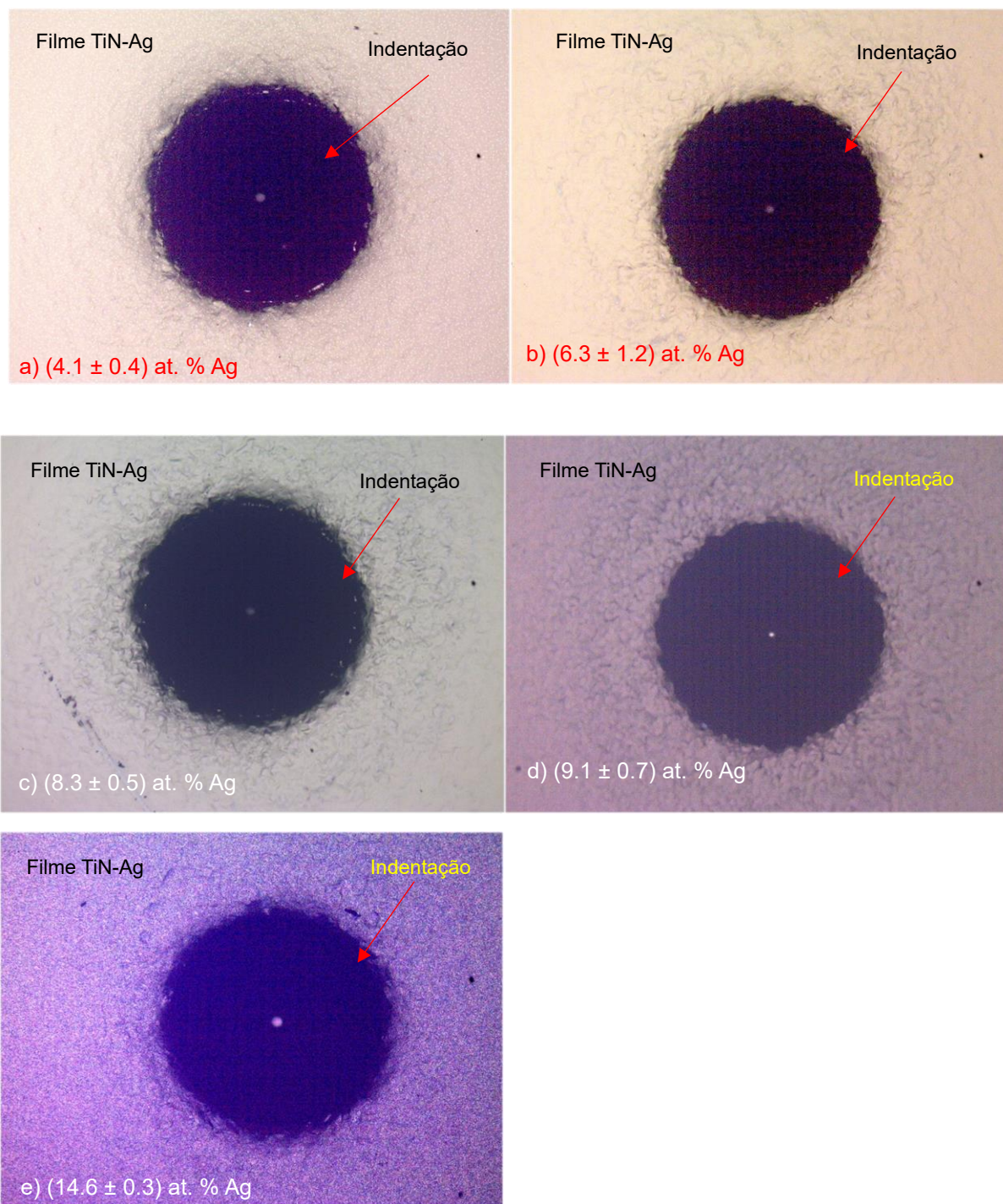
Figura 4.2.7.2 - Representação esquemática do filme de TiN-Ag depositado sobre aço Inox, com camada intermediária de titânio.



Fonte: Autor

Realizada esta etapa, os filmes de TiN-Ag com diferentes concentrações de Ag foram depositados. As Figuras 4.2.7.3 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) apresentam os resultados obtidos.

Figura 4.2.7.3 - Ensaio de indentação qualitativo (aumento de 50x) conforme norma VDI 3198 do filme de TiN-Ag em aço inoxidável F138 com diferentes concentrações de prata.



Fonte: Autor

Analisando os resultados, não se observa a presença de regiões com delaminações, o que nos permite afirmar, de forma qualitativa, que a camada

intermediária de titânio promoveu uma melhor aderência do filme de TiN-Ag nas suas diferentes concentrações de prata. Nota-se apenas a presença de pequenas microfissuras em torno da região que sofreu indentação, o que permite classificar a aderência com aceitável, HF1 ou HF2, conforme a norma VDI 3198.

4.2.8 – Ensaio de Colorimetria.

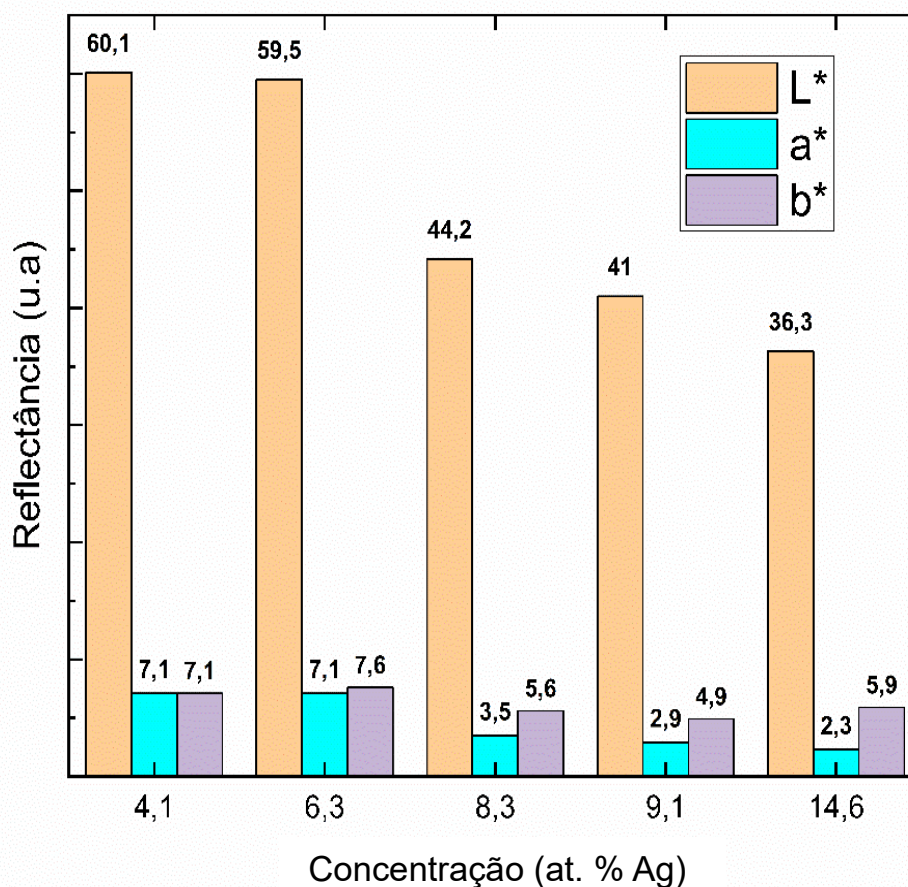
A Figura 4.2.8.1 apresenta os resultados quantitativos para os parâmetros L^* , a^* e b^* , para os filmes de TiN-Ag depositados em aço inoxidável F138 com diferentes concentrações de prata.

Nenhuma grande variação foi observada para L^* , a^* e b^* para os revestimentos F1 e E1 (concentrações de (4.1 ± 0.4) e (6.3 ± 1.2) em at. % de prata, respectivamente). O valor $L^* > 60$ foi observado e os valores a^* e b^* permanecem simultaneamente positivos com alto teor de nitrogênio porque o revestimento apresenta refletividade mais forte para luz vermelha e amarela do que para luz verde e azul.

Quando a concentração de Ag foi elevada (amostras D1, C1 e B1) foi observada, por meio de uma inspeção visual, uma superfície com uma característica fosca, tornando-se mais homogênea para a amostra B1.

O aumento do aspecto superficial fosco observado, foi acompanhado por um aumento na concentração de Ag presente no filme (apresentado no item 4.2.2), que por sua vez refletiu no aumento de rugosidade (apresentado no item 4.2.5). Este aumento da Ag presente no filme, promoveu uma variação significativa e decrescente nos valores de L^* e impactou também na refletância da cor vermelha (parâmetro a^*) e na refletância do amarelo (parâmetro b^*).

Figura 4.2.8.1 - Parâmetros L, a^* e b^* dos filmes de TiN-Ag depositados em substratos aço inoxidável F138 com diferentes concentrações de Ag.



Os resultados apresentados indicam que a variação da concentração de Ag, presente no filme, pode influenciar nos valores de L, a^* e b^* , entretanto, não podemos afirmar que este é o único motivo. Os efeitos da rugosidade, da espessura e da porosidade do filme de TiN-Ag, promovidos pelo aumento da concentração de prata, pode impactar nos valores de L, a^* e b^* e precisam ser melhor investigados.

