

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS (CBPF)



TESE DE DOUTORADO EM FÍSICA

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PLASMA DE UM  
*MAGNETRON SPUTTERING* DE ALVOS OPOSTOS  
(RAMS) NO CONTROLE DO CRESCIMENTO DE FILMES  
FINOS DE HIDROXIAPATITA, COM SUBSTITUIÇÕES  
IÔNICAS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Elvis Oswaldo López Meza

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Malta Rossi  
Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mello de Paula Silva

Rio de Janeiro - RJ  
20 de Agosto de 2014

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS (CBPF)



TESE DE DOUTORADO EM FÍSICA

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PLASMA DE UM  
*MAGNETRON SPUTTERING* DE ALVOS OPOSTOS  
(RAMS) NO CONTROLE DO CRESCIMENTO DE FILMES  
FINOS DE HIDROXIAPATITA, COM SUBSTITUIÇÕES  
IÔNICAS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Elvis Oswaldo López Meza

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas com o requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Malta Rossi  
Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mello de Paula Silva

Rio de Janeiro - RJ  
20 de Agosto de 2014



*Dedicado a meus pais, Rumaldo López e Susana Meza*

# Agradecimentos

A minha família, com todo meu carinho e orgulho.

Aos meus orientadores: Alexandre Rossi e Alexandre Mello.

Aos amigos que fiz durante a minha estada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, desde o período de Mestrado.

Aos professores e pesquisadores que me enriqueceram com novas idéias para a realização deste trabalho, em especial a: Fernando Stavale, João Paulo Sinnecker, Andre L. Rossi, Rogelio O. Ospina, Joice Terra e Fabio Borges.

A todo o grupo do Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas (LabSurf) e do Laboratório de Biomateriais (Labiomat), em especial a: Henrique Sendão, Luisa Scudeller, Andrea M. Costa, Gilvaneide S. de Oliveira, Andre Rossi e Silvia Albuquerque.

As minhas grandes amizades, em especial a: Eduardo R. Tineo, Edgar S. Rojas, Celeste S. Mendez, Roy J. Pedreros, Ivan V. Rios, Azucena Rivasplata e meu caro Jaime Andrés Perez.

# Resumo

Filmes de fosfatos de cálcio (CaP) produzidos pela técnica de *radio frequency magnetron sputtering* (RFMS) têm sido propostos para uso na área biomédica como revestimentos para implantes metálicos, em especial o Titânio (Ti). A produção de filmes finos por processos de deposição física assistidos por plasmas (PAPVD) têm sido uma tarefa complexa, especialmente no que diz respeito ao controle dos parâmetros de deposição para a formação de um material biocompatível, estequiométrico e cristalino. Além disto, deve-se ter em conta que não existe ainda na literatura internacional propostas detalhadas sobre os mecanismos de formação de filmes finos de fosfatos de cálcio (CaP) durante a deposição por PAPVD.

Este trabalho de tese teve como objetivo estudar e controlar as características estruturais e de superfície de filmes finos de hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , produzidos pela técnica de *magnetron sputtering* com alvos opostos, **RAMS**. Para tal, realizou-se um estudo sobre as propriedades físicas do plasma gerado pelo sistema **RAMS**, tais como a densidade de energia entregue à produção dos filmes, as temperaturas dos elétrons e íons do plasma durante o processo de deposição e as condições termodinâmicas necessárias à nucleação da HA e da sua posterior transformação em fase cristalina. Baseado nos resultados obtidos neste trabalho foi proposto um novo modelo e mecanismo para a formação de filmes estequiométricos e cristalinos de hidroxiapatita crescidos à temperatura ambiente no sistema **RAMS**. O mecanismo proposto é da seguinte forma: i) nucleação e formação de clusters amorfos (*building units*) da forma  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  a partir de 3.4 eV, ii) nucleação dos clusters de Posner,  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ , com tamanhos de 2 - 4 nm a partir de 5.2 eV, iii) formação de nanodomínios cristalinos de HA da ordem de 2 - 4 nm em tempos de deposição de 15 min a partir de 2.6 eV e crescimento dos nanodomínios para fases cristalinas de HA.

Foram também investigadas as condições de preparação de filmes finos de hidroxiapatitas substituída com grupos aniônicos ( $\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ) e catiônicos ( $\text{Zn}^{2+}$ ) para diversas aplicações biomédicas. Para tal, utilizou-se diversas técnicas de caracterização tais como: difração de raios-X em incidência rasante com radiação de luz Síncrotron (GIXRD), espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia de força atômica (AFM). Os filmes de HA com incorporação de

---

íons flúor na estrutura (FHA) produzidos a temperatura ambiente apresentaram um alto grau de cristalinidade, com estequiometria de  $F/Ca = 0.12$ , alta estabilidade térmica e superfície com rugosidade de até 2.5 nm para filmes de FHA com 540 nm de espessura. Os Filmes finos cristalinos de HA com incorporação de íons  $Zn^{2+}$  (ZnHA) produzidos a temperatura ambiente - com espessuras menores que 220 nm - apresentaram alta estabilidade química mesmo em temperaturas de 600 °C. Os resultados dos filmes de ZnHA produzidos neste trabalho não foram reportados na literatura biomédica até agora. Por ultimo, foram comprovados com medidas de FTIR a produção de filmes finos com incorporação de íons  $SiO_4^{4-}$  (SiHA) e  $CO_3^{2-}$  (CHA) na estrutura da HA.

Principalmente neste trabalho, foram também utilizadas técnicas de diagnóstico de plasmas para determinar as propriedades físicas de plasmas confinados magneticamente durante o processo de deposição por **RAMS**, tais como: sonda Hall, sonda de Langmuir, copo de Faraday e espectroscopia de emissão ótica. A partir dos resultados do diagnóstico do plasma se demonstrou que o campo magnético é um parâmetro físico fundamental no sistema **RAMS** e a sua influência gera uma ressonância híbrida baixa dos íons no plasma, aumentando a energia fornecida às partículas carregadas que se depositam sobre os substratos formando os filmes (em  $Z = 28$  mm). Se demonstrou que as condições termodinâmicas do plasma são fatores determinantes nas características físico-químicas dos filmes finos produzidos, sendo estas mais importantes que a estequiometria dos alvos usados para a produção dos filmes.

# Abstract

Calcium phosphate films produced by radio frequency magnetron sputtering (RFMS) have been proposed to use in the biomedical field as coatings for metallic implants, particularly titanium (Ti). The production of thin films by plasma assisted physical vapor depositions processes (PAPVD) has been a complex task, particularly with regard to controlling the deposition parameters for the formation of a biocompatible material, stoichiometric and crystalline. However, it should be have in mind that there is still not detailed proposals in the international literature on the mechanisms of formation of the thin films of calcium phosphates (CaP) from of the deposition by PAPVD.

This thesis work have had as aim to study the structural and surface characteristics of thin films of hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , produced by the right angle magnetron sputtering technique (**RAMS**). For this purpose, we carried out a study of the physical properties of the plasma generated by the **RAMS** system, such as the energy flux delivered to the production of films, the electron and ion temperatures of the plasma during the deposition process and the thermodynamic conditions necessary for the nucleation of HA and its subsequent transformation into crystalline phase. Based on the results of this thesis was proposed a new model and mechanism for the formation of stoichiometric and crystalline hydroxyapatite films growth at room temperature by the **RAMS** system. The proposed mechanism is as follows: i) nucleation and formation of amorphous clusters (*building units*) of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  from 3.4 eV, ii) nucleation of Posner's clusters,  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ , with sizes of 2 - 4 nm from 5.2 eV, iii) formation of crystalline HA nanodomains with sizes of 2 - 4 nm in deposition times of 15 min from 2.6 eV and growth of crystalline nanodomains to crystalline HA phase.

Were also investigated the conditions for preparation of the hydroxyapatite thin films replaced with anionic groups ( $\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ) and cations groups ( $\text{Zn}^{2+}$ ) for several biomedical applications. For this purpose, we used various characterization techniques such as: grazing-incidence X-ray diffraction by Synchrotron radiation (GIXRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). HA films with fluorine ion incorporation into the structure (FHA) produced at room temperature showed a high crystalline degree, with stoichiometry of  $\text{F}/\text{Ca} = 0.12$ , high thermal stability and surface roughness of 2.5 nm to FHA films with 540 nm of thickness. The



---

crystalline thin films of HA with incorporation of  $\text{Zn}^{2+}$  ions (ZnHA) produced at room temperature - with thickness less than 220 nm - showed a high chemical stability with 600 °C of temperatures. The results of ZnHA films produced in this work were not still reported in the biomedical literature. Finally, were confirmed with FTIR measurement the production of the HA thin films with incorporation of  $\text{SiO}_4^{4-}$  (SiHA) and  $\text{CO}_3^{2-}$  (CHA) ions in the structure.

Mainly in this work, were also used plasma diagnosis techniques to determine the physical properties of magnetically confined plasmas during the thin film deposition process by **RAMS**, such as Hall probe, Langmuir probe, Faraday cup and optical emission spectroscopy. From the results of plasma diagnosis was shown that the magnetic field is an important physical parameter in the **RAMS** system and its influence produce a lower hybrid resonance frequency of ions in the plasma, increasing the energy delivered to the particles charges that deposit on the substrates forming the films (in  $Z = 28$  mm). Was determined that the thermodynamics conditions of the plasma are more important than the stoichiometry of the targets used for production of the films.

# Lista de Figuras

**Fig.3.01:** (a) Cluster tipo monômero da forma  $\text{Ca}_3(\text{PO})_2$ , (b) coalescência dos monômeros a partir das ligações de Ca-O e (c) cluster de Posner ( $\text{Ca}_9(\text{PO})_6$ ) de simetria  $S_6$  [63,64].

**Fig.3.02:** (a) Estrutura da HA no plano  $ab$  e (b) colunas de CaI distribuídas ao longo do eixo  $c$  da HA [66].

**Fig.3.03:** Esquema da introdução dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura da HA.

**Fig.3.04:** Esquema da substituição dos íons  $\text{SiO}_4^{4-}$  na estrutura da HA.

**Fig.3.05:** Esquema da substituição dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  na estrutura da HA.

**Fig.3.06:** (a) Esquema da organização dos íons de CaII na estrutura da HA e FA. (b) Esquema da substituição dos íons de  $\text{F}^-$  pelos  $\text{OH}^-$  na estrutura da HA em diferentes concentrações.

**Fig.3.07:** (a) Esquema da deposição por plasma spray.

**Fig.3.08:** Esquema de eletrodeposição por (a) eletroforese e (b) eletrolítica.

**Fig.3.09:** Esquema do processo de pulverização pela técnica de feixe de íons [41].

**Fig.3.10:** Esquema do processo de deposição por PLD.

**Fig.3.11:** Esquema de um *magnetron* comercial e do processo de pulverização (*sputtering*) pela técnica de *magnetron sputtering* por rádio frequência da superfície de um alvo de hidroxiapatita.

**Fig.4.01:** Esquema do efeito Hall nos sensores.

**Fig.4.02:** (a) Esquema da sonda de Langmuir no sistema **RAMS**, (b) esquema do circuito da sonda de Langmuir, (c) Gráfico  $V_b$  vs  $I_e$  obtida pela sonda de Langmuir e (d) função de distribuição de energia dos elétrons ( $f(\varepsilon)$ ).

**Fig.4.03:** (a) Esquema do copo de Faraday no sistema **RAMS**, (b) esquema ampliado do copo de Faraday, (c) Gráfico  $V_G$  vs  $I_c$  obtido pelo copo de Faraday e (d) função de distribuição de energia dos íons ( $F(\varepsilon)$ ).

**Fig.4.04:** Foto do sistema **RAMS** do laboratório de superfícies e nanoestruturas (esquerda) e esquema do sistema **RAMS** (direita).

**Fig.5.01:** a) Esquema dos *magnetrons* do sistema **RAMS**, b) Campo magnético  $\mathbf{B}$  ao longo do eixo  $Z$  dos *magnetrons*, c) campo magnético  $\mathbf{B}$  ao longo do eixo  $Y'$  (na altura  $Z = 32$  mm) e d) Campo magnético  $\mathbf{B}$  ao longo do eixo  $X'$  (na altura  $Z = 32$  mm).

**Fig.5.02:** a) Esquema do sistema **RAMS** mostrando em escala, o campo magnético  $\mathbf{B}$  dentro da câmara do *sputtering* e o confinamento que o campo  $\mathbf{B}$  produz no plasma.

**Fig.5.03:** Filme de HA depositado na altura  $Z = 32$  mm, mostrando as orientações  $X'$  e  $Y'$  conforme observa-se na **Fig.5.01**.

**Fig.5.04:** Função de distribuição da energia dos elétrons (EEDF),  $f(\varepsilon)$ , variando ao longo da altura dos *magnetrons*  $Z$ . Plasma produzido em 120 W de RF com pressão do gás de Ar em 5 mTorr e gás de  $O_2$  em 1 mTorr.

**Fig.5.05:** Evolução da: (a) temperatura efetiva dos elétrons ( $T_{eff}$ ) e (b) do potencial do plasma ( $\Phi_p$ ) ao longo do espaço  $Z$  em diferentes potencias de RF (pressão de Ar em 5 mTorr e  $O_2$  em 1 mTorr).

**Fig.5.06:** Função de distribuição da energia dos elétrons (EEDF),  $f(\varepsilon)$ , obtidas na altura de  $Z = 32$  mm e variando a potência de RF (pressão do gás de Ar em 5 mTorr e gás de  $O_2$  em 1 mTorr).

**Fig.5.07:** (a) Função da frequências hibrida alta ( $\omega_{UH}$ ) e (b) frequência hibrida baixa ( $\omega_{LH}$ ), ao longo do eixo  $Z$ . Onde  $\omega_c$  representa a frequência ciclotron para os íons e elétrons e  $\omega_p$  representa a frequências do plasma nos elétrons e íons.

**Fig.5.08:** Função de distribuição da energia dos íons (IEDF) ao longo da altura  $Z$ , para o plasma produzido em 120 W, pressão de Ar e  $O_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr.

**Fig.5.09:** Evolução da (a) densidade ( $n_i$ ) e (b) temperatura ( $T_i$ ) dos íons ao longo do eixo  $Z$ . Plasma com 120 W de RF e pressão de gases de Ar e  $O_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr.

**Fig.5.10:** Comparação entre: (a) densidades dos elétrons ( $n_e$ ) e íons ( $n_i$ ) e (b) temperatura dos elétrons ( $T_{eff}$ ) e íons ( $T_i$ ), medidos a partir da sonda de Langmuir e copo de Faraday no plasma de 120 W de potência.

**Fig.5.11:** Função da densidade de potência entregue para a formação dos filmes ( $P_D$ ) calculadas a partir dos dados obtidos pela sonda de Langmuir (SL) e pelo copo de Faraday (CF) ao longo da altura  $Z$ , na potência de 120 W (pressão de Ar e  $O_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr).

**Fig.5.12:** (a) Comparação entre o potencial do plasma para os elétrons e para os íons e (b) comportamento da taxa de deposição ao longo do espaço  $Z$ . Plasma caracterizado na potencia de 120 W de RF com pressão de gás de Ar e  $O_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr.

**Fig.5.13:** Espectros de emissão no centro do plasma (*plasma bulk*) na potência de 120 W.

**Fig.5.14:** (a) XRD do alvo e (b) FTIR do pó da HA estequiométrica.

**Fig.5.15:** Espectro de XPS dos filmes de CaP depositados a: (a) 30 segundos (espessura de 2.6 nm) e (b) 180 segundos (espessura de 15.6 nm) mostrando os espectros de alta resolução do  $Ca2p$  e  $P2p$ . Os filmes foram depositados a uma taxa de,  $\Delta\tau = 5.2$  nm/min ( $Z = 26$  mm) com um plasma feito à potência de 120 W e pressão de 5 mTorr e 1 mTorr para os gases de argônio e oxigênio ( $T_{eff} = 11.7$  eV).

**Fig.5.16:** Espectro de XPS do filme depositado a 180 mim (espessura de 930 nm) mostrando, (a) o espectro completo depois do *sputtering* com íons de Ar, e espectros de alta resolução dos (b)  $C1s$ , (c)  $O1s$ , (d)  $Ca2p$  e (e)  $P2p$ . Os filmes foram depositados

a uma taxa de 5.2 nm/min ( $Z = 26$  mm) com um plasma feito à potência de 120 W e pressão de gases em 5 mTorr e 1 mTorr para o argônio e o oxigênio ( $T_{eff} = 11.7$  eV).

**Fig.5.17:** Padrões de difração em baixo ângulo GIXRD ( $\phi = 0.5^\circ$ ) dos filmes que foram feitos a tempos de deposição de a) 30 min, b) 45 min, c) 75 min e d) 180 min. Os filmes foram depositados com taxa de deposição de  $\Delta\Lambda = 3$  nm/min,  $Z = 29$  mm, potência de RF de  $p = 120$  W, pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr ( $T_{eff} = 11.8$  eV).

**Fig.5.18:** a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM), imagem de campo claro da amostra preparada por FIB, mostrando o filme de CaP com espessura de 45 nm entre os filmes de Ti e Pt. b) HRTEM do filme de CaP mostrando muitos nanodomínios cristalinos de HA. O filme foi produzido a  $p = 120$  W,  $Z = 29$  mm,  $\Delta\Lambda = 3$  nm/min, pressão do gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr.

**Fig.5.19:** XRD da HA deficiente em cálcio, mostrando picos principais do  $\beta$ -TCP, CaO e HA.

**Fig.5.20:** Padrões de GIXRD ( $\phi = 0.5^\circ$ ) e espectros de FTIR dos filmes que foram produzidos com tempo de deposição de  $t = 180$  min: a) filme sem tratamento térmico e b) filme com tratamento térmico a 800° C por 2 horas. Os filmes foram produzidos na  $Z = 26$  mm, taxa de deposição de  $\Delta\Lambda = 4.2$  nm/min, plasma de  $p = 120$  W e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr.

**Fig.5.21:** Imagens de AFM na superfície dos filmes, tomados por modo contato: a) 5 min e b) 75 min de deposição e histograma da distribuição dos diâmetros de grãos depositados em: c) 5, 15 min e d) 25, 45 e 75 min ( $\Delta\Lambda = 3$  nm/min). Plasma com  $T_{eff} = 11.8$  eV ( $p = 120$  W de potência na altura  $Z = 29$  mm).

**Fig.5.22:** Padrões de GIXRD ( $\phi = 0.5^\circ$ ) de filmes produzidos com tempo de deposição de 180 min, potência de RF de 120 W com pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr e nas alturas de: (a)  $Z = 20$  mm, (b)  $Z = 32$  mm e (c)  $Z = 36$  mm. Os filmes foram tratados termicamente a 400 °C/2h com fluxo de gás de Ar.

**Fig.5.23:** Padrões de difração GIXRD ( $\lambda = 0.13775$  nm) por ângulo rasante de  $\phi = 0.5^\circ$  (esquerda) e espectros de FTIR na região hidroxila e fosfato (direita) para os filmes feitos com diferentes potências de RF a: a) 90 W, b) 100 W, c) 110 W e d) 120 W. O tempo de deposição destes filmes foi de 180 min com gases de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr e  $Z = 26$  mm.

**Fig.5.24:** Imagens topográficas por AFM sobre os filmes de HA feitos a potências de: a) 90 W e b) 120 W. Histograma dos diâmetros dos aglomerados de partículas e grãos dos filmes em diferentes potências aplicados aos *magnetrons* de: c) 90, 100 W e d) 110, 120 W.

**Fig.5.25:** GIXRD ( $\phi = 0.5^\circ$ ) dos filmes de HA sob substrato de Si/Ti com tempos de deposição "t" de a) 1 h, b) 2 h e c) 3 h (esquerda). Espectroscopia por infravermelho (FTIR) na região fosfato da HA (direito), dos filmes de CaP depositados sobre filme de Titânio (esquerda) em tempos de deposição "t" de: a) 0, b) 15, c) 45, d) 60, e) 90, f)

120 e g) 150 mim; e dos filmes de CaP depositados sobre substratos de Si (direita) em tempos "t" de: a) 5, b) 45, c) 60, d) 90, e) 120 e f) 150 mim. Taxa de deposição de  $\Delta\Lambda = 3$  nm/min e  $Z = 29$  mm.

**Fig.5.26:** Padrão de GIXRD nos filme de HA depositados com: (a) sem *bias*, (b) *bias* de -5 V e (c) *bias* de -15 V. Os filmes foram feitos a temperatura ambiente, mantendo o tempo de deposição em 60 min, potência de RF de 120 W e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> em 5 mTorr e 1 mTorr.

**Fig.5.27:** Espectros de XPS dos picos de Ca2p e P2p para os filmes de HA depositados com *bias* de: (a) -5 V, (b) -10 V e (c) -15 V. Os filmes foram depositados na potência de RF de 120 W com tempo de deposição de 180 min a temperatura ambiente.

**Fig.5.28:** Método usado para colocar as amostras na solução de SBF.

**Fig.5.29:** Padrão de GIXRD ( $\phi = 0.5^\circ$ ) dos filmes de HA depositados sobre Ti(cp) (a) no tratado com SBF, (b) 1 dia em SBF, (c) 3 dias em SBF, (d) 5 dias em SBF e (e) Ti sem filme com 5 dias em SBF. Os filmes foram produzidos a temperatura ambiente na potência de 120 W, 180 min e pressão de gas de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr.

**Fig.5.30:** Imagens de AFM feitas na superfície dos filmes depositados sobre Ti(cp) (a) no tratados com SBF e tratados com SBF por: (b) 1 dia, (c) 3 dias e (d) 5 dias. Os filmes foram produzidos a 120 W com tempo de deposição de 3 horas (espessura de 540 nm) e  $T_{eff} = 11.8$  eV.

**Fig.5.31:** a) Foto do *plasma glow* (potência de  $p = 120$  W e pressão de gas de 5 mTorr (Ar) e 1 mTorr (O<sub>2</sub>) e borda do plasma mostrando diferentes potenciais do plasma ( $\Phi_p$ ) em diferentes alturas ( $Z$ ). b) Região da borda do plasma visualizando o processo cinético dos íons e partículas pulverizadas dentro do plasma. c) Ilustração dos íons, clusters e partículas depositados sobre a superfície do substrato em curtos tempos e a formação da fase de HA.

**Fig.5.32:** Espectros de XPS de alta resolução dos filmes de CaP depositados em diferentes tempos de deposição mostrando os picos do (a) Ca2p e (b) P2p. Os filmes foram depositados a uma taxa de 3.7 nm/min ( $Z = 32$  mm) e temperatura do plasma em  $T_{eff} = 9.7$  eV (120 W de potência e pressão de Ar e O<sub>2</sub> em 5 mTorr e 1 mTorr).

**Fig.5.33:** Imagens de STEM (campo escuro) das partículas depositadas com tempos de: (a) 30 s, (b) 1 min, (c) 2 min e (d) 4 min. A deposição foi feita a uma altura de  $Z = 32$  mm com um plasma a  $T_{eff} = 9.7$  eV (120 W de potência de RF e pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr).

**Fig.5.34:** Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas depositadas pelo plasma a uma temperatura de  $T_{eff} = 9.7$  eV nos tempos de: (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 120 s e (d) 240 s. Estas medidas foram determinadas a partir das imagens obtidas pelo STEM na **Fig.5.34**.

**Fig.5.35:** Padrão de GIXRD nos filmes depositados com um plasma a temperatura de  $T_{eff} = 9.7$  eV, tempo de 180 min, 120 W de potência, altura  $Z = 32$ mm e feitos a (a)

temperatura ambiente (RT) e (b) tratado termicamente a 400 °C por 2 horas.

**Fig.5.36:** Esquema do modelo de crescimento de filmes finos cristalinos de HA produzidos pelo sistema **RAMS**. **Fig.5.37:** a) XRD a  $\lambda = 0.1377$  nm e (b) FTIR da amostra FHA30 em pó sinterizada a 1100 °C por 2 horas.

**Fig.5.38:** Espectros de XPS da FHA30 (pastilha sinterizada a 1100 °C por 2 horas) mostrando: (a) O espectro total após um ligeiro *sputtering* com íons de Ar (8 min) e os espectros de alta resolução para os picos de (b) C1s, (c) O1s, (d) P2p, (e) Ca2p e (f) F1s.

**Fig.5.39:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) em ângulo rasante de  $\phi = 0.5^\circ$  dos filmes que foram produzidos com tempo de deposição de (a) 45 min, (b) 60 min, (c) 90 min e (d) 180 min. Os filmes de FHA foram feitos a uma taxa de deposição de 3 nm/min ( $Z = 29$  mm,  $T_{eff} \approx 9.0$  eV) com um plasma a 110 W de potência e pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr and 1 mTorr.

**Fig.5.40:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) em ângulo rasante de  $\phi = 0.5^\circ$  dos filmes produzidos a 110 W, tempo de deposição de 60 min (espessura de 180 nm) e a temperatura inicial do substrato de: (a) RT, (b) 100 °C, (c) 200 °C e (d) 300 °C.

**Fig.5.41:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) em ângulo rasante de  $\phi = 0.5^\circ$  do filme depositado a 120 W na posição  $Z = 29$  mm ( $T_{eff} \approx 9.0$  eV) com tempo de deposição de 180 min (espessura de 570 nm), (a) sem tratamento térmico e (b) tratado a 600 °C por 2 horas baixo fluxo de gás de Ar.

**Fig.5.42:** Espectros de XPS dos filmes de FHA depositados a 110 W de potência, 180 min e pressão do gás de argônio e oxigênio de 5 mTorr e 1 mTorr ( $Z = 29$  mm), mostrando: (a) o espectro total após um ligeiro *sputtering* com íons de Ar (1 KV  $\times$  4 min) e espectros de alta resolução nos picos de (b) C1s, (c) O1s, (d) P2p, (e) Ca2p e (f) F1s.

**Fig.5.43:** Espectro de FTIR do filme produzido com tempo de deposição de 180 min, potência de RF de 110 W e altura de  $Z = 29$  mm ( $T_{eff} \approx 9.0$  eV). O plasma teve uma composição de gás de argônio e oxigênio a uma pressão de 5 mTorr e 1 mTorr.

**Fig.5.44:** Comparação dos padrões de difração entre: a) uma hidroxiapatita (cor azul) padrão [50] e uma Fluorapatita (cor verde) padrão [72] e b) de um filme de HA (cor azul) e um filme de FHA (cor verde). Os filmes foram preparados na mesma altura  $Z = 29$  mm, tempo de deposição de 180 min e pressão de gás de argônio e oxigênio de 5 mTorr e 1 mTorr e tratados termicamente a 600 °C/2h, respectivamente.

**Fig.5.45:** Imagens feitas por TEM sobre o filme de FHA mostrando: (a) o corte de cross-section feita por FIB e (b) estrutura do filme de FHA feita por campo escuro. O filme foi preparado a temperatura ambiente a uma potência de 110 W com altura de  $Z = 29$  mm e temperatura do plasma a  $T_{eff} \approx 9.0$  eV.

**Fig.5.46:** Imagem de HRTEM e sua FFT no filme mostrando um cristalito de FHA orientado ao longo do eixo de zona [001]. O filme foi preparado a uma potência de 110 W com altura de  $Z = 29$  mm e temperatura do plasma a  $T_{eff} \approx 9.0$  eV.

**Fig.5.47:** Imagem de HRTEM na interface do filme de FHA e o substrato de Si mostrando:

(a) a organização atômica do filme de FHA em uma menor magnificação, (b) uma maior magnificação na interface (imagem real) e (c) a imagem simulada (FFT inversa) da imagem real em (b), mostrando as distâncias interplanares e a interface (*buffer*) entre os dois materiais. O filme foi depositado a temperatura ambiente com uma potência de 110 W, altura de  $Z = 29$  mm e temperatura do *plasma sheath* em  $T_{eff} \approx 9.0$  eV.

**Fig.5.48:** Imagens por AFM dos filmes com tempo de deposição - espessura de: (a) 5 min - 15 nm, (b) 10 min - 30 nm, (c) 45 min - 135 nm, (d) 60 min - 180 nm, (e) 105 min - 315 nm e (f) 180 min - 540 nm. Plasma produzido com potência de RF de 110 W, composição de gases de Ar e O<sub>2</sub> com pressão de 5 mTorr e 1 mTorr, posição em  $Z = 29$  mm,  $\Delta\Lambda = 3$  nm/min e  $T_{eff} \approx 9.0$  eV.

**Fig.5.49:** Distribuição do tamanho de partículas/grãos determinadas pelas medidas de AFM sobre os filmes com tempo de deposição - espessura de: (a) 5 min - 15 nm e 15 min - 45 nm, e (b) 30 min - 90 nm, 60 min - 180 nm e 90 min - 270 nm.

**Fig.5.50:** Comparação da morfologia nos filmes de: (a) FHA de 540 nm de espessura e (b) HA de 540 nm de espessura. Perfil da topografia nos filmes de: (c) FHA e (d) HA.

**Fig.5.51:** (a) Padrão de XRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) e (b) espectro de FTIR do alvo de SiHA sinterizada a 1150 °C por 2 horas.

**Fig.5.52:** Espectros de XPS do pó da SiHA (tratada termicamente a 1150 °C por 2 horas) mostrando: (a) O espectro total do pó de SiHA e os espectros de alta resolução para os picos de (b) C1s, (c) O1s, (d) P2p, (e) Ca2p e (f) Si2p.

**Fig.5.53:** Comparação dos filmes produzidos com alvos de SiHA feitos a temperatura ambiente (RT) e tratados termicamente a 400 °C/2h nas potências de: (a) 90 W, (b) 100 W, (c) 110 W, (d) 120 W e (e) 130 W.

**Fig.5.54:** Espectros de FTIR em função da Transmitância (lado esquerdo) e em função da derivada da Transmitância (lado direito), nos filmes feitos a RT com tempo de deposição de 180 min e potência de RF de: (a) 90 W, (b) 100 W, (c) 110 W, (d) 120 W e (e) 130 W.

**Fig.5.55:** (a) Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) do alvo de ZnHA10 e (b) espectro total de XPS do pó de ZnHA10 sinterizados a 1100 °C por 2 horas.

**Fig.5.56:** Função de distribuição de energia dos elétrons do plasma usando alvos de ZnHA10, na altura de  $Z = 29$  mm com pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr e com variação da potência de RF.

**Fig.5.57:** Comparação dos filmes produzidos com alvos de ZnHA10 não tratados termicamente e tratados termicamente a 400 °C/2h nas potências de: (a) 90 W (108 nm de espessura), (b) 100 W (144 nm de espessura), (c) 110 W (162 nm de espessura), (d) 120 W (198 nm de espessura) e (e) 130 W (216 nm de espessura).

**Fig.5.58:** Espectros de XPS do filme de ZnHA depositado a 130 W de potência, 180 min e pressão do gás de argônio e oxigênio de 5 mTorr e 1 mTorr ( $Z = 29$  mm), mostrando os espectros de alta resolução nos picos de: (a) C1s, (b) O1s, (c) P2p, (d) Ca2p e (e) Zn2p.

**Fig.5.59:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) do filme depositado a 120 W (espessura de 198 nm) (a) antes do tratamento térmico, (b) tratado termicamente a 400 °C por 2 horas e (c) tratado termicamente a 600 °C por 2 horas. O filme de ZnHA foi produzido com uma temperatura do plasma a  $T_{eff} = 6.9$  eV.

**Fig.5.60:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) dos filmes de CHA depositados a temperatura ambiente, pressão de gás de Ar, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> de 5 mTorr, 1 mTorr e 1 mTorr na altura de  $Z = 29$  mm e com potências de: (a) 80 W, (b) 90 W, (c) 100 W, (d) 110 W e (e) 120 W.

**Fig.5.61:** Espectros de FTIR na região fosfato dos filmes de CHA depositados a temperatura ambiente, pressão de gás de Ar, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> de 5 mTorr, 1 mTorr e 1 mTorr na altura de  $Z = 29$  mm e com potências de: (a) 80 W, (b) 90 W, (c) 100 W, (d) 110 W e (e) 120 W.

**Fig.5.62:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) do filme de CHA produzido a pressão de gás de Ar e CO<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr, altura de  $Z = 29$  mm, potência de RF de 120 W e a: (a) temperatura ambiente e (b) tratado termicamente a 400 °C por 2 horas.

**Fig.5.63:** Espectros de FTIR na região fosfato dos filmes de CHA depositados a (a) temperatura ambiente e (b) após tratamento térmico a 400 °C por 2 horas. O filme foi produzido a uma potência de 120 W, pressão de gás de Ar e CO<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr na altura de  $Z = 29$  mm.



# Lista de Tabelas

3.1	Famílias principais dos fosfatos de cálcio (CaP), mostrando sua composição química, grupo espacial e solubilidade . . . . .	6
4.1	Série de Filmes de HA produzidos em diferentes condições de deposição. Os filmes da terceira série foram feitos com um alvo de HA deficiente em cálcio (DHA). . . . .	39
4.2	Série de filmes de FHA produzidos em diferentes condições de deposição.	40
4.3	Série de filmes de SiHA produzidos em diferentes condições de deposição.	40
4.4	Série de filmes de ZnHA produzidos em diferentes condições de deposição.	40
4.5	Série de filmes de CHA produzidos em diferentes condições de deposição. A série de filmes de CHA foram feitos usando alvos de HA e injetando gás de CO <sub>2</sub> no plasma. . . . .	40
5.1	Parâmetros do plasma, $\phi_{p(e)}$ (potencial do <i>plasma sheath</i> ), $n_e$ (densidade dos elétrons), $\langle \varepsilon \rangle$ (energia média do plasma) e $T_{eff}$ (temperatura efetiva dos elétrons no <i>plasma sheath</i> ), obtidos através das medidas feitas com sonda de Langmuir, em diferentes alturas $Z$ . . . . .	60
5.2	Rugosidade média quadrática (RMS) dos filmes produzidos em diferentes tempos de deposição em AFM modo contato. . . . .	70
5.3	Composição inorgânica do plasma sanguíneo humano e a solução que simula o fluido biológico corporal (SBF) [58]. . . . .	77
5.4	Parâmetros do plasma, $\phi_{p(e)}$ , $n_e$ , $\langle \varepsilon \rangle$ e $T_{eff}$ , usando-se alvos de FHA no plasma com potência de 110 W e em diferentes alturas $Z$ . . . . .	91
5.5	Energias de ligação por XPS para os diferentes elementos que compõem a superfície do alvo e dos filmes. Todos os espectros foram calibrados a partir da energia do carbono orgânico $C1s = 284.6 eV$ . . . . .	95
5.6	Rugosidade média quadrática (RMS) dos filmes depositados em diferentes tempos. A rugosidade foi determinada por AFM em modo semi-contato. Os filmes foram produzidos a 110 W de potência de RF, pressão do gás Ar e O <sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr e na posição de $Z = 29$ mm. . . . .	105

- 
- 5.7 Parâmetros do plasma,  $\phi_{p(e)}$ ,  $n_e$ ,  $\langle \varepsilon \rangle$  e  $T_{eff}$  obtidos através das medidas feitas com sonda de Langmuir e taxa de deposição ( $\Delta\Lambda$ ), usando-se alvos de ZnHA, na altura  $Z = 29$  mm e em diferentes potências de RF. . . . . 114

# Lista de Abreviaturas

ACP	Fosfato de cálcio amorfo.
AFM	Microscopia de força atômica.
ATR	Reflectância total atenuada ( <i>Attenuate total reflectance</i> ).
CaO	Oxido de cálcio.
CaP	Fosfato de cálcio.
CHA	Carbonato - Hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ ).
DC	Corrente direta.
DHA	HA deficiente em cálcio.
EBD	Deposição por feixe de elétrons.
ECR	Ressonância ciclôtrônica dos elétrons.
EEDF	Função de distribuição de energia dos elétrons.
FA	Fluorapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ).
FHA	Flúor - Hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ ).
FHA30	Flúor - Hidroxiapatita com 30% de substituição de $\text{F}^-$ pelo $\text{OH}^-$ .
FIB	Feixe de íons focados ( <i>Focused ion beam</i> ).
FFT	Transformada rápida de Fourier.
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.
fwhm	Largura a meia altura ( <i>Full width at half maximum</i> ).
GIXRD	Difração de raios-X por incidência rasantada.
HA	Hidroxiapatita - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .
HF	Ácido fluorídrico.
$\text{HNO}_3$	Ácido nítrico.
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão por alta resolução.
IBD	Deposição por feixe de íons.
ICDD	<i>International center for diffraction data</i> .
IEDF	Função de distribuição de energia dos íons.
IR	Infravermelho ( <i>Infra-red</i> ).
PAPVD	Deposição física de vapor assistidas por plasma.
PLD	Deposição por laser pulsado.
RAMS	<i>Magnetron sputtering</i> de ângulo reto.

---

RF	Rádio frequência.
RFMS	<i>Radio frequency magnetron sputtering.</i>
RMS	Rugosidade média quadrática.
RT	Temperatura ambiente.
SBF	Solução que simula o fluido corporal ( <i>Simulated body fluid</i> ).
Si(100)	Substrato de silício orientado no [100].
SiHA	Silicato - Hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ ).
Si/Ti	Substrato de silício recoberto com filme de titânio.
STEM	Microscopia eletrônica de transmissão por varredura.
TCP	Tricálcio fosfato (fase cristalina $\alpha, \beta$ ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )).
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão.
Ti(cp)	Titânio comercialmente puro.
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X.
ZnHA	Zinco - Hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).
ZnHA10	Zinco - Hidroxiapatita com 10% de substituição de $\text{Zn}^{2+}$ pelo $\text{Ca}^{2+}$ .

# Lista de Símbolos

$A_p$	Área superficial da ponta da sonda de Langmuir.
$A_G$	Área da grade.
$a, b, c$	Parâmetros de rede da HA na direção $x, y, z$ da estrutura hexagonal.
$\mathbf{B}$	Campo magnético.
$\text{Ba}^{2+}$	Íon de bário.
$\beta_{hkl}$	Largura de linha a meia altura do pico de difração do plano ( $hkl$ ).
$\text{Ca}$	Átomo de cálcio.
$\text{Ca}^{2+}$	Íon de cálcio.
$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$	Cluster de Posner.
$\text{CaI}$ e $\text{CaII}$	Átomos de cálcio nos sítios I e II da HA.
$\text{CaF}_2$	Fluoreto de cálcio.
$\text{CaO}$	Oxido de cálcio.
$\text{Cd}^{2+}$	Íon de cádmio.
$C_\gamma$	Velocidade adiabática dos elétrons.
$\text{Cl}^-$	Íon cloro.
$\text{CO}_2$	Gás de dióxido de carbono.
$\text{CO}_3^{2-}$	Íon carbonato.
$\text{Cu}^{2+}$	Íon de cobre.
$D_B$	Coefficiente de difusão de Bohm.
$D_\nu$	Tamanho estimado do volume de um cristalito.
$\Delta c$	Variação do parâmetro $c$ na estrutura da apatita.
$\Delta\Lambda$	Taxa de deposição.
$\mathbf{E}$	Campo Elétrico.
$e$	Carga do elétron.
$\varepsilon_s$	Energia cinética inicial dos íons no <i>sheath</i> .
$\langle \varepsilon \rangle$	Energia cinética das partículas carregadas.
$E_{hkl}$	Módulo de elasticidade na direção normal ao plano ( $hkl$ ).
$\epsilon_0$	Constante dielétrica no vácuo.
$\text{F}^-$	Íon de flúor.
$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$	Função de distribuição de Maxwell-Boltzmann.

$f(\varepsilon)$	Função de distribuição de energia dos elétrons.
$F(\varepsilon)$	Função de distribuição da energia dos íons.
$\Gamma$	Fluxo de partículas.
<b>Gp</b>	Pressão parcial do Gás.
H	Átomo de hidrogênio.
$\text{HPO}_4^{2-}$	Íon fosfato hidratado.
$h, k, l$	Índices de Miller.
$I_c$	Corrente iônica capturada pelo copo de Faraday.
$I_e$	Corrente elétrica capturada pela sonda de Langmuir.
<b>K</b>	Vetor de onda.
$\text{K}^+$	Íon potássio.
$k$	Constante de Boltzmann.
$L$	Comprimento da ponta da sonda de Langmuir.
$\text{La}^{3+}$	Íon de lantânio.
$\Lambda$	Variável espessura.
$\Lambda_s$	Espessura da bainha ( <i>sheath</i> ) no plasma.
$\lambda$	Comprimento de onda.
$\lambda_{De}$	Comprimento de Debye.
$\lambda_{Te}$	Livre caminho médio dos elétrons.
$m_e$	Massa do elétron.
$M_i$	Massa do íon.
$\text{Mg}^{2+}$	Íon de magnésio.
$n$	Densidade de partículas.
$n_e$	Densidade de elétrons.
$n_i$	Densidade de íons.
$n_-$	Densidade de íons eletronegativos.
$n_+$	Densidade de íons eletropositivos.
$\text{Na}^+$	Íon de sódio.
$\text{Nd}^{3+}$	Íon neodímio.
$\text{Ni}^{2+}$	Íon de níquel.
$\nu_{iz}$	Frequência de ionização.
$\nu_m$	Frequência de momentum transferida.
O	Átomo de oxigênio.
OI, OII e OIII	Átomos de oxigênio nos sítios I, II e III da HA.
$\text{OH}^-$	Íon hidroxila.
$\text{O}_H$	Átomo de oxigênio ligado ao hidrogênio na estrutura da HA.
P	Átomo de fósforo.
$p$	Pressão do plasma.
$P_D$	Densidade de potência do plasma entregue para formação do filme.

$Pb^{2+}$	Íon de chumbo.
$P6_3/m$	Espaço de grupo cristalográfico.
$Pw$	Potência de RF.
$\phi$	Ângulo de incidência do feixe de raios-X.
$\Phi_p$	Potencial do plasma.
$\Phi_s$	Potencial do substrato.
$R$	Raio da ponta da sonda de Langmuir.
$R_{ext}$	Resistência externa do circuito da sonda de Langmuir.
$r_c$	Raio de Larmor.
$SiO_4^{4-}$	Íon silicato.
$SO_4^{2-}$	Íon sulfato.
$Sr^{2+}$	Íon de estrôncio.
$\sigma$	Stress dos domínios cristalinos.
$S_6$	Simetria do cluster de Posner.
$T$	Temperatura do plasma.
$T_e$	Temperatura dos elétrons.
$T_{eff}$	Temperatura efetiva dos elétrons.
$T_h$	Simetria do cluster da forma $[Ca_3(PO_4)_2]_3$ , precursora do cluster de Posner.
$t$	Tempo de deposição.
$\theta_{hkl}$	Ângulo de difração no plano $(hkl)$ .
$2\theta$	Ângulo de varredura do detector ou ângulo de difração de raios-X.
$V$	Volume de célula unitária.
$VO_4^{3-}$	Íon vanadato.
$\langle v \rangle$	Velocidade média de cargas no plasma.
$v_B$	Velocidade do som dos íons ou velocidade de Bohm.
$V_b$	Voltagem externa de uma fonte DC.
$V_G$	Voltagem da grade.
$v_{th}$	Velocidade térmica dos elétrons.
$\omega$	Frequência da fonte de RF.
$\omega_c$	Frequência ciclotron.
$\omega_{LH}$	Frequência híbrida ressonante baixa.
$\omega_p$	Frequência total do plasma.
$\omega_{pe}$	Frequência dos elétrons no plasma.
$\omega_{pi}$	Frequência dos íons no plasma.
$\omega_{UH}$	Frequência híbrida ressonante alta.
$Z$	Altura do porta substratos.
$Zn^{2+}$	Íon de zinco.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>6</b>
3.1	Fosfatos de Cálcio (CaP) e Hidroxiapatita (HA) . . . . .	6
3.2	Hidroxiapatita (HA) com substituições iônicas para a biomedicina . . . . .	9
3.2.1	Hidroxiapatita com incorporação de íons $Zn^{2+}$ . . . . .	10
3.2.2	Hidroxiapatita com incorporação de íons $SiO_4^{4-}$ . . . . .	11
3.2.3	Hidroxiapatita com incorporação de íons $CO_3^{2-}$ . . . . .	12
3.2.4	Hidroxiapatita com incorporação de íons $F^-$ . . . . .	13
3.3	Técnicas de deposição de filmes e recobrimentos, aplicadas à área biomédica	14
3.3.1	Plasma Spray . . . . .	15
3.3.2	Deposição por Sol-Gel . . . . .	16
3.3.3	Eletrodeposição (ED) . . . . .	16
3.3.4	Deposição por feixe de íons (IBD) . . . . .	17
3.3.5	Deposição por ablação a laser (PLD) . . . . .	18
3.3.6	Deposição por rádio frequência <i>magnetron sputtering</i> (RFMS) . . . . .	19
3.4	<i>Plasma Processing</i> : Uma Abordagem para a Produção de Filmes Finos de HA . . . . .	21
3.4.1	Princípios básicos do plasma: equações de conservação . . . . .	22
3.4.2	Equações do plasma com aproximação ao equilíbrio termodinâmico local . . . . .	24
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>28</b>
4.1	Diagnóstico do Plasma . . . . .	28
4.1.1	Sonda Hall . . . . .	28
4.1.2	Sonda de Langmuir . . . . .	29
4.1.3	Copo de Faraday . . . . .	34
4.1.4	Espectroscopia Ótica de Emissão . . . . .	36
4.2	Sistema <b>RAMS</b> e Produção de Alvos e Filmes . . . . .	36



4.2.1	O sistema de <b>RAMS</b> para produção de revestimentos biocerâmicos	36
4.2.2	Preparação de alvos . . . . .	37
4.2.3	Preparação dos substratos . . . . .	38
4.2.4	Preparação dos filmes de fosfatos de cálcio (CaP) . . . . .	39
4.3	Caracterização físico-químico dos alvos e filmes finos de CaP . . . . .	40
4.3.1	Difração de raios-X (GIXRD) . . . . .	41
4.3.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	42
4.3.3	Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) . . . . .	42
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) . . . . .	43
4.3.5	Microscopia de Força Atômica (AFM) . . . . .	43
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>44</b>
5.1	O Plasma Gerado pelo sistema <b>RAMS</b> . . . . .	44
5.1.1	O campo magnético <b>B</b> . . . . .	44
5.1.2	Propriedades físicas do plasma . . . . .	46
5.2	Produção de filme de Hidroxiapatita	
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . . . . .	59
5.2.1	Estrutura e estequiometria dos alvos de HA . . . . .	59
5.2.2	Parâmetros do plasma com alvos de HA . . . . .	60
5.2.3	Estequiometria dos filmes . . . . .	60
5.2.4	Estrutura dos Filmes . . . . .	64
5.2.5	Influência da estequiometria do alvo na estrutura dos filmes de HA	66
5.2.6	Topografia dos filmes . . . . .	68
5.2.7	Influência da temperatura do plasma nos filmes . . . . .	70
5.2.8	Filmes de Hidroxiapatita em substrato de Si recobertos com filme de Ti . . . . .	73
5.2.9	Efeito do <i>Bias</i> nos filmes de Hidroxiapatita depositados sobre substrato de Si/Ti . . . . .	74
5.2.10	Filmes de Hidroxiapatita em substratos de Ti(cp) . . . . .	77
5.2.11	Mecanismo de crescimento dos filmes de Hidroxiapatita . . . . .	80
5.3	Produção de filme de Hidroxiapatita Substituída com íons Flúor	
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ . . . . .	87
5.3.1	Estrutura e estequiometria dos alvos de FHA30 . . . . .	87
5.3.2	Parâmetros do plasma com alvos de FHA30 . . . . .	90
5.3.3	Crescimento de filmes de FHA e estabilidade . . . . .	91
5.3.4	Incorporação do Flúor na estrutura dos filmes . . . . .	94
5.3.5	Morfologia estrutural dos filmes de FHA produzidos por <b>RAMS</b> .	99
5.3.6	Topografia da superfície dos filmes de FHA . . . . .	102

5.4	Filmes de Silicato-Hidroxiapatita	
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ . . . . .	106
5.4.1	Estrutura dos alvos de SiHA . . . . .	106
5.4.2	Filmes de Silicato-Hidroxiapatita . . . . .	109
5.5	Filmes de Zinco-Hidroxiapatita	
	$\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . . . . .	112
5.5.1	Estrutura dos alvos de ZnHA10 . . . . .	112
5.5.2	Parâmetros do plasma usando-se alvos de ZnHA10 . . . . .	113
5.5.3	Filmes de Zinco-Hidroxiapatita . . . . .	114
5.6	Filmes de Carbonato-Hidroxiapatita	
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ . . . . .	119
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>124</b>
<b>7</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>126</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

Fosfatos de cálcio (CaP) são os principais materiais usados na área biomédica como reparo ósseo. Existem diversas famílias de CaP, das quais são identificadas por sua razão Ca/P, estrutura cristalina e grau de solubilidade [1]. Quando em interação com o meio fisiológico, os materiais a base de CaP reagem quimicamente aumentando sua taxa de dissolução e em alguns casos sua deterioração [1]. É assim que, para aplicações biomédicas de longa duração, a dissolução e estabilidade do material bioativo torna-se um fator muito importante, sendo utilizados os CaP com menor grau de dissolução.

A hidroxiapatita (HA),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , além de apresentar a estrutura inorgânica muito próxima dos nossos ossos e esmaltes dentários, é um dos fosfatos de cálcio (CaP) com menor taxa de dissolução, alta capacidade bioativa, ósseocondutora e ósseoindutora quando em associação com moléculas que induzem a formação de osso [1–7].

Hoje em dia, a aplicação da HA se dá na forma de grânulos e blocos para inserto de perda óssea, funcionalização de nanopartículas como carregadores de fármacos, e como recobrimentos em implantes de Ti [8–14].

A HA, composto por átomos de Ca, P, O e H, forma uma estrutura hexagonal pertencente ao grupo de simetria  $P6_3/m$ . Os parâmetros de rede da HA e volume da célula unitária são:  $a = b = 0.94166 \text{ nm}$ ,  $c = 0.68745 \text{ nm}$ ,  $V = 0.60958 \text{ nm}^3$ ) [15].

Por outro lado, a estrutura da HA apresenta uma alta capacidade reativa em seus sítios catiônicos (bivalentes) e aniônicos. Íons de:  $\text{Ca}^{2+}$ , podem ser substituídos por íons tais como:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Íons de:  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$  e  $(\text{VO}_4)^{3-}$  podem substituir os íons de  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , assim como íons de:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  pelo íon  $(\text{OH})^-$ .

Todas estas substituições modificam as propriedades físico - químicas da HA, alterando seus parâmetros de rede, estabilidade térmica, solubilidade, textura e morfologia da HA dopada, mas mantendo sempre sua estrutura hexagonal ( $P6_3/m$ ).

Dependendo da substituição (HA substituída com pequenas concentrações de íons:  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{F}^-$ ), a HA dopada pode melhorar sua capacidade de estimular proteínas, enzimas e células que ativam a remineralização do osso [16–19], melhorar sua

estabilidade no meio biológico [20] e até obter propriedades antibacterianas [21–23].

Além disso, considerando que a HA pode capturar e substituir metais pesados como:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , esta também pode servir como um agente catalizador para remover metais pesados de águas contaminadas, como tem mostrado alguns trabalhos [24–27].

Por outro lado, um campo de aplicação usando estes materiais de HA e HA dopada, trata de recobrir estes fosfatos de cálcio sobre diversos implantes metálicos para seu futuro uso biomédico. Neste sentido, grandes esforços têm sido realizados nos últimos anos com a finalidade de desenvolver novas metodologias para a produção de revestimentos de HA e HA dopada em substratos metálicos bioinertes (Titânio e suas ligas), visando melhorar a resposta clínica dos implantes ortopédicos e odontológicos, em procedimentos de regeneração óssea.

A técnica de deposição por plasma spray têm sido amplamente utilizada para revestir implantes metálicos devido ao seu baixo custo e praticidade [28, 29]. Mas, devido que a técnica utiliza elevadas temperaturas e taxa de deposição, recobrimentos micrométricos com baixa aderência entre substrato e revestimento, altas rugosidades, baixa ordem cristalina e estequiometrias diferentes à HA são comumente obtidas nos processos de deposição por plasma spray. Entretanto, técnicas alternativas tais como deposição por laser pulsado (PLD), eletrodeposição, deposição por feixe de elétrons, sol-gel, *magnetron sputtering* por rádio frequência (RFMS), deposição por feixe de íons, deposição por ressonância de elétron-ciclotron (ECR) e outras têm sido testadas visando melhorar a aderência, a estabilidade e a estequiometria dos revestimentos de HA nos substratos metálicos [30–46].

Em geral, estas técnicas de deposição não são capazes de produzir recobrimentos finos (espessuras menores aos 500 nm) com alto grau de cristalinidade e de uma fase de HA estequiométrica, ou de HA substituída (ZnHA, SiHA, CHA, FHA). Com a finalidade de aumentar a qualidade dos revestimentos, se recorrem a tratamentos térmicos que aumentam a cristalinidade mas que alteram a estequiometria e a adesão entre o revestimento e o substrato [38–40, 47–49].

Nos últimos anos, o Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas e o Laboratório de Biomateriais do CBPF vêm trabalhando em novas técnicas de deposição de filmes biocompatíveis em substratos metálicos. Nesta linha de pesquisa montou-se no CBPF um sistema de pulverização catódica (*right angle magnetron sputtering*, **RAMS**) apropriado à produção de filmes finos de Hidroxiapatita estequiométrica, em substratos variados. O novo equipamento de RFMS foi desenhado com uma geometria diferente dos equipamentos convencionais. A geometria do novo sistema possui o porta-substratos posicionado em ângulo reto com dois *magnetrons* gêmeos e opostos face a face [50]. Além disto, este sistema produz um intenso campo magnético alinhado com o eixo dos *magnetrons* que confina o plasma e usa um porta-amostras mantido em potencial flutuante (não aterrado)

que evita que íons negativos ou positivos provoquem uma possível pulverização nos recobrimentos, causando a degradação do filme (efeito chamado *backsputtering*).

Com o novo sistema de *magnetron sputtering*, **RAMS**, foi possível produzir filmes de HA bem estequiométricos e mais cristalinos que os reportados na literatura, e sem a necessidade de tratamentos térmicos após a deposição dos mesmos [50, 51]. Neste sentido, foi necessário e fundamental o entendimento das propriedades cinéticas do plasma de RF que dão origem à produção de filmes finos de alta qualidade estrutural de HA e HA dopada com íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{F}^-$ .

Descargas por plasmas quimicamente reativos são amplamente usadas na indústria de tecnologia aeroespacial, automotriz, biotecnologia e meio ambiente. O estudo das propriedades desses plasmas e seu diagnóstico têm sido aplicados na produção de materiais em forma de filmes finos e recobrimentos (*plasma processing*) nestas últimas décadas [52–54].

Até agora, a menos deste trabalho de tese [55], na literatura da área biomédica, não se encontram estudos e pesquisas relacionando as propriedades termodinâmicas do plasma e sua influência nas propriedades microestruturais dos recobrimentos de HA ou de HA dopados com íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$  e  $\text{F}^-$ , e ainda mais, em plasmas confinados magneticamente como o produzido pelo sistema **RAMS**, em processos de deposição física (PVD) fora do equilíbrio ( $n_e \neq n_i$ ,  $T_e \neq T_i$ ) [45, 46, 56, 57].

Neste trabalho de tese se usou técnicas de caracterização do plasma de RF como: sonda Hall, sonda de Langmuir, copo de Faraday e espectroscopia de emissão ótica, sendo que a sonda de Langmuir e copo de Faraday foram desenvolvidos neste trabalho. Também, se usaram técnicas para medir a composição e estrutura dos filmes de HA e HA dopadas, como também sua topografia na superfície, a partir de: difração de raios-X em incidência rasante (GIXRD) usando radiação Síncrotron (LNLS - Campinas), espectroscopia de emissão de fotoelétrons por raios-X (XPS), espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia por força atômica (AFM). Ensaio bioquímico com uma solução que simula o fluido corporal (SBF) foram usados para se testar a capacidade ósseoindutora nos filmes de HA produzidos nas melhores condições de deposição.

No próximo capítulo (Capítulo 2) se apresentará os objetivos deste trabalho de tese, onde se terá como meta principal propôr um mecanismo de formação e crescimento de filmes finos (menor a 500 nm de espessura) cristalinos e estequiométricos de hidroxiapatita a partir do conhecimento das temperaturas no *plasma sheath* (mantendo a temperatura ambiente os substratos durante todo o tempo de deposição). No Capítulo 3 se apresentará uma revisão bibliográfica da qual se descreverá desde as diversas famílias de fosfatos de cálcio, a energia necessária para formação de clusters precursores da hidroxiapatita a partir de modelos teóricos (clusters de Posner formadas no vácuo), as vantagens de dopar a estrutura da HA com íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{F}^-$  e sua função na área biomédica, as

diversas técnicas de deposição usadas para produzir recobrimentos de HA e HA dopadas e suas limitações como recobrimentos finos e por último uma abordagem para produzir filmes de HA a partir do conhecimento das propriedades de plasmas confinados magneticamente. No Capítulo 4 se apresentará os materiais e métodos, assim como no Capítulo 5 se demonstrará as hipóteses levantadas a partir dos resultados obtidos neste trabalho. No Capítulo 6 se apresentará as conclusões e por último o Capítulo 7 se mostrará as propostas futuras a se realizar a partir dos resultados deste trabalho de tese.

# Capítulo 2

## OBJETIVOS

Esta tese de doutorado tem como objetivos gerais:

1. Caracterizar as propriedades do plasma produzido pelo sistema de deposição por radio frequência *magnetron sputtering* de alvos opostos (*Right Angle Magnetron Sputtering* - **RAMS**).
2. Estabelecer a relação entre os parâmetros termodinâmicos do plasma e as caracterização estruturais e químicas dos filmes produzidos.
3. Propor um mecanismo de formação e crescimento dos filmes de fosfatos de cálcio produzidos a partir do sistema **RAMS**.

Os objetivos específicos são:

1. Determinar relações entre os parâmetros de deposição e as características estruturais e químicas dos filmes.
2. Produzir filmes de hidroxiapatita sem e com substituições iônicas de: ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{SiO}_4^{2-}$ ;  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_4^{2-}$ ;  $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ ) com estequiometria e cristalinidade controladas.
3. Desenvolvimento de instrumentação para uma melhor otimização do sistema **RAMS** como também para o diagnóstico do plasma do sistema **RAMS**.

# Capítulo 3

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Fosfatos de Cálcio (CaP) e Hidroxiapatita (HA)

Fosfatos de Cálcio (CaP) são materiais biomateriais que tem a capacidade de remineralizar o tecido ósseo e esmaltes dentários. No sangue humano, íons como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  estão disponíveis para repor o desgaste natural dos tecidos ósseos [58, 59]. Dependendo da composição e estrutura dos CaP, estes podem ser rapidamente absorvidos pelo organismo.

Na **Tab.3.1**, pode se observar uma grande família de CaP. A grande maioria desses CaP possui uma estrutura cristalina definida com também um grau proprio de solubilidade. A taxa de dissolução e estabilidade destes materiais no meio fisiológico é um fator importante na área biomédica, já que delas dependerá sua aplicação a curto ou a longo prazo. Além disso, os CaP são muito sensíveis as altas temperaturas, se degradando e se transformando para outras fases ainda mais solúveis.

Tabela 3.1: Famílias principais dos fosfatos de cálcio (CaP), mostrando sua composição química, grupo espacial e solubilidade

Compostos	Ca/P	Fórmula química	Grupo espacial	Solubilidade (37°C)
Brushita	1.00	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico $Ia$	$1.87 \times 10^{-7} \text{ M}^2$
Monetita	1.00	$\text{CaHPO}_4$	Triclínico $P1$	$9.2 \times 10^{-7} \text{ M}^2$
Octacálcio Fosfato (OCP)	1.33	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Triclínico $P1$	$2.5 \times 10^{-99} \text{ M}^{16}$
CaP Amorfo (ACP)	1.20 - 2.20	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	—
$\alpha$ -Tricálcio Fosfato ( $\alpha$ -TCP)	1.50	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)$	Monoclínico $P2_1/a$	$2.8 \times 10^{-29} \text{ M}^5$
$\beta$ -Tricálcio Fosfato ( $\beta$ -TCP)	1.50	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)$	Romboédrico $R3Ch$	$2.5 \times 10^{-30} \text{ M}^5$
Hidroxiapatita	1.67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hexagonal $P6_3/m$	$5.5 \times 10^{-118} \text{ M}^{18}$
Hidroxiapatita	1.67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Monoclínico $P2_1/b$	$5.5 \times 10^{-118} \text{ M}^{18}$
Fluorapatita	1.67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Hexagonal $P6_3/m$	$5.0 \times 10^{-123} \text{ M}^{18}$

A brushita (DCPD) e a monetita (DCPA) são mais usadas na preparação de cimentos ósseos, possuindo uma alta dissolução no meio fisiológico. Por outro lado, octacálcio fosfato (OCP), tricálcio fosfato (TCP) e hidroxiapatita (HA) são muito mais usados na área biomédica, devido a sua baixa taxa de dissolução, boa estabilidade química,



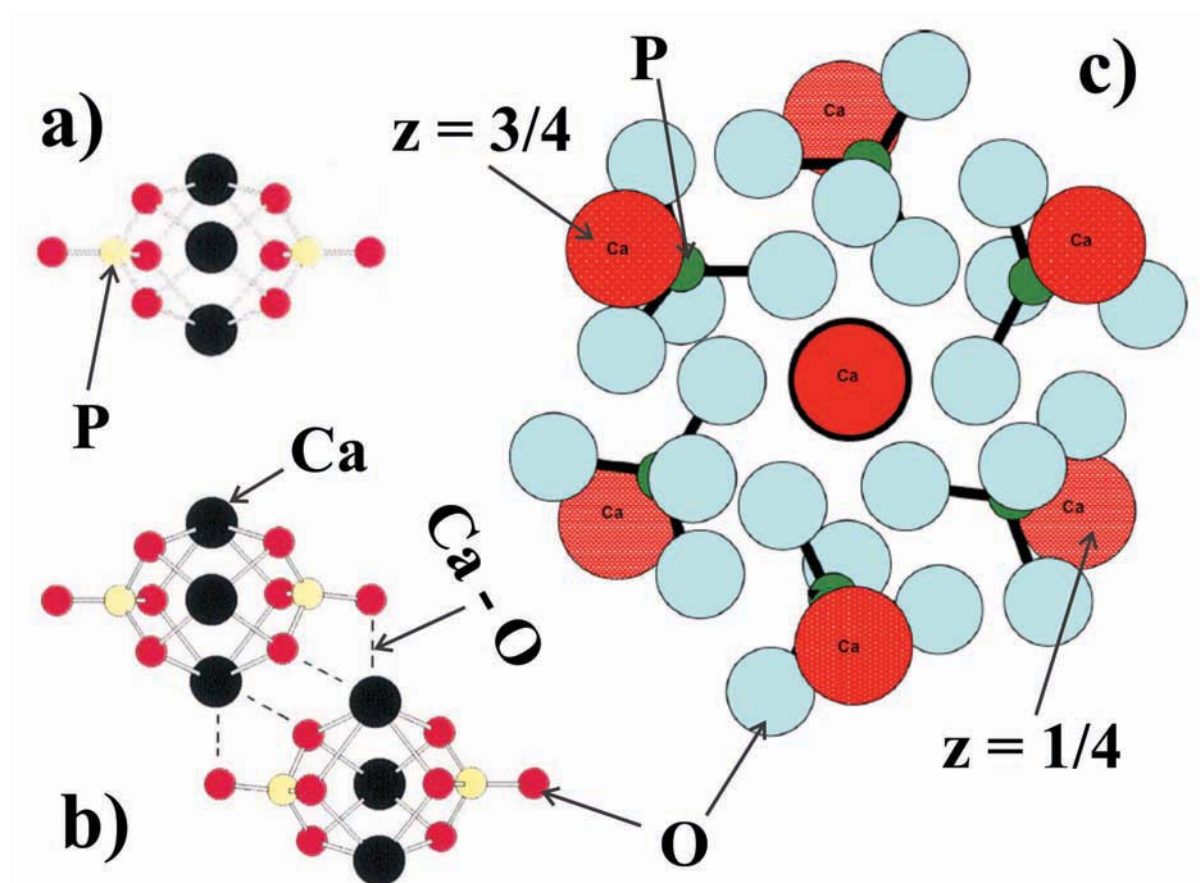
osteointegração e osteoindução quando em interação com a fisiologia humana.

