

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ
Escola Politécnica

BLANCALIZ HIGASKINO DE LIMA

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO NAS
PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE NITRETO DE ALUMÍNIO
OBTIDOS POR MAGNETRON SPUTTERING

CURITIBA
Agosto - 2020

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ
Escola Politécnica

BLANCALIZ HIGASKINO DE LIMA

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO NAS
PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE NITRETO DE ALUMÍNIO
OBTIDOS POR MAGNETRON SPUTTERING

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

Orientador: Prof. Paulo Cesar Soares Jr., Ph. D
Co orientadora: Profa. Dulce Viridiana Melo
Máximo, Ph. D

CURITIBA
Agosto – 2020

Dados da Catalogação na Publicação
Pontifícia Universidade Católica do Paraná
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBI/PUCPR
Biblioteca Central
Edilene de Oliveira dos Santos CRB-9/1636

L732i
2020

Lima, Blanceliz Higaskino de
Influência da temperatura de deposição nas propriedades de filmes finos de nitreto de alumínio obtidos por magnetron sputtering / Blanceliz Higaskino de Lima ; orientador: Paulo César Soares Jr. ; coorientadora: Dulce Viridiana Melo Máximo. -- 2020
58 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2020
Bibliografia: f.54-58

1. Engenharia mecânica. 2. Filmes finos - Propriedades ópticas. 3. Técnicas biossensoriais. 4. Piezoelectricidade. 5. Nitreto de alumínio. 6 Magnetron sputtering. I. Soares Junior, Paulo César. II. Máximo, Dulce Viridiana. III. Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título
CDD. 20. ed. – 620.1



Pontifícia Universidade Católica do Paraná–PUCPR
Escola Politécnica
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica-PPGEM

TERMO DE APROVAÇÃO

Blancaliz Higaskino de Lima

Influência da Temperatura de Deposição nas Propriedades de Filmes Finos de Nitreto de Alumínio Obtidos por Magnetron Sputtering

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre no Curso de Doutorado em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Escola Politécnica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Mikowski
Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Relator

Prof. Dr. Ricardo Diego Torres
Pontifícia Universidade Católica do Paraná, PUCPR

Prof. Dr. Paulo César Soares Junior
Pontifícia Universidade Católica do Paraná, PUCPR, orientador

Curitiba, 05 de agosto de 2020

*Batyan Kimie (in Memoriam),
mamãe Kyouko e papai Heitor,
irmãos Newton e Key,
gradidão por serem minha referência,
minha Família.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Heitor Fonseca de Lima e Kyoca Higaskino de Lima por estarem presentes e me transmitirem segurança e apoio.

Ao Professor Paulo César Soares Júnior pela orientação deste trabalho, pelos ensinamentos, e questionamentos sempre relevantes, que me motivavam a me aprofundar sempre mais.

À Professora Olimpia Salas pela viabilização deste trabalho em parceria com o Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, no México.

À Professora Dulce Viridiana Melo-Máximo por sua excelente coorientação, por me transmitir segurança e suporte técnico.

Aos professores Ricardo Diego Torres, Denise Weiss, Carlos A. H. Laurindo, por todo suporte técnico.

A todos colegas, parceiros de estudo do Laboratório de Ciência e Engenharia de Materiais - LaCEM.

À toda equipe de professores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, em especial ao Professor Fred Lacerda Amorim e a Jane Rocha.

Ao Professor Gelson Biscaia de Souza, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo suporte técnico com o ensaio de nanoindentação e de risco, realizado no Complexo de Laboratórios Multiusuários - C-Labmu.

Ao Professor Luis César Fontana, da Universidade do Estado de Santa Catarina, pelo suporte técnico com o ensaio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies do Departamento de Física, no Centro de Ciências Tecnológicas.

Ao Professor Francisco Javier Flores Ruiz, do Instituto de Física da Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, pelo suporte técnico com o ensaio de Microscopia de Força Atômica.

Ao Professor Walter Luís Mikos da UTFPR, onde na minha graduação, foi um grande incentivador para que eu realizasse o mestrado, sempre acreditando em mim.

Ao Professor José Antonio Garcia Macedo, do Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, no México, por todo suporte técnico em todo o tempo que lá estive.

À Aristeia, Antônio, Jorge, Lizbeth, Fabián, e a “los niños” Rafael, Gabriel, Fátima e Julieta por terem me acolhido em sua casa, em sua família, no México.

Aos colegas do Laboratório de Ingeniería de Superfícies no Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Professora Lizbeth, Professor Gabriel, Abril, Erick e Jaqueline, por toda orientação técnica, e pela amizade.

À Abril Eréndira Murillo Sánchez do Laboratório de Ingeniería de Superfícies no Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, pela paciência e por todos os ensinamentos, com o treinamento no reator de plasma, do Laboratório de Ingeniería de Superfícies no Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey.

À todos os amigos que contribuíram direta e indiretamente a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

O desenvolvimento de biossensores surge como alternativa para o diagnóstico precoce de câncer de mama. Os biossensores quando em contato com um marcador em um analito biológico, emitem um sinal em resposta. Suas vantagens são o baixo custo, rapidez e facilidade de uso, além de ótima sensibilidade e seletividade se comparado a instrumentos atuais. Materiais com características piezoelétricas vêm sendo estudados para o desenvolvimento de biossensores, dentre eles, três tipos de filmes finos: titanato zirconato de chumbo (PZT), óxido de zinco (ZnO) e nitreto de alumínio (AlN). Destes, o AlN supera o PZT e o ZnO, pois não degrada em altas temperaturas. O AlN possui a estrutura cristalina da Wurtzita e a principal característica requerida para sua atividade piezoelétrica, é a orientação preferencial ao longo do eixo c (002). O AlN possui excelentes propriedades mecânicas, elétricas, piezoelétricas, ópticas, estabilidade química e biocompatibilidade. Para filmes finos de AlN, o método de deposição mais utilizado é o *magnetron sputtering*, preferido por ser simples, de boa reprodutibilidade, baixo custo, baixa temperatura operacional e compatibilidade com microeletrônica e dispositivos MEMS. O objetivo deste trabalho, foi caracterizar o revestimento de filme de AlN, depositado por *magnetron sputtering*, em três condições de temperaturas diferentes, no que diz respeito a morfologia, a orientação preferencial do revestimento AlN, identificar e quantificar os elementos químicos, adesão, dureza, resistência à corrosão, e atividade piezoelétrica. Amostras de aço inoxidável 316 L, com uma polegada de diâmetro, foram cortadas, com 5 mm de espessura, lixadas e polidas. Em um reator de plasma foi depositado o Al para formar a camada de adesão seguido do AlN, em três condições de temperatura diferentes, 150 °C, 175 °C e 200 °C. Os resultados mostraram que o incremento na temperatura de deposição melhorou as propriedades mecânicas dos filmes finos e que a deposição por *magnetron sputtering*, permitiu a orientação preferencial (002) do AlN. O filmes finos de AlN depositado a 150 °C obteve maior potencial de corrosão, depois do substrato, seguido da amostra com a deposição realizada em 200 °C e em 175 °C. E embora inferior ao padrão niobato de lítio periodicamente polido (PPNL), a amostra de 150 °C apresentou melhor resposta piezoelétrica. Já as amostras de 175 °C e 200 °C apresentaram valores mais baixos para a resposta piezoelétrica. O que faz concluir que aumentando a temperatura pode melhorar na qualidade do filme, mas este provoca também o aumento das tensões na superfície e que pode a partir de uma certa temperatura fazer decair a qualidade dos filmes finos.

Palavras chave: biossensores, filmes finos, nitreto de alumínio, piezoelectricidade, *magnetron sputtering*.

ABSTRACT

The development of biosensors appears as an alternative for the premature diagnosis of breast cancer. Biosensors, when in contact with a marker in a biological analyte, emit a signal in response. Its advantages are low cost, speed and ease to use, in addition to great sensitivity and selectivity when compared to current instruments. Materials with piezoelectric characteristics have been studied for the development of biosensors, including three types of thin films: lead zirconate titanate (PZT), zinc oxide (ZnO) and aluminum nitride (AlN). Among these, AlN exceeds PZT and ZnO, as it does not degrade at high temperatures. AlN has the crystalline structure of Wurtzite AlN has the crystalline structure of Wurtzite and the main characteristic required for its piezoelectric activity is the preferred orientation along the c axis (002). AlN has excellent mechanical, electrical, piezoelectric, optical properties, chemical stability and biocompatibility. For AlN thin films, the most widely used deposition method is magnetron sputtering, which is preferred because it is simple, of good reproducibility, low cost, low operating temperature and compatibility with microelectronics and MEMS devices. The objective of this work was to characterize the aluminum nitride film coating, deposited by magnetron sputtering, in three different temperature conditions, concerning to morphology, the preferential orientation of the AlN coating, to quantitatively identify the chemical elements, to verify the adhesion, hardness, corrosion resistance, and piezoelectric activity. Samples of 316 L stainless steel, 1 inch in diameter were cut, 5 mm thick, sanded and polished. In a plasma reactor, Al was deposited to form the adhesion layer followed by AlN, under three different temperature conditions, 150 °C, 175 °C and 200 °C. The results showed that the increase in the deposition temperature improved the mechanical properties of the thin film and that the deposition by magnetron sputtering, allowed the preferential orientation (002) of the AlN. The thin film of AlN deposited at 150 °C obtained more potential for corrosion, after the substrate, followed by the sample with deposition carried out at 200 °C and 175 °C. And although lower than the PPNL standard, the 150 °C sample showed a better piezoelectric response. The 175 °C and 200 °C samples had lower values for the piezoelectric response. What makes us conclude that increasing the temperature can improve the quality of the film, but this also causes an increase in surface tension and that, after a certain temperature, the quality of the thin film can decrease.

Keywords: biosensors, thin film, aluminum nitride, piezoelectricity, magnetron sputtering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Piezoeletricidade: uma combinação entre fenômenos elásticos e elétricos.....	17
Figura 2: Efeito piezoelétrico: (a) não perturbado e sem polarização piezoelétrica; (b) a molécula submetida a uma força externa (F_k), resultando em uma polarização (P_k) como indicado; (c) o efeito da polarização na superfície quando o material piezoelétrico é submetido a uma força externa.....	17
Figura 3: (a) Estrutura cristalina do AlN – Wurtzita, com a orientação preferencial (002) que na estrutura hexagonal é a orientação $\langle 0001 \rangle$; (b) Direções $\langle 0001 \rangle$, $\langle 1120 \rangle$, $\langle 1010 \rangle$	21
Figura 4: Ilustração esquemática dos planos da estrutura de wurtzita do AlN.....	21
Figura 5: Desenho esquemático de um sistema de deposição por <i>magnetron sputtering</i>	25
Figura 6: Coeficientes piezoelétricos d_{33} e d_{31}	28
Figura 7: Representação esquemática em (a) e (b) PFM vertical e em (c) e (d) lateral. O laser AFM mostra deflexões verticais que correspondem a (a) polarização elétrica fora do plano para baixo ou (b) para cima. No PFM lateral, o cantilever exibirá torção em resposta às direções de polarização no plano lateral (c) e (d). Setas pretas indicam a direção do vetor de polarização em cada caso, assumindo que a relação entre polarização e orientação do cristal seja conservada.....	30
Figura 8: Desenho esquemático do modo PFM.....	31
Figura 9: Princípio do (a) PFM vertical e em (b) PFM lateral. A seta representada pela letra E corresponde ao campo elétrico, e a representada pela letra P, corresponde a polarização.....	32
Figura 10: Fluxograma que representa a sequência dos procedimentos deste trabalho.....	33
Figura 11: Amostra fixada no anodo do reator, e o magnetron abaixo.....	34
Figura 12: Reator, saída dos gases e painéis de controle de temperatura, pressão e potência.....	35
Figura 13: Imagem de MEV e EDS, confirmando o deslocamento do filmes finos de AlN, observado na cor rosa, depositado por magnetron sputtering, de uma das amostras, em que foi testada.....	37
Figura 14: Característica visual de cada etapa da deposição do AlN.....	38
Figura 15: Sistema eletroquímico para o ensaio de corrosão.....	40
Figura 16: Padrão de Niobato de Lítio Periodicamente Polido.....	41
Figura 17: Imagem do ângulo de fase, da topografia do PPLN, mostrando.....	42
Figura 18: Princípio geral de operação para detecção de enésima harmônica.....	43
Figura 19: Camada de adesão de Al + filmes finos de AlN depositados nas diferentes temperaturas.....	44
Figura 20: Espessura da camada de adesão de Al.....	45
Figura 21: Espessura do Filmes finos de AlN.....	45
Figura 22: Difratograma das amostras com AlN depositado a 150 °C, a 175 °C e a 200 °C.....	46
Figura 23: Espectroscopia fotoelétrons excitados por raios-X, Survey scan.....	47
Figura 24: Espectros de XPS dos elementos Al2p (a), N1s (b), e do O1s (c),.....	48
Figura 25: (a) Gráfico obtido no ensaio de dureza e (b) dureza e módulo de elasticidade em função da profundidade de indentação, respectivamente.....	49
Figura 26: Scratch test para a amostra de 150 °C, com a carga de (a) 200 mN e (b) 400 Mn.....	50
Figura 27: Scratch test para a amostra de 200 °C, com a carga de (a) 200 mN e (b) 400 mN.....	50
Figura 28: Scratch test para a amostra de 200 °C, com a carga de (a) 200 mN e (b) 400 mN.....	50

Figura 29: Curva de OCP do substrato e das amostras com os revestimentos de AlN depositados em diferentes temperaturas.....	51
Figura 30: Polarização Cíclica do substrato e das amostras com os revestimentos de AlN ..	51
Figura 31: Imagem de MEV da superfície da área corroída da amostra de 150 °C.	53
Figura 32: EDS da área corroída da amostra de 150 °C.....	53
Figura 33: (a) Resposta piezoelétrica do padrão e das amostras de 150 °C, 175 °C e 200 °C e (b) Aproximação do gráfico da resposta piezoelétrica do padrão e	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades Básicas do AIN.....	19
Tabela 2: Composição química nominal do aço inoxidável 316 L (% wt).	33
Tabela 3: Registros dos ensaios preliminares.....	36
Tabela 4: Parâmetros mantidos constante em todo processo.....	37
Tabela 5: Valores obtidos pelo MEV, das espessuras de camada de adesão e filmes finos, nas três temperaturas	44
Tabela 6: Elementos, tipo de ligação, energia de ligação, fórmulas e referências de acordo com os picos do XPS. Fonte: Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST).....	47
Tabela 7: Potencial de corrosão, corrente de corrosão e taxa de corrosão das amostras.	52

LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Corrente alternada
AFM	Microscopia de força atômica (Atomic Force Microscope)
Al	Alumínio
ALD	Deposição de camada atômica (Atomic Layer Deposition)
AlN	Nitreto de alumínio
Ar	Argônio
CC	Corrente contínua
DC	Corrente pulsada
DCV	Deposição química a vapor
DRX	Difratômetro de raios X
E	Campo elétrico
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FCVA	Arco de vácuo catódico filtrado (Filtered Cathodic Vacuum Arc)
h-AlN	Nitreto de alumínio hexagonal
LPFM	Microscopia de força piezoresposta lateral
MBE	Epitaxia por feixe molecular (Molecular Beam Epitaxy)
MEMS	Sistema micro-eletromecânico
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MOCVD	Deposição química de vapor metal orgânico (metalorganic chemical vapour deposition)
N	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
O	Oxigênio
OCP	Potencial de circuito aberto
P	Polarização espontânea
PECVD	Deposição química a vapor avançado por plasma
PFM	Microscopia de força piezoresposta (Piezo response force microscope)
PLD	Deposição por laser pulsado (Pulsed Laser Deposition)
POC	Point of care
PPLN	Niobato de lítio periodicamente polido (Periodically Poled Lithium Niobate)
PVD	Deposição física a vapor (Physical vapor deposition)
PZT	Titanato zirconato de chumbo
SAW	Superfície de ondas acústicas (Surface acoustic waves)
sccm	Standard Centimeters Cubic per Minute
SCE	Eletrodo saturado de calomelano
v-PAM	Amplitude modulada em pulsos de tensão
VPFM	Microscopia de força piezoresposta vertical
XPS	Espectroscopia de fotoeletrons excitados por raios-X
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Objetivos	14
1.1.1. Objetivo geral.....	14
1.1.2. Objetivos específicos.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Biossensores	15
2.2. Efeito piezoelétrico	16
2.2.1. Materiais com comportamento piezoelétrico.....	17
2.3. Propriedades do AIN	18
2.4. Filmes finos de AIN.....	20
2.5. Resistência à Corrosão.....	23
2.6. Deposição Física a Vapor (PVD).....	24
2.6.1. Magnetrom Sputtering	24
2.6.2. Pressão de base	26
2.6.3. Pressão de trabalho	26
2.6.4. Potência de <i>sputtering</i>	26
2.6.5. Taxa de N ₂ / Ar.....	27
2.6.6. Temperatura do substrato.....	27
2.6.7. Tensão no substrato	27
2.6.8. Espessura do filme.....	28
2.6.9. Microscopia de Força Atômica	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1. Preparação das amostras.....	33
3.2. Preparação do Reator	34
3.3. Deposição do filmes finos de Nitreto de Alumínio	35
3.3.1. Testes preliminares.....	35
3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	38
3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	38
3.4.2. Difração de raios-X (DRX).....	39
3.4.3. Ensaio de nanoindentação.....	39
3.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	39
3.4.5. Ensaio de corrosão	40
3.4.6. Microscopia de força atômica (AFM)	41
3.4.6.1. Detecção harmônica de ordem superior	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44

4.1. Morfologia.....	44
4.2. Estrutura cristalina	46
4.3. Energia de ligação	46
4.4. Propriedades mecânicas	48
4.5. Adesão	49
4.6. Corrosão	51
4.7. Piezoelectricidade.....	54
5. CONCLUSÃO	55
6. TRABALHOS FUTUROS	56
REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

As chances de vencer um câncer de mama estão ligadas ao diagnóstico precoce com exames regulares, quando o tumor ainda é pequeno e sem metástase (American Cancer Society, 2017). Por este motivo, métodos mais específicos e precisos como por exemplo, biossensores, são requeridos para um diagnóstico ainda no estágio inicial da doença, melhorando as taxas de sobrevivência do paciente (Bohunicky e Mousa, 2011). Dentre as vantagens dos biossensores estão o baixo custo, o tamanho reduzido, rapidez e facilidade de uso, além de uma ótima sensibilidade e seletividade em relação a instrumentos atuais (Malhotra *et al.*, 2017).

Biossensores também são capazes de medir baixos níveis de biomarcadores em amostras fisiológicas, além da possibilidade de detecção simultânea de múltiplos biomarcadores (Jayanthi, Das e Saxena, 2017). Os biossensores podem ser classificados de acordo com o seu elemento de transdução, e no caso de biossensores baseados em massa, estes também podem ser chamados de piezoelétricos (Malhotra *et al.*, 2017).