Avaliando os resultados, podemos constatar que a variação da concentração de prata presente nos filmes promoveu alterações no acabamento superficial das

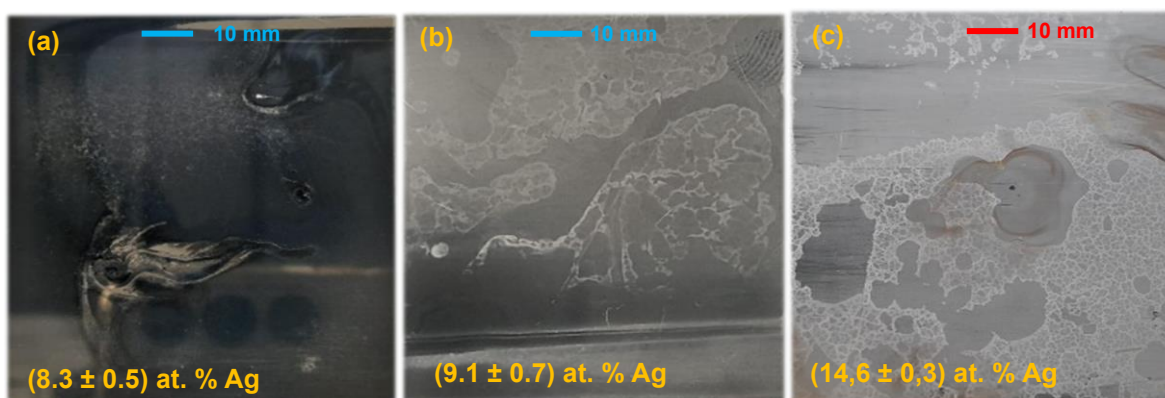
amostras, ocasionando um acabamento mais fosco e menos brilhante para as amostras D1, C1 e B1. Entretanto, as amostras F1 e E1, com concentrações de prata abaixo de 6.3 at. %, se mostraram estáveis nos valores de L, a^* e b^* , podendo ser promissoras onde aplicações estéticas são requeridas. Os dados principais aqui relatados foram incluídos numa publicação recente (Arruda et al, 2024).

4.2.9 – Ensaio em Névoa Salina (Salt-Spray).

Neste tópico serão apresentados os resultados do ensaio de névoa salina, das amostras de aço inoxidável F138 revestidas com TiN-Ag.

Após um período de 24 h em névoa salina, os revestimentos das amostras D1, C1 e B1, com concentrações de Ag de (8.3 ± 0.5) , (9.1 ± 0.7) e $(14,6 \pm 0,3)$ at. %, respectivamente, apresentaram alterações na superfície (Figura 4.2.9.1 (a), (b) e (c)), indicando a presença de regiões com aspectos de delaminação do revestimento. Neste mesmo intervalo de tempo, não foram observadas variações superficiais nas amostras A e B.

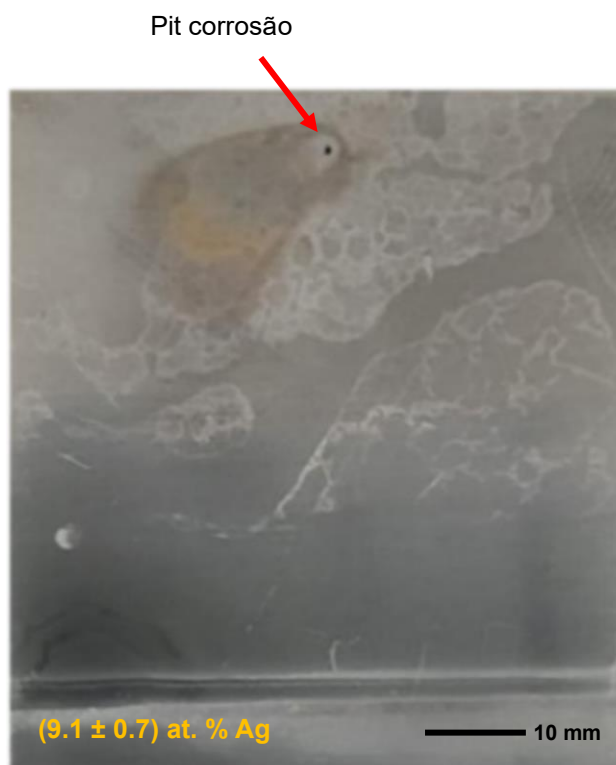
Figura 4.2.9.1 - Fotografias superficiais dos filmes de TiN-Ag depositados em aço inoxidável



Fonte: Autor

Após o período de 96 h de ensaio de névoa salina, a amostra D1, com concentração de prata de (9.1 ± 0.7) at. % Ag (Fig. 4.2.9.2), apresentou um ponto com um aspecto levemente avermelhado, indicando um possível ponto de corrosão.

Figura 4.2.9.2 - Fotografia da superfície do filme de TiN-Ag, com concentração de prata (9.1 ± 0.7) at. % depositados em aço inoxidável F138 após 96 h de ensaio em névoa salina.

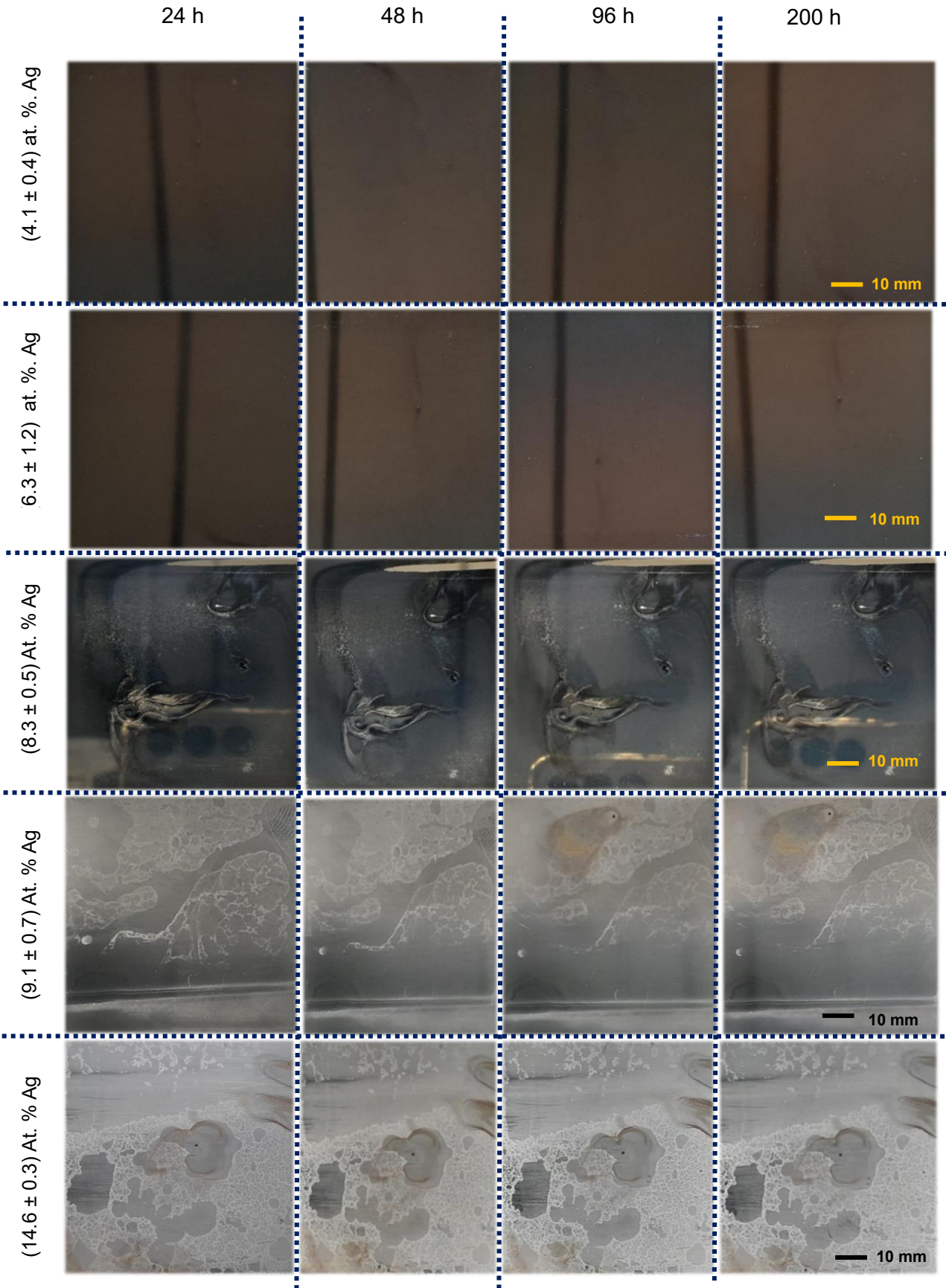


Fonte: Autor

Os revestimentos com menores concentrações de Ag apresentaram resultados mais satisfatórios, quando avaliado o aspecto estético, pois não foram observados visualmente pontos de corrosão ou pontos de deslocamento e/ou delaminação do filme TiN-Ag depositado no aço inoxidável.

A evolução visual das superfícies dos filmes de TiN-Ag, nas diferentes concentrações de prata, nos intervalos de 24, 48, 96 e 200 h, é apresentada na Figura 4.2.9.3.

Figura 4.2.9.3 - Fotografias da superficiais dos filmes de TiN-Ag depositados em aço inoxidável com diferentes concentrações de Ag, após 24 h, 48 h, 96 h e 200 h de salt spray.



Avaliando os resultados, podemos constatar que os filmes com concentração de prata superior a 8.3 at. %, apresentaram pontos de delaminação na superfície, o que nos permite inferir que a rugosidade promovida pela elevação da concentração de Ag pode ter contribuído para o aspecto visual observado após 24 h de ensaio. Em contrapartida, as amostras com concentração de prata (4.1 ± 0.4) e (6.3 ± 1.2) em at. %, amostras F1 e E1, respectivamente, não apresentaram problemas de delaminação e/ou corrosão, podendo, ser promissoras onde aplicações estéticas são requeridas. Os dados principais aqui relatados foram incluídos numa publicação recente (Arruda et al, 2024).