Em meios biológicos, a brushita e octacálcio fosfato são comumente detectados durante a etapa de calcificação até formarem uma estrutura mais estável como a HA. Entretanto, em estudos *in-vivo* as etapas de calcificação são mais comuns a partir de fosfatos de cálcio amorfo (ACP), sendo esta fase o principal precursor da formação da HA [1]. Seja qual for o ponto de partida para formar uma estrutura mais estável como a HA, sempre esta em jogo a sua interação com proteínas e células, tornando-se difícil de prever a sua rota original de formação.

A transformação de um fosfato de cálcio amorfo (ACP) em hidroxiapatita (HA), têm sido propostos por modelos teóricos de simulação e observada experimentalmente em estudos *in-vitro* e *in-vivo* [60–62]. Dois tipos de ACPs que já foram observados [63], um dos mais importantes é o da forma:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , que é mais encontrado em precipitações úmidas com pH: 9 - 11. No vácuo, este ACP apresenta a forma:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , cujo agrupamento da forma  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  é especificamente chamado de cluster de Posner [1, 60].

O cluster de Posner é o melhor candidato precursor para formação da fase de HA, já que as configurações atômicas dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $(\text{PO}_4)^{3-}$  são muito próximas à estrutura da HA [1, 60, 61]. Além disso, os clusters podem ser formados por agregados da forma:  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_n$ , no qual o cluster da forma:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (**Fig.3.01(a)**), é comumente denominado de monômero [60]. Cada monômero, dímero ( $n = 2$ ) ou trímero ( $n = 3$ ) possui uma simetria ou arranjo particular de posições atômicas, com diferentes energias de formação, como é explicado no trabalho de Treboux [60].

Cálculos teóricos feitos por energia potencial de superfície (*Potencial energy surface*) mostram que o cluster de Posner apresenta uma simetria  $S_6$  com um diâmetro de 0.95 nm e uma energia de formação de 5.2 eV, **Fig.3.01(c)**, [60, 63]. Por outro lado, Treboux e Kanzaki [60, 64] também determinaram que existe outra alta simetria formada ( $T_h$ ) a partir da união de 3 monômeros (trímero) de clusters, e que esta formação de simetria resulta ser tão estável como a formação de uma simetria  $S_6$ . A energia calculada para a formação desta simetria  $T_h$  foi de 4.3 eV aproximadamente, e até agora não foi confirmada sua existência. Por último, Kanzaki [64] a partir de cálculos feitos por *ab initio*, determinou que a formação de um monômero de cluster da forma  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  é dada a partir de uma energia de 3.4 eV.



**Fig.3.01:** (a) Cluster tipo monômero da forma  $\text{Ca}_3(\text{PO})_2$ , (b) coalescência dos monômeros a partir das ligações de Ca-O e (c) cluster de Posner ( $\text{Ca}_9(\text{PO})_6$ ) de simetria  $S_6$  [63,64].

ACPs com estequiometrias diferentes do cluster de Posner, quando tratados termicamente em altas temperaturas ( $T > 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se decompõe em uma mistura de fases de HA, TCP e CaO [63]. Fases como CaO são alcalinas e tóxicas quando em meios fisiológicos.

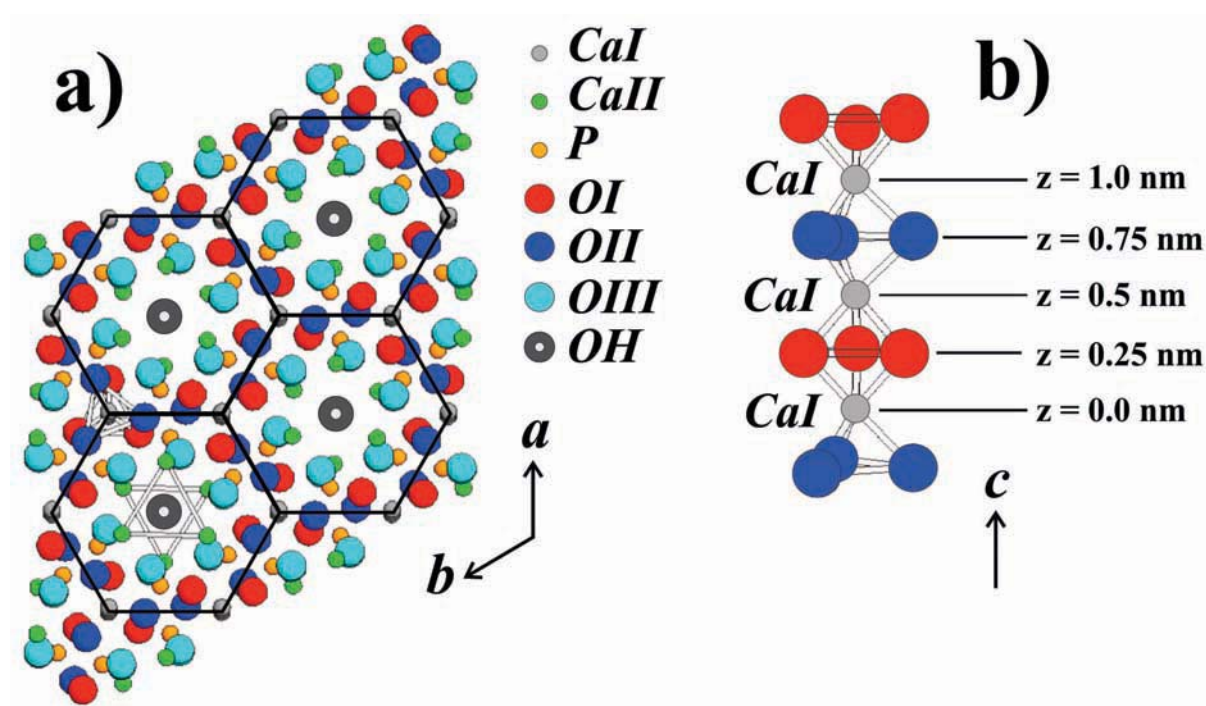
A hidroxiapatita (HA) é composta por átomos de Ca, P, O e H, em uma estrutura hexagonal pertencente ao grupo de simetria  $P6_3/m$ , como se observa na **Fig.3.02**. Os parâmetros de rede da HA e volume da célula unitária são:  $a = b = 0.94166 \text{ nm}$ ,  $c = 0.68745 \text{ nm}$ ,  $V = 0.60958 \text{ nm}^3$  [15]. Considerando os sítios dos cálcios e oxigênios da célula unitária da HA, esta pode se reescrever da seguinte forma:  $\text{CaI}_4\text{CaII}_6[\text{POIOIIIOIII}]_6(\text{O}_H\text{H})_2$ .

Como pode se observar na **Fig.3.02(a)**, os CaII formam triângulos rotacionados  $60^\circ$  entre si, nas alturas  $z = 0.25 \text{ nm}$  e  $z = 0.75 \text{ nm}$ . Os íons hidroxila  $\text{OH}^-$  estão localizados nos centro dos triângulos de CaII (**Fig.3.02(a)**) ao longo do eixo  $c$  da estrutura da HA e, afastados a uma distância de  $0.049 \text{ nm}$  a partir dos planos formados pelos triângulos de CaII [65,66].

Os átomos de CaI estão localizados ao longo do eixo  $c$  da estrutura da HA, **Fig.3.02(b)**. Os CaI possuem coordenações com 3 átomos de OI e 3 átomos de OII,

enquanto que os CaII entre 1 átomo de OII, 4 átomos de OIII e 1 de  $O_H$ . O fósforo P tem coordenação com OI, OII e 2OIII [66].

A partir das coordenações dos átomos na estrutura da HA, se formam dois tipos de ligações atômicas: ligações iônicas entre os CaI e CaII com os OI, OII e OIII e ligações covalentes entre o P com os oxigênios OI, OII e OIII. Por outro lado, do ponto de vista de um átomo de oxigênio, a energia de sua ligação será definida pelas coordenações dos CaI, CaII e P na estrutura da HA.



**Fig.3.02:** (a) Estrutura da HA no plano  $ab$  e (b) colunas de CaI distribuídas ao longo do eixo  $c$  da HA [66].

### 3.2 Hidroxiapatita (HA) com substituições iônicas para a biomedicina

Com a finalidade de melhorar a osteointegração, a bioatividade e a estabilidade química da HA no meio fisiológico, íons como  $Zn^{2+}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $CO_3^{2-}$  e  $F^-$  são usados para substituir os sítios catiônicos e aniônicos na estrutura da HA.

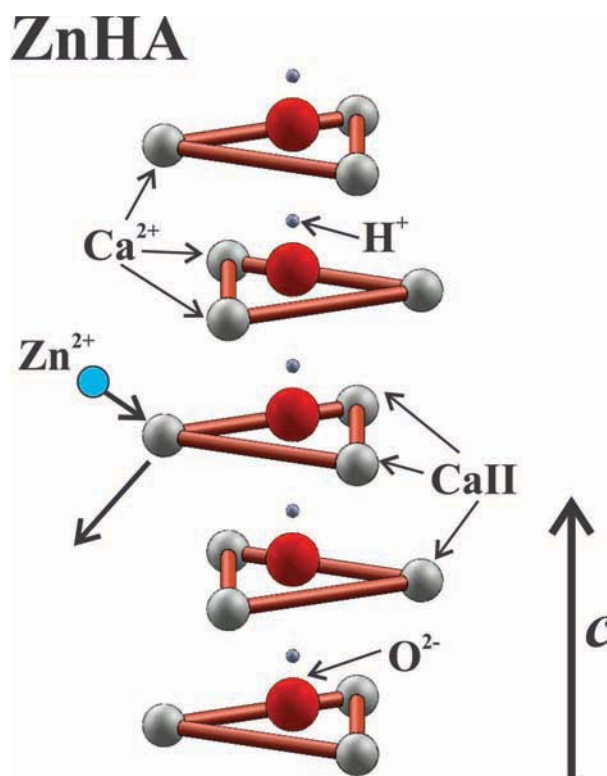
### 3.2.1 Hidroxiapatita com incorporação de íons $Zn^{2+}$

O zinco em nosso organismo cumpre um papel importante nos seguintes processos bioquímicos: estimular enzimas ligados ao metabolismo do osso, estimular a divisão celular, estimular o metabolismo de ácidos nucleicos, manter um bom funcionamento do sistema imunológico e também estimular a calcificação [18, 66–68]. Além disso, o zinco é encontrado na insulina produzida pelo pâncreas, mas são os ossos e esmaltes dentários - onde o Zn é encontrado em maior quantidade - que são os reservatórios deste metal no organismo [67].

Pequenas quantidades de zinco incorporada na estrutura da HA tende a ativar a proliferação das células osteoblásticas (células encarregadas da formação de osso) produzindo um incremento na densidade óssea. Entretanto, a ZnHA em quantidades maiores de  $Zn > 1.2 \text{ wt } \%$  possui capacidade antimicrobiana e antibacteriana, o que torna ela um material promissor em aplicações biomédicas [21, 22].

Por outro lado, a introdução do  $Zn^{2+}$  na estrutura da HA, **Fig.3.03**, produz uma contração da rede cristalina, principalmente ao longo do eixo  $c$  da estrutura da HA ( $\Delta c \approx 0.017 \text{ nm}$ ) [67]. Esta diferença de parâmetro de rede da HA pode ser explicada pela substituição preferencial no sítio dos íons CaII da estrutura da HA - segundo cálculos de *Density Function Theory* feitos por J. Terra e Y. Tang [66, 67] - e pelo menor raio iônico do  $Zn^{2+}$  (0.074 nm) em comparação com o  $Ca^{2+}$  (0.099 nm) [69], que produz uma diminuição na distância do Zn -  $O_H$  de 0.202 nm em comparação com a distância Ca -  $O_H$  que é 0.269 nm [66, 67].

Do ponto de vista energético, a energia para substituir o íon  $Zn^{2+}$  na estrutura da HA é de aproximadamente 0.7 eV [69], sendo esta 6.2 % menor quando a substituição é no sítio do CaII [67].



**Fig.3.03:** Esquema da introdução dos íons  $Zn^{2+}$  na estrutura da HA.

### 3.2.2 Hidroxiapatita com incorporação de íons $SiO_4^{4-}$

O silício no organismo humano tem a função de tonificar a pele e tendões, como também remineralizar os tecidos duros (ossos e esmaltes dentários) [70]. Diversos trabalhos *in-vitro* e *in-vivo* têm mostrado que a presença do silicato ( $SiO_4^{4-}$ ) na estrutura da HA melhora a bioatividade do material, incrementa a taxa de dissolução para uma rápida atividade celular e influencia na densificação do osso, aumentando a biomineralização que promove a formação óssea. [16, 71–75].

Substituições dos íons  $PO_4^{3-}$  por íons  $SiO_4^{4-}$  na estrutura da HA, **Fig.3.04**, tendem a deixar a estequiometria instável com vacâncias onde alguns impurezas como  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  ou  $(SO_4)^{2-}$  poderiam ser incorporadas [74]. Porém, Pallard [72] observou por medidas de FTIR que a substituição de íons  $SiO_4^{4-}$  vem sempre acompanhada por uma substituição de íons  $CO_3^{2-}$  que estabiliza a estrutura e estequiometria da HA.

Outros trabalhos têm mostrado que a introdução do  $SiO_4^{4-}$  na HA aumenta sua energia de ativação, levando a um aumento da temperatura necessária para a formação e cristalização da SiHA [71, 72, 74].

O aumento de sítios substitucionais de  $SiO_4^{4-}$  em amostras de HA não tratadas termicamente leva ao aumento do parâmetro de rede  $a$  da célula unitária, mantendo-se o parâmetro  $c$  quase fixo. Por outro lado, quando submetida a tratamento térmico (T

$> 10000\text{ }^\circ\text{C}$ ), a HA com  $\text{SiO}_4^{4-}$  na estrutura aumenta seu parâmetro de rede  $c$  e mantém o  $a$ , conforme observado por Palard e Qui [72, 75].

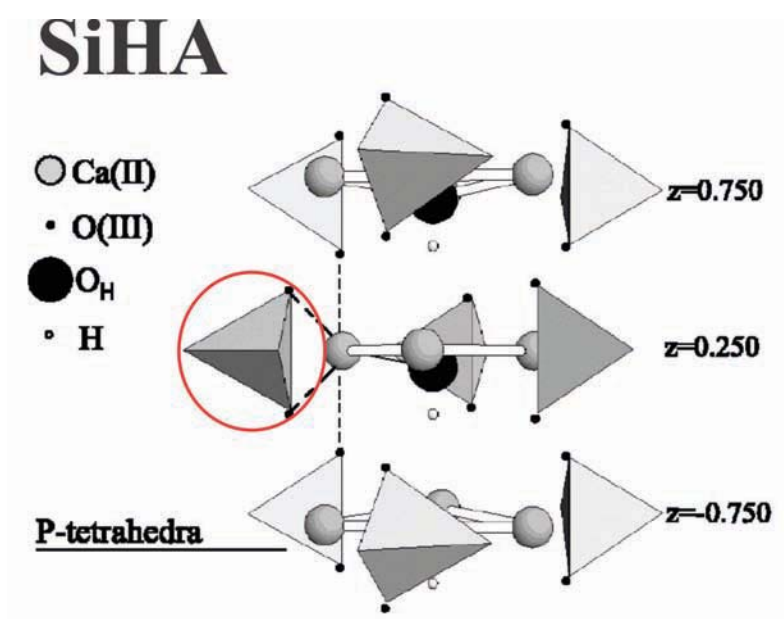


Fig.3.04: Esquema da substituição dos íons  $\text{SiO}_4^{4-}$  na estrutura da HA.

### 3.2.3 Hidroxiapatita com incorporação de íons $\text{CO}_3^{2-}$

A parte inorgânica do tecido ósseo é composta de uma hidroxiapatita carbonatada (CHA) deficiente em cálcio. Cristais dessa hidroxiapatita biomineralizada possuem um tamanho que varia de 25 a 30 nm que se formam entre cadeias de moléculas de colágeno, formando as fibras do osso [10].

Os íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), quando introduzidos na estrutura da HA podem substituir os íons  $\text{PO}_4^{3-}$  - substituição do tipo B - ou substituir os íons  $\text{OH}^-$  - substituição do tipo A (**Fig.3.05**). Trabalhos como o de Landi e colaboradores [76] mostram que a formação da hidroxiapatita carbonatada do tipo B é mais observada em ossos jovens e do tipo A em ossos maduros.

Sabe-se que a hidroxiapatita possui uma grande afinidade na adsorção de  $\text{CO}_2$  do meio ambiente, transformando a sua superfície em uma HA carbonatada do tipo A. Esta transformação em CHA do tipo A também é comum em tratamentos térmicos de HA em atmosferas ricas em  $\text{CO}_2$ . Por outro lado, a formação da CHA do tipo B é obtida a partir de síntese em meio aquoso [76]. A introdução dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo B na HA causa um desbalanço de cargas na estrutura, criando vacâncias, onde íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  podem facilmente substituir as posições dos cálcios, isto torna esta síntese mais complexa de ser realizada.

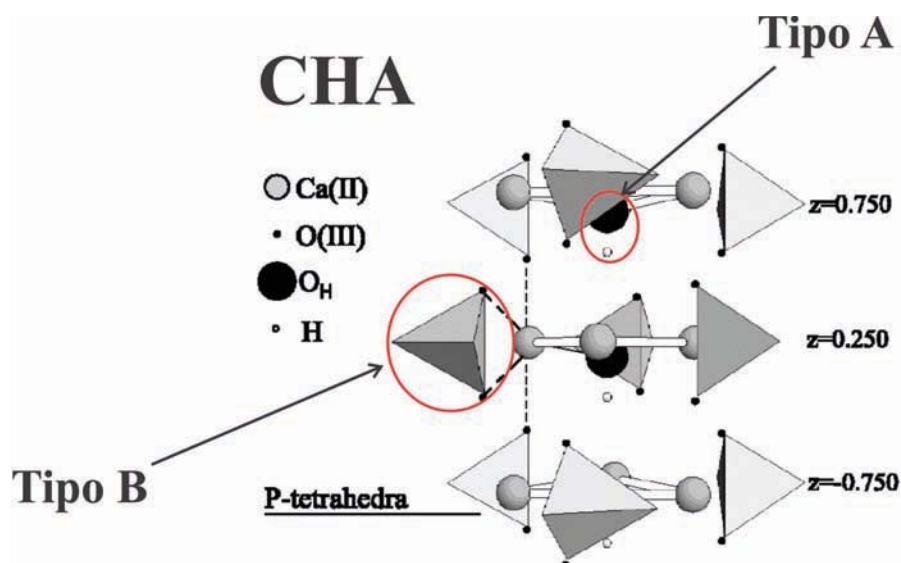


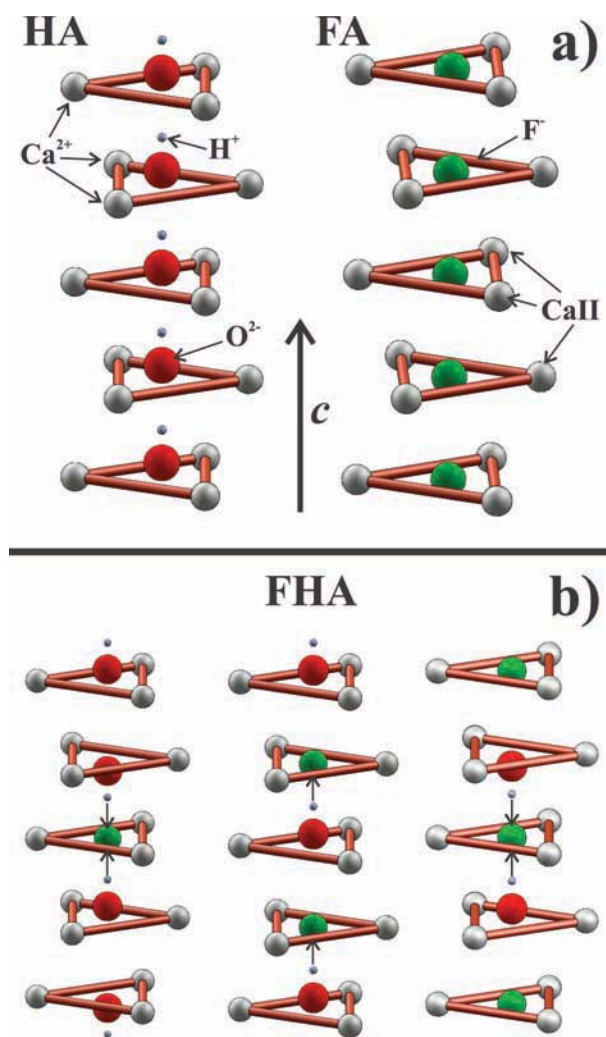
Fig.3.05: Esquema da substituição dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  na estrutura da HA.

### 3.2.4 Hidroxiapatita com incorporação de íons $\text{F}^-$

Sabe-se que na fisiologia humana íons de Flúor são encontrados na saliva e no plasma sanguíneo em pequenas quantidades, com a finalidade de participar de reparos do tecido ósseo e dental [77]. O Flúor quando introduzido na estrutura da HA, **Fig.3.06**, produz uma maior estabilidade estrutural e química, reduzindo a taxa de dissolução da HA [1]. A partir de estudos *in-vivo* e *in-vitro* se comprovou que pequenas quantidades de flúor na HA melhoram a proliferação celular e reduzem a proliferação bacteriana [23, 57, 78].

Por outro lado, o flúor quando presente em altas concentrações no sistema fisiológico tende a causar fluorese dentária (manchas e anomalias na dentina) e osteomalacia (enfraquecimento dos ossos e dentes) [77, 79]. Por causa disso, a aplicação direta da Fluorapatita (FA) têm sido evitada.

A diferença estrutural entre a FA e a HA está no sítio dos íons  $\text{F}^-$  que ficam localizados na altura e centro dos triângulos dos CaII da estrutura hexagonal (grupo cristalográfico  $\text{P6}_3/\text{m}$ ); enquanto que na estrutura da HA os íons  $\text{OH}^-$  estão a uma altura aproximadamente de 0.049 nm afastados do plano formado pelos triângulos de CaII [65, 66]. Esta pequena diferença nas coordenações dos íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$  com os CaII faz com que os parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) assim como o volume da célula unitária da FA ou hidroxiapatita fluorada (FHA) seja menor do que a HA [15], resultando em uma estrutura mais estável, com maior dureza e com menor taxa de dissolução do que a HA [1, 65].



**Fig.3.06:** (a) Esquema da organização dos íons de CaII na estrutura da HA e FA. (b) Esquema da substituição dos íons de  $F^-$  pelos  $OH^-$  na estrutura da HA em diferentes concentrações.

### 3.3 Técnicas de deposição de filmes e recobrimentos, aplicadas à área biomédica

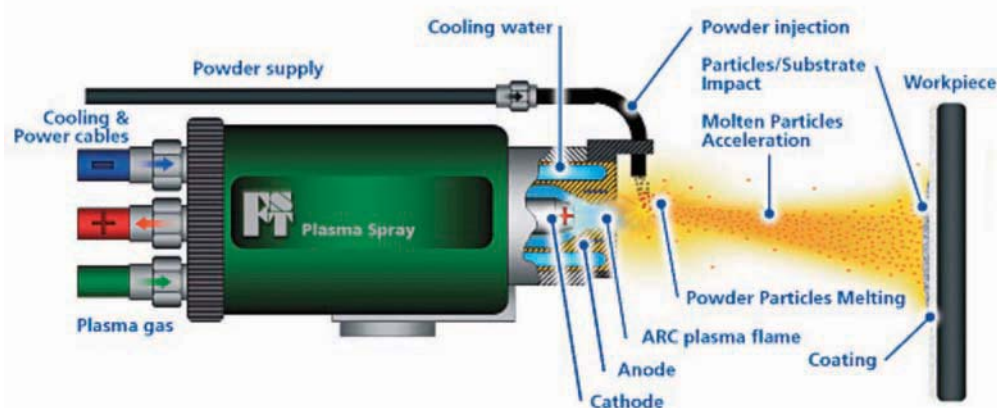
Até hoje [3, 56, 57], diversas técnicas de deposição têm sido empregadas com a finalidade de sintetizar/produzir filmes finos cristalinos de única fase de hidroxiapatita, bem aderentes ao substrato e com uma morfologia controlada para sua aplicação biomédica. Mas, devido à grande família de CaP e a complexidade estrutural da HA a produção de recobrimentos finos nanométricos, cristalinos e bem aderentes de HA sem e com dopagem com íons  $Zn^{2+}$ ,  $(SiO_4)^{2-}$ ,  $(CO_3)^{2-}$  e  $F^-$  ainda continuam sendo tema de pesquisa.



### 3.3.1 Plasma Spray

Plasma spray é até agora a principal técnica comercial de deposição de fosfatos de cálcio como a hidroxiapatita utilizada para recobrir implantes de titânio, devido a seu baixo custo e praticidade. A técnica consiste em criar um jato de plasma ou chama de alta temperatura gerada por um arco elétrico ou descarga em alta frequência, ver **Fig.3.07**. Os gases mais utilizados para se criar a chama ou plasma são o acetileno, o butano ou o argônio, sendo a temperatura do plasma limitada ao tipo de gás utilizado. Uma vez criado o plasma injeta-se o pó do material cerâmico ou metálico que irá se fundir e depositar sobre uma superfície de interesse. Normalmente a temperatura do plasma (de 3000 K a 30000 K) é maior do que a temperatura de fusão do material em pó [80].

As propriedades comuns nos recobrimentos cerâmicos são: sua alta estabilidade térmica, estabilidade química, alta dureza, baixa resistência à fratura, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condução do calor e alta porosidade [80].



**Fig.3.07:** (a) Esquema da deposição por plasma spray.

Recobrimentos de HA produzidos por plasma spray em altas temperaturas normalmente possuem fases cristalinas secundárias como o TCP e o CaO [81–84]. Além disso, a cristalinidade e a rugosidade não são facilmente controladas durante o processo de deposição e a sua adesão aos substratos é muito baixa [85]. Devido ao difícil controle da taxa de deposição, os recobrimentos de HA alcançam os 30 - 200  $\mu\text{m}$  de espessura [57, 86]. Recobrimentos micrométricos de CaP possuem um comportamento similar às cerâmicas massivas (*bulk*), sendo frágeis, quebradiças e com baixas propriedades mecânicas [4, 56].

Além disso, recobrimentos de HA fluorada (FHA) têm sido produzidos usando estes métodos de deposição. Todos os filmes são espessos ( $\Lambda > 30 \mu\text{m}$ ), sofrem rachaduras, são muito rugosos, e apresentam decomposição de fases como TCP e  $\text{CaF}_2$  [86–88]. Recobrimentos de HA com incorporação de íons Si (SiHA) também foram depositados por esta

técnica, apresentando as mesmas características dos recobrimentos de FHA [89].

#### 3.3.2 Deposição por Sol-Gel

Sínteses de cerâmicos por Sol-Gel têm sido amplamente utilizadas nestes últimos anos com a finalidade de se depositar fosfatos de cálcio em substratos metálicos de Ti, devido a seu baixo custo, praticidade e controle da estequiometria [32, 34, 35, 90, 91].

A técnica de Sol-Gel consiste em polimerizar um organometálico em uma solução de álcool ou água (Sol) com um solvente ácido ou básico (Gel) com o intuito de se produzir o cerâmico. A técnica de Sol-Gel pode ser usada para fabricar materiais em forma de filmes, fibras ou pó [92].

Para a fabricação de recobrimentos de HA, precursores como Ca e P são transformados em uma solução e depois depositados sobre um substrato, após uma rápida evaporação do solvente e subsequente reação de condensação, um filme em forma de Gel é formado. O material sólido é obtido após secagem e calcinação. A preparação de recobrimentos por este método podem deixar tamanhos de partículas de HA menores do que usando o método de plasma spray [57].

Geralmente, deposição de HA e HA com substituições iônicas de  $F^-$  (FHA) e  $Zn^{2+}$  (ZnHA) por esta técnica deixam recobrimentos espessos, craqueados e porosos com baixa adesão entre o substrato e o recobrimento, sendo todos eles amorfos a temperatura ambiente [57, 90, 91, 93–96].

#### 3.3.3 Eletrodeposição (ED)

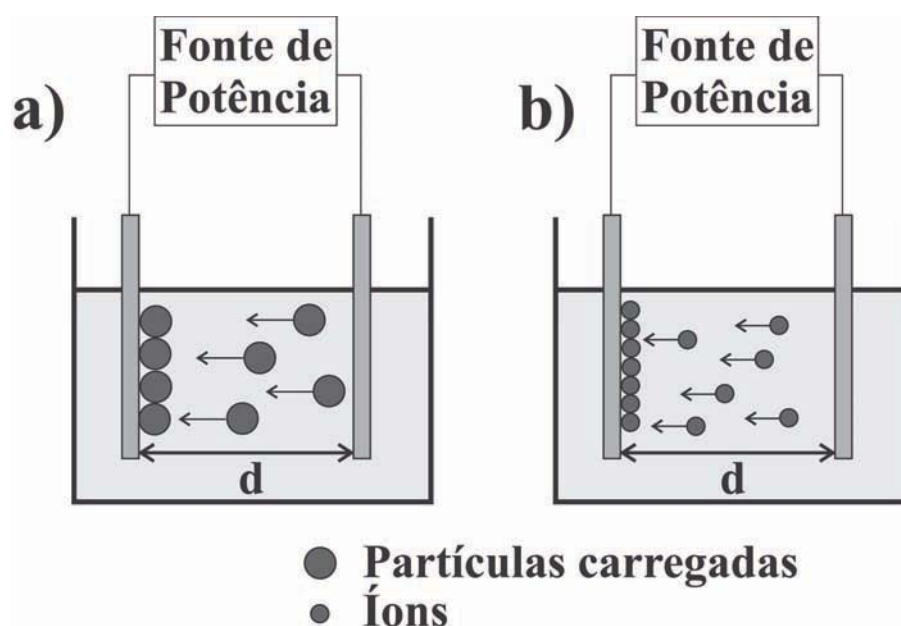
Numerosos trabalhos tem se realizado usando a técnica por eletrodeposição de CaP como a HA, para aplicações biomédicas. As principais características destes recobrimentos de CaP são: sua baixa temperatura de processamento, recobrimentos micrométricos ( $\Lambda \approx 50\mu m$ ), formação de rachaduras, formação de poros, alta cristalinidade, praticidade no recobrimento de formas complexas, controle da composição e microestrutura e uso de tempos de deposição longos [15].

A técnica praticamente consiste em se depositar um substrato de metal por eletrólise. Os parâmetros de deposição são: a composição do meio aquoso (solução de partículas cerâmicas ou salina), a temperatura da solução, a distância entre eletrodos, a voltagem e a corrente aplicada no substrato metálico [36]. O substrato metálico pode ser depositado pelo método catódico ou anódico, sendo que o método catódico é mais usado. No método catódico, dois processos podem ser usados: deposição eletroforética (a partir de uma solução de partículas de CaP em suspensão) e deposição eletrolítica (a partir de uma solução salina) [97]. O processo de deposição eletroforética (**Fig.3.08(a)**) é us-

ado em crescer recobrimentos espessos, enquanto que o processo de deposição eletrolítica (**Fig.3.08(b)**) é usado em crescer recobrimentos nanoestruturados [57].

No trabalho de E.A. dos Santos [36] foi observado que a deposição pelo método catódico usando soluções aquosas de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , em agitação, com uma densidade de corrente de  $0.318 \text{ mA/cm}^2$  a  $90^\circ\text{C}$  e por 3 h produziu microcristais de HA da ordem de  $5 \mu\text{m}$  orientadas preferencialmente ao longo do eixo  $c$  da estrutura da HA. Por outro lado, o trabalho de A.O. Lobo [98] mostrou que o uso da eletrolise anódica como suporte numa deposição catódica (similar aos parâmetros de deposição usados por E.A. dos Santos) resultou em nanocristais de HA da ordem dos 60 nm, aproximadamente. Além disso, deposições usando soluções saturadas de fluido corporal simulado (SBF) foram utilizadas para formar um recobrimento de CaP com composição similar ao osso (processo biomimético) sobre substratos de Ti [49,99,100].

A técnica de eletrodeposição também foi capaz de produzir recobrimentos de HA fluorada (FHA) com espessura maior que  $\Lambda > 5 \mu\text{m}$ , não estequiométricos e amorfos, necessitando de tratamentos térmicos a  $650^\circ\text{C}$  para sua cristalização [101].



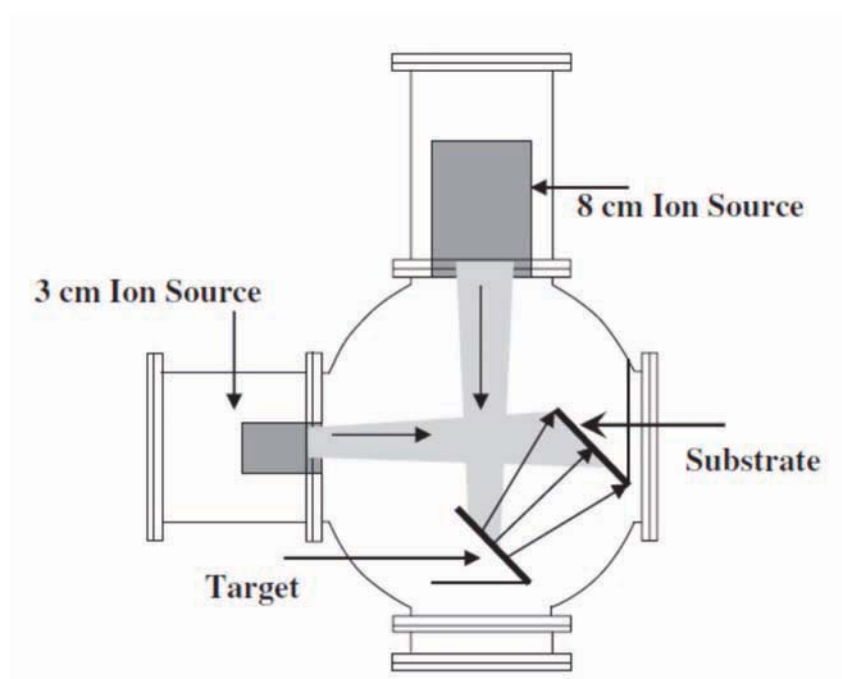
**Fig.3.08:** Esquema de eletrodeposição por (a) eletroforese e (b) eletrolítica.

### 3.3.4 Deposição por feixe de íons (IBD)

Na técnica de deposição por feixe de íons, o bombardeio de íons energéticos de argônio produzem uma pulverização direta no alvo quando estes íons incidem sobre a sua superfície (ver **Fig.3.09**). O plasma produzido por esta interação irá dissociar as partículas do material alvo e depositá-las sobre o substrato, como pode se observar na

**Fig.3.09.** Nesta técnica também é comum usar outro canhão de íons de menor energia (canhão secundário) para estimular e induzir algum tipo de implantação que pode melhorar a adesão e a mobilidade térmica no recobrimento depositado. Os recobrimentos usando esta técnica geralmente são uniformes e densos, com uma alta reprodutibilidade e controle da microestrutura.

Poucos trabalhos são baseados na deposição de filmes de HA e FHA a partir do uso de técnicas de deposição por feixe de íons. Os filmes resultantes são amorfos, densos e muito solúveis em meios aquosos [40, 41, 102, 103].



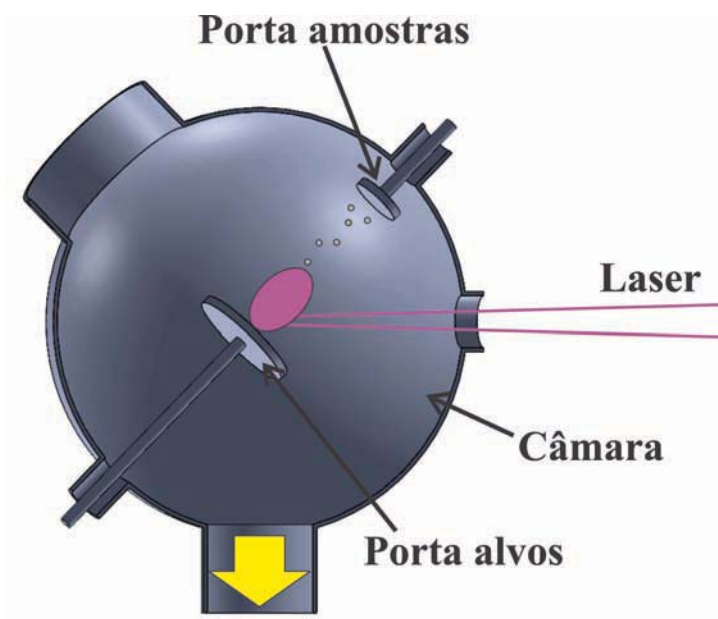
**Fig.3.09:** Esquema do processo de pulverização pela técnica de feixe de íons [41].

#### 3.3.5 Deposição por ablação a laser (PLD)

A técnica de PLD, **Fig.3.10**, consiste em ionizar partículas do alvo a partir de um laser pulsado de alta densidade de energia. Na literatura, os lasers mais usados para depositar filmes de CaP são de KrF ( $\lambda = 248$  nm) [39, 104–107], mas dentre outros tipos os lasers de Nd:YAG ( $\lambda = 355$  nm) [108] e ArF ( $\lambda = 193$  nm) têm sido cada vez mais empregados [109, 110]. Quando um feixe de laser de alta energia, com determinado comprimento de onda, atinge a superfície do material alvo, as primeiras camadas atômicas deste alvo podem absorver mais ou menos esta energia, gerando alta vibração atômica e molecular, rompimento das ligações e consequente ionização e evaporação (ablação) de átomos, radicais, clusters e aglomerados de partículas que se depositam em um substrato.

A ionização das partículas do alvo produzem uma pluma luminosa de plasma que geralmente encontra-se em equilíbrio termodinâmico local **Fig.3.10**.

Em filmes de HA, geralmente os recobrimentos feitos por PLD reproduzem a estequiometria do alvo, assim como podem diminuir sua espessura até a ordem dos 50 nm. Estes filmes também apresentam a combinação de duas fases cristalinas e amorfas, também resultam ser rugosos, porosos e com boa adesão entre o substrato e o filme [57]. Além disso, os substratos são sempre aquecidos *in-situ* a temperaturas entre 350 - 600 °C [56] para induzir a formação de recobrimentos cristalinos de HA.



**Fig.3.10:** Esquema do processo de deposição por PLD.

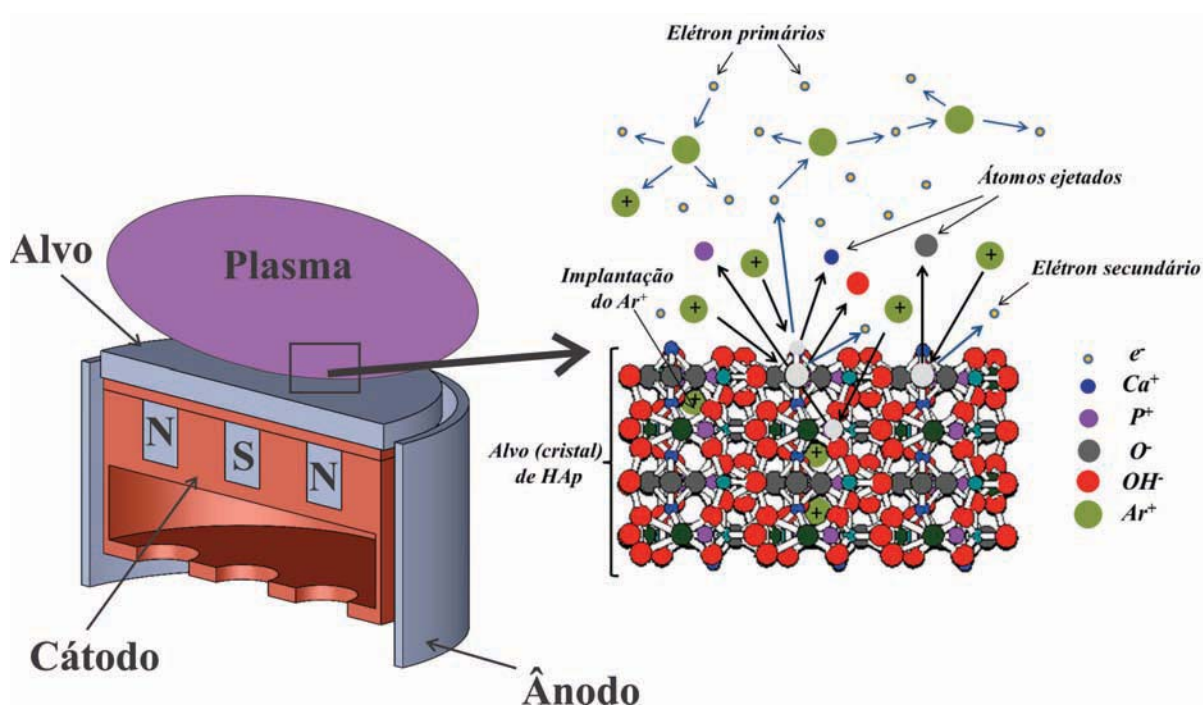
#### 3.3.6 Deposição por rádio frequência *magnetron sputtering* (RFMS)

Diversos artigos têm reportado o uso da técnica de *radio Frequency magnetron sputtering* (RFMS) para a produção de recobrimentos de fosfatos de cálcio (CaP), especialmente hidroxiapatita sem e com substituições iônicas (ZnHA, SiHA e CHA), com propriedades mecânicas e químicas adequadas [31, 42, 44, 47–49, 56, 111–115, 115–117].

A técnica de RFMS (comumente usada para pulverizar materiais isolantes ou cerâmicos de baixa condutividade elétrica) consiste em ionizar um gás inerte, geralmente argônio, produzindo um plasma e pulverizando partículas de um material alvo a partir da colisão dos íons Ar na superfície do alvo **Fig.3.11**. Os sistemas comerciais mais comuns de RFMS utilizam *magnetrons* compostos de um cátodo polarizado negativamente - onde se coloca o material alvo - e um anodo polarizado positivamente e aterrado. A interação de um campo elétrico de rádio frequência (**E**) com as linhas de um campo magnético

estático (**B**), gerado por ímãs permanentes, confina os elétrons produzidos pela polarização em uma região sobre o alvo. Estes elétrons ionizam átomos de Argônio que são atraídos pelo catodo se chocando com ele e provocando a pulverização do alvo. Elétrons secundários gerados durante a ionização mantêm a descarga do plasma contínua. As partículas pulverizadas são depositadas sobre um substrato produzindo os filmes.

Em geral, a maioria dos trabalhos usando RFMS para recobrir HA e CaP em substratos diversos a temperatura ambiente (sem tratamento térmico *in-situ* nos substratos) são de baixa ordem cristalina e estequiometrias não adequadas. Tratamentos térmicos em altas temperaturas ( $T > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) são necessários para aumentar a cristalinidade dos filmes e transformá-los em uma HA estequiométrica [47–49, 114–117]. Os resultados destes tratamentos comprometem a estabilidade do filme e a adesão entre o revestimento e o substrato. Além disso, o método RFMS convencional opera com baixas taxas de deposição para conseguir um filme com estequiometria adequada [31, 47, 111, 117] e evitar efeitos de *backsputtering* que induzem a formação de recobrimentos com baixa qualidade estrutural [112].



**Fig.3.11:** Esquema de um *magnetron* comercial e do processo de pulverização (*sputtering*) pela técnica de *magnetron sputtering* por rádio frequência da superfície de um alvo de hidroxiapatita.

Alguns trabalhos têm procurado ajustar os parâmetros de deposição de forma a encontrar condições favoráveis à formação de filmes finos com fase única de HA. Nesta direção foram produzidos e caracterizados filmes de CaP usando tratamentos térmicos

*in-situ* ( $T > 500$  °C em vácuo), e *bias* em altas voltagens ( $\Phi_s > 10$  V) [31, 42, 111]. Estas soluções melhoram a qualidade dos filmes mas tornam os equipamentos e os procedimentos de preparação mais complexos e mais custosos.

Por outro lado, estudos têm sido realizados visando produzir revestimentos de HA com substituições iônicas de  $(\text{SiO}_4)^{2-}$  e  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . O objetivo é tornar a superfície mais reativa desde o ponto de vista químico e biológico [73, 87, 118–122]. Alguns destes filmes (de baixa ordem cristalina e estequiometrias diversas) têm sido testados *in-vitro* e *in-vivo* obtendo boas respostas [44, 112, 114, 118–120].

Apesar do grande número de publicações sobre o tema, poucos estudos têm sido realizados até o momento sobre os mecanismos de formação de filmes de CaP. A maioria das investigações limita-se ao conhecimento da relação entre as características estruturais dos filmes com os parâmetros de deposição tais como: densidade de potência, voltagem, pressão dos gases, distância de deposição, taxas de deposição, tempos de deposição, *bias* e temperatura aplicadas nos substratos [42, 56]. No caso das técnicas de deposição físicas (PVD), não existe ainda um estudo detalhado sobre a influência das propriedades termodinâmicas do plasma e a natureza do filme depositado na superfície dos substratos [42, 56].

### 3.4 *Plasma Processing*: Uma Abordagem para a Produção de Filmes Finos de HA

Nas deposições físicas de vapor assistidas por plasma (PAVD) as propriedades do plasma são os indicativos principais das características morfológicas, estruturais e químicas obtidas no crescimento de filmes de CaP. A adesão, estequiometria, cristalinidade, rugosidade e estrutura dos filmes obtidos se reflete na variação dos parâmetros do plasma durante a deposição. Como se verifica em vasta literatura a respeito, nos métodos de deposição por PAVD, o controle dos parâmetros do processo, tais como pressão parcial dos gases, potência entregue, potencial aplicado, etc; não é suficiente para se crescer filmes finos de hidroxiapatita cristalinos, com estequiometria controlada e em baixas temperaturas do substrato. Por isto, torna-se fundamental entender as energias dos plasmas envolvidos nos processos de deposição e recobrimento de superfícies (*plasma processing*).

O plasma pode ser definido como um gás em alta temperatura, parcialmente ou totalmente ionizado, com densidade de elétrons e volume suficientes para estabelecer um campo elétrico interno bastante forte criando um sistema (partículas + campo) auto-organizado com propriedades físicas fundamentais tais como: campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ), fluxo de cargas ( $\Gamma$ ), campo magnético ( $\mathbf{B}$ ), densidade de cargas ( $n$ ), pressão ( $p$ ) e temperatura ( $T$ ). Dependendo da química do plasma ele pode ser eletronegativo, com maior quantidade de elétrons ( $n_e$ ) e íons negativos ( $n_-$ ) ou eletropositivo, com maior quantidade de

íons positivos ( $n_+$ ) ou a mistura dos dois, que o torna o seu estudo e diagnóstico mais complicado. A partir destas propriedades fundamentais do plasma, pode-se prever estatisticamente o fluxo de calor e energia (temperatura), como também o transporte e difusão de cargas entregue à superfície de um substrato para formação do filme ou recobrimento.

### 3.4.1 Princípios básicos do plasma: equações de conservação

No estudo de plasmas são utilizados duas áreas básicas da física, o eletromagnetismo e a física estatística. Neste contexto o plasma é considerado um gás de  $n$  partículas carregadas, onde cada partícula interage eletromagneticamente com as outras  $n - 1$  partículas restantes. Para prever o comportamento microscópico deste gás, se faz necessário resolver  $6n$  equações determinadas pelas variáveis de posição ( $\mathbf{x}$ ) e velocidade ( $\mathbf{v}$ ) nos 3 graus de liberdade de cada partícula (espaço de fases). Por outro lado, é possível prever o comportamento deste gás de íons e elétrons a partir de variáveis macroscópicas como a energia e a densidade específica do sistema (formalismo microcanônico) [123].

Considerando que a energia do sistema de um plasma não pode ser obtida diretamente, os parâmetros deste plasma podem ser levantados a partir da velocidade ( $\langle \mathbf{v} \rangle$ ), da densidade ( $n$ ) e pressão ( $p$ ) do gás de elétrons e íons. Para calcular a velocidade média do plasma e a densidade pode ser usada a função de distribuição ( $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ ) determinada por Maxwell - Boltzmann, que é integrável no espaço de fases ( $\mathbf{x}, \mathbf{v}$ ).

$$n(\mathbf{x}, t) = \int f d\mathbf{v} \quad (3.1)$$

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{1}{n(\mathbf{x}, t)} \int \mathbf{v} f d\mathbf{v} \quad (3.2)$$

a pressão pode ser obtida pela equação de estado dos gases ideais  $p = nkT$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do gás, e onde a pressão é considerada como isotrópica e isotérmica no plasma.

Além disso, sabe-se também que as partículas do plasma (descritas pelas equações de Maxwell [124]) viajam no espaço de fases movendo-se pela ação de forças macroscópicas, então, a função de distribuição pode obedecer a equação de continuidade:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla(f \cdot \mathbf{v}) = 0 \quad (3.3)$$



sendo que sob a ação de uma força  $\mathbf{F}$  e aceleração  $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m$  a equação toma a forma:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} f + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = 0 \quad (3.4)$$

que é denominada de equação de Boltzmann, e é válida para gases ionizados de baixa densidade (1 mTorr - 1 Torr), onde frequências de colisão são insignificantes [52, 127].

Fazendo uso da equação de Boltzmann, com a distribuição de Maxwell em sistemas em equilíbrio termodinâmico local, como também usando a equação da continuidade, e a isothermalização da pressão no plasma, se pode obter as seguintes equações de conservação [52, 53]:

Conservação de partículas

$$\nabla \cdot (n \langle \mathbf{v} \rangle) = \nu_{iz} n_e \quad (3.5)$$

onde  $\nu_{iz}$  representa a frequência de ionização.

Conservação de momento

$$qn\mathbf{E} - \nabla p - mn\nu_m \langle \mathbf{v} \rangle = 0 \quad (3.6)$$

onde  $q$  e  $m$  são a carga e massa das partículas do plasma e  $\nu_m$  representa a frequência de momento transferida.

Conservação de energia.

$$\nabla \cdot \left( \frac{3}{2} p \langle \mathbf{v} \rangle \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2} p \right)_c \quad (3.7)$$

Densidade de cargas e de corrente total (íons + elétrons).

$$\rho = e(Zn_i - n_e); \mathbf{J} = e(Zn_i \langle \mathbf{v} \rangle_i - n_e \langle \mathbf{v} \rangle_e) \quad (3.8)$$

### 3.4.2 Equações do plasma com aproximação ao equilíbrio termodinâmico local

Considerando que geralmente em descargas quase-estacionárias os elétrons se encontram em equilíbrio termodinâmico, enquanto que os íons raramente estão, se pode fazer uso da distribuição de Maxwell ( $f_M$ ) para partículas em equilíbrio termodinâmico local demonstrando as seguintes equações uteis nos processos por plasma [52, 53, 125]:

Função de Maxwell no espaço das velocidades.

$$f_M(\mathbf{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT} \right) \quad (3.9)$$

Velocidade média dos elétrons calculada a partir da **Eq.3.2** e **Eq.3.9**.

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \left( \frac{8eT_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

onde  $e$ ,  $T_e$  e  $m_e$  representam a carga, temperatura e massa dos elétrons.

Fluxo das partículas.

$$\Gamma = n \langle \mathbf{v} \rangle \quad (3.11)$$

e o comprimento de Debye, que representa a distância escalar onde densidade de cargas elétricas podem existir e, que pode ser calculada a partir da relação de Boltzmann [52].

$$\lambda_{De} = \left( \frac{\epsilon_0 T_e}{en_e} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

onde  $\epsilon_0$  representa a constante dielétrica.

### Frequências de oscilação do plasma

Acoplando as equações da interação das partículas carregadas do plasma (equações de Maxwell) com uma função de campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ) é possível usar a equação de onda para se determinar a frequência dos elétrons ( $\omega_{p(e)}$ ) e íons ( $\omega_{p(i)}$ ) no plasma e consequente-

mente do próprio plasma ( $\omega_p$ ).

Considerando que a massa dos íons é muito maior do que a massa dos elétrons ( $M_i \gg m_e$ ) pode-se concluir que  $\omega_p \approx \omega_{p(e)}$ . A frequência do plasma é uma variável importante em plasmas não magnetizados ( $\mathbf{B} \approx 0$  T) e representa a oscilação ou pulso dos elétrons no plasma, com respeito ao equilíbrio ou aos íons [52].

$$\omega_{p(e)} = \left( \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2} ; \omega_{p(i)} = \left( \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 M_i} \right)^{1/2} ; \omega_p = (\omega_{p(e)}^2 + \omega_{p(i)}^2)^{1/2} \quad (3.13)$$

Em ausências de campos magnéticos  $\mathbf{B} \approx 0$  T, ondas elétricas ( $\mathbf{k}$ ) podem entrar em ressonância com a velocidade térmica dos elétrons ( $v_{th}$ ), aumentando a sua temperatura. As ondas produzidas pelo campo  $\mathbf{E}$  propagam-se devido ao interâmbio entre a energia térmica e elétrica ( $\mathbf{k} \parallel \mathbf{E}$ ), provocando também efeitos de amortecimentos nas oscilações do plasma [52].

$$C_\gamma = \left( \frac{\gamma e T_e}{m_e} \right)^{1/2} = (\gamma)^{1/2} v_{th} \quad (3.14)$$

a variável  $C_\gamma$  representa a velocidade adiabática do som dos elétrons e  $\gamma$  representa o calor específico da equação adiabática  $p_e = An_e^\gamma$ .

Por outro lado, em plasmas magneticamente confinados ( $\mathbf{B} > 0$  T) como no *magnetron sputtering*, apresentam duas variáveis importantes: a frequência de cíclotron das partículas carregadas ( $\omega_c$ ) e o raio de Larmor ( $r_c$ ), que podem ser representados da seguinte forma [53]:

$$\omega_c = \frac{q\mathbf{B}}{m}; r_c = \frac{v_\perp}{|\omega_c|} \quad (3.15)$$

onde  $q$ ,  $m$  e  $v_\perp$  representam a carga, massa e velocidade ortogonal ao campo magnético  $\mathbf{B}$  das partículas carregadas.

Em plasmas confinados magneticamente, ressonância de ondas eletromagnéticas podem acontecer gerando um incremento na energia térmica para os íons e elétrons do plasma, conforme também foi observado para plasmas não magnetizados (**Eq.3.14**). Quando o vetor  $\mathbf{k}$  for perpendicular ao campo magnético ( $\mathbf{B}$ ),  $\mathbf{k} \perp \mathbf{B}$ , dois efeitos de ressonância podem acontecer se existir um gradiente de campo magnético ( $\nabla\mathbf{B}$ ) e este diminuir lentamente.

Se a frequência do campo ( $\omega$ ) entrar em ressonância com a frequência cíclotron dos

elétrons ( $\omega_{ce}$ ),  $\omega = \omega_{ce}$ , uma frequência híbrida ressonante alta aparece ( $\omega_{UH}$ ) [52].

$$\omega_{UH}^2 = \omega_{p(e)}^2 + \omega_{ce}^2 \quad (3.16)$$

Se a frequência do campo ( $\omega$ ) entrar em ressonância com a frequência cíclotron do íons ( $\omega_{ci}$ ),  $\omega = \omega_{ci}$ , e além disso, se cumprir a relação ( $\omega_{p(i)}^2 \gg \omega_{ci}^2$ ) uma frequência híbrida ressonante baixa poderá aparecer ( $\omega_{LH}$ ) [52].

$$\frac{1}{\omega_{LH}^2} \approx \frac{1}{\omega_{p(i)}^2} + \frac{1}{\omega_{ce}\omega_{ci}} \quad (3.17)$$

### Processos de difusão e transporte do plasma

Processos de difusão acontecem geralmente no plasma com perda de íons e elétrons que depositam-se nas paredes da câmara. A partir da conservação de momento **Eq.3.6** e da isothermalização da pressão no plasma, pode-se representar a velocidade média do plasma da seguinte forma [52, 53]:

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{q\mathbf{E}}{m\nu_m} - \frac{kT}{m\nu_m} \frac{\nabla n}{n} \quad (3.18)$$

e tendo em conta a **Eq.3.11**, pode-se descrever o fluxo da seguinte forma:

$$\Gamma = \frac{qE}{m\nu_m} - D\nabla n \quad (3.19)$$

onde o parâmetro  $D$  é o coeficiente de difusão, e em regiões onde o campo  $\mathbf{E} \approx 0$  o fluxo de partículas pode ter a forma:  $\Gamma = -D\nabla n$  (lei de Fick).

Além disso, em processos de difusão por plasmas confinados magneticamente, elétrons sempre se deslocam ao longo das linhas de campo  $\mathbf{B}$ , enquanto os íons se deslocam perpendicularmente às linhas de campo magnético. A difusão dos íons perpendicularmente as linhas de campo magnético foi bem estudado por Bohm, por isso este coeficiente  $D_B$  foi denominado de difusão de Bohm. Esta difusão de Bohm é bem representada por trabalhos experimentais e simulações - tais como os realizados por Liebermann [52] - e é bem utilizada em processos difusionais em plasmas de baixa pressão.

$$D_B = \frac{1}{16} \frac{T_e}{B} \quad (3.20)$$

Por outro lado, quando partículas do plasma difundem nas paredes (potencial da parede  $\Phi_w$ ), uma região não neutra com potencial diferente do potencial do plasma ( $\Phi_p$ ) e do potencial da parede é formada, esta região é chamada de bainha do plasma (*plasma sheath*). O *plasma sheath* tem uma espessura ( $\Lambda_s$ ) da ordem de alguns comprimentos de Debye, [52]:

$$\Lambda_s \approx \lambda_{Ds} \left( \frac{2\Phi_p}{T_e} \right)^2 \quad (3.21)$$

se o plasma estiver próximo a equilíbrios quase-estacionários ( $n_e = n_i = n$ ) as densidades dos elétrons e íons decai constantemente em uma região chamada de *pre-sheath* até alcançar o *plasma sheath*.

Bohm determinou a partir da relação de Boltzmann [52, 53] que as velocidades iniciais dos íons ( $v_s$ ) que chegam ao *plasma sheath* são:  $v_s \geq v_B$ , onde  $v_B$  representa a velocidade do som dos íons ou velocidade de Bohm, da qual tem a forma:

$$v_B = \left( \frac{eT_e}{M_i} \right)^{1/2} \quad (3.22)$$

para cumprir este critério (critério de *Bohm sheath*),  $v_s \geq v_B$ , a energia cinética inicial destes íons é definida por:

$$\varepsilon_s \geq \frac{T_e}{2} \quad (3.23)$$

onde  $e\varepsilon_s = \frac{1}{2}M_iv_s^2$ , é a energia cinética dos íons quando entram no *plasma sheath*, sendo  $v_s$  a velocidade dos íons.

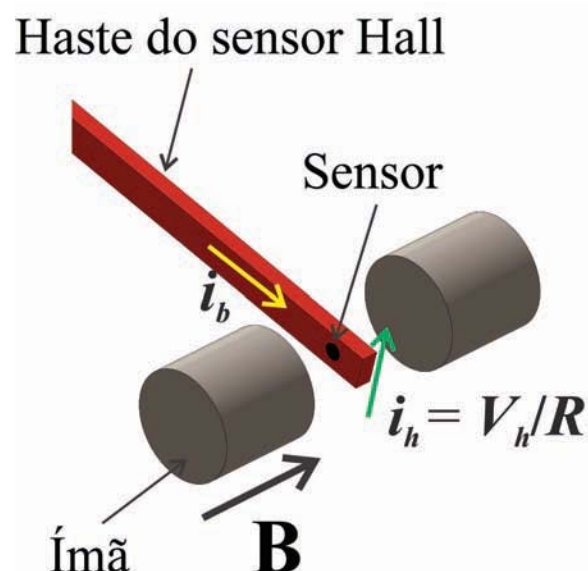
# Capítulo 4

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Diagnóstico do Plasma

#### 4.1.1 Sonda Hall

O sensor Hall de campo magnético é baseado no efeito de mesmo nome e funciona a partir da deflexão dos portadores de carga em um semicondutor, em uma direção perpendicular a aplicação de um campo magnético externo ( $\mathbf{B}$ ) que se quer medir (como observa-se na **Fig.4.01**). A medida da voltagem Hall ( $V_h$ ) gerada pela corrente de portadores ( $i_h$ ) é proporcional ao campo aplicado ( $\mathbf{B}$ ). O sensor é alimentado com uma corrente  $i_b$  para gerar os portadores.



**Fig.4.01:** Esquema do efeito Hall nos sensores.

Foram realizadas medidas experimentais do campo magnético ( $\mathbf{B}$ ) aplicado pelos ímãs permanentes dos *magnetrons* do sistema de deposição de filmes por *sputtering* deste trabalho de tese. Essas medidas experimentais foram utilizadas como parâmetros de

entrada no *software Comsol Multiphysics* para a determinação pelo método de elementos finitos as intensidades e linhas de campo magnético existentes no sistema de deposição experimental utilizado.