Biossensores piezoelétricos são de dois tipos: microbalança de cristal de quartzo, e dispositivo de superfície de ondas acústicas (SAW – *Surface Acoustic Waves*), os quais são baseados na medição de mudanças na frequência de ressonância de um cristal piezoelétrico devido à mudanças de massa na estrutura cristalina (Mehrotra, 2016). Materiais piezoelétricos, quando processados adequadamente, podem se tornar um poderoso biomaterial que pode ser interfaceado com tecidos biológicos, usados para bioeletrônica miniaturizada e dispositivos biomecânicos. A este respeito, materiais piezoelétricos desempenham um papel significativo no campo de sistemas bioeletromecânicos, como biossensores (Chorsi *et al.*, 2019). Materiais piezoelétricos usados no desenvolvimento de biossensores, incluem o titanato zirconato de chumbo (PZT), o óxido de zinco (ZnO), o nitreto de alumínio (AlN), entre outros (Chorsi *et al.*, 2019). Para este trabalho, que é parte de um projeto que estuda a deposição de filmes finos de AlN, em desenvolvimento no Laboratório de Engenharia de Superfícies no Tecnológico de Monterrey no Estado do México, foi estudado o filmes finos de nitreto de alumínio obtido por *magnetron sputtering*, em substrato de aço inoxidável 316 L. Neste trabalho foram estudados três condições de temperaturas de deposição (150 °C, 175 °C e 200 °C) buscando-se obter

a orientação preferencial (002) no filmes finos e a caracterização de suas propriedades, para uso futuro em biossensores para o diagnóstico precoce de câncer de mama.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar uma das variáveis do processo de deposição dos filmes finos de Al/AlN, no caso a temperatura de deposição (150 °C, 175 °C e 200 °C), e seu efeito nas propriedades do revestimento.

1.1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a composição química, morfologia, orientação cristalográfica preferencial dos revestimentos obtidos;
- Avaliar as propriedades mecânicas e a adesão ao substrato através de nanoindentação;
- Avaliar a resistência à corrosão;
- Avaliar as propriedades piezoelétricas dos revestimentos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biossensores

Os biossensores estão sendo cada vez mais aplicados para o processamento e monitoramento em vários setores como na indústria alimentícia, na medicina clínica e diagnóstica, no monitoramento ambiental e na indústria agrícola (Mehrotra, 2016).

Biossensor é um dispositivo analítico que consiste de dois componentes integrados em um único sensor: o biomarcador (molécula alvo), e o bioreceptor (elemento de detecção) que é uma biomolécula que reconhece um analito alvo, e um transdutor compatível que converte uma resposta biológica em um sinal que pode ser quantificado e analisado (Mittal *et al.*, 2017).

Os transdutores podem ser classificados em eletroquímicos (amperométrico e potenciométrico), ópticos (colorimétrico, fluorescente, luminescente e interferométrico), baseados em massa (piezoelétrico e ondas acústicas) e calorimétrico (baseado em temperatura) (Bohunicky e Mousa, 2011).

Biossensores são também classificados como dispositivos *point-of-care* (POC) pela capacidade de analisar amostras clínicas em casa ou no próprio consultório médico e fornecem plataformas avançadas para análise de biomarcadores com a vantagem também de oferecer capacidade de teste de múltiplos analitos (Tothill, 2009).

Em caso de câncer, o analito é um biomarcador. Biomarcadores (ou indicadores biológicos) são compostos que reagem com proteínas, células ou outras moléculas do corpo gerados por células cancerosas. Podem ser usados para prever quão agressivo é um câncer e, portanto, são úteis para o prognóstico da doença, mas o uso mais promissor de biomarcadores hoje é para identificar em um determinado paciente, as respostas farmacológicas a uma intervenção terapêutica (Tothill, 2009).

Assim, os biossensores medem os níveis de certas proteínas expressas e / ou segregadas pelas células tumorais, e podem detectar se há um tumor, se é benigno ou canceroso, e se o tratamento foi efetivo para a redução ou eliminação de células cancerígenas. A capacidade de um biossensor para testar múltiplos analitos ao mesmo tempo são mais úteis no diagnóstico e monitoramento de câncer, uma vez, que a maioria dos tipos de câncer envolve múltiplos analitos (Bohunicky e Mousa,

2011). Os transdutores piezoelétricos são o objeto deste estudo, e seu funcionamento é descrito a seguir.

2.2. Efeito piezoelétrico

Materiais piezoelétricos são uma classe de materiais dielétricos que podem ser polarizados pela aplicação de tensão mecânica ou de um campo elétrico. Esta propriedade incomum exibida por alguns materiais dielétricos é chamada piezoeletricidade (Dahiya e Valle, 2013), como representado no esquema da Figura 1.

O termo piezoeletricidade vem do grego, *piezein* que significa comprimir ou apertar e é dotado de dois modos: i) o efeito direto, onde uma força mecânica é convertida em um sinal elétrico; ii) o efeito indireto, ou piezoelétrico inverso, onde a aplicação de um campo elétrico promove uma deformação mecânica (Fakultäten, 2008).

Com relação à aplicação, usando o efeito direto como por exemplo, temos aplicações em sensores de pressão. Usando o efeito indireto, temos aplicações em atuadores, como por exemplo atuadores de pilha, dispositivos de posicionamento; também aplicações em sonar; usando os dois efeitos, por exemplo hidrofones. Em aplicações ultrassônicas, no modo pulso-eco de conversão de energia, - onde as ondas mecânicas emitidas (pulso) pelo transdutor de ultra-som são retornadas (na forma de um eco) e convertidas em tensão elétrica, ou seja, conversão de energia mecânica em energia elétrica, por exemplo. Aplicações em geradores de alta tensão, piezo transformadores, coletores de energia e sistemas de vibração (Fakultäten, 2008).

O efeito piezoelétrico (Figura 2), mostra o surgimento de uma carga elétrica como resultado de uma força exercida no material. Antes de submeter o material a uma tensão externa, os centros das cargas negativas e positivas de cada molécula coincidem - resultando em uma molécula eletricamente neutra como indicada na Figura 2(a). No entanto, na presença de uma tensão mecânica externa, a molécula pode ser deformada, causando assim a separação dos centros positivos e negativos da molécula e gerando pequenos dipólos como indicado na Figura 2(b). Como resultado, os pólos opostos voltados para dentro do material, se cancelam e cargas fixas aparecem na superfície. Isso é ilustrado na Figura 2(c) em que o material é polarizado e o efeito é chamado de efeito piezoelétrico direto. Essa polarização gera

um campo elétrico que pode ser usado para transformar a energia mecânica, usada na deformação do material, em energia elétrica ou em um sinal elétrico.

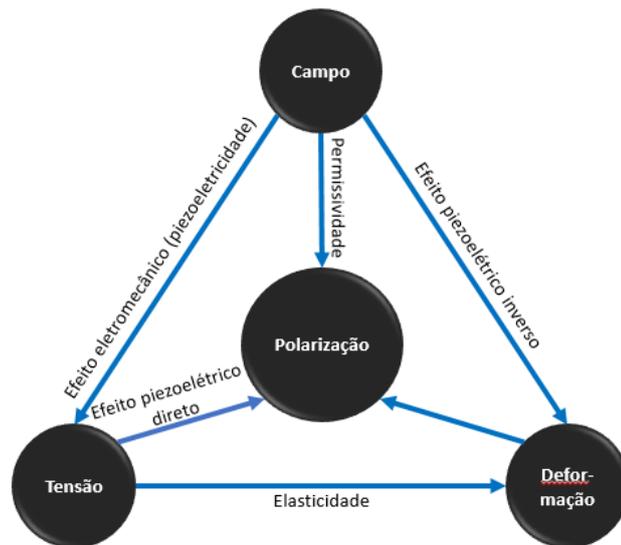


Figura 1: Piezoelétricidade: uma combinação entre fenômenos elásticos e elétricos.
Fonte: Adaptado de Fundamentals of Piezoelectricity, 2013.

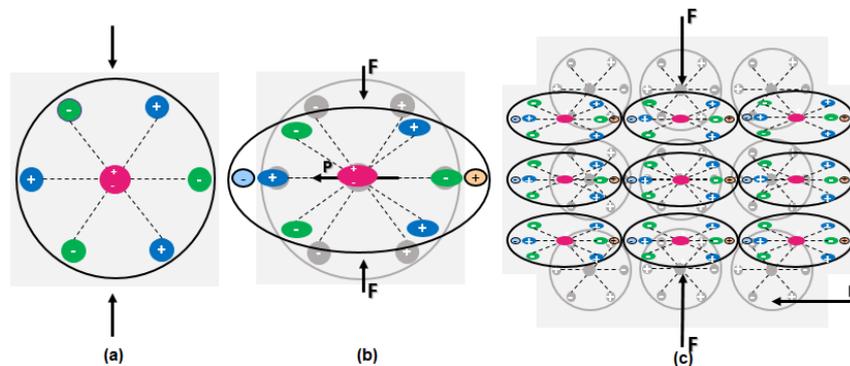


Figura 2: Efeito piezoelétrico: (a) não perturbado e sem polarização piezoelétrica; (b) a molécula submetida a uma força externa (Fk), resultando em uma polarização (Pk) como indicado; (c) o efeito da polarização na superfície quando o material piezoelétrico é submetido a uma força externa.
Fonte: Adaptado de Fundamentals of Piezoelectricity, 2013.

O estudo de filmes finos com essa propriedade piezoelétrica de alto desempenho, cresceu rapidamente nas últimas décadas. E os filmes finos vem sendo utilizados em sensores, ressonadores e coletores de energia (Troler-Mckinstry *et al.*, 2018).

2.2.1. Materiais com comportamento piezoelétrico

Há um número alto de materiais anisotrópicos que possuem efeito piezoelétrico. Materiais inorgânicos, orgânicos e até mesmo algumas biomoléculas como o ácido

nucleico podem exibir piezoelectricidade. Por outro lado, a construção de biossensores está ligada a um número pequeno de materiais e o cristal de quartzo é provavelmente o mais comum, devido à confiabilidade e disponibilidade. Outras mudanças podem ser esperadas no futuro devido à síntese de novos materiais e ao desenvolvimento de nanomateriais (Pohanka, 2017).

Biossensores piezoelétricos são de dois tipos: de cristal de quartzo e dispositivo de superfície de ondas acústicas (SAW). Eles são baseadas nas medições das mudanças na frequência de ressonância do cristal piezoelétrico devido à mudança de massa do material (Mehrotra, 2016). Os materiais piezoelétricos são classificados em cinco categorias: cristalino, policristalino, polímeros, cerâmicos e filmes finos (Iqbal e Mohd-yasin, 2018).

A seleção destes materiais depende do método de deposição, da complexidade do processo e da aplicabilidade. Filmes finos tem uma gama substancial de vantagens como baixa histerese, alta sensibilidade, e habilidade em gerar grandes deflexões mecânicas. Os três filmes finos mais comumente utilizados são: titanato de zirconato de chumbo (PZT), óxido de zinco (ZnO) e nitreto de alumínio (AlN) (Iqbal and Mohd-yasin, 2018).

O PZT é o preferido em aplicações piezoelétricas devido à sua alta piezoatividade mensurado pelo fator de acoplamento eletromecânico (k^2), através da velocidade das ondas acústicas, e pelo coeficiente piezoelétrico (d_{ij}), que é a polarização gerada por unidade de tensão mecânica. Porém a presença de chumbo no PZT resulta numa possível contaminação na sala limpa (*clean room*) durante o seu processo, e uma possível toxicidade quando usado como biossensor. O ZnO e AlN possuem valores similares de k^2 e d_{ij} . A diferença significativa é o fato de que o desempenho do ZnO degrada significativamente a alta temperatura devido ao baixo ponto de Curie (50 °C), ou seja, a esta temperatura já apresenta perda de suas propriedades magnéticas. O AlN supera o PZT e o ZnO, para operar em altas temperaturas, devido às razões citadas acima (Iqbal e Mohd-yasin, 2018).

2.3. Propriedades do AlN

Algumas das propriedades estruturais, ópticas, térmicas e piezoelétricas do AlN são mostradas na Tabela 1. Estes dados não são abrangentes, e há muito mais propriedades mecânicas e de corrosão não contidos neste quadro. O AlN tem um

band gap de 6,2 eV, alta condutividade térmica de 180 W/(m.K), alta tensão elétrica de ruptura de $1,2 \times 10^6$ V/cm e alta resistividade de 10^{15} Ohm.cm. Também tem uma alta velocidade de onda acústica de superfície (SAW) de 12.000 m/s e moderado fator de acoplamento eletromecânico (k^2) de ~ 1%. O valor deste último parâmetro é mais alto, ao longo da orientação (002), levando os pesquisadores na área de piezoelectricidade, à produção de filmes finos de AlN com orientação preferencial no eixo-C (Iqbal e Mohd-yasin, 2018)

Tabela 1: Propriedades Básicas do AlN.
Fonte: Iqbal e Mohd-yasin, 2018

		Densidade (g/cm³)	3.257
Structural Properties	Módulo de elasticidade (GPa)		331
	Constante elástica C ₁₁ (GPa)		410±10
	Constante elástica C ₁₂ (GPa)		149±1
	Constante elástica C ₁₃ (GPa)		99±4
	Coeficiente de Poisson		0.22
	Estrutura cristalina		Wurtzite
	Parâmetros de rede (Å)		a=3.112 c=4.982
	Dureza (Kgf/mm ²)		1.100
	Absorção de água		Nenhuma
	Propriedades Óticas	Densidade dos estados na faixa de condução (cm ⁻³)	
Massa efetiva de elétrons			$m_{hz} = 3.53 m_0$ $m_{hx} = 10.42 m_0$
Densidade dos estados na banda de valência (cm ⁻³)			4.8×10^{20}
Energia dos phonons óticos (meV)			113
Índice de refração (vis-ir)			~2.15
Propriedades Elétricas	Campo coercitivo (V/cm)		$1.2 - 1.8 \times 10^6$
	Mobilidade de elétrons (cm ² /VS)		135 / 14
	Constante dielétrica (Estática / Alta frequência)		8.5 - 9.14 / 4.6 - 4.84
	Gap de faixa de energia (eV)		6.13 - 6.23
	Resistividade (Ohm.cm)		10^{14}
Propriedades Térmicas	Condutividade térmica (W / mK)		175
	Expansão térmica (x10 ⁻⁶ / °C)		4.2 - 5.3
	Temperatura de Debye (K)		980
	Ponto de fusão (°C)		2200
Propriedades piezoelétricas	Coeficiente piezoelétrico e ₁₅ (C / m ²)		-0.33~-0.48
	Coeficiente piezoelétrico e ₃₁ (C / m ²)		-0.38~-0.82
	Coeficiente piezoelétrico e ₃₃ (C / m ²)		1.26-2.1
	Coeficiente de permissividade relativa ϵ_{21}		9
	Coeficiente de permissividade relativa ϵ_{22}		9
	Coeficiente de permissividade relativa ϵ_{33}		11

Ultimamente, o AlN está sendo considerado um material promissor para a fabricação de dispositivos como biossensores e dispositivos MEMS devido à sua excelente atividade piezoelétrica (Olivares *et al.*, 2005). O AlN representa um material de grande interesse tecnológico, devido à suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas, piezoelétricas, ópticas, estabilidade química e biocompatibilidade, e é o mais promissor se em comparação com os outros nitretos semicondutores do Grupo III-V (tais como GaN, InN). Isso o torna favorável para muitos dispositivos microeletrônicos, em particular, sistemas micro-eletromecânicos (MEMS), devido ao mecanismo da transdução direta que converte sinais mecânicos em elétricos e vice-versa (Taurino *et al.*, 2017).

O filmes finos de AlN tem alto desempenho como biossensor, pois é altamente resistente para trabalhar em ambientes de temperaturas e pressões extremas, com esforços mecânicos, e devido à sua compatibilidade com células biológicas (Iqbal and Mohd-Yasin, 2018).

2.4. Filmes finos de AlN

A orientação cristalina é a chave para a otimização da resposta piezoelétrica destes filmes finos. Como exemplo, para um ressonador de ondas acústicas, nos filmes finos de AlN a orientação preferencial (002), no sentido do eixo c, é necessária, a fim de excitar otimamente na direção longitudinal à superfície. (Taurino *et al.*, 2017).

O AlN não apresenta problemas de condutividade, e filmes de boa qualidade são relatados se depositados entre 100 °C e 900 °C (Eom e Troler-McKinstry, 2012).

O AlN possui um sistema hexagonal de estrutura Wurtzita como mostrado na Figura 3 (Boeshore, 2006). Os parâmetros de rede variam de 3.110 Å a 3.113 Å para o eixo a e de 4.978 Å a 4.982 Å para o eixo c. A razão c / a varia entre 1.600 e 1.602. Este desvio da estrutura ideal de Wurtzita é devido à sua instabilidade de rede e a estrutura pode ser visualizada como uma série de anéis hexagonais sobrepostos com átomos alternados de Al e N (Ruiz, Alvarez e Alemany, 1994).

A textura do filme é crucial para seu efeito piezoelétrico e nos modos de ondas acústicas bem como o comportamento de dispositivos acústicos. Na Figura 3, a orientação preferencial (002) seria a orientação ao longo do eixo c, que se tratando da estrutura hexagonal é similar a orientação <0001> e planos (0001), (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) (Fu *et al.*, 2017).

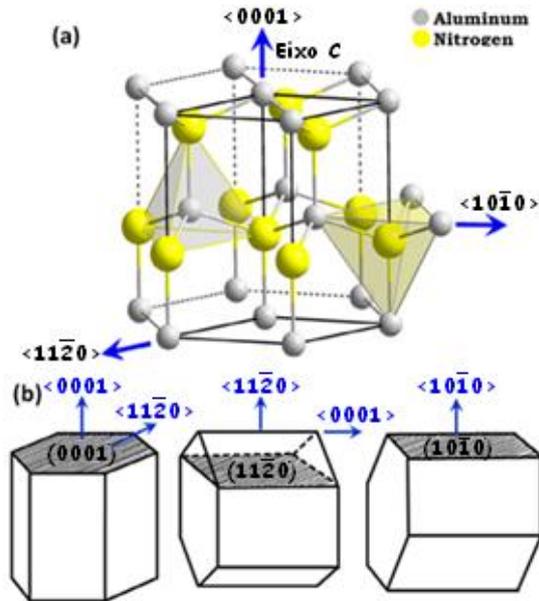


Figura 3: (a) Estrutura cristalina do AlN – Wurtzita, com a orientação preferencial (002) que na estrutura hexagonal é a orientação $\langle 0001 \rangle$; (b) Direções $\langle 0001 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ e planos c (0001), a ($11\bar{2}0$) e m ($10\bar{1}0$), do cristal de AlN na superfície do filme.
Fonte: Fu et al., (2017).

Esta estrutura de Wurtzita com alta simetria é compatível com a existência de uma polarização espontânea. Nesta estrutura, todo átomo de Al(N) é circundado por quatro átomos N(Al) formando uma estrutura tetraédrica. E, como mostra a Figura 4(c), três ligações atômicas curtas de N(Al), estão localizadas no plano c (0001), enquanto uma ligação atômica mais longa está localizada na direção vertical, ao longo do eixo c, que pode ser observada no centro do plano c (Fei et al., 2018).