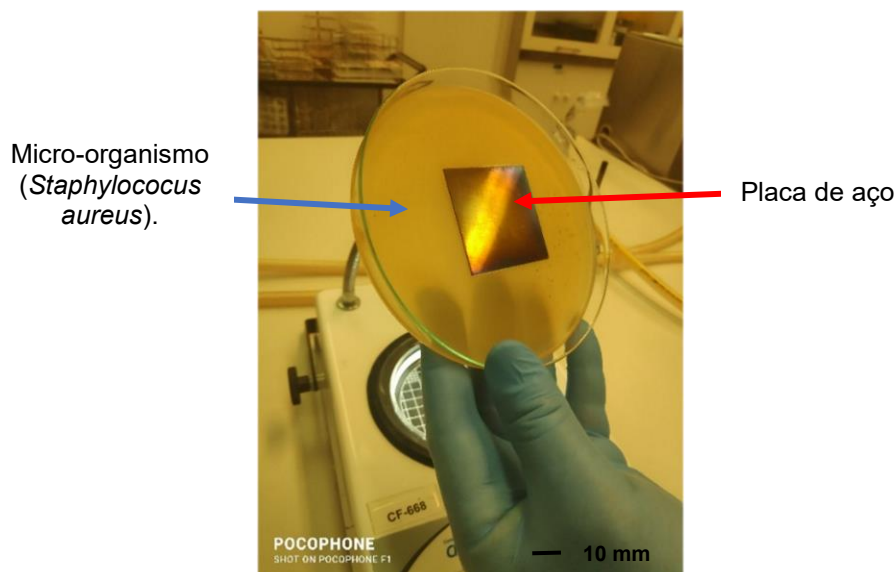
4.2.10 – Ensaios microbiológicos.

Neste tópico serão apresentados os resultados dos testes de difusão em ágar para as amostras de TiN-Ag, com diferentes concentrações de prata depositadas sobre silício, conforme método apresentado no item 3.3.3.1.

4.2.10.1 – Ensaios microbiológicos qualitativos.

Nas análises microbiológicas, optou-se inicialmente pela realização de ensaios qualitativos. Para isso, as suspensões microbianas foram preparadas conforme descrito no item 4.3.2.1. O filme de TiN-Ag, com a concentração de (4.1 ± 0.4) at. % Ag, foi depositado em uma das faces (polida) do aço inoxidável F138 (5x5 cm). A face revestida foi colocada em contato com o micro-organismo *Staphylococcus aureus*, previamente acondicionado em uma placa de petri, conforme ilustrado na Figura 4.2.10.1.1, por um período de 24 horas.

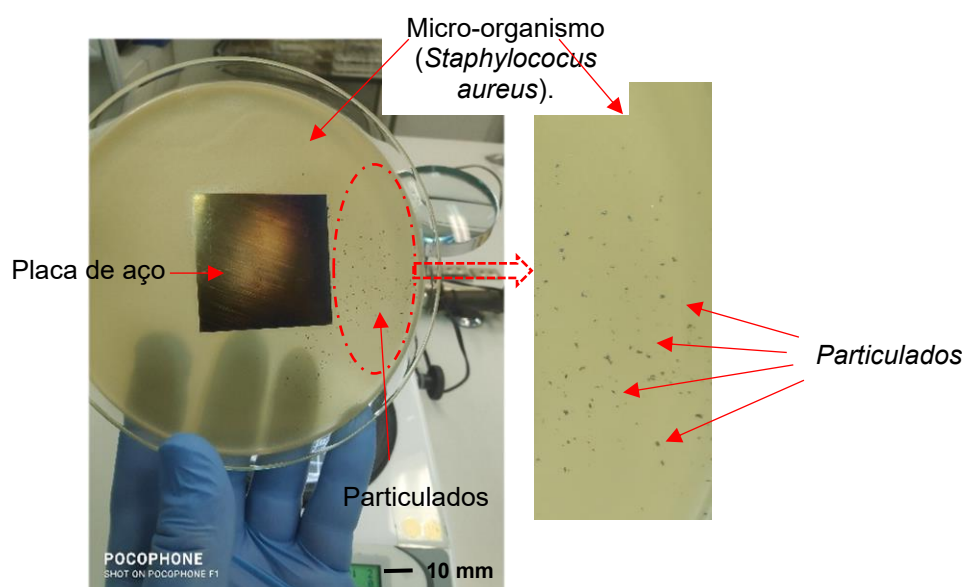
Figura 4.2.10.1.1 - Placa de aço inox F138 revestida com filme de TiN-Ag com (4.1 ± 0.4) at. % Ag em contato com a bactéria *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Autor

Decorridas as 24 h de contato do filme com a superfície microbiana, fez-se inicialmente uma avaliação macroscópica, onde constatou-se a presença de pequenos particulados distribuídos de forma aleatória sobre a superfície microbiana (Figura 4.2.10.1.2), levando a suspeitar de um possível deslocamento do filme de TiN-Ag depositado sobre o substrato de aço inox.

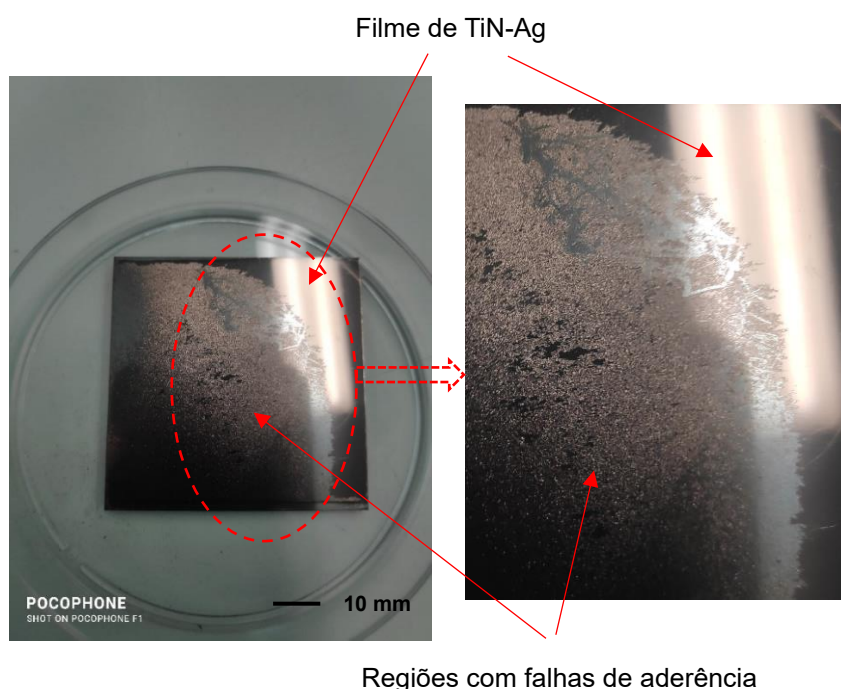
Figura 4.2.10.1.2 - Particulados distribuídos de forma aleatória sobre a superfície do micro-organismo *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Autor

Após o intervalo de 24 h, a placa foi removida e a superfície metálica foi avaliada, onde foi constatado uma falha na aderência do filme de TiN-Ag sobre a superfície do aço inox F138, conforme apresentado na Figura 4.2.10.1.3.

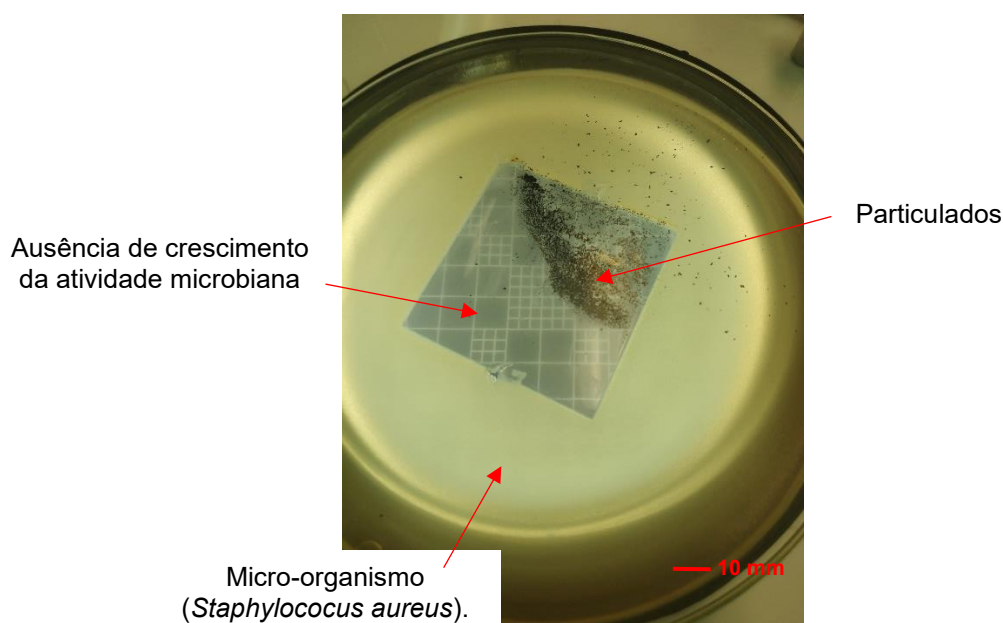
Figura 4.2.10.1.3 - Desplacamento do filme de TiN-Ag com concentração de prata de (4.1 ± 0.4) at. % Ag depositado sobre o substrato de aço inox F138, após contato com solução com o micro-organismo *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Autor

A presença dos particulados, oriundos do deslocamento do filme depositado, também pode ser observada no meio de cultura após a remoção do substrato metálico, apesar do deslocamento do filme, a análise qualitativa evidenciou, na região de contato, a ausência do crescimento da atividade microbiana do micro-organismo *Staphylococcus aureus* (Figura 4.2.10.1.4), o que sugere a atuação da prata como agente antimicrobiano.