### 4.1.2 Sonda de Langmuir

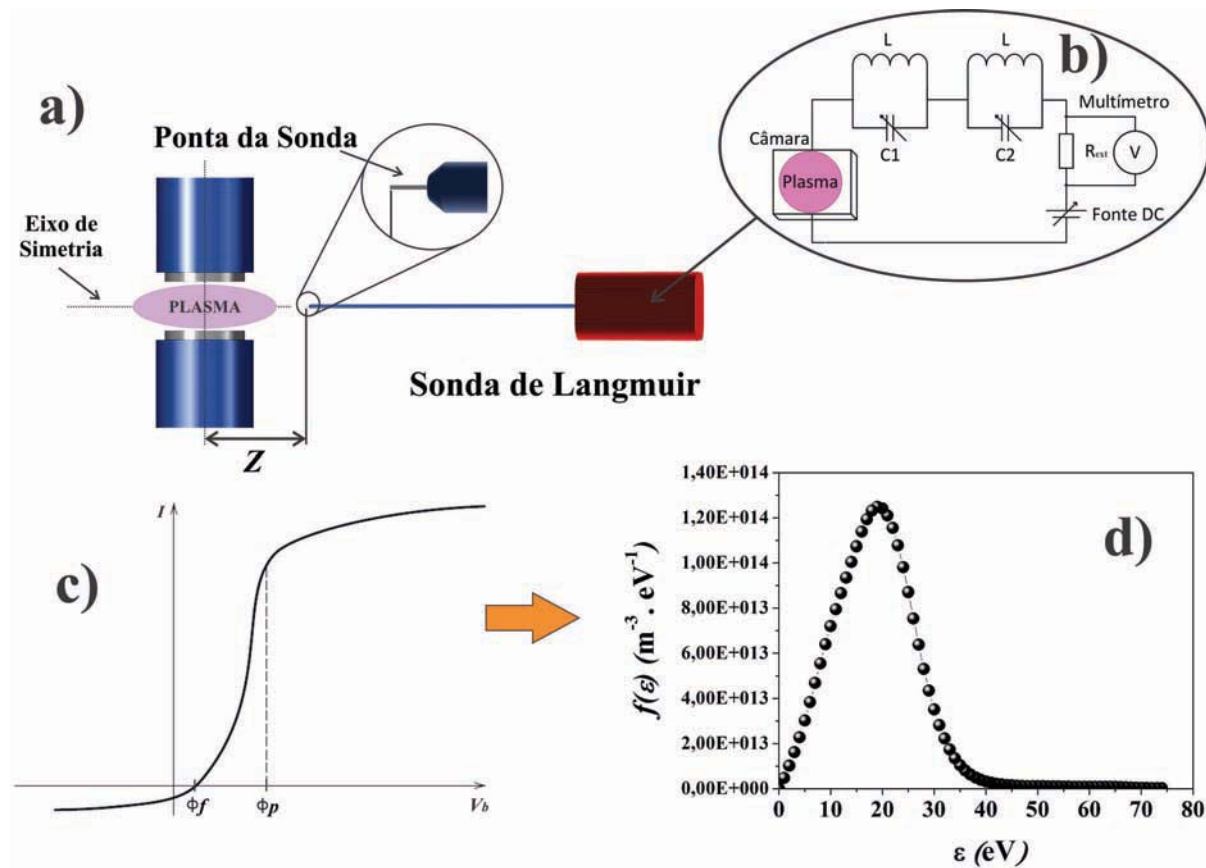
Uma das formas de se caracterizar as propriedades físicas do plasma é a partir de uma sonda eletrostática de Langmuir, **Fig.4.02(a)**. A sonda de Langmuir serve para medir elétrons e é uma das ferramentas mais utilizadas em descargas de plasmas. A sonda é constituída por uma pequena área condutora de tungstênio (planar, cilíndrica ou esférica) que fica conectada a uma fonte de voltagem DC ( $V_b$ ). Geralmente a geometria da ponta da sonda de Langmuir é de forma cilíndrica cuja área ( $A_p$ ) é igual a  $A_p = 2\pi RL$ , onde  $R$  e  $L$  representam o raio e comprimento da ponta. Quando a ponta da sonda é colocada no interior do plasma, ela forma um *plasma sheath* cuja espessura ( $\Lambda_s$ ) é determinada pelas propriedades do plasma (**Eq.3.21**). A voltagem da fonte DC em medidas de plasma de baixa energia pode variar desde  $-100 \text{ V} < V_b < 100 \text{ V}$ .

Quando se diagnostica plasmas produzidos por radio frequência (RF) é sempre recomendado se usar circuitos que sejam capaz de filtrar a RF produzida na descarga, **Fig.4.02(b)**. Geralmente é recomendado o uso de um circuito tipo tanque, que filtra em série (filtro passa baixa) os primeiros dois harmônicos da RF da fonte usada para criar o plasma (13.56 MHz e 27.12 MHz), garantindo uma medida de corrente dos elétrons,  $I_e$ , sem oscilações. Godyak [126], propôs que a impedância do circuito tipo tanque deve ser muito alta (da ordem dos 1 M $\Omega$ ) e que o valor desta impedância seja muito maior do que a resistência externa do circuito ( $R_{ext}$ ), com isto se garante uma medida sem distorções e ruídos. A resistência do circuito externo na sonda deste trabalho de tese foi de  $R_{ext} = 560 \Omega$ . Esta resistência é utilizada para se medir a corrente ( $I_e$ ) de elétrons capturados pela sonda, quando o circuito é polarizado com uma voltagem externa  $V_b$ .

Considerando que o plasma tem um potencial  $\Phi_{p(e)}$ , e analisando a função de  $V_p$  vs  $I_e$  tomada pela sonda, **Fig.4.02(c)**, quando  $V_b \ll 0$  a ponta da sonda registra um déficit de elétrons (buracos) do qual é produzido pelo passo de íons positivos entrando no *plasma sheath* (**Fig.4.02(c)**).

Ao incrementar o potencial da fonte gradualmente, elétrons com energia cinética altas vencem o potencial da ponta da sonda, observando-se um ligeiro aumento de corrente até chegar no  $V_b = 0$ . Quando  $0 < V_b \leq \Phi_f$  um aumento de corrente elétrica é registrada pela ponta da sonda até atingir o potencial flutuante ( $\Phi_f$ ) onde o fluxo de corrente dos elétrons é igual ao fluxo de corrente dos íons ( $I_e = 0$ ). Quando  $\Phi_f < V_b \leq \Phi_{p(e)}$  os elétrons entram em uma zona de transição que segue a relação de Boltzmann até o potencial da fonte atingir o potencial do plasma ( $V_b = \Phi_{p(e)}$ ), após isto, os elétrons fluem

para a ponta da sonda sem nenhum obstáculo, se registrando isto como uma forma linear nas medidas ( $V_b$  vs  $I_e$ ).



**Fig.4.02:** (a) Esquema da sonda de Langmuir no sistema **RAMS**, (b) esquema do circuito da sonda de Langmuir, (c) Gráfico  $V_b$  vs  $I_e$  obtida pela sonda de Langmuir e (d) função de distribuição de energia dos elétrons ( $f(\varepsilon)$ ).

A partir da curva  $V_b$  vs  $I_e$  obtida pela sonda de Langmuir, **Fig.4.02(c)** e através de certas formulações matemáticas, pode se obter a função de distribuição da energia dos elétrons, EEDF, (**Fig.4.02(d)**). Uma vez determinada a EEDF podem ser obtidos os parâmetros físicos dentro do *plasma sheath* tais como: o potencial ( $\Phi_{p(e)}$ ), a energia média ( $\langle \varepsilon \rangle$ ), a densidade dos elétrons ( $n_e$ ), a temperatura efetiva dos elétrons ( $T_{eff}$ ), a velocidade média dos elétrons ( $\langle \mathbf{v} \rangle$ ), o comprimento de Debye ( $\lambda_{De}$ ), a espessura ( $\Lambda_s$ ), a energia inicial dos íons ( $\varepsilon_s$ ), a frequência dos elétrons ( $\omega_{pe}$ ), etc.

Para isto, é necessário converter a função da corrente dos elétrons (**Fig.4.02(c)**) para uma função de distribuição no espaço de fases das velocidade  $I_e \rightarrow f(\mathbf{v})$ . Tomando-se uma função de distribuição arbitraria ( $f(\mathbf{v})$ ) introduzida na função da corrente eletrônica ( $I_e$ ) [52, 127]:



$$I_e = eA_p \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{v_{min}}^{\infty} v_z f(\mathbf{v}) dv_z \quad (4.1)$$

onde a função  $I_e$  é só válida para valores onde  $V_b < \Phi_{p(e)}$ , e resolvendo-se a igualdade da conservação de energia para os elétrons que alcançam a ponta da sonda com uma velocidade mínima e isotrópica ao longo do eixo  $Z$ :

$$e (\Phi_{p(e)} - V_b) = \frac{1}{2} m_e v_{min}^2 \quad (4.2)$$

e resolvendo a integral em coordenadas esféricas, chega-se a:

$$I_e = \pi e A_p \int_{v_{min}}^{\infty} v^3 f(\mathbf{v}) \left(1 - \frac{v_{min}^2}{v^2}\right) dv \quad (4.3)$$

fazendo-se uma troca de variável no espaço de fases das velocidades para a energia, vem que:

$$V = (\Phi_{p(e)} - V_b); e\varepsilon = \frac{1}{2} m_e v_{min}^2 \quad (4.4)$$

$$I_e = \frac{2\pi e^3}{m_e^2} A_p \int_V^{\infty} \varepsilon \left\{ \left(1 - \frac{V}{\varepsilon} f(v(\varepsilon))\right) \right\} d\varepsilon \quad (4.5)$$

derivando a função até a segunda ordem se obtém:

$$\frac{d^2 I_e}{dV^2} = \frac{2\pi e^3}{m_e^2} A_p f(v(\varepsilon)) \quad (4.6)$$

introduzindo a função de distribuição de energia dos elétrons (EEDF), se obtém:

$$f(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi v^2 f(v) dv \quad (4.7)$$

por fim, conclui-se que:

$$f(\varepsilon) = \frac{2m_e}{e^2 A_p} \left(\frac{2e\varepsilon}{m_e}\right)^{1/2} \frac{d^2 I_e}{d\varepsilon^2} \quad (4.8)$$

onde  $V \rightarrow \varepsilon$ ,  $\varepsilon \rightarrow e$  Volt,  $A_p$  é a área da ponta da sonda,  $e$ ,  $m_e$ ,  $\varepsilon$  e  $I_e$  são a carga, a massa a energia cinética e a corrente dos elétrons.

Conhecendo o potencial do plasma ( $\Phi_{p(e)}$ ), calculado a partir do valor máximo da função  $V_b$  vs  $dI_e/dV_b$ , e usando a função de distribuição ( $f(\varepsilon)$ ), pode-se utilizar as

**Eq.3.1** e **Eq.3.2** para se obter a densidade dos elétrons no *plasma sheath* ( $n_e$ ), a energia média dos elétrons ( $\langle \varepsilon \rangle$ ), a temperatura efetiva dos elétrons ( $T_{eff}$ ) e a velocidade média dos elétrons ( $\langle v \rangle$ ) [52].

$$n_e = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon = n^* \quad (4.9)$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{n_e} \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.10)$$

$$T_{eff} = \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle \quad (4.11)$$

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n_e} \int_0^{\infty} \left( \frac{2\varepsilon}{m_e} \right)^{1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.12)$$

Geralmente, é sempre adequado confirmar se a função EEDF medida experimentalmente (**Eq.4.8**), segue um comportamento Maxwelliano ou Druyvesteyniano [52, 127]. Distribuições do tipo Maxwelliana são sempre usadas em plasmas que estão em equilíbrio e distribuições do tipo Druyvesteyniana são sempre usadas em plasmas que estão fora do equilíbrio. Devido ao fato de que plasmas produzidos por *magnetron sputtering* ficam confinados magneticamente, uma função do tipo de Druyvesteyn seria a recomendada, pois o confinamento magnético produz um desequilíbrio no plasma.

Por outro lado, a função de distribuição ( $f(\varepsilon)$ , **Eq.4.8**) possui as seguintes vantagens [52, 53]:

- A EEDF é válida para elétrons com velocidades isotrópicas.
- A EEDF pode ser usada para qualquer ponta com geometria convexa como: planar, cilíndrica e esférica.
- Os resultados usando a EEDF não dependem da dimensão do raio da ponta nem da razão  $R/\lambda_{De}$  ou da razão  $T_i/T_e$ .
- Este método pode ser usado quando a condição  $\lambda_{De} \ll \lambda_{Te}$  é cumprida (onde  $\lambda_{Te}$  é o livre caminho médio dos elétrons) e em processos onde não existe colisão entre

elétrons dentro da espessura do *plasma sheath* - método não colisional - processos em baixas pressões  $p \ll 1$  Torr.

Por outro lado, testes experimentais usando sonda de Langmuir tem mostrado que [127]:

- Os parâmetros do plasma ( $n_e, \lambda_{De}, \omega_{p(e)}$ , etc) obtidos nas medidas a partir da sonda de Langmuir (na região do *plasma sheath*,  $R < d < \Lambda_s$ ), correspondem a parâmetros do plasma distorcidos pela interação entre a ponta da sonda e o volume do plasma. Esta distorção esta relacionado com a dimensão do raio das pontas usadas nas medidas, sendo que raios de pontas da ordem dos  $80 \mu\text{m} < R < 250 \mu\text{m}$  são mais propensos a guardar erros na densidade do plasma. Por outro lado, em plasmas produzidos por *magnetron sputtering* é frequente a formação de elétrons secundários ( $e + Ar \rightarrow e + Ar^+ + e$ ) aumentando com o tipo do material pulverizado (especialmente em óxidos) adicionando este elétrons secundários uma distorção dentro da região do *plasma sheath* ( $R < d < \Lambda_s$ ).

Para determinar qual é o valor real dos parâmetros do plasma não distorcido pelas medidas feitas com sonda de Langmuir (em regiões onde  $d > R + \Lambda_s$ ), tem que se levar em consideração a seguinte equação de correção [127]:

$$\xi^3 + A\xi^2 - \xi - \frac{R}{\lambda_D^*} = 0 \quad (4.13)$$

$$\xi = \left( \frac{n^*}{n} \right)^{1/2} \quad (4.14)$$

$$A = \frac{R}{\lambda_D^*} \left( 1 + \frac{\pi}{2} \right) \quad (4.15)$$

onde  $\lambda_D^*$  é o comprimento de Debye (**Eq.3.12**) usando o valor da densidade ( $n^*$ ) distorcida pela interação entre a ponta da sonda e o plasma;  $R$  é o raio da ponta da sonda e  $\xi$  é uma variável adimensional que representa a razão das densidades dos elétrons com e sem erro nas medidas.

Pelo geral, estas distorções só alteram a função de distribuição ( $Const_{(erro)} \times f(\varepsilon)$ ) do qual se repercute na densidade do plasma **Eq.4.9**. O valor da energia media ( $\langle \varepsilon \rangle$ ), velocidade media ( $\langle \mathbf{v} \rangle$ ) e a temperatura efetiva dos elétrons ( $T_{eff}$ ) no plasma não são alterados porque eles são divididos pelo mesmo erro quando se resolve a integração

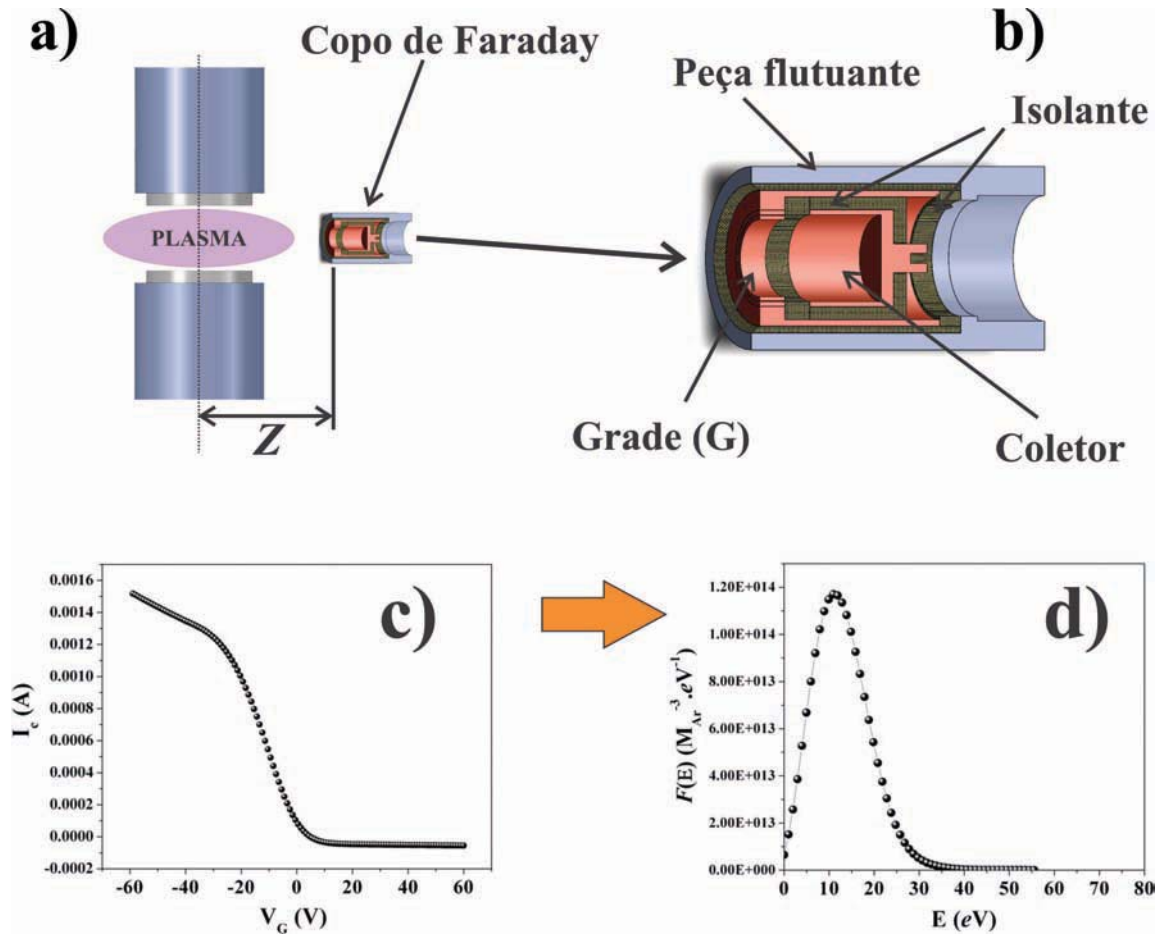
(ver **Eq.4.10**, **Eq.4.11**, **Eq.4.12**).

- No estudo e diagnóstico de plasmas confinados magneticamente o raio de Larmor (ou raio ciclotron dos elétrons,  $r_c$ ) é um bom indicativo para observar se as medidas feitas pela sonda de Langmuir não foram distorcidas pelo campo magnético ( $\mathbf{B}$ ), cumprindo-se sempre a relação  $\lambda_{De} < r_c$ . Além disso, o confinamento magnético aumenta a densidade dos elétrons, o que provocaria efeitos colisionais dentro da região do *plasma sheath* analisado ( $R < d < \Lambda_s$ ). Nesses casos, o método diferencial para calcular a EEDF (**Eq.4.8**) ainda continua sendo válido, mas a curva para simular a EEDF não seria mais a função de Druyvesteyn, nestes casos para se tentar simular a função da EEDF pode-se recorrer a diversos métodos propostos por Godyak [126].

### 4.1.3 Copo de Faraday

Outro método para diagnosticar as partículas carregadas do plasma, é usando um copo de Faraday, **Fig.4.03(a)**. O copo de Faraday consiste em uma grade (G) que é polarizada por uma fonte DC ( $-100 \text{ V} < V_G < 100 \text{ V}$ ). Uma peça coletora atrás da grade (em forma de copo) captura as espécies carregadas que atravessaram a grade polarizada ( $V_G$ ), produzindo uma sinal de corrente ( $I_c$ ), **Fig.4.03(b)**. A grade ( $V_G$ ) só deixa passar partículas carregadas (principalmente íons) que apresentam maior energia cinética (ou maior temperatura) do que o potencial ( $V_G$ ) polarizado. Neste trabalho, a composição do plasma tem uma mistura de gases de Ar e O<sub>2</sub> (gases eletropositivos e eletronegativos), por causa disto se optou por usar uma única grade. Normalmente, o copo de Faraday é fabricado com diferentes grades que discriminam elétrons. O discriminador de elétrons deste trabalho foi retirado, porque o plasma deste trabalho também é formado por íons eletronegativos do gás O<sub>2</sub> que poderiam ser eliminados das medidas pelo discriminador.

O sinal obtido pelo copo de Faraday (**Fig.4.03(c)**),  $V_G$  vs  $I_c$ , pode ser explicado da seguinte forma: quando o potencial da grade ( $V_G$ ) polariza-se negativamente, íons eletropositivos são atraídos à grade depositando-se nela e os íons eletronegativos são repelidos pela grade. Todos conseguem se depositar ou ser repelidos pela grade quando a energia cinética destas espécies é menor do que o potencial da grade ( $1/2M_i v_i^2 < eV_G$ ). Os íons eletropositivos e eletronegativos que possuem uma velocidade térmica maior do que o potencial da grade ( $1/2M_i v_i^2 > eV_G$ ), conseguem chegar até o coletor. Da mesma forma é obtida a sinal ( $I_c$ ) quando o potencial da grade ( $V_G$ ) for positiva.



**Fig.4.03:** (a) Esquema do copo de Faraday no sistema **RAMS**, (b) esquema ampliado do copo de Faraday, (c) Gráfico  $V_G$  vs  $I_c$  obtido pelo copo de Faraday e (d) função de distribuição de energia dos íons ( $F(\varepsilon)$ ).

Para se obter a função de distribuição da energia dos íons (IEDF),  $F(\varepsilon)$ , se recorre ao mesmo procedimento utilizado para se obter a EEDF dos elétrons (**Eq.4.8**), isto é, a IEDF tem a seguinte forma [128]:

$$F(\varepsilon) = \frac{2M_i}{(Ze)^2 A_G} \left( \frac{2Ze\varepsilon}{M_i} \right)^{1/2} \frac{d^2 I_e}{d\varepsilon^2} \quad (4.16)$$

onde  $M_i$  representa a massa do íon,  $A_G$  representa a área do orifício da grade,  $Z$  representa o grau de ionização do íon com massa  $M_i$  analisada. No caso das medidas realizadas neste trabalho, se usou a massa do íon de Ar (argônio) ( $M_i = 0.04/6.02 \times 10^{-23}$  Kg) no primeiro grau de ionização ( $Z = 18$ ). Por último a variável  $\varepsilon$  da **Eq.4.16** tem a forma  $\varepsilon = V_G - \Phi_{p(i)}$  ( $\varepsilon \rightarrow$  eV), onde o potencial do plasma dos íons pode ser calculada a partir do valor mínimo da função  $V_G$  vs  $dI_c/dV_G$ .

A partir da IEDF (**Eq.4.16**, **Fig.4.03(d)**), pode se obter a densidade dos íons ( $n_i$ ), a energia média dos íons  $\langle \varepsilon \rangle$  e a temperatura dos íons ( $T_i$ ), fazendo uso das **Eq.4.9**, **Eq.4.10** e **Eq.4.11** [52, 128].

#### 4.1.4 Espectroscopia Ótica de Emissão

A espectroscopia ótica de emissão também foi usado neste trabalho. O principal uso de esta técnica foi identificar as espécies atômicas ionizadas no centro do volume do plasma (*plasma bulk*) do sistema **RAMS**. Como se sabe, átomos ou moléculas excitados em altos níveis de energia podem decair para menores energias (estado fundamental) emitindo uma radiação (luz). Esta luz emitida pela transição dos níveis de energia dos átomos ionizados, é discriminada em uma rede de difração e analisada em comprimentos de onda relativos as energias das emissões atômicas de cada espécie que foi ionizada. A partir destes dados é possível determinar a química do plasma **RAMS**, para isto, um espectrômetro Andor Mechelle ME5000 acoplado a uma câmara ICCD Andor iStar DH734 foi usado para capturar o espectro da emissão de luz do plasma **RAMS**. O espectrômetro varreu um rango de comprimento de onda entre 270 - 800 nm em cada espectro e com uma resolução de 0.05 nm. Uma lâmpada de Hg - Ar (rango desde 200 - 1000 nm) foi usada para calibrar o comprimento de onda do sistema. A radiação emitida pelo plasma foi coletada com uma acumulação de 100 vezes a partir de uma fibra ótica.

## 4.2 Sistema RAMS e Produção de Alvos e Filmes

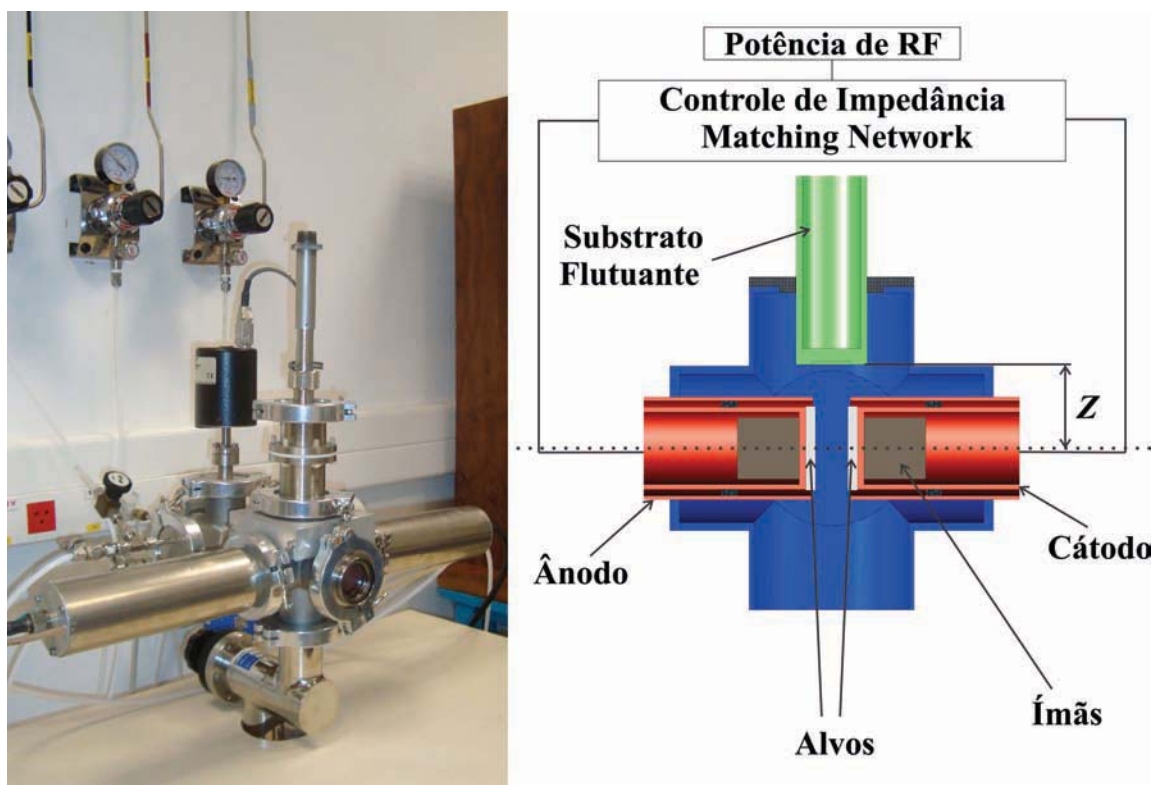
### 4.2.1 O sistema de RAMS para produção de revestimentos bio-cerâmicos

Como descrito anteriormente, o sistema **RAMS** (*right angle magnetron sputtering*) foi baseado em um modelo com dois *magnetrons* gêmeos, alvos montados face a face e mantidas em ângulo reto com os substratos (*off-axis* ou *right angle*), **Fig.4.04**. O campo magnético foi mantido alinhado com o eixo dos *magnetrons* aumentando o confinamento dos elétrons até fora do *plasma bulk* formado durante o processo (com os substratos mantidos em ângulo reto com as faces dos alvos). Os mangentrons deste sistema **RAMS** consistem em dois tubos concêntricos de cobre isolados por fibra de vidro e epóxi, configurando o catodo e o anodo, respectivamente, na ordem da dimensão do espaço negro Crooks (*Crooks dark space*) onde não ocorre o plasma. O campo magnético é fornecido por um par de ímãs permanentes de NdFeB, tipo N42, com campo remanente de 12 KG e  $T_{max} = 80$  °C (temperatura máxima do ímã para não diminuir seu campo de 12 KG). A estabilidade do campo magnético (**B**) durante o processo de *sputtering* é mantida com refrigeração à água com uma temperatura de 18 °C.

A geometria do sistema **RAMS** produz um maior confinamento dos elétrons  $e^-$ ,

induzido pelo intenso campo magnético ( $\mathbf{B}$ ). O confinamento dos elétrons induz um aumento na taxa de ionização dos gases de Ar e  $O_2$ , provocando a remoção (pulverização) de partículas do alvo. Ao mesmo tempo ele aumenta a densidade e temperatura do plasma. Outra vantagem deste sistema é a localização do porta-substrato em uma posição onde o campo magnético  $\mathbf{B}$  é quase nulo. Isto tem como consequência uma redução da presença de íons Ar nesta região que poderiam retirar íons oxigênio dos filmes (backsputtering) prejudicando a sua estequiometria. Além disso, o sistema **RAMS** proporciona taxas de deposição de  $\Delta\Lambda = 5.2 \text{ nm/min}$ , usando alvos de HA onde  $\mathbf{B} \approx 0$ .

O porta amostras do sistema **RAMS** é mantido em potencial flutuante ( $\Phi_w$ ) ou isolada do terra. Isto causa uma polarização do substrato durante a deposição, devido a proximidade com a borda do plasma. Esta polarização contribui para a mobilidade das unidades formadoras dos filmes cristalinos de HA (*building units*) [55, 140].

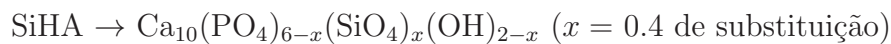
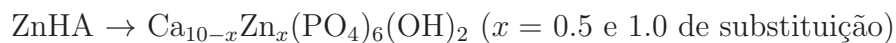
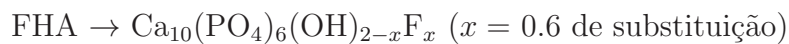
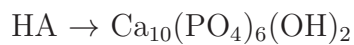


**Fig.4.04:** Foto do sistema **RAMS** do laboratório de superfícies e nanoestruturas do CBPF (esquerda) e esquema do sistema **RAMS** (direita).

#### 4.2.2 Preparação de alvos

Os pós de HA, DHA (hidroxiapatita deficiente em cálcio) e HA substituída com  $Zn^{2+}$  (5% M e 10% M),  $(SiO_4)^{2-}$  e  $F^-$  (30% M) foram sintetizados no Laboratório de

Biomateriais do CBPF por síntese úmida na temperatura de 90 °C e pH = 7, conforme procedimento pré-estabelecidos [72, 129, 130].



onde a concentração dos dopantes são as quantidades dos íons colocadas no meio reacional e não a concentração final incorporada na estrutura da HA.

A Hidroxiapatita dopada com silicato (SiHA) foi sintetizada no Instituto de *Science of Ceramic Processes and Surfaces Treatments* (SPCTS) - University of Limoges - French, Os alvos foram produzidos com uma matriz de 35 mm de diâmetro, prensados a 51 MPa e calcinados a temperaturas de 1150 °C por um tempo de 2 h. Evitou-se usar altas concentrações de dopantes ( $\text{SiO}_4^{2-}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) para evitar a decomposição do material do alvo quando tratadas a altas temperaturas como em fases de  $\alpha, \beta$  - Tricálcio fosfato (TCP),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , e o óxido de cálcio (CaO).

### 4.2.3 Preparação dos substratos

#### Preparação dos substratos de Si(100) e Si(100) recobertos com filme de Ti (Si/Ti)

Neste trabalho foram utilizados substratos de Si(100) e de Si/Ti para a deposição de filmes de HA. Os substratos de Si foram selecionados pela sua baixa rugosidade superficial. Os substratos de Si/Ti foram escolhido devido a sua biocompatibilidade e uso biomédico. Para diminuir a rugosidade da superfície do Ti (comercialmente puro, cp) optou-se por depositar filmes de Ti sobre os substratos de Si(100). A razão de se depositar Ti em substratos de Si(100) foi de se analisar e estudar o comportamento dos filmes de HA depositados pela técnica **RAMS** sobre a superfície bioinerte de Ti, seja para testes de ensaios mecânicos (adesão e dureza) como também estudos de espectroscopia, onde a rugosidade dos filmes comprometem as medidas.

Os substratos de Si(100) com dimensões de 11 cm × 11 cm foram lavados com água deionizada e acetona em ultra-som por 15 min e tratados em uma solução de 5% de ácido fluorídrico (HF) em água deionizada durante um tempo máximo de 1 min em ultra-som. Após este procedimento, os substratos foram enxaguados com água deionizada e submetidos a ultra-som durante 3 min por 3 vezes e secos com gás de nitrogênio a alta pressão (este procedimento é usado para depositar filmes a partir de substratos de Si).



Substratos de Si(100) recobertos com filme de Ti foram preparados a partir da técnica de pulverização catódica (*magnetron sputtering* modelo: *EMOC-380*, da *AJA International*). Para a preparação dos filmes de Ti, utilizou-se alvos de Ti ultra puros (99.995%). Os parâmetros de deposição foram controlados com uma pressão de gás de Ar de 5 mTorr e potência DC de 78 W (200 mA de corrente). A taxa de deposição ( $\Delta\Lambda$ ) para estes parâmetros foi de 3.7 nm/min e se fez uma série de filmes de Ti com uma espessura de 100 nm (tempo de deposição de 1605 s).

### Preparação dos substratos de Ti(cp)

Tarugos cilíndricos de Ti (comercialmente puros, cp) de 12.7 mm de diâmetro e 2.5 mm de altura foram cortados, jateados com micropartículas de sílica ( $d = 50 \mu\text{m}$ ) e lavados com água deionizada e acetona em ultra-som durante 15 min. Posteriormente foram tratados quimicamente com uma solução de HF (2% M) + HNO<sub>3</sub> (8% M) em água deionizada durante 6 min em ultra-som. Por último as amostras foram lavadas em água deionizada durante 3 min por 4 vezes e secas a partir de gás de nitrogênio a alta pressão. O ataque superficial com ácidos foi necessário para remover a sílica depositada na superfície depois do processo de jateamento.

### 4.2.4 Preparação dos filmes de fosfatos de cálcio (CaP)

Foram preparadas diferentes séries de filmes de CaP. Em cada uma das séries variava-se um parâmetro de deposição enquanto os demais permaneciam fixos, conforme mostra a **Tab.4.1 - 4.5**. Os parâmetros de deposição selecionados foram: tempo de deposição ( $t$ ), potência de RF ( $Pw$ ), pressão do gas O<sub>2</sub> ( $Gp O_2$ ), pressão do gás de CO<sub>2</sub> ( $Gp CO_2$ ) e posição do substrato ( $Z$ ).

Tabela 4.1: Série de Filmes de HA produzidos em diferentes condições de deposição. Os filmes da terceira série foram feitos com um alvo de HA deficiente em cálcio (DHA).

Séries	$Gp Ar$ (mTorr)	$Gp O_2$ (mTorr)	$Pw$ (W)	$t$ (min)	$Z$ (mm)	$\Delta\Lambda$ (nm/min)	Substrato
Primeira	5	1	120	0.5, 1, 2, 3, 4 - 180	26,32	–	Si(100)
Segunda	5	1	120	5, 30, 60, 180	26	5.2	Si(100)
Terceira	5	1	120	15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180	26	5.2	Si(100)
Quarta	5	1	120	5,15,25,30,45,60,75,90,120,180	29	3.0	Si(100)
Quinta	5	1	90 - 120	180	29	–	Si(100)
Sexta	5	1	120	5,15,30,45,60,90,120,180	29	3.0	Si/Ti
setima	5	1	120	180	29	3.0	Ti
oitava	5	1	120	180	20-36	–	Si(100)

Tabela 4.2: Série de filmes de FHA produzidos em diferentes condições de deposição.

Séries	$Gp$ Ar (mTorr)	$Gp$ O <sub>2</sub> (mTorr)	$Pw$ (W)	$t$ (mim)	$Z$ (mm)	$\Delta\Lambda$ (nm/mim)	Substrato
Primeira	5	1	110	5,10,15,20,30,45,60,90,120,180	29	3.0	Si(100)
Segunda	5	1	90 - 120	180	29	–	Si(100)
Terceira	5	1	110	60	29	3.0	Si(100)
Quarta	5	1	110	45, 60, 90, 120, 180	29	3.0	Si/Ti
Quinta	5	1	110	180	29	3.0	Ti

Tabela 4.3: Série de filmes de SiHA produzidos em diferentes condições de deposição.

Séries	$Gp$ Ar (mTorr)	$Gp$ O <sub>2</sub> (mTorr)	$Pw$ (W)	$t$ (mim)	$Z$ (mm)	$\Delta\Lambda$ (nm/mim)	Substrato
Primeira	5	1	120	5,15,30,45,60,75,90,120,180	26	3.1	Si(100)
Segunda	5	1	90 - 130	180	26	–	Si(100)
Terceira	5	0,1,1.5,2	120	180	26	–	Si(100)

Tabela 4.4: Série de filmes de ZnHA produzidos em diferentes condições de deposição.

Séries	$Gp$ Ar (mTorr)	$Gp$ O <sub>2</sub> (mTorr)	$Pw$ (W)	$t$ (mim)	$Z$ (mm)	$\Delta\Lambda$ (nm/mim)	Substrato
Primeira	5	1	120	5,15,30,45,60,75,90,120,180	26, 29	1.1	Si, Si/Ti
Segunda	5	1	90 - 130	180	26, 29	–	Si, Si/Ti

Tabela 4.5: Série de filmes de CHA produzidos em diferentes condições de deposição. A série de filmes de CHA foram feitos usando alvos de HA e injetando gás de CO<sub>2</sub> no plasma.

Séries	$Gp$ Ar (mTorr)	$Gp$ O <sub>2</sub> (mTorr)	$Gp$ CO <sub>2</sub> (mTorr)	$Pw$ (W)	$t$ (mim)	$Z$ (mm)	$\Delta\Lambda$ (nm/mim)	Substrato
Primeira	5	1	1	120	5,15,30,45,60,75,90,120,180	26	1.3	Si(100)
Segunda	5	1	1	80 - 120	180	26	–	Si(100)
Terceira	5	0,0.5,1	1	120	180	26	–	Si(100)
Quarta	5	1	0.5,1,1.5	120	180	26	–	Si(100)

### 4.3 Caracterização físico-químico dos alvos e filmes finos de CaP

Os filmes foram caracterizados quanto a sua composição química, fases minerais, estrutura cristalográfica, morfologia da superfície e capacidade bioativa. Para isto, foram usadas as seguintes técnicas: difração de raios-X em ângulo rasante a partir de radiação Síncrotron (GIXRD), espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (AFM).

### 4.3.1 Difração de raios-X (GIXRD)

Os padrões de difração de raio-X em incidência razante (GIXRD) foram realizados por radiação Síncrotron (LNLS - Campinas) com energia de 9 KeV ( $\lambda = 1.3775 \text{ \AA}$ ), área da fenda incidente de  $1.0 \text{ mm}^2$  ( $2 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ), ângulo rasante de  $\phi = 0.5^\circ$ . A varredura do detector  $2\theta$  entre  $8^\circ - 55^\circ$  com  $0.025^\circ$  por passo (tempo de aproximadamente 35 min, 110000 contagem de luz/passos com fenda do detector de 0.5 mm). Para determinar os parâmetros de rede da HA e HA dopados, foi usada a equação de Bragg e a equação do espaçamento planar para estruturas cristalinas com sistema hexagonal (**Eq.4.17**) [131]. Isto só foi possível após se determinar a posição e identificar os índices de Miller nos picos de difração dos alvos e filmes caracterizados. A ficha da ICDD N = 84-1998 [15], foi usada para se indexar os picos de difração dos alvos e filmes de HA. O tamanho da ordem coerente (tamanho de cristalito), como também deformações e tensões microestruturais foram calculados pelo método de Williamson-Hall a partir do alargamento dos picos indexados (**Eq.4.18**) [132].

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{4}{3} \cdot \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (4.17)$$

$$\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D_\nu} + \frac{4\sigma \sin\theta_{hkl}}{E_{hkl}} \quad (4.18)$$

onde  $\beta_{hkl}$  é a largura a meia altura do pico de difração ( $\beta_{hkl} = [(\beta_{hkl})_{medido}^2 - (\beta)_{instrumental}^2]^{1/2}$ ),  $K$  é o fator de forma ( $K = 0.9$ ),  $D_\nu$  é o tamanho estimado do volume dum cristalito,  $\sigma$  é o stress de deformação estimado e  $E_{hkl}$  é o módulo de elasticidade ou módulo de Young na direção normal ao conjunto de planos ( $hkl$ ) do cristalito [132].

Por outro lado, para caracterizar a espessura dos filmes produzidos em baixos tempos, se usou a técnica de refletividade por difração de raios-X em baixos ângulos ( $\theta - 2\theta < 15^\circ$ ), usando um equipamento convencional do CBPF (*X-Pert Pro* da *Panalytical*), **Eq.4.19** [133]:

$$\sin^2\theta = \left[ \frac{n\lambda}{2\Lambda} \right]^2 + 2\bar{\delta}_s \quad (4.19)$$

da qual esta região de difração é muito sensível as modulações químicas do material. Da **Eq.4.19**,  $n$  representa a ordem de reflexão,  $\Lambda$  representa a espessura do material e  $1 - \bar{\delta}_s$  representa o valor real médio do índice de refração do material.

### 4.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

No caso dos filmes de CaP, a partir da identificação dos modos de vibração dos grupos iônicos ou moleculares, pode-se determinar a composição, o grau de cristalinidade e impurezas substitucionais nos filmes.

A espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR) acoplada a um microscópio (AIM8800) foi usada para identificar os grupos iônicos funcionais presentes nos filmes. Utilizou-se um equipamento *Shimadzu IR-Prestige 21* operando no modo de reflectância total atenuada (ATR). As condições de medidas foram as seguintes: área de incidência do feixe de IR de  $432 \mu\text{m} \times 332 \mu\text{m}$ , rango de comprimento de onda de  $750 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , resolução do feixe de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e varredura de aproximadamente 300 vezes por amostra.

### 4.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS), foi usada para analisar a estequiometria da superfície dos filmes e suas ligações atômicas. A técnica parte do princípio fundamental do efeito fotoelétrico, no qual os elétrons são emitidos a partir da superfície do material quando esta superfície é excitada por um feixe de fótons de raios-X.

Para se obter a energia de ligação dos átomos na superfície do filme analisada, se utiliza a equação:  $h\nu = E_K + E_b + \phi$ , onde um feixe de raios-X com energia  $h\nu$  incidindo sobre a superfície de um material com uma função trabalho  $\phi$ , provoca a emissão dos fotoelétrons com energia cinética  $E_K$ , após a energia da radiação vencer a energia de ligação dos átomos  $E_b$ . A energia dos fotoelétrons emitidos é característica de um específico nível, subnível, momento orbital e de spin do elemento analisado. Portanto, no espectro de XPS se pode obter informações do tipo de ligação e valência dos elementos analisados. Além disso, elétrons Auger característicos podem ser emitidos por efeito de relaxação iônica e aparecer no espectro de XPS [134].

A nomenclatura representada na espectroscopia de XPS é da forma  $n l_{|J+S|}$  (exemplo:  $2p_{3/2}$ ), onde cada átomo é constituído pelos níveis de energia,  $n$ , ( $n \rightarrow 1, 2, 3, \dots$ ), momentum angular,  $l$ , ( $l \rightarrow 0, 1, 2, 3$  representado pelos subníveis  $s, p, d, f$ ), momentum orbital,  $m_l$ , e de spin  $m_s$  e da qual  $J$  representa o momentum angular orbital total e  $S$  o momentum angular total do spin. Todos estes números quânticos obedecem ao princípio de exclusão de Pauli.

Utilizou-se um equipamento *SPECS PHOIBOS 100/150* com radiação de Al  $K\alpha$  de  $1486.6 \text{ eV}$ . O passo de energia para as medidas em alta resolução foi de  $0.02 \text{ eV}$ . Nas medidas por XPS, usou-se duas fontes de radiação, policromática e monocromática com resolução medida pela largura de linha a meia altura da intensidade máxima (fwhm) para

a Ag  $3d_{5/2}$  de  $\text{fwhm} = 0.8 \text{ eV}$  e  $\text{fwhm} = 0.5 \text{ eV}$ . Para simular os picos de cada elemento medidos pelo XPS, usou-se o software *CASA-XPS* da *SPECS*. Os espectros foram todos calibrados para a energia do C  $1s = 284.6 \text{ eV}$ . A diferença dos níveis de energia  $2p$  para o elemento fósforo foi de  $\Delta(2p_{3/2} - 2p_{1/2}) = 0.84 \text{ eV}$ , para o elemento cálcio foi de  $\Delta(2p_{3/2} - 2p_{1/2}) = 3.55 \text{ eV}$ , para o elemento silício foi de  $\Delta(2p_{3/2} - 2p_{1/2}) = 0.6 \text{ eV}$  e para o elemento zinco foi de  $\Delta(2p_{3/2} - 2p_{1/2}) = 22.97 \text{ eV}$  [134].

#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada para caracterizar o caráter nanoestruturado dos filmes, fases amorfas e cristalinas das partículas da HA e suas orientações preferenciais em diferentes etapas da deposição. As análises foram realizados no laboratório LabNano do CBPF, com o equipamento da *JEOL 2100F 200 kV*. As amostras analisadas por TEM foram preparados pela técnica de feixe de íons focados (FIB - *focused ion beam*) com ajuda do equipamento de dois feixes *FEI Nova 600* do INMETRO, como também depositados em grades de carbono.

#### 4.3.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A morfologia e topologia dos filmes foram analisados pelo microscópio de força atômica (AFM). Para isto, usou-se os equipamentos da *INTEGRA NT-MDT* e da *JPK Nanowizard Instruments*. As medidas foram feitas em modo contato e semi-contato usando uma ponta com radio de curvatura de 10 nm. Os parâmetros de calibração, tais como: a frequência de ressonância das pontas, a fase, amplitude e ganho foram variados nas melhores condições para cada medida. As análises das imagens topográficas foram feitas com o software *JPK Image Processing* e o *Nova 1.0.26.1600* da *NT-MDT*.

# Capítulo 5

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 O Plasma Gerado pelo sistema RAMS

#### 5.1.1 O campo magnético B

Medidas realizadas com o sensor Hall [135] e simulações dos dados experimentais feitas por *COMSOL multiphysics* mostraram que o campo  $\mathbf{B}$  possui uma região de ressonância nula ( $\mathbf{B} \approx 0$ ) em uma altura de  $Z = 32$  mm, Fig.5.01.

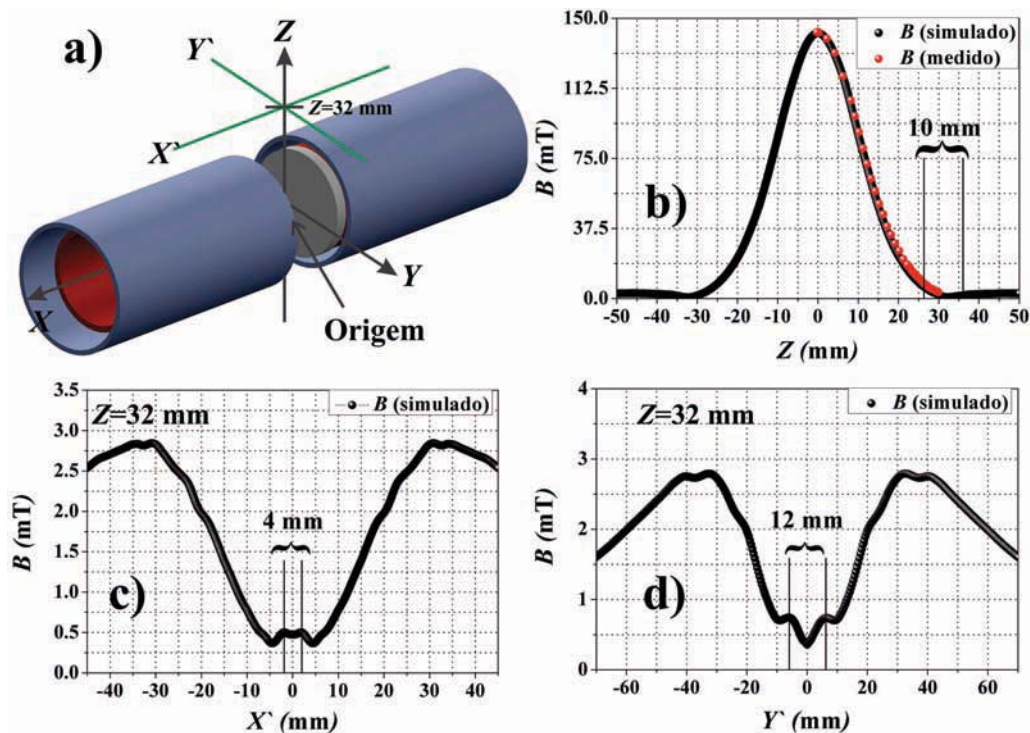
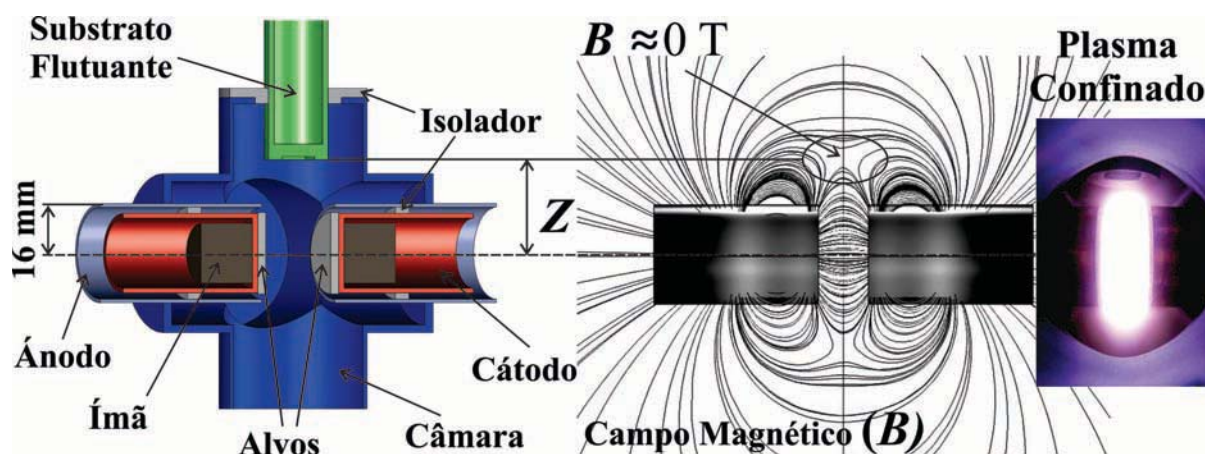


Fig.5.01: a) Esquema dos *magnetrons* do sistema RAMS, b) Campo magnético  $\mathbf{B}$  ao longo do eixo  $Z$  dos *magnetrons*, c) campo magnético  $\mathbf{B}$  ao longo do eixo  $Y'$  (na altura  $Z = 32$  mm) e d) Campo magnético  $\mathbf{B}$  ao longo do eixo  $X'$  (na altura  $Z = 32$  mm).

Como pode-se observar na **Fig.5.01(b)**, o campo  $\mathbf{B}$  diminui de intensidade com a distância  $Z$ , observando-se uma alta intensidade em  $Z = 0$  mm de  $\mathbf{B} = 147$  mT. A alta intensidade de campo magnético  $\mathbf{B}$  pode confinar elétrons com alta energia cinética ( $\langle \varepsilon \rangle$ ) que pode ser capaz de produzir diferentes graus de ionização dos gases Ar e  $\text{O}_2$ , assim como a dissociação e ionização dos átomos que formam o alvo. Também pode se observar que entorno da altura  $26 \text{ mm} < Z < 36 \text{ mm}$  o campo magnético foi de  $\mathbf{B} < 6$  mT, e justamente é nesta área onde comumente se coloca os substratos para produzir os filmes de HA, como observa-se na (**Fig.5.02**). Além disso, quando um elétron ioniza o gás de Ar na região perto de  $\mathbf{B} \approx 0$  T, estes íons seguem simplesmente a trajetória do potencial elétrico negativo produzido pelo catodo ( $\approx \pm 120$  V). Até agora, nunca foi observado em filmes produzidos pelo sistema **RAMS** a implantação de íons de Ar nos recobrimentos, confirmando esta hipótese.

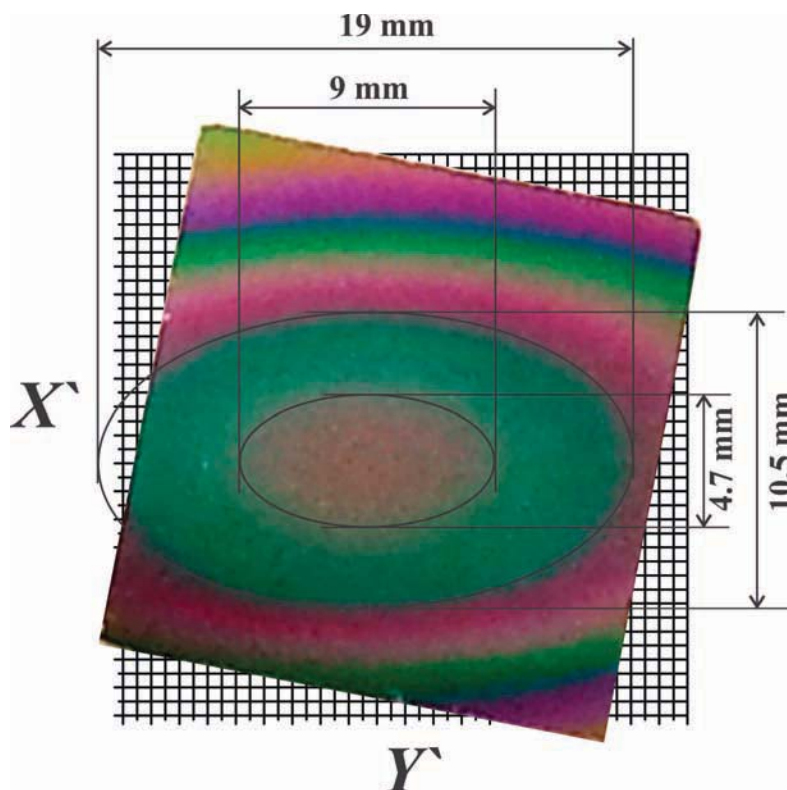
Também, como observa-se na **Fig.5.02**, na altura entorno de  $Z = 32$  mm onde o campo  $\mathbf{B} \approx 0$  T pode existir um armadilha (*trapping*) de elétrons e íons que poderia ser observada nas medidas com a sonda de Langmuir e copo de Faraday. Além disso, a transição do campo  $\mathbf{B}$  para esta zona livre de campo pode gerar nos elétrons e íons (íons arrancados do alvo) um incremento em sua energia térmica devido ao efeito de ressonância híbrida alta ( $\omega_{UH}$ ) e baixa ( $\omega_{LH}$ ) como discutido na seção 3.4 (**Eq.3.16** e **Eq.3.17**).



**Fig.5.02:** a) Esquema do sistema **RAMS** mostrando em escala, o campo magnético  $\mathbf{B}$  dentro da câmara do *sputtering* e o confinamento que o campo  $\mathbf{B}$  produz no plasma.

A simulação do campo  $\mathbf{B}$  feita ao longo dos eixos  $X'$  e  $Y'$  (**Fig.5.01(a,c,d)**) na altura  $Z = 32$  mm mostrou diversas ordens de gradientes do campo magnético. Ao longo do eixo  $Y'$  (**Fig.5.01(c)**) a primeira ordem do gradiente do campo  $\mathbf{B}$  teve uma largura de 12 mm aproximadamente, na segunda ordem teve uma largura de 20 mm. Ao longo do eixo  $X'$  (**Fig.5.01(d)**) a primeira ordem do gradiente do  $\mathbf{B}$  teve uma largura de 4 mm e a segunda de aproximadamente 10 mm.

As regiões dos gradientes do campo  $\mathbf{B}$  puderam ser diretamente observadas no efeito que causaram na distribuição de faixas coloridas visíveis sobre o filme, **Fig.5.03**. Essas cores são geradas pela difração da luz na espessura dos filmes finos transparentes de HA. Portanto, as cores tendendo ao vermelho seriam mais espessas que as cores tendendo ao verde, conforme observado na **Fig.5.03**. Para se obter um filme mais homogêneo em espessura seria necessário rotacionar os substratos fora do eixo central ou modificar as linhas de campo magnético na região da amostra. O filme da **Fig.5.03** foi produzido na mesma altura onde o campo  $\mathbf{B}$  foi analisado ( $Z = 32$  mm). Esta observação demonstra como a deposição é fortemente dependente da transição que o campo magnético apresenta ao longo da altura  $Z$ . Processos de difusão de Bohm podem ser a explicação deste efeito na deposição, como foi descrito na seção 3.4 (**Eq.3.20**) e a qual depende fortemente da temperatura dos elétrons ( $T_{eff}$ ).



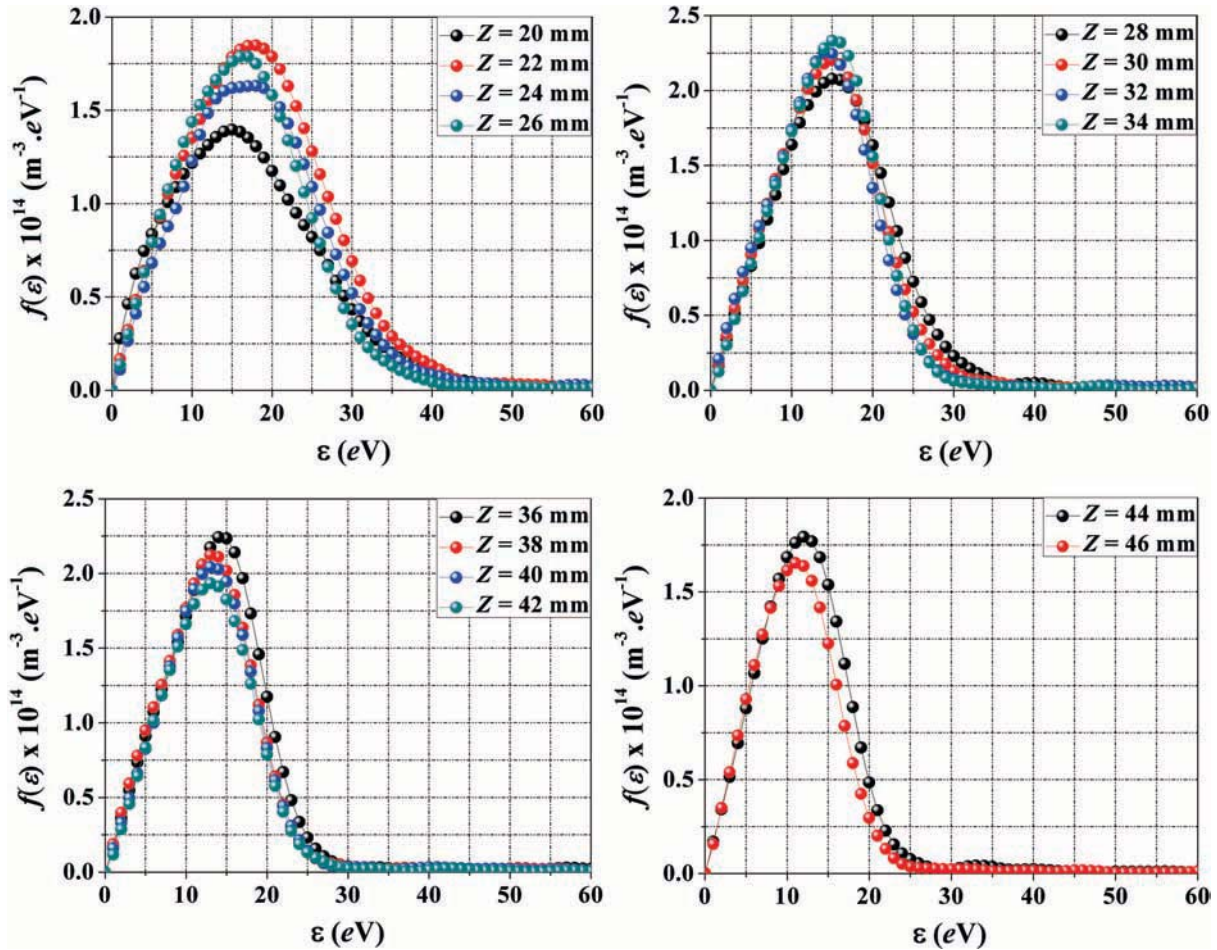
**Fig.5.03:** Filme de HA depositado na altura  $Z = 32$  mm, mostrando as orientações  $X'$  e  $Y'$  conforme observa-se na **Fig.5.01**.

### 5.1.2 Propriedades físicas do plasma

A partir das medidas feitas pela sonda de Langmuir e usando a **Eq.4.8**, foi obtida a função de distribuição da energia dos elétrons (EEDF),  $f(\varepsilon)$ . As medidas realizadas pela sonda de Langmuir foram feitas ao longo do eixo  $Z$  (ver **Fig. 5.01(a)**) desde



$20 \text{ mm} \leq Z \leq 46 \text{ mm}$ , como mostrado na **Fig. 5.04**. As medidas realizadas no volume central do plasma ( $Z \approx 0 \text{ mm}$ ) foram muito ruidosas devido ao efeito do campo  $\mathbf{B}$  e, por isso, foi evitada as análises na região de  $0 \leq Z \leq 20 \text{ mm}$ .



**Fig.5.04:** Função de distribuição da energia dos elétrons (EEDF),  $f(\varepsilon)$ , variando ao longo da altura dos *magnetrons*  $Z$ . Plasma produzido em 120 W de RF com pressão do gás de Ar em 5 mTorr e gás de  $\text{O}_2$  em 1 mTorr.