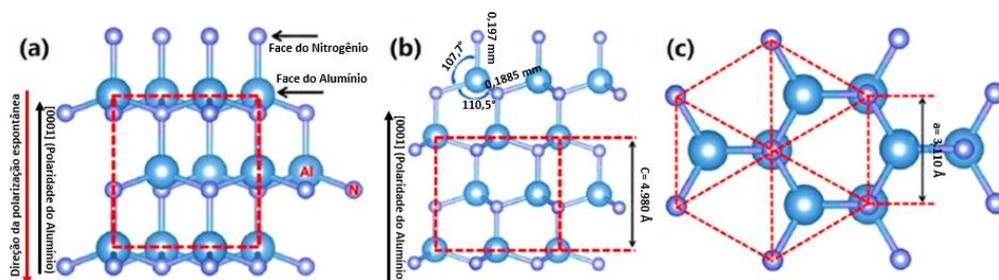


Figura 4: Ilustração esquemática dos planos da estrutura de wurtzita do AlN. Em (a) o plano m ($10\bar{1}0$), em (b) o plano a ($11\bar{2}0$) em (c) o plano c (0001).
Fonte: Adaptado de Fei et al., (2018).

Muitos métodos de deposição foram desenvolvidos para filmes finos de AlN, incluindo métodos de deposição física de vapor (PVD), tais como *magnetron sputtering*, evaporação, deposição por laser pulsado (PLD), arco catódico filtrado (FCVA), processamento sol-gel, deposição de feixe de íons, epitaxia molecular por

feixe (MBE), deposição química de vapor (CVD), deposição química a vapor auxiliado por plasma (PECVD), deposição de vapor de metal orgânico químico (MOCVD) e deposição de camada atômica (ALD), entre outras (Fu *et al.*, 2017).

A estrutura cristalina de Wurtzita do AlN mostra uma resposta piezoelétrica na orientação preferencial (002) – eixo c. Para aplicações em MEMS, o AlN é tipicamente depositado por PVD (*Physical Vapor Deposition*), como o *magnetron sputtering*, com níveis intensos de orientação (001) e (002), de tal modo que todos os tetraedros centrados em Al são orientados da mesma maneira. Este tetraedro quando deformado sob um campo elétrico aplicado produz coeficientes piezelétricos modestos, mas estáveis (Piazza *et al.*, 2012).

A seleção do método de deposição, depende da orientação cristalina desejada nos filmes, da taxa de deposição, das temperaturas e custos do processo, bem como da disponibilidade de equipamentos. A deposição, por *magnetron sputtering* é a preferida por ser simples, de boa reprodutibilidade, baixo custo, baixa temperatura operacional e compatibilidade com microeletrônica e sistemas micro-eletromecânicos (MEMS) (Fu *et al.*, 2017; Iborra *et al.*, 2004).

Quando revestimentos de AlN são produzidos pelo método *magnetron sputtering*, o revestimento pode estar no estado cristalino ou amorfo. Os grãos do estado cristalino podem crescer de forma orientada ou não. Uma orientação preferencial no crescimento dos grãos, depende se a taxa de crescimento do plano perpendicular ao substrato está em vantagem em relação à taxa de crescimento no sentido longitudinal a superfície do substrato (Xu *et al.*, 2001).

Para aplicações em MEMS, as características mais importantes que as camadas do filmes finos devem exibir são: boas respostas piezoelétricas e uma tensão residual controlada. A resposta piezoelétrica de filmes finos policristalinos AlN depende também das suas propriedades cristalinas e da presença de impurezas.

Orientação preferencial do eixo c e baixo conteúdo de oxigênio (inferior a 1%) são requisitos essenciais para alcançar boa resposta piezoelétrica (Engelmark *et al.*, 2000; Hickernell, 2002). No entanto, outros fatores como o tipo de substrato, a morfologia do cristal e rugosidade da superfície também afetam a resposta piezoelétrica, embora sua influência ainda não tenha sido bem explicada (Iriarte *et al.*, 2002; Akiyama *et al.*, 1998; Flannery e Kiedrowski, 2002).

Para que os filmes de AlN com o eixo c orientado perpendicularmente à superfície do substrato, isto é, com orientação preferencial (002), é necessário

fornecer energia cinética suficiente aos átomos na superfície do filme (Kusaka *et al.*, 2002). Esta energia é fornecida através do bombardeamento com íons de argônio que são acelerados pela diferença de potencial de plasma e a tensão de polarização negativa aplicada ao suporte do substrato (Clement *et al.*, 2003). No entanto, o bombardeamento iônico causa vários tipos de defeitos na superfície do cristal que induzem a tensão residual. Por essa razão a orientação cristalográfica (002) do filmes finos de AlN tendem a mostrar altos valores de tensão de compressão (Dubois and Murali, 2001). Outra maneira de fornecer energia cinética para favorecer a deposição com orientação preferencial (002), é aquecer o substrato durante o processo de deposição, como detalhado a seguir no item 2.6.6.

2.5. Resistência à Corrosão

Revestimentos duros de nitretos metálicos aumentam a vida útil dos elementos revestidos por eles. Além disso, seu desgaste por abrasão é menor em contato com materiais duros e eles são mais resistentes ao ambiente quimicamente ativo em comparação com os materiais metálicos não revestidos (Jatisukanto *et al.*, 2013).

Já o AlN adsorve moléculas de água do ambiente e sofre corrosão em soluções alcalinas. Soluções aquosas, por exemplo, podem marcar a superfície ou alterar a química da superfície do AlN, como na rugosidade de superfície, e isso pode ter um efeito adverso nas propriedades do substrato (Svedberg, Arndt e Cima, 2000).

A corrosão do AlN deve ser entendida a fim de desenvolver protocolos de manuseio compatíveis com o filmes finos. A corrosão do AlN tem muitas semelhanças com a corrosão do alumínio metálico em soluções aquosas (Strehblow, Maurice e Marcus, 2001). E apesar das vantagens dos filmes finos de AlN, os depositados por *magnetron sputtering* para aplicações em biossensores, tem limitada sua resistência à corrosão, visto que este método de deposição cria estruturas colunares (Vacandio *et al.*, 2001; Strehblow, Maurice e Marcus, 2001).

E estudos também mostraram que revestimentos obtidos por *magnetron sputtering*, são suscetíveis a sofrerem dissolução quando em contato com o eletrólito, ocasionando a corrosão por pites no substrato (Paschoal, 1998).

Também quando o revestimento é eletroquimicamente mais nobre do que o substrato, a presença de defeitos no local, podem levar rapidamente à corrosão do

substrato. Portanto, a resistência à corrosão eletroquímica de um metal revestido por uma técnica de PVD não se limita apenas a resistência à corrosão intrínseca do revestimento, mas também pela porosidade deste (Vacandio *et al.*, 2000).

2.6. Deposição Física a Vapor (PVD)

O processo de deposição física a vapor é um processo de deposição em que átomos ou moléculas do material são vaporizados de uma fonte, transportados na forma de vapor através de um ambiente gasoso, a vácuo ou a baixa pressão, e condensados no substrato. Este processo pode ser usado para depositar filmes de materiais elementares, de liga e compostos, bem como alguns materiais poliméricos. É possível depositar filmes com espessura muito fina, de um único material, camadas com uma composição gradiente, revestimentos multicamadas ou filmes muito espessos (Mattox, 1998).

2.6.1. Magnetron Sputtering

A técnica de *Magnetron Sputtering*, conforme mostrado na Figura 5, faz uso do fato de que um campo magnético posicionado paralelamente à superfície do substrato pode restringir o movimento secundário de elétrons para a vizinhança do alvo. Os magnetrons são dispostos de tal maneira que um pólo é posicionado no eixo central do alvo e no segundo pólo é formado por um anel de ímãs ao redor da borda externa do alvo. Limitar os elétrons com um campo magnético dessa maneira aumenta substancialmente a probabilidade de ocorrer uma colisão de elétron-átomo (Kelly and Arnell, 2000).

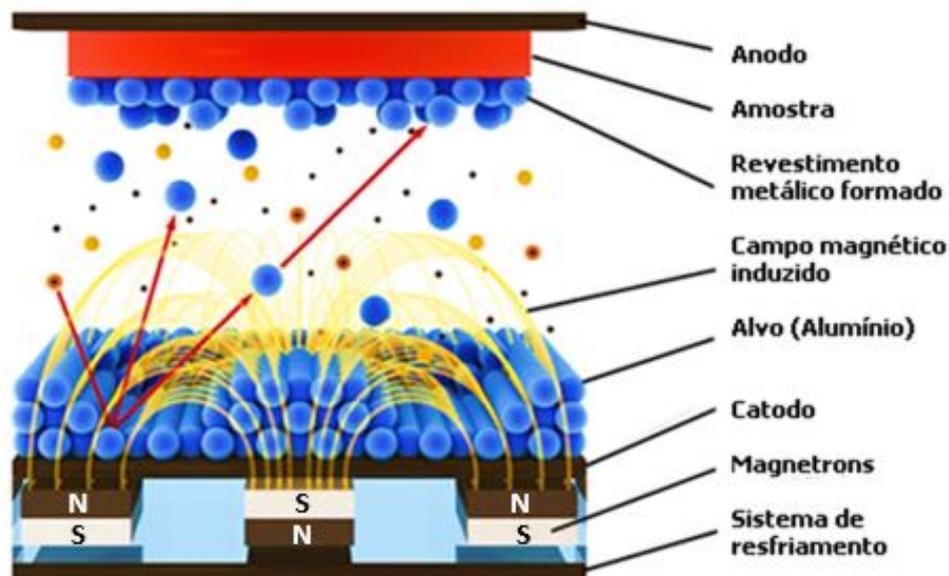


Figura 5: Desenho esquemático de um sistema de deposição por *magnetron sputtering*.
Fonte: Visual-Science, 2019.

Este método de deposição pode produzir filmes finos de AlN policristalinos em muitos substratos diferentes a uma temperatura moderada. Estes filmes podem exibir orientação (002), no sentido do eixo c e atividade piezoelétrica. Esta técnica de deposição é amplamente utilizada devido às grandes taxas de deposição alcançáveis e à tensão de operação mais baixa (Dubois e Murali, 2001).

No processo de *sputtering*, átomos de argônio eletricamente neutros são introduzidos em uma câmara de vácuo a baixa pressão (1 a 20 mTorr). Uma tensão (CA, CC ou DC pulsada, dependendo do sistema) é aplicada entre o alvo e substrato que ioniza os átomos de argônio criando um plasma (composto de íons e elétrons) no reator. Uma tensão negativa é aplicada ao alvo, que serve como cátodo, enquanto o potencial positivo é aplicado no substrato que atua como ânodo (Iqbal, 2017).

Esses íons de argônio são acelerados para o alvo (cátodo). Os átomos do alvo são ejetados para fora da superfície devido à força de colisão desses íons. Estes átomos são atraídos para o substrato, onde eles eventualmente começam a condensar em um filmes finos. Os elétrons liberados durante a ionização do argônio também são acelerados para o substrato; posteriormente colidem com átomos adicionais de argônio, criando mais íons e elétrons livres no processo, continuando assim este ciclo (Iqbal, 2017).

2.6.2. Pressão de base

O alumínio tem alta afinidade com oxigênio (O_2), e a combinação de ambos os elementos degrada a qualidade do filme de AlN no que diz respeito à orientação cristalográfica (002). Portanto, a câmara é mantida em uma condição de quase vácuo, ou *outgassing* onde o reator fica bombeando gás / vapor para fora da câmara, antes mesmo de liberar a entrada de Ar / N_2 , para minimizar a presença de O_2 no processo de deposição. O intervalo da pressão de base fica entre $3,6 \times 10^{-3}$ a $3,6 \times 10^{-7}$ Torr para o depósito bem sucedido do filme AlN (Iqbal e Mohd-Yasin, 2018).

2.6.3. Pressão de trabalho

De acordo com a teoria cinética dos gases, os íons, bem como as espécies neutras dentro da câmara de *sputtering*, tem energias cinéticas mais altas e a pressão do processo mais baixa (Let's Talk Science, 2020). Em um primeiro momento os íons se condensam e depois, são transformados no estado sólido (os átomos), então eles caem sobre a superfície do substrato. As altas energias cinéticas criam átomos com mobilidade mais rápida, que promovem o alto crescimento no sentido do eixo c dos filmes finos. E também é relatado que quando a pressão de trabalho aumenta, a colisão entre as partículas do trabalho e íons de Ar levam à formação de filmes de AlN (100) (Iqbal and Mohd-yasin, 2018).

2.6.4. Potência de *sputtering*

Do ponto de vista experimental, esse é o parâmetro mais simples de se manipular. Um maior poder de pulverização significa maior energia cinética sendo fornecida aos íons. Em combinação com o efeito da pressão de *sputtering*, muitos pesquisadores empregaram alto poder de deposição em baixa pressão com o objetivo de obter melhor qualidade cristalográfica do filme. Embora vários trabalhos observaram que a alta potência pode afetar negativamente a qualidade cristalográfica do filme de AlN por causa do aumento nas energias cinéticas dos chamados átomos secundários. A potência de *sputtering* também depende do substrato, da distância, e do tipo de *sputtering* utilizado (Iqbal and Mohd-yasin, 2018).

2.6.5. Taxa de N₂ / Ar

Existem três níveis, determinados pela taxa de N₂ / Ar, na deposição do AlN: baixa concentração de N₂, isto é, no nível denominado “modo de metal”, onde o alvo de Al é marginalmente coberto com nitreto. Isto é caracterizado pela alta taxa de deposição e a alta tensão catódica. Quando a concentração de N₂ aumenta, segue-se para o próximo nível, denominado “modo de transição” onde a superfície do alvo torna-se parcialmente reativa com N₂, resultando em uma leve diminuição na taxa de deposição. A tensão do cátodo começa a diminuir acentuadamente devido à alta emissão de elétron secundário de nitreto que começa a ser formado na superfície do cátodo. E, finalmente, o nível denominado “modo de envenenamento do alvo” é alcançado quando toda a superfície alvo é coberta com o AlN. A tensão e a taxa de deposição do cátodo estão no nível mínimo e permanecem constantes, mesmo aumentando a concentração de N₂ (Iqbal and Mohd-yasin, 2018).

2.6.6. Temperatura do substrato

A temperatura do substrato tem uma grande influência na energia cinética para os átomos dos filmes depositados. Esta energia aumenta proporcionalmente com a temperatura, o que ajuda na deposição dos filmes altamente orientados no eixo c. No entanto, após um determinado ponto, um aumento adicional na temperatura do substrato, aumentam as tensões térmicas no filme por causa da diferença do coeficiente de expansão térmica quando o filme é resfriado até à temperatura ambiente. Além disso, existem muitas impurezas que são absorvidas através da superfície do filme a alta temperatura que diminui a qualidade cristalográfica do filme (Iqbal e Mohd-yasin, 2018).

2.6.7. Tensão no substrato

A amplitude da tensão de polarização corresponde diretamente às energias cinéticas de deposição desses íons, que por sua vez determinam a orientação cristalográfica. A tensão do substrato também pode ser usada para aumentar a taxa de deposição e regular a tensão residual do filme de AlN. A formação de filme de AlN

com orientação preferencial (002) requer maior tensão de polarização enquanto que no substrato uma baixa temperatura é utilizada (Iqbal e Mohd-yasin, 2018).

2.6.8. Espessura do filme

Este parâmetro foi investigado em várias pesquisas. Alguns estudos demonstraram que o aumento da espessura, aumenta também a qualidade do cristal (Iqbal and Mohd-yasin, 2018).

É do conhecimento geral que quanto mais espesso o filme, menos sensível é à incompatibilidade da rede cristalina entre o AlN e o substrato. O trabalho mais proeminente, Iriarte, Rodriguez e Calle, estudam o efeito da espessura do filmes finos de AlN em uma variedade de substratos (Iriarte, Rodríguez e Calle, 2010). Outros autores analisaram a influência da espessura do filme também com as propriedades piezoelétricas, e verificaram que aumentando a espessura aumenta-se também os coeficientes piezoelétricos d_{33} (longitudinal), quando a polarização é induzida na direção 3 por unidade de tensão aplicada na direção 3 ou quando a tensão é induzida na direção 3 por unidade de campo elétrico aplicado na direção 3 e d_{31} (transversal), quando a polarização é induzida na direção 3 por unidade de tensão aplicada na direção 1 (perpendicular à direção na qual o elemento cerâmico é polarizado) ou quando a tensão é induzida na direção 1 por unidade de campo elétrico aplicado na direção 3, conforme mostra a Figura 6 (Iqbal e Mohd-yasin, 2018) (Reaney e Sinclair, 2018).

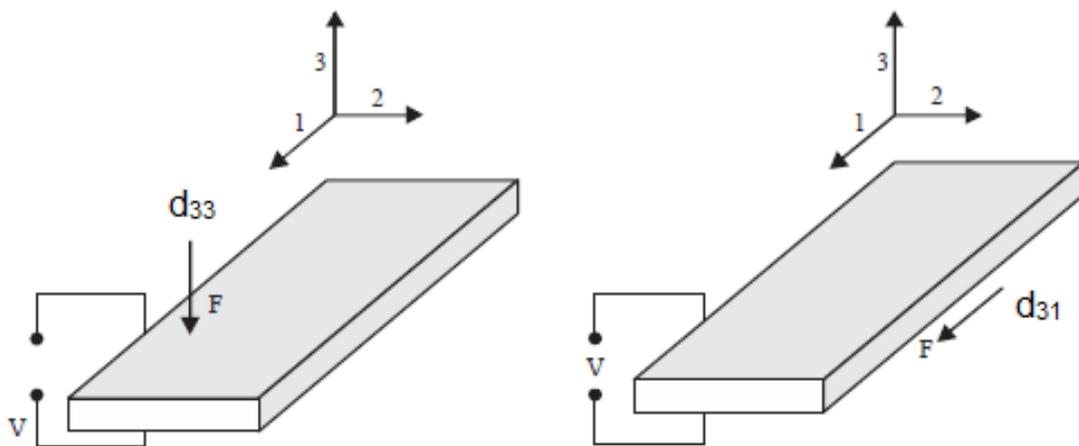


Figura 6: Coeficientes piezoelétricos d_{33} e d_{31}
Fonte: Uddin *et al.*, 2016

2.6.9. Microscopia de Força Atômica

Microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que permite a obtenção de informações topográficas com alta resolução em escala micro e nanométrica. A microscopia de força atômica consegue obter também, resultados de diversas propriedades da superfície em escala nanométrica, submetidas a diferentes tipos de excitações, como pulsos de tensão, correntes ou vibrações mecânicas, dependendo do cantilever utilizado (Flores-ruiz *et al.*, 2017).

As excitações como pulsos de tensão são modulados em amplitude (v-PAM) e permitem a detecção de diferentes fenômenos físicos ou químicos, ferroeletricidade ou piezoeletricidade, injeção de carga, condução iônica, movimento de vacâncias de oxigênio, concentrações de cátions na superfície e reações eletroquímicas através da análise do comportamento de tensão local (Flores-ruiz *et al.*, 2017).