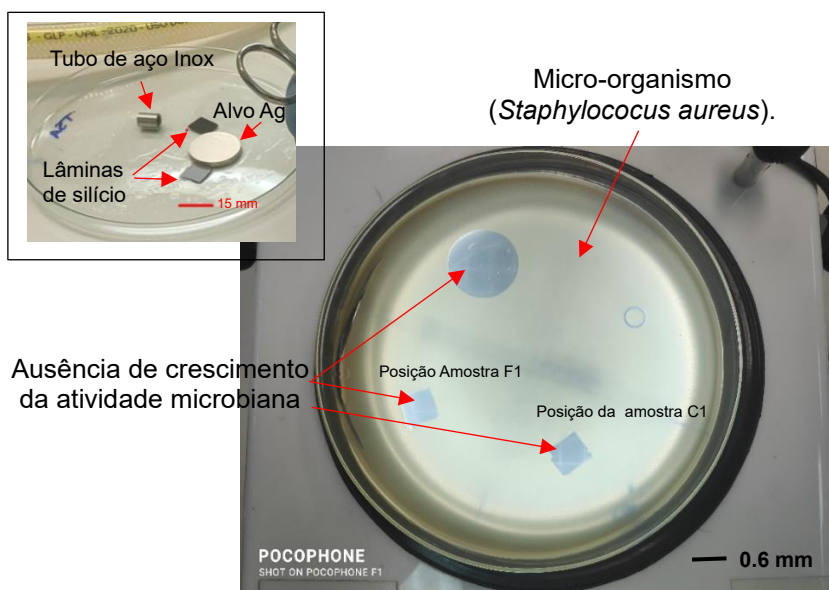
Figura 4.2.10.1.4 - Atuação do filme de TiN-Ag com concentração de prata de (4.1 ± 0.4) at. % Ag após contato com o micro-organismo *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Autor

Com o objetivo de validar os resultados anteriores, optou-se por aplicar o mesmo procedimento para amostras de TiN Ag depositadas em silício. Para isso, duas lâminas de silício foram clivadas nas dimensões (aproximadas) de 1 cm². A faces revestidas com os filmes de TiN Ag, nas concentrações de (4.1 ± 0.4) e (9.1 ± 0.7) at. % Ag (amostras denominadas de F1 e C1, respectivamente), foram posicionadas de encontro com as suspensões microbianas do micro-organismo *Staphylococcus aureus*. O alvo de prata de 25,4mm de diâmetro e espessura de 3,18 mm com grau de pureza de 99,99%, assim como um tubo de aço inox, de aproximadamente 5 mm de diâmetro, 10mm de altura com uma parede de espessura de 1mm, também foram posicionados sobre o inóculo (Figura 4.2.10.1.5).

Figura 4.2.10.1.5 - Atuação do filme de TiN-Ag após contato de 24 h com a bactéria *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Autor

Os resultados apresentados confirmaram a ausência do crescimento da atividade microbiana do micro-organismo *Staphylococcus aureus* apresentados anteriormente, sugerindo a ação antimicrobiana promovida pela prata.

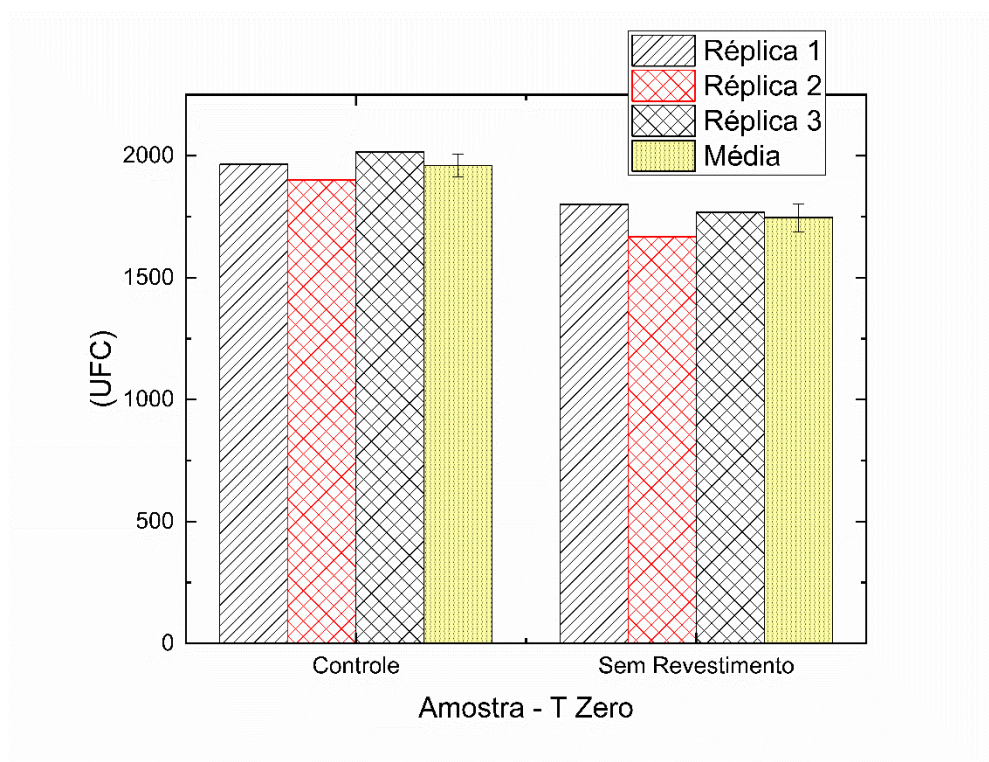
4.2.10.2 – Ensaios Microbiológicos Quantitativos.

Neste tópico, buscou-se avaliar o efeito do contato das amostras revestidas com os filmes de TiN-Ag, sobre a população microbiana (UFC) de uma bactéria (*Staphylococcus aureus*) e um fungo (*Candida albicans*).

4.2.10.2.1 – Ensaios Microbiológicos - *Staphylococcus aureus*.

A Figura 4.2.10.2.1.1 apresenta a contagem de unidades formadoras de colônias (UFC) para as amostras SR (sem revestimento) e para as amostras de controle (IC) para o micro-organismo *Staphylococcus aureus*. Os procedimentos foram realizados conforme a norma JIS Z 2801:2012, e as análises e contagens das UFC's foram realizadas em triplicata e o desvio médio padrão apresentado.

Figura 4.2.10.2.1.1 - Contagem das unidades formadoras de colônias (UFC) do controle e da amostra sem revestimento do micro-organismo *Staphylococcus aureus*.



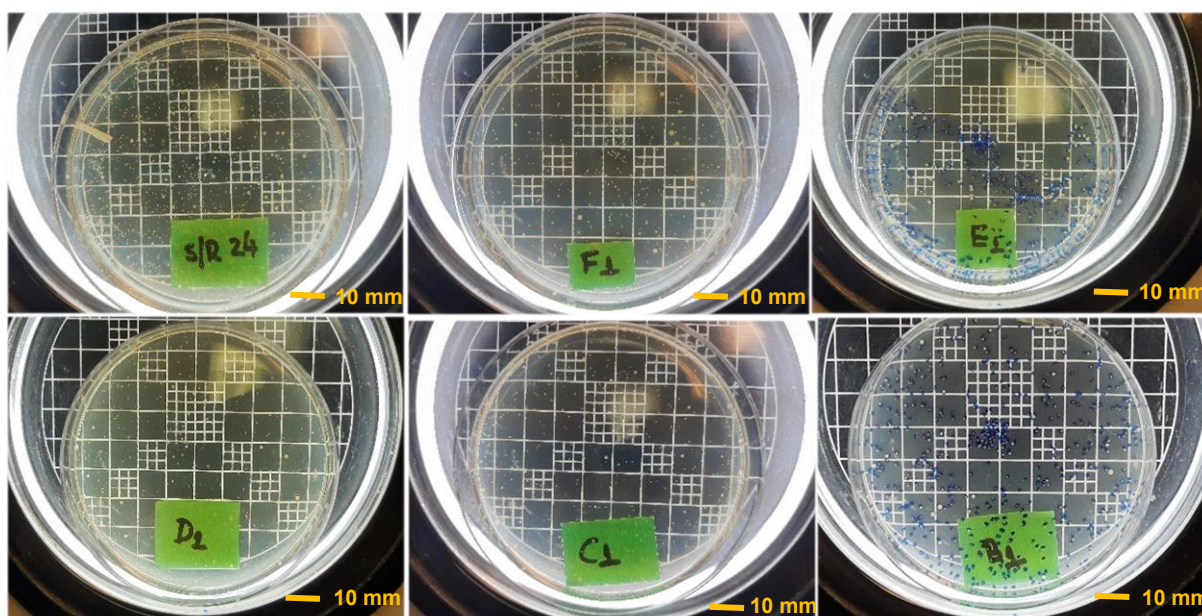
Fonte: Autor

O valor médio das unidades formadoras de colônias para o tempo zero (T Zero) para a amostra IC foi de (1960 ± 47) , enquanto para a amostra SR foi de (1846 ± 57)

UFC. Finalizada esta etapa, foi avaliada a evolução da formação das unidades formadoras de colônias após um período de 24 h (T 24h).

A Figura 4.2.10.2.1.2 apresenta a distribuição das colônias de micro-organismo na superfície dos meios de cultura nas placas de petri. A identificação SR24, refere-se a amostra sem tratamento superficial, isto é, lâmina de silício virgem após 24h. As identificações F1, E1, D1, C1 e B1 referem-se às amostras na qual foram depositados os filmes de TiN-Ag com as respectivas concentrações de prata (4.1 ± 0.4), (6.3 ± 1.2), (8.3 ± 0.5), (9.1 ± 0.7) e (14.6 ± 0.3) at. %.