A partir da observação da EEDF ao longo do eixo  $Z$  foi possível calcular indiretamente as mudanças nas densidades (pela área da  $f(\varepsilon)$ ) e a energia média dos elétrons (maior probabilidade da  $f(\varepsilon)$ ). Nas medidas, quando se afasta do volume central do plasma (*plasma bulk*), observa-se o aumento da densidade (até  $Z = 34 \text{ mm}$ ) e diminuição da energia dos elétrons. O aumento da densidade até a posição  $Z = 34 \text{ mm}$  está relacionado com o confinamento magnético, já que o campo  $\mathbf{B}$  aprisiona os elétrons e os mantém girando dentro de suas linhas de campo (**Fig.5.02**), aumentando a população destas espécies. Além disso, a EEDF torna-se mais estável em regiões longe do *plasma bulk*, que está relacionada com a diminuição da intensidade do campo magnético  $\mathbf{B}$ . Também, pode-se observar na EEDF próximo ao núcleo do plasma ( $Z = 20 \text{ mm}$ ), que

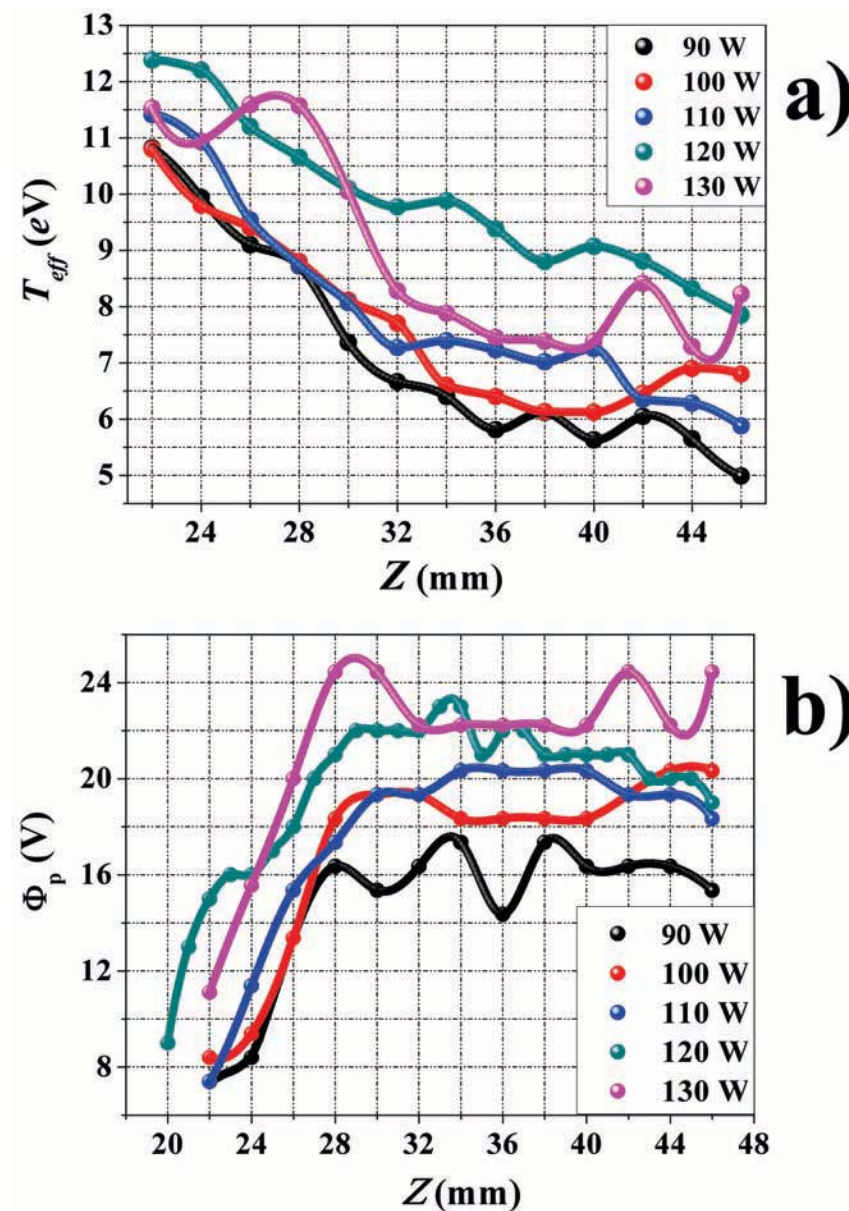
existe energia dos elétrons da ordem de 30 eV, sendo estes presentes em baixa quantidade. Esta alta energia cinética dos elétrons é capaz de ionizar os gases de Ar e O<sub>2</sub> até a segunda ordem de ionização (Ar<sup>++</sup> = 27.6 eV e O<sup>++</sup> = 35.1 eV), sendo que o plasma ainda pode alcançar maiores energias no centro do *plasma bulk* ( $Z \approx 0$  mm).

Usando as **Eq.4.9** - **Eq.4.15**, se conseguiu obter os parâmetros fundamentais do plasma para prever a sua evolução ao longo do espaço  $Z$ , como também em diferentes potências de RF usadas comumente nos processos de deposição.

A evolução espacial em  $Z$  da temperatura efetiva dos elétrons ( $T_{eff}$ ) em diferentes potências de RF é mostrada na **Fig.5.05(a)**. Nela pode se observar que a  $T_{eff}$  decai ao longo do  $Z$  em todas as potências de RF mostradas. Este decaimento esperado, é devido ao afastamento com respeito ao núcleo do plasma, o qual torna-se mais frio e mais estável. O plasma com a potência de RF de 120 W, mostrou ser mais quente (mais energético) do que as outras potências.

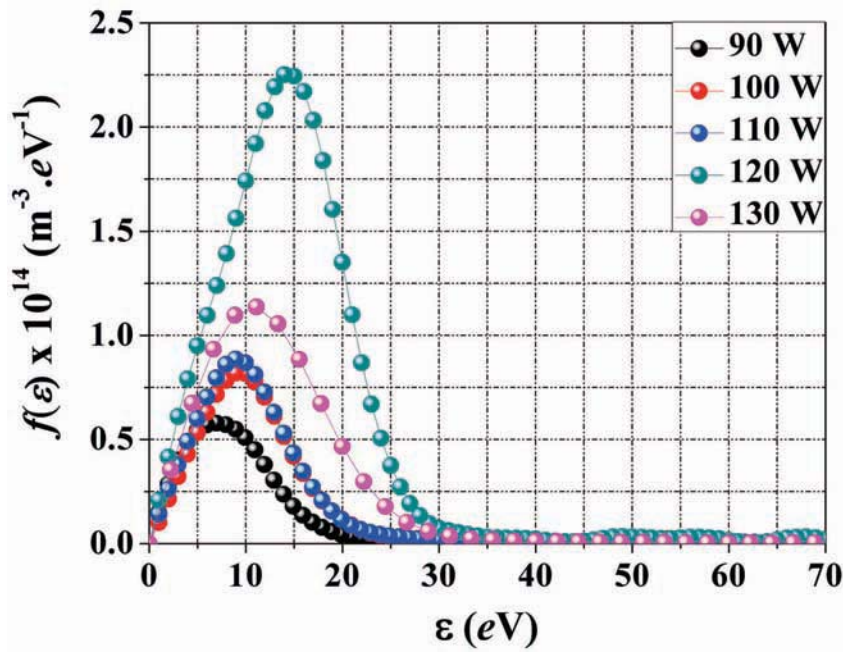
Na **Fig.5.05(b)** observa-se a evolução espacial ao longo do  $Z$  do potencial do plasma nas diferentes potências utilizadas de RF (90 - 130 W). Este parâmetro do plasma  $\Phi_{p(e)}$  medido pela sonda de Langmuir representa a barreira potencial (função trabalho) que os elétrons exercem para conseguir entrar na bainha (*plasma sheath*) formada em volta da ponta da sonda. Além disso, o mapeamento deste parâmetro ao longo do espaço no plasma está vinculado com a atração que os elétrons exercem nos íons em cada posição.

Na altura onde o campo  $\mathbf{B}$  é quase nulo ( $Z = 32$  mm) a  $f(\varepsilon)$  mostrou uma maior densidade dos elétrons na potência de 120 W, **Fig.5.06**. Nessa região, em  $Z = 32$  mm, o plasma experimentou uma variação da temperatura dos elétrons de  $6.5 \text{ eV} < T_{eff} < 10 \text{ eV}$ , quando variou-se a potência de RF nos *magnetrons*.



**Fig.5.05:** Evolução da: (a) temperatura efetiva dos elétrons ( $T_{eff}$ ) e (b) do potencial do plasma ( $\Phi_{p(e)}$ ) ao longo do espaço  $Z$  em diferentes potências de RF (pressão de Ar em 5 mTorr e O<sub>2</sub> em 1 mTorr).

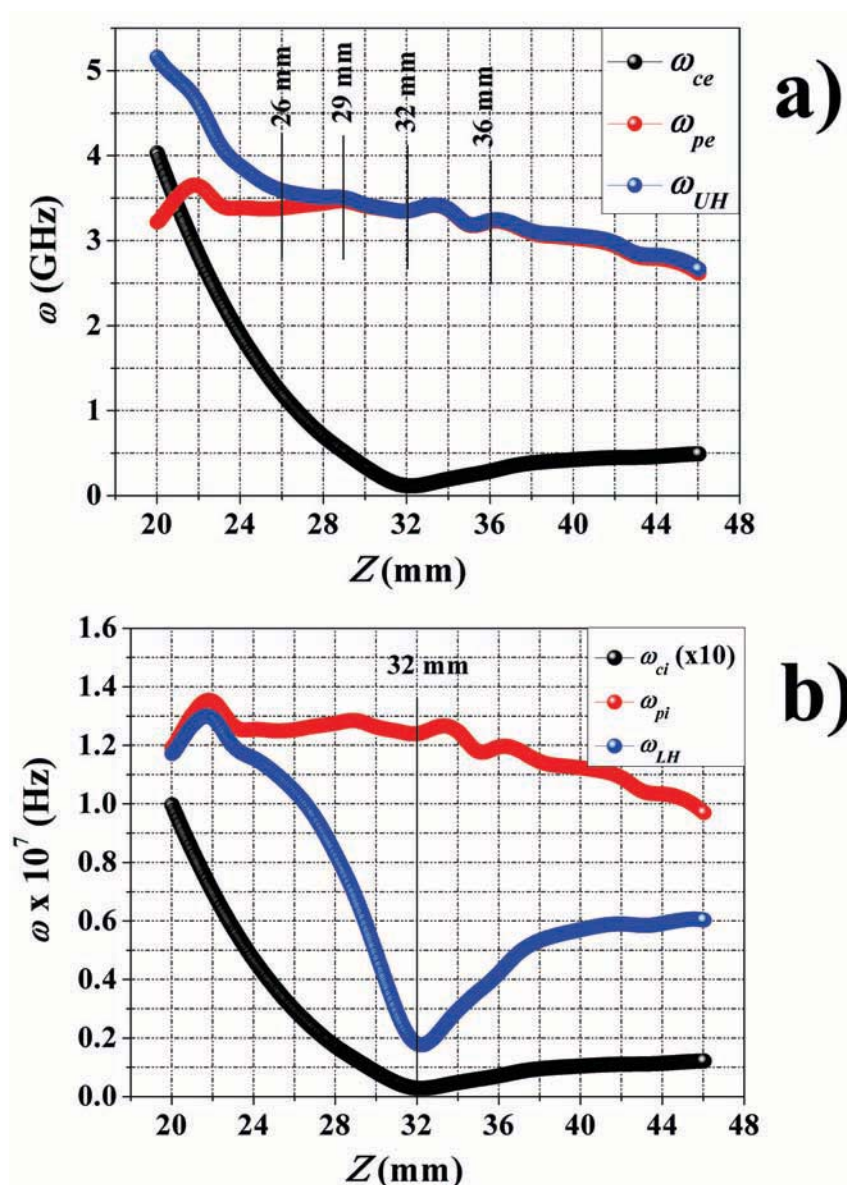
Por outro lado, a frequência do plasma pode provocar efeitos de ressonância híbridas quando o plasma atravessa a zona de transição onde o campo  $\mathbf{B}$  decai para zero ( $Z \approx 32$  mm). Desta forma e usando-se a **Eq.3.13**, **Eq.3.15** - **Eq.3.17**, pode-se determinar a frequência de hibridação alta para os elétrons ( $\omega_{UH}$ ) e frequência de hibridação baixa para os íons ( $\omega_{LH}$ ) ao longo do  $Z$  na potência de 120 W (gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr).



**Fig.5.06:** Função de distribuição da energia dos elétrons (EEDF),  $f(\epsilon)$ , obtidos na altura de  $Z = 32$  mm e variando a potência de RF (pressão do gás de Ar em 5 mTorr e gás de  $O_2$  em 1 mTorr).

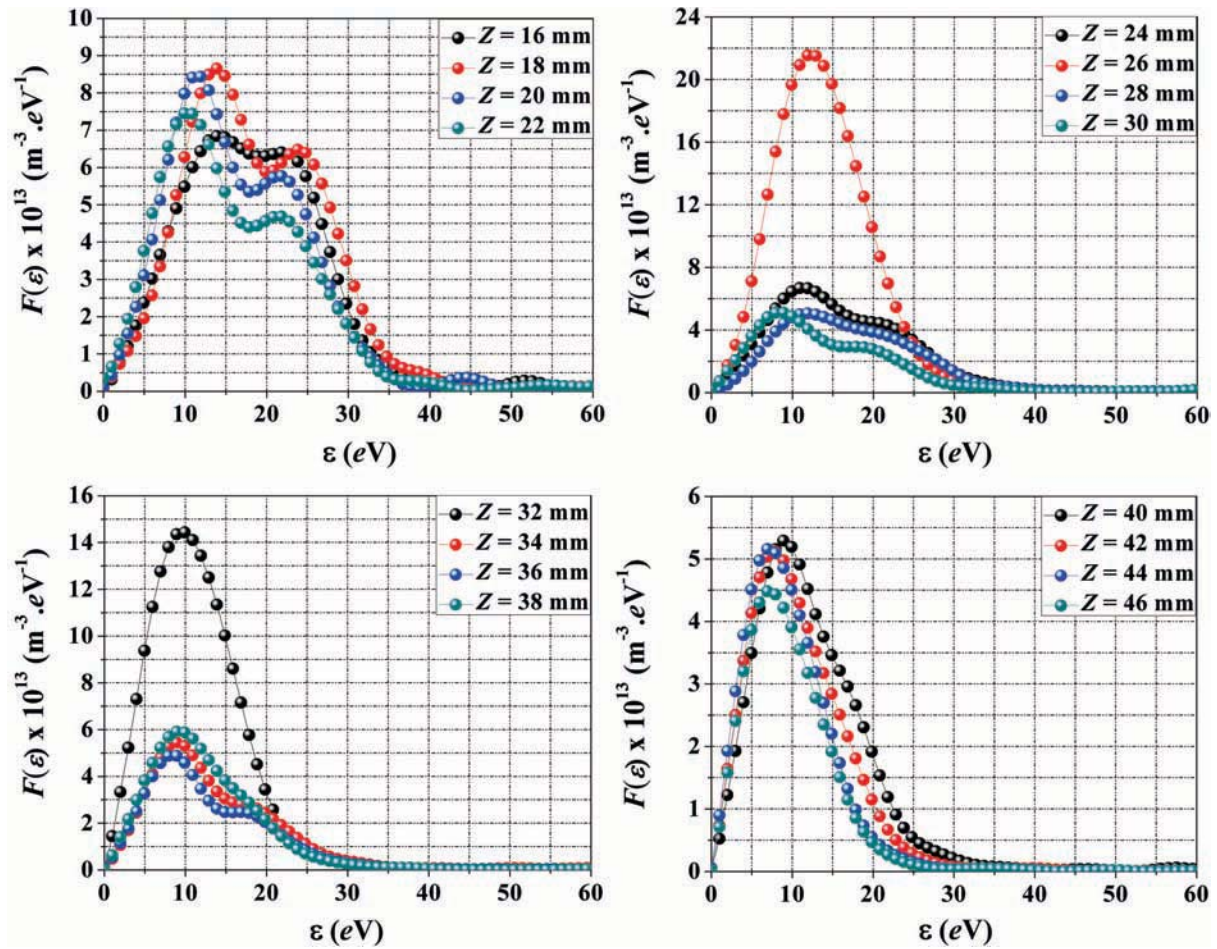
Se existir uma frequência híbrida alta para os elétrons, esta terá o comportamento como observado na **Fig.5.07(a)**, que não mostrou variações exageradas ao longo da distância  $Z$ . Também, na **Fig.5.07(a)**, observa-se máximos de baixa magnitude para  $\omega_{UH}$  na altura de  $Z = 29$  mm como também próximo ao  $Z = 34$  mm e  $Z = 36$  mm. Nessas alturas ou regiões de  $Z$  deveria existir um aumento na velocidade térmica dos elétrons, que só foi observado em  $Z = 34$ mm, onde houve uma mudança na temperatura  $T_{eff}$ , como observado na **Fig.5.05(a)** (potência de RF de 120 W).

No caso de existir uma frequência híbrida baixa dos íons  $\omega_{LH}$ , esta poderia entrar em ressonância quando a altura fosse próxima de  $Z \approx 32$  mm ou  $B \approx 0$  T conforme foi observado na **Fig.5.07(b)**. Em ambos os casos, a existência de frequências híbridas ressonantes aumentam a velocidade térmica dos elétrons ou íons [52], podendo ser medidas pela sonda de Langmuir e/ou copo de Faraday.



**Fig.5.07:** (a) Função da frequência híbrida alta ( $\omega_{UH}$ ) e (b) frequência híbrida baixa ( $\omega_{LH}$ ), ao longo do eixo  $Z$ . Onde  $\omega_c$  representa a frequência cíclotron para os íons e elétrons e  $\omega_p$  representa a frequências do plasma nos elétrons e íons.

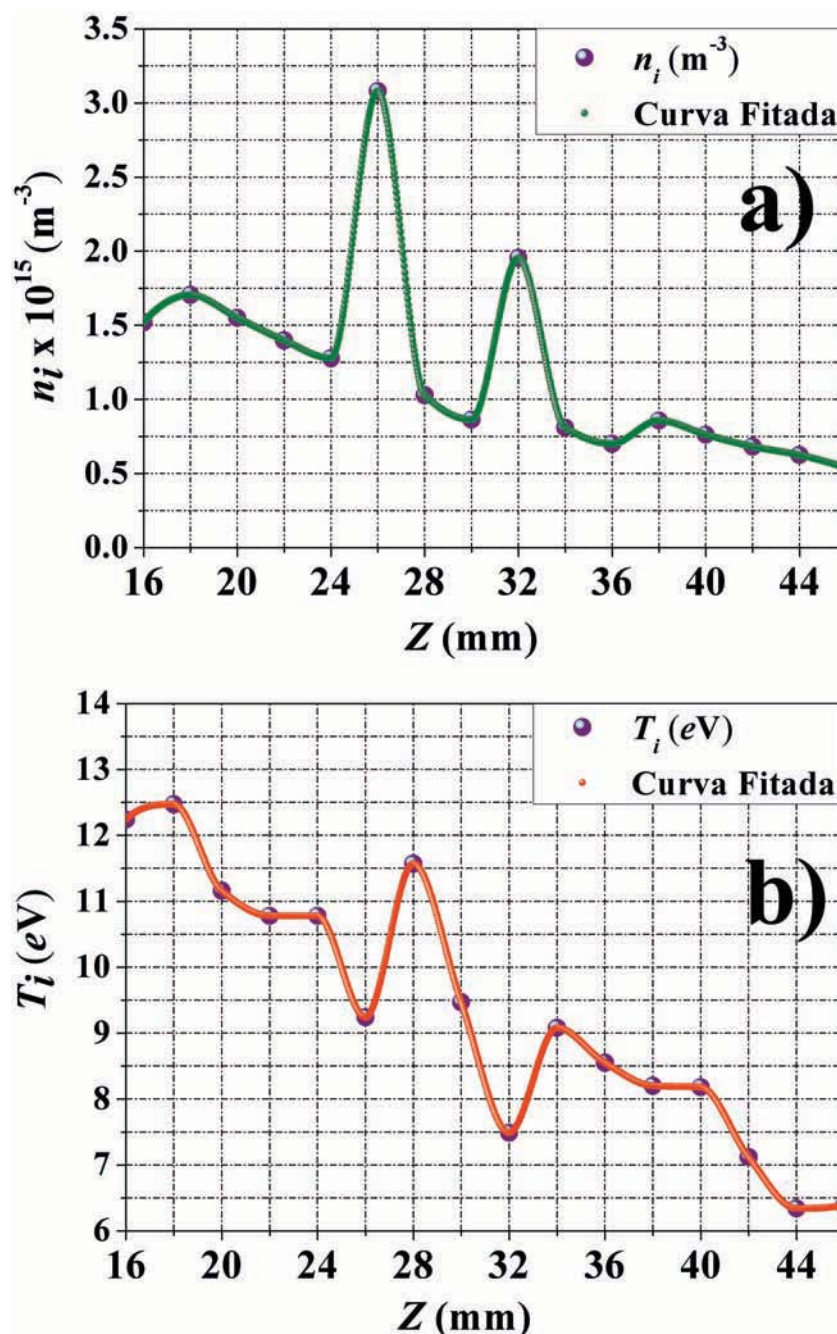
Usando o copo de Faraday se conseguiu medir ao longo do  $Z$  o comportamento dos íons do plasma produzidos a 120 W de potência (gás de Ar e  $O_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr). A função de distribuição dos íons IEDF,  $F(\varepsilon)$ , ao longo do  $Z$  é mostrado na **Fig.5.08**. A partir destas medidas pode-se observar que existe duas distribuições nas  $F(\varepsilon)$  calculadas. Estas duas distribuições podem se referir à combinação de espécies ionizadas eletropositivas e eletronegativas com diferentes graus de ionização no plasma, formando mais de uma população de íons com altas energias. Isto pode ser possível devido à ionização da mistura de gases de Ar (5 mTorr) e  $O_2$  (1 mTorr) e da possível ionização das partículas que conformam o alvo (sendo esta última de baixa quantidade).



**Fig.5.08:** Função de distribuição da energia dos íons (IEDF) ao longo da altura  $Z$ , para o plasma produzido em 120 W, pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr.

Além disso, pode-se observar na **Fig.5.08**, que conforme diminuímos a temperatura do plasma (maiores alturas  $Z$ ), esta relação vai perdendo domínio, o que explica que íons também são fortemente influenciados pelo campo  $\mathbf{B}$ . Esta influência foi observada no filme da **Fig.5.03** (seção 5.1.1). Além disso, pode-se observar que nas alturas  $Z = 26$  mm e  $Z = 32$  mm existe uma única distribuição intensa. Uma explicação possível para essa única distribuição é que nessas alturas existe um equilíbrio térmico local, com energias iguais para as diferentes espécies ionizadas.

A temperatura ( $T_i$ ) e densidade ( $n_i$ ) dos íons ao longo do  $Z$  foram calculadas a partir das **Eq.4.11** e **Eq.4.9** usando a IEDF (**Eq.4.16**), e mostradas na **Fig.5.09**.



**Fig.5.09:** Evolução da (a) densidade ( $n_i$ ) e (b) temperatura ( $T_i$ ) dos íons ao longo do eixo  $Z$ . Plasma com 120 W de RF e pressão de gases de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr.

Na densidade dos íons ( $n_i$ ) da **Fig.5.09(a)**, observa-se um decréscimo linear ao longo do  $Z$  a exceção das duas alturas onde pode ter acontecido o equilíbrio local ( $Z = 26$  mm e  $Z = 32$  mm). A suposição do equilíbrio local nas alturas  $Z = 26$  mm e  $Z = 32$  mm podem ser confirmadas pela temperatura dos íons ( $T_i$ ), que mostraram mínimos de energia com respeito ao *background*, como observa-se na **Fig.5.09(b)**. Sabe-se que mínimos de energia são indicativos de equilíbrio de forças potenciais em um sistema físico-químico. Estes mínimos podem ser observados no plasma de **RAMS**, nas alturas

de  $Z = 26$  mm e  $Z = 32$  mm.

Por outro lado, os íons também podem se encontrar em equilíbrio quase-estacionário nas posições em  $Z = 26$  mm e possivelmente em  $Z = 32$  mm devido que em estas alturas houve uma aproximação das densidades dos elétrons e a densidade dos íons no plasma ( $n_e \approx n_i$ ). Como pode se observar na **Fig.5.10(a)**, a densidade dos íons ( $n_i$ ) nas posições em  $Z = 26$  mm e  $Z = 32$  mm consegue ser próxima à densidade dos elétrons ( $n_e$ ), o que confirma um efeito de equilíbrio do plasma nessas posições. Além disso, a temperatura dos elétrons observada na **Fig.5.10(b)**, mostra um similar decaimento como na temperatura dos íons ao longo do  $Z$ . Observa-se ainda na **Fig.5.10(b)** que na região entre  $24$  mm  $< Z < 34$  mm existe uma descontinuidade abrupta da temperatura dos íons devido ao gradiente de campo magnético ( $\nabla \mathbf{B}$ ) nas bordas da região onde  $\mathbf{B}$  tende a zero ( $Z = 32$  mm).

Outro parâmetro físico do plasma importante na área de processamentos a partir de plasmas (*plasma processing*) é a densidade de potência entregue para a formação de filmes ( $P_D$ ) [136]. Para se calcular este parâmetro, duas abordagens são possíveis: pelas medidas da sonda de Langmuir e pelo copo de Faraday.

Utilizando a sonda de Langmuir e o critério de Bohm (**Eq.3.23**), onde a energia inicial dos íons é a metade da temperatura dos elétrons ( $T_{eff}/2$ ) e que a velocidade dos íons segue a velocidade de Bohm (**Eq.3.22**), na região do *plasma sheath*, pode-se demonstrar que a potência entregue na formação dos filmes ( $P_D$ ) é:

$$P_D = \varepsilon_s (n_e v_B) = \varepsilon_s \Gamma_i \quad (5.1)$$

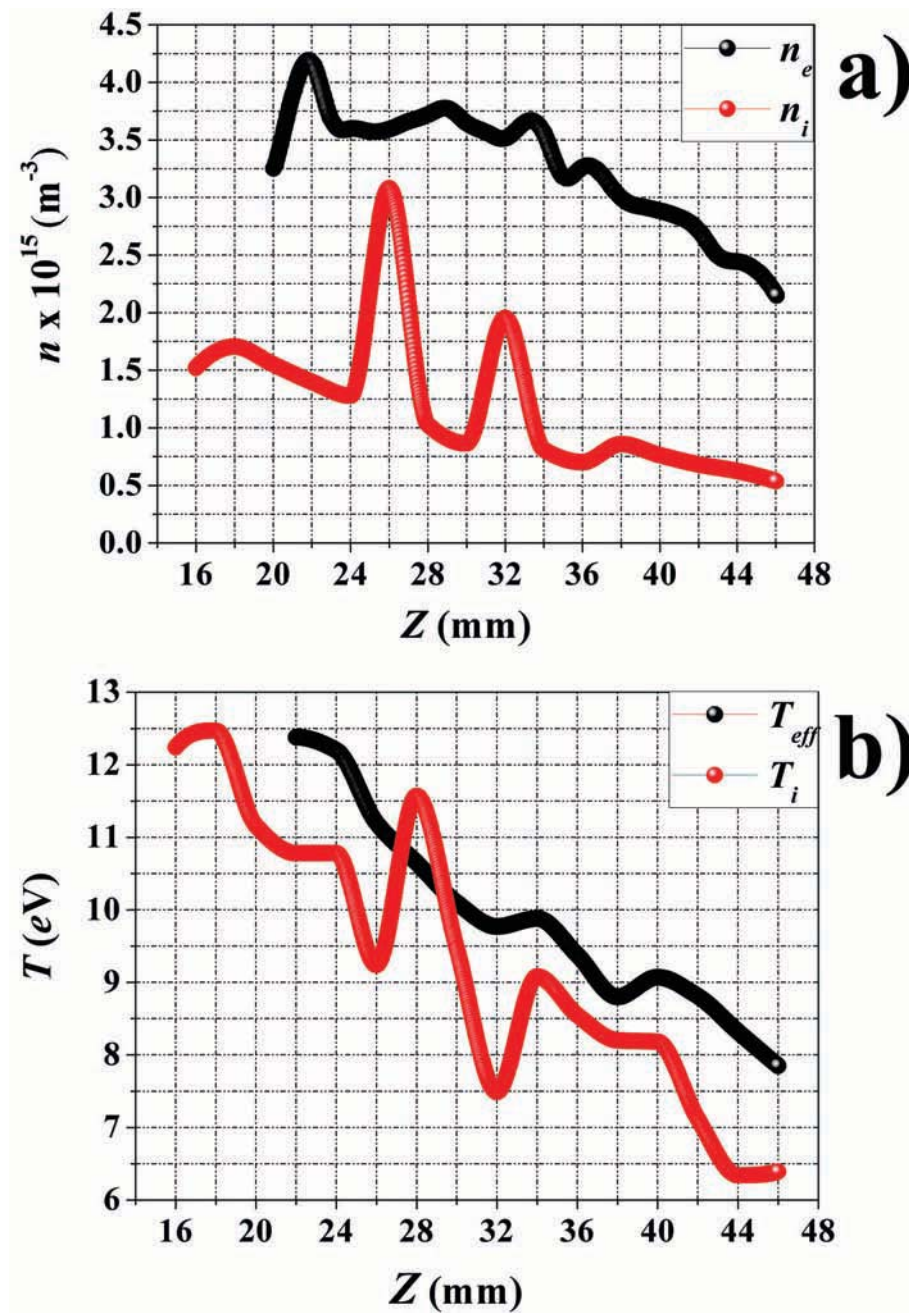
Utilizando as medidas do copo de Faraday, se obtém a energia dos íons ( $\langle \varepsilon \rangle$ ), a velocidade pela relação com a energia cinética ( $v_i = (2 \langle \varepsilon \rangle / m_i)^{1/2}$ ) e a densidade dos íons ( $n_i$ ). A partir destes parâmetros se pode calcular  $P_D$  através da **Eq.5.2**.

$$P_D = \langle \varepsilon \rangle (n_i v_i) = \langle \varepsilon \rangle \Gamma_i \quad (5.2)$$

Ambos os métodos de se calcular esta potência entregue para a formação dos filmes ( $P_D$ ) são relacionados na **Fig.5.11**. A partir disto, pode-se observar o seguinte:

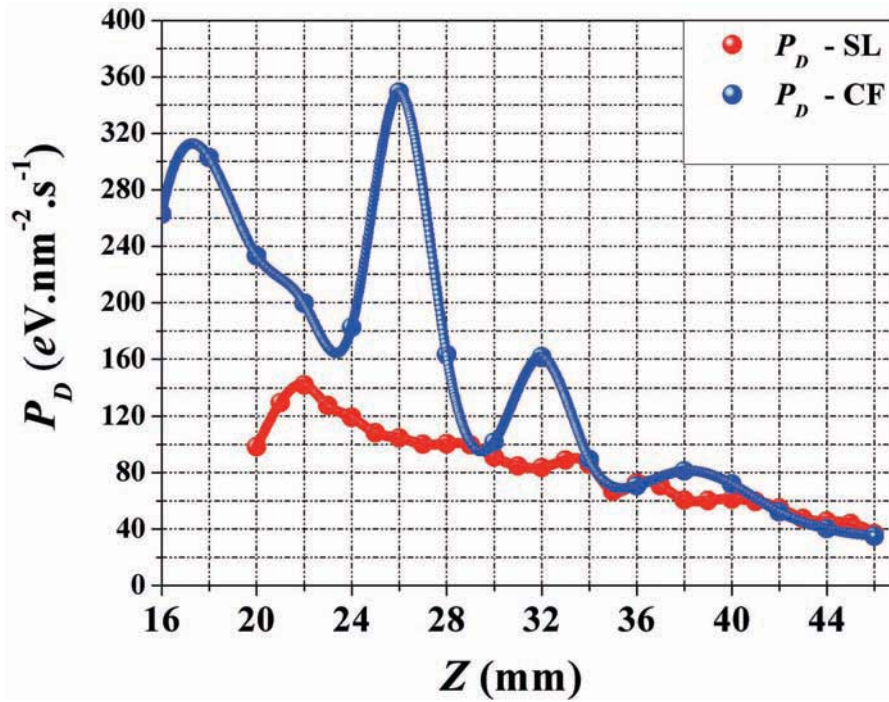
- Nas medidas com o copo de Faraday existem duas regiões de máxima potência entregue para a formação do filme em  $Z = 26$  mm e  $Z = 32$  mm, onde íons podem se encontrar em equilíbrio ( $n_i \approx n_e$ ,  $T_i \approx T_{eff}$ ). Também pode-se observar que nas posições próximas ao núcleo do plasma a  $P_D$  é mais intensa devido a alta energia cinética das espécies do plasma.





**Fig.5.10:** Comparação entre: (a) densidades dos elétrons ( $n_e$ ) e íons ( $n_i$ ) e (b) temperatura dos elétrons ( $T_{eff}$ ) e íons ( $T_i$ ), medidos a partir da sonda de Langmuir e copo de Faraday no plasma de 120 W de potência.

- Nas medidas com a sonda de Langmuir existem pequenas flutuações que decaem ao longo da altura  $Z$ .
- Por último, nas alturas maiores que  $Z \geq 34$  mm existe uma similaridade nas duas  $P_D$  calculadas que esta relacionada com a diminuição do campo  $B$ .



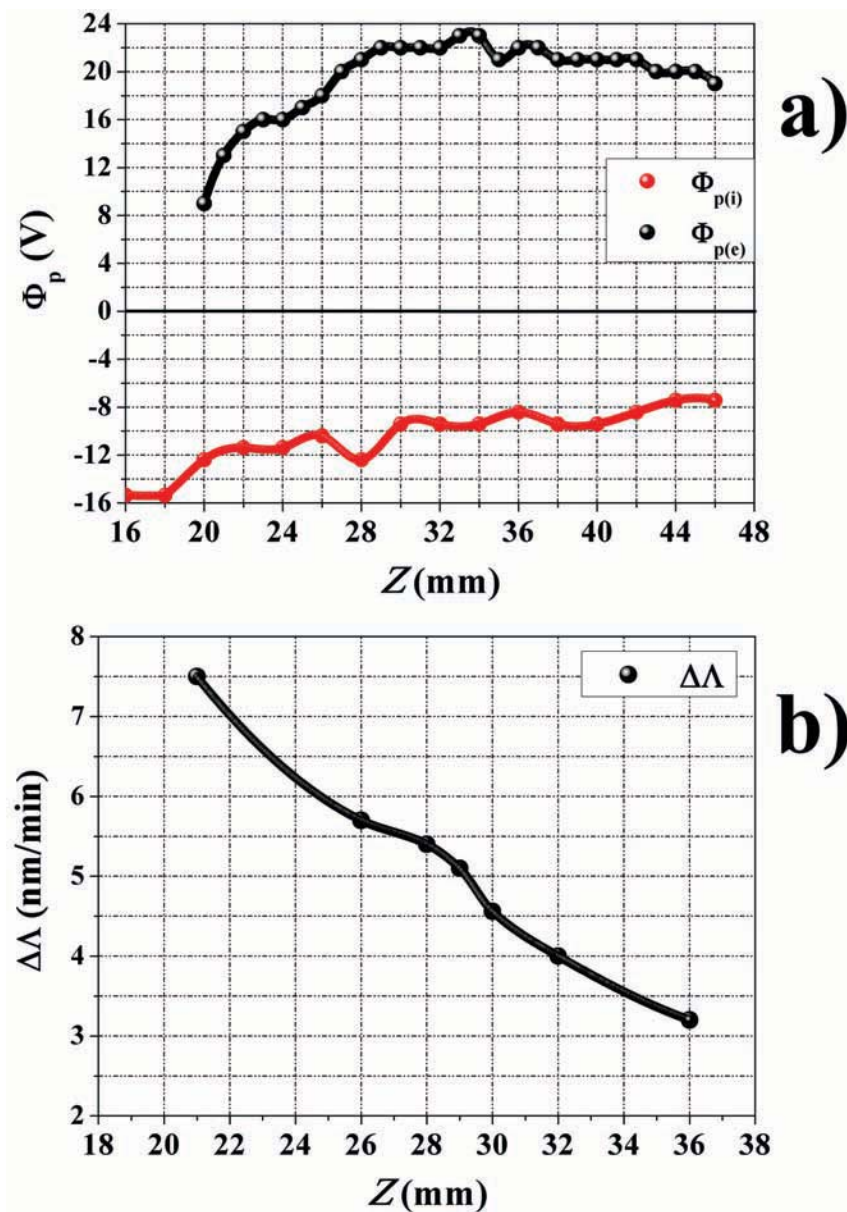
**Fig.5.11:** Função da densidade de potência entregue para a formação dos filmes ( $P_D$ ) calculadas a partir dos dados obtidos pela sonda de Langmuir (SL) e pelo copo de Faraday (CF) ao longo da altura  $Z$ , na potência de 120 W (pressão de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr).

A relação dos potenciais do plasma medidos para os elétrons e para os íons é mostrada na **Fig.5.12(a)**. Na **Fi.5.12(a)**, observa-se que o potencial do plasma para os íons ( $\Phi_{p(i)}$ ) foram todos negativos, aumentando lentamente com o aumento da posição  $Z$ . A diferença entre os potenciais do plasma nos elétrons com respeito aos íons ( $\Phi_p = \Phi_{p(e)} - \Phi_{p(i)}$ ) explica a alta energia dos íons neste plasma confinado magneticamente.

Devido que o plasma sempre tende a ficar numa posição de mínima energia ou num ponto de equilíbrio termodinâmico local, a recombinação dos elétrons e íons ao longo do espaço  $Z$  provoca uma aceleração nos íons pelo efeito de um diferencial de potencial formado  $\Phi_p$ , o qual este processo também induz um aumento no fluxo de íons ( $\Gamma_i$ ). Desde esse ponto de vista e como observa-se na **Fig.5.12(a)** pode-se dizer que houve uma pequena queda do potencial do plasma nos íons na posição  $Z = 28$  mm, este efeito foi o suficiente para alterar alguns parâmetros de deposição.

Na **Fig.5.12(b)** observa-se uma descontinuidade na queda da taxa de deposição ( $\Delta\Lambda$ ) (obtida pela técnica de refletividade por XRD em baixos ângulos - **Eq.4.19**), e que justamente acontece na região onde o campo  $\mathbf{B}$  entra em colapso. O valor máximo da taxa de deposição  $\Delta\Lambda$  (na região onde o campo  $\mathbf{B} \approx 0$  T) foi em  $Z = 28$  mm, a qual esta relacionado com o potencial total no plasma ( $\Phi_p = \Phi_{p(e)} - \Phi_{p(i)}$ ) (na região entre 26 mm <  $Z$  < 30 mm). Além disso, nessa posição observamos na **Fig.5.10(b)** que existe

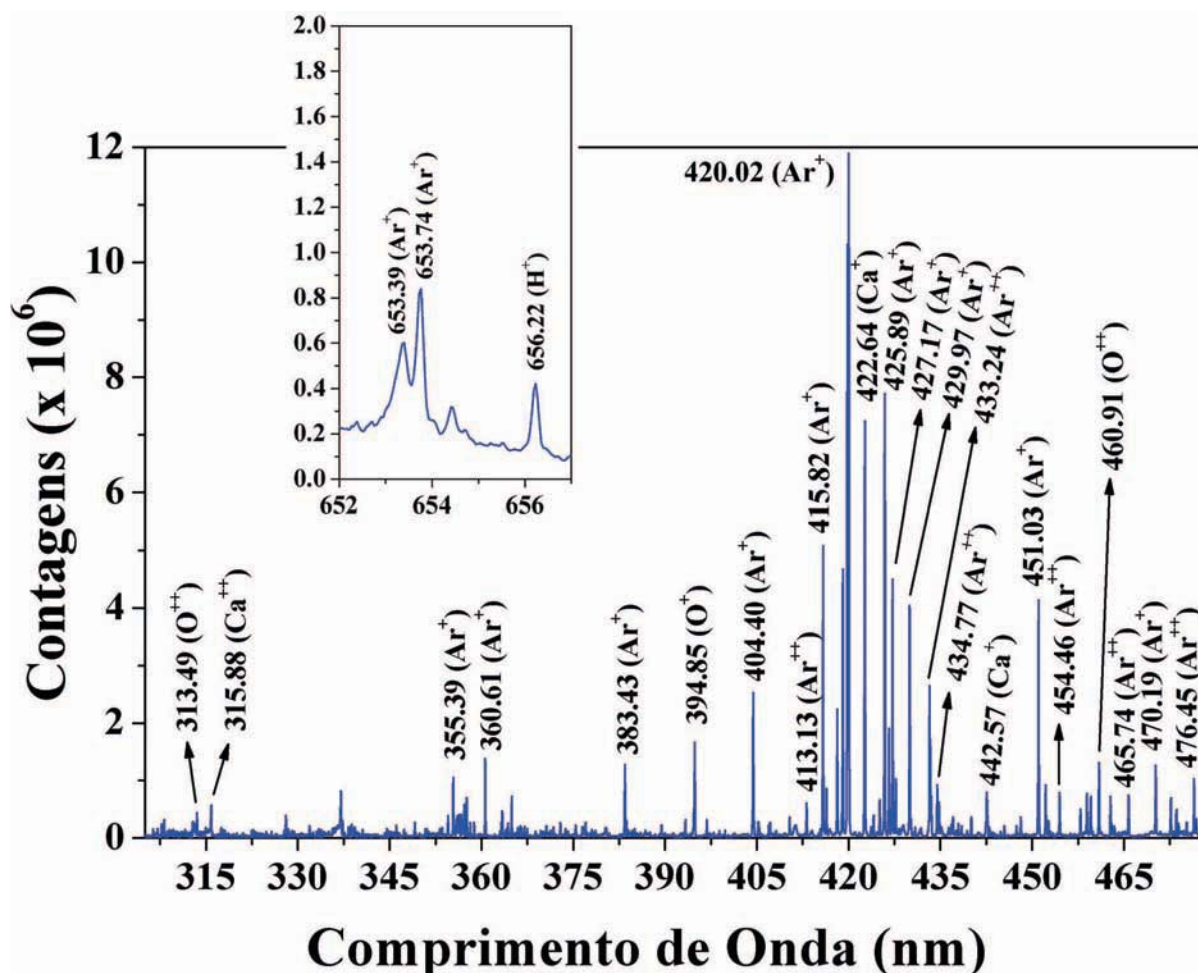
uma ressonância híbrida baixa ( $\omega_{LH}$ ) pelo fato de se obter uma alta energia térmica nos íons ( $T_i$ ) (numa região onde o campo  $\mathbf{B}$  entra em colapso) na posição de  $Z = 28$  mm a qual se pode inferir de que a deposição nessa região é altamente térmica, induzindo a um processo de deposição com maior numero de íons que de partículas neutras.



**Fig.5.12:** (a) Comparação entre o potencial do plasma para os elétrons e para os íons e (b) comportamento da taxa de deposição ao longo do espaço  $Z$ . Plasma caracterizado na potência de 120 W de RF com pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr.

Além de tudo isto, medidas por espectroscopia ótica de emissão realizadas no centro do plasma indicaram a presença de átomos ionizados conformados pelo gás do plasma (Ar e O<sub>2</sub>), como também pelas partículas que conformam o alvo (Ca e H), **Fig.5.13**. Como foi observado nas medidas feitas pela sonda de Langmuir (**Fig.5.04**) e

copo de Faraday (**Fig.5.08**), há uma porção de energia a qual é próxima aos 30 eV, na posição em  $Z \approx 22$  mm. Esta energia pode ser confirmada indiretamente, observando as linhas espectrais de ionização de cada átomo pela espectroscopia ótica de emissão. Energias de ionização tais como  $O^{++} = 35.1$  eV (segunda ordem de ionização do oxigênio) foram observadas, assim como do gás de Ar ( $Ar^{++} = 27.6$  eV) (segunda ordem de ionização do argônio). Isto significa que o *plasma bulk* produzido em 120 W de potência de RF com pressão de 5 mTorr do gas de Ar e 1 mTorr de gás de  $O_2$ , é mais quente do que os 35 eV, ionizando até a segunda ordem nos átomos de oxigênios. Além disso, o plasma foi tão quente que dissociou as ligações do Ca-O e O-H ( $OH^-$ ) dos átomos e íons que conformam o alvo ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ), e ainda ionizou cada um destes átomos do alvo. No caso do Ca foi observada uma segunda ionização ( $Ca^{++} = 11.9$  eV) enquanto que no hidrogênio a primeira ionização ( $H^+ = 13.6$  eV).

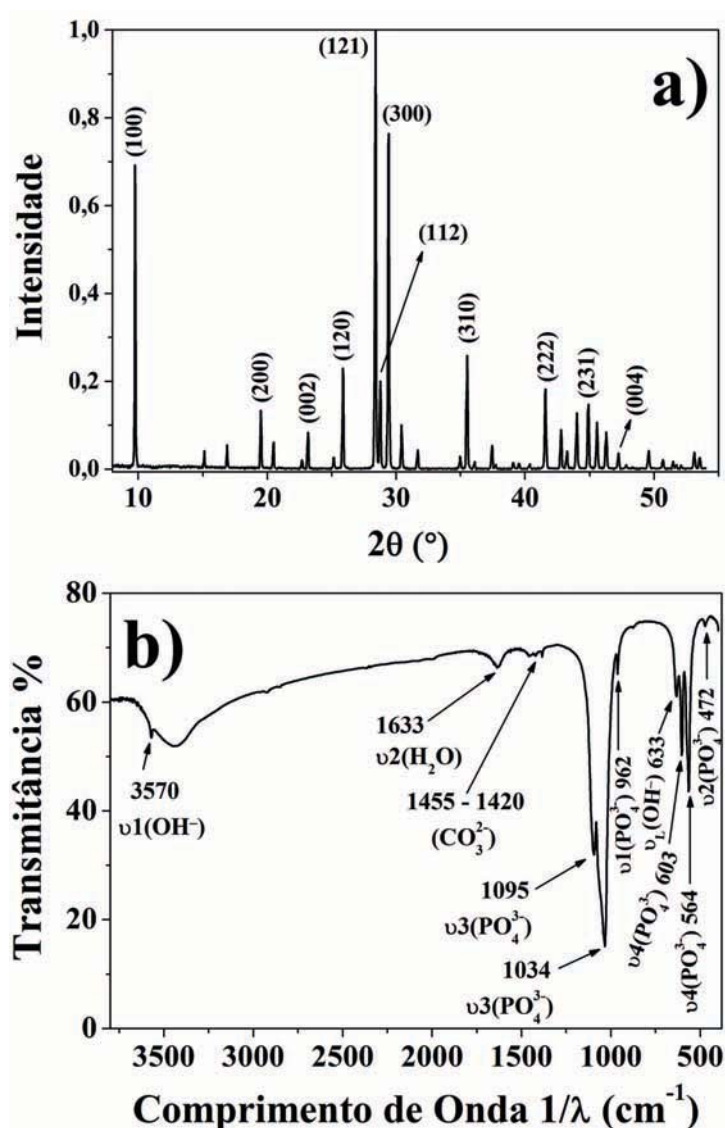


**Fig.5.13:** Espectros de emissão no centro do plasma (*plasma bulk*) na potência de 120 W, pressão de gás de Ar e  $O_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr.

## 5.2 Produção de filme de Hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

### 5.2.1 Estrutura e estequiometria dos alvos de HA

O padrão de difração de raios-X do alvo de HA sinterizado em 1150 °C é mostrado na **Fig.5.14(a)**. Todos os picos indexados pertencem à estrutura cristalina da HA (ICDD N = 84-1998) [15]. O alvo não apresentou decomposição com o tratamento térmico. Os parâmetros da rede estimados (vide **Eq.5.1**, [131]), foram  $a = b = 0.94103$  nm e  $c = 0.68746$  nm, muito próximos aos da HA da ficha da ICDD N = 84-1998 [15].



**Fig.5.14:** (a) XRD do alvo e (b) FTIR do pó da HA estequiométrica.

As análises por FTIR mostraram bandas típicas de vibrações moleculares de grupos fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) entorno das posições  $472 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $564 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ),  $603 \text{ cm}^{-1}$

( $\nu_4$ ),  $962 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $1034 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) e  $1095 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ); e de grupos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) entorno das posições  $633 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_L$ ) e  $3570 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ), como mostra a **Fig.5.14(b)**.

### 5.2.2 Parâmetros do plasma com alvos de HA

Após a colocação dos alvos de HA no sistema **RAMS** (**Fig.5.14**), usou-se a sonda de Langmuir para medir os parâmetros fundamentais do plasma, os quais são mostrados na **Tab.5.1**. O plasma foi mantido na potência de RF de 120 W com pressão de gases de Ar e  $\text{O}_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr. As medidas foram feitas ao longo do eixo  $Z$  (**Fig.5.01**) do porta-amostras.

Tabela 5.1: Parâmetros do plasma,  $\phi_{p(e)}$  (potencial do *plasma sheath*),  $n_e$  (densidade dos elétrons),  $\langle \varepsilon \rangle$  (energia média do plasma) e  $T_{eff}$  (temperatura efetiva dos elétrons no *plasma sheath*), obtidos através das medidas feitas com sonda de Langmuir, em diferentes alturas  $Z$ .

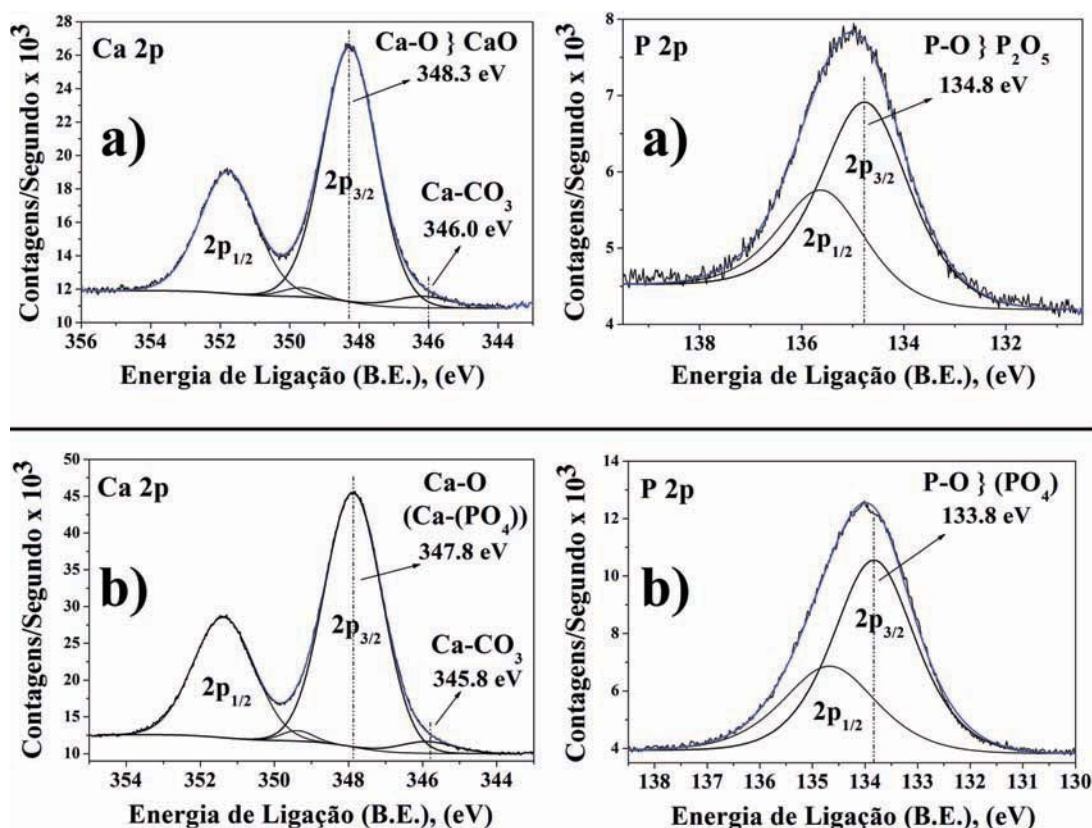
Prop. do Plasma	Alturas				
	Centro dos <i>magnetrons</i>	$Z = 21 \text{ mm}$	$Z = 26 \text{ mm}$	$Z = 29 \text{ mm}$	$Z = 34 \text{ mm}$
$\phi_{p(e)}$ (V)	-30	46	48	49	46
$n_e \times 10^{15}$ ( $\text{m}^{-3}$ )	0.5	2.16	2.10	2.0	1.46
$\langle \varepsilon \rangle$ (eV)	24.7	20.5	17.5	17.7	15.5
$T_{eff}$ (eV)	16.4	14.3	11.7	11.8	10.3

### 5.2.3 Estequiometria dos filmes

A primeira série de filmes (**Tab.4.1**) foi utilizada para investigar a evolução da estequiometria para curtos tempos de deposição. Ou seja, na primeira fase de crescimento dos filmes onde as espessuras destes eram ainda muito reduzidas. Tempos de deposição de 30, 60, 120 e 180 segundos produziram filmes com espessura de 2,6, 5,2, 10,4 e 15,6 nm, respectivamente. As condições de deposição neste experimento levaram a uma taxa de deposição de 5.2 nm/min. A temperatura ( $T_{eff}$ ) e densidade ( $n_e$ ) dos elétrons são mostrados na **Tab.5.1**. As análises por XPS de alta resolução (luz policromática com resolução de 0.8 eV) mostraram que todos os filmes da primeira série apresentaram uma razão  $\text{Ca/P} = 1.20 \pm 0.09$  e  $\text{O/P} = 4.25 \pm 0.96$ . Para o filme de 2.6 nm (tempo de deposição de 30 s) o envelope do  $\text{Ca}2p$  mostrou dois picos, **Fig.5.15(a)**, em  $\text{Ca}2p_{3/2} = 348.3 \text{ eV}$ , e em  $\text{Ca}2p_{3/2} = 346.2 \text{ eV}$ . O primeiro pico foi associado à energia de ligação entre o Ca-O, de espécies de CaO conforme trabalhos existentes na literatura [137]. Da mesma forma dados pré-existentes na literatura indicam que o segundo pico está associado à ligação Ca-O dos grupos carbonatos, formando provavelmente uma espécie amorfa de  $\text{CaCO}_3$  (devido à adsorção do  $\text{CO}_2$  do ar no filme) [134, 138].

O envelope do  $\text{P}2p$  mostrou um pico na posição  $\text{P}2p_{3/2} = 134.8 \text{ eV}$  e foi atribuído

à ligação formada pelo P-O de espécies  $\text{P}_2\text{O}_5$  como também uma possível formação de metafosfatos [134,139]. A existência deste grupo na superfície do filme explica a excessiva quantidade de fósforo, levando à uma baixa razão Ca/P para filmes de 30 s de deposição. Estes resultados reforçam a hipótese descrita na seção 5.1.2. na qual, a alta energia deliberada pelo plasma do sistema **RAMS** favoreceu a produção de íons livres e pequenas espécies iônicas formados por Ca e P as quais se difundiram através do *plasma bulk* até chegar à superfície do substrato. Esses íons provavelmente reagiram na superfície do filme induzindo a formação de nanoclusters de Ca e P tais como CaO e  $\text{P}_2\text{O}_5$  nos primeiros estágios de crescimento do filme. Assim, pode-se assumir que esses clusters complexos constituíram as estruturas amorfas produzidas por **RAMS**, no estágio inicial de deposição. Além disso, altos valores de  $T_{eff}$  e  $\langle \varepsilon \rangle$  ainda presentes dentro da região da borda do plasma (onde o campo  $\mathbf{B} \approx 0$  T), constituíram importantes fatores para inibir a deposição de grandes nanoclusters na superfície do substrato, mantendo assim o filme em baixos níveis de rugosidade (menores que 4 nm).



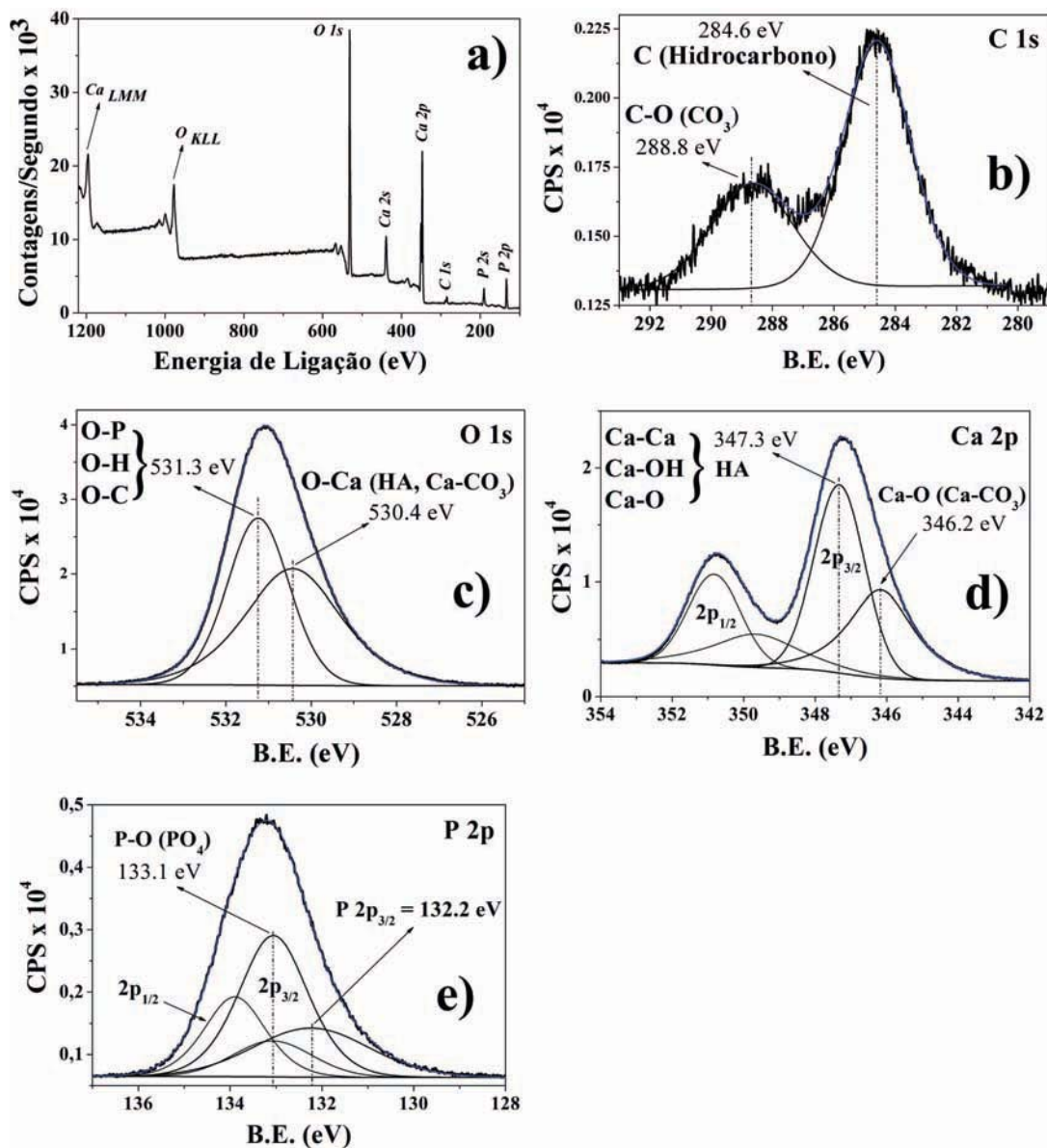
**Fig.5.15:** Espectro de XPS dos filmes de CaP depositados a: (a) 30 segundos (espessura de 2.6 nm) e (b) 180 segundos (espessura de 15.6 nm) mostrando os espectros de alta resolução do Ca2p e P2p. Os filmes foram depositados a uma taxa de,  $\Delta\Lambda = 5.2$  nm/min ( $Z = 26$  mm) com um plasma feito à potência de 120 W e pressão de 5 mTorr e 1 mTorr para os gases de argônio e oxigênio ( $T_{eff} = 11.7$  eV).

Com o aumento do tempo de deposição, uma quantidade maior de energia entregue pelo plasma é transferida à superfície do substrato-filme, a qual pode ser usada para organizar as primeiras unidades construtoras (*building units*) [140] em domínios de fosfatos de cálcio, como mostrado mais adiante. A nucleação da HA, a partir de cluster de *Posner*  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3$  coexistindo com espécies de CaO (no vácuo), foram observados em cálculos de *Potencial energy surface* e *ab initio* conduzidos por Treboux e Wang [1, 60]. Por outro lado, Yin [61] determinou que a HA pode ser obtida a partir da nucleação de clusters de *Posner* com íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{O}^{2-}$ , da qual estes íons foram observados por medidas de espectroscopia ótica de emissão (**Fig.5.13**) realizadas no *plasma bulk* do sistema **RAMS**. A mudança da composição do filme com o tempo de deposição e a formação das primeiras *building units* [140] de fosfatos de cálcio foram detectadas por análises de XPS nos filmes com 180 s de deposição **Fig.5.15(b)**. A deconvolução dos picos de  $\text{Ca}2p$  e  $\text{P}2p$ , **Fig.5.15(b)**, mostrou que a energia dos  $\text{Ca}2p_{3/2}$  e  $\text{P}2p_{3/2}$  corresponde às ligações dos Ca–O e P–O formando uma estrutura do fosfato de cálcio (347.8 eV e 133.8 eV) [141,142]. As energias de ligação de Ca–O, de espécies CaO em  $\text{Ca}2p_{3/2} = 348.3 \text{ eV}$ , e de ligações de P–O, de espécies  $\text{P}_2\text{O}_5$  em  $\text{P}2p_{3/2} = 134.8 \text{ eV}$ , não foram observadas nos filmes de 180 s. Isto reforça a hipótese que as fases de CaO e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ou metafofosfos) não estão mais presentes nos filmes de 180 s. A baixa razão Ca/P = 1.2 pode ser atribuída à nucleação de fosfatos de cálcio amorfos ACP ( $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_x$ ), que possuem razão Ca/P de 1.15 - 2.2 [63].

A transformação da fase ACP em uma hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , foi investigada através de análises de XPS no filme depositado por 180 minutos (segunda série de filmes produzidos), **Tab.4.1**. As medidas de XPS foram obtidas em amostras submetidas a um bombardeamento com íons de Ar para remover as impurezas aderidas na superfície do filme (*sputtering*). Utilizou-se uma baixa energia (1 kV) e tempo (2 min) para evitar implantação de íons Ar e alterações na estequiometria do filme. O espectro de XPS apresentou picos com energias de ligação do  $\text{Ca}2p$ ,  $\text{P}2p$  e  $\text{O}1s$  como se mostra na **Fig.5.16(a)**.

O pico na região do carbono (**Fig.5.16(b)**) com energia de ligação de  $\text{C}1s = 284.6 \text{ eV}$  (elemento de origem orgânica adsorvido na superfície, CHx) foi usado para ajustar o espectro de XPS [143]. O pico em  $\text{C}1s = 288.8 \text{ eV}$  foi atribuído à ligação C-O de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  conforme a literatura [134]. O pico  $\text{O}1s$  (com fwhm = 2.2 eV), **Fig.5.16(c)**, mostrou duas energias: i)  $\text{O}1s = 531.3 \text{ eV}$  atribuída à ligação dos oxigênios dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , [138], ii)  $\text{O}1s = 530.4 \text{ eV}$  foi atribuído à contribuição das ligações dos oxigênios, OI, OII e OIII, com os CaI e CaII na estrutura da HA [66]. Além disso, o  $\text{O}1s = 530.4 \text{ eV}$  tem também a contribuição dos óxidos do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  ligados ao Ca na superfície do filme.





**Fig.5.16:** Espectro de XPS do filme depositado a 180 min (espessura de 930 nm) mostrando, (a) o espectro completo depois do *sputtering* com íons de Ar, e espectros de alta resolução dos (b) C1s, (c) O1s, (d) Ca2p e (e) P2p. Os filmes foram depositados a uma taxa de 5.2 nm/min ( $Z = 26$  mm) com um plasma feito à potência de 120 W e pressão de gases em 5 mTorr e 1 mTorr para o argônio e o oxigênio ( $T_{eff} = 11.7$  eV).