Já o princípio da microscopia de força de piezo resposta (PFM) é um método de AFM baseado no efeito piezoelétrico reverso, em que um material piezoelétrico se expande ou contrai dependendo da orientação do campo elétrico aplicado a ele. A PFM permite imagens de alta resolução, quantificação e manipulação de materiais piezoelétricos em escala micro e nano. É normalmente realizado no modo de imagem primário do AFM, conhecido como modo de contato, que permite medições simultâneas de imagem topográfica e resposta piezoelétrica (March-Iborra, Montoya-Baides e Arnau-Vives, 2009).

Uma polarização DC opcional também pode ser aplicada à ponta ou à amostra para alternar os domínios do material piezoelétrico. Existem dois modos comuns de geração de imagens PFM: geração de imagens vertical (VPFM) e lateral (LPFM) em resposta a resposta fora do plano e no plano (March-Iborra, Montoya-Baides e Arnau-Vives, 2009).

Então pode-se dizer que a microscopia de força de piezo resposta mede o deslocamento eletromecânico de um material como consequência de um sinal AC senoidal externo adicionado ao sinal v-PAM, enviado através de uma sonda (cantilever) condutora. Esta sonda condutora opera a uma frequência próxima a sua ressonância de contato para aumentar a sensibilidade e atua como um eletrodo móvel (Flores-ruiz *et al.*, 2017) .

Para fechar este circuito, as amostras a serem medidas no AFM, devem ter o filmes finos depositado em um substrato condutor. O deslocamento eletromecânico da superfície é transmitido através da ponta transformadora em deflexão ou torção do cantilever. Esses movimentos da sonda são detectados através de um feixe de laser refletido pelo cantilever em um quadrante fotodetector. A deflexão ou torção da sonda, isto é, deslocamentos fora do plano ou no plano, respectivamente, são adquiridos do sinal do fotodetector (Flores-ruiz *et al.*, 2017).

À medida que a sonda desliza sobre a amostra, o detector de fotodiodo segue a vibração e envia o sinal para um amplificador, onde o sinal é amplificado e filtrado usando uma frequência do sinal AC como referência. Os sinais de amplitude e fase obtidos pelo amplificador no sistema AFM formam imagens típicas do PFM (Flores-ruiz *et al.*, 2017).

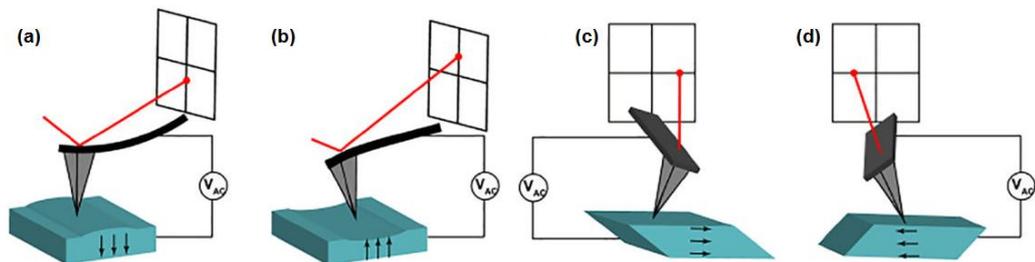


Figura 7: Representação esquemática em (a) e (b) PFM vertical e em (c) e (d) lateral. O laser AFM mostra deflexões verticais que correspondem a (a) polarização elétrica fora do plano para baixo ou (b) para cima. No PFM lateral, o cantilever exibirá torção em resposta às direções de polarização no plano lateral (c) e (d). Setas pretas indicam a direção do vetor de polarização em cada caso, assumindo que a relação entre polarização e orientação do cristal seja conservada.

Fonte: NANOscientific.

Na PFM, colocando uma ponta condutora em contato com a superfície de um material piezoelétrico e aplicando uma modulação AC à ponta condutora, a piezo resposta do material pode ser medida através da deflexão do cantilever, à uma resposta eletromecânica devido à expansão local da amostra ou contração com base no campo aplicado (March-Iborra, Montoya-Baides e Arnau-Vives, 2009; Seol, Kim and Kim, 2017).

A resposta eletromecânica em particular, constitui na resposta PFM e é quantificada em termos de amplitude e fase, comparando a tensão AC de entrada com as vibrações da superfície (o sinal de saída da amostra) usando um amplificador de bloqueio ou *lock-in* como mostrado na Figura 8 (Seol, Kim and Kim, 2017).

Um amplificador de bloqueio ou *lock-in* é normalmente utilizado para a detecção dos sinais de amplitude e fase da resposta piezoelétrica. A frequência da polarização

AC aplicada é tipicamente escolhida muito abaixo da frequência de ressonância fundamental do cantilever AFM, embora a ressonância de contato do cantilever também possa ser usada para aprimoramento do sinal, corre o risco de interferência da topografia nos sinais de piezo resposta (March-Iborra, Montoya-Baidés e Arnau-Vives, 2009).

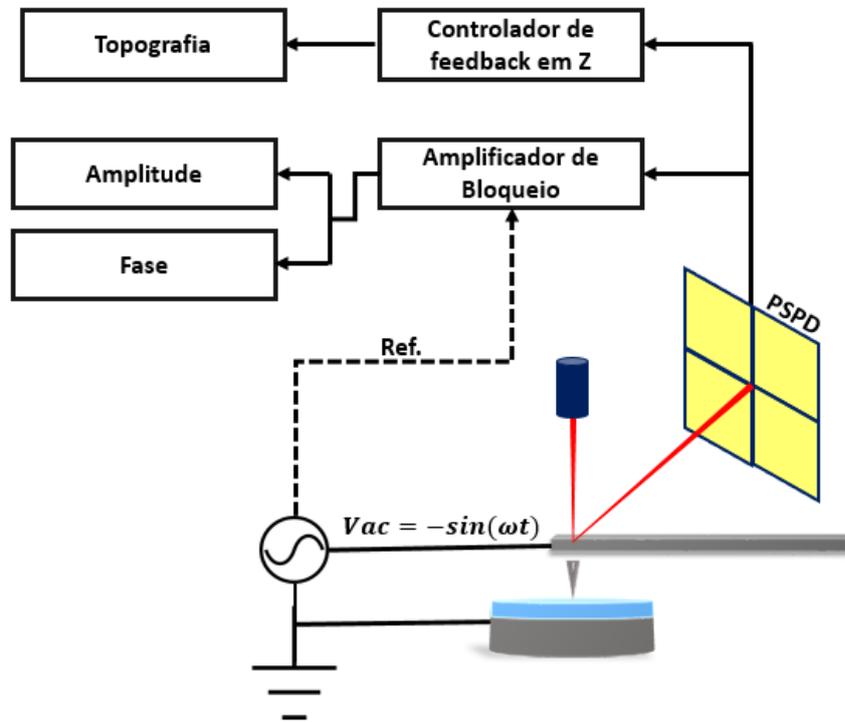


Figura 8: Desenho esquemático do modo PFM.
Fonte: Seol, Kim e Kim, 2017

Como na Figura 9(a), em geral os sinais de amplitude da PFM, que é deflexão vertical, com o campo elétrico (E) paralelo a polarização espontânea (P), e em 9(b), sinais de fase, deflexão lateral, com o campo elétrico (E) ortogonal a polarização espontânea (P), caracterizam a magnitude da piezoeletricidade e a direção da polarização respectivamente e juntos eles formam a piezoresposta $A \sin(\varphi)$.

Analizando a deflexão vertical e lateral do cantilever, obtém-se informações sobre a componente vertical e lateral da polarização, uma abordagem denominada PFM vertical e lateral. Com base no mecanismo a PFM pode-se fornecer informações profundas em nano escala sobre fenômenos ferroelétricos / piezoeletricos, como a piezoeletricidade, polarização dinâmica de comutação, crescimento de domínios e movimentos das paredes. O domínio das estruturas tridimensionais podem também serem exploradas combinando PFM vertical e lateral (Seol, Kim e Kim, 2017).

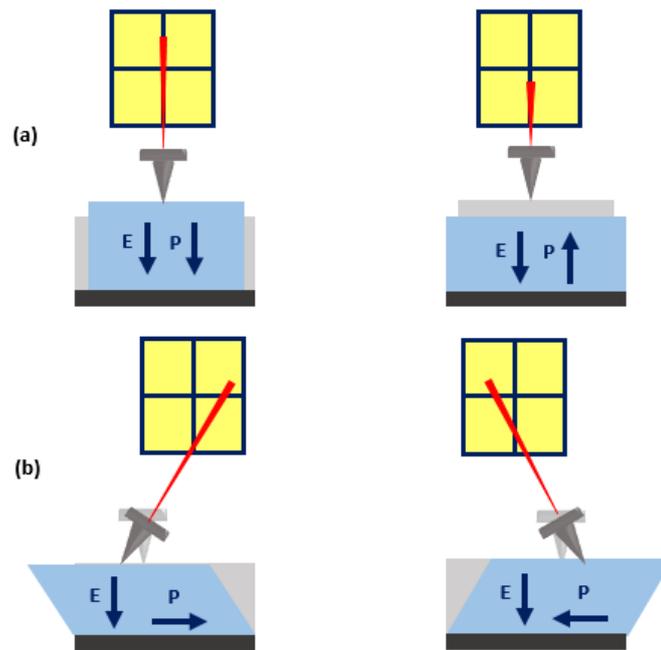


Figura 9: Princípio do (a) PFM vertical e em (b) PFM lateral. A seta representada pela letra E corresponde ao campo elétrico, e a representada pela letra P, corresponde a polarização.
Fonte: Seol, Kim e Kim, 2017

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado seguindo o fluxograma da Figura 10, onde inicialmente se executou a preparação das amostras, depois a preparação do reator com a limpeza, montagem do alvo, e da amostra. Em seguida, a deposição de AlN por *Magnetron Sputering* nas temperaturas de 150 °C, 175 °C e 200 °C, e a caracterização da morfologia, orientação, adesão, dureza, corrosão, e dos elementos químicos e suas ligações com o XPS.

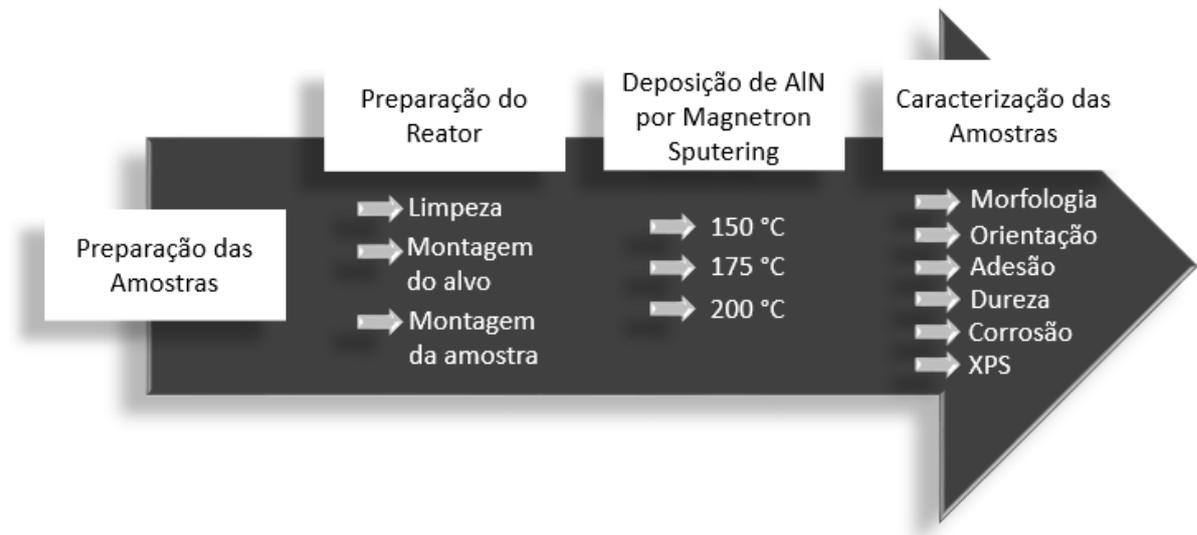


Figura 10: Fluxograma que representa a sequência dos procedimentos deste trabalho.
Fonte: Autoria própria.

3.1. Preparação das amostras

Para este trabalho foi utilizado uma barra de aço inoxidável 316 L (Parinox), com 1" de diâmetro, com composição teórica mostrada na Tabela 2. As amostras foram cortadas na forma de discos com 5 mm de espessura por eletroerosão a fio, em seguida lixadas com lixas de SiC com granulometrias de #320, #640 e #1200, e polidas a espelho, com pasta de diamante, no Laboratório de Metalografia da PUCPR.

Tabela 2: Composição química nominal do aço inoxidável 316 L (% wt).
Fonte: Parinox

Elementos Químicos	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Composição química (% wt)	0,017	0,34	1,46	0,030	0,026	10,66	16,97	2,19

3.2. Preparação do Reator

Antes do procedimento de deposição, é realizado uma limpeza interna da câmara com uma lixa de granulometria #1200, para retirar qualquer resíduo de uma deposição anterior, com o objetivo de eliminar qualquer contaminação. É realizada a limpeza dos *magnetrons*, do alvo, do anodo, onde se prende a amostra, e das paredes internas do reator. Em seguida a limpeza é finalizada retirando os resíduos da lixa, com pano e álcool etílico. E, como mostra a Figura 10, a amostra é fixada no anodo e o alvo de alumínio é devidamente montado no *magnetron*.

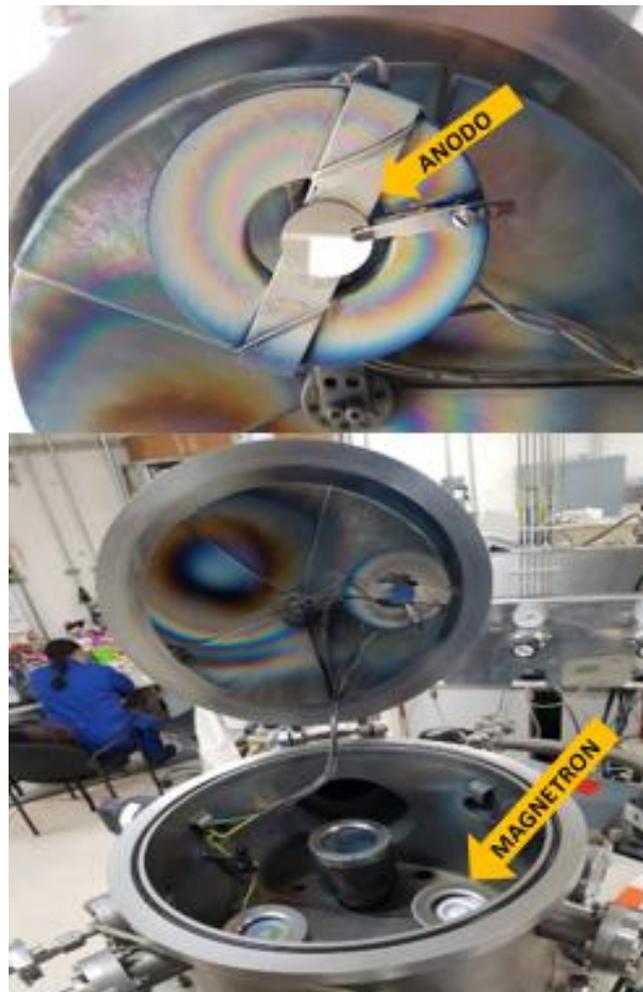


Figura 11: Amostra fixada no anodo do reator, e o magnetron abaixo.

É fechada a tampa do reator, e pressionado a tampa, liga a bomba mecânica de vácuo. Após aproximadamente 15 min a bomba molecular começa a funcionar, chegando a 27000 rpm. Depois de aproximadamente 40 minutos, checa a pressão, que deve estar em 10^{-5} Torr. Tendo estabilizado a pressão de base, reduz a

velocidade da bomba molecular para 10000 rpm e mantém assim até o final do procedimento.

3.3. Deposição do filmes finos de Nitreto de Alumínio

A deposição do filmes finos de AlN foi feita no reator de plasma de *magnetron sputtering*, como mostrado na Figura 12 do Laboratório de Ingeniería de Superfícies no Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM - CEM). Utilizou-se o alvo de alumínio de 2" x 0.125" com 99,99% de pureza (Kurt J. Lesker Co).

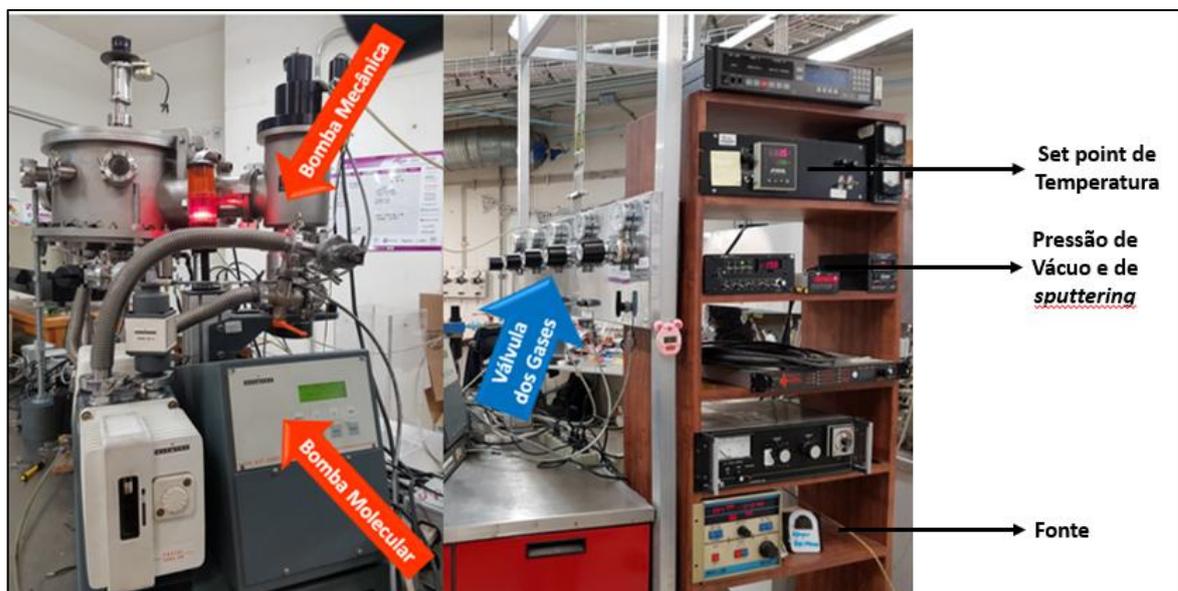


Figura 12: Reator, saída dos gases e painéis de controle de temperatura, pressão e potência

3.3.1. Testes preliminares

Antes de fixar os parâmetros para este trabalho, muitos testes foram realizados, conforme mostrado na Tabela 3. Variou-se a temperatura, o tempo de deposição da camada de adesão e do AlN, o fluxo dos gases e a potência.