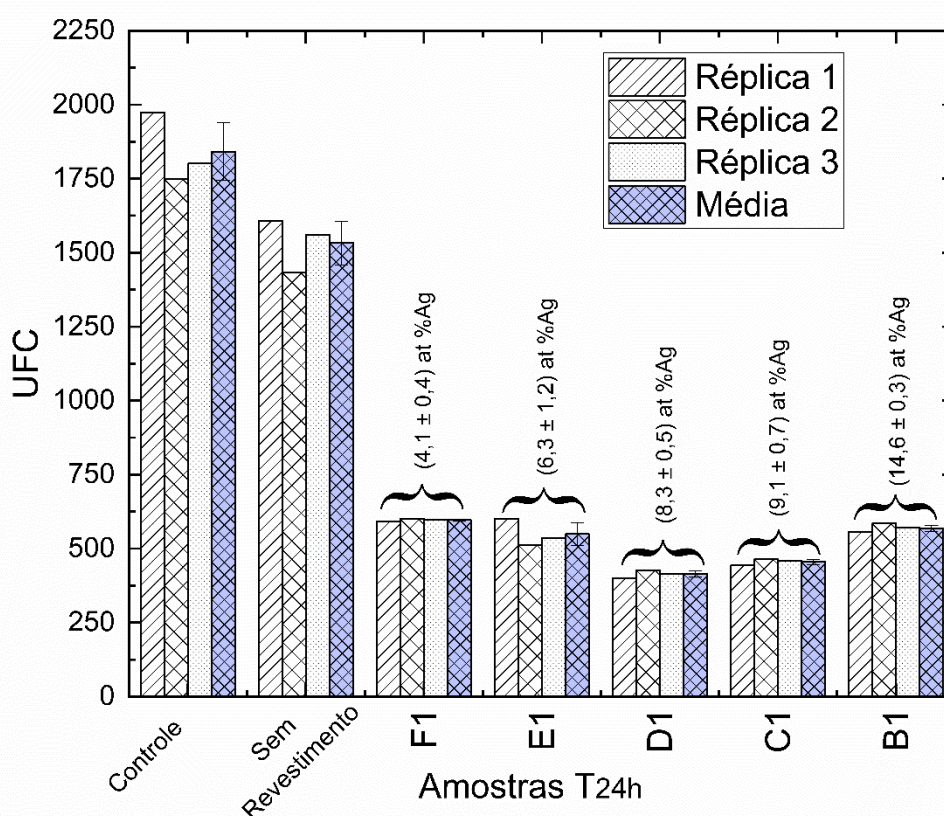
Figura 4.2.10.2.1.2 - Distribuição das colônias de *Staphylococcus aureus* sobre a superfície do meio de cultura nas placas de petri.



Fonte: Autor

A representação gráfica da contagem das unidades formadoras de colônias após o período de 24 horas é apresentada na Figura 4.2.10.2.1.3. O decaimento do micro-organismo *Staphylococcus aureus* foi observada em todas as amostras revestidas com TiN-Ag, sendo mais significativo com a amostra D1, onde a quantidade média de colônias formadas foi de (414 ± 11) , que por sua vez representou uma redução de aproximadamente 73%, quando comparada com a amostra SR (1533 ± 74).

Figura 4.2.10.2.1.3 - Representação gráfica das unidades formadoras de colônias (UFC) do micro-organismo *Staphylococcus aureus* após um período de 24 horas de incubação.



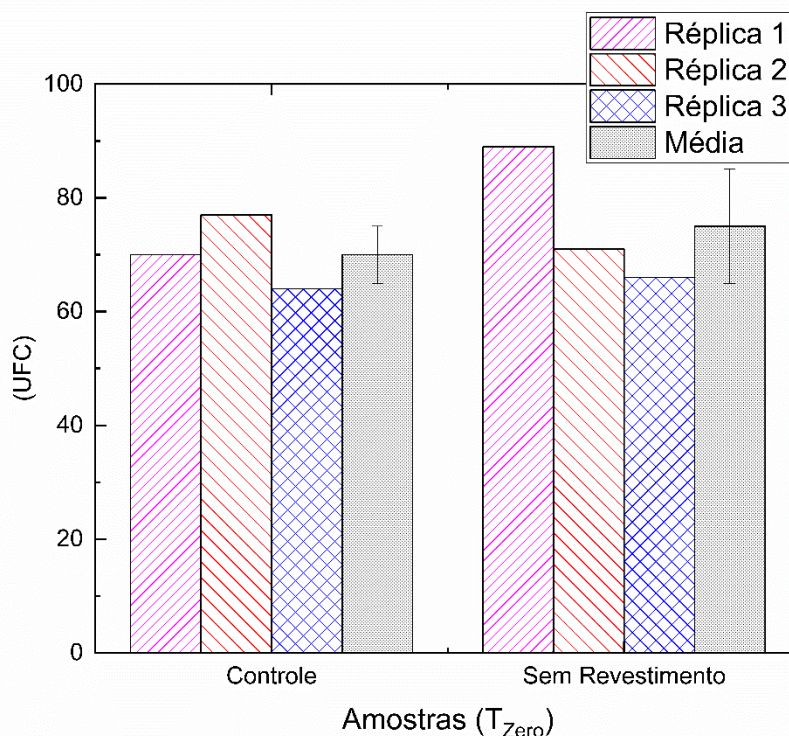
Fonte: Autor

A amostra C1, com a concentração de Ag de (9.1 ± 0.7) at. %, apresentou uma contagem média de colônias formadoras de (455 ± 9) o que representou uma redução da atividade microbiana na ordem de 70%. Para as amostras E1, B1 e F1 as reduções nas contagens médias das unidades formadoras de colônias foram de (549 ± 38) , (568 ± 11) e (596 ± 4) , respectivamente. Em termos percentuais, estas reduções foram de 64, 63 e 61% para as amostras E1, B1 e F1 respectivamente, quando comparadas com a amostra SR24. Os resultados obtidos indicam uma redução da atividade antimicrobiana promovida pelo filme TiN-Ag para o micro-organismo *Staphylococcus aureus*.

4.2.10.2.2 – Ensaios Microbiológicos - *Candida albicans*.

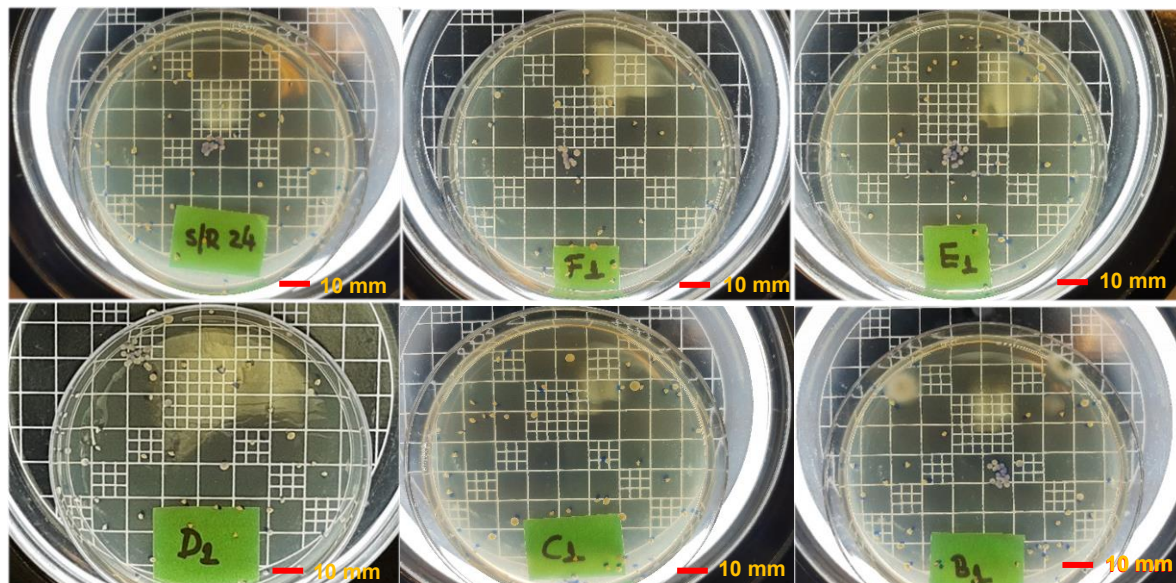
A Figura 4.2.10.2.2.1 apresenta a contagem de unidades formadoras de colônias (UFC) para as amostras SR (sem revestimento) e para as amostras de controle (IC) para o micro-organismo *Candida albicans*. Esta análise foi realizada no intervalo de tempo de zero horas (T Zero). Para a amostra SR (sem revestimento) foram observadas uma quantidade média de (70 ± 5) unidades formadoras de colônias, já para a amostra de controle foi constatada (75 ± 10) unidades formadoras de colônias.

Figura 4.2.10.2.2.1 - Contagem das unidades formadoras de colônias (UFC) do controle e da amostra sem revestimento do micro-organismo *Candida albicans*.



A Figura 4.2.10.2.2.2 apresenta a distribuição das colônias de micro-organismo *Candida albicans* na superfície dos meios de cultura nas placas de. A identificação SR24, refere-se a amostra sem tratamento superficial e as identificações F1, E1, D1, C1 e B1 referem-se aos substratos de silício ao qual foram depositadas os filmes de TiN-Ag com as respectivas concentrações de prata: (4.1 ± 0.4) , (6.3 ± 1.2) , (8.3 ± 0.5) , (9.1 ± 0.7) e (14.6 ± 0.3) at. %. Avaliando e comparando de forma qualitativa as imagens, não se observa uma variação significativa nas quantidades de colônias formadoras para os filmes nas suas diferentes concentrações de prata, quando comparados com a amostra SR.

Figura 4.2.10.2.2.2 - Distribuição das colônias de *Candida albicans* sobre a superfície do meio de cultura nas placas de petri.