A **Fig.5.16(d)** mostrou dois picos dentro do envelope do Ca2p. Conforme trabalhos anteriores, a energia observada para o  $\text{Ca}2p_{3/2} = 347.3$  eV é atribuída ao Ca na estrutura da HA. Isto corresponde às contribuições do CaI e CaII ligados a oxigênios (Ca-O), nos sítios I e II da HA, como também às ligações do Ca-OH [66, 138, 141]. A energia do  $\text{Ca}2p_{3/2} = 346.2$  eV foi atribuída à ligação do Ca com os oxigênios de grupos carbonato adsorvido na superfície do filme [134, 138, 141]. O pico do P2p mostrou duas energias de ligação (**Fig.5.16(e)**). A primeira em  $\text{P}2p_{3/2} = 133.1$  eV foi atribuída

à ligação com oxigênios dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  na estrutura da HA [138, 141]. A segunda,  $\text{P}2p_{3/2} = 132.2 \text{ eV}$ , foi atribuída a ligações fracas na superfície [143]. Esta última espécie estaria provavelmente ligada a hidrocarbonetos ( $\text{C}1s = 284.6 \text{ eV}$ ) na superfície (sendo esta mesma de baixa quantidade).

A razão Ca/P calculada na superfície dos filmes de 180 min foi de  $\text{Ca/P} = 1.68 \pm 0.08$ , muito próxima ao valor estequiométrico da HA ( $\text{Ca/P} = 1.67$ ), indicando que a razão Ca/P fica mais perto do valor estequiométrico quando aumenta o tempo de deposição e/ou espessura do filme. A fase CaO, que foi identificada por XPS nos filmes finos com deposição de 30 segundos, não está mais presente nos filmes espessos. Este resultado reforça a hipótese de que transformação da fase ACP em nanodomínios de HA requer uma energia adicional que é transferida pelo *plasma sheath* durante o tempo de deposição.

### 5.2.4 Estrutura dos Filmes

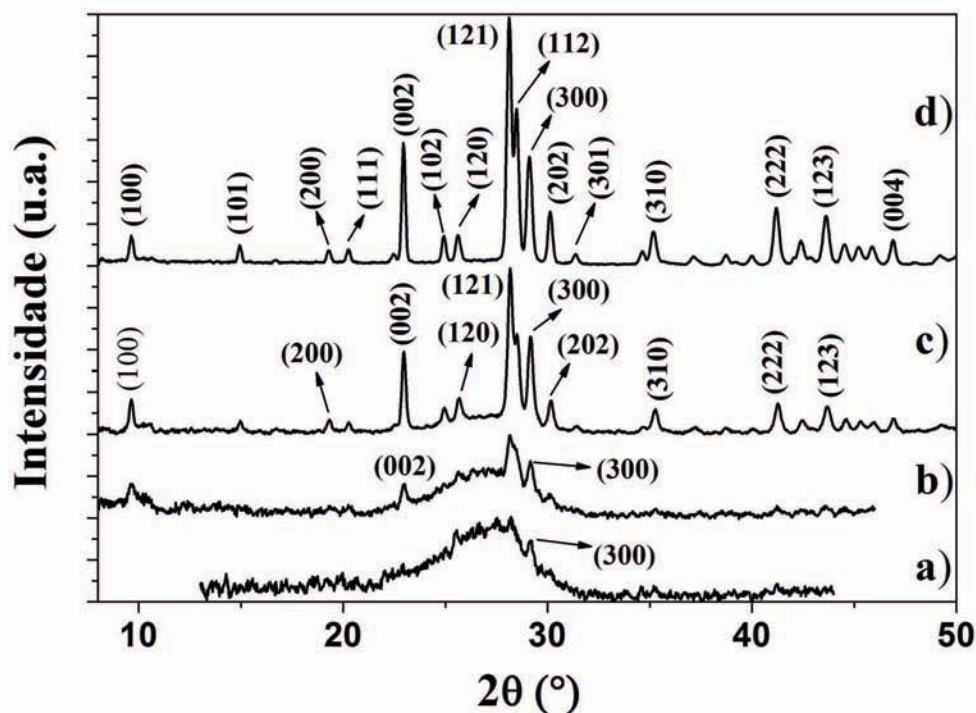
A identificação da fase mineral desde o início da formação dos filmes, só foi possível pelas análises de difração de raios-X em ângulo rasante usando radiação Síncrotron (GIXRD). A quarta série de filmes, da **Tab.4.1**, foi usada (taxa de deposição  $\Delta\Lambda = 3.0 \text{ nm/min}$ , altura  $Z = 29 \text{ mm}$  e  $T_{eff} = 11.8 \text{ eV}$ , **Tab.5.1**) para este estudo. Os padrões de GIXRD para os filmes com tempo de deposição menores que 30 minutos exibiram uma banda larga na região  $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  onde estão localizados os picos mais intensos da HA. Isto, reforça a hipótese que os filmes produzidos com curto tempo de deposição e  $T_{eff} = 11.8 \text{ eV}$  (tempos menores que 30 min - espessura menores de 90 nm) são constituídos por estruturas desordenadas ou nanodomínios cristalinos de HA com dimensões inferior a 10 nm [144].

A primeira evidência de uma fase cristalina foi observada no padrão de GIXRD do filme com 30 min de deposição. A difração no plano (002) da HA é observada com pequena intensidade superposta à banda larga **Fig.5.17(a)**. A medida que o tempo de deposição aumenta, a banda larga diminui e os picos estreitos aumentam indicando a transformação de uma estrutura desordenada (ou com ordem no curto alcance) para uma estrutura cristalina (**Fig.5.17(b)**).

Após 75 min de deposição (225 nm de espessura) o filme exibe um padrão policristalino (**Fig.5.17(c)**). Todos os picos indexados coincidiram com a fase da hidroxiapatita hexagonal  $\text{P}6_3/\text{m}$  (ICDD N = 84-1998) [15]. Outras fases adicionais como  $\alpha$ ,  $\beta$ -TCP ou CaO não foram detectados, reforçando a hipótese de que o plasma do sistema **RAMS** transferiu ao filme a energia necessária para a formação de nanodomínios de HA e sua posterior cristalização.

Os parâmetros da rede estimados do filme mais cristalino, **Fig.5.17(d)**, (540 nm de espessura - 3 horas de deposição) foi de  $a = b = 0.945 \text{ nm}$  e  $c = 0.692 \text{ nm}$  (**Eq.3.1**).

Estes valores são mais altos que os da HA preparada em meio aquoso (isto é  $a = b = 0.942$  nm e  $c = 0.688$  nm), provavelmente devido a existência de tensões na estrutura do filme. O tamanho médio do cristalito estimado pela equação **Eq.4.18**, foi de 73 nm para o filme com 540 nm de espessura, superando os valores obtidos com sistemas de *sputtering* convencionais [44].

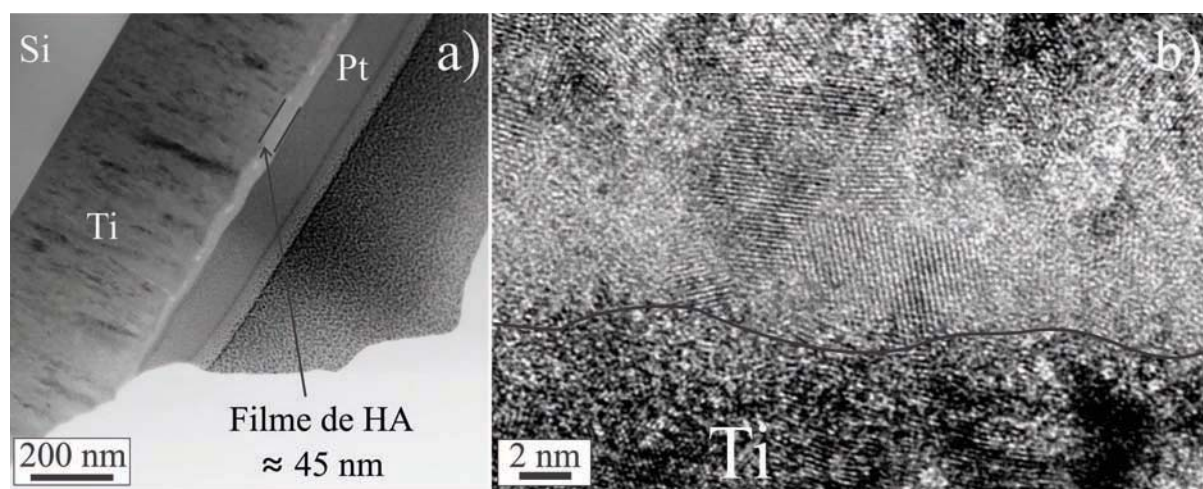


**Fig.5.17:** Padrões de difração em baixo ângulo GIXRD ( $\phi = 0.5^\circ$ ) dos filmes que foram feitos a tempos de deposição de a) 30 min, b) 45 min, c) 75 min e d) 180 min. Os filmes foram depositados com taxa de deposição de  $\Delta\lambda = 3$  nm/min,  $Z = 29$  mm, potência de RF de  $p = 120$  W, pressão de gás Ar e  $\text{O}_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr ( $T_{eff} = 11.8$  eV).

Por outra parte, a natureza amorfa ou nanocristalina dos filmes (produzidos nas condições de 120 W de potência de RF, altura  $Z = 29$  mm e  $T_{eff} = 11.8$  eV (ver **Tab.5.1**)) com tempo de deposição inferior a 30 min foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Para isto, um filme produzido com 15 min de deposição (45 nm, sexta série de filmes, **Tab.4.1**) foi seccionado segundo o plano perpendicular à superfície, utilizando-se a técnica de feixe de íons focado (FIB), conforme descrito no item 4.3.4. A espessura do filme de 45 nm foi adequada para este tipo de preparação devido a possíveis implantações de Pt sobre o filme de fosfato de cálcio (CaP), como mostra a **Fig.5.18(a)**.

Como pode se observar na imagem de HRTEM da **Fig.5.18(b)**, o filme de CaP foi composto por nanodomínios cristalinos da ordem de  $\approx 2 - 4$  nm coexistindo também com regiões desorganizadas. As análises por Transformada de Fourier mostraram que

estes nanodomínios cristalinos são próprios da fase da HA com distâncias interplanares da hidroxiapatita em 0.163 nm, 0.173 nm, 0.183 nm, 0.213 nm, 0.215 nm, 0.222 nm, 0.226 nm, 0.229 nm, 0.272 nm, 0.277 nm, 0.281 nm [15]. Este resultado revela que a banda larga do padrão de GIXRD em  $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$  está associada a uma mistura de regiões desordenadas e nanodomínios cristalinos de HA. A coexistência de fase amorfa e cristalina indica que a energia entregue pelo plasma induz uma nucleação e formação de clusters amorfos (possíveis clusters de Posner) que se transformam em nanodomínios cristalinos de HA com o tempo de deposição.

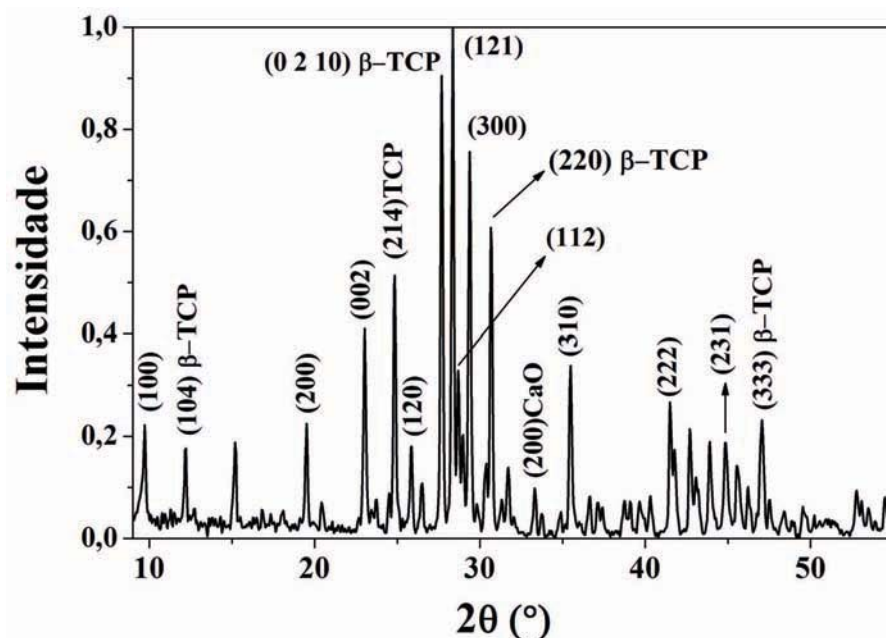


**Fig.5.18:** a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM), imagem de campo claro da amostra preparada por FIB, mostrando o filme de CaP com espessura de 45 nm entre os filmes de Ti e Pt. b) HRTEM do filme de CaP mostrando muitos nanodomínios cristalinos de HA. O filme foi produzido a  $p = 120 \text{ W}$ ,  $Z = 29 \text{ mm}$ ,  $\Delta\lambda = 3 \text{ nm/min}$ , pressão do gás de Ar e  $\text{O}_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr e com  $T_{eff} = 11.8 \text{ eV}$ .

### 5.2.5 Influência da estequiometria do alvo na estrutura dos filmes de HA

A influência da estequiometria do alvo na composição dos filmes depositados por *magnetron sputtering* é um tema debatido na literatura. Neste trabalho procurou-se investigar se a estrutura dos filmes produzidos pela técnica de **RAMS** é sensível à composição química do alvo. Para isto, usou-se alvos multifásicos compostos por HA,  $\beta$ -TCP e CaO como se observa na **Fig.5.19**. O material do alvo foi preparado a partir de uma hidroxiapatita deficiente em cálcio (DHA) e depois tratado termicamente a  $1150^\circ \text{C}$  por 2 horas. O processo de calcinação induz a decomposição parcial da estrutura em  $\beta$ -TCP e CaO. A terceira série de filmes, **Tab.4.1**, foi preparada com estes

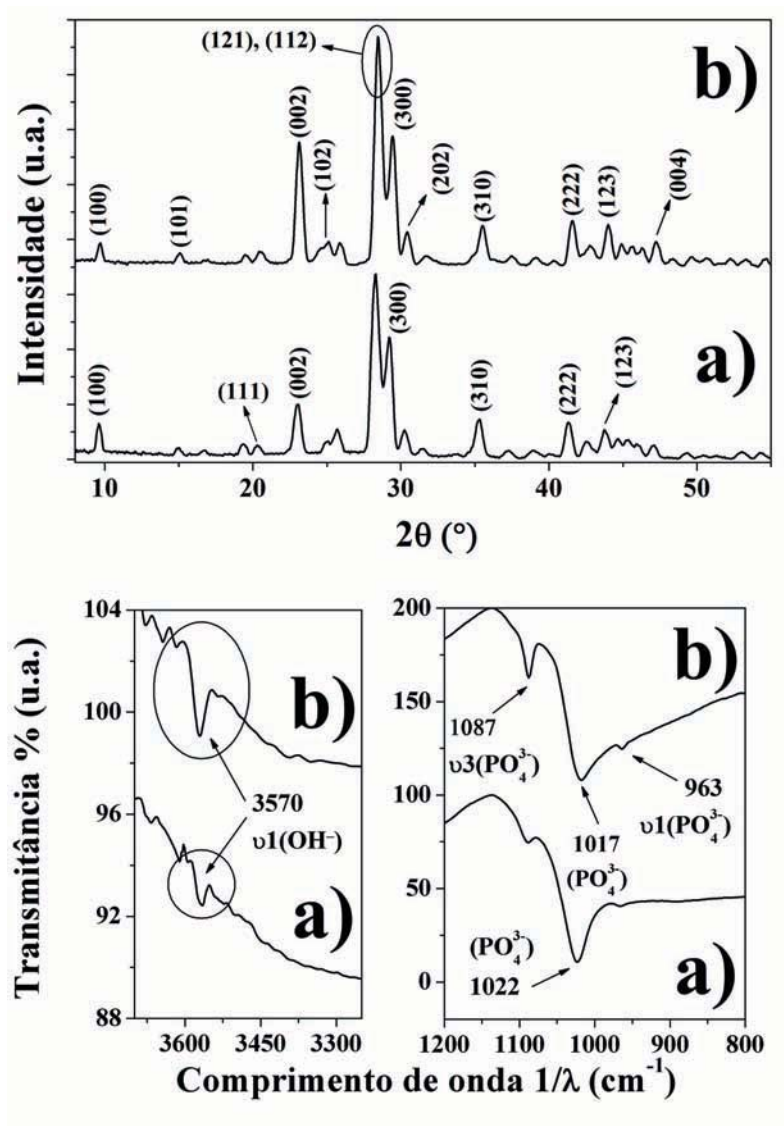
alvos trifásicos, mudando-se a potência de RF (desde 80 W até 130 W), pressão do gás de Oxigênio desde 0 mTorr até 2 mTorr e o tempo de deposição desde 45 min até 180 min.



**Fig.5.19:** XRD da HA deficiente em cálcio, mostrando picos principais do  $\beta$ -TCP, CaO e HA.

Os padrões de GIXRD de todos os filmes mostraram a formação de só uma fase cristalina, a hidroxiapatita como pode-se observar na **Fig.5.20(a)**. Os mesmos filmes submetidos a tratamentos térmicos em 800 °C por 2 horas com um fluxo de gás de Ar não apresentaram fases cristalinas de CaO ou  $\beta$ -TCP. Isto indica que fases precursoras amorfas de CaO ou  $\beta$ -TCP não foram formadas pelo processo de deposição e muito menos foram formadas depois do tratamento térmico, **Fig.5.20(b)**. Análises de FTIR também confirmaram as informações obtidas pelo GIXRD, como pode ser observado na **Fig.5.20(a,b)**.

Os resultados descritos até agora indicam que a nucleação dos filmes não depende diretamente da estequiometria dos alvos mas sim dos parâmetros do plasma tais como: a temperatura ( $T_{eff} = 11.7 \text{ eV}$ ) e a densidade ( $n_e = 2.1 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ). Os valores destes parâmetros são determinantes para a formação de clusters do tipo  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3$  que darão origem a estrutura da HA. Estes clusters são nucleados a partir de íons ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{H}^+$ ) e radicais ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{CaOH}^+$ ) que foram pulverizados a partir dos alvos e transportados pelo plasma a uma região de maior estabilidade ( $B \approx 0 \text{ T}$ ).



**Fig.5.20:** Padrões de GIXRD ( $\phi = 0.5^\circ$ ) e espectros de FTIR dos filmes que foram produzidos com tempo de deposição de  $t = 180$  min: a) filme sem tratamento térmico e b) filme com tratamento térmico a  $800^\circ \text{C}$  por 2 horas. Os filmes foram produzidos na  $Z = 26$  mm, taxa de deposição de  $\Delta\Lambda = 4.2$  nm/min, plasma de  $p = 120$  W e pressão de gás Ar e  $\text{O}_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr.

### 5.2.6 Topografia dos filmes

A quarta série de filmes, **Tab.4.1** (taxa de deposição de  $\Delta\Lambda = 3$  nm/min,  $Z = 29$  mm,  $T_{eff} = 11.8$  eV), foi analisada por microscopia de força atômica (AFM). Para o filme depositado com 5 min o AFM mostrou uma superfície coberta por partículas/grãos com diâmetros variando desde 40 nm - 370 nm (**Fig.5.21(a,c)**).

A distribuição de tamanho médio de partículas exibiu um comportamento gaussiano com um máximo em 130 nm. A rugosidade média quadrática foi de  $1.3 \pm 0.6$  nm,

para medidas efetuadas em modo contato (Tab.5.2).

A Fig.5.21(b,c) mostra que o máximo da distribuição de tamanho dos grãos desloca-se para diâmetros maiores quando se aumenta o tempo de deposição. O crescimento desses grãos cristalinos de HA foi induzido por um aumento da temperatura do substrato - filme, produzida pela colisão dos íons e pela energia transferida a partir do *plasma sheath* ( $\epsilon_s \geq 5.9 \text{ eV}$ ).

A Fig.5.21(d) também mostra a existência de uma moda em 175 - 190 nm para tempos altos de deposição, sugerindo que pequenas partículas ainda continuam se formando sobre a superfície do filme durante o seu crescimento. Pode-se verificar também que o crescimento dos grãos não afeta a rugosidade da superfície, a qual se mantém constante, como mostra na Tab.5.2.

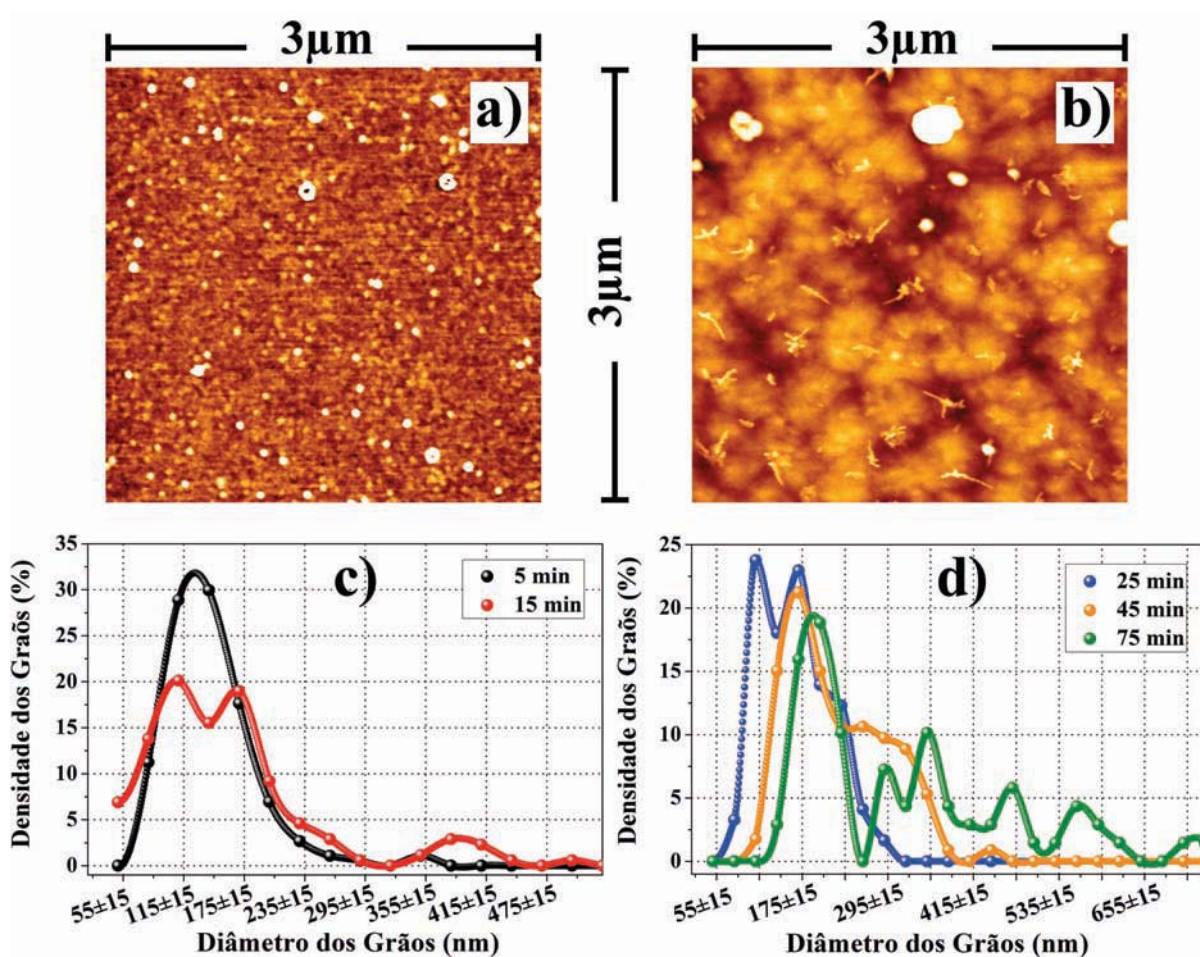


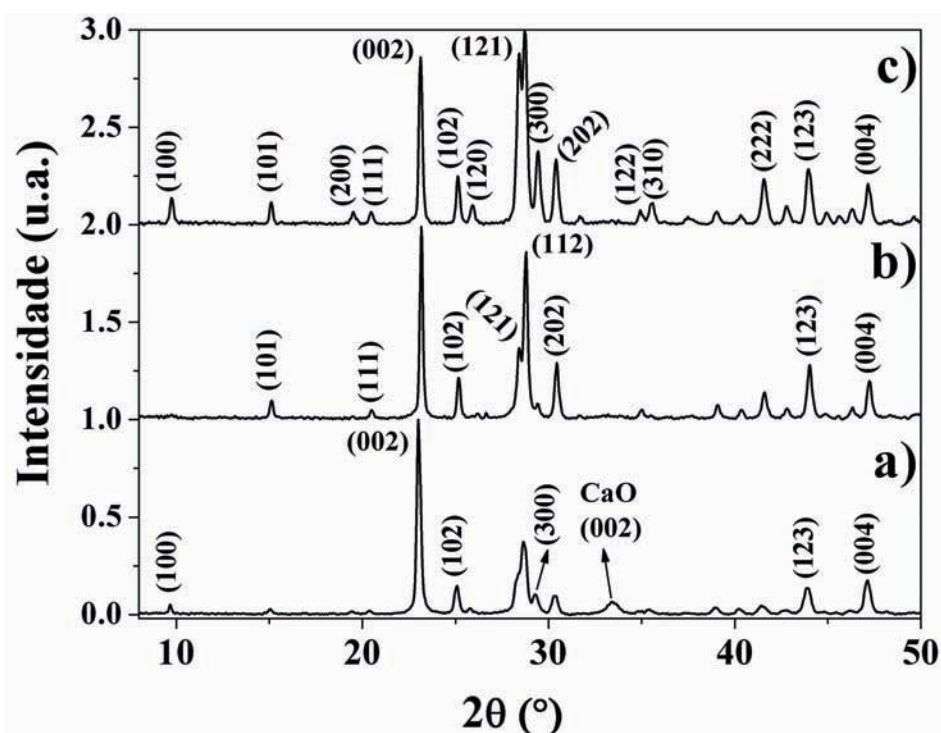
Fig.5.21: Imagens de AFM na superfície dos filmes, tomados por modo contato: a) 5 min e b) 75 min de deposição e histograma da distribuição dos diâmetros de grãos depositados em: c) 5, 15 min e d) 25, 45 e 75 min ( $\Delta\lambda = 3 \text{ nm/mim}$ ). Plasma com  $T_{eff} = 11.8 \text{ eV}$  ( $p = 120 \text{ W}$  de potência na altura  $Z = 29 \text{ mm}$ ).

Tabela 5.2: Rugosidade média quadrática (RMS) dos filmes produzidos em diferentes tempos de deposição em AFM modo contato.

Tempo de deposição (min)	Amostras					Substrato
	5	15	25	45	75	
Espessura (nm)	15	45	75	135	225	
Rugosidade RMS ( $1 \mu^2\text{m}$ ), (nm)	$1.3 \pm 0.6$	$1.8 \pm 0.8$	$1.5 \pm 1.4$	$1.7 \pm 0.9$	$1.7 \pm 0.9$	$0.25 \pm 0.05$

### 5.2.7 Influência da temperatura do plasma nos filmes

A **Fig.5.10** mostra que os parâmetros do plasma tais como  $T_{eff}$ ,  $n_e$ ,  $T_i$  e  $n_i$  apresentam variações com a posição do substrato  $Z$ . Pequenas mudanças nestes parâmetros têm fortes consequências na concentração de partículas fluindo para o substrato e consequentemente na taxa de deposição do filme, como foi observado na **Fig.5.12(b)**, como também na densidade de potência entregue ao filme ( $P_D$ ), **Fig.5.11**. As variações podem ser controladas por ajustes nos valores de  $T_i$ ,  $n_i$ ,  $P_D$  e  $\Phi_{P(i)}$ , como sugere os resultados mostrados nas **Fig.5.10**, **Fig.5.11** e **Fig.5.12**. Como pode ser observado na **Fig.5.12(b)**, o aumento da temperatura e/ou densidade de potência entregue ao filme não só induz um aumento na taxa de deposição mas também mudanças na estrutura, cristalinidade e estequiometria dos filmes, como pode ser observado na **Fig.5.22**.



**Fig.5.22:** Padrões de GIXRD ( $\phi = 0.5^\circ$ ) de filmes produzidos com tempo de deposição de 180 min, potência de RF de 120 W, pressão de gás de Ar e  $\text{O}_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr e nas alturas de: (a)  $Z = 20$  mm, (b)  $Z = 32$  mm e (c)  $Z = 36$  mm. Os filmes foram tratados termicamente a  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$  com fluxo de gás de Ar.

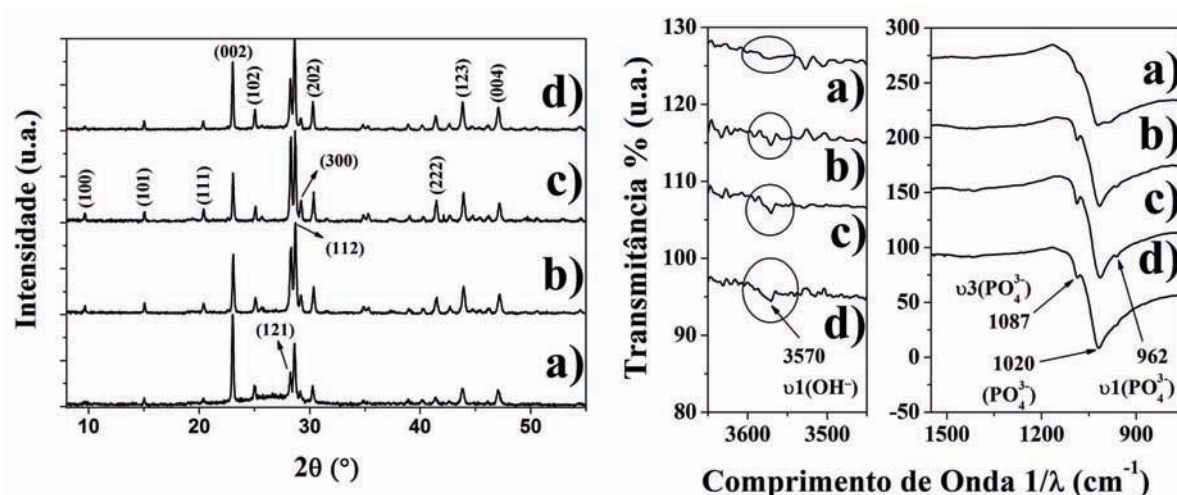


Na **Fig.5.22**, observa-se as mudanças estruturais produzidas em diferentes alturas ou próximas ao núcleo do plasma. Todos os filmes produzidos neste experimento foram tratados termicamente a 400 °C/2h em uma atmosfera de Ar. Os tratamentos térmicos foram usados para testar a estabilidade estrutural dos filmes produzidos e induzir a formação de fases cristalinas ocultas de CaO e  $\alpha, \beta$ -TCP.

Em  $Z = 20$  mm (**Fig.5.22(a)**), as condições do plasma produziram um filme bifásico com estruturas cristalinas de HA e CaO. Relacionando-se esta característica com os parâmetros do plasma, pode-se observar que a alta energia dos íons e elétrons (ver **Fig.5.11**) induziram a formação de um filme de HA e fases adicionais de CaO. Os filmes produzidos em todas as alturas não mostraram formação de fases amorfas de hidroxiapatita deficiente em cálcio (DHA), pois não foram observadas fases cristalinas de  $\alpha, \beta$ -TCP após os tratamentos térmicos. Além disso, os filmes produzidos em alturas próximas ao *plasma bulk* possuem uma orientação preferencial ao longo do plano (002) (eixo  $c$  da HA), perdendo esta orientação para  $Z > 20$  mm, conforme se observa na **Fig.5.22**. Na altura em  $Z = 32$  mm (**Fig.5.22(b)**), uma única fase cristalina de HA foi obtida, sendo esta ainda orientada ao longo do eixo  $c$  da HA. Com estes resultados, pode-se concluir que a formação de uma HA policristalina é produzida em alturas de  $Z > 20$  mm, quando as condições de energia entre pelo plasma ( $P_D$ ) correspondem a uma condição ideal de equilíbrio termodinâmico (**Fig.5.22(c)**).

A quinta série de filmes (**Tab.4.1**) foi preparada para se testar a influência da potência de RF aplicada na produção dos filmes. Os padrões de difração de GIXRD dos filmes produzidos com potências de 90 W a 120 W são constituídos por picos de única fase cristalina de HA, **Fig.5.23**, com forte orientação preferencial segundo o plano (002) (crescimento ao longo do eixo  $c$  da estrutura cristalina da HA). O tamanho de cristalito aumentou de 63 nm a 124 nm quando a potência de RF foi variada de 90 W a 120 W, indicando que a cristalinidade do filme depende diretamente da energia entregue pelo plasma. Além disso, estes resultados também mostram que a razão entre o tamanho de cristalito ( $D_\nu$ ) e a espessura ( $\Lambda$ ) para filmes produzidos em 120 W (180 min de deposição e pressão de gás Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr) e taxa de deposição de  $\Delta\Lambda = 5.2$  nm/mim -  $Z = 26$  mm - foi de  $D_\nu/\Lambda = 0.133$ , enquanto que no filme depositado com taxa de deposição de  $\Delta\Lambda = 3.0$  nm/mim -  $Z = 29$  mm (ver **Fig.5.17(d)**) - foi de  $D_\nu/\Lambda = 0.135$ .

Por outro lado, informações sobre a influência da potência de RF na organização estrutural dos filmes foram obtidas através de análises de FTIR (**Fig.5.23**). As bandas vibracionais dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  (964, 1019 e 1087  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{OH}^-$  (3570  $\text{cm}^{-1}$ ) apresentaram maior largura das bandas de vibração para amostras depositadas com menores potências de RF, sugerindo que o aumento da potência de RF induz a um aumento da ordem estrutural dos filmes de HA.



**Fig.5.23:** Padrões de difração GIXRD ( $\lambda = 0.13775$  nm) por ângulo rasante de  $\phi = 0.5^\circ$  (esquerda) e espectros de FTIR na região hidroxila e fosfato (direita) para os filmes feitos com diferentes potências de RF a: a) 90 W, b) 100 W, c) 110 W e d) 120 W. O tempo de deposição destes filmes foi de 180 min com gases de Ar e  $\text{O}_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr e  $Z = 26$  mm.

A quinta série de filmes, também foi usada para investigar a influência da potência de RF sobre a morfologia dos filmes. Imagens por AFM em modo semi-contato mostraram que o aumento da potência de RF favorece a formação de grãos com dimensões maiores e rugosidade de até 8 nm (área de 100  $\mu\text{m}^2$ ), **Fig.5.24**.

O aumento da potência de RF produz um aumento na densidade e temperatura do plasma (ver como exemplo as **Fig.5.05(a)** e **Fig.5.06**, isto tem como efeito um incremento na densidade de potência entregue para a formação do filme ( $P_D$ ), afetando a evolução da transformação de fase de ACP para uma fase totalmente cristalina de HA em tempos idênticos de deposição, como se observa nas **Fig.5.23** e **Fig.5.24**.

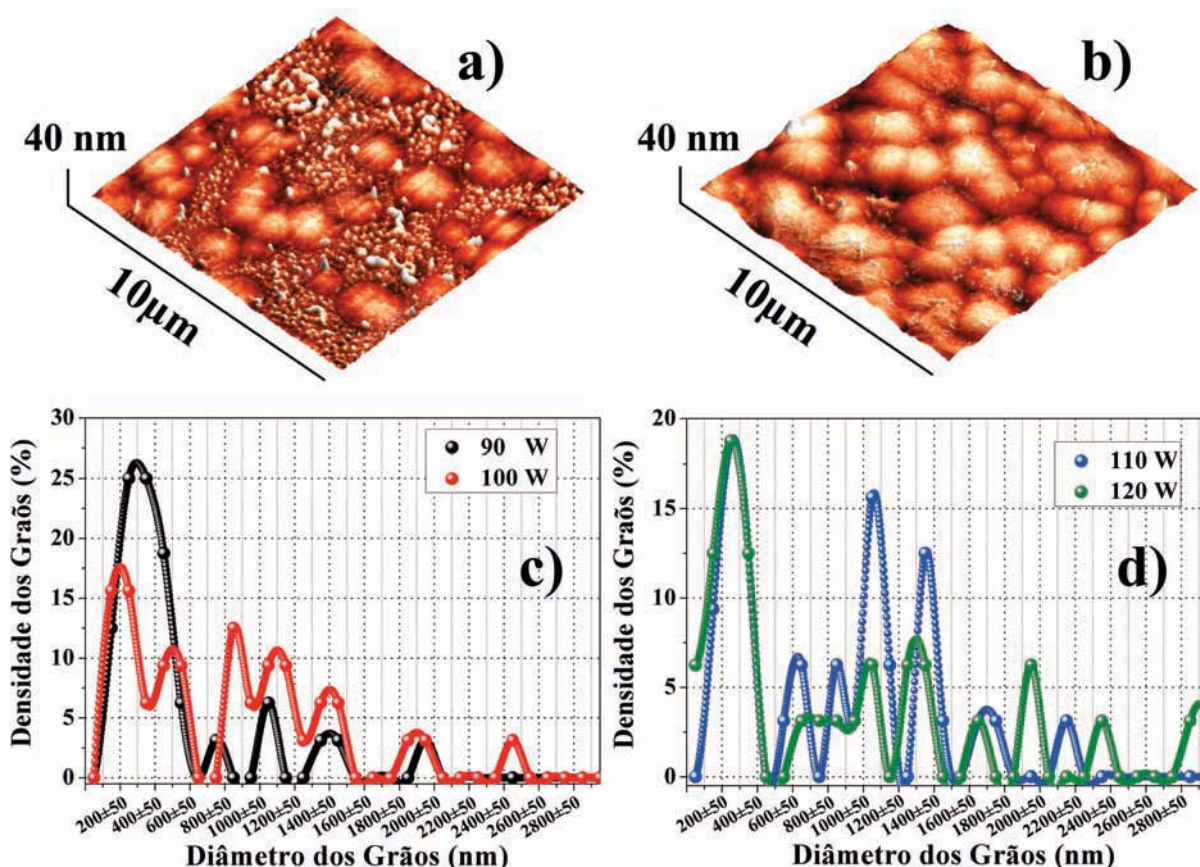
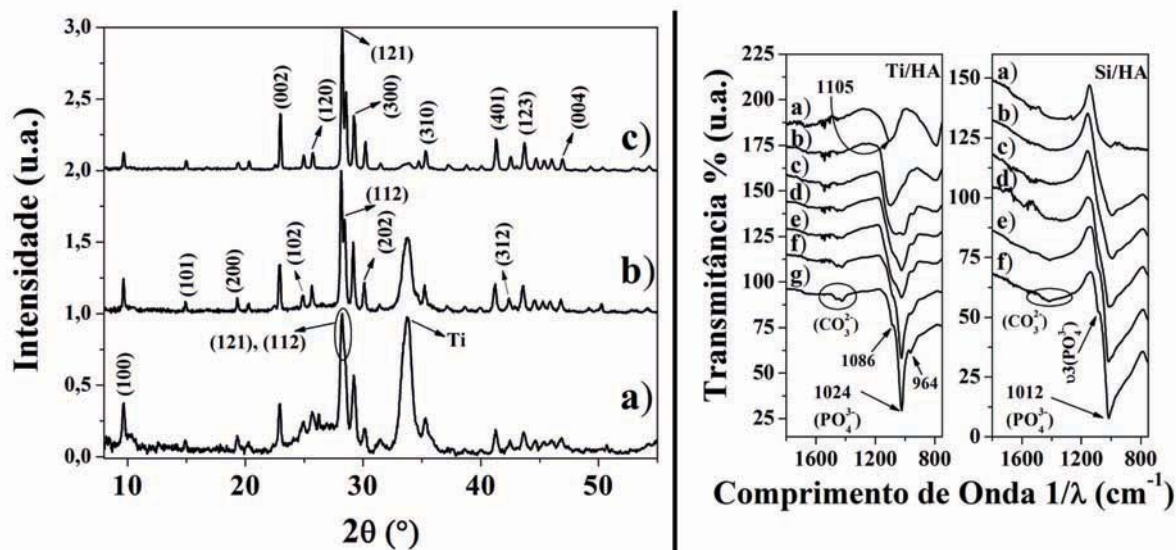


Fig.5.24: Imagens topográficas por AFM sobre os filmes de HA feitos a potências de: a) 90 W e b) 120 W. Histograma dos diâmetros dos aglomerados de partículas e grãos dos filmes em diferentes potências aplicados aos *magnetrons* de: c) 90, 100 W e d) 110, 120 W.

### 5.2.8 Filmes de Hidroxiapatita em substrato de Si recobertos com filme de Ti

Os filmes de fosfatos de cálcio depositados sobre os filmes de Ti mostraram um padrão de GIXRD característico de uma HA (ficha ICDD N = 84-1998) [15]. Os filmes apresentaram uma orientação preferencial segundo o plano (100) para tempos curtos de deposição e orientação preferencial segundo (002) para tempos longos de deposição. Como foi também verificado nos filmes depositados sobre silício, o tempo de deposição favorece o aumento da ordem cristalina dos filmes, **Fig.5.25**.

A **Fig.5.25** também mostra as vibrações no grupo fosfato para os filmes de HA depositados sobre filme de Ti (gráfico do lado esquerdo) e sobre substrato de Si (gráfico do lado direito). Como se observa na **Fig.5.25** das medidas por FTIR, os filmes de HA depositados em filme de Ti resultaram ter maior organização estrutural do que os filmes depositados em substrato de Si.



**Fig.5.25:** GIXRD ( $\phi = 0.5^\circ$ ) dos filmes de HA sob substrato de Si/Ti com tempos de deposição "t" de a) 1 h, b) 2 h e c) 3 h (esquerda). Espectroscopia por infravermelho (FTIR) na região fosfato da HA (direito), dos filmes de CaP depositados sobre filme de Titânio (esquerda) em tempos de deposição "t" de: a) 0, b) 15, c) 45, d) 60, e) 90, f) 120 e g) 150 min; e dos filmes de CaP depositados sobre substratos de Si (direita) em tempos "t" de: a) 5, b) 45, c) 60, d) 90, e) 120 e f) 150 min. Taxa de deposição de  $\Delta\Lambda = 3 \text{ nm/min}$  e  $Z = 29 \text{ mm}$ .

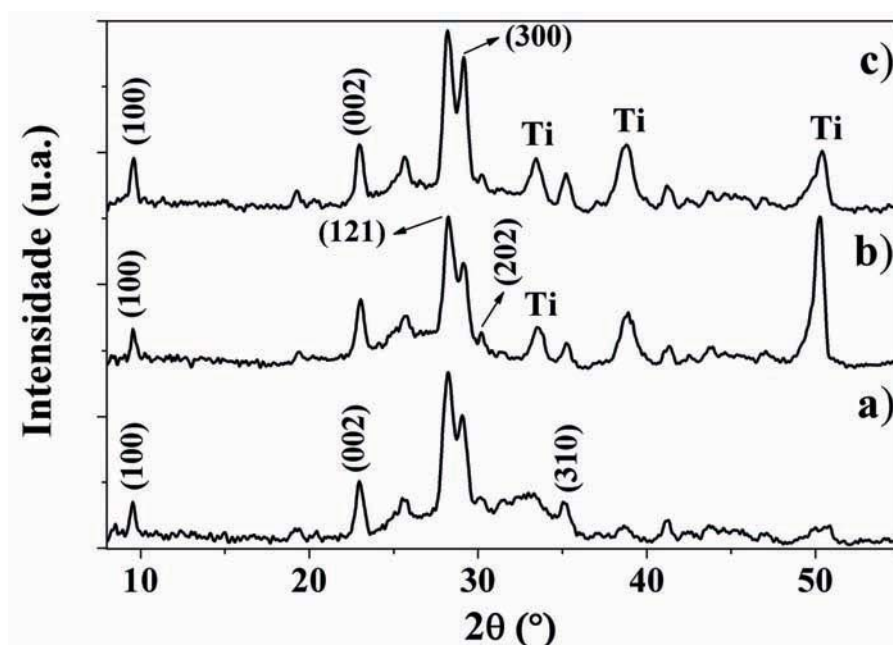
### 5.2.9 Efeito do *Bias* nos filmes de Hidroxiapatita depositados sobre substrato de Si/Ti

A sexta série de filmes produzidos (**Tab.4.1**) foram depositadas sobre substratos de Si/Ti, com a aplicação de um potencial de *bias* nos substratos (-5, -10 e -15 V). O sistema **RAMS** (ver **Fig.5.02**) possui a vantagem de um porta amostras em potencial flutuante que se polariza de acordo com o potencial do plasma ( $\Phi_p$ ), facilitando a mobilidade iônica na superfície dos substratos [145]. Geralmente o porta amostras adquire um potencial de 2 V na altura de  $Z = 29 \text{ mm}$ , que aumenta com a altura ( $Z$ ), como se observa na **Fig.5.12(a)** (em  $Z = 32 \text{ mm}$  se registrou um potencial de 6 V). Nesta série de filmes foi possível variar o potencial flutuante do plasma aplicando-se um potencial externo de *bias* a través de uma fonte DC, durante toda a deposição.

Os filmes de CaP depositados a 60 min com 120 W de potência e sem usar *bias* mostraram um padrão de GIXRD de uma fase cristalina de HA e também fases desorganizadas de CaP, como se pode observar na **Fig.5.26(a)**. O padrão de difração do filme da **Fig.5.26(a)** apresenta os picos principais de difração da fase da HA ((002), (121), (112) e (300)) formados em uma região larga ( $20^\circ < 2\theta < 35^\circ$ ) que pode ser atribuída

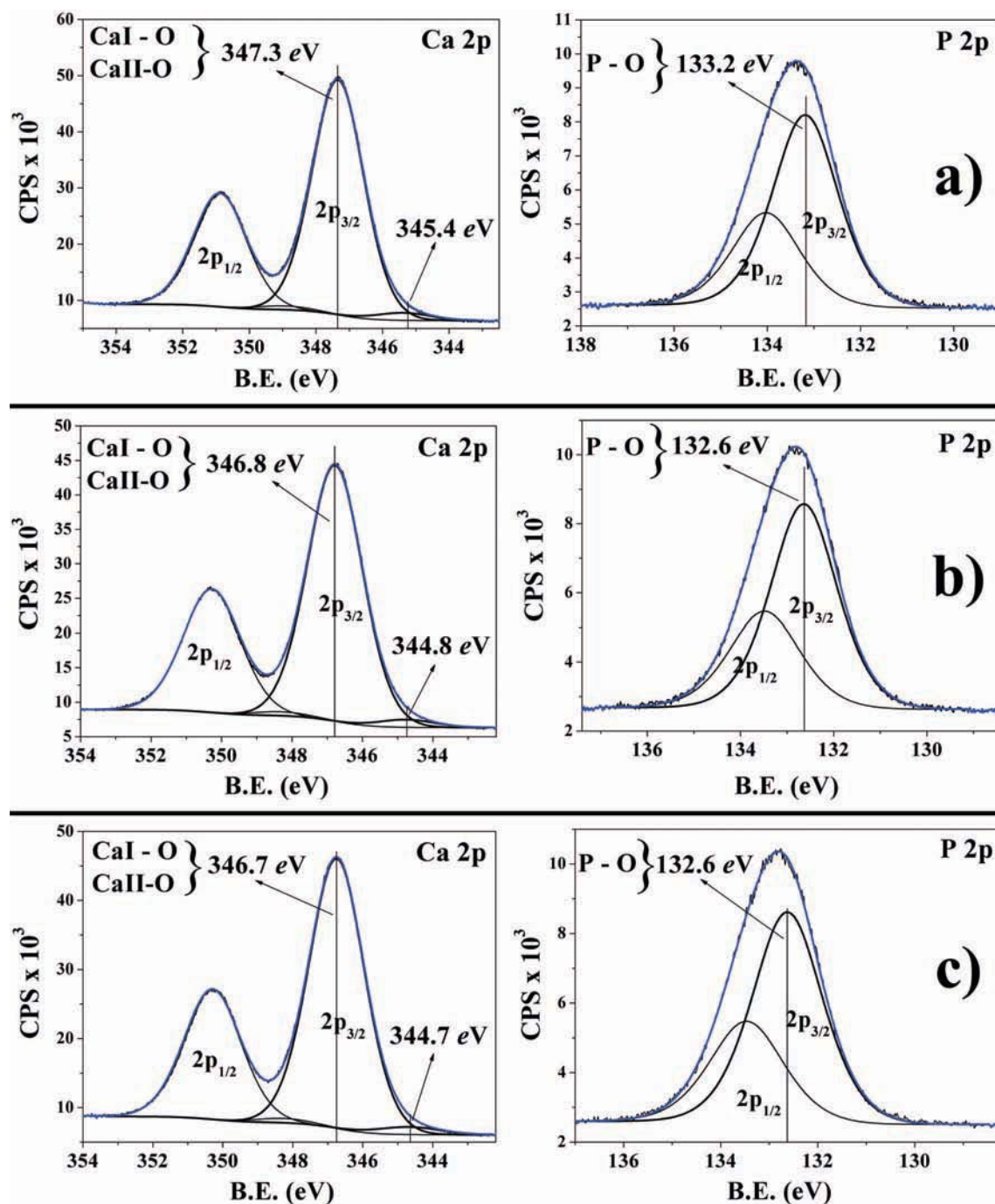
a nanodomínios cristalinos de HA junto com fases de CaP desorganizadas (ACP) que se tornam cristalinas com o aumento do tempo de deposição, como mostrado na seção 5.2.3 e 5.2.4.

Nos filmes produzidos com *bias* aplicado em -5 V e -15 V (**Fig.5.26(b,c)**), os padrões de difração indicam que houve uma pequena contribuição na ordem cristalina dos filmes, com um pequeno aumento da orientação preferencial dos planos (100) e (300) no *bias* de -15 V. Estes resultados sugerem que a cristalinidade dos filmes é influenciada pela aplicação de *bias*, mas estudos mais aprofundados devem ser feitos.



**Fig.5.26:** Padrão de GIXRD nos filmes de HA depositados com: (a) sem *bias*, (b) *bias* de -5 V e (c) *bias* de -15 V. Os filmes foram feitos a temperatura ambiente, mantendo o tempo de deposição em 60 min, potência de RF de 120 W e pressão de gás Ar e  $\text{O}_2$  em 5 mTorr e 1 mTorr.

Medidas realizadas por XPS também foram feitas nesta sexta série de deposição (**Tab.4.1**). Para isto, se usou uma fonte de raios-X policromática, com resolução de 0.8 eV, sem limpeza da superfície por *sputtering*. Em todos estes filmes se observaram ligações iônicas entre Ca-O pertencentes aos cálcios dos sítios CaI e CaII ligados a os oxigênios dos sítios OI, OII e OIII da estrutura da HA (**Fig.5.27**). Foram também observadas ligações covalentes de P-O dos grupos iônicos de  $\text{PO}_4^{3-}$  pertencentes a estrutura da HA.



**Fig.5.27:** Espectros de XPS dos picos de  $\text{Ca}2p$  e  $\text{P}2p$  para os filmes de HA depositados com *bias* de: (a) -5 V, (b) -10 V e (c) -15 V. Os filmes foram depositados na potência de RF de 120 W com tempo de deposição de 180 min a temperatura ambiente.

A deposição com *bias* de -10 V e -15 V produziram filmes com uma estrutura de CaP de baixa energia de ligação atômica quando comparados com o filme depositado a -5 V (**Fig.5.27**). Sabe-se que a energia de ligação dos cálcios com os oxigênios na estrutura da HA está entorno dos  $347.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ , enquanto que o fósforo ligado aos oxigênios na estrutura da HA está entorno dos  $133.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ , como foram determinados por Kaciulis e Landis [138,141]. Também, a razão Ca/P na superfície destes filmes tendeu a ser mais

próximo à estequiometria da HA ( $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$ ) quando se aumenta o potencial negativo de *bias*:  $\text{Ca}/\text{P} = 1.98$  para -5 V;  $\text{Ca}/\text{P} = 1.68$  para -10 V e  $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$  para -15 V.

No plasma produzido no sistema **RAMS**, a composição de gases é formada por Ar e  $\text{O}_2$  onde íons de Ar fornecem o processo de pulverização de partículas do alvo e íons oxigênio para repor perdas nos filmes durante este processo. Na altura ideal de produção dos filmes em  $Z = 29$  mm, os substratos adquirem um potencial induzido pelo plasma de 2 V que é suficiente para atrair os íons oxigênio para os filmes. Por outro lado, no processo de deposição com *bias* negativo aplicado tende a atrair mais íons positivos de  $\text{P}^{5+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  do que íons  $\text{O}^{2-}$ . Esta afirmação pode ser verificada a partir das razões O/P que diminuíram nos filmes com o aumento do *bias* negativo:  $\text{O}/\text{P} = 4.2$  para -5 V e  $\text{O}/\text{P} = 3.6$ , para filmes com *bias* de -10 V e -15 V.

### 5.2.10 Filmes de Hidroxiapatita em substratos de Ti(cp)

Filmes de HA com espessuras de 540 nm foram depositados sobre titânio comercialmente puro (Ti(cp)) (sétima série de deposição **Tab.4.1**) para se realizar testes de ensaios bioquímicos com uma solução que simula o fluido biológico corpóreo (SBF) [58]. O SBF é constituído por uma solução de sais descrita na **Tab.5.3**. Nos ensaios em SBF, as amostras (substrato de Ti + filme de HA) foram verticalmente imersas em 10 ml de solução (**Fig.5.28**) e mantidos a uma temperatura de 37 °C durante um período determinado (1, 3 e 5 dias). As amostras são mantidas na posição vertical para que não haja precipitação nos filmes dos sais da solução de SBF, induzindo falsos resultados.

Tabela 5.3: Composição inorgânica do plasma sanguíneo humano e a solução que simula o fluido biológico corporal (SBF) [58].

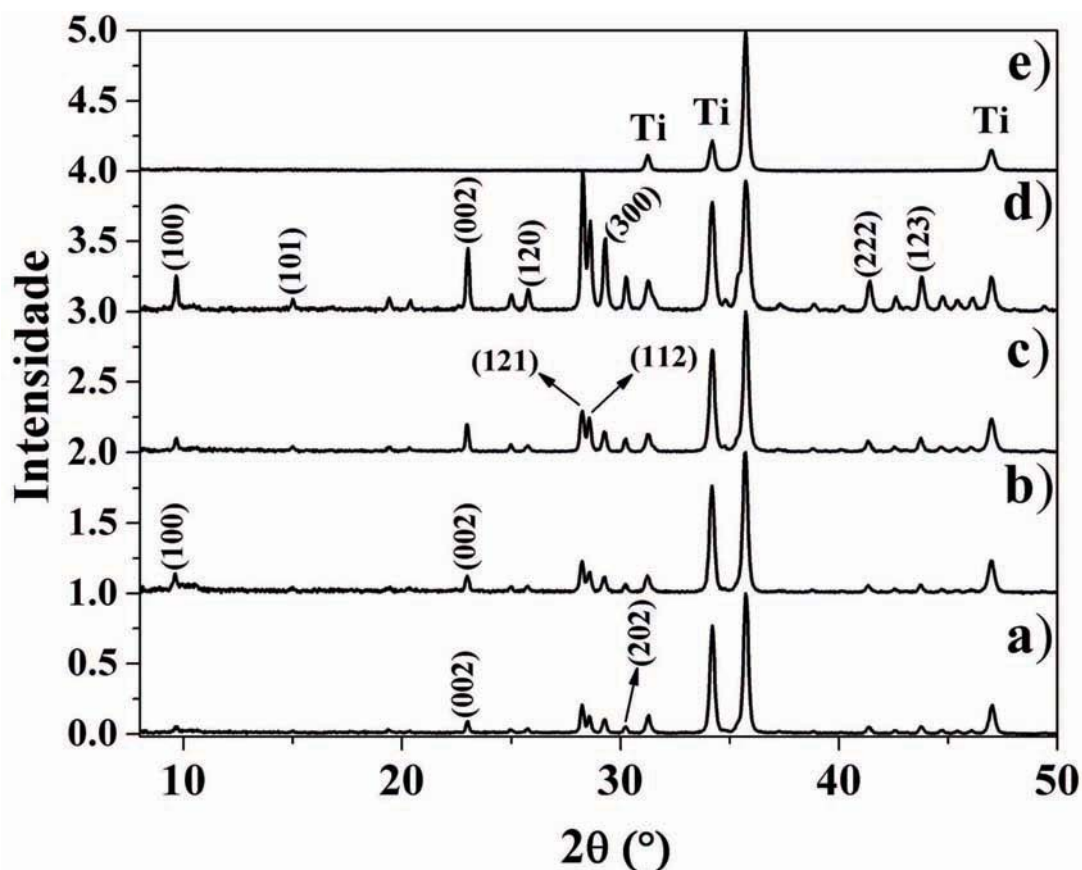
Componentes	Concentração iônica							
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
Plasma Sanguíneo Humano	142.0	5.0	2.5	1.5	103.0	1.0	27.0	0.5
SBF	142.0	5.0	2.5	1.5	147.8	1.0	4.2	0.5



**Fig.5.28:** Método usado para colocar as amostras na solução de SBF.

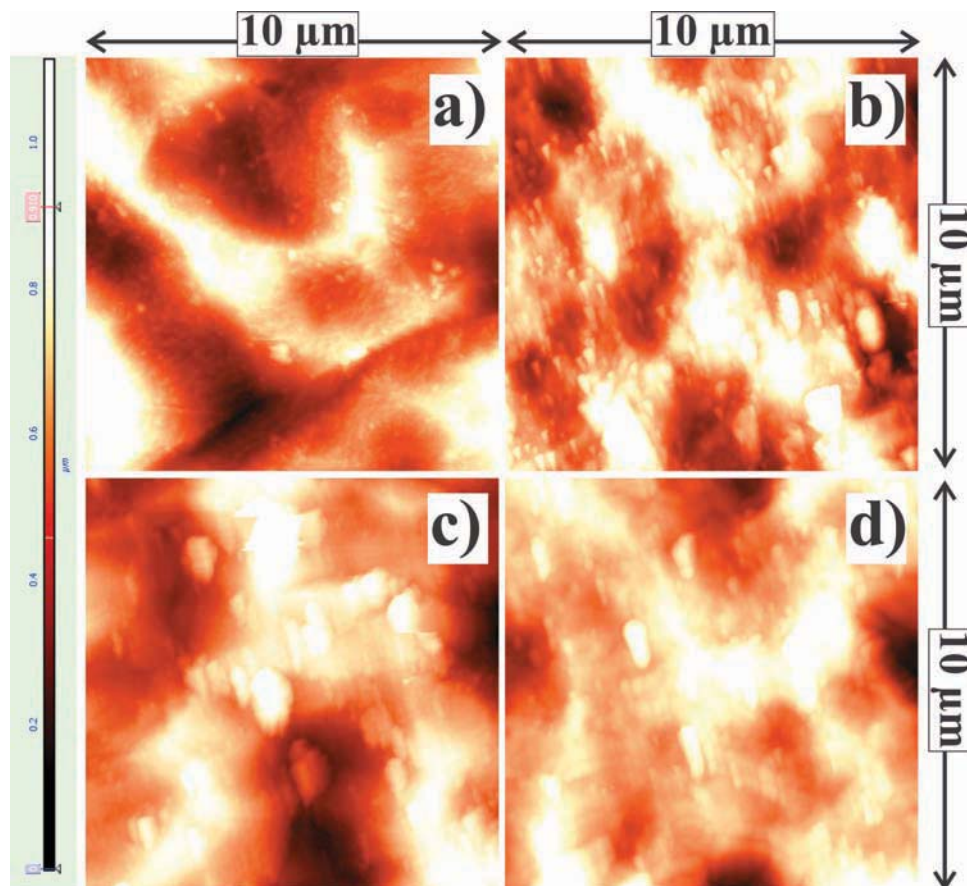
O resultado do ensaio no filme depositado sobre o Ti(cp) sem tratamento em SBF apresentou um padrão de GIXRD (**Fig.5.29(a)**) para uma HA cristalina com baixa intensidade nos picos em relação ao substrato de Ti. Porém, após tempos de imersão em 1, 3 e 5 dias (**Fig.5.29(b,c,d)**), os picos de difração da HA aumentaram de intensidade, indicando a formação de uma nova camada mais espessa e cristalina de HA, induzida pela superfície dos filmes devido a sua interação com a solução de SBF. As larguras a meia altura dos picos principais da HA (planos (100), (002) e (300)) mantiveram-se inalteradas ao longo do crescimento da nova camada de HA formada ( $\text{fwhm}_{(100)} = 0.14^\circ$ ,  $\text{fwhm}_{(002)} = 0.17^\circ$  e  $\text{fwhm}_{(300)} = 0.2^\circ$ ). Além disso, os testes na superfície de Ti(cp) (sem filme de HA) não apresentaram nenhum efeito após a imersão em SBF, **Fig.5.29(e)**. Portanto, pode-se sugerir que os filmes cristalinos de HA podem induzir a formação da parte mineral dos ossos quando colocado no meio fisiológico. Por causa deste comportamento, os filmes cristalinos de HA produzidos por **RAMS** são fortes candidatos para futuras aplicações biomédicas.





**Fig.5.29:** Padrão de GIXRD ( $\phi = 0.5^\circ$ ) dos filmes de HA depositados sobre Ti(cp) (a) no tratado com SBF, (b) 1 dia em SBF, (c) 3 dias em SBF, (d) 5 dias em SBF e (e) Ti sem filme com 5 dias em SBF. Os filmes foram produzidos a temperatura ambiente na potência de 120 W, 180 min e pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr.

Foram realizadas medidas de AFM sobre a superfície dos filmes de HA, sem e com imersão em SBF (**Fig.5.30**). As imagens de AFM mostram que o filme de HA não imerso em SBF (**Fig.5.30(a)**) apresenta uma morfologia formada de pequenos grãos densificados recobrendo toda a superfície do Ti. A medida que se aumenta o tempo de imersão em SBF os filmes adquirem uma morfologia de partículas granulares da ordem de 100 nm, orientadas horizontalmente ao longo da superfície do filme. Com o aumento do tempo de imersão em SBF novas partículas são formadas e os defeitos criados pela superfície porosa do Ti são cobertos **Fig.5.30 (d)**.



**Fig.5.30:** Imagens de AFM feitas na superfície dos filmes depositados sobre Ti(cp) (a) não tratada com SBF, e tratadas com SBF por: (b) 1 dia, (c) 3 dias e (d) 5 dias. Os filmes foram produzidos a 120 W com tempo de deposição de 3 horas (espessura de 540 nm) e  $T_{eff} = 11.8 \text{ eV}$ .

### 5.2.11 Mecanismo de crescimento dos filmes de Hidroxiapatita

Na seção 5.1.2, analisou-se a variação da temperatura, densidade e potencial do plasma para as espécies iônicas e eletrônicas ao longo da altura do porta amostras  $Z$ . Observando o potencial do plasma dos elétrons e íons ao longo do  $Z$  (ver **Fig.5.12(a)**) verifica-se que o plasma é dividido em diferentes níveis de energia e voltagem. Este efeito ocorre devido à recombinação de diferentes densidades dos elétrons e íons formando um potencial do plasma da forma  $\Phi_p = \Phi_{p(e)} - \Phi_{p(i)}$ . Este potencial do plasma total ( $\Phi_p$ ), pode causar efeitos na deposição (**Fig.5.12(b)** e seção 5.2.8). Ao mesmo tempo que o potencial do plasma causa um fluxo de elétrons e íons (**Fig.5.31(a)**), este transporte também pode arrastar partículas pulverizadas do alvo (átomos ionizados e radicais) até uma zona de maior estabilidade (zonas mais frias do plasma) ou se depositar em uma superfície (substrato) com determinado potencial ( $\Phi_w$ ).