Tabela 3: Registros dos ensaios preliminares

Temperatura (°C)	Camada de adesão + AIN	Ar (sccm)	N ₂ (sccm)	Potência (W)
150	0,5' + 20'	20 (ca)		200
		5	10	200
Ambiente	5' + 5'	20 (ca)		150
		5	10	200
100	0 + 20'	5	10	200
100	1' + 20'	10 (ca)		100
		5	10	200
150	1' + 20'	10 (ca)		100
		5	10	200
100	1' + 20'	10 (ca)		100
		5	10	200
200	2' + 20'	10 (ca)		100
		5	10	200
200	1' + 20'	10 (ca)		100
		5	10	200
200	1' + 20'	10 (ca)		100
		5	10	200
150	1' + 4'34" Desligou a fonte	10 (ca)		100
		5	10	200
150	1' + 4'03" Desligou a fonte	10 (ca)		100
		5	10	200
50	1' + 10'	10 (ca)		100
		5	10	200
100	1' + 10'	10 (ca)		100
		5	10	200
100	1' + 10'	10 (ca)		100
		5	10	200
100	1' + 10'	10 (ca)		100
		5	10	200

Em todas estes testes preliminares, foram observados o deslocamento do filmes finos, conforme mostrado na imagem do MEV, na Figura 13.

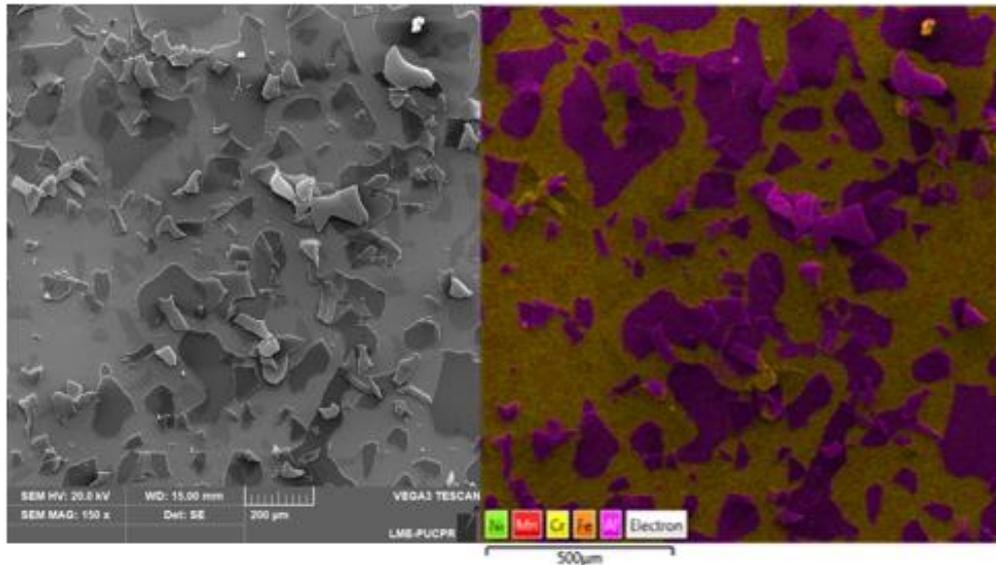


Figura 13: Imagem de MEV e EDS, confirmando o deslocamento do filmes finos de AlN, observado na cor rosa, depositado por *magnetron sputtering*, de uma das amostras, em que foi testada um tempo de deposição de 20 minutos, nas temperaturas de 50°C e 100°C.

Após vários testes, buscando os parâmetros onde se pudesse obter o revestimento onde não ocorresse o deslocamento, foram fixados os parâmetros a serem explorados neste estudo. Ficou determinado a variação da temperatura de deposição em 150 °C, 175 °C e 200 °C.

As temperaturas são programadas no controle do reator de plasma, e medidas através de um termopar instalado no interior do reator. E, adotaram-se como parâmetros fixos de deposição, a composição dos gases, a potência, e a pressão de *sputtering*, conforme mostrado na Tabela 4 abaixo. Esses fixação parâmetros foram baseados nos trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do ITESM, buscando-se analisar condições novas, e evitar também.

Tabela 4: Parâmetros mantidos constante em todo processo.
Parâmetros fixos (Pressão de base na escala de 10^{-5} Torr)

	Argônio	Nitrogênio	Potência	Pressão de <i>sputtering</i>
Limpeza 1'	20 sccm	-	100 W	$\cong 1,3$ Pa
Camada de adesão Al 1'	10 sccm	-	100 W	$\cong 1,3$ Pa
Filmes finos AlN 9'	5 sccm	10 sccm	200 W	$\cong 2,6$ Pa

No processo ainda, conforme a Figura 14, observa-se a mudança de coloração do plasma, no primeiro minuto, com 20 sccm de argônio para limpeza até atingir a coloração lilás, depois reduz o argônio para 10 sccm e posiciona a amostra em cima do alvo, para formar a camada de adesão de alumínio. Nos nove minutos seguintes, reduzindo pela metade a quantidade de argônio para 5 sccm e libera o nitrogênio em 10 sccm para a obtenção do filmes finos de nitreto de alumínio.

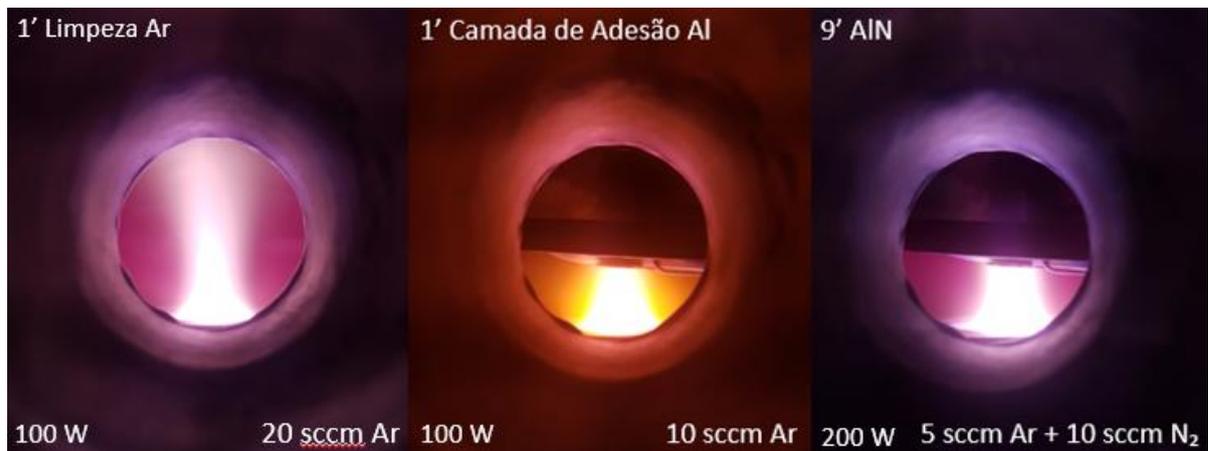


Figura 14: Característica visual de cada etapa da deposição do AlN.

Para este trabalho foi analisado a variação de temperatura de deposição tendo em vista que estava sendo realizado outro estudo em substrato de aço inoxidável 304L, variando os parâmetros de potência e composição dos gases, com um minuto de camada de adesão e vinte minutos de deposição de AlN. Assim, já podendo fixar os parâmetros de potência e composição de gases conforme resultados anteriormente obtidos, nos testes preliminares.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície e da seção transversal das amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) utilizando o microscópio Vega 3 da Tescan, localizado no Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais da PUCPR. Para capturar a imagem transversal da camada de adesão e do filmes finos fez-se um risco com uma pinça na superfície com o intuito de quebrar o filmes finos.

3.4.2. Difração de raios-X (DRX)

A estrutura cristalina do filmes finos foi avaliada por difração de raios-X, no difratrômetro Shimadzu XRD-7000, do Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais da PUCPR. As amostras foram caracterizadas no modo de filmes finos, utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$, ângulo de incidência de 1° , velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$, *step scan* de 0.01° , varredura de 30 a 55° .

3.4.3. Ensaio de nanoindentação

O ensaio de nanoindentação foi realizado no equipamento UNAT da ASMEC, no Complexo de Laboratórios Multiusuários - C-Labmu localizado na UEPG (Universidade Estadual de Ponta Grossa). Foi utilizado uma ponta Berkovich calibrada com sílica amorfa, e o método QCSM com carga máxima de 200 mN . Os valores de dureza e módulo de elasticidade foram calculados pelo método de Oliver - Pharr (Oliver e Pharr, 1992)

O ensaio de adesão por risco foi realizado no mesmo nanoindentador. Foi utilizado uma ponta Berkovich, carga em rampa crescente de 100 a 200 mN ou 100 a 400 mN , riscos com distância de $500 \mu\text{m}$ e velocidade de $10 \mu\text{m/s}$. A carga de pré e post-scan foi de $100 \mu\text{N}$.

3.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), foi realizada em um equipamento da marca Thermo Scientific, modelo K-Alpha, no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies do Departamento de Física, no Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC (Universidade do Estado de Santa Catarina). O ensaio foi realizado com pressão base de 10^{-8} mBar , e com uma fonte de ionização $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). O espectro geral (*survey scan*) foi obtido com uma resolução de 50 eV (*pass energy*) e *step size* de 1 eV , com acumulação de 3 varreduras. Os espectros de alta resolução para os elementos C 1s, O 2p, Al 2p e N 1s foram obtidos com *pass energy* de 10 eV , acúmulo de 10 varreduras, e *step size* de $0,025 \text{ eV}$. Todos os espectros foram referenciados usando para o pico de C1s calibrados em $284,8 \text{ eV}$.

Através do *software* Fityk os picos foram quantificados com o ajuste Gaussiano, e removido o *background* através da ferramenta Shirley.

3.4.5. Ensaio de corrosão

O ensaio de corrosão foi realizado no potenciostato da marca Ivium, no Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais da PUCPR. Foi usado uma solução de cloreto de sódio isotônica na concentração de 0,9% (NaCl).

O sistema eletroquímico para a medição da corrosão foi um sistema de três eletrodos: um eletrodo de Platina como um contra eletrodo, um eletrodo saturado de calomelano (SCE) como eletrodo de referência e as respectivas amostras como eletrodo de trabalho, conforme Figura 15, abaixo.

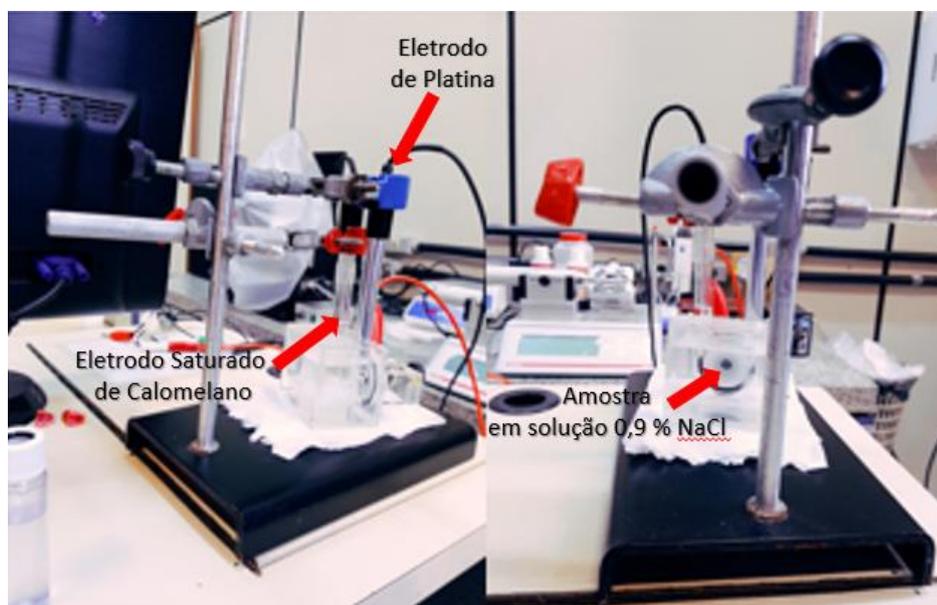


Figura 15: Sistema eletroquímico para o ensaio de corrosão

O potencial de circuito aberto (OCP) foi monitorado por 1 hora imediatamente após a imersão no eletrólito. Foi utilizado um porta-amostra de Teflon com orifício central de 1 cm², que permite delimitar uma área da superfície da amostra em contato com o eletrólito. Em seguida, a polarização linear foi registrada de - 1 V a +1 V a uma taxa de varredura de 0,1 mV / s, para determinar a resistência à polarização (R_p). As curvas de Tafel foram adquiridas também aplicando uma polarização de - 1 V a +1 V, também com a taxa de varredura de 0,1 mV / s, a fim de determinar o potencial de corrosão (E_{corr}), e as densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) (Besleaga *et al.*, 2017).

3.4.6. Microscopia de força atômica (AFM)

A piezoelectricidade dos filmes de AlN foi avaliada pelo equipamento de microscopia de força atômica AFM Dimension EDGE – Bruker, com um cantilever modelo FESPA – Bruker, no instituto de Física Benemérita Universidad Autónoma de Puebla - México.

A medição no AFM / PFM é realizada primeiramente com um padrão, o Niobato de Lítio periodicamente Polido (PPLN), que é um cristal montado em um disco de aço de 15 mm de diâmetro, como é mostrado na Figura 16, abaixo.



Figura 16: Padrão de Niobato de Lítio Periodicamente Polido.
Fonte: Bruker AFM probes.

Este padrão é uma amostra ferroelétrica comumente usada para medições de PFM. Ela é projetada de modo que a amostra PPLN possua faixas sucessivas exibindo polimento alternado nas orientações no sentido do eixo c (para + c e – c).

O filmes finos de AlN, para a caracterização na microscopia de força atômica, foi depositado, nas mesmas condições em substrato de vidro com filme condutor (FTO fluorine-doped tin oxide coated glass). Nestas amostras, foram realizadas 16 medições em cada amostra, com 400 nm de distância entre eles, de detecção harmônica de ordem superior, com incrementos de tensão 0,2 a 2 V, conforme imagem da superfície do PPLN, na Figura 17. Além de mostrar como foram realizadas as medições, a Figura 17 também mostra a diferença entre o ângulo de fase formado pela frequência de vibração do cantilever e o ângulo de fase da resposta da interação do cantilever com a amostra.

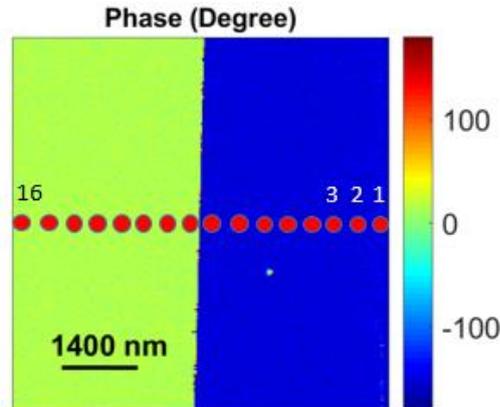


Figura 17: Imagem do ângulo de fase, da topografia do PPLN, mostrando onde foram realizadas as medições por AFM, os 16 pontos de medição.

3.4.6.1. Detecção harmônica de ordem superior

Um método utilizado para se explorar também respostas não lineares é examinando os harmônicos de ordem superior da resposta de um material a um estímulo aplicado, podendo ser este estímulo, um campo elétrico, por exemplo.

Harmônicos de segunda ordem podem ser usados para inspecionar estruturas cristalinas, estados de superfície e magnetismo, já, para fenômenos lineares, os harmônicos de ordem superior são muito menores (Jesse, Valanoor e Kalinin, 2013).

A frequência da polarização AC aplicada é tipicamente escolhida muito abaixo da frequência de ressonância fundamental do cantilever do AFM. Embora a ressonância de contato do cantilever, também possa ser usada para aprimoramento do sinal, corre o risco de interferência da topografia nos sinais de piezoresposta (March-Iborra, Montoya-Baides e Arnau-Vives, 2009).

Há um aprimoramento significativo do sinal pelo acoplamento eletromecânico no contato do cantilever e, para harmônicos de ordem superior. Se a excitação fosse sem este acoplamento eletromecânico, a detecção provavelmente estaria na faixa de MHz, que está além da faixa de muitos amplificadores *lock-in*. Como resultado, a decomposição da resposta total em harmônicos, oferecem um caminho para dissociar as respostas de um sinal total (Jesse, Valanoor e Kalinin, 2013).

A Figura 18 mostra uma medição do enésimo harmônico (1,2, 3, ..., n). Para o primeiro harmônico a excitação ocorre na faixa de frequências ω_0 , para o enésimo harmônico excitação é de ω_0 / n , conforme mostrado na Figura. A medição é realizada na ressonância do contato. A medição de harmônicos de ordem superior dessa maneira tem duas principais vantagens (Jesse, Valanoor e Kalinin, 2013).

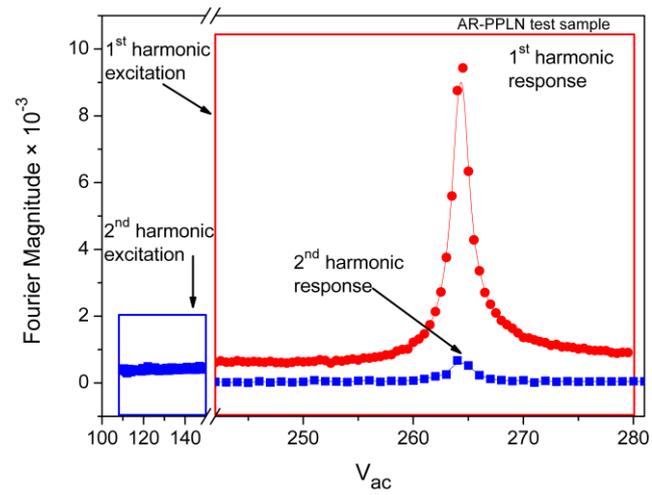


Figura 18: Princípio geral de operação para detecção de enésima harmônica. Gráfico do Padrão de Niobato de Lítio Periodicamente Polido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Morfologia

A Figura 19 mostra a camada de adesão de Al, indicada com a seta vermelha e, sobre ela filmes finos de AlN nas três condições de temperatura.

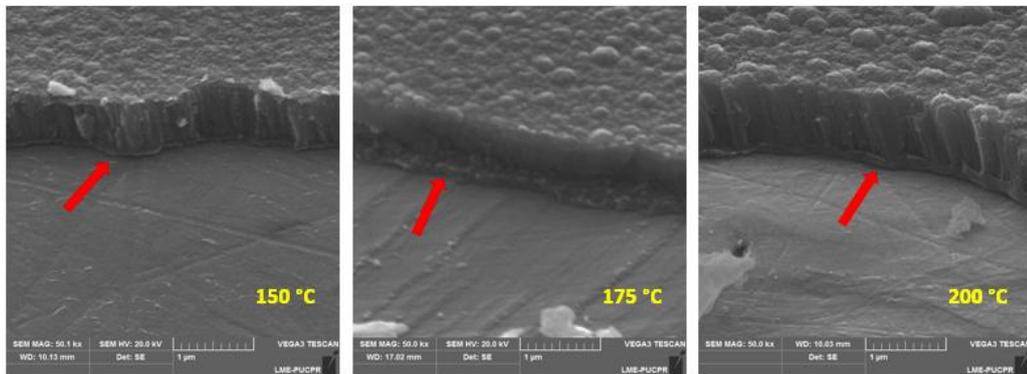


Figura 19: Camada de adesão de Al + filmes finos de AlN depositados nas diferentes temperaturas.