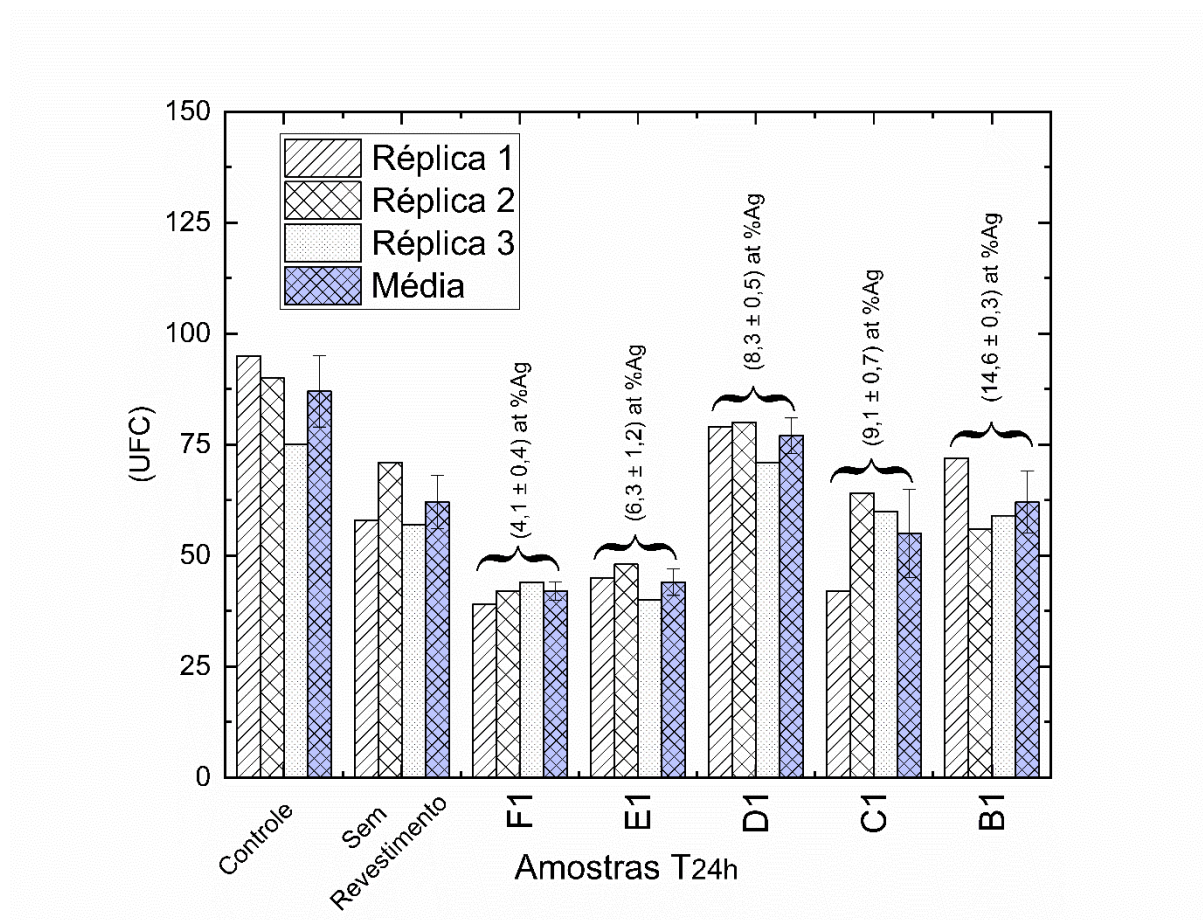


Fonte: Autor

A representação gráfica da contagem das UFC após o período de 24 horas para o micro-organismo *Candida albicans* é apresentada na Figura 4.2.10.2.2.3. O controle IC apresentou um valor médio de (87 ± 8) UFC. Já a Amostra SR24 indicou um valor de (62 ± 6) UFC após 24 horas. As amostras F1, E1, D1, C1 e B1 apresentaram as contagens médias de (42 ± 2) , (44 ± 3) , (77 ± 4) , (55 ± 10) e (62 ± 7) respectivamente. Uma leve redução da atividade microbiológica dos fungos foi observada, exceto na amostra D1, que apresentou um crescimento médio nas unidades formadoras de colônias de 20%, quando comparado com a amostra sem revestimento (SR24). Para as amostras F1 e E1, com filmes de TiN-Ag com concentrações de prata de (4.1 ± 0.4) e (6.3 ± 1.2) at. %, respectivamente, o decaimento da atividade microbiana foi de 32 e 29% respectivamente, quando comparado com as amostras SR24. Já a amostra C1, com filme de TiN-Ag com concentração de prata de (9.1 ± 0.7) at. %, a redução média da atividade microbiana, quando comparada com a amostra SR24 foi de 11%.

Para a amostra com concentração de prata de (14.6 ± 0.3) at. %, B1, não apresentou variações quando comparadas com a amostra SR24.

Figura 4.2.10.2.2.3 - Representação gráfica das unidades formadoras de colônias (UFC) do micro-organismo *Candida albicans* após um período de 24 horas de incubação.



Avaliando os resultados podemos inferir que os filmes de TiN-Ag com diferentes concentrações, depositados sobre substratos de silício, promoveram uma atividade antimicrobiana, com característica fungistática, isto é, a prata atuou como agente inibidor para o crescimento das UFC para o fungo *Candida albicans*, sendo a exceção a amostra D1, contudo quando comparada com os resultados de UFC do controle, uma leve redução na formação das colônias é observada.

Quando comparados, os resultados apresentados nas Figuras 4.2.10.2.2.1 e 4.2.10.2.2.3, nota-se uma variação nas UFC das amostras controle (IC) e sem revestimento (SR). Para os ensaios em IC uma elevação na quantidade de UFC é observada após o período de 24 horas, contudo, uma redução foi constatada para as amostras SR24. Portanto, para uma melhor compreensão e análise, novos estudos de contagem deverão ser realizados de modo a conhecer validar o comportamento da formação das colônias micro-organismo *Candida albicans*.

5. CONCLUSÕES.

Filmes de nitreto de Titânio.

Os filmes de TiN desenvolvidos neste trabalho apresentaram boa uniformidade sobre os substratos de silício. Observou-se que a taxa de deposição teve uma redução gradativa, devido a formação de um subproduto na superfície do catodo, impedindo remoção dos átomos. O efeito da adição do nitrogênio foi evidenciado nos difratogramas apresentados, onde a formação de estruturas CFC (cúbicas de face centrada) dos filmes de TiN com as orientações (111), (200), (220), (212) e (222) foram observadas. A orientação TiN (220) foi predominante em todas as condições de processos, contudo a variação da vazão do nitrogênio e da potência aplicada (150 – 400 W), estabeleceu diferentes competições preferenciais de crescimento entre as fases (111), (200) e (220).

Não foi constatada uma relação direta da espessura com a rugosidade, ângulo de contato e a energia de superfície dos filmes de TiN depositados, entretanto, fatores como composição química, estequiometria, assim como a competição durante o crescimento do filme podem influenciar nestes resultados. Neste trabalho, observou-se que o crescimento preferencial do filme de TiN variou com o aumento da potência e da vazão do gás reativo, e isso refletiu em variações nos ângulos de contato e de energia de superfície. O estudo da energia de superfície com outro componente (apolar) se faz necessário, de modo a validar os resultados obtidos e promover medidas de ângulo de contato onde não foram avaliadas. Os valores de ângulo de contato, obtidos com água destilada estão (em sua maioria), dentro de valores reportados na literatura, contudo, as condições onde as vazões de 6, 10 e 15 sccm de nitrogênio, nas potências de 400 W, apresentaram uma característica mais hidrofílica,

com ângulos $< 25^\circ$, que podem ser interessantes para algumas aplicações, contudo, estudos mais aprofundados se fazem necessários, para um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos.

Filmes de TiN-Ag.

Para os filmes de TiN-Ag a menor taxa de deposição observada foi de (4.5 ± 0.3) e a maior foi de (10.9 ± 0.4) nm/min. Estes resultados estão coerentes, já que estão relacionados a área exposta e o *sputter yield* da prata, portanto, conforme o esperado. As fases Ag (111) foram identificadas nas posições 2θ de 38.1° e 44.1° , sendo mais intensas e evidentes na concentração de prata $(14.6 \pm 0.3) \%$. O aumento da taxa de deposição e, conseqüentemente, o aumento da incorporação da prata, refletiram na elevação dos valores de rugosidade (RMS), apresentando um comportamento quase que linear entre a rugosidade e a espessura.

A variação da incorporação da prata nos filmes de TiN-Ag refletiu na topografia dos filmes formados. Quanto maior a quantidade de prata incorporada, maior a presença e a formação de particulados brilhantes distribuídos de forma aleatória sobre a superfície, e na formação de picos mais intensos e vales mais profundos e largos. A prata esteve distribuída ao longo de toda a espessura dos filmes de TiN-Ag depositados, contudo, a possível formação de regiões porosas foi considerada nas simulações RUMP para as análises RBS, nos filmes onde as concentrações de prata foram superiores a (8.3 ± 0.5) at. % Ag.

A incorporação da prata nos filmes de TiN-Ag refletiu nos ângulos de contato. Um filme hidrofóbico ($<90^\circ$) foi observado para a concentração de (14.6 ± 0.3) at. % Ag, entretanto, para as amostras com concentrações de prata inferiores ou igual a $(9.1$

± 0.7) at. % indicaram um filme com uma característica hidrofílica ($>90^\circ$). A energia de superfície não pode ser avaliada devido as imprecisões promovidas pela reação química entre o diiodometano e o filme de TiN-Ag, logo ensaios com outro componente apolar, devem ser realizados em trabalhos futuros.