Por outro lado, a temperatura na superfície do substrato-filme pode aumentar com

o tempo devido ao impacto de diferentes partículas (elétrons, íons e partículas neutras) que chegam a superfície do substrato com energias cinéticas da ordem dos  $\varepsilon_s \geq T_{eff}/2$  (critério de *Bohm sheath*). Quando a interface entre a borda do plasma e a superfície do substrato-filme atingir um equilíbrio termodinâmico local, as condições para a formação de um filme cristalino são estabelecidas.

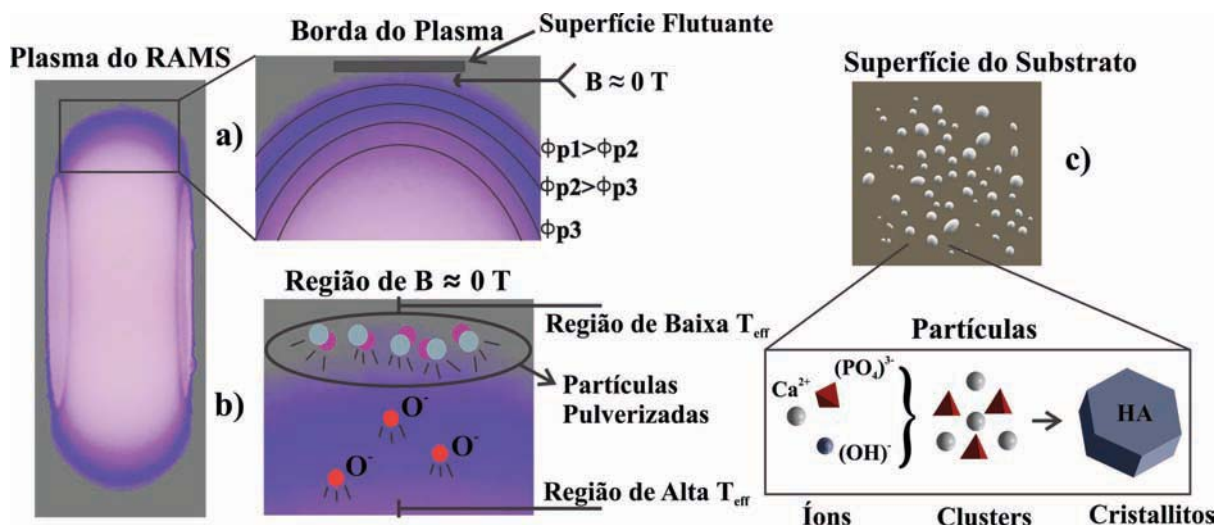
Portanto, o processo do crescimento do filme depende do tempo de deposição para que seja alcançado o estado de equilíbrio termodinâmico local e da energia e densidade das partículas que chegam à superfície do filme, ou seja, da densidade de potência entregue para a formação do filme ( $P_D$ ), **Fig.5.11**. Quanto maior a energia e densidade das partículas que atingem o substrato-filme (elétrons, íons e partículas neutras), mais curto será o tempo de deposição necessário para que o filme alcance o equilíbrio termodinâmico e aconteça uma rápida transformação de fase no filme.

No sistema de *sputtering* **RAMS**, altos valores de  $T_{eff}$  e  $T_i$  são obtidos na região ( $Z$ ) onde o fluxo de campo magnético  $\mathbf{B} \approx 0$  (**Fig.5.31(b)**). Nessa região, valores de  $T_{eff}$  foram mais altos que 9.7 eV, os quais são mais altos do que a energia para formar um cluster de Posner  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  (simetria  $S_6$ ) que dá origem a Hidroxiapatita (**Fig.5.31(c)**). De acordo com o trabalho de Gabin Treboux [60], a energia de ativação necessária para formar um cluster de Posner no vácuo (a partir a união de 3 monômeros ou de um trímero da forma  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) é de 5.2 eV, enquanto a energia necessária para cristalizar a HA é de 2.6 eV [146]. De acordo com Noriko Kanzaki [64] a energia mínima para formar um monômero ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) é de 3.4 eV. Por tanto, uma vez formado o monômero a partir de 3.4 eV, a sua evolução para um trímero e subsequente cluster de Posner com simetria  $S_6$  demanda mais 5.2 eV e, a cristalização deste fosfato de cálcio amorfo (ACP) em uma Hidroxiapatita requer mais 2.6 eV, dando um total de 11.2 eV em tudo este processo. Ou seja, a temperatura no *plasma sheath* é que dá origem a formação de diversas espécies iônicas, radicais ou clusters precursores da HA (*building units*) [140].

Na seção 5.2.2 se discutiu a rápida transformação de fase a partir de espécies de CaO e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (observadas pelo XPS nos tempos iniciais de deposição) para uma HA estequiométrica e cristalina (observadas pelo XPS e GIXRD ao longo do tempo de deposição, vistas na seção 5.2.3) usando um plasma a uma temperatura de  $T_{eff} = 11.7$  eV (medidas feitas nessa deposição na altura de  $Z = 26$  mm, ver **Tab.5.1**). Estes resultados de XPS confirmam a evolução de ACP para HA ao longo do tempo de deposição em um meio (*plasma sheath*) com temperatura de 11.7 eV, sendo esta temperatura muito próxima da energia mínima para formar uma HA cristalina a temperatura ambiente (11.2 eV).

Por outro lado, Gabin Treboux [60] também propôs a existência de um cluster da forma  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3$  com uma simetria  $T_h$  que pode ser formado num meio mantido a uma energia de 4.3 eV. Este cluster de simetria  $T_h$  formado a partir dos monômeros de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  é um cluster precursor das condições ideais do cluster de Posner (uma fase meta-estável do cluster de Posner), que pode estar relacionado a processos de deposição

com baixa temperatura de formação.

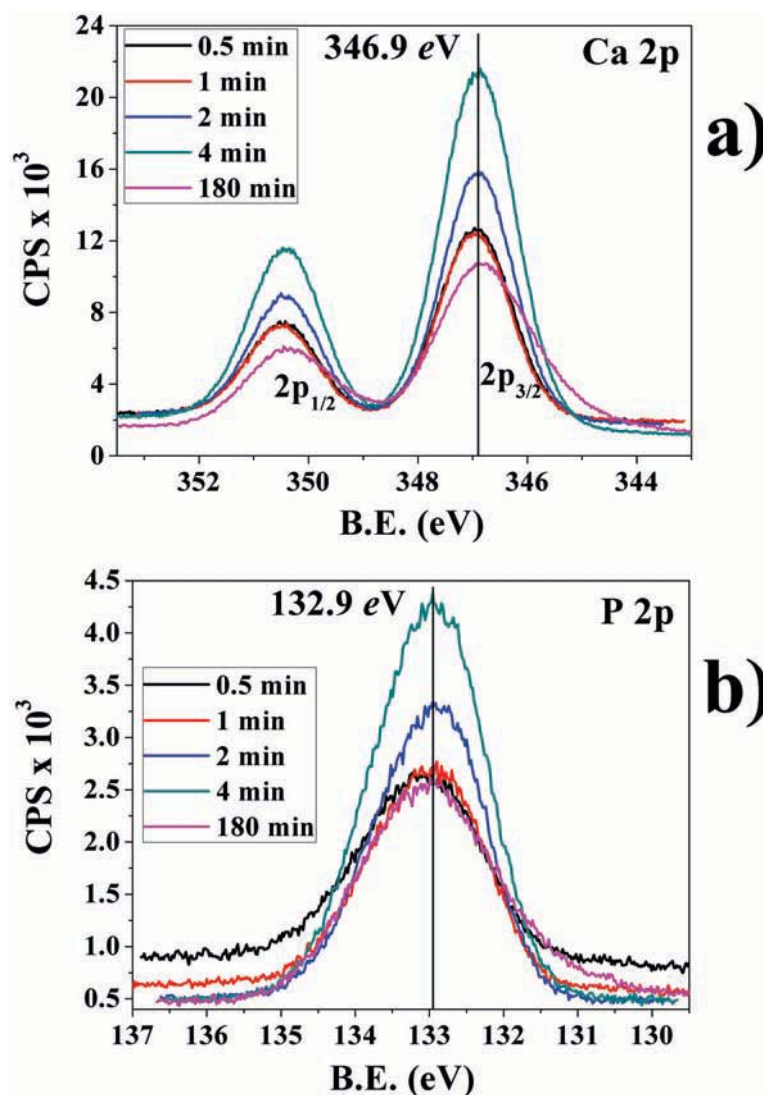


**Fig.5.31:** a) Foto do *plasma glow* (potência de  $p = 120$  W e pressão de gás de 5 mTorr (Ar) e 1 mTorr ( $\text{O}_2$ )) e borda do plasma mostrando diferentes potenciais do plasma ( $\Phi_p$ ) em diferentes alturas ( $Z$ ). b) Região da borda do plasma visualizando o processo cinético dos íons e partículas pulverizadas dentro do plasma. c) Ilustração dos íons, clusters e partículas depositadas sobre a superfície do substrato em curtos tempos e a formação da fase de HA.

Em uma outra etapa, quando se produziram filmes na altura de  $Z = 32$  mm, se observou que a temperatura do plasma nessas condições foi de  $T_{eff} = 9.7$  eV (ver **Fig.5.05(a)**). Essa energia do plasma formou fases de CaP com energias de ligação que se mantiveram ao longo do tempo, desde filmes com baixos tempos de deposição (30 segundo - 1.9 nm de espessura) até nos filmes com espessuras maiores dos 670 nm (tempos de deposição maiores a 180 min), como é observado na **Fig.5.32**. Isto quer dizer que não houve mudanças de fase durante a deposição nessas condições do plasma.

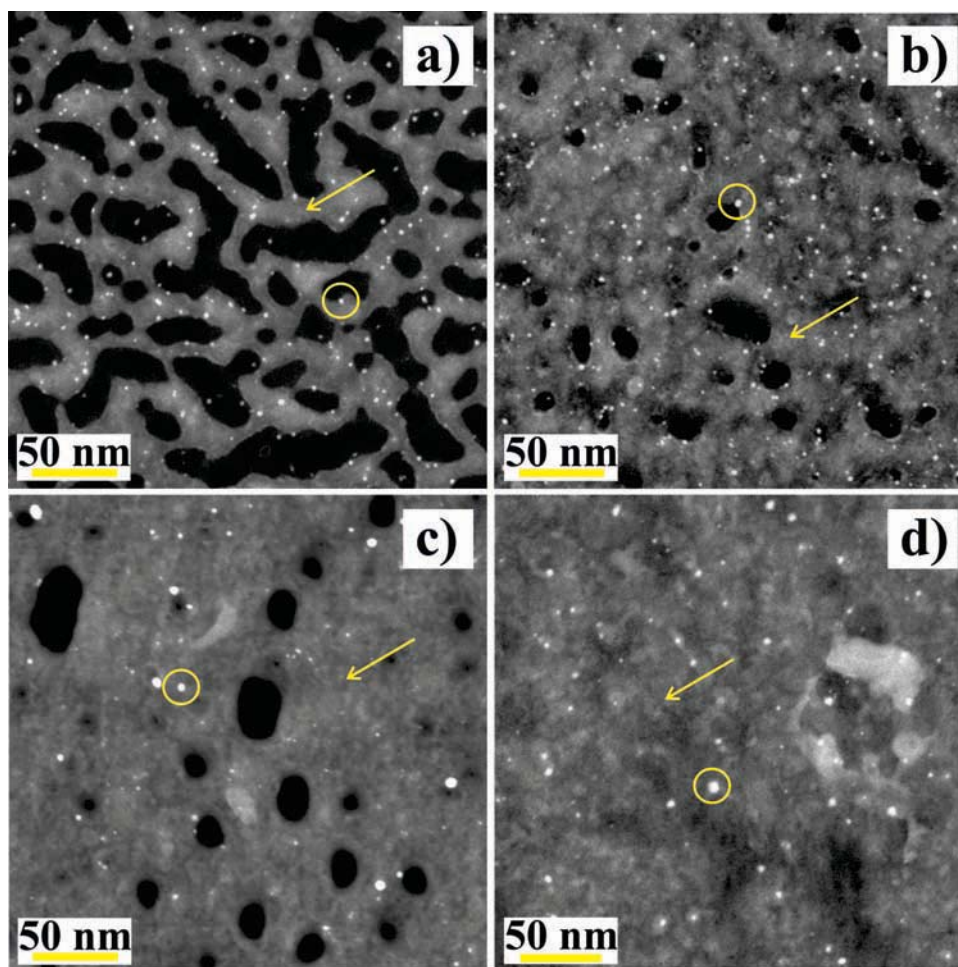
A estequiometria destes filmes depositados desde 30, 60, 120 e 240 segundos até 180 min foi observada por XPS usando uma fonte de raios-X monocromática com resolução de  $fwhm = 0.5$  eV. O envelope do pico de  $\text{Ca}2p$  da **Fig.5.32(a)**, mostrou ser simétrico (um único pico de  $\text{Ca}2p_{3/2}$  na deconvolução do envelope) desde os 30 segundos até os 10 minutos de deposição (até os 37 nm de espessura). Com o aumento do tempo de deposição (aumento da espessura do filme), todos os picos de  $\text{Ca}2p$ ,  $\text{P}2p$  e  $\text{O}1s$  mostraram um efeito de adsorção de  $\text{CO}_2$  do ar atmosférico na superfície dos filmes, provocando uma assimetria no envelope (mais de um único pico na deconvolução do envelope) e diminuição da intensidade dos picos, como é observado na **Fig.5.32** e do filme depositado a 180 min. A posição principal do pico de  $\text{Ca}2p_{3/2} = 346.9 \pm 0.2$  eV manteve-se ao longo do tempo de deposição, igual ao pico de  $\text{P}2p = 132.9 \pm 0.2$  eV, como observado na **Fig.5.32**. Esta

energia de ligação dos  $\text{Ca}2p_{3/2}$  e dos  $\text{P}2p_{3/2}$  são muito próximas à energia de ligação dos Ca e P na estrutura da HA [141]. Além disso, a razão Ca/P nos primeiros tempos de deposição (desde os 30 s até os 4 min) foi de  $\text{Ca/P} = 1.6 \pm 0.12$ , a qual confirma a formação de filmes com estequiometria muito próxima da HA ( $\text{Ca/P} = 1.67$ ).



**Fig.5.32:** Espectros de XPS de alta resolução dos filmes de CaP depositados em diferentes tempos de deposição mostrando os picos do (a)  $\text{Ca}2p$  e (b)  $\text{P}2p$ . Os filmes foram depositados a uma taxa de 3.7 nm/min ( $Z = 32$  mm) e temperatura do plasma em  $T_{eff} = 9.7$  eV (120 W de potência e pressão de Ar e  $\text{O}_2$  em 5 mTorr e 1 mTorr).

Nos filmes crescidos com tempos de até 4 min de deposição (na altura de  $Z = 32$  mm e  $T_{eff} = 9.7$  eV) foi investigada a morfologia microestrutural por STEM. Para isto se usou grades de microscopia de transmissão recobertas com um polímero (*formvar*) na forma de membrana. Nestas grades foram depositados fosfatos de cálcio durante 30 s, 60 s, 120 s e 240 s de tempo de deposição a temperatura ambiente, **Fig.5.33**.

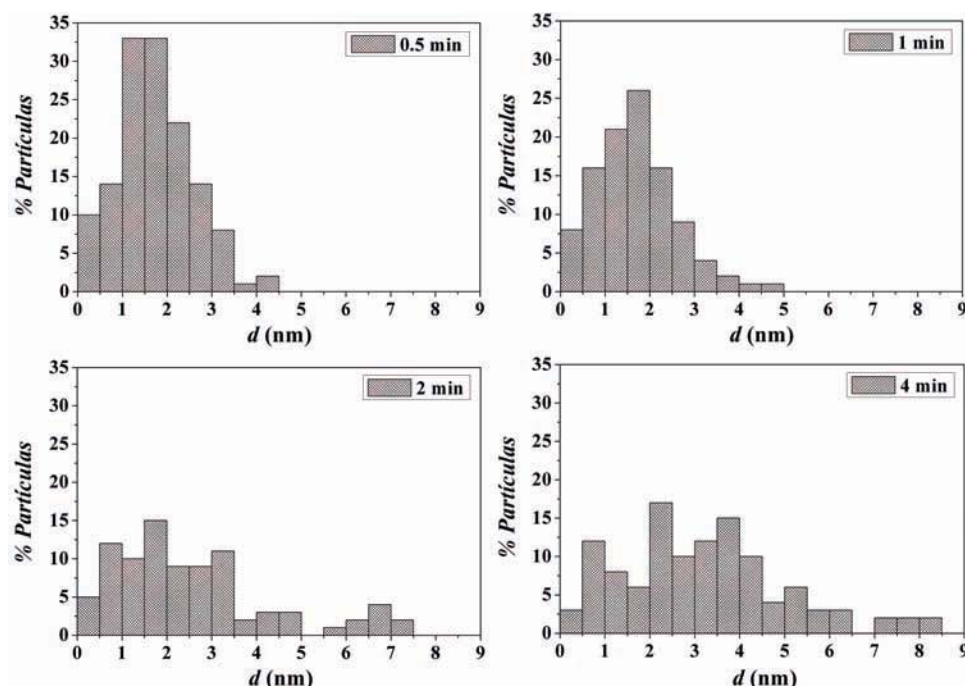


**Fig.5.33:** Imagens de STEM (campo escuro) das partículas depositadas com tempos de: (a) 30 s, (b) 1 min, (c) 2 min e (d) 4 min. A deposição foi feita a uma altura de  $Z = 32$  mm com um plasma a  $T_{eff} = 9.7$  eV (120 W de potência de RF e pressão de gás de Ar e  $\text{O}_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr).

Na **Fig.5.33**, pode-se observar dois tipos de morfologias depositadas durante as 4 etapas de deposição. A primeira é uma morfologia menos densa de cor cinza (marcado com uma seta na **Fig.5.33**) que ao longo do tempo de deposição vai crescendo e cobrindo os espaços vazios até sua totalidade nos 4 min de deposição (**Fig.5.33(d)**). A segunda morfologia observada são partículas em forma de pontos brancos (marcadas com um círculo na **Fig.5.33**), as quais são mais densas que a matriz cinza na imagem. Também, pode-se observar que estas duas morfologias coexistem durante toda a deposição, aumentando o diâmetro das partículas ao longo do tempo, indicando um crescimento como pode ser observado na **Fig.5.34**.

Partículas cristalinas de HA com dimensões de  $\approx 2 - 4$  nm foram observadas na imagem de cross-section feitas por HRTEM (**Fig.5.18(b)**) nos filmes fabricados com um

plasma a  $T_{eff} = 11.7 \text{ eV}$  (tempo de deposição de 15 min). Ao longo do tempo de deposição partículas nanométricas crescem em cristais maiores, como será mostrado mais adiante. A partir do modelo de crescimento dos filmes apresentados nas seções anteriormente, sugere-se que as partículas densas (pontos brancos) observados na imagem da **Fig.5.33** são os clusters de Posner que não se cristalizaram em HA devido a baixa temperatura do *plasma sheath* neste crescimento ( $T_{eff} = 9.7 \text{ eV}$ ).



**Fig.5.34:** Histogramas de distribuição do diâmetro das partículas depositadas pelo plasma a uma temperatura de  $T_{eff} = 9.7 \text{ eV}$  nos tempos de: (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 120 s e (d) 240 s. Estas medidas foram determinadas a partir das imagens obtidas pelo STEM na **Fig.5.33**.

Nas medidas feitas por GIXRD no filme de HA depositado com uma energia de  $T_{eff} = 9.7 \text{ eV}$  ( $Z = 32 \text{ mm}$ ), tempo de deposição de 180 min e a temperatura ambiente (RT), foi observado uma fase totalmente amorfa e/ou nanocristalina (**Fig.5.35(a)**). Este filme de CaP amorfo (ACP) após um tratamento térmico a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas em ambiente de gás de Ar tornou-se em uma estrutura totalmente cristalina de HA (**Fig.5.35(b)**). Este experimento confirmou que a falta de  $2 \text{ eV}$  na temperatura do *plasma sheath* no processo de deposição causou a formação de uma ACP do tipo  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  ou cluster de Posner que não teve energia suficiente para se transformar em uma HA cristalina. De qualquer forma, no processo de deposição por **RAMS** não houve a formação de fases amorfas não estequiométricas de HA (DHA) que poderiam levar ao aparecimento de fases adicionais de  $\alpha, \beta$ -TCP e CaO, após tratamentos térmicos como reportado em muitos trabalhos na

literatura (ver seção 3.3.6). O modelo de crescimento é apresentado na Fig.5.36.

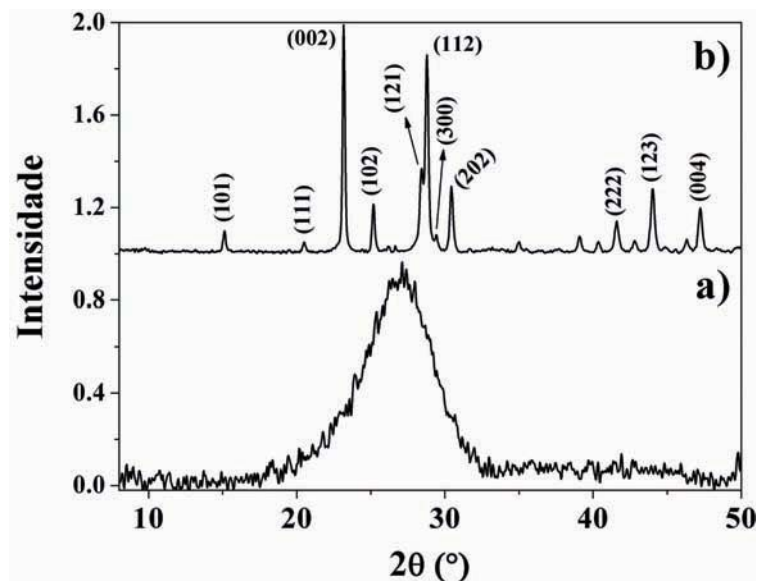


Fig.5.35: Padrão de GIXRD nos filmes depositados com um plasma a temperatura de  $T_{eff} = 9.7$  eV, tempo de 180 min, 120 W de potência, altura  $Z = 32$ mm e feitos a (a) temperatura ambiente (RT) e (b) tratado termicamente a 400 °C por 2 horas.

### Modelo de Crescimentos de Filmes de HA

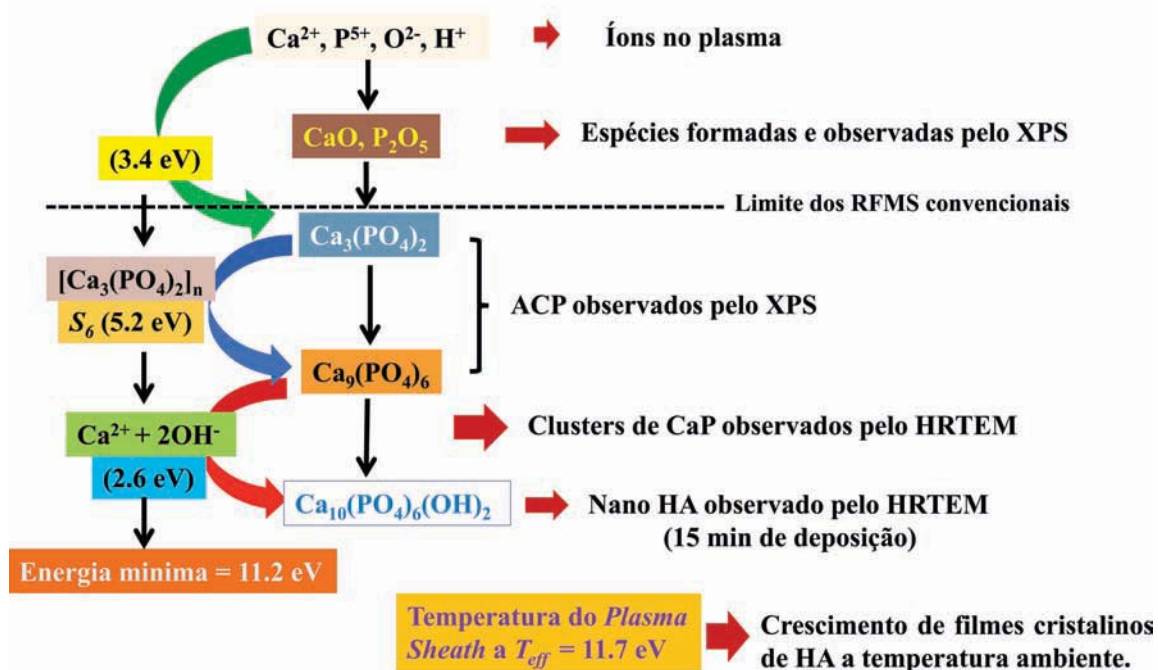
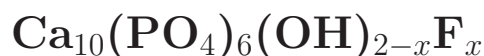


Fig.5.36: Esquema do modelo de crescimento de filmes finos cristalinos de HA produzidos pelo sistema RAMS.



## 5.3 Produção de filme de Hidroxiapatita Substituída com íons Flúor



### 5.3.1 Estrutura e estequiometria dos alvos de FHA30

O padrão de difração de raios-X do pó da amostra FHA30 tratada termicamente a 1100 °C por 2 horas é mostrado na **Fig.5.37(a)**. A indexação dos picos de difração revelou que a amostra é constituída por uma única fase cristalina: uma apatita com estrutura hexagonal de simetria  $P6_3/m$  [15]. A amostra apresenta parâmetros de célula unitária de  $a = 0.93906$  nm e  $c = 0.68843$  nm. O volume da célula unitária  $V = 0.60708$  nm<sup>3</sup> é menor que a HA (HA  $\rightarrow a = 0.94166$  nm,  $c = 0.68745$  nm,  $V = 0.60958$  nm<sup>3</sup>) [15], mas maior que a fluorapatita (FA  $\rightarrow a = 0.93666$  nm,  $c = 0.68839$  nm,  $V = 0.60395$  nm<sup>3</sup>) [147]. Este resultado reforça a hipótese da substituição da hidroxila pelo flúor na estrutura da HA.

O espectro de FTIR da amostra FHA30 (**Fig.5.37(b)**) apresentou vibrações típicas dos grupos fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) em 472 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_2$ ), 571 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_4$ ), 603 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_4$ ), 965 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_1$ ), 1045 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ) e 1094 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ) [148]. As bandas vibracionais em 676 cm<sup>-1</sup> e 742 cm<sup>-1</sup> estão deslocadas para maiores números de onda em relação à hidroxiapatita estequiométrica. Segundo o trabalho clássico de Fowler [149] sobre o espectro de FTIR da HA substituída por flúor, este efeito ocorre em estruturas ricas em F<sup>-</sup>,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{2-x}(\text{OH})_x$  onde as posições destas bandas vibracionais são 5 cm<sup>-1</sup> mais altas que a da HA (735 cm<sup>-1</sup> e 670 cm<sup>-1</sup>). Este efeito confirma a substituição parcial do OH<sup>-</sup> pelo F<sup>-</sup> na amostra FHA30.

Outro efeito importante no espectro de FTIR da amostra FHA30 foi o deslocamento da banda de 3570 cm<sup>-1</sup> associado ao grupo OH<sup>-</sup> da HA para 3534 cm<sup>-1</sup>. Segundo Fowler [149] o deslocamento desta banda de 3570 cm<sup>-1</sup> para 3535 cm<sup>-1</sup> está também relacionado com alta substituição do OH<sup>-</sup> pelo F<sup>-</sup>. Este resultado também confirma a substituição da hidroxila pelo flúor em altas concentrações na amostra FHA30.

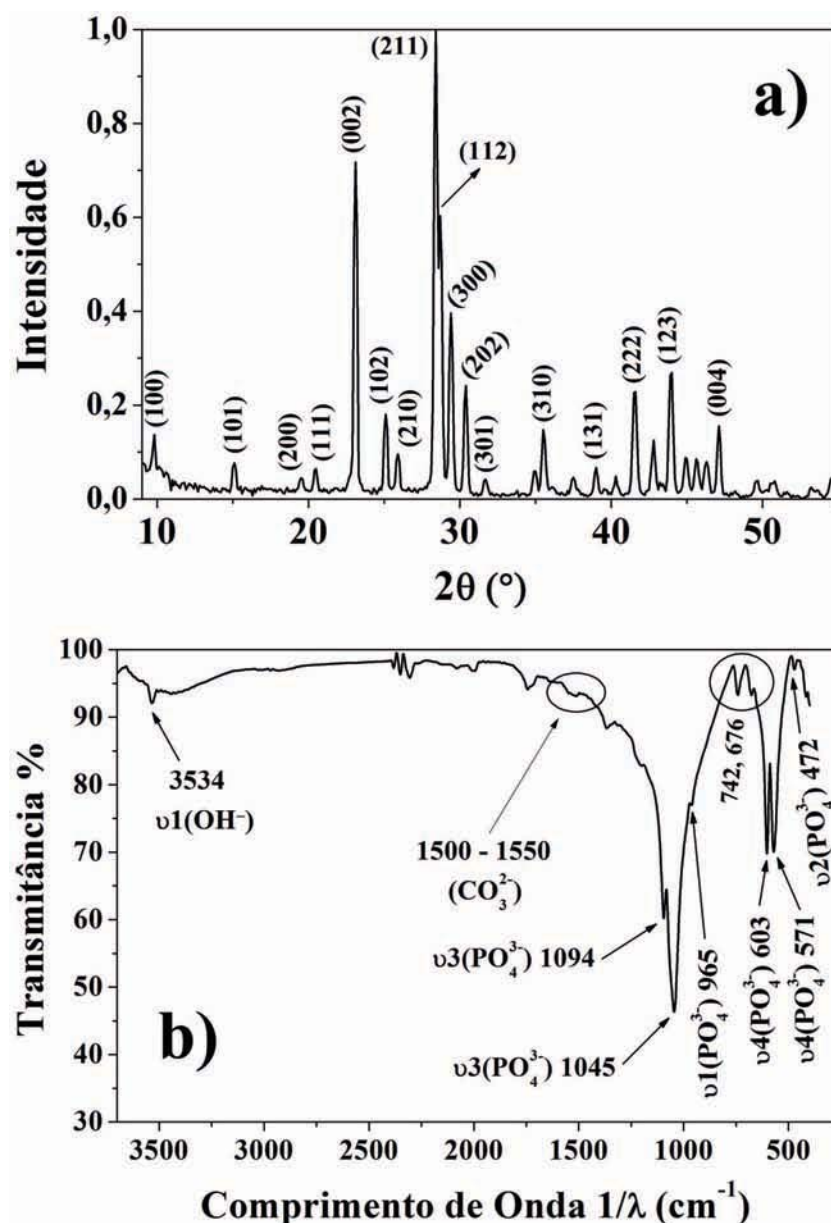
Os espectros de XPS do alvo de FHA30 tratada termicamente a 1100 °C por 2 horas, após limpeza (*sputtering*) com íons de Ar<sup>+</sup> (energia de 1 KV com tempo de 8 min) são apresentados na **Fig.5.38**. A limpeza com argônio provoca a remoção quase total dos íons carbonato e carbonos orgânicos (hidrocarbonos de ligação simples, CH<sub>x</sub>) que foram adsorvidos na superfície da pastilha de FHA30 quando em contato com o ar atmosférico. A **Fig.5.38(a)** mostra o espectro total contendo os picos referentes a cada elemento presente na superfície da amostra. Medidas de XPS em alta resolução foram feitas na região dos picos de: C1s, O1s, P2p, Ca2p e F1s (**Fig.5.38(b-f)**). A partir desses espectros foi possível fazer um ajuste (*peak-fitting*) dos envelopes de cada pico dos

elementos, determinando-se as energias de ligação de cada um deles.

O ajuste do envelope do pico de  $\text{C}1s$ , **Fig.5.38(b)** apresentou duas energias em: 284.6 eV e 289.1 eV. A energia em 284.6 eV representa os hidrocarbonos adsorvidos a partir do ar atmosférico, esta também foi usada para corrigir o deslocamento de energia de todos os espectros, causados por efeitos de carregamento sobre o material cerâmico. A outra energia do carbono em 289.1 eV foi atribuída a energia dos carbonos ligados aos oxigênios C-O, formadores dos grupos  $\text{CO}_3^{2+}$  [134].

No ajuste do pico do  $\text{O}1s$  foram determinadas energias de ligação em: 530.7 eV e 528.4 eV, **Fig.5.38(c)**. A energia de ligação do  $\text{O}1s = 530.7 \text{ eV}$  é característica dos oxigênios ligados ao fósforo formando íons  $\text{PO}_4^{3+}$ , oxigênios de íons  $\text{OH}^-$  e oxigênios ligados ao carbono dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  (sendo este último de baixa concentração) [134]. A energia do  $\text{O}1s = 528.4 \text{ eV}$  representa os oxigênios dos sítios OI, OII e OIII ligados aos cálcios dos sítios CaI e CaII na estrutura da HA [66, 134].

O ajuste do envelope  $\text{P}2p$  indicou duas energias em: 133.1 eV e 130.6 eV (**Fig.5.38(d)**). A energia do  $\text{P}2p_{3/2} = 133.1 \text{ eV}$  pertence a energia de ligação do fósforo ligado aos oxigênios (OI, OII, 2OIII) formando os íons  $\text{PO}_4^{3+}$  na estrutura da HA [134]. A energia do  $\text{P}2p_{3/2} = 130.6 \text{ eV}$  é característica de fósforos ligados a hidrocarbonos ( $\text{C}1s = 284.6 \text{ eV}$ ) na superfície do filme. Este último pico possui baixa intensidade (similar à intensidade do carbono orgânico 284.6 eV, **Fig.5.38(a)**) [134].



**Fig.5.37:** a) XRD a  $\lambda = 0.1377$  nm e (b) FTIR da amostra FHA30 em pó sinterizada a  $1100$  °C por 2 horas.

O ajuste do envelope do  $\text{Ca}2p$  indicou duas energias de ligação em:  $347.0$  eV e  $345.2$  eV (**Fig.5.38(e)**). A energia do  $\text{Ca}2p_{3/2} = 347.0$  eV pertence aos CaI e CaII ligados aos oxigênios na estrutura da HA [141]. A segunda energia ajustada do  $\text{Ca}2p_{3/2} = 245.2$  eV, pertence aos cálcios ligados aos oxigênios de contaminantes adsorvidos na superfície da pastilha da FHA30.

O ajuste do envelope do  $\text{F}1s$  revelou a existência de duas energias em:  $684.2$  eV e  $682.1$  eV (**Fig.5.38(f)**). A energia do  $\text{F}1s = 682.1$  eV com baixa intensidade é atribuída a ligações formadas entre o flúor e contaminantes formados na superfície da pastilha devido a adsorção de carbono do ar na superfície do material [150]. A energia do  $\text{F}1s = 684.2$  eV foi atribuída ao flúor ligado aos CaII (F-CaII) na estrutura da hidroxiapatita [134,151].

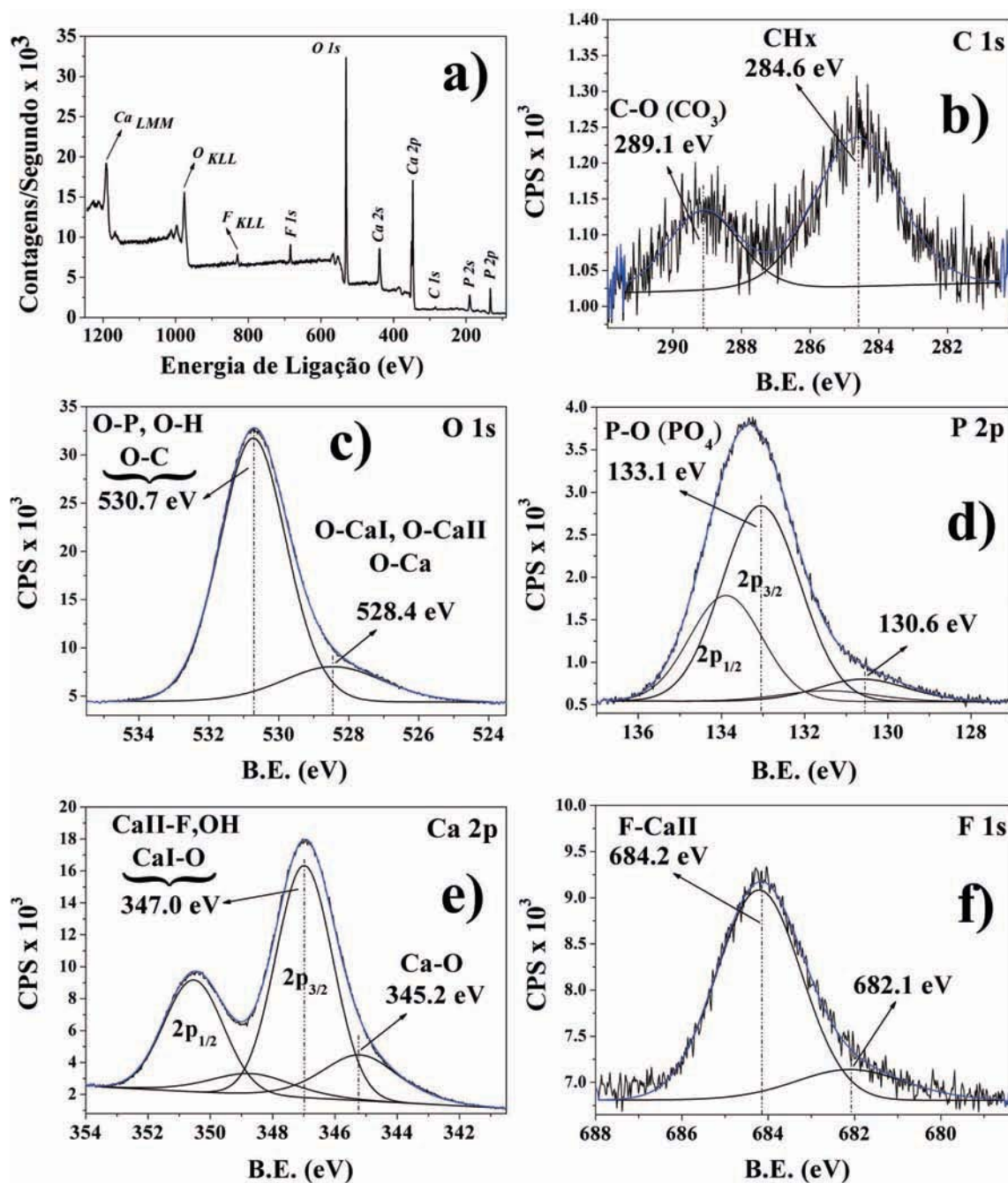


Fig.5.38: Espectros de XPS da FHA30 (pastilha sinterizada a 1100 °C por 2 horas) mostrando: (a) O espectro total após um ligeiro *sputtering* com íons de Ar (8 min) e os espectros de alta resolução para os picos de (b) C1s, (c) O1s, (d) P2p, (e) Ca2p e (f) F1s.

### 5.3.2 Parâmetros do plasma com alvos de FHA30

Como observado na seção 5.2, a formação de filmes de HA estequiométricos e cristalinos sobre diversas superfícies (Si(100) e Ti) depositados a temperatura ambiente,

são fortemente dependentes das propriedades termodinâmicas do plasma. Com respeito a isto, após se caracterizar estruturalmente os alvos de FHA30, a sonda de Langmuir foi usada para se caracterizar o plasma formado a 110 W de potência de RF com pressão de gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr, respectivamente e na altura ao redor da posição  $Z = 29$  mm (**Tab.5.4**).

Tabela 5.4: Parâmetros do plasma,  $\phi_{p(e)}$ ,  $n_e$ ,  $\langle \varepsilon \rangle$  e  $T_{eff}$ , usando-se alvos de FHA no plasma com potência de 110 W e em diferentes alturas  $Z$ .

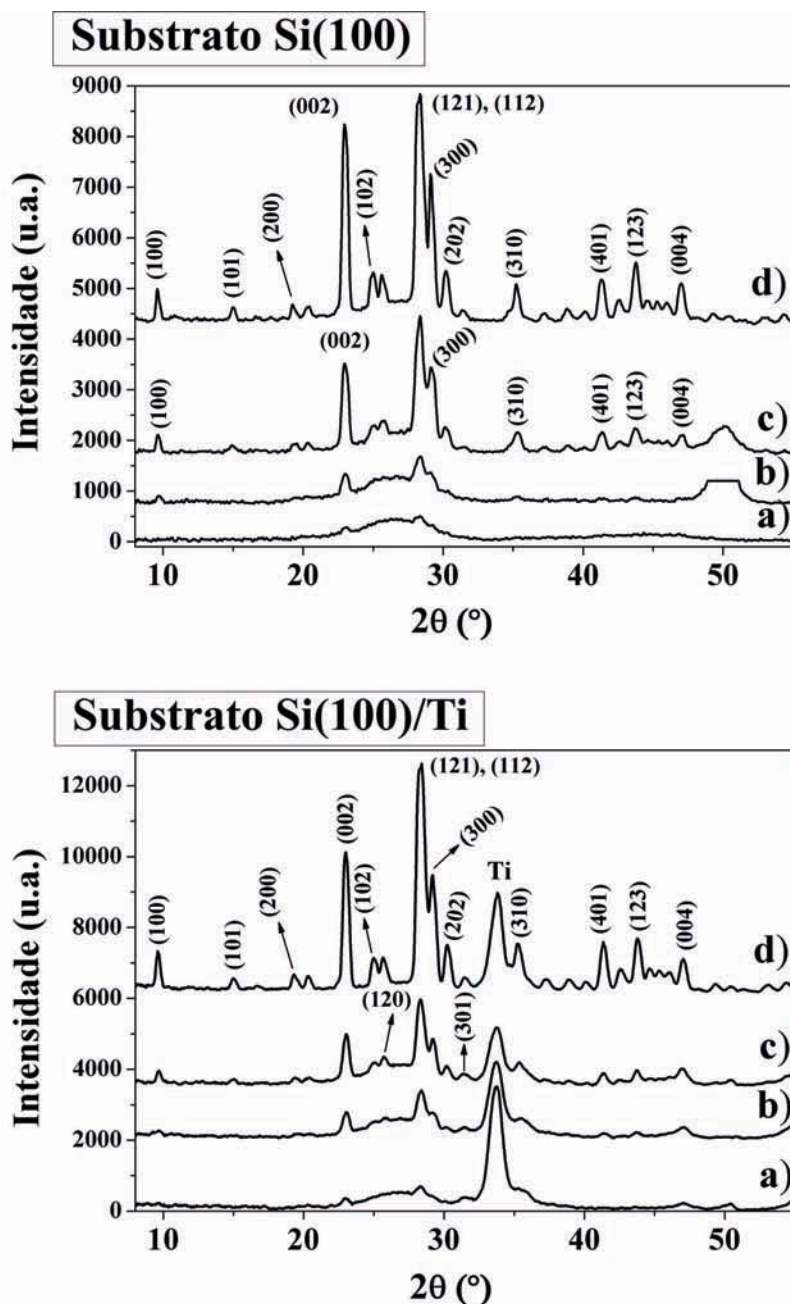
Borda do Plasma	Parâmetros do Plasma			
	$\phi_{p(e)}$ (V)	$n_e \times \text{E15}$ (m <sup>-3</sup> )	$\langle \varepsilon \rangle$	$T_{eff}$ (eV)
$Z = 28$ mm	18.3	1.19	13.8	9.2
$Z = 30$ mm	20.3	1.25	12.9	8.6

### 5.3.3 Crescimento de filmes de FHA e estabilidade

A composição dos filmes de FHA e a influência do flúor na estrutura dos filmes foram investigados a partir das amostras produzidas com 110 W de potência, pressão do gás de Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr e com tempos de deposição desde 45 - 180 min (**Tab.4.2**). Nestas condições de deposição, as espessuras dos filmes foram variadas desde 15 nm (tempo de 5 min) até 540 nm (tempo de 180 min).

Para tempos curtos de deposição (menor que 45 min), o padrão de GIXRD mostrou uma desorganização estrutural (**Fig.5.39**), exibindo um largo envelope na região onde a HA tem os picos mais intensos ( $20^\circ < 2\theta < 32^\circ$ ). Este largo envelope, observado também nos filmes de HA em curtos tempos (**Fig.5.17(a)**) é atribuído à alta desorganização estrutural ou à formação de nanodomínios cristalinos de HA, como foi demonstrado na seção 5.2.3. Nos padrões de difração da **Fig.5.39**, os filmes de FHA cristalizaram com o aumento do tempo de deposição. Em 135 nm de espessura (filme depositado a 45 min), o GIXRD mostrou baixas intensidades de picos referentes aos planos (002) e (121) (planos principais da HA) os quais estão superpostos ao largo envelope, indicando o início do processo de cristalização. Com o aumento da espessura (aumento do tempo de deposição) se observou a diminuição do largo envelope, enquanto que se incrementou a contribuição cristalina nos filmes. Para um tempo de deposição de 180 min (540 nm de espessura) os padrões de GIXRD foram típicos de uma fase de apatita de alta ordem cristalina (espaço grupal P6<sub>3</sub>/m), como observado na **Fig.5.39(d)**.

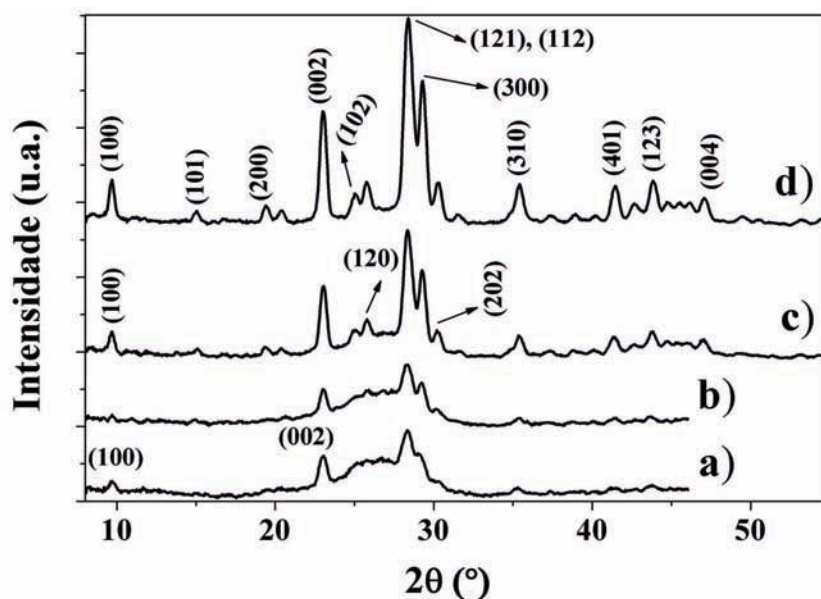
Um similar comportamento foi obtido quando os filmes foram depositados sobre substratos de Si/Ti (quarta série da **Tab.4.2**), confirmando a reprodutibilidade de cristalização de filmes de FHA sobre diferentes substratos (**Fig.5.39**). Além disso, fases minerais como CaO, CaF<sub>2</sub> e  $\alpha, \beta$ -TCP não foram observadas nos filmes depositados sobre Si(100) e Si/Ti. Estes resultados iniciais mostram que a temperatura do plasma em  $T_{eff} \approx 9.0$  eV é suficiente para formar filmes de FHA com uma leve desordem estrutural.



**Fig.5.39:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) em ângulo rasante de  $\phi = 0.5^\circ$  dos filmes que foram produzidos com tempo de deposição de (a) 45 min, (b) 60 min, (c) 90 min e (d) 180 min. Os filmes de FHA foram feitos a uma taxa de deposição de 3 nm/min ( $Z = 29$  mm,  $T_{eff} \approx 9.0$  eV) com um plasma a 110 W de potência e pressão de Ar e  $\text{O}_2$  de 5 mTorr and 1 mTorr.

A transformação de fases desordenadas para fases cristalinas em baixos tempos de deposição (menores que 500 nm) só foi possível com o aquecimento dos substratos momentos antes de iniciar a deposição. Isto é, antes de iniciar a deposição, os substratos foram aquecidos em diferentes temperaturas, desde temperatura ambiente (RT) até 300

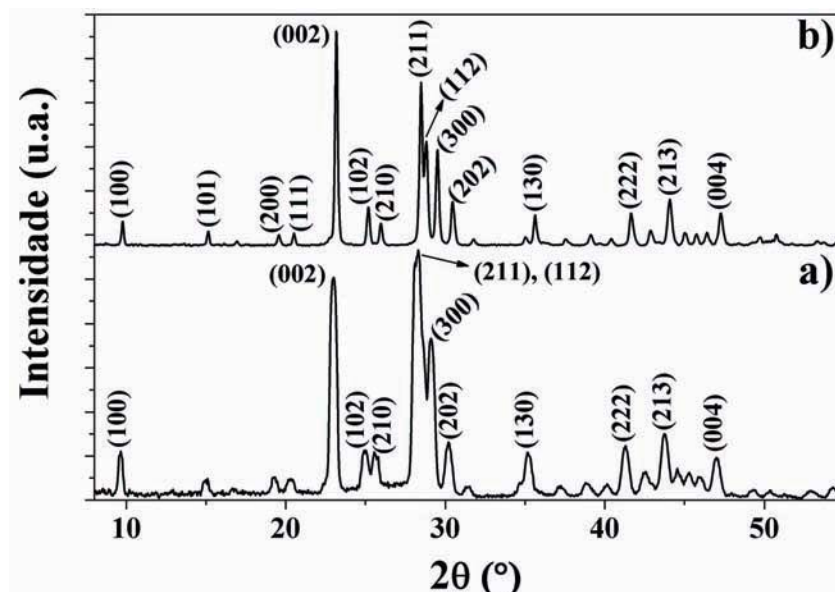
°C por 15 min e se desligando o aquecedor momentos antes de se iniciar a deposição. Como pode se observar na **Fig.5.40**, este efeito de pré-aquecimento produz um incremento na cristalinidade dos filmes de FHA de fases desorganizadas. O incremento da temperatura inicial na superfície do substrato produz um rápido equilíbrio térmico entre a o *plasma sheath* e a superfície do substrato, favorecendo a uma formação de filmes com maior organização estrutural.



**Fig.5.40:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) em ângulo rasante de  $\phi = 0.5^\circ$  dos filmes produzidos a 110 W, tempo de deposição de 60 min (espessura de 180 nm) e a temperatura inicial do substrato de: (a) RT, (b) 100 °C, (c) 200 °C e (d) 300 °C.

Dos resultados de pré-aquecimento do substrato, pode-se concluir que um pequeno aumento na temperatura inicial do substrato é suficiente para acelerar a transformação de fases amorfas (ou nanocristalinas ou com muito estresse) para fases cristalinas em filmes com 180 nm de espessura. Comparando com outros processos de deposição, o sistema **RAMS** é capaz de produzir filmes nanométricos cristalinos e estequiométricos de HA e FHA (menores que 500 nm), os quais não foram capazes de serem produzidos em outros processos químicos ou físicos de deposição (ver seção 3.3).

A estabilidade dos filmes cristalinos de FHA de espessuras de 570 nm também foi avaliada. Para isto, o filme foi tratado termicamente a 600 °C por 2 horas em ambiente de gás de Ar. Os padrões de GIXRD antes do tratamento (**Fig.5.41(a)**) e depois do tratamento térmico (**Fig.5.41(b)**) mostraram que não houve uma decomposição térmica, indicando que o plasma formou um filme de FHA com uma excelente estequiometria. Outras fases minerais como  $\alpha, \beta$ -TCP, CaO e  $\text{CaF}_2$  não foram observadas após o tratamento térmico.



**Fig.5.41:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) em ângulo rasante de  $\phi = 0.5^\circ$  do filme depositado a 120 W na posição  $Z = 29$  mm com tempo de deposição de 180 min (espessura de 570 nm), (a) sem tratamento térmico e (b) tratado a  $600^\circ\text{C}$  por 2 horas baixo fluxo de gás de Ar.

### 5.3.4 Incorporação do Flúor na estrutura dos filmes

A formação da HA com incorporação de íons flúor no processo de deposição pode ser garantida, desde que o plasma tenha a suficiente energia para formar a HA e FHA em substratos mantidos a temperatura ambiente. Medidas usando-se a sonda de Langmuir (ver **Tab.5.4**) mostraram que a temperatura do *plasma sheath* na altura próximo a  $Z = 29$  mm foi de  $T_{eff} \approx 9.0$  eV. Esta energia é suficiente para: i) formar um isômero da forma  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  com 3.4 eV de temperatura [64], ii) nuclear estes isômeros e formar um cluster de Posner da forma  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  com 4.3 eV a 5.2 eV [60], iii) substituir íons  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$  na estrutura da HA com apenas 0.1 eV [152] e iv) cristalizar a estrutura formada com apenas 0.3 eV a 1.2 eV.

Para confirmar esta hipótese, a incorporação do flúor na estrutura dos filmes foi avaliada por XPS, FTIR e GIXRD. Os filmes de baixa ordem cristalina, depositados a 5 min (espessura de 15 nm), mostraram um espectro de XPS com energias de ligação típicas de fosfatos de cálcio:  $\text{Ca}2p_{3/2} = 347.1 \pm 0.2$  eV,  $\text{P}2p_{3/2} = 132.9 \pm 0.2$  eV e  $\text{O}1s = 530.9 \pm 0.2$  eV e  $\text{O}1s = 528.1 \pm 0.2$  eV, conforme se mostra na **Tab.5.5**. Também, um intenso pico de  $\text{F}1s$  foi observado com uma energia de ligação de  $\text{F}1s = 684.3 \pm 0.2$  eV, a qual pode ser atribuído à substituição dos íons  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$  na estrutura da HA [141]. Esta energia de ligação do  $\text{F}1s$  permaneceu constante ao longo do tempo de deposição desde 5 min - 180 min (15 nm - 540 nm de espessura). O mesmo comportamento foi



observado para as energias de ligação dos  $\text{Ca}2p$  e  $\text{P}2p$ , como observa-se na **Fig.5.42**.

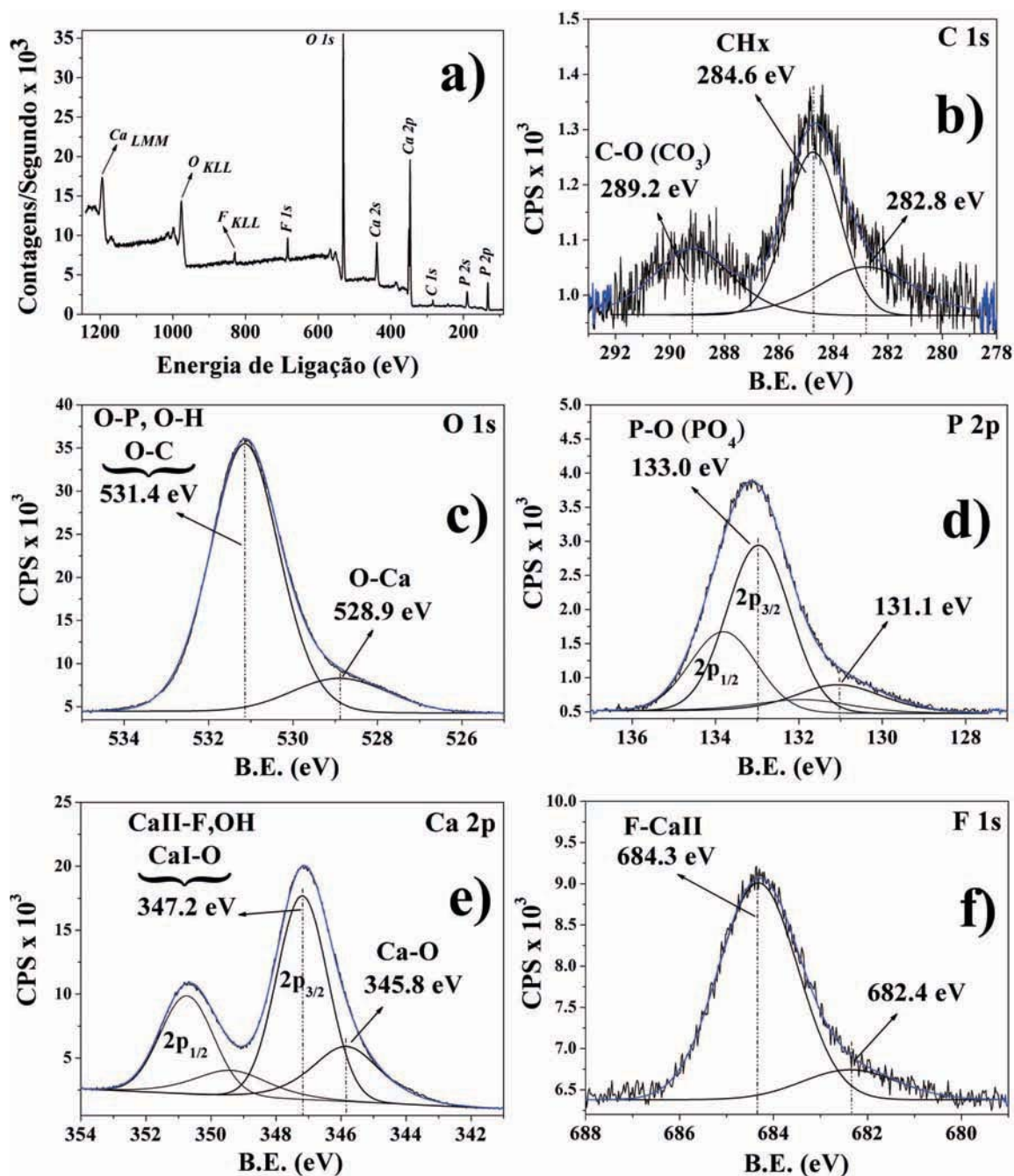
Na **Tab.5.5** pode-se observar que a estequiometria na superfície do filme permaneceu constante com o tempo de deposição. Além disso, as energias de ligação dos filmes foram similares as apresentadas pelos alvos de FHA30, como pode-se observar na **Tab.5.5**. Isto confirma que a estrutura do alvo foi reproduzida nos filmes. Também, os filmes cristalinos depositados a 180 min (540 nm de espessura) mostraram uma razão  $\text{Ca}/\text{P} = 1.68 \pm 0.04$  e  $\text{F}/\text{Ca} = 0.12 \pm 0.004$ . Estes resultados sugerem que a superfície do filme tem uma estequiometria próxima a  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.8}\text{F}_{1.2}$ .

Por outro lado, filmes de FHA depositados por técnicas como sol-gel, eletrodeposição e aerossol mostraram que esta estequiometria ( $\text{F}/\text{Ca} \approx 0.12$ ) apresenta melhor resistência à dissolução, como também melhoram a proliferação celular do que com os recobrimentos de HA [91, 101, 153, 154].

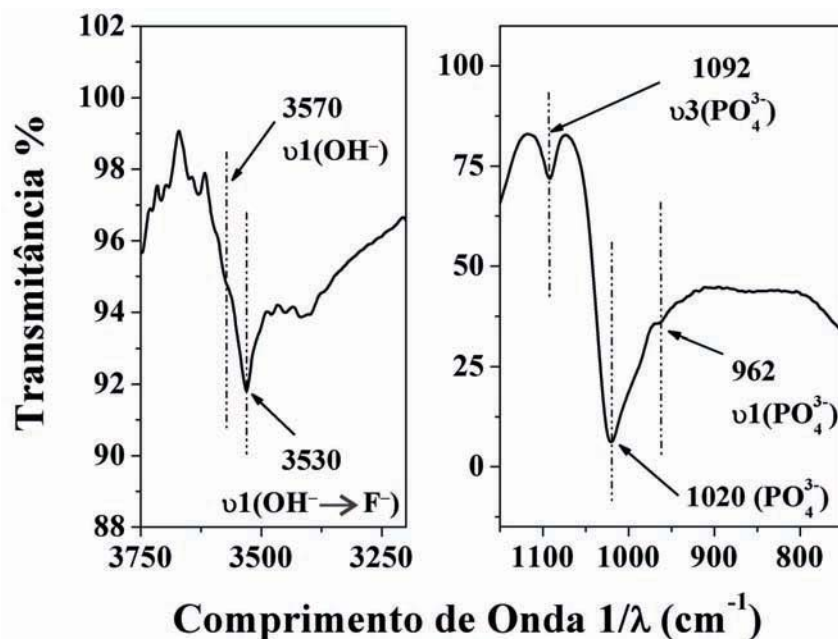
Tabela 5.5: Energias de ligação por XPS para os diferentes elementos que compõem a superfície do alvo e dos filmes. Todos os espectros foram calibrados a partir da energia do carbono orgânico  $\text{C}1s = 284.6 \text{ eV}$ .

Amostras	Elementos e Linhas Fotoeletrônicas				
	$\text{Ca}2p_{3/2} \text{ (eV)}$	$\text{P}2p_{3/2} \text{ (eV)}$	$\text{O}1s \text{ (eV)}$	$\text{F}1s \text{ (eV)}$	$\text{C}1s \text{ (eV)}$
Alvo de FHA30	347.0	133.1	530.7	684.2	289.1
	345.2	130.6	528.4	682.1	
	347.1	132.9	530.9	684.3	289.0
Filme de FHA/110W-5min			528.1		286.9
	347.1	133.0	531.4	684.3	289.2
Filme de FHA/110W-180min	345.8	131.1	528.9	682.4	282.8

A incorporação dos íons  $\text{F}^-$  na estrutura dos filmes também foi avaliada pela espectroscopia de FTIR em modo ATR. Os filmes depositados a 180 min (540 nm de espessura) mostraram uma similar posição das bandas de vibração que do alvo de FHA30 tratado a 1100 °C, como observa-se na **Fig.5.43**. Bandas típicas de grupos fosfatos na estrutura da HA estiveram presentes em  $1092 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1020 \text{ cm}^{-1}$  e  $962 \text{ cm}^{-1}$ . A banda ( $\nu_1$ ) dos íons  $\text{OH}^-$  na HA não foi mais observada na posição de  $3570 \text{ cm}^{-1}$  mas sim na posição  $3530 \text{ cm}^{-1}$ , como observa-se na **Fig.5.43**. Como discutido na seção 5.3.1, este deslocamento da banda de  $\text{OH}^-$  foi devido à substituição dos íons  $\text{OH}^-$  pelos íons  $\text{F}^-$  na estrutura da HA, como foi mostrado por Fowler [149].



**Fig.5.42:** Espectros de XPS dos filmes de FHA depositados a 110 W de potência, 180 min e pressão do gás de argônio e oxigênio de 5 mTorr e 1 mTorr ( $Z = 29$  mm), mostrando: (a) o espectro total após um ligeiro *sputtering* com íons de Ar ( $1 \text{ kV} \times 4 \text{ min}$ ) e espectros de alta resolução nos picos de (b) C1s, (c) O1s, (d) P2p, (e) Ca2p e (f) F1s.