As espessuras obtidas foram maiores com a temperatura mais alta, conforme pode se observar na Tabela 5, com a média dos valores. Segundo estudos o aumento da temperatura aumenta a energia cinética dos átomos dos gases aumentando assim suas interações ajudando na deposição do filmes finos de AlN (Iqbal and Mohd-yasin, 2018). Nas figuras, observa-se a estrutura colunar dos revestimentos, típica dos revestimentos depositados por *magnetron sputtering*.

Tabela 5: Valores obtidos pelo MEV, das espessuras de camada de adesão e filmes finos, nas três temperaturas

	150 °C		175 °C		200 °C	
	Camada de Adesão (nm)	Filmes finos (nm)	Camada de Adesão (nm)	Filmes finos (nm)	Camada de Adesão (nm)	Filmes finos (nm)
	59,46	578,81	111,01	725,66	121,62	791,06
	46,34	631,08	137,76	671,27	146,52	735,54
	43,24	610,78	129,99	659,83	159,44	793,81
Média	49,68	606,89	126,25	685,59	142,53	773,47
Desvio Padrão	8,61	26,35	13,76	35,17	19,22	32,87

Nas Figuras 20 e 21 respectivamente, a representação gráfica das espessuras da camada de adesão e do filmes finos.

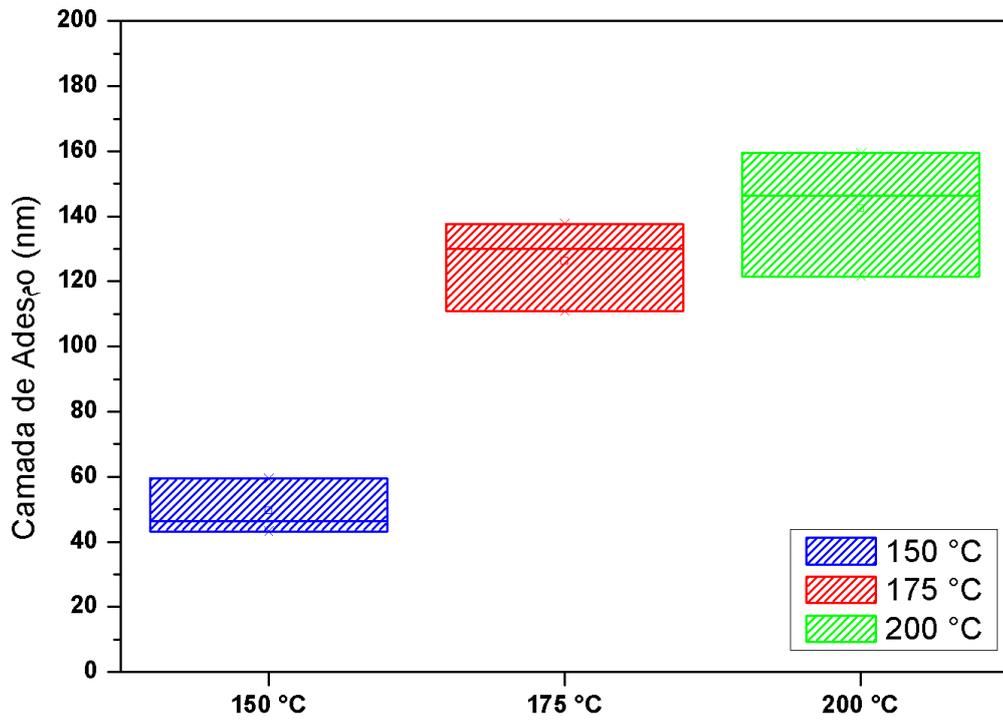


Figura 20: Espessura da camada de adesão de Al.

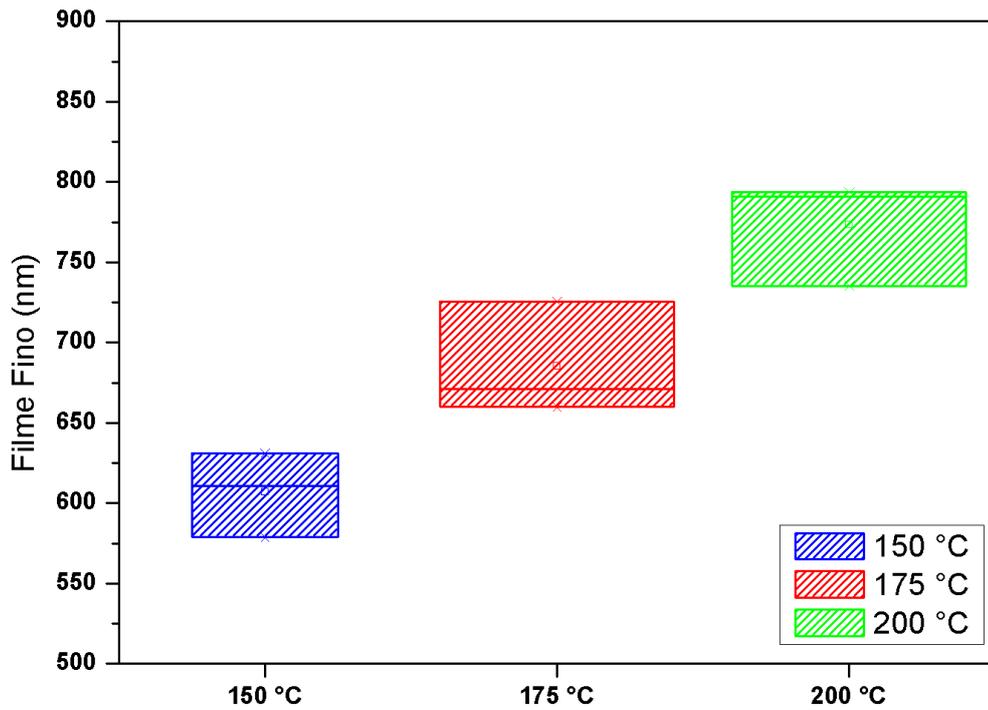


Figura 21: Espessura dos Filmes finos de AlN.

4.2. Estrutura cristalina

O difratograma mostrado na Figura 22 se apresentou similar para as amostras nas três temperaturas, variando apenas na intensidade entre um e outro pico. Foi encontrado AlN hexagonal com as orientações (100), (002), (101) e (102) e AlN cúbico, com as orientações (111) e (200). Estudos mostram que a presença da fase cúbica pode estar na presença do AlN cúbico, no Al da camada de adesão, ou ao Al não reagido dentro do AlN (Murillo *et al.*, 2018). Na presença da fase hexagonal pode-se verificar que houve uma maior intensidade da orientação preferencial (002) na amostra de 200 °C, seguido da amostra de 175 °C e de 150 °C respectivamente. Esse resultado está de acordo os estudos de Iqbal e Mohd-yasin, que mostraram que a energia cinética dos átomos do momento da deposição, aumentam proporcionalmente com a temperatura, e isto favorece a deposição dos filmes altamente orientados no eixo c, ou seja, com a orientação preferencial (002) (Iqbal e Mohd-yasin, 2018).

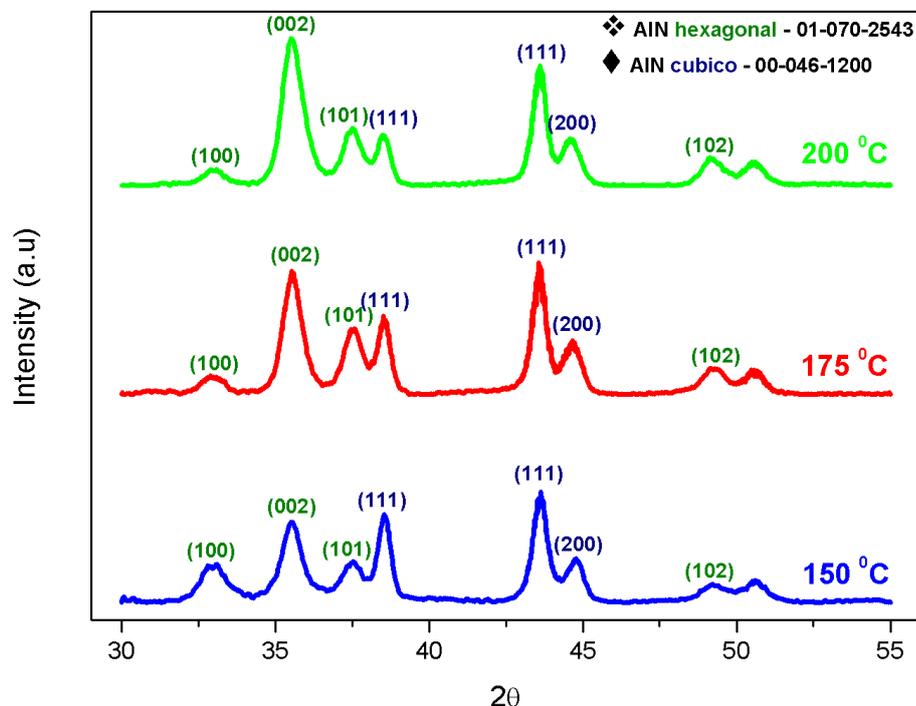


Figura 22: Difratograma das amostras com AlN depositado a 150 °C, a 175 °C e a 200 °C

4.3. Energia de ligação

O espectro geral, mostrado na Figura 23, foi coletado para energia de ligação de 0 a 1200 eV, e espectros de alta resolução para os elementos Al2p, N1s e O1s (Figura 20). A Tabela 6, relaciona os valores de energia de ligação obtidos por XPS,

relacionados na base de dados do National Institute of Standards and Technology - NIST.

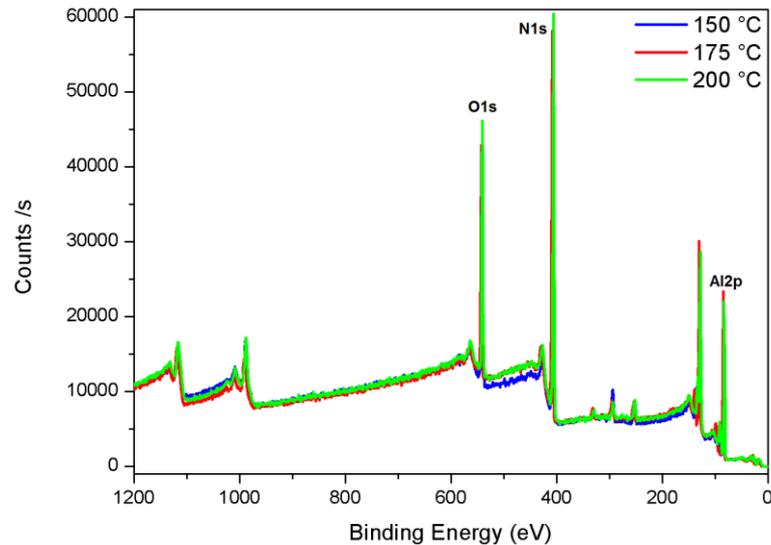


Figura 23: Espectroscopia fotoelétrons excitados por raios-X, Survey scan.

Tabela 6: Elementos, tipo de ligação, energia de ligação, fórmulas e referências de acordo com os picos do XPS. Fonte: Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST)

	Temperatura	BE (eV)	Tipo de ligação	Referência (Journal / Author)
Al 2p	150 °C	74,42	AlN 1.2	[Journal of Materials Research 6, 5; (Gordon, Hoffman and Riaz, 1991)]
	175 °C	76,62	AlOx / Al	[Journal of Non-Crystalline Solids 195; (Chang et al., 1996)]
	200 °C	74,12	Al ₂ O ₃	[Journal of Vacuum Science & Technology A 17, 1079 (1999); (Barr et al., 1999)]
N 1s	150 °C	397,05	AlN 1.2	[Journal of Materials Reserch 6, 5; (Gordon, Hoffman and Riaz, 1991)]
	175 °C	398,95	AlN	[The Journal of Chemical Physics 75, 1735; (Taylor and Rabalais, 1981)]
	200 °C	397,59	AlN	[The Journal of Chemical Physics 75, 1735; (Taylor and Rabalais, 1981)]
O 1s	150 °C	530,55	Al ₂ O ₃	[Journal of Catalysis 71, 233-243 (1981); (Andersson and Scurrall, 1981)]
	175 °C	531,29	Al ₂ O ₃	[Thin Solid Films 283 37--44; (Von Richthofen and Domnick, 1996)]
	200 °C	531,42	Al ₂ O ₃	[Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 82 135–143; (Rueda et al., 1996)]

A Figura 24a mostra o espectro do Al2p e suas energias de ligação no filmes finos de AlN, centradas em 74,42 eV, 76,62 eV, e 74,12 eV para as amostras de 150 °C, 175 °C e 200 °C respectivamente. De acordo com a Tabela 6, estas energias de ligação referem-se a um AlN estequiométrico (Gordon, Hoffman and Riaz, 1991). Na amostra de 150 °C, já os valores encontrados para as amostras de 175 °C e 200 °C

trazem a indicação da presença de óxido de alumínio (Chang, Anderegg and Thiel, 1996) (Barr *et al.*, 1999). Na Figura 24b, os espectros do N1s, mostram suas energias de ligação centradas em 397,05 eV, 398,95 eV e 397,59 eV, para as amostras de 150 °C, 175 °C e 200 °C respectivamente. Para a amostra com filme depositado a 150 °C, a energia de ligação, de acordo com a Tabela 6, se refere a um AlN estequiométrico e em 175 °C e 200 °C, faz referência ao AlN (Gordon, Hoffman and Riaz, 1991) (Taylor and Rabalais, 1981). Por fim, a Figura 24c mostra os espectros do O1s com as energias de ligação centradas em 530,55 eV, 531,30 eV e 531,42 eV, para as amostras de 150 °C, 175 °C e 200 °C respectivamente. Os espectros mostram que há a presença de oxigênio, e de acordo com a base de dados NIST, são referentes à formação de óxido com o alumínio, Al₂O₃, também conhecido por alumina (Andersson and Scurrall, 1981; Rueda *et al.*, 1996; Von Richthofen and Domnick, 1996).

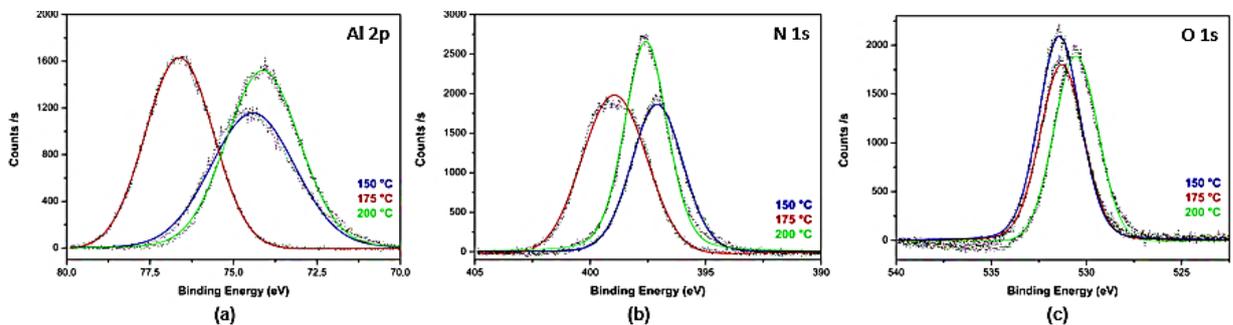


Figura 24: Espectros de XPS dos elementos Al2p (a), N1s (b), e do O1s (c), dos filmes finos de AlN depositados em diferentes temperaturas.

4.4. Propriedades mecânicas

A Figura 25 mostra o gráfico da dureza e módulo de elasticidade em função da profundidade de contato (h_c) que foi obtida por ensaio de nanoindentação. Para obtenção destes resultados foram obedecidas a regra dos 10 %, onde a máxima profundidade de penetração deve ser inferior a 10 % da espessura do filmes finos, para que não haja interferência do substrato nas medições de um teste de indentação (Saha e Nix, 2001).

O módulo de elasticidade aumenta com a temperatura de deposição, indicando uma maior rigidez para a amostra com o filmes finos depositado a 200 °C mas, se comparado ao módulo de elasticidade do AlN (331 GPa) e do substrato, ficaram bem abaixo, e isso pode ser explicado pela baixa temperatura de deposição o que pode favorecer a formação de espaços vazios em sua estrutura cristalina. A dureza foi

notavelmente maior em relação ao substrato mantendo próximos os valores para as amostras de 200 °C e 175 °C, 11,2 GPa e 11,08 GPa em 0,16 μm de profundidade, respectivamente, e a amostra de 150 °C obteve para a dureza, 9,72 GPa em 0,17 μm de profundidade, e estudos apontam como propriedade do AlN, a dureza de 10,79 GPa (Iqbal and Mohd-yasin, 2018). Já o substrato apresentou 3,71 GPa em 0,21 μm de profundidade.

Ainda pode se observar que os valores da dureza vão diminuindo de acordo com a profundidade, e nesse caso se igualando a dureza do substrato, conforme também citado na regra dos 10 %, a respeito da influência da dureza do substrato na medição do filmes finos.

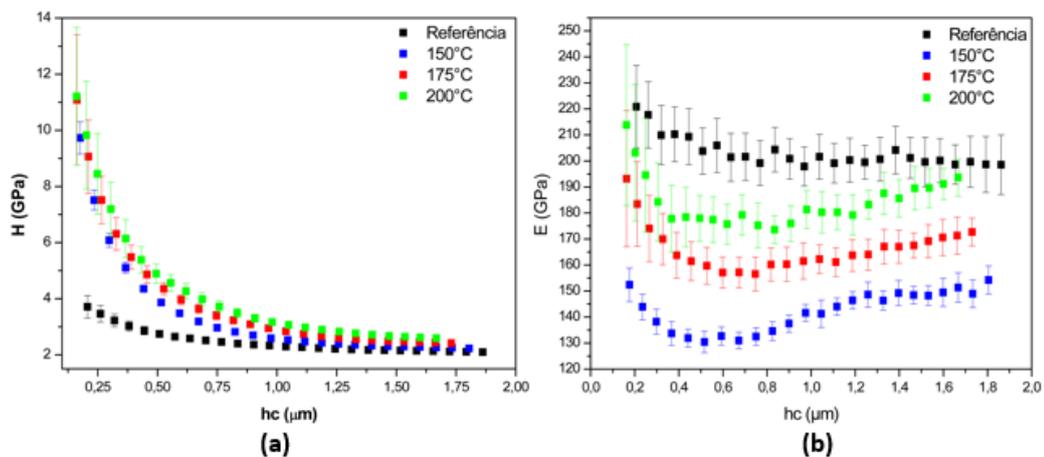


Figura 25: (a) Gráfico obtido no ensaio de dureza e (b) dureza e módulo de elasticidade em função da profundidade de indentação, respectivamente.