Os filmes de TiN-Ag, em suas diferentes concentrações, não apresentaram uma boa aderência sobre o substrato metálico (inox F138), logo a utilização de uma camada intermediária se fez necessária de modo a favorecer a adesão do filme. As variações de Ag presentes nos filmes de TiN-Ag, refletiram também no acabamento superficial dos filmes. Uma superfície com uma característica mais fosca/opaca foi constatada para as amostras com concentrações de prata maiores que (8.3 ± 0.5) % Ag. Isto foi evidenciado, nos índices de cromaticidade observada na análise de cores, por meio dos parâmetros L, a^* , b^* . Nas concentrações menores de (4.1 ± 0.4) e (6.3 ± 1.2) % Ag, estes parâmetros permaneceram praticamente constantes, entretanto, para as concentrações acima de (8.3 ± 0.5) at. % Ag variações foram observadas tanto na questão de cromaticidade quanto no aspecto superficial após o ensaio acelerado em névoa salina, o que limita, por exemplo, a aplicação deste revestimento nos segmentos e nas aplicações onde o acabamento e o aspecto visual sejam relevantes.

Quanto a atividade antimicrobiana, pode-se constatar, nas condições de processos aplicadas neste trabalho, que os filmes de TiN-Ag formados promoveram uma redução na ordem de 60 – 70% da atividade microbiana para o micro-organismo *Staphylococcus aureus*. Para o micro-organismo *Candida albicans*, pode-se inferir, que a composição da prata, presente no filme em suas diferentes concentrações, atuou como um agente inibidor para o crescimento do micro-organismo, conferindo assim uma característica fungistática.

Os resultados apresentados neste trabalho evidenciaram que os filmes de TiN-Ag, depositados por RF *Magnetron Sputtering*, em suas diferentes concentrações de prata, promoveram uma atividade antimicrobiana, o que sugere a potencialidade de sua aplicação para diferentes segmentos. Se considerada a sua aplicação para instrumentação cirúrgica, a deposição de uma camada intermediária, se faz necessária, de modo a promover uma melhor aderência. A questão da rugosidade superficial do filme depositado, também necessita ser avaliada de forma cautelosa, uma vez que a presença de vales profundos e alongados podem dificultar e comprometer os processos de esterilização destes instrumentos, portanto os filmes com concentrações inferiores a (6.3 ± 1.2) at.% Ag, se mostram mais favoráveis. Quando considerado o segmento de revestimentos decorativos (metais sanitários, por exemplo), onde os requisitos estéticos, de cores e visuais são determinantes, os filmes com menores concentrações de prata (6.3 ± 1.2) at. % Ag), são mais promissores, uma vez que pequenas variações de cores e de acabamento de superfície foram observadas (após ensaios de névoa salina).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigação do comportamento do ângulo de contato energia de superfície de filmes de TiN depositados por RF *Magnetron Sputtering* com outros componentes polar e apolar.
- Deposição de filmes de TiN-Ag em sistemas RF Magnetron Sputtering independentes, de modo a controlar a potência em cada alvo de forma separada e independente.
- Investigar potencialidades dos filmes de TiN-Ag em aplicações decorativas e instrumentação cirúrgica, avaliando questões relacionadas ao estudo do comportamento tribológico e da variação estética ao longo do tempo.
- Deposição de filmes de TiN – Cobre
- Citotoxicidade dos filmes de TiN-Ag e TiN-Cu com potencialidades para aplicações em implantes.

REFERÊNCIAS.

ABEGUNDE, O. O. et al. Overview of thin film deposition techniques. **AIMS Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 174–199, 2019.

AGUDO, J. E. et al. A low-cost real color picker based on arduino. **Sensors (Switzerland)**, v. 14, n. 7, p. 11943–11956. 2014.

AISSANI, L. et al. Magnetron Sputtering of Transition Metal Nitride Thin Films for Environmental Remediation. **Coatings**, v. 12, n. 11. 2022.

AKHAVAN, O. Silver nanocube crystals on titanium nitride buffer layer. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 10, 2009.

ALVES, C. F. A. et al. Influence of albumin on the tribological behavior of Ag-Ti (C, N) thin films for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 34, n. 1, p. 22–28, 2014.

ANDERSON, J. C. Applications of thin films in microelectronics **Thin Solid Films**. 1-15. 1972.

ARROUSSE, N. et al. PVD Black Coating for Decorative Applications. **Coatings**, v. 13, n. 11. 2023.

ARRUDA, A. C. S. et al. Ag Behavior on TiN Thin Films for Decorative Coatings. **Coatings**, v. 14, n. 322. 2024.

ARUL, S.; EASWARAMOORTHY, M.; MEIKANDAN, M. Different Types Of PVD Coatings and their Demands-A Review. **International Journal of Applied Engineering Research**. v. 9, n.24, 26417-26430. 2014.

BAPTISTA, A. et al. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands. **Coatings**, v. 8, n. 11, 2018.

BEHERA, A.; AICH, S.; THEIVASANTHI, T. Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials. **Elsevier**. 177–199. 2022.

BERG, S.; NYBERG, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. **Thin Solid Films**, v. 476, n. 2, p. 215–230. 2005.

BIDE, M. Color for science, art and technology, edited by Kurt Nassau. **Color Research & Application**, v. 23, n. 6, p. 428–431, 1998.

BLENKINSOPP, S. A.; COSTERTON, J. W. Understanding bacterial biofilms. **Trends In Biotechnology**. v. 9, 138-143. 1991.

BRACERAS, I. et al. TiN-Ag as an antimicrobial and wear resistant coating. **Biotribology**, v. 28. 2021.

BRANDA, S. S. et al. Biofilms: The matrix revisited. **Trends in Microbiology**, v. 13, n. 1, p. 20–26. 2005.

BUTT, H. J.; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**, v. 59, n. 1–6, p. 1–152, 2005.

CAIXETA, D. S. Sanificantes químicos no controle de biofilmes formados por duas espécies de pseudomonas em superfície de aço inoxidável. TESE. Universidade Federal de Lavras. 1-86. 2008.

CALDERON VELASCO, S.; CAVALEIRO, A.; CARVALHO, S. Functional properties of ceramic-Ag nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering. **Progress in Materials Science**, v. 84, p. 158–191. 2016.

CHEN, N. H. et al. Antimicrobial copper-containing titanium nitride coatings Co-deposited by arc ion plating/magnetron sputtering for protective and decorative purposes. **Surface and Coatings Technology**, v. 253, p. 83–88. 2014.

CHEN, Z. et al. Overview of Antibacterial Strategies of Dental Implant Materials for the Prevention of Peri-Implantitis. **Bioconjugate Chemistry**, v. 32, n. 4, p. 627–638. 2021.

CHOI, S. et al. Tin nitride thin films fabricated by reactive radio frequency magnetron sputtering at various nitrogen gas ratios. **Thin Solid Films**, v. 571, n. P1, p. 84–89. 2014.

CHOUIRFA, H. et al. Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications. **Acta Biomaterialia**, v. 83, p. 37–54. 2019.

CHOWDHURY, M. S. I. et al. Wear performance investigation of PVD coated and uncoated carbide tools during high-speed machining of TiAl6V4 aerospace alloy. **Wear**, v. 446–447. 2020.

CLILNENT-FONT, A.; WÄTJEN, U.; BAX, H. Quantitative RBS analysis using RUMP. On the accuracy of the He stopping in Si. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v. B71, 81-86. 1992.

CLOUTIER, M.; MANTOVANI, D.; ROSEI, F. Antibacterial Coatings: Challenges, Perspectives, and Opportunities. **Trends in Biotechnology**, v. 33, n. 11, p. 637–652. 2015.

DA SILVA TRENTIN, D.; BRANDT GIORDANI, R.; MACEDO, A. J. Biofilmes bacterianos patogênicos: aspectos gerais, importância clínica e estratégias de combate¹. **Revista Liberato**, v. 14, n. 22, p. 213–236, 2013.

DE LOS ARCOS, T. et al. **Preparation and characterization of TiN-Ag nanocomposite films****Vacuum**. v. 67, 463-470. 2002.

DHANARAJ, R. et al. Structural properties of TiN thin films prepared by RF reactive magnetron sputtering. **Materials Today: Proceedings**. v. 36, 146.149. 2021.

DS/EN ISO 10289. 1-31. 2001.

DUKE, C. B. Frontiers in microelectronics and thin film components. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 17, n. 1, p. 1–8. 1980.

DUNNE, W. M. Bacterial adhesion: Seen any good biofilms lately? **Clinical Microbiology Reviews**, v. 15, n. 2, p. 155–166, 2002.

EWALD, A. et al. Antimicrobial titanium/silver PVD coatings on titanium. **BioMedical Engineering Online**, v. 5. 2006.

FLEMMING, H. C. et al. Biofilms: An emergent form of bacterial life. **Nature Reviews Microbiology**, v. 14, n. 9, p. 563–575. 2016.

FONTANA, L. C. Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado Trípodo-Magnetron sputtering. **Tese**. Universidade Federal de Santa Catarina, 1997. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/76999>>. Acesso em: 11 fev. 2024.

FORTUNE BUSINESS. Fortune Business Insights Physical—Vapor Deposition (PVD) Market Size & Growth 2023–2028. Page. Available online: <https://www.fortunebusinessinsights.com/physical-vapour-deposition-pvd-market-102364> (accessed on 14 January 2024).

FOWKES, F. M. ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 40–52. 1964.

FU, X. et al. Influence of the Nitrogen Flux Ratio on the Structural, Morphological and Tribological Properties of TiN Coatings. **Coatings**, v. 13, n. 1. 2023.

GAN, Y. Research on the Innovative Development of New Materials Science and Technology in China. **Engineering**. 2023.

GARCIA-LAMONT, F. et al. Segmentation of images by color features: A survey. **Neurocomputing**, v. 292, p. 1–27. 2018.