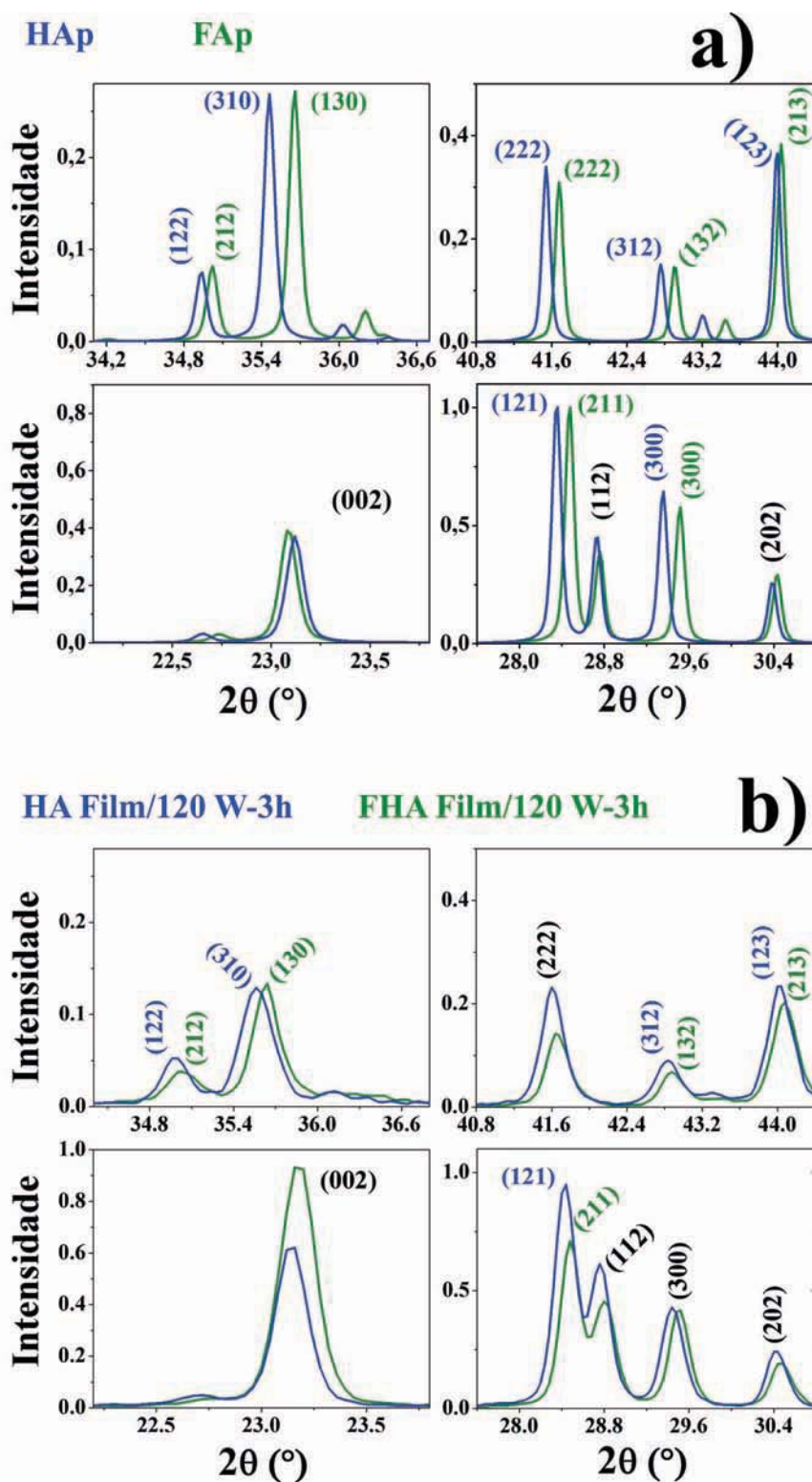


**Fig.5.43:** Espectro de FTIR do filme produzido com tempo de deposição de 180 min, potência de RF de 110 W e altura de  $Z = 29$  mm ( $T_{eff} \approx 9.0$  eV). O plasma teve uma composição de gás de argônio e oxigênio a uma pressão de 5 mTorr e 1 mTorr.

Informações adicionais da substituição dos íons  $\text{OH}^-$  pelo  $\text{F}^-$  foram obtidas a partir dos padrões de GIXRD. Para isto, os padrões de GIXRD do filme de FHA foram comparados com o padrão de GIXRD do filme de HA e também comparados com os padrões de XRD de sistemas puros de HA e FA em pó.

Os filmes de FHA e HA foram depositados por 180 min (120 W,  $Z = 29$  mm) e depois tratados termicamente a  $600$  °C por 2 horas. O tratamento térmico foi realizado para reduzir efeitos de estresse e deformação nos padrões de GIXRD.

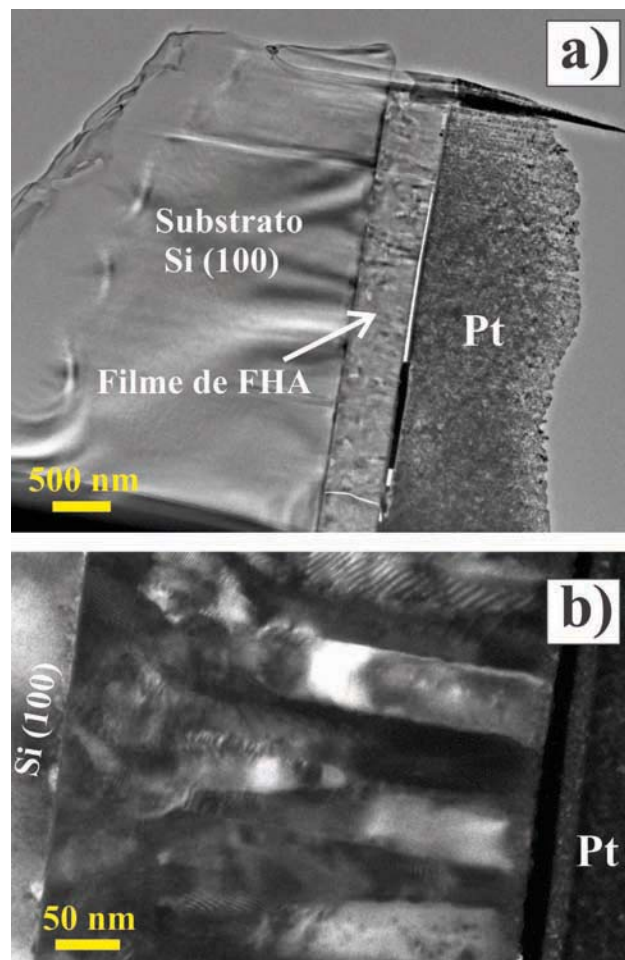
Como mostramos na **Fig.5.44(a)**, os padrões de XRD do pó da FA mostra um deslocamento nos picos de difração para ângulos ( $2\theta$ ) maiores quando comparado com o pó da HA, indicando uma contração nos parâmetros de rede da estrutura. O valor mais alto do deslocamento foi de  $\Delta 2\theta \approx 0.15^\circ$  a qual acontece quando existe uma total substituição dos íons  $\text{OH}^-$  pelo  $\text{F}^-$  na estrutura da HA. Similar comportamento foi observado com os padrões de GIXRD dos filmes de FHA e HA, como é observado na **Fig.5.44(b)**. O deslocamento nas posições dos picos de difração do filme de FHA foi menor do que os  $0.1^\circ$  ( $\Delta 2\theta < 0.1^\circ$ ) com respeito ao filme de HA. Esta observação qualitativa confirma a hipótese de uma substituição parcial dos íons  $\text{OH}^-$  pelos íons  $\text{F}^-$  na estrutura dos filmes.



**Fig.5.44:** Comparação dos padrões de difração entre: a) uma hidroxiapatita padrão (cor azul) [15] e uma Fluorapatita padrão (cor verde) [147] e b) de um filme de HA (cor azul) e um filme de FHA (cor verde). Os filmes foram preparados na mesma altura  $Z = 29$  mm, tempo de deposição de 180 min e pressão de gás de argônio e oxigênio de 5 mTorr e 1 mTorr e tratados termicamente a 600 °C/2h, respectivamente.

### 5.3.5 Morfologia estrutural dos filmes de FHA produzidos por RAMS

A estrutura dos filmes de FHA em escala nanométrica foi analisada por TEM e HRTEM. Para isto, um filme de FHA depositado a 110 W (540 nm de espessura) sobre Si(100) foi preparado por FIB, como observa-se na **Fig.5.45(a)**. As imagens por TEM em campo escuro (**Fig.5.45(b)**) mostraram que o filme é composto por uma textura densa e uniforme conformada por cristais colunares da ordem dos 50 - 200 nm de altura e orientados perpendicularmente à superfície do substrato. A difração de elétrons e as imagens de HRTEM revelaram que todo o filme de FHA foi composto por uma fase de apatita com estrutura policristalina. Nanodomínios cristalinos de FHA e fases desorganizadas também foram observadas em alguns limites de borda dos cristais.

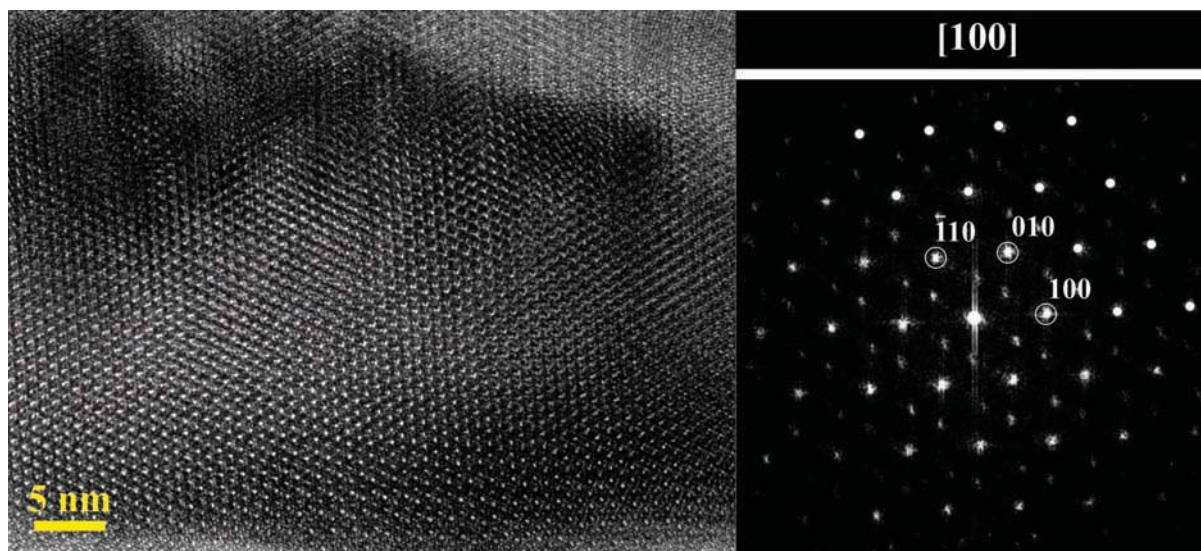


**Fig.5.45:** Imagens feitas por TEM sobre o filme de FHA mostrando: (a) o corte de cross-section feito por FIB e (b) estrutura do filme de FHA feita por campo escuro. O filme foi preparado a temperatura ambiente a uma potência de 110 W com altura de  $Z = 29$  mm e temperatura do plasma a  $T_{eff} \approx 9.0$  eV.

Por outro lado, desde o ponto de vista do modelo estrutural das zonas de crescimento de Thornton [155], o filme de FHA observado na **Fig.5.45(b)** cresceu de acordo a zona de transição ou zona T. Se esta condição é aplicada na produção de filmes de FHA, a razão da temperatura do substrato ( $T_s$ ) vs temperatura de fusão do material depositado ( $T_m$ ) deveria estar na faixa de  $0.3 < T_s/T_m < 0.5$ . Como a temperatura de fusão da FHA é de aproximadamente  $T_m = 1900$  K [156], segundo o modelo de Thornton, a temperatura do substrato durante o processo de deposição deveria ser de  $570 \text{ K} < T_s < 950 \text{ K}$  mas, os substratos de Si(100) foram mantidos a temperatura ambiente durante toda a deposição. Por tanto, a energia cedida aos filmes foi causada pelo bombardeio dos íons e elétrons que chegaram à superfície do substrato-filme com energias cinéticas da ordem dos  $\varepsilon_s \geq T_{eff}/2$  e velocidades maiores que da velocidade de Bohm (ver **Eq.3.22**).

Vários autores tem determinado que o incremento da temperatura do plasma em processos de deposição provocam aumentos de temperatura na superfície do substrato e não em todo o substrato [157–159]. Se isto é certo, estes trabalhos confirmariam esta hipótese de que o substrato de Si(100) durante o processo de deposição adquiriu uma temperatura da ordem dos  $570 \text{ K} < T_s < 950 \text{ K}$  por efeitos de bombardeio de elétrons, íons e partículas neutras provenientes do *plasma sheath*.

Por outro lado, imagens de HRTEM e sua FFT (transformação rápida de Fourier) sobre um dos cristais formados no filme, mostrou que este cresceu ao longo da direção [001], como pode se observar na **Fig.5.46**.



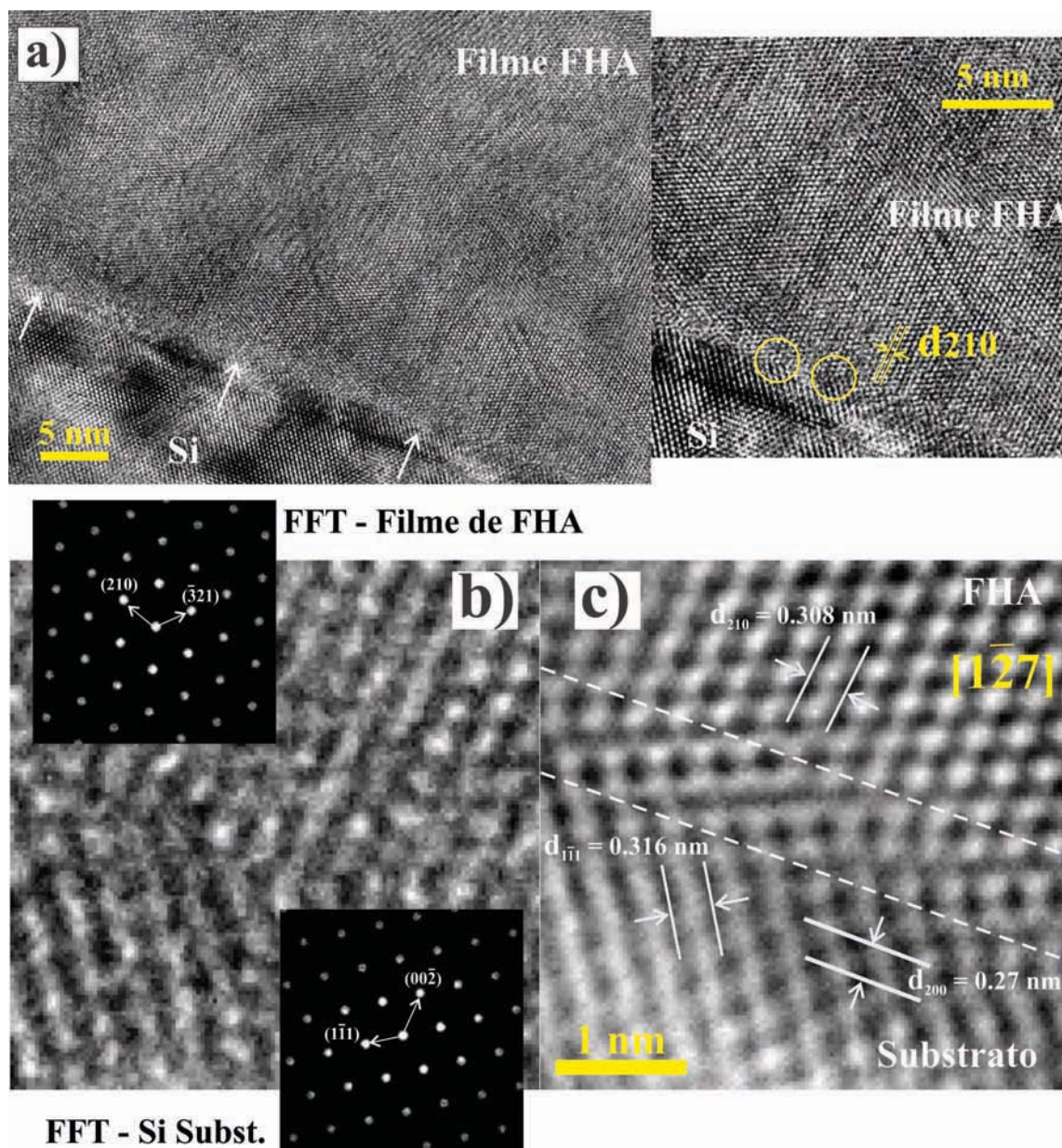
**Fig.5.46:** Imagem de HRTEM e sua FFT no filme mostrando um cristalito de FHA orientado ao longo do eixo de zona [001]. O filme foi preparado a uma potência de 110 W com altura de  $Z = 29$  mm e temperatura do plasma a  $T_{eff} \approx 9.0$  eV.

Observando em detalhe os domínios cristalinos da **Fig.5.45**, pode-se destacar que houve um crescimento colunar desde a interface entre o substrato/filme até a su-

perfície do filme de FHA. Imagens de HRTEM na interface entre o substrato e o filme são mostradas na **Fig.5.47**. A partir das imagens de HRTEM se conseguiu modelar (FFT inversa) a zona da interface (*buffer*) provocada pela interação entre os átomos do filme de FHA e os átomos do substrato de Si. Também se observou uma falta de periodicidade da organização atômica entre o filme e o substrato, devido à diferença nos parâmetros de rede e distâncias interplanares, produzindo um defeito na primeira monocamada (1 nm) do filme, como pode se observar na **Fig.5.47(b,c)**.

A partir destes resultados e os da seção 5.1.2, pode-se dizer que a deposição do sistema **RAMS** é dominada pela energia dos íons do alvo. Vários autores tem determinado que a deposição por íons não só induz um aumento da temperatura na superfície do substrato, mas também podem acontecer outros efeitos tais como [160,161]:

- Mobilidade dos adatomos (*adatom mobility*).
- Acelerar a nucleação e crescimento do filme.
- Recristalização do filme depositado.
- Incremento da adesão entre o substrato e o filme.
- Redução do estresse no filme.



**Fig.5.47:** Imagem de HRTEM na interface do filme de FHA e o substrato de Si mostrando: (a) a organização atômica do filme de FHA em uma menor magnificação, (b) uma maior magnificação na interface (imagem real) e (c) a imagem simulada (FFT inversa) da imagem real em (b), mostrando as distâncias interplanares e a interface (*buffer*) entre os dois materiais. O filme foi depositado a temperatura ambiente com uma potência de 110 W, altura de  $Z = 29 \text{ mm}$  e temperatura do *plasma sheath* em  $T_{eff} \approx 9.0 \text{ eV}$ .

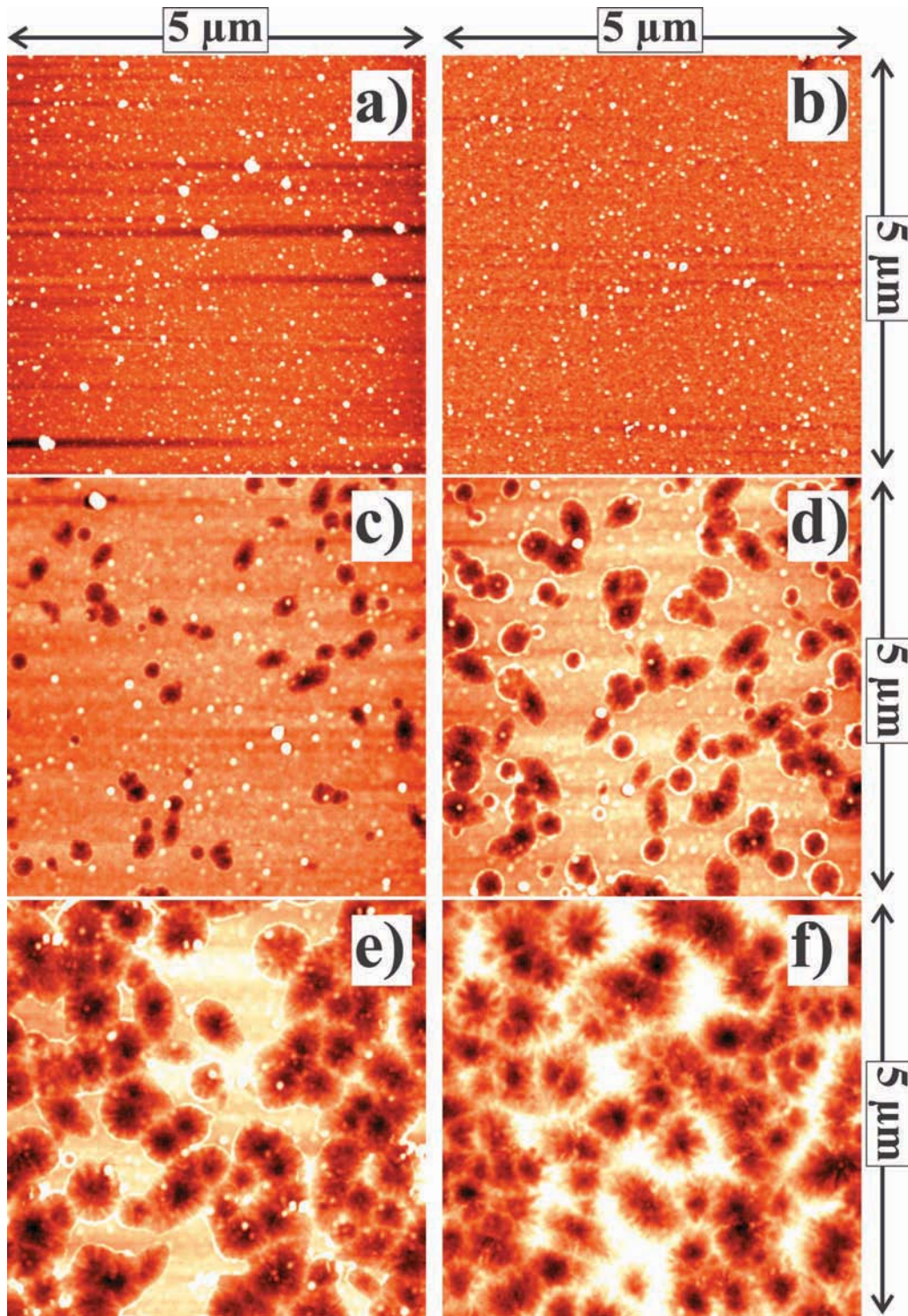
### 5.3.6 Topografia da superfície dos filmes de FHA

Medidas de AFM foram usadas para observar a evolução topográfica na superfície dos filmes produzidos ao longo do processo de deposição, como se pode observar na **Fig.5.48**.

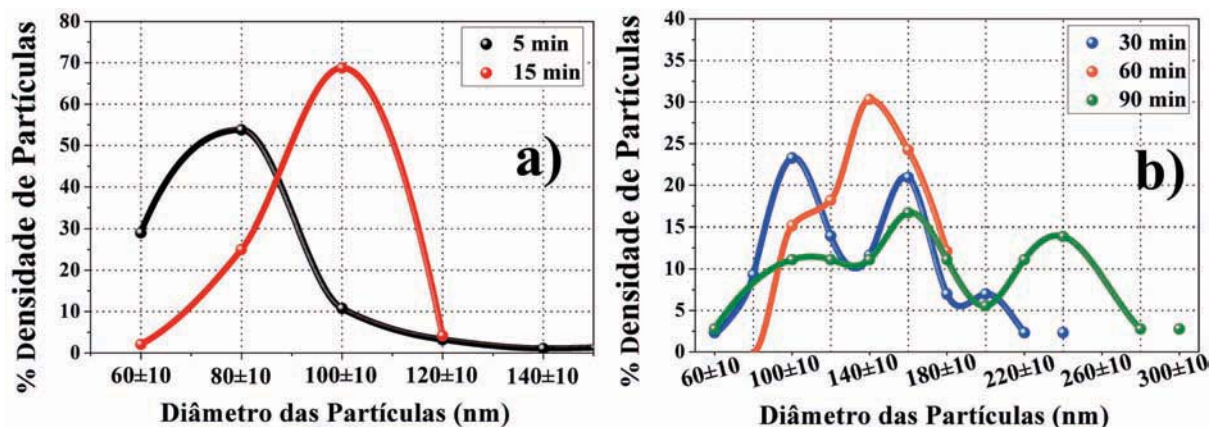


A primeira série de produção de filmes da **Tab.4.2** foi escolhida para este tipo de medida. A superfície do filme depositado durante 5 min (espessura de 15 nm - **Fig.5.48(a)**), apresentou uma distribuição de partículas com diâmetro médio de 80 nm (**Fig.5.49(a)**). A rugosidade média quadrática (RMS) do filme de 15 nm de espessura foi de 1.5 nm (**Tab.5.6**).

A distribuição do diâmetro das partículas observadas na superfície dos filmes foi incrementada com o tempo de deposição, como se observa na **Fig.5.49**. Até 15 min de deposição (espessura de 45 nm) os filmes apresentaram uma distribuição de partículas mais uniforme e unimodal (**Fig.5.49(a)**). Em tempos de deposição maiores, uma distribuição trimodal foi observada, indicando o início de crescimento das partículas a partir dos tamanhos de 100 nm (**Fig.5.49(b)**). Estas partículas maiores que 100 nm observadas na superfície dos filmes (**Fig.5.48**) apresentaram um aumento em sua quantidade e tamanho até alcançar um diâmetro médio de 240 nm (tempo de deposição de 180 min - espessura de 540 nm - **Fig.5.49(b)**). A rugosidade medida quadrática dos filmes (**Tab.5.6**) apresentou pequenas variações desde 1.5 nm até 2.5 nm para espessuras de filmes variando de 15 nm até os 540 nm, respectivamente.



**Fig.5.48:** Imagens por AFM dos filmes com tempo de deposição - espessura de: (a) 5 min - 15 nm, (b) 10 min - 30 nm, (c) 45 min - 135 nm, (d) 60 min - 180 nm, (e) 105 min - 315 nm e (f) 180 min - 540 nm. Plasma produzido com potência de RF de 110 W, composição de gases de Ar e  $\text{O}_2$  com pressão de 5 mTorr e 1 mTorr, posição em  $Z = 29$  mm,  $\Delta\Lambda = 3$  nm/min e  $T_{eff} \approx 9.0$  eV.



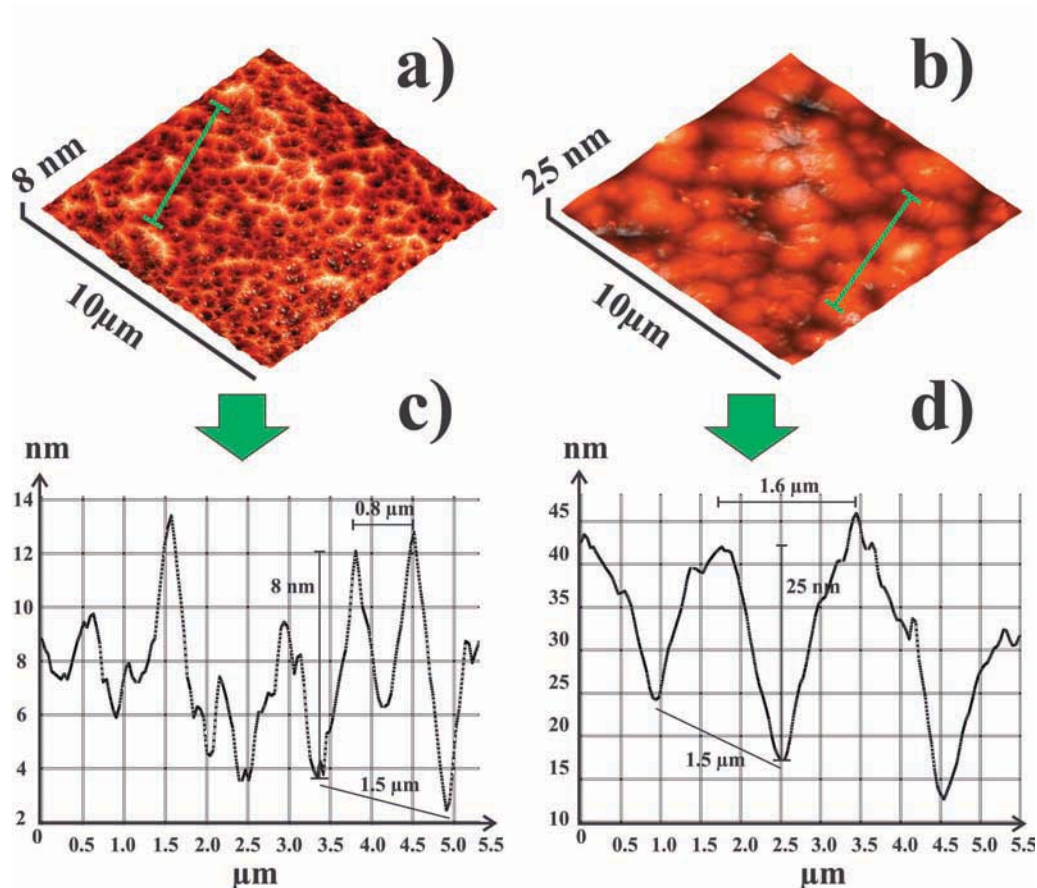
**Fig.5.49:** Distribuição do tamanho de partículas/grãos determinadas pelas medidas de AFM sobre os filmes com tempo de deposição - espessura de: (a) 5 min - 15 nm e 15 min - 45 nm, e (b) 30 min - 90 nm, 60 min - 180 nm e 90 min - 270 nm.

Tabela 5.6: Rugosidade média quadrática (RMS) dos filmes depositados em diferentes tempos. A rugosidade foi determinada por AFM em modo semi-contato. Os filmes foram produzidos a 110 W de potência de RF, pressão do gás Ar e O<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr e na posição de  $Z = 29$  mm.

	Amostras						
	Si(100)	5	15	30	60	90	180
Tempo de dep. (min)		5	15	30	60	90	180
$\Lambda$ (nm)		15	45	90	180	270	540
RMS ( $25\mu\text{m}^2$ ) (nm)	0.25±0.05	1.48±0.34	1.45±0.07	1.45±0.59	1.53±0.06	2.00±0.36	2.50±0.06

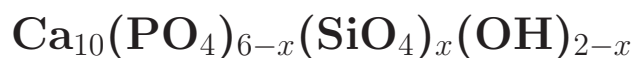
Uma comparação da morfologia de superfície dos filmes de FHA e HA é mostrada na **Fig.5.50**. Nesta **Fig.5.50**, pode-se observar que o flúor incorporada na estrutura da HA afetou a morfologia de superfície dos filmes e tamanho dos grãos ao longo do tempo de deposição, quando comparados com os filmes de HA sem substituição.

Na **Fig.5.50(a)**, pode-se verificar que a superfície da FHA é constituída por pequenos vales com diâmetros entre 200 - 900 nm. Do ponto de vista da aplicação biomédica, estruturas micro ou nano porosas sobre superfícies metálicas de Ti (e ligas de Ti) são usadas para capturar íons do plasma sanguíneo como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Estes íons beneficiam a forma rápida e crescimento de uma nova camada de CaP, melhorando a adesão e proliferação celular na superfície bioinerte do Ti, de acordo com os trabalhos de Bauer, Mendonça e Zhang [4, 57, 162]. Por tanto, pode-se dizer que a superfície nanoestruturada de FHA é uma boa candidata para respostas positivas na adesão e proliferação celular.



**Fig.5.50:** Comparação da morfologia nos filmes de: (a) FHA de 540 nm de espessura e (b) HA de 540 nm de espessura. Perfil da topografia nos filmes de: (c) FHA e (d) HA.

## 5.4 Filmes de Silicato-Hidroxiapatita



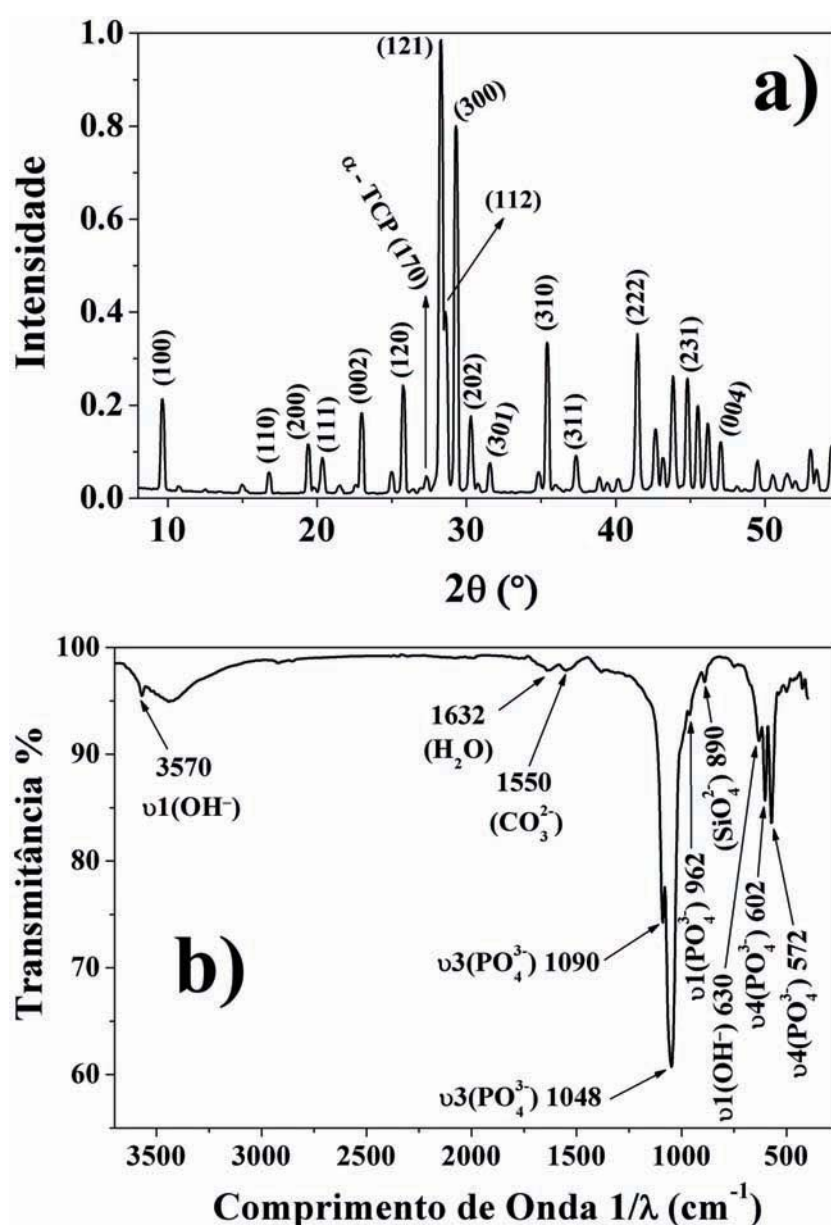
### 5.4.1 Estrutura dos alvos de SiHA

A Silicato-Hidroxiapatita (SiHA) foi sintetizada no grupo de biomateriais da Universidade de Limogne (França). A rota química e forma da preparação da síntese da Silicato-Hidroxiapatita (SiHA) foi realizada de acordo com o trabalho feito por M. Palard [72].

Com o material sintetizado se fizeram pastilhas de 5 g, com diâmetro de 35 mm. Estas pastilhas foram prensadas a uma carga de 5.5 toneladas e depois calcinadas a 1150° C por um tempo de 2 h. O padrão de GIXRD (**Fig.5.51(a)**) apresentou uma fase de  $\alpha$ -TCP de baixa intensidade, determinando que houve uma decomposição em pequenas quantidades nos alvos de SiHA (devido a alta temperatura durante o processo da sinterização). Outras fases como CaO ou Carnotita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{SiO}_4)_2$ ) [72] não foram

observadas na **Fig.5.51(a)**.

O espectro de FTIR da SiHA sinterizado a 1150 °C (**Fig.5.51(b)**) apresentou bandas típicas de íons fosfatos em 962  $\text{cm}^{-1}$ , 1048  $\text{cm}^{-1}$  e 1090  $\text{cm}^{-1}$  e dos íons hidroxila 630  $\text{cm}^{-1}$  e 3570  $\text{cm}^{-1}$ . Também foram observadas bandas dos íons  $\text{SiO}_4^{4-}$  em 890  $\text{cm}^{-1}$  e de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo A em 1550  $\text{cm}^{-1}$ . Como discutido na seção 3.2.2, a incorporação do  $\text{SiO}_4^{4-}$  na estrutura da HA provoca instabilidades químicas que levam a incorporação de íons carbonato na estrutura da HA para restauração da estabilidade química [72].



**Fig.5.51:** (a) Padrão de XRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) e (b) espectro de FTIR do alvo de SiHA sinterizada a 1150 °C por 2 horas.

Medidas de XPS também foram realizadas no material em pó da SiHA, **Fig.5.52**. O espectro de XPS total (**Fig.5.52(a)**) mostrou linhas espectrais dos O1s, Ca2p, C1s e

P2p. Outros elementos não foram observados no espectro amplo de XPS. Na SiHA em pó se usou a limpeza com *sputtering* para remoção de contaminante de carbono adsorvidos na superfície do pó. Entretanto, nos materiais em pó os contaminantes na superfície não são totalmente removidos, mantendo-se o pico do carbono (C1s).

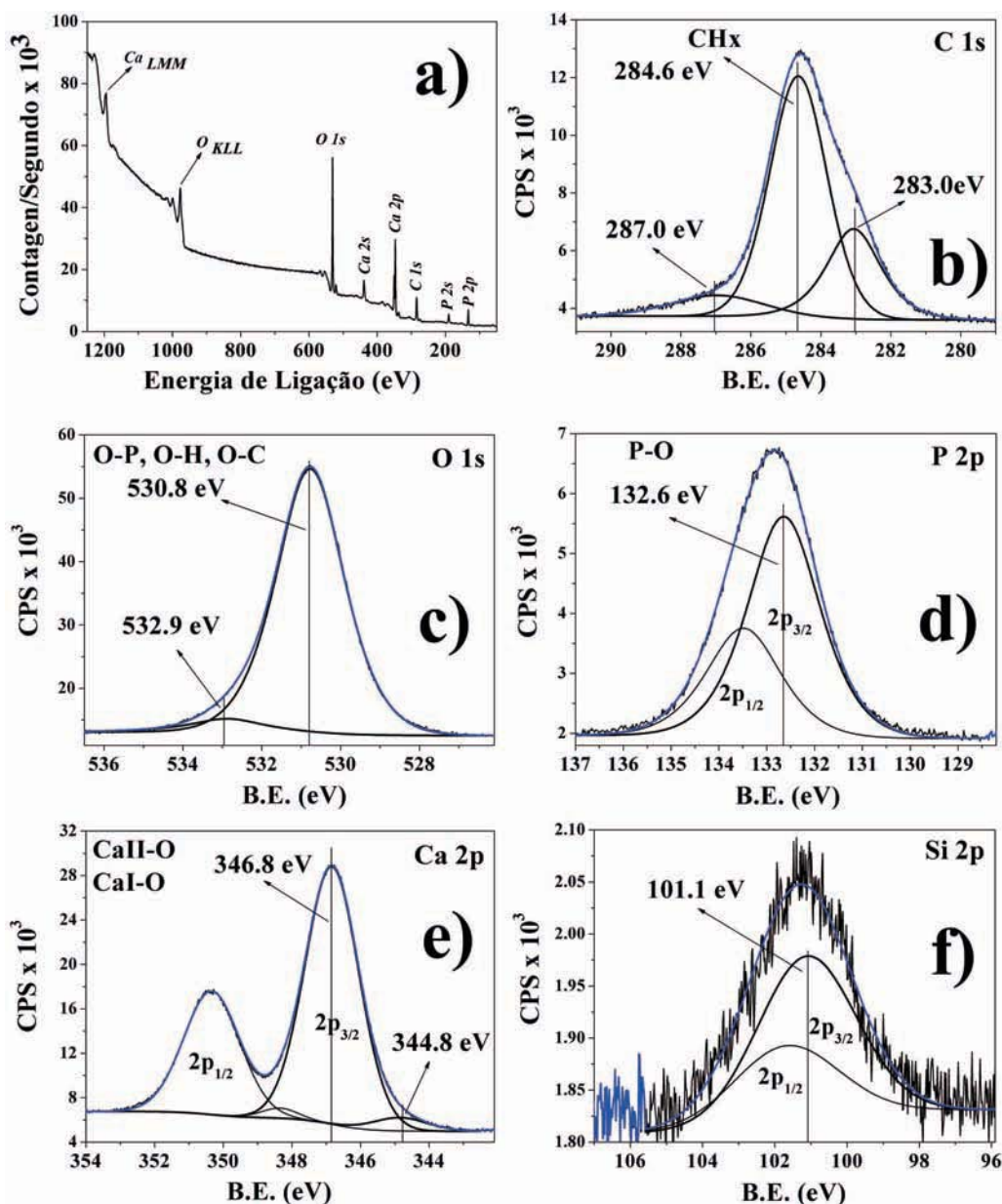
Os espectros de XPS em alta resolução foram todos calibrados pela posição do hidrocarbono 284.6 eV (**Fig.5.52(b)**). Também foram observadas energias de ligação em C1s = 287.0 eV (espécies ligadas entre C-O [134]) e C1s = 283.0 eV (possíveis espécies de C-Si [163]).

O ajuste do pico O1s (**Fig.5.52(c)**) mostrou a presença da ligação entre o O-Si na energia em 532.9 eV [134], como também dos oxigênios ligados aos fósforos, hidróxidos e carbonos em 530.8 eV. O ajuste do pico de fósforo P2p (**Fig.5.52(d)**), mostrou uma energia em  $\text{P}2p_{3/2} = 132.6 \text{ eV}$  que foi 0.4 eV menor do que a energia de ligação dos fósforos na estrutura da HA (ver **Fig.5.16** e **Fig.5.38**). Esta baixa energia de ligação do fósforo pode ser devido à incorporação dos íons silicato e/ou carbonatos ocupando os sítios dos íons fosfato, como tem se mostrado nas medidas feitas por FTIR (**Fig.5.51(b)**).

O ajuste do pico de Ca2p apresentou sua principal energia de ligação com os oxigênios na estrutura da HA em  $\text{Ca}2p_{3/2} = 346.8 \text{ eV}$  (**Fig.5.52(e)**). Também, no pico de Ca2p se observou uma pequena intensidade em  $\text{Ca}2p_{3/2} = 344.8 \text{ eV}$ , que é devida à adsorção de outros oxigênios de espécies encontrados no ar atmosférico, ligados aos cálcios na superfície da SiHA.

A medidas feitas por XPS em alta resolução apresenta uma pequena intensidade no pico do Si2p, com uma energia de ligação em  $\text{Si}2p_{3/2} = 101.1 \text{ eV}$ , **Fig.5.52(f)**. Esta energia de ligação do Si2p pertence a um tipo de ligação entre Si-C e não do tipo Si-O formando os íons silicato. Este resultado pode ser devido à presença de carbono em grandes quantidades na amostra de SiHA (**Fig.5.52(b)**).

Com a finalidade de se remover a grande parte dos contaminantes de carbono na superfície das amostras (por medidas em XPS) é recomendável se produzir pastilhas sinterizadas de baixa espessura ( $\Lambda < 1 \text{ mm}$ ). Com isto, se garante uma boa eficiência da limpeza na superfície por *sputtering*, e uma redução do efeito de carregamento nas amostras (ver **Fig.5.38**).

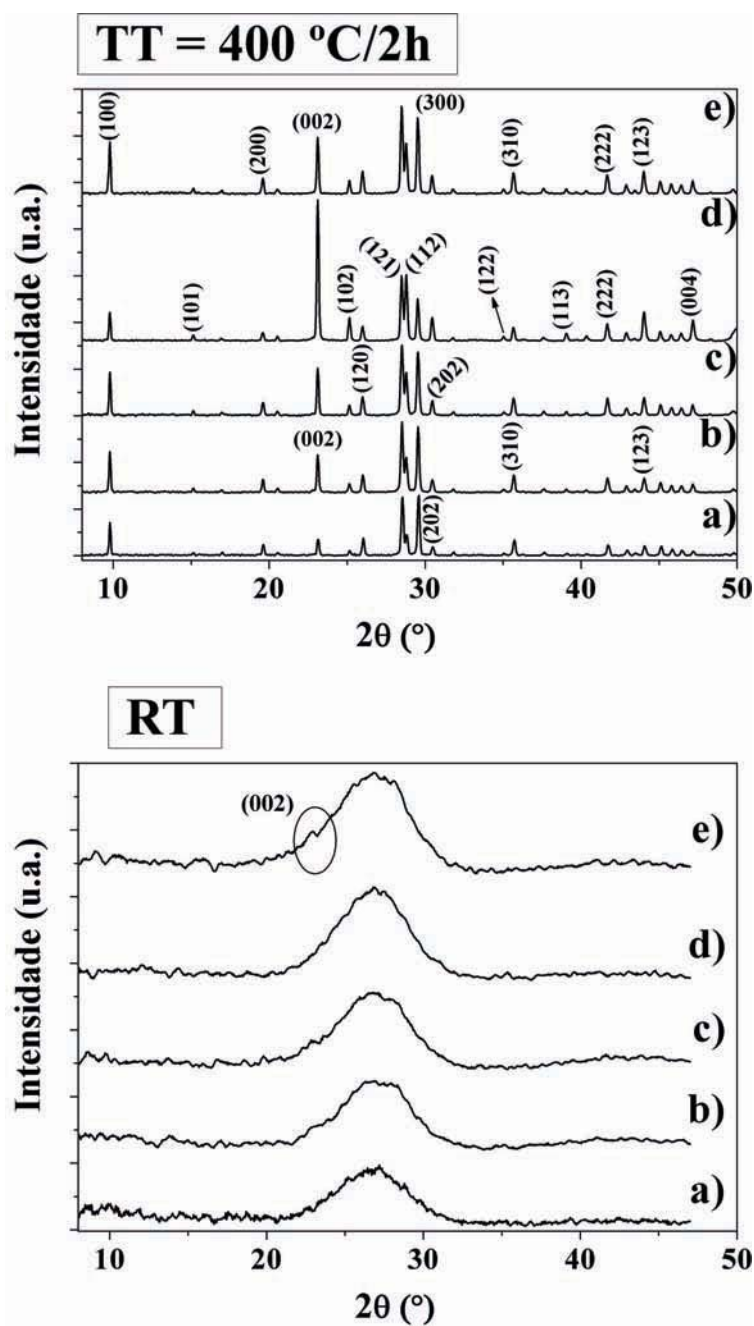


**Fig.5.52:** Espectros de XPS do pó da SiHA (tratada termicamente a 1150 °C por 2 horas) mostrando: (a) O espectro total do pó de SiHA e os espectros de alta resolução para os picos de (b) C1s, (c) O1s, (d) P2p, (e) Ca2p e (f) Si2p.

### 5.4.2 Filmes de Silicato-Hidroxiapatita

A partir dos alvos de SiHA produzidos neste trabalho foram depositados filmes sobre substratos de Si(100), variando-se a pressão do gás de  $\text{O}_2$ , a potência de RF e os tempos de deposição (**Tab.4.3**). Os padrões de GIXRD obtidos em todos os filmes de SiHA apresentaram uma fase amorfa (ou nanocristalina). Por outro lado, no filme produzido com potência de RF de 130 W, 180 min e pressão do gás de  $\text{O}_2 = 1$  mTorr observou-se um pequeno pico de difração do plano (002) da HA, indicando um primeiro

início de cristalinidade nos filmes amorfos (Fig.5.53).



**Fig.5.53:** Comparação dos filmes produzidos com alvos de SiHA feitos a temperatura ambiente (RT) e tratados termicamente a 400 °C/2h nas potências de: (a) 90 W, (b) 100 W, (c) 110 W, (d) 120 W e (e) 130 W.

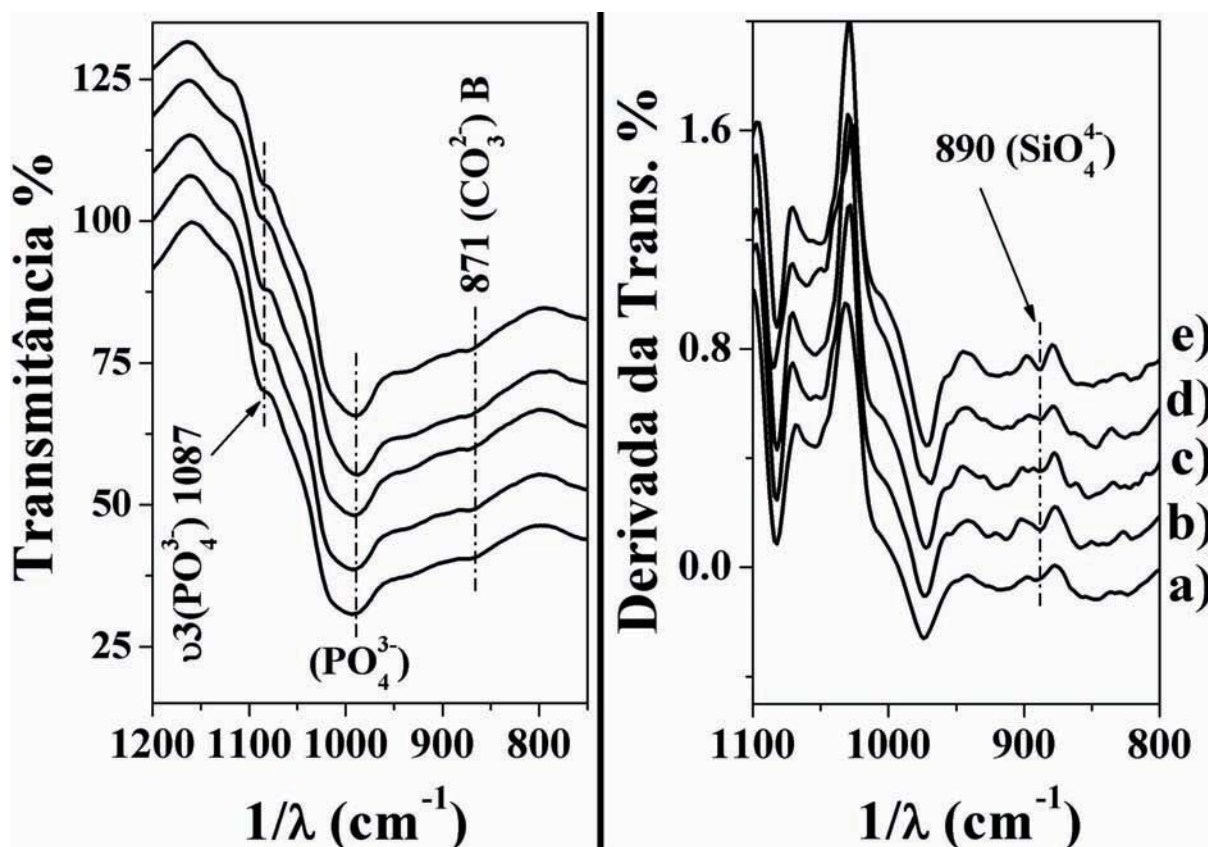
Para se observar se os filmes amorfos de SiHA possuíam uma estequiometria próxima a HA, foram feitos tratamento térmicos a 400 °C por 2 horas com um ambiente de gás de Ar em todos os filmes da série de variação de potências de RF. As medidas por GIXRD destes filmes tratados mostraram que houve uma rápida evolução da fase amorfa



para cristalina, como observa-se na **Fig.5.53**. A indexação dos picos de difração da fase cristalina - após o tratamento térmico - determinou que estes filmes possuem a fase da HA. Outras fases cristalinas como CaO ou  $\alpha, \beta$ -TCP não foram observadas.

Por outro lado, medidas de FTIR nos filmes amorfos e/ou nanocristalinos (feitos a temperatura ambiente com variação da potência de RF), apresentaram bandas largas vibracionais dos íons fosfatos entorno dos  $990 \text{ cm}^{-1}$  e  $1087 \text{ cm}^{-1}$ , como também uma banda fraca em  $871 \text{ cm}^{-1}$  devido a os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  substituindo os íons  $\text{PO}_4^{3-}$  na estrutura da HA (substituição tipo B), **Fig.5.54** (lado esquerdo).

A banda de vibração dos íons  $\text{SiO}_4^{4-}$  em  $890 \text{ cm}^{-1}$  só foram observadas a partir da derivada da transmitância, como observado na **Fig.5.54** (lado direito). Estes resultados confirmam a introdução dos íons  $\text{SiO}_4^{4-}$  na estrutura da HA nos filmes produzidos por RAMS com uma estequiometria da forma  $\text{Ca}_{10-y}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_y(\text{SiO}_4)_{x-y}(\text{OH})_{2-x}$ , esta hipótese é reforçada pelo trabalho de M. Palard [72] em estudos feitos em sínteses de SiHA quando existe uma substituição tipo B dos íons carbonato.



**Fig.5.54:** Espectros de FTIR em função da Transmitância (lado esquerdo) e em função da derivada da Transmitância (lado direito), nos filmes feitos a RT com tempo de deposição de 180 min e potência de RF de: (a) 90 W, (b) 100 W, (c) 110 W, (d) 120 W e (e) 130 W.

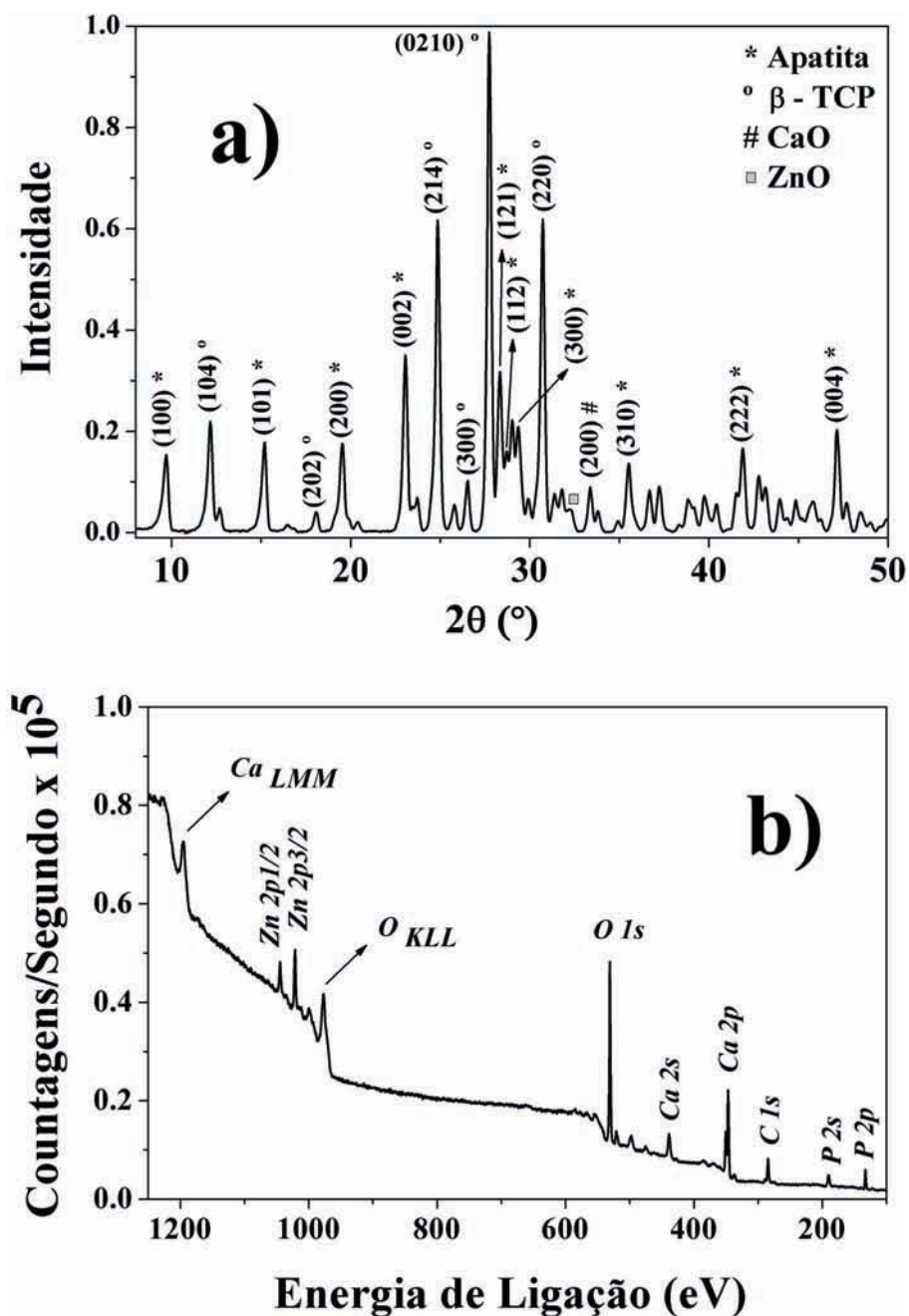
## 5.5 Filmes de Zinco-Hidroxiapatita



### 5.5.1 Estrutura dos alvos de ZnHA10

Os alvos de ZnHA10 (10% de incorporação dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura da HA) após prensagem a 51 MPa e tratamento térmico a 1100 °C por 2 horas foram caracterizados de acordo a sua estrutura cristalina e estequiométrica por GIXRD e XPS. Como se havia explicado e demonstrado na seção 5.2.4, a estequiometria e composição cristalográfica dos alvos não são dependentes da estequiometria e cristalinidade dos filmes. Como tem se demonstrado na seção 5.1.2, a energia do núcleo do plasma (*plasma bulk*) não só provoca a ionização dos gases de Ar e  $\text{O}_2$ , mas também provoca a dissociação das ligações atômicas das estruturas cristalinas do alvo.

O padrão de GIXRD (**Fig.5.55(a)**) mostrou a total decomposição do alvo de ZnHA10 quando este alcançou a sinterização. Fases como HA, CaO,  $\beta$ -TCP e até ZnO foram indexadas no padrão da **Fig.5.55(a)**. As medidas por XPS do pó da ZnHA10 tratada termicamente a 1100 °C por 2 horas (**Fig.5.55(b)**), mostrou picos referentes a: Ca2p, P2p, O1s, C1s e Zn2p.

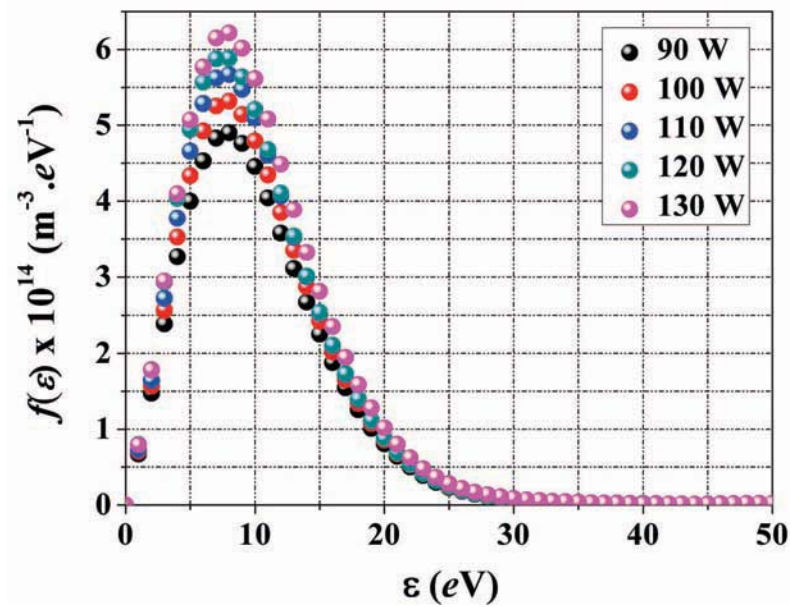


**Fig.5.55:** (a) Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) do alvo de ZnHA10 e (b) espectro total de XPS do pó de ZnHA10 sinterizados a 1100 °C por 2 horas.

### 5.5.2 Parâmetros do plasma usando-se alvos de ZnHA10

Os parâmetros fundamentais do plasma usando-se alvos de ZnHA10 foram medidos a partir da sonda de Langmuir. Nestas medidas, a ponta da sonda tinha um raio de  $R = 75 \mu\text{m}$  e comprimento de  $L = 3$  mm, com voltagem aplicada na ponta da sonda variando de  $-70 \text{ V} < V_b < 60 \text{ V}$  e potência de RF aplicada variando desde 90 W até 130 W na posição  $Z = 29$  mm. A partir desses parâmetros e medidas pela sonda de

Langmuir foram obtidas as funções de distribuição da energia dos elétrons (**Fig.5.56**) e os parâmetros fundamentais do plasma (**Tab.5.7**).



**Fig.5.56:** Função de distribuição de energia dos elétrons do plasma usando alvos de ZnHA10, na altura de  $Z = 29$  mm com pressão de gás de Ar e  $\text{O}_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr e com variação da potência de RF.

Tabela 5.7: Parâmetros do plasma,  $\phi_{p(e)}$ ,  $n_e$ ,  $\langle \varepsilon \rangle$  e  $T_{eff}$  obtidos através das medidas feitas com sonda de Langmuir e taxa de deposição ( $\Delta\Lambda$ ), usando-se alvos de ZnHA, na altura  $Z = 29$  mm e em diferentes potências de RF.