4.5. Adesão

As imagens do ensaio de risco foram obtidas pelo MEV, e a análise desta imagens por EDS. Através das imagens de EDS, caracterizando em rosa, o alumínio e em laranja, o substrato, pode se observar o deslocamento do filmes finos com a exposição do substrato, indicado pelas setas vermelhas na imagem do MEV, e pelas setas brancas nas imagens equivalentes obtidas por EDS. Com o aumento de carga de 200 mN para 400 mN nas deposições a 150 °C e a 175 °C, como mostram as Figuras 26, 27 e 28. Na amostra com deposição a 200 °C, não se observa deslocamento do revestimento indicando uma maior adesão do AlN.

O aumento da temperatura também melhorou a adesão do filmes finos pois com o aumento da energia cinética, aumenta-se a qualidade de deposição do revestimento aumentando a adesão, e diminuindo os defeitos dos mesmos.

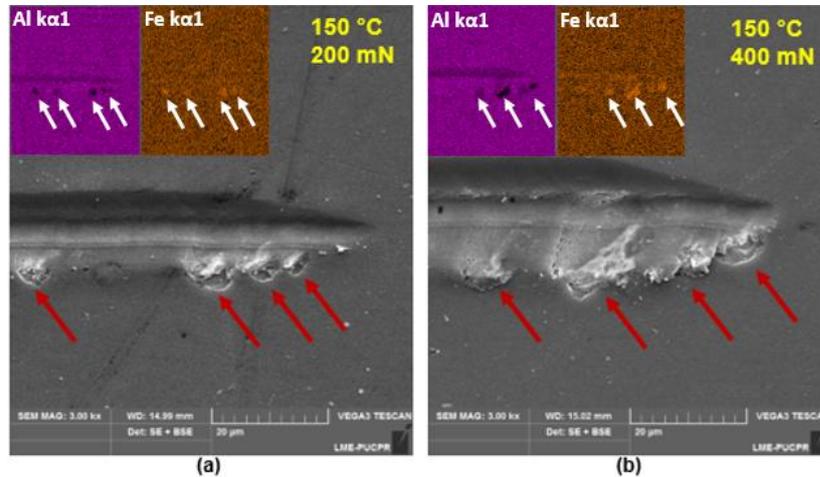


Figura 26: Scratch test para a amostra de 150 °C, com a carga de (a) 200 mN e (b) 400 mN

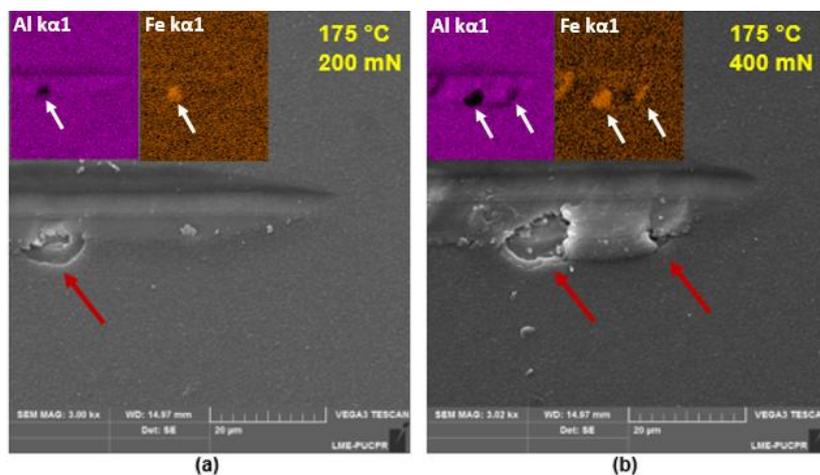


Figura 27: Scratch test para a amostra de 200 °C, com a carga de (a) 200 mN e (b) 400 mN.

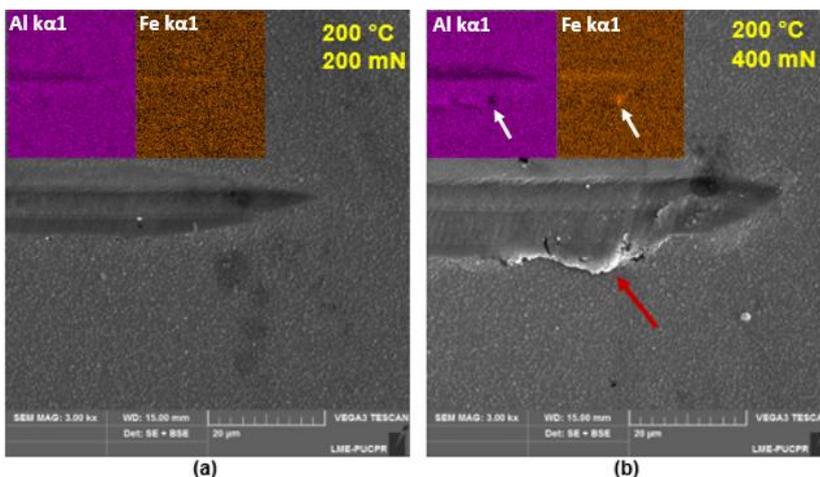


Figura 28: Scratch test para a amostra de 200 °C, com a carga de (a) 200 mN e (b) 400 mN.

4.6. Corrosão

O comportamento de corrosão do filmes finos de AlN foi investigado através das curvas de OCP e de polarização mostradas na Figura 29 e 30 respectivamente.

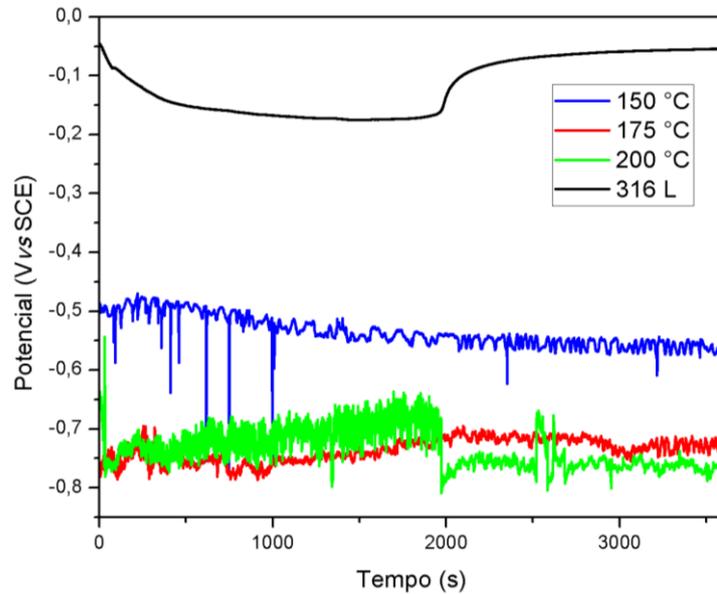


Figura 29: Curva de OCP do substrato e das amostras com os revestimentos de AlN depositados em diferentes temperaturas.

A curva de OCP, mostra que não houve variações abruptas para nenhuma das quatro amostras, mas especificamente as amostras com o revestimento, apresentaram pequenas variações durante o ensaio.

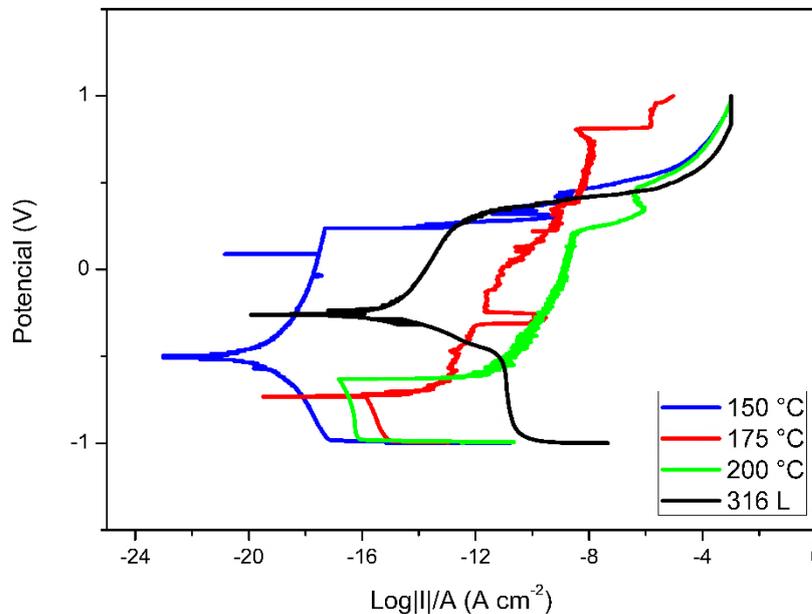


Figura 30: Polarização Cíclica do substrato e das amostras com os revestimentos de AlN depositados em diferentes temperaturas.

A Tabela 7 traz os valores obtidos para o potencial de corrosão e a corrente de corrosão, na Figura 27. O substrato 316 L apresentou um maior potencial de corrosão com valor de -0,2566 V, seguido da amostra de 150 °C, 200 °C, e 175 °C, com valores de -0,4994 V, -0,5213 V, e -0,7342 V, respectivamente. O potencial de corrosão observado na polarização cíclica está de acordo com o OCP registrado previamente.

O valor de densidade de corrente de corrosão foi maior para a amostra de 175 °C, seguido do substrato, 200 °C, e 150 °C, com valores de 1,17E-03 A/cm², 5,82E-04 A/cm², 7,50E-05 A/cm², e 3,03E-06 A/cm² respectivamente.

A literatura mostra que revestimentos de AlN depositados por *magnetron sputtering*, tem baixa resistência à corrosão devido a este modo de deposição favorecer a orientação colunar do revestimento tornando assim, porosa a superfície (Vacandio *et al.*, 2001 e Strehblow, *et al.*, 2001).

Garcia, demonstrou que o controle da contaminação por óxido na deposição do revestimento, é obtido a baixa pressão. E que também aumentando o volume de Ar no início do processo, menos óxido é formado (Garcia, 2004).

Tabela 7: Potencial de corrosão, corrente de corrosão e taxa de corrosão das amostras.

	150 °C	175 °C	200 °C	Substrato
E corr. (V)	-0.4994	-0.7342	-0.5213	-0.2566
I corr. (A/cm²)	3,03E-06	1,17E-03	7,50E-05	5,82E-04

Na Figura 31 tem-se a imagem de MEV da região de corrosão das amostras de 150 °C, 175 °C e 200 °C, onde se pode observar a dissolução do revestimento e a corrosão de pites, em maior quantidade na amostra revestida com AlN depositado em menor temperatura. Esse resultado também pode estar relacionado com o que foi constatado, que com o aumento da temperatura há um aumento proporcional da energia cinética que favorece a deposição do AlN, com a orientação preferencial (002) por Iqbal e Mohd-Yasin, (2018). Portanto, na amostra de menor temperatura, tendo a deposição ocorrida com menor energia cinética, pode ter favorecido a dissolução do revestimento quando em contato com o eletrólito, ocasionando a corrosão por pites no substrato. Abaixo, na Figura 32 o espectrograma realizado em linha, deixando evidente as áreas corroídas, com a exposição dos elementos do substrato.

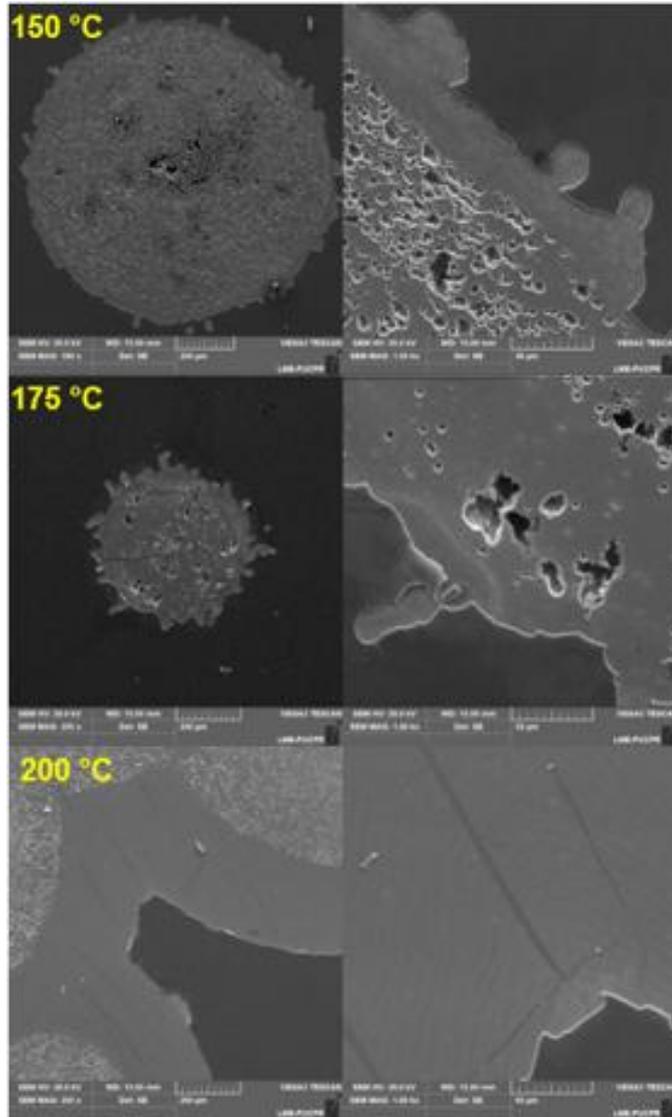


Figura 31: Imagem de MEV da superfície da área corroída da amostra de 150 °C.

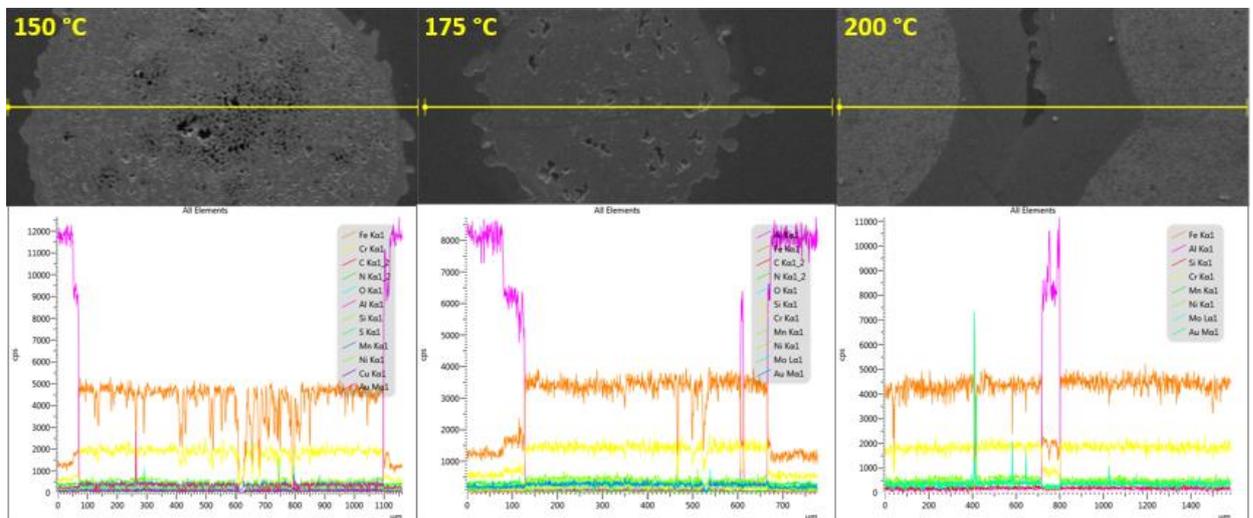


Figura 32: EDS da área corroída da amostra de 150 °C.

4.7. Piezoelectricidade

A Figura 33 traz o gráfico com as respostas piezoelétricas do padrão PPLN e das amostras de 150 °C, 175 °C e 200 °C, com o incremento de tensão. Dentre as diferentes condições de deposição, observa-se que o filme depositado a 150 °C apresenta a melhor resposta piezoelétrica, seguido pelas amostras de 175 °C e de 200 °C, que apresentam comportamento similar. Observa-se que aumentando a tensão da ponta condutora obtém-se uma maior resposta piezoelétrica. Entretanto, o comportamento piezoelétrico é inferior ao do padrão PPLN.

Não houve diferença entre o harmônico de segunda ordem com o de primeira ordem, e isso provavelmente se deve ao fato de que a frequência de polarização AC aplicada nesta medição foi muito abaixo da frequência fundamental do cantilever (March-iborra, Montoya-baides e Arnau-vives, 2009).

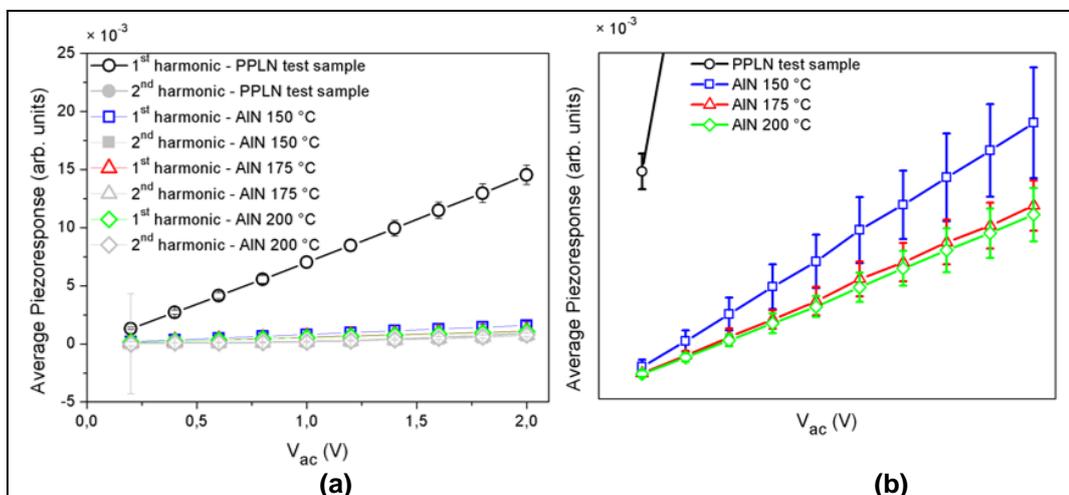


Figura 33: (a) Resposta piezoelétrica do padrão e das amostras de 150 °C, 175 °C e 200 °C e (b) Aproximação do gráfico da resposta piezoelétrica do padrão e das amostras de 150 °C, 175 °C e 200 °C.

A melhor resposta piezoelétrica na amostra de menor temperatura, como apontado na literatura, pode ser pelo fato de que após um certo ponto um aumento adicional na temperatura, aumentam as tensões térmicas no filme diminuindo a qualidade cristalográfica do filme (Iqbal e Mohd-yasin, 2018).