HALL-STOODLEY, L.; COSTERTON, J. W.; STOODLEY, P. Bacterial biofilms: From the natural environment to infectious diseases. **Nature Reviews Microbiology**, v. 2, n. 2, p. 95–108. 2004.

HOLMBERG, K. (KENNETH); MATTHEWS, A. (ALLAN). Coatings tribology: properties, techniques, and applications in surface engineering. **Elsevier**, 1994.

INSPEKTOR, A.; SALVADOR, P. A. Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 257, p. 138–153. 2014.

JEMAT, A. et al. Surface modifications and their effects on titanium dental implants. **BioMed Research International**, v. 2015, 2015.

JHAJHARIA, K. et al. Biofilm in endodontics: A review. **Journal of International Society of Preventive and Community Dentistry**, v. 5, n. 1, p. 1, 2015.

Jl, M. K. et al. Evaluation of antibacterial activity and osteoblast-like cell viability of TiN, ZrN and (Ti_{1-x}Zr_x)N coating on titanium. **Journal of Advanced Prosthodontics**, v. 7, n. 2, p. 166–171, 2015.

JIS Z 2801 2010 AMD 1 2012 29p. p. 1–29, 2012.

JU, H. et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of TiN-Ag films deposited by reactive magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 141, p. 82–88. 2017.

KAKATI, H. et al. Sheath and potential characteristics in rf magnetron sputtering plasma. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 8, 2006.

KIŞLA, D. et al. Recent developments in antimicrobial surface coatings: Various deposition techniques with nanosized particles, their application and environmental concerns. **Trends in Food Science and Technology**, v. 135, p. 144–172. 2023.

KLEIN, G. Industrial Color Physics. **Springer**. 2010.

KÖSTENBAUER, H. et al. Annealing of intrinsic stresses in sputtered TiN films: The role of thickness-dependent gradients of point defect density. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 8, p. 4777–4780. 2007.

KUSANO, E. Structure-Zone Modeling of Sputter-Deposited Thin Films: A Brief Review. **Applied Science and Convergence Technology**, v. 28, n. 6, p. 179–185. 2019.

LIANG, H. et al. Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2642–2647. 2016.

LIU, H. et al. Deposition of metallic silver coatings by Aerosol Assisted MOCVD using two new silver β -diketonate adduct metalorganic precursors. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 33, p. 10986–10995, 2017.

LOUL, H. Q. et al. Effect of deposition conditions on the characteristics of reactively sputtered titanium nitride films. **Surface and Coatings Technology**. v. 90, n.1-2. 123-127. 1997.

LUGSCHEIDER, E.; BOBZIN, K. **The influence on surface free energy of PVD-coatings****Surface and Coatings Technology**. v. 142-144, 755-760. 2001.

LUGSCHEIDER, E.; BOBZIN, K. Wettability of PVD compound materials by lubricants. **Surface and Coatings Technology**. v. 165, 51-57. 2003.

MARQUES, S. M. et al. PVD-grown antibacterial Ag-TiN films on piezoelectric PVDF substrates for sensor applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 281, p. 117–124. 2015.

MARQUES, S. M. et al. Antimicrobial TiN-Ag Coatings in Leather Insole for Diabetic Foot. **Materials**, v. 15, n. 6. 2022.

MATTOX, D. M. Physical vapor deposition (PVD) processes. **Metal Finishing**, v. 98, n. 1, p. 410–423, 2000.

ML, M.; MF, L. BIOFILMS BACTERIANOS. **AnAlectA Vet**, v. 31, n. 2, p. 44–49, 2011.

MOSEKE, C. et al. Hard implant coatings with antimicrobial properties. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 22, n. 12, p. 2711–2720. 2011.

MOSEKE, C.; GBURECK, U. Surface treatment. Em: **Metals for Biomedical Devices**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 355–367.

MOURA, F. M. L. Formação de biofilme e perfil de resistência a antimicrobianos esanitizantes de *Listeria monocytogenes* isoladas de leite de tanques de expansão. TESE. Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2018.

MUHAMMAD, M. H. et al. Beyond Risk: Bacterial Biofilms and Their Regulating Approaches. **Frontiers in Microbiology**, v. 11. 2020.

OSÉS, J. et al. Antibacterial functionalization of PVD coatings on ceramics. **Coatings**, v. 8, n. 5. 2018.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. **Journal of applied polymer science**. v. 13, 1741-1747. 1969.

PANG, X. et al. Residual Stress and Surface Energy of Sputtered TiN Films. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 3, p. 1185–1191. 2015.

PASCUAL-IZARRA, C.; REIS, M. A.; BARRADAS, N. P. Simultaneous PIXE and RBS data analysis using Bayesian inference with the DataFurnace code. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 249, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 780–783, 2006.

PEDROSA, P. et al. Electrical characterization of Ag:TiN thin films produced by glancing angle deposition. **Materials Letters**, v. 115, p. 136–139, 2014.

PONON, N. K. et al. Effect of deposition conditions and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films. **Thin Solid Films**, v. 578, p. 31–37. 2015.

POPOVIĆ, M. et al. Tailoring the structural and optical properties of TiN thin films by Ag ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 389–390, p. 33–39. 2016.

QADIR, M.; LI, Y.; WEN, C. Ion-substituted calcium phosphate coatings by physical vapor deposition magnetron sputtering for biomedical applications: A review. **Acta Biomaterialia**, v. 89, p. 14–32. 2019.

RAMSDEN, J. J. et al. The Design and Manufacture of Biomedical Surfaces. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 56, n. 2, p. 687–711, 2007.

RASHID, S. et al. Biocompatibility and antibacterial properties of TiCu(Ag) thin films produced by physical vapor deposition magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 573. 2022.

SAUBADE, F. J. et al. Effectiveness of titanium nitride silver coatings against *Staphylococcus* spp. in the presence of BSA and whole blood conditioning agents. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 141, p. 44–51. 2019.

SCARANO, A. et al. Bacterial adhesion on titanium nitride-coated and uncoated implants: an in vivo human study. **The Journal of oral implantology**, v. 29, n. 2, p. 80–85, 2003.

SHAPOVAL, S. et al. Ecological and energy aspects of using the combined solar collectors for low-energy houses. **Chemistry and Chemical Technology**, v. 11, n. 4, p. 503–508, 2017.

SHAPOVALOV, V. I. et al. Reactive magnetron sputtering of hot titanium target in mixture of argon and nitrogen. **Journal of Physics: Conference Series**. v. 1281. 2019.

SHON, C. H.; LEE, J. K. Modeling of magnetron sputtering plasmas. **Advance in Low Temperature RF Plasmas**, v. 192, n. 1, p. 258–269. 2002.

SILVA, F. et al. Improving the wear resistance of moulds for the injection of glass fibre-reinforced plastics using PVD coatings: A comparative study. **Coatings**, v. 7, n. 2. 2017.

SKOVAGER, A. et al. A comparative study of fine polished stainless steel, TiN and TiN/Ag surfaces: Adhesion and attachment strength of *Listeria monocytogenes* as well as anti-listerial effect. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 109, p. 190–196, 2013.

SKOWROŃSKI et al. Optical properties of laser induced oxynitride films on titanium. **Applied Surface Science**.v.304, 107-114. 2014.

SUN, D. et al. Antimicrobial materials with medical applications. **Materials Technology**, v. 30, n. B2, p. B90–B95. 2015.

SWANN, S. Spatial distribution of sputtered atoms from magnetron source. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 5, n. 4, p. 1750–1754. 1987.

TABACNIKS, M. H. Análise de filmes finos por PIXE e RBS. **Escola Brasileira de Magnetismo**. IFUSP. 1-17, 1998.

TABACNIKS, M. H. Análise de espectros RBS com programa de computador RUMP “um breviário” versão 2 / 2000. Instituto de Física da USP, 2000. Disponível em: <<http://www.genplot.com>>.

THORNTON, J. A. High rate thick film growth. **Ann. Rev. Mater. Sci.** v.7, 236-260, 1977.

VAN STAPPEN, M. et al. State of the art for the industrial use of ceramic PVD coatings. **Surface and coatings Technology**. v. 74-75, 629-633. 1995.

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 143-144, 481-485. 2003.

VOROBYOVA, M. et al. PVD for Decorative Applications: A Review. **Materials**, v. 16, n. 14. 2023.

WASA, K. Handbook of Sputtering Technology. Elsevier. 41-75. 2012

WELLMANN, P. J. The search for new materials and the role of novel processing routes. **Discover Materials**, v. 1, n. 1. 2021.

WITTMER, M. Properties and microelectronic applications of thin films of refractory metal nitrides. Proceedings - **Journal of Vacuum Science & Technology A**. v. A3, 1797-1803. 1985

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting properties. **Springer Series in Surface Sciences**, v. 51, n. 1, p. 3–34, 2013.

ZHA, X. et al. Correlation of the fatigue impact resistance of bilayer and nanolayered PVD coatings with their cutting performance in machining Ti–6Al–4V. **Ceramics International**, v. 45, n. 12, p. 14704–14717. 2019.

ZHANG, Q. et al. Tribological properties, oxidation resistance and turning performance of AlTiN/AlCrSiN multilayer coatings by arc ion plating. **Surface and Coatings Technology**, v. 356, p. 1–10. 2018.

ZHANG, R. Q. et al. The role of titanium nitride supports for single-atom platinum-based catalysts in fuel cell technology. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 48, p. 16552–16557. 2012.

ZHAO, A.; SUN, J.; LIU, Y. Understanding bacterial biofilms: From definition to treatment strategies. **Frontiers in Cellular and Infection Microbiology**, v. 13, 2023.

ZHAO, J. P. et al. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 30, 5-12. 1997.

ZHU, X. et al. Influence of substrate on structural, morphological and optical properties of TiO₂ thin films deposited by reaction magnetron sputtering. **AIP Advances**, v. 7, n. 12. 2017.