Variável de Dep.	Parâmetros do Plasma				Parâmetro de Dep.
	$\phi_{p(e)}$ (V)	$n_e \times 10^{15}$ ( $\text{m}^{-3}$ )	$\langle \varepsilon \rangle$ (eV)	$T_{eff}$ (eV)	
90 W	22	6.1	10.5	7.0	0.6
100 W	22	6.5	10.4	6.9	0.8
110 W	22	6.9	10.3	6.8	0.9
120 W	22	7.1	10.2	6.8	1.1
130 W	22	7.6	10.4	6.9	1.2

### 5.5.3 Filmes de Zinco-Hidroxiapatita

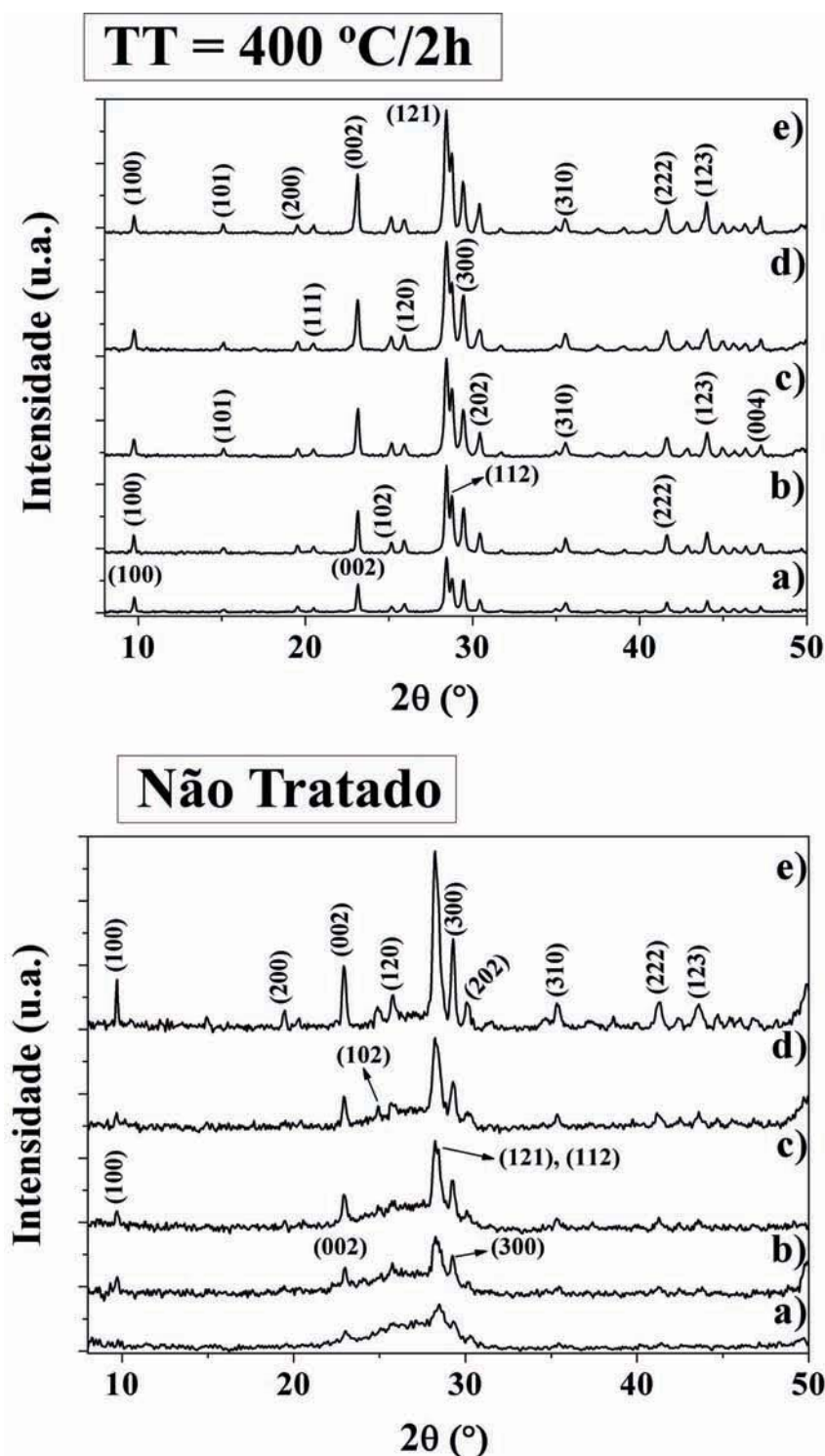
A partir dos alvos de ZnHA10 (**Fig.5.55**) foram depositados filmes sobre substratos de Si, variando-se a potência de RF e os tempos de deposição na altura de  $Z = 29$  mm (**Tab.4.4**).

Como a temperatura do plasma durante a deposição dos filmes de ZnHA foi menor que a temperatura para se fabricar filmes de HA a temperatura ambiente (ver **Tab.5.7**) foi escolhido se aquecer os substratos a  $100$  °C, por um tempo de 10 min, antes de se

iniciar a deposição, para facilitar a cristalização da apatita.

Os filmes depositado a 180 min e potências de RF de 90 W (espessura de 108 nm) apresentou um padrão de GIXRD (**Fig.5.57(a)**-Não Tratado) de uma fase ainda desorganizada e/ou nanocristalina. Picos de difração dos planos (002), (121), (112) e (300) foram observados, mas ainda com baixa intensidade. Com o aumento da potência de RF nos filmes mantendo o tempo de deposição em 180 min se observou um aumento da cristalinidade (**Fig.5.57** - Não Tratado) que pode estar relacionado com o aumento da densidade de potência entregue para a formação do filme ( $P_D$ ). Como observada na **Tab.5.7**, não houve mudança drástica na temperatura do plasma com o aumento da potência de RF. Por outro lado, houve um aumento na densidade dos elétrons no *plasma sheath*. Se este efeito não foi o único que causou a evolução da fase ACP para uma fase cristalina de apatita, então outro efeito como a relaxação do estresse e deformação nos filmes de baixa espessura pode ter contribuído para esta transformação de fase.

Por outro lado, tratamentos térmicos nos filmes amorfos a 400 °C por 2 horas em ambiente de gás de Ar induziram a cristalização da HA (**Fig.5.57**). Nenhuma outra fase cristalina como as observadas no alvo de ZnHA10 (**Fig.5.55(a)**) tais como: CaO,  $\beta$ -TCP ou ZnO, foram observadas. Isto reforça a hipótese de que os filmes produzidos pelo sistema **RAMS** não dependem da estequiometria e composição cristalográfica dos alvos.

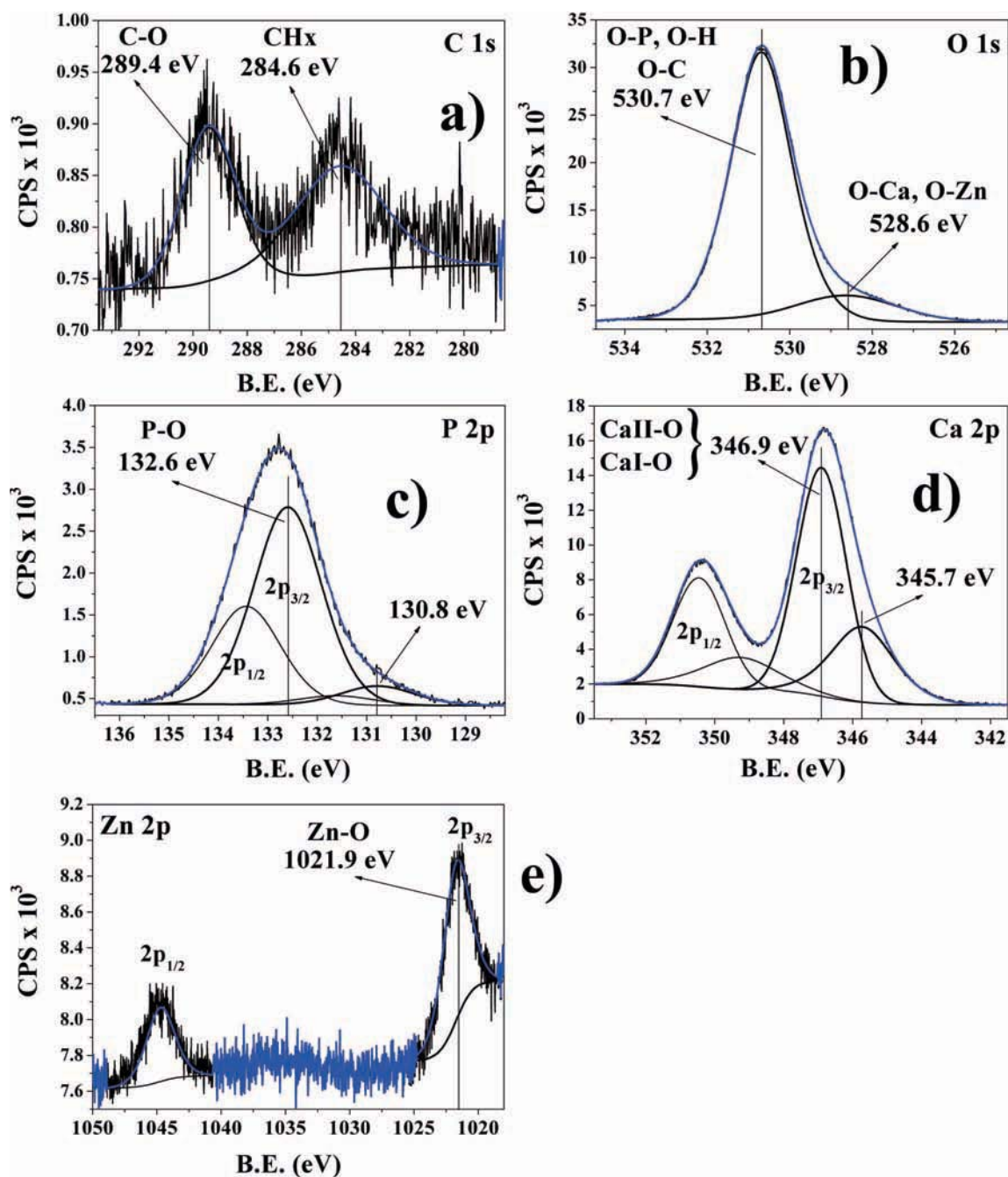


**Fig.5.57:** Comparação dos filmes produzidos com alvos de ZnHA10 não tratados termicamente e tratados termicamente a 400 °C/2h nas potências de: (a) 90 W (108 nm de espessura), (b) 100 W (144 nm de espessura), (c) 110 W (162 nm de espessura), (d) 120 W (198 nm de espessura) e (e) 130 W (216 nm de espessura).

Análises feitas por XPS no filme depositado a 130 W com espessura de 216 nm, não tratado termicamente (ver padrão de GIXRD **Fig.5.57(e)**) mostraram a introdução

do Zn na estrutura da HA. O filme foi submetido a um leve *sputtering* (1 kV por 5 min) com a finalidade de remover as espécies de carbono adsorvidas na superfície do filme de CaP (**Fig.5.58(a)**). Energias de ligação de espécies como  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{C}1s = 289.4 \text{ eV}$ ) e  $\text{CH}_x$  ( $\text{C}1s = 284.6 \text{ eV}$ ) foram observadas ainda depois do *sputtering* [134]. O ajuste do pico  $\text{O}1s$  (**Fig.5.58(b)**) mostrou que a superfície está composto por duas espécies ligadas ao oxigênio. A primeira espécie ligada ao oxigênio ( $\text{O}1s = 530.7 \text{ eV}$ ) é do tipo de interação formada entre os O-P ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), O-H ( $\text{OH}^-$ ), e O-C ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), sendo que está última é de baixa quantidade (como pode-se ver na **Fig.5.58(a)**) [134]. A segunda energia de ligação apresentada nos oxigênios ( $\text{O}1s = 528.6 \text{ eV}$ ) é do tipo iônico formado principalmente entre O-Ca e possivelmente entre O-Zn na estrutura da HA [134]. O ajuste do pico  $\text{P}2p$  (**Fig.5.58(c)**) apresentou uma energia de ligação típica de íons fosfato ( $\text{P}2p_{3/2} = 132.6 \text{ eV}$ ) formado entre interações de P-O [134]; enquanto a segunda energia do  $\text{P}2p_{3/2} = 130.8 \text{ eV}$  é do tipo de ligação dos fósforos com espécies orgânicas ( $\text{C}1s = 284.6 \text{ eV}$ ) adsorvidas na superfície do filme [134,143]. O átomo de cálcio, representado pelo pico do  $\text{Ca}2p$  apresentou duas energias de ligação em  $\text{Ca}2p_{3/2} = 346.9 \text{ eV}$  e  $\text{Ca}2p_{3/2} = 345.7 \text{ eV}$ , **Fig.5.58(d)**. O primeiro pico mais intenso com energia de ligação em  $\text{Ca}2p_{3/2} = 346.9 \text{ eV}$  representa as ligações atômicas dos CaI e CaII com os OI, OII e OIII na estrutura da HA [141]. O segundo pico de baixa intensidade representa a energia de ligação de espécies de Ca-O de interações adsorvidas com espécies orgânicas na superfície do filme [134].

A introdução do Zinco na estrutura da HA foi determinada por esta análises de XPS. Como pode-se observar na **Fig.5.58(e)**, o pico do  $\text{Zn}2p$  em  $\text{Zn}2p_{3/2} = 1021.9 \text{ eV}$  permaneceu durante o ataque com *sputtering* na superfície do filme. Esta energia de ligação apresentada pelo Zn é do tipo de espécies ligadas entre Zn-O [134,164], provavelmente substituindo parte dos CaII na estrutura da HA, como se tinha explicado na seção 3.2.1.

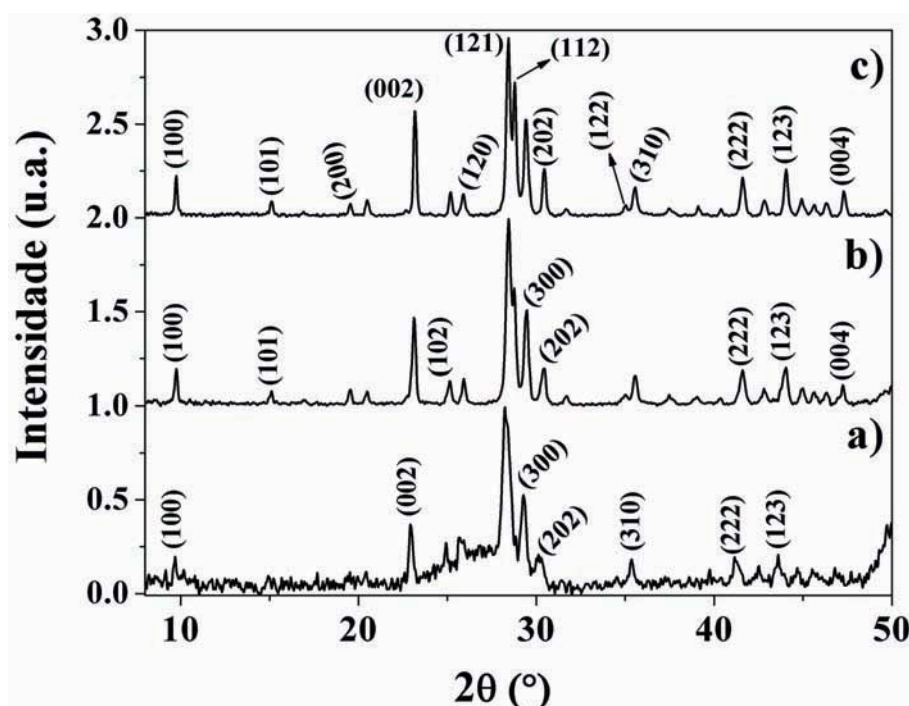


**Fig.5.58:** Espectros de XPS do filme de ZnHA depositado a 130 W de potência, 180 min e pressão do gás de argônio e oxigênio de 5 mTorr e 1 mTorr ( $Z = 29$  mm), mostrando os espectros de alta resolução nos picos de: (a) C1s, (b) O1s, (c) P2p, (d) Ca2p e (e) Zn2p.

Por outro lado, o tratamento térmico até 600 °C após a deposição do filme de 120 W (3 horas de deposição - espessura de 198 nm) mostrou que o filme tem uma ótima estabilidade térmica. A **Fig.5.59**, mostra como este tratamento não induz a formação de outras fases cristalinas como ZnO, CaO ou  $\beta$ -TCP, como o observado no padrão de GIXRD do alvo de ZnHA10 (**Fig.5.55(a)**). Isto confirma a hipótese de que a energia de ligação entre o Zn-O observada no XPS (**Fig.5.58(e)**) pode ser devido à substituição



dos CaII pelo Zn, ligando-se o Zn com os OI, OII e OIII na estrutura da HA.



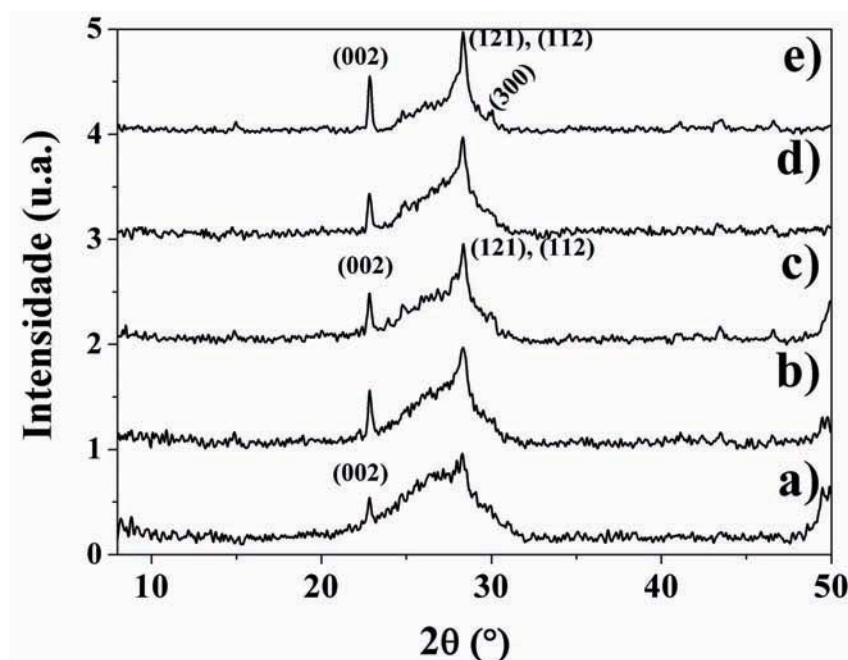
**Fig.5.59:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) do filme depositado a 120 W (espessura de 198 nm) (a) antes do tratamento térmico, (b) tratado termicamente a 400 °C por 2 horas e (c) tratado termicamente a 600 °C por 2 horas. O filme de ZnHA foi produzido com uma temperatura do plasma a  $T_{eff} = 6.9$  eV.

## 5.6 Filmes de Carbonato-Hidroxiapatita



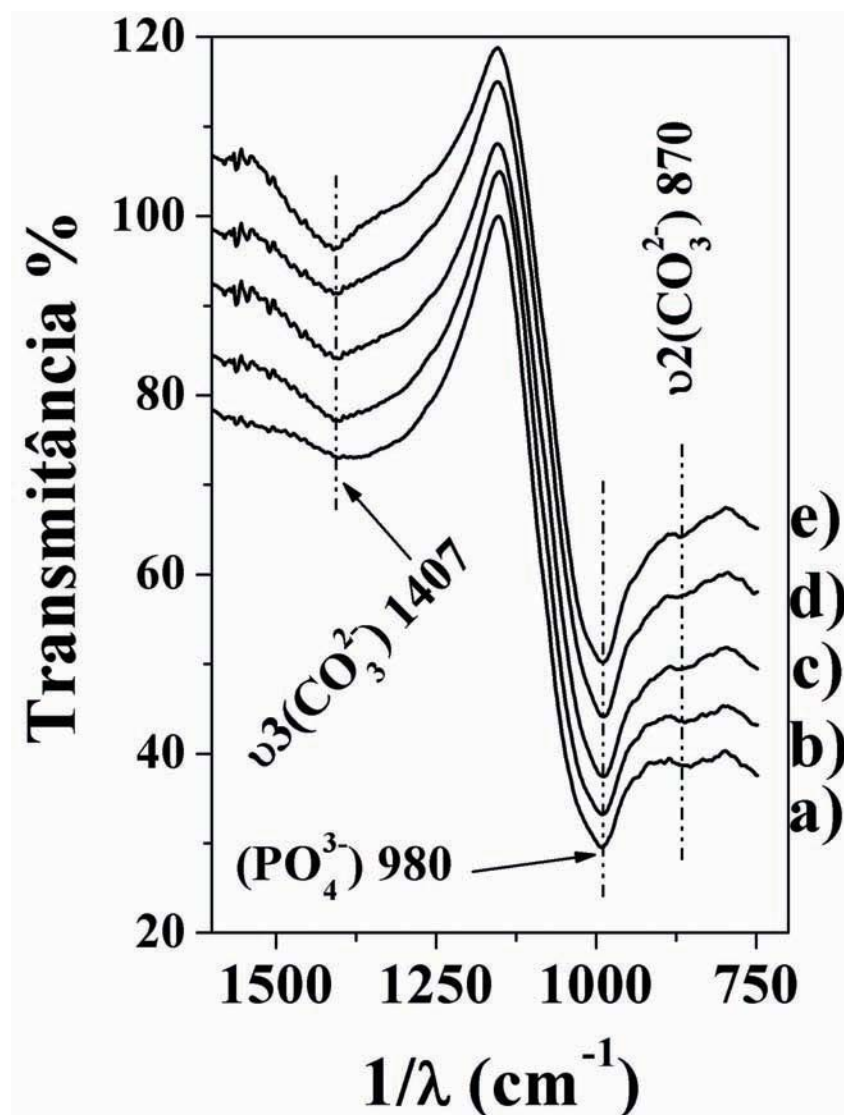
A produção de filmes de Carbonato-Hidroxiapatita (CHA) foi realizada a partir do uso de alvos de HA ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), injetando no plasma gás de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Para se determinar uma produção adequada de filmes de CHA, diversos parâmetros de deposição foram variados (**Tab.4.5**).

Os padrões de GIXRD dos filmes variando a potência de RF desde 80 - 120 W (com pressão de gás de  $\text{O}_2 = 1$  mTorr e  $\text{CO}_2 = 1$  mTorr) mostraram estar compostos por fases cristalinas e desorganizadas, **Fig.5.60**. Picos de difração nos planos representativos da HA ((002), (121), (112) e (300)) foram observados. Além disso, os filmes mostraram ser orientados preferencialmente ao longo do plano (002) (ao longo do eixo *c* da HA), como pode se observar na **Fig.5.60**.



**Fig.5.60:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) dos filmes de CHA depositados a temperatura ambiente, pressão de gás de Ar,  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  de 5 mTorr, 1 mTorr e 1 mTorr na altura de  $Z = 29$  mm e com potências de: (a) 80 W, (b) 90 W, (c) 100 W, (d) 110 W e (e) 120 W.

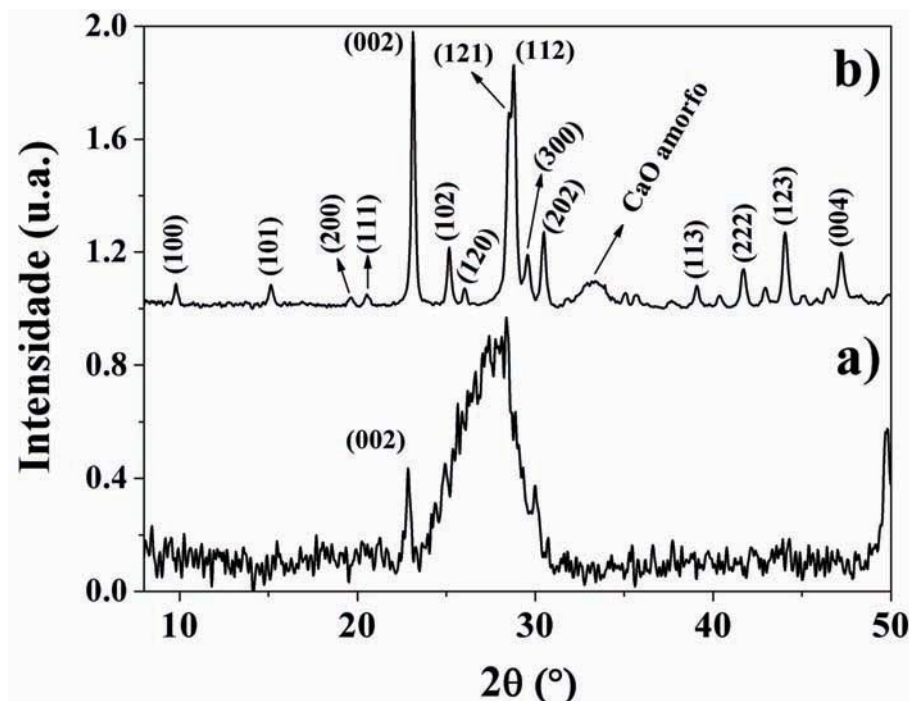
Medidas feitas por FTIR modo ATR nos filmes de CHA depositados com diferentes potências de RF (**Fig.5.60**), mostraram que os íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) introduziram-se na estrutura da HA, como observa-se na **Fig.5.61**. Bandas vibracionais nas posições  $870\text{ cm}^{-1}$  e  $1407\text{ cm}^{-1}$  revelaram que a substituição se realizou em grande parte nos sítios dos fosfato (substituição tipo B), como determinadas pelos trabalhos de Palard e Koutsopoulos [72, 148]. Koutsopoulos determinou por XRD, FTIR e Raman que as vibrações dos carbonatos nas posições de  $870\text{ cm}^{-1}$  e  $1407\text{ cm}^{-1}$  pertencem a uma estrutura típica de carboapatita (CHA). Além disso, os íons fosfato da banda de vibração em  $980\text{ cm}^{-1}$  (**Fig.5.61**) determina que a estrutura é composto por uma estrutura desorganizada, como mostradas nas medidas de GIXRD (**Fig.5.60**).



**Fig.5.61:** Espectros de FTIR na região fosfato dos filmes de CHA depositados a temperatura ambiente, pressão de gás de Ar, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> de 5 mTorr, 1 mTorr e 1 mTorr na altura de  $Z = 29$  mm e com potências de: (a) 80 W, (b) 90 W, (c) 100 W, (d) 110 W e (e) 120 W.

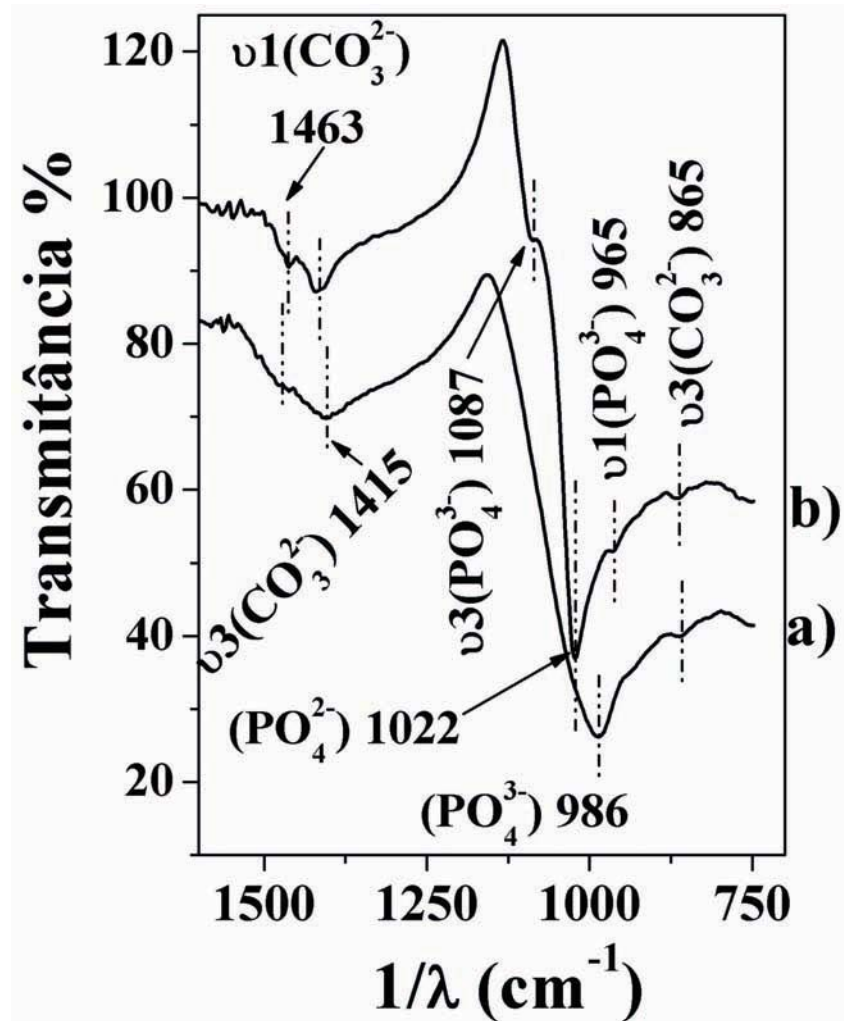
De outra forma, um filme depositado a 120 W com pressão de gás de Ar e CO<sub>2</sub> de 5 mTorr e 1 mTorr (altura em  $Z = 29$  mm), mostrou ser mais amorfo do que os filmes depositados com uma pressão de O<sub>2</sub> de 1 mTorr, como pode se observar na **Fig.5.62(a)**. Este filme só mostrou um pico de difração em (002), indicando que a produção de filmes com injeção de gás de CO<sub>2</sub> no plasma produz esta orientação preferencial. O tratamento térmico a 400 °C por 2 horas em ambiente controlado de gás de Ar, mostrou que este filme é composto por uma fase cristalina de HA com uma intensa orientação preferencial no plano (002) (**Fig.5.62(b)**). Também, indícios de uma formação da fase de CaO foi observado no filme após o tratamento térmico. Por não ter se observado fases de  $\beta$ -TCP e CaCO<sub>3</sub> após o tratamento térmico, a formação da fase amorfa de CaO no filme tratado mostra que o recobrimento já tinha fases desorganizadas de CaO (ou nanodomínios) e

que depois do ligeiro tratamento a 400 °C este mostrou um início de cristalização, como pode ser observado na **Fig.5.62(b)**.



**Fig.5.62:** Padrão de GIXRD ( $\lambda = 0.1377$  nm) do filme de CHA produzido a pressão de gás de Ar e  $\text{CO}_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr, altura de  $Z = 29$  mm, potência de RF de 120 W e a: (a) temperatura ambiente e (b) tratado termicamente a 400 °C por 2 horas.

O transformação da fase desorganizada em uma fase cristalina no filme de CHA - depositado a temperatura ambiente, com potência de 120 W e pressão de gás de Ar e  $\text{CO}_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr - também foi avaliada com medidas feitas por FTIR, **Fig.5.63**. Um tratamento térmico a 400 °C induziu uma organização estrutural que foi observada na largura das bandas vibracionais dos grupos fosfato em  $965\text{ cm}^{-1}$ ,  $1022\text{ cm}^{-1}$  e  $1087\text{ cm}^{-1}$  (**Fig.5.63(b)**). Também, foram observaram bandas vibracionais dos grupos carbonato em  $865\text{ cm}^{-1}$  e  $1415\text{ cm}^{-1}$  de uma substituição tipo B [72] e, em  $1463\text{ cm}^{-1}$  representando a introdução dos carbonato substituindo os íons hidroxila (substituição tipo A) [148] na estrutura da HA formando uma carboapatita (CHA) da forma  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ .



**Fig.5.63:** Espectros de FTIR na região fosfato dos filmes de CHA depositados a (a) temperatura ambiente e (b) após tratamento térmico a 400 °C por 2 horas. O filme foi produzido a uma potência de 120 W, pressão de gás de Ar e  $\text{CO}_2$  de 5 mTorr e 1 mTorr na altura de  $Z = 29$  mm.

# Capítulo 6

## CONCLUSÕES

1. Os objetivos propostos neste trabalho de tese foram alcançados e parte destes resultados foram publicados em uma revista de alto fator de impacto na física e engenharia de materiais (*ACS Applied Materials & Interfaces*, doi: [dx.doi.org/10.1021/am4020007](https://doi.org/10.1021/am4020007)).
2. As propriedades físicas do plasma produzido no sistema **RAMS** foram obtidas e relacionadas aos processos de formação e crescimento dos filmes finos cristalinos e estequiométricos de hidroxiapatita (HA) .
3. Demonstrou-se que o campo magnético é um parâmetro físico fundamental no sistema **RAMS** e a sua influência gera uma ressonância híbrida baixa dos íons no plasma, aumentando a energia fornecida às partículas carregadas que se depositam sobre os substratos formando os filmes (em  $Z = 28$  mm).
4. Ajustando-se as propriedades termodinâmicas do plasma - temperatura e densidade dos elétrons e íons - foi possível controlar e ajustar a estequiometria e cristalinidade dos filmes finos nanoestruturados de HA (menores que 500 nm de espessura) depositados a temperatura ambiente. Os filmes produzidos de HA com maior cristalinidade possuíam um tamanho de cristalito da ordem de 120 nm e uma razão estequiométrica de  $\text{Ca/P} = 1.68$  medida na superfície dos filmes.
5. A densidade de potência entregue para formação do filme ( $P_D$ ) produziu fortes efeitos no tempo de transformação de fases nos filmes depositados. Com 30 s de deposição espécies como o CaO e o  $\text{P}_2\text{O}_5$  foram detectados na superfície, enquanto que após 180 s fases amorfas de fosfatos de cálcio evoluem para uma única fase de HA que se torna finalmente estável após 15 min até o fim das deposições.
6. As condições termodinâmicas do plasma são fatores determinantes nas características físico-químicas dos filmes finos produzidos. Elas são mais importantes que a estequiometria dos alvos usados para a produção dos filmes, como foi demonstrado.

7. A temperatura na região da bainha do plasma (*plasma sheath*) de  $T_{eff} = 11.7 \text{ eV}$  foi suficiente para nuclear, formar e crescer filmes cristalinos de HA.
8. Relacionando-se a temperatura do plasma com as energias de formação nos processos de crescimentos da HA pode ser proposto o seguinte modelo de crescimento: i) nucleação e formação de clusters amorfos (*building units*) da forma  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  a partir de  $3.4 \text{ eV}$ , ii) nucleação dos clusters de Posner,  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ , com tamanhos de 2 - 4 nm a partir de  $5.2 \text{ eV}$ , iii) formação de nanodomínios cristalinos de HA da ordem de 2 - 4 nm em tempos de deposição de 15 min a partir de  $2.6 \text{ eV}$  e crescimento dos nanodomínios para fases cristalinas de HA.
9. Os filmes testados em soluções simuladas de fluídos corpóreos (SBF) induziram o crescimento de uma nova camada de CaP com fases cristalinas similares a HA do tecido ósseo. Estes resultados indicam que os filmes produzidos são bons candidatos para aplicações biomédicas em revestimentos.
10. Os filmes de HA com incorporação de íons flúor na estrutura (FHA) produzidos por **RAMS** a temperatura ambiente apresentaram um alto grau de cristalinidade, com estequiometria de  $\text{F}/\text{Ca} = 0.12$ , alta estabilidade térmica e superfície com rugosidade de 2.5 nm para filmes com 540nm de espessura.
11. Filmes finos cristalinos de HA com incorporação de íons  $\text{Zn}^{2+}$  (ZnHA) produzidos a temperatura ambiente - com espessuras menores que 220 nm - apresentaram alta estabilidade química mesmo em temperaturas de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados dos filmes de ZnHA deste trabalho não foram reportados na literatura biomédica até agora.
12. Foram comprovados com medidas de FTIR a produção de filmes finos com incorporação de íons  $\text{SiO}_4^{4-}$  (SiHA) e  $\text{CO}_3^{2-}$  (CHA) na estrutura da HA.
13. A fabricação de filmes finos nanoestruturados com estabilidade química e estrutural de hidroxiapatita sem e com substituição parcial de íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{F}^-$  é possível quando as propriedades físicas dos plasmas gerados durante as deposições são investigadas e controladas, como no sistema **RAMS** utilizado neste trabalho de tese.

# Capítulo 7

## TRABALHOS FUTUROS

1. Obter mais dados de medidas do plasma no sistema **RAMS**, com o objetivo de se melhorar a estatística e propor um modelo do plasma do sistema **RAMS**.
2. Publicar o modelo de crescimento dos filmes de HA proposto neste trabalho de tese desde tempos iniciais de deposição, relacionando este modelo com a energia de formação dos clusters de Posner e sua transformação em HA, em sistemas mantidos fora do equilíbrio termodinâmico.
3. Relacionar os modelos teóricos usando o método de teoria do funcional da densidade (*Density Function Theory*) da estrutura da HA (no *bulk* e na superfície) com os dados experimentais obtidos pelo XPS nas pastilhas e filmes de HA estequiométricas e cristalinas.
4. Finalizar os detalhes de medidas já realizadas neste trabalho de tese com respeito à produção de filmes de ZnHA, SiHA e CHA para publicação, especialmente usando técnicas de caracterização como AFM e TEM.
5. Produzir filmes de HA, FHA, ZnHA, SiHA e CHA para realizar testes de ensaios mecânicos de adesão e dureza, assim como também testes de bioatividade *in-vitro* e *in-vivo*.
6. Produzir filmes a partir de alvos com estequiometria mais próximas à estequiometria do osso biológico humano (HA com incorporação de íons  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) e fazer ensaios de bioatividade.
7. Otimizar a instrumentação do sistema **RAMS** para uma rápida troca de alvos, ímãs e facilitar a desmontagem dos *magnetrons*.
8. Usar o *software Comsol Multiphysics* para simular o plasma do sistema **RAMS** e reproduzir as propriedades físicas deste plasma em sistemas de *sputtering* com maior e/ou diferentes geometrias.



# Bibliografia

- [1] LIJUN WANG AND GEORGE H. MANCOLLAS, *Chem. Rev.*, **108**, (2008), 4628-4669.
- [2] R.Z. LEGEROS, *Chem. Rev.*, **108**, (2008), 4742-4753.
- [3] S.V. DOROZHKIN , *Prog. Biomater.*, **1**, (2012), 1-40.
- [4] S. BAUER, P. SCHMUKI, K. VON DER MARK AND J. PARK , *Prog. Mater. Sci.*, **58**, (2013), 261-326.
- [5] P. DUCHEYNE AND Q. QIU, *Biomaterials*, **20**, (1999), 2287-2303.
- [6] A.M.C. BARRADAS AND H. YUAN, *Eur. Cells Mater.*, **21**, (2011), 407-429.
- [7] U. RIPAMONTI, L.C. RODEN, *Biomaterials*, **33**, (2012), 3813-3823.
- [8] C. MANGANO, A. SCARANO, G. IEZZI, G. ORSINI, V. PERROTTI, F. MANGANO, S. MONTINI, M. PICCIRILLI AND A. PIATTELLI, *J. Oral Implant.*, **32**, (2006), 122-131.
- [9] M. MARCACCI, E. KON, V. MOUKHACHEV, A. LAVROUKOV, S. KUTEPOV, R. QUARTO, M. MASTROGIACOMO AND R. CANCEDDA, *Tissue Eng.*, **13**, (2007), 947-955.
- [10] M.V. REGÍ AND E.R. HERNÁNDEZ, *Adv. Mater.*, **23**, (2011), 5177-5218.
- [11] S.J. HOLLISTER, *Nat. Mater.*, **4**, (2005), 518-524.
- [12] Y. XIA, *Nat. Mater.*, **7**, (2008), 758-760.
- [13] P. MI, D. KOKURYO, H. CABRAL, M. KUMAGAI, T. NOMOTO, I. AOKI, Y. TERADA, A. KISHIMURA, N. NISHIYAMA AND K. KATAOKA, *L. Control. Release*, **174**, (2014), 63-71.
- [14] Z. WANG, Z. TANG, F. QING, Y. HONG AND X. ZHANG, *Nano*, **7**, (2012), 1230004.
- [15] J.M. HUGHES, M. CAMERON, K.D. CROWLEY, *Am. Min.*, **74**, (1989), 870-876.

- [16] M. PALARD, J. COMBES, E. CHAMPION, S. FOUCAUD, A. RATTNER, D.B. ASSOLLANT, *Acta Biomater.*, **5**, (2009), 1223-1232.
- [17] K.P. TANK, P. SHARMA, D.K. KANCHAN AND M.J. JOSHI, *Cryst. Res. Technol.*, **46** (12), (2011), 1309-1316.
- [18] S. GOMES, J.M. NEDELEC, E. JALLOT, D. SHEPTYAKOV AND G. RENAUDIN, *Chem. Mater.*, **23**, (2011), 303085.
- [19] G.X. NI, B. SHU, G. HUANG, W.W. LU AND H.B. PAN, *J. Biomed. Mater. Res. Part B*, **100B**, (2012), 562-568.
- [20] L. GINESTE, M. GINESTE, X. RANZ, A. ELLEFTERION, A. GUILHEM, N. ROUQUET AND P. FRAYSSINET, *J. Biomed. Mater. Res.*, **48**, (1999), 224.
- [21] E.S. THIAN, T. KONISHI, Y. KAWANOBE, P.N. LIM, C. CHOONG, B. HO AND M. AIZAWA, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **24**, (2013), 437-445.
- [22] N. SAHA, A.K. DUBEY AND B. BASU, *J. Biomed. Mater. Res. B*, **100**, (2012), 256-264.
- [23] V. STANIC, S. DIMITRIJEVIC, D.G. ANTONOVIC, B.M. JOKIC, S.P. ZEC, S.T. TANASKOVIC AND S. RAICEVIC, *Appl. Surf. Sci.*, **290**, (2014), 346-352.
- [24] A. CORAMI, S. MIGNARDI AND V. FERRINI, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **317**, (2008), 402-408.
- [25] W. LIANG, L. ZHAN, L. PIAO AND C. RUSSEL, *Mater. Sci. Eng. B.*, **176**, (2011), 1010-1014.
- [26] B. SANDRINE, N. ANGE, B.A. DIDIER, C. ERIC AND S. PATRICK, *J. Hazard. Mater.*, **139**, (2007), 443-446.
- [27] A. AKLIL, M. MOUFLIH AND S. SEBTI, *J. Hazard. Mater.*, **112**, (2004), 183-190.
- [28] X. WEICHANG, T. SHUNYAN, L. XUANYONG, Z. XUEBIN AND D. CHUANXIAN, *Biomaterials*, **25**, (2004), 415-421.
- [29] Y.P. LU, M.S. LI, S.T. LI, Z.G. WANG AND R.F. ZHU, *Biomaterials*, **25** (18), (2004), 4393-4403.
- [30] E. JOANNI, M.C. FERRO, C.C. MARDARE, A.I. MARDARE, J.R.A. FERNANDES AND S. C. A. PINA, *Mater. Res.*, **7**, (2004), 431-436.
- [31] V. NELEA, C. MOROSANU, M. ILIESCU AND I.N. MIHAILESCU, *Appl. Surf. Sci.*, **228**, (2004), 346-356.

- [32] S. PADILLA, J. ROMÁN, A. CARENAS AND M.V. REGÍ, *Biomaterials*, **26**, (2005), 475-483.
- [33] B. FEDDES, J.G.C. WOLKE, A.M. VREDENBERG AND J.A. JANSEN, *Biomaterials*, **25**, (2004), 633-639.
- [34] B.J. BELDE AND A. STEIN, *Chem. Mater.*, **14**, (2002), 3326-3331.
- [35] K. ZHANG, L.F. FRANCIS, H. YAN AND A. STEIN, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, (2005), 587-592.
- [36] E.A. DOS SANTOS, M.S. MOLDOVAN, L. JACOMINE, M. MATEESCU, J. WERCKMANN, K. ANSELME, P. MILLE AND H. PELLETIER, *Mater. Sci. Eng. B*, **169**, (2010), 138-144.
- [37] H. WANG, N. ELIAZ AND L.W. HOBBS, *Mater. Lett.*, **65**, (2011), 2455-2457.
- [38] D. LIU, K. SAVINO AND M.Z. YATES, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, (2011), 3975-3986.
- [39] A. CARRADO, *J. Coat. Technol. Res.*, **8**, (2011), 749-755.
- [40] Y.H. JEONG, H.C. CHOE AND S.W. EUN, *Thin Solid Films*, **519**, (2011), 7050-7056.
- [41] A. RABIEI, B. THOMAS, C. JIN, R. NARAYAN, J. CUOMO, Y. YANG AND J.L. ONG, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, (2006), 6111-6116.
- [42] R.A. SURMENEV, M.A. SURMENEVA, K.E. EVDOKIMOV, V.F. PICHUGIN, T. PEITSCH AND M. EPPLE, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, (2011), 3600-3606.
- [43] E.A. DOS SANTOS, S. MOLDOVAN, M. MATEESCU, J. FAERBER, M. ACOSTA, H. PELLETIER, K. ANSELME AND J. WERCKMANN, *Mater. Sci. Eng. C*, **32**, (2012), 2086-2095.
- [44] S. XU, J. LONG, L. SIM, C.H. DIONG, K.K. OSTRIKOV, *Plasma Processes Polym.*, **2**, (2005), 373-390.
- [45] H. AKAZAWA AND Y. UENO, *Appl. Surf. Sci.*, **276**, (2013), 217-222.
- [46] H. AKAZAWA AND Y. UENO, *J. Phys. Chem. Solids*, **75**, (2014), 94-99.
- [47] E. VAN DER WAL, J.G.C. WOLKE, J.A. JANSEN AND A.M. VREDENBERG, *Appl. Surf. Sci.*, **246**, (2005), 183-192.
- [48] J.Z. SHI, C.Z. CHEN, H.J. YU AND S.J. ZHANG, *Bull. Mater. Sci.*, **31**, (2008), 877-884.

- [49] K. OZEKI, H. AOKI AND T. MASUZAWA, *J. Aust. Ceram. Soc.*, **46**, (2010), 59-62.
- [50] A. MELLO, Z. HONG, A.M. ROSSI, L. LUAN, M. FARINA, W. QUERIDO, J. EON, J. TERRA, G. BALASUNDARAM, T. WEBSTER, A. FEINERMAN, D. E. ELLIS, J. B. KETTERSON AND C. L. FERREIRA, *Biomed. Mater.*, **2**, (2007), 67-77.
- [51] Z. HONG, L. LUAN, S.B. PAIK, B. DENG, D.E. ELLIS, J.B. KETTERSON, A. MELLO, J.G. EON, J. TERRA AND A. ROSSI, *Thin Solid Films*, **515**, (2007), 6773-6780.
- [52] M.A. LIEBERMAN AND A.J. LICHTENBERG, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Ed. Wiley EU, (2005).
- [53] F.F. CHEN AND J.P. CHANG, *Principles of Plasma Processing*, Kluwer Publishers, (2002).
- [54] K.K. OSTRIKOV, *Plasma Nanoscience: Basic Concepts and Applications of Deterministic Nanofabrication*, Ed. Wiley EU, (2008).
- [55] E.O. LÓPEZ, A. MELLO, H. SENDÃO, L.T. COSTA, A.L. ROSSI, R.O. OSPINA, F.F. BORGHI, J.G.S. FILHO AND A.M. ROSSI, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, (2013), 9435-9445.
- [56] R.A. SURMENEV, *Surf. Coat. Technol.*, **206**, (2012), 2035-2056.
- [57] S. ZHANG, *Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications*, Eds. Advances in Materials Science and Engineering Series, CRC Press. Taylor and Francis Group, NY, (2013).
- [58] T. KOKUBO AND H. TAKADAMA, *Biomaterials*, **27**, (2006), 2907-2915.
- [59] E. GEMELLI, C.X. RESENDE AND G.D.A. SOARES, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **21**, (2010), 2035-2047.
- [60] G. TREBOUX, P. LAYROLLE, N. KANZAKI, K. ONUMA AND A. ITO, *J. Phys. Chem. A*, **104**, (2000), 5111-5114.
- [61] X. YIN AND M.J. STOTT, *J. Chem. Phys.*, **118**, (2003), 3717-3723.
- [62] A. DEY, P.H.H. BOMANS, F.A. MULLER, J. WILL, P.M. FREDERIK, G. WITH AND N.A.J.M. SOMMERDIJK, *Nat. Mater.*, **9**, (2010), 1010-1014.
- [63] C. COMBES AND C. REY, *Acta Biomater.*, **6**, (2010), 3362-3378.
- [64] N. KANZAKI, G. TREBOUX, K. ONUMA, S. TSUTSUMI AND A. ITO, *Biomaterials*, **22**, (2001), 2921-2929.

- [65] V.L. ACHILLE, L. WINDT AND M. DEFRANCESCHI, *Int. J. Quantum Chem.*, **77**, (2000), 991-1006.
- [66] J. TERRA, M. JIANG AND D.E. ELLIS, *Philos. Mag. A*, **82**, (2002), 2357-2377.
- [67] Y. TANG, H.F. CHAPPELL, M.T. DOVE, R.J. REEDER AND Y.J. LEE, *Biomaterials*, **30**, (2009), 2864-2872.
- [68] M. YAMAGUCHI, H. OISHI AND Y. SUKETA, *Biochem. Pharmacol.*, **36**, (1987), 4007-4012.
- [69] K. MATSUNAGA, *J. Chem. Phys.*, **128**, (2008), 245101.
- [70] Z.Y. QIU, I.S. NOH AND S.M. ZHANG, *Front. Mater. Sci.*, **7**, (2013), 40-50.
- [71] I.R. GIBSON, S.M. BEST AND W. BONFIELD, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, (2002), 2771-2777.
- [72] M. PALARD, E. CHAMPION AND S. FOUCAUD, *J. Solid State Chem.*, **181**, (2008), 1950-1960.
- [73] M.A. SURMENEVA, M.V. CHAIKINA, V.I. ZAIKOVSKIY, V.F. PICHUGIN, V. BUCK, O. PRYMAK, M. EPPLE AND R.A. SURMENEV, *Surf. Coat. Technol.*, **218**, (2013), 39-46.
- [74] M.V. REGÍ AND D. ARCOS, *J. Mater. Chem.*, **15**, (2005), 1509-1516.
- [75] Z.Y. QIU, G. LI, Y.Q. ZHANG, J. LIU, W. HU, J. MA AND S.M. ZHANG, *Biomed. Mater.*, **7**, (2012), 045009.
- [76] E. LANDI, A. TAMPIRERI, G. CELOTTI, L. VICHI AND M. SANDRI, *Biomaterials*, **25**, (2004), 1763-1770.
- [77] H. ESLAMI, M.S. HASHJIN AND M. TAHRIRI, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, (2009), 1387-1398.
- [78] L. MONTAZERI, J. JAVADPOUR, M.A. SHOKRGOZAR, S. BONAKDAR, M.K. MOGHADDAM AND V. ASGARY, *Ceram. Int.*, **39**, (2013), 6145-6152.
- [79] D. BROWNE, H. WHELTON AND D.O. MULLANE, *J. Dent.*, **33**, (2005), 177-186.
- [80] R.B. HEIMANN, *Plasma Spray Coating: Principles and Applications*, Ed. Wiley EU, (2008).
- [81] L.G. ELLIES, D.G.A. NELSON AND J.D.B. FEATHERSTONE, *Biomaterials*, **13**, (1992), 313-316.

- [82] K.A. KHOR, Z.L. DONG, C.H. QUEK AND P. CHEANG, *Mater. Sci. Eng. A*, **281**, (2000), 221-228.
- [83] Z.L. DONG, K.A. KHOR, C.H. QUEK, T.J. WHITE AND P. CHEANG, *Biomaterials*, **24**, (2003), 97-105.
- [84] J.G.C. WOLKE, J.M.A. DE BLIECK-HOGERVORST, W.J.A. DHERT, C.P.A.T. KLEIN AND K. DE GROOT, *J. Therm. Spray Techn.*, **1**, (1992), 75-82.
- [85] V. GUIPONT, M. JEANDIN, S. BANSARD, K.A. KHOR, M. NIVARD, L. BERTHE, J.P.C. LELANDAIS AND M. BOUSTIE, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **95**, (2010), 1096-1104.
- [86] K.A. BHADANG AND K.A. GROSS, *Biomaterials*, **25**, (2004), 4935-4945.
- [87] C.Y. YANG, T.M. LEE, Y.Z. LU, C.W. YANG, T.S. LUI, A. KUO AND B.W. HUANG, *J. Med. Biol. Eng.*, **30**, (2010), 91-98.
- [88] R. BARABÁS, E.S. BOGYA, V.R. DEJEU AND L. BIZO, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **8**, (2011), 566-571.
- [89] Q. TANG, R. BROOKS, N. RUSHTON AND S. BEST, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **21**, (2010), 173-181.
- [90] H.W. KIM, Y.M. KONG, C.J. BAE, Y.J. NOH AND H.E. KIM, *Biomaterials*, **25**, (2004), 2919-2926.
- [91] C.J. TREDWIN, A.M. YOUNG, E.A.A. NEEL, G. GEORGIU AND J.C. KNOWLES, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **25**, (2014), 47-53.
- [92] Y.A. ATTIA, *Sol-Gel Processing and Applications*, Ed. Springer Science, Illinois (1994).
- [93] P. LAYROLLE, A. ITO AND T. TATEISHI, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, (1998), 1421-1428.
- [94] S. ZHANG, Y.S. WANG, X.T. ZENG, K. CHENG, M. QIAN, D.E. SUN, W.J. WENG AND W.Y. CHIA, *Eng. Fract. Mech.*, **74**, (2007), 1884-1893.
- [95] R.J. CHUNG, M.F. HSIEH, C.W. HUANG, L.H. PERNG, H.W. WEN AND T.S. CHIN, *J. Biomed. Mater. Res. B*, **76**, (2006), 169-178.
- [96] E. JALLOT, J.M. MEDELEC, A.S. GRIMAULT, E. CHASSOT, A.G. LAQUERRIERE, P. LAQUERRIERE AND D.L. MAQUIN, *Colloid. Surface. B*, **42**, (2005), 205-210.

- [97] R. NARAYANAN, S.K. SESHADRI, T.Y. KWON AND K.H. KIM, *Scripta Mater.*, **56**, (2007), 229-232.
- [98] A.O. LOBO, J. OTUBO, J.T. MATSUSHIMA AND E.J. CORAT, *J. Mater. Eng. Perform.*, **20**, (2011), 793-797.
- [99] S. BHARATI, M.K. SINHA AND D. BASU, *Bull. Mater. Sci.*, **28**, (2005), 617-621.
- [100] T. YABUTSUKA, M. HIBINO, T. YAO, K. TANAKA, M. TAKEMOTO, M. NEO AND T. NAKAMURA, *Bioceram. Develop. Appl.*, **1**, (2011), D110122.
- [101] K. WANG, Y. CHAO, Q. WAN, Z. ZHU AND H. YU, *Acta Biomater.*, **5**, (2009), 1798-1807.
- [102] C.X. WANG, Z.Q. CHEN, M. WANG, Z.Y. LIU AND P.L. WANG, *J. Biomed. Mater. Res.*, **55**, (2001), 587-595.
- [103] J.L. ONG, L.C. LUCAS, W.R. LACEFIELD AND E.D. RIGNEY, *Biomaterials*, **13**, (1992), 249-254.
- [104] G. SOCOL, P. TORRICELLI, B. BRACCI, M. ILIESCU, F. MIROIU, A. BIGI, J. WERCKMANN AND I.N. MIHAILESCU, *Biomaterials*, **25**, (2004), 2539-2545.
- [105] M. ILIESCU, V. NELEA, J. WERCKMANN, I.N. MIHAILESCU, *Surf. Coat. Technol.*, **187**, (2004), 131-140.
- [106] J.V. RAU, V.V. SMIRNOV, S. LAURETI, A. GENEROSI, G. VARVARO, M. FOSCA, D. FERRO, S.N. CESARO, V.R. ALBERTINI AND S.M. BARINOV, *Mater. Res. Bull.*, **45**, (2010), 1304-1310.
- [107] H. PELLETIER, A. CARRADO, J. FAERBER AND I.N. MIHAILESCU, *Appl. Phys. A*, **102**, (2011), 629-640.
- [108] K.K. SAJU, R. RESHMI, N.H. JAYADAS, J. JAMES AND M.K. JAYARAJ, *Proc. Inst. Mech. Eng. H: J. Eng. Med.*, **223**, (2009), 1049.
- [109] M. JEDYNSKI, J. HOFFMAN, W. MROZ AND Z. SZYMANSKI, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, (2008), 2230-2236.
- [110] W. MRÓZ, M. JEDYNSKI, A. PROKOPIUK, A. SŁOSARCZYK AND Z. PASZKIEWICZ, *Micron*, **40**, (2009), 140-142.
- [111] V. NELEA, C. MOROSANU, M. ILIESCU AND I.N. MIHAILESCU, *Surf. Coat. Technol.*, **173**, (2005), 315-322.

- [112] B. FEDDES, J.G.C. WOLKE AND J.A. JANSEN, *J. Appl. Phys.*, **93**, (2003), 9503-9507.
- [113] T. YAMAGUCHI AND Y. TANAKA, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **249**, (2006), 723-725.
- [114] E. VAN DER WAL, S.J. OLDENBURG, T. HEIJ AND A.W.D. VAN DER GON, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, (2006), 3843-3854.
- [115] A.R. BOYD, H. DUFFY, R. MCCANN, M.L. CAIRNS AND B.J. MEENAN, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **258**, (2007), 421-428.
- [116] R. SNYDERS, D. MUSIC, D. SIGUMONRONG, B. SCHELNBERGER AND J. JENSEN, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, (2007), 193902.
- [117] R. SNYDERS, E. BOUSSER, D. MUSIC, J. JENSEN, S. HOCQUET AND J.M. SCHNEIDER, *Plasma Process. Polym.*, **5**, (2008), 168-174.
- [118] E.S. THIAN, J. HUANG, S.M. BEST, Z.H. BARBER AND W. BONFIELD, *Bio-materials*, **26**, (2005), 2947-2956.
- [119] E.S. THIAN, J. HUANG, S.M. BEST, Z.H. BARBER AND W. BONFIELD, *Mater. Sci. Eng. C*, **27**, (2007), 251-256.
- [120] L.E. SIMA, G.E. STAN, C.O. MOROSANU, A. MELINESCU, A. IANCULESCU, R. MELINTE, J. NEAMTU AND S.M. PETRESCU, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **95**, (2010), 1203-1214.
- [121] S. MIAO, K. CHENG, W. WENG, P. DU, G. SHEN, G. HAN, W. YAN AND S. ZHANG, *Acta Biomater.*, **4**, (2008), 441-446.
- [122] C. CAPUCCINI, P. TORRICELLI, F. SIMA, E. BOANINI, C. RISTOSCU, B. BRACCI, G. SOCOL, M. FINI, I.N. MIHAILESCU AND A. BIGI, *Acta Biomater.*, **4**, (2008), 1885-1893.
- [123] R. BALIAN, *From Microphysics to Macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics*, Ed. Springer, NY, (1991).
- [124] J.D. JANCKSON, *Classical Electrodynamics*, Ed. J. Wiley, NY, (1962).
- [125] P.M. BELLAN, *Fundamentals of Plasma Physics*, Ed. Cambridge University Press, UK, (2006).
- [126] V.A. GODYAK AND V.I. DEMIDOV, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, (2011), 269501.
- [127] E.V. SHUN'KO, *Langmuir Probe in Theory and Practice*, Ed. Universal Publishers Boca Raton, Florida, (2009).



- [128] G.P. CANAL, H. LUNA AND R.M.O. GALVÃO, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, (2010), 025209.
- [129] L.M.R. LORENZO, J.N. HART AND K.A. GROSS, *Biomaterials*, **24**, (2003), 3777-3785.
- [130] E. MAVROPOULOS, M.L.F.M. KEDE, N.C.C. DA ROCHA, A.M. COSTA, A. TOSI, M.H.P. DA SILVA AND A.M. ROSSI, *Bioceram. Develop. Appl.*, **1**, (2010), 1-3.
- [131] B.D. CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction*, Ed. Addison-Wesley, Boston, MA, (1956).
- [132] K. VENKATESWARLU, A.C. BOSE AND N. RAMESHBABU, *Phys. B*, **405**, (2010), 4256-4261.
- [133] E.E. FULLERTON AND I.K. SCHULLER, *Phys. Rev. B*, **45**, (1992), 9292-9310.
- [134] J. CHASTAIN, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. Eden Prairie, (1992).
- [135] R.S. POPOVIC, *Sens. Actuators*, **85**, (2000), 9-17.
- [136] J. MUSIL, J. SÍCHA, D. HERMAN AND R. CERSTVY, *J. Vac. Sci. technol. A*, **25**, (2007), 666-674.
- [137] Y. INOUE AND I. YASUMORI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, (1981), 1505-1510.
- [138] S. KACIULIS, G. MATTOGNO, L. PANDOLFI, M. CAVALLI, G. GNAPPI AND A. MONTENERO, *Appl. Surf. Sci.*, **151**, (1999), 1-5.
- [139] W.B. YING, Y. MIZOKAWA, Y. KAMIURA, K. KAWAMOTO AND W.Y. YANG, *Appl. Surf. Sci.*, **181**, (2001), 1-14.
- [140] K. OSTRIKOV, *Rev. Mod. Phys.*, **77**, (2005), 489-511.
- [141] W.J. LANDIS AND J.R. MARTIN, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2**, (1984), 1108-1111.
- [142] B. DEMRI AND D. MUSTER, *J. Mater. Process. Technol.*, **55**, (1995), 311-314.
- [143] S. HOSTE, D.F. VAN DE VONDEL AND G.P. VAN DER KELEN, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **17**, (1979), 191-195.
- [144] A. BIGI, E. BOANINI, B. BRACCI, A. FACCHINI, S. PANZAVOLTA, F. SEGATTI AND L. STURBA, *Biomaterials*, **26**, (2005), 4085-4089.
- [145] L. HOLLAND AND G. SAMUEL, *Vacuum*, **30**, (1980), 267-274.

- [146] A. MILEV, G.S.K. KANNANGARA AND B. NISSAN, *B. Mater. Lett.*, **57**, (2003), 1960-1965.
- [147] P.E. MACKIE AND R.A. YOUNG, *J. Appl. Cryst.*, **6**, (1973), 26-31.
- [148] S. KOUTSOPOULOS, *J. Biomed. Mater. Res.*, **62**, (2002), 600-612.
- [149] B.O. FOWLER, *Inorg. Chem.*, **13**, (1974), 194-207.
- [150] A. BISMARCK, R. TAHHAN, J. SPRINGER, A. SCHULZ, T.M. KLAPOTKE, H. ZELL AND W. MICHAELI, *J. Fluorine Chem.*, **84**, (1997), 127-134.
- [151] V.I. NEFEDOV AND YA.V. SALYN, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **10**, (1977), 121-124.
- [152] N.H. LEEUW, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, (2002), 3865-3871.
- [153] K. CHENG, S. ZHANG, W. WENG AND X. ZENG, *Surf. Coat. Technol.*, **198**, (2005), 242-246.
- [154] B.D. HAHN, Y.L. CHO, D.S. PARK, J.J. CHOI, J. RYU, J.W. KIM, C.W. AHN, C. PARK, H.E. KIM AND S.G. KIM, *J. Biomater. Appl.*, **27**, (2011), 587-594.
- [155] J.A. THORNTON, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, (1974), 666-670.
- [156] R. MAZELSKY, R.H. HOPKINS AND W.E. KRAMER, *J. Cryst. Growth*, **3**, (1968), 360-364.
- [157] J. MUSIL, D. HERMAN AND J. SICHA, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **24**, (2006), 521-528.
- [158] J.G. HAN, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, (2009), 043001.
- [159] L.R. SHAGINYAN, J.G. HAN, V.R. SHAGINYAN AND J. MUSIL, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **24**, (2006), 1083-1090.
- [160] T. TAKAGI, *Thin Solid Films*, **92**, (1982), 1-17.
- [161] M. MARINOV, *Thin Solid Films*, **46**, (1977), 267-274.
- [162] G. MENDONÇA, D. B. S. MENDONÇA, F. J. L. ARAGÃO AND L. F. COOPER, *Biomaterials*, **29**, (2008), 3822-3835.
- [163] S. CONTARINI, S.P. HOWLETT, C. RIZZO AND B.A. DE ANGELIS, *Appl. Surf. Sci.*, **51**, (1991), 177-183.
- [164] C. BATTISTONI, M.P. CASALETTO, G.M. INGO, S. KACIULIS, G. MATTOGNO AND L. PANDOLFI, *Surf. Interface Anal.*, **29**, (2000), 773-781.