Na formação de Al₂O₃, identificada nos ensaios de XPS, a presença do O₂ afetam no tamanho do grão e no fator de acoplamento eletromecânico (k^2), que relacionam a energia elétrica convertida em energia mecânica e vice-versa (Garcia, 2004), deste modo interferindo também na resposta piezoelétrica.

5. CONCLUSÃO

A deposição do filmes finos de nitreto de alumínio por *magnetron sputtering* foi eficaz nas três condições de temperatura de deposição. Através das imagens de MEV pode-se observar a deposição da camada de adesão de Al e dos filmes finos de AlN observando que as espessuras aumentaram com o aumento da temperatura, assim como a orientação preferencial (002), onde a maior intensidade desta orientação, foi obtida na amostra de maior temperatura.

Foram encontrados os elementos Al2p, N1s, mas também o O1s, que foi relacionado a presença de óxido de alumínio. A presença de oxigênio pode ser decorrente dos gases residuais no reator de plasma, da temperatura de deposição, e a presença de O no revestimento de filmes finos AlN, afetam o tamanho do grão devido à formação de defeitos, vacâncias na rede cristalina.

O aumento da temperatura favoreceu o aumento da dureza e do módulo de elasticidade, tendo obtido para a dureza um valor pouco superior ao valor encontrado na literatura. A adesão apresentou também um melhor resultado para a amostra com deposição a 200 °C.

Nos resultados referentes ao ensaio de corrosão, o maior potencial de corrosão foi encontrado para o substrato seguido da amostra de 150 °C, 200 °C e 175 °C. A densidade de corrente de corrosão foi maior para a amostra de 175 °C seguido do substrato, 200 °C, e 150 °C. Apesar destes resultados a literatura aponta o filmes finos de AlN como sendo de baixa resistência a corrosão, devido a deposição colunar tornar a superfície porosa. Imperfeições na superfície, ocasionadas pela presença de óxido verificada com o ensaio de XPS, podem contribuir significativamente para baixa resistência a corrosão.

A amostra de 150 °C mostrou maior resposta piezoelétrica, depois do padrão PPLN, seguido da amostra de 175 °C e de 200 °C. Não houve também diferença entre o harmônico de primeira ordem e de segunda ordem pois a frequência aplicada ao cantilever foi bem baixa para não interferir na amplitude e fase dos pulsos de tensão.

A amostra de maior temperatura, por ser submetida a maiores tensões térmicas pode ter tido comprometido a qualidade cristalográfica deste filme. As impurezas como a presença de oxigênio, observada no ensaio de XPS, ocasionam descontinuidades na estrutura cristalina reduzindo assim o tamanho dos grãos, é um fator que também podem ocasionar na baixa resposta piezoelétrica do revestimento.

6. TRABALHOS FUTUROS

Sugiro um estudo das tensões residuais do revestimento de AlN, depositado após uma limpeza da superfície com ataque químico, correlacionando com as respostas piezoelétricas e acrescentando, outras condições de temperatura e potência de deposição, e um estudo com a deposição de filmes finos de AlN, variando a valores de rugosidade da superfície do substrato.

REFERÊNCIAS

- Akiyama, M., Xu, C., Nonaka, K., Shobu, K. and Watanabe, T. (1998) 'Statistical approach for optimizing sputtering conditions of highly oriented aluminum nitride thin films', pp. 62–65.
- American Cancer Society. Disponível em: <<https://www.cancer.org>>. Acesso em 27 fev. 2019.
- Andersson, S. L. T. and Scurrall, M. S. (1981) 'Studies by ESCA of supported rhodium catalysts related to activity for methanol carbonylation', *Journal of Catalysis*, 71(2), pp. 233–243. doi: 10.1016/0021-9517(81)90226-8.
- Angstrom Engineering. Disponível em: <<https://angstromengineering.com/tech/magnetron-sputtering/>>. Acesso em 24 mar. 2019.
- Arnau, A. et al. Keysight Technologies - Piezoresponse Force Microscopy, 2017. Disponível em <<https://www.keysight.com>>. Acesso em 29 set 2019.
- Barr, T. L., Hoppe, E. E., Hardcastle, S. and Seal, S. (1999) 'X-ray photoelectron spectroscopy investigations of the chemistries of soils', *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(4), pp. 1079–1085. doi: 10.1116/1.581778.
- Besleaga, C., Dumitru, V., Trinca, L. M., Popa, A., Negrița, C., Id, Ł. K., Id, C. L., Ionescu, G., Ripeanu, R., Id, A. V. and Stan, G. E. (no date) 'Mechanical , Corrosion and Biological Properties of Room-Temperature Sputtered Aluminum Nitride Films with Dissimilar Nanostructure', pp. 1–26. doi: 10.3390/nano7110394.
- Bohunicky, B. and Mousa, S. A. (2011) 'Biosensors: The new wave in cancer diagnosis', *Nanotechnology, Science and Applications*, 4(1), pp. 1–10. doi: 10.2147/NSA.S13465.
- Calle, F., Iriarte, G. F. and Rodrı, J. G. (2010) 'Synthesis of c -axis oriented AlN thin films on different substrates : A review', 45, pp. 1039–1045. doi: 10.1016/j.materresbull.2010.05.035.
- Chang, S. L., Anderegg, J. W. and Thiel, P. A. (1996) 'Surface oxidation of an Al-Pd-Mn quasicrystal, characterized by X-ray photoelectron spectroscopy', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195(1–2), pp. 95–101. doi: 10.1016/0022-3093(95)00537-4.
- Chorsi, M. T., Curry, E. J., Chorsi, H. T., Das, R., Baroody, J., Purohit, P. K., Ilies, H. and Nguyen, T. D. (2019) 'Piezoelectric Biomaterials for Sensors and Actuators', 1802084, pp. 1–15. doi: 10.1002/adma.201802084.
- Denton Vacuum. Disponível em: <<https://www.dentonvacuum.com/products-technologies/magnetron-sputtering/>>. Acesso em 25 mar. 2019.
- Dubois, M. and Muralt, P. (2001) 'Stress and Piezoelectric Properties of AlN Thin Films Deposited onto Metal Electrodes by Pulsed Direct Current Reactive Sputtering Stress and piezoelectric properties of aluminum nitride thin films deposited onto metal electrodes by pulsed direct current ', (May 2014). doi: 10.1063/1.1359162.

- Eom, C. B. and Trolrier-McKinstry, S. (2012) 'Thin-film piezoelectric MEMS', *MRS Bulletin*, 37(11), pp. 1007–1017. doi: 10.1557/mrs.2012.273.
- Fakultäten, D. N. (2008) 'Forward and Inverse Problems in Piezoelectricity', p. 168.
- Fei, C., Liu, X., Zhu, B., Li, D., Yang, X. and Yang, Y. (2018) 'Nano Energy AlN piezoelectric thin films for energy harvesting and acoustic devices', 51(June), pp. 146–161. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.06.062.
- Flannery, C. M. and Kiedrowski, H. Von (2002) 'Effects of surface roughness on surface acoustic wave propagation in semiconductor materials', 40, pp. 83–87.
- Flores-ruiz, F. J., Gervacio-arciniega, J. J., Murillo-bracamontes, E., Cruz, M. P. and Yáñez-limón, J. M. (2017) 'An alternative scheme to measure single-point hysteresis loops using piezoresponse force microscopy', *Measurement*. Elsevier Ltd, 108, pp. 143–151. doi: 10.1016/j.measurement.2017.05.046.
- Fu, Y. Q., Luo, J. K., Nguyen, N. T., Walton, A. J., Flewitt, A. J., Zu, X. T., Li, Y., Mchale, G., Matthews, A., Iborra, E., Du, H. and Milne, W. I. (2017) 'Progress in Materials Science Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors , acoustofluidics and lab-on-chip applications', 89, pp. 31–91. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.006.
- Fundamentals of Piezoelectricity (2013). doi: 10.1007/978-94-007-0579-1.
- Garcia, J. (2004) 'Influence of oxygen and argon on the crystal quality and piezoelectric response of AlN sputtered thin films', 13, pp. 839–842. doi: 10.1016/j.diamond.2003.10.063.
- Gordon, R. G., Hoffman, D. M. and Riaz, U. (1991) 'Atmospheric pressure chemical vapor deposition of aluminum nitride thin films at 200–250 °C', *Journal of Materials Research*, 6(1), pp. 5–7. doi: 10.1557/JMR.1991.0005.
- Hickernell, F. S. (2002) '2002 IEEE ULTRASONICS SYMPOSIUM-231 2002 IEEE ULTRASONICS SYMPOSIUM-232', *2002 IEEE Ultrasonics Symposium, 2002. Proceedings*. IEEE, 1(c), pp. 231–234 vol.1. doi: 10.1109/ULTSYM.2002.1193390.
- Iborra, E., Olivares, J., Clement, M., Vergara, L. and Sangrador, J. (2004) 'Piezoelectric properties and residual stress of sputtered AlN thin films for MEMS applications', 115, pp. 501–507. doi: 10.1016/j.sna.2004.03.053.
- Iqbal, A. and Mohd-yasin, F. (2018) 'Reactive Sputtering of Aluminum Nitride (002) Thin Films for Piezoelectric Applications : A Review', (002), pp. 1–21. doi: 10.3390/s18061797.
- Jatisukamto, G., Malau, V., Ilman, M. N. and Iswanto, P. T. (2013) 'Characteristic of AlN Layer Deposited by d . c . Magnetron Sputtering on AISI 410 Steel', (02).
- Jayanthi, V. S. P. K. S. A., Das, A. B. and Saxena, U. (2017) 'Biosensors and Bioelectronics Recent advances in biosensor development for the detection of cancer biomarkers', *Biosensors and Bioelectronic*. Elsevier, 91(September 2016), pp. 15–23. doi: 10.1016/j.bios.2016.12.014.
- Jesse, S., Valanoor, N. and Kalinin, S. V (no date) 'Higher order harmonic detection for exploring nonlinear interactions with nanoscale resolution'.
- Kan, Q., Yan, W., Kang, G. and Sun, Q. (2013) 'Journal of the Mechanics and Physics of Solids Oliver – Pharr indentation method in determining elastic

moduli of shape memory alloys — A phase transformable material', *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. Elsevier, pp. 1–19. doi: 10.1016/j.jmps.2013.05.007.

- Kelly, P. J. and Arnell, R. D. (2000) 'Magnetron sputtering : a review of recent developments and applications', 56, pp. 159–172.
- Kusaka, K., Taniguchi, D., Hanabusa, T. and Tominaga, K. (2002) 'Effect of sputtering gas pressure and nitrogen concentration on crystal orientation and residual stress in sputtered AlN films', 66, pp. 441–446.
- Let's Talk Science. Disponível em <<https://letstalkscience.ca/educational-resources/backgrounders/kinetic-molecular-theory-gases>> Acesso em 21/07/2020.
- Malhotra, S., Verma, A., Tyagi, N. and Kumar, V. (2017) 'BIOSENSORS : PRINCIPLE , TYPES AND APPLICATIONS', (2), pp. 3639–3644.
- March-iborra, C., Montoya-baides, Á. and Arnau-vives, A. (2009) 'Surface Generated Acoustic Wave Biosensors for the Detection of Pathogens: A Review', pp. 5740–5769. doi: 10.3390/s90705740.
- Mattox, D. M. (no date) 'Handbook of Physical Vapor Deposition', pp. 394–408.
- Mehrotra, P. (2016) 'ScienceDirect Biosensors and their applications – A review', *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*. Craniofacial Research Foundation, 6(2), pp. 153–159. doi: 10.1016/j.jobcr.2015.12.002.
- Mittal, S., Kaur, H., Gautam, N. and Mantha, A. K. (2017) 'Biosensors for breast cancer diagnosis: A review of bioreceptors, biotransducers and signal amplification strategies', *Biosensors and Bioelectronics*, 88, pp. 217–231. doi: 10.1016/j.bios.2016.08.028.
- NANOscientific. Disponível em: <<https://nanoscientific.org/using-piezoresponse-force-microscopy-to-observe-local-electromechanical-responses-at-nanometer/>>. Acesso em 10 fev 2020.
- NATIONAL BREAST CANCER FOUNDATION, INC. Disponível em: <<https://www.nationalbreastcancer.org/breast-cancer-stages#>>. Acesso em 04. Mar. 2019.
- NCI. National Cancer Institute. National Institutes of Health. Disponível em: <<https://www.cancer.gov/publications/dictionaries/cancer-terms/?searchTxt=biomarker.&redirect=true>>. Acesso em 20 jan. 2019.
- National Institute of Standards and Technology (NIST). Disponível em: <https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx>
- Olivares, J., Iborra, E., Clement, M., Vergara, L. and Sangrador, J. (2005) 'Piezoelectric actuation of microbridges using AlN', 124, pp. 590–595. doi: 10.1016/j.sna.2005.03.066.
- Oliver, W. C., Pharr, G. M. (1992) 'An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments', *J. Mater. Res.* 1564 - 1583.
- OncoLink. Disponível em: <<https://www.oncolink.org/cancers/breast/screening-dis/molecular-testing-for-breast-cancer>>. Acesso em 04 fev. 2019.

- Paschoal, André Luís. (1998) 'Avaliação da resistência a corrosão em meio fisiológico de metais revestidos com nitreto de titânio', 105 p. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos.
- Pessoa, R. S., Murakami, G., Petraconi, G., Maciel, H. S., Oliveira, I. C. and Grigorov, K. G. (2006) 'Hollow Cathode Magnetron Deposition of AlN thin Films : Crystalline Structure and Morphology', 36(2), pp. 332–335.
- Piazza, G., Felmet, V., Murali, P., Ili, R. H. O. and Ruby, R. (2012) 'Piezoelectric aluminum nitride thin films for microelectromechanical systems', pp. 1051–1061. doi: 10.1557/mrs.2012.268.
- Pohanka, M. (2017) 'The Piezoelectric Biosensors : Principles and Applications , a Review', (January). doi: 10.20964/2017.01.44.
- Saha, R., Nix, W. D. (2001) Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation', *Acta Materialia* 50 (2002) 23–38
- Reaney, P. I. M. and Sinclair, P. D. C. (2018) 'applications', (July).
- Von Richthofen, A. and Domnick, R. (1996) 'Metastable single-phase polycrystalline aluminium oxynitride films grown by MSIP: Constitution and structure', *Thin Solid Films*, 283(1–2), pp. 37–44. doi: 10.1016/0040-6090(95)08256-5.
- Rueda, F., Mendialdua, J., Rodriguez, A., Casanova, R., Barbaux, Y., Gengembre, L. and Jalowiecki, L. (1996) 'Characterization of Venezuelan laterites by X-ray photoelectron spectroscopy', *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 82(3), pp. 135–143. doi: 10.1016/S0368-2048(96)03035-6.
- Ruiz, E., Alvarez, S. and Alemany, P. (1994) 'Electronic structure and properties of AlN', (April). doi: 10.1103/PhysRevB.49.7115.
- Saint Alphonsus Health System. Disponível em: <<https://www.saintalphonsus.org/healthy-living/articles-for-your-health/early-detection-for-breast-cancer-why-does-it-matter>>. Acesso em 20 jan. 2019.
- Salas, O., Melo-máximo, D. V., Oliva-ramírez, J., García, K., Huerta, L. and Oseguera, J. (2018) 'Development of AlN thin films for breast cancer acoustic biosensors', *Integrative Medicine Research*. Korea Institute of Oriental Medicine, (x x), pp. 1–9. doi: 10.1016/j.jmrt.2018.02.007.
- Seol, D., Kim, B. and Kim, Y. (2017) 'Non-piezoelectric effects in piezoresponse force microscopy', *Current Applied Physics*. Elsevier B.V, 17(5), pp. 661–674. doi: 10.1016/j.cap.2016.12.012.
- Strehblow, H. H., Maurice, V. and Marcus, P. (2001) 'Improvement of the electrochemical behaviour of AlN films produced by reactive sputtering using various under-layers', *Electrochimica Acta*, 46(24–25), pp. 3827–3834. doi: 10.1016/S0013-4686(01)00669-7.
- Svedberg, L. M., Arndt, K. C. and Cima, M. J. (2000) 'Corrosion of aluminum nitride (AlN) in aqueous cleaning solutions', *Journal of the American Ceramic Society*, 83(1), pp. 41–46. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01145.x.
- Taurino, A., Signore, M. A., Catalano, M. and Kim, M. J. (2017) '(1 0 1) and (0 0 2) oriented AlN thin films deposited by sputtering', *Materials Letters*. Elsevier B.V., 200, pp. 18–20. doi: 10.1016/j.matlet.2017.04.081.

- Taylor, J. A. and Rabalais, J. W. (1981) 'Reaction of N₂⁺ beams with aluminum surfaces', *The Journal of Chemical Physics*, 75(4), pp. 1735–1745. doi: 10.1063/1.442251.
- 'The Sputtering and Characterization of C-Axis Oriented Aluminium Nitride Thin Films On Top Of Cubic Silicon Carbide-On-Silicon Substrates for Piezoelectric Applications' (2017).
- Tothill, I. E. (2009) 'Biosensors for cancer markers diagnosis', *Seminars in Cell and Developmental Biology*, 20(1), pp. 55–62. doi: 10.1016/j.semcdb.2009.01.015.
- Trolier-mckinstry, S., Zhang, S., Bell, A. J. and Tan, X. (2018) 'High-Performance Piezoelectric Crystals , Ceramics , and Films'.
- Uddin, N., Is, S., Sampe, J. and Bhuyan, M. S. (2016) 'Review Article Modeling of MEMS Based Piezoelectric Cantilever Design Using Flow Induced Vibration for Low Power Micro Generator : A Review', *Asian Journal of Scientific Research. Science Alert*, 9(2), pp. 71–81. doi: 10.3923/ajs.2016.71.81.
- Vacandio, F., Massiani, Y., Eyraud, M., Rossi, S. and Fedrizzi, L. (2001) 'Influence of various nickel under-layers on the corrosion behaviour of AlN films deposited by reactive sputtering', *Surface and Coatings Technology*, 137(2–3), pp. 284–292. doi: 10.1016/S0257-8972(00)01110-5.
- Vacandio, F., Massiani, Y., Gergaud, P. and Thomas, O. (2000) 'Stress, porosity measurements and corrosion behaviour of AlN films deposited on steel substrates', *Thin Solid Films*, 359(2), pp. 221–227. doi: 10.1016/S0040-6090(99)00763-4.
- Verywellhealth. Disponível em: <<https://www.verywellhealth.com/breast-cancer-tumor-markers-and-tumor-marker-tests-430110>>. Acesso em 12 fev. 2019.
- Visual-science. Disponível em: <<https://www.visual-science.com/projects/magnetron-sputtering/technical-illustration/>>. Acesso em 25 mar. 2019.
- Xu, X., Wu, H., Zhang, C. and Jin, Z. (2001) 'Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering', pp. 62–67.
- WebMD. Disponível em: <<https://www.webmd.com/breast-cancer/default.htm>>. Acesso em 20 jan. 2019.