



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO DEPOSITADAS SOBRE FILMES À BASE DE HMDSO

Bárbara Matos Fieto

Projeto de Graduação apresentado ao
Curso de Engenharia de Metalúrgica da
Escola Politécnica, Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte
dos requisitos necessários para a
obtenção do título de Engenheiro
Metalurgista.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro

Agosto/2013

CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO DEPOSITADAS SOBRE FILMES À BASE DE HMDSO

Bárbara Matos Fieto

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALURGISTA.

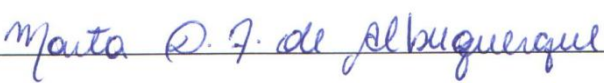
Examinado por:





Prof. Renata Antoun Simão, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

Prof. Carlos Alberto Achete, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ



Marta Duarte da Fonseca de Albuquerque, M. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2013

Matos Fieto, Bárbara

Caracterização de nanoestruturas de carbono depositadas sobre filmes à base de HMDSO / Bárbara Matos Fieto. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

XI, 70 p.: il; 29,7cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2013.

Referências Bibliográficas: p. nº 68-75.

1.Nanoestruturas 2.Carbono 3. Filmes finos 4.HMDSO

I. Simão, Renata Antoun II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica III. Caracterização de nanoestruturas de carbono depositadas sobre filmes à base de HMDSO.

“La patience est amère, mais son fruit est doux.”

Jean-Jacques Rousseau

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalurgista.

CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO DEPOSITADAS EM FILMES À BASE DE HMDSO

Bárbara Matos Fieto

Agosto/2013

Orientadora: Renata Antoun Simão

Curso: Engenharia Metalúrgica

Carbono é capaz de formar estruturas versáteis e com bom desempenho tribológico sob a forma de filmes finos. No entanto, tensões internas provocam, muitas vezes, a fragmentação desses filmes uma vez que são geralmente frágeis. A deposição combinada destes com compostos organosiliconados, como o HMDSO, pode ser a chave para a produção de filmes menos frágeis, em função do seu caráter orgânico exibido por esta classe de substâncias.

Quatro substratos de cobre foram recobertos por PECVD de HMDSO em um reator de descarga luminescente. Três deles foram subsequentemente revestidos por *sputtering* de carbono grafite por 5, 10 e 15 minutos. Um quinto e último substrato recebeu deposição intercalada de 4 minutos: quatro deposições por *sputtering* de carbono entre cinco deposições químicas de HMDSO. Todos os filmes foram produzidos no catodo. Este trabalho teve por objetivo observar os domínios estruturais formados, o caráter químico e analisar se houve diminuição da dureza e consequentemente da fragilidade dos filmes. Os filmes foram caracterizados por AFM, Raman e FTIR e teve propriedades mecânicas (módulo elástico e nanodureza) medidas por ensaio de carga e descarga e nanoidentação e também a molhabilidade causada por água e diiodometano em sua superfície foi avaliada.

Quimicamente composto de grupos ligados a compostos orgânicos, os filmes apresentaram valores de ângulo de contato satisfatórios em relação à água (~100°), porém baixos em relação ao diiodometano (~45-60°). Mecanicamente, os filmes mostraram ter baixa dureza (~2 GPa) e um caráter plástico, porém excelente módulo de elasticidade (acima de 120 GPa). Observam-se nanoestruturas e aparentemente, a partir de 15 minutos de *sputtering* de carbono, plaquetas (provavelmente de grafite) em sua estrutura.

Palavras chave: PECVD, HMDSO, *sputtering*, carbono, nanoestruturas

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/EP/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

CHARACTERIZATION OF CARBON NANOSTRUCTURES DEPOSITED IN HMDSO-BASED THIN FILMS

Bárbara Matos Fieto

August/2013

Advisor: Renata Antoun Simão

Course: Metallurgical Engineering

Carbon is able to form versatile structures with good tribological performance when deposited in the form of thin films. However internal stress often causes the fragmentation of such films since they are usually fragile. The combined deposition of these compounds with organosilicon compounds, such as HMDSO, may be the key to the production of less brittle films, due to the organic character displayed by this class of substances.

Four copper substrates were coated by PECVD of HMDSO in a glow discharge reactor. Three of them were subsequently coated by graphite carbon sputtering for 5, 10 and 15 minutes. A fifth and final substrate received an intercalated deposition: four turns of carbon sputtering in between five chemical depositions of HMDSO, each of them for 4 minutes. This work aims to observe the structural domains formed, the chemical character and examine whether there was a decrease in hardness and therefore in the fragility of the films. The films were characterized by AFM, Raman and FTIR and had mechanical properties (elastic modulus and nanohardness) measured by nanoindentation and loading-unloading test and also the wettability caused by water and diiodomethane on its surface was evaluated.

Chemically composed of groups related to organic compounds, the films showed satisfactory contact angle values regarding water ($\sim 100^\circ$), but low compared to diiodomethane ($\sim 45\text{-}60^\circ$). Mechanically, the films were shown to have low hardness (~ 2 GPa) and plastic character, however excellent elastic modulus (above 120 GPa). It is observed nanostructures and apparently from 15 minutes sputtering carbon, platelets (probably graphite) in its structure.

Keywords: HMDSO, PECVD, sputtering, carbon, nanostructures

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REGIÕES DO PLASMA.	15
FIGURA 2 - ESQUEMA BÁSICO DE UM <i>SPUTTERING</i> DO TIPO DIODO. ADAPTADO DE [3].	18
FIGURA 3 - TAXA DE <i>SPUTTERING</i> EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA DOS ÍONS.	20
FIGURA 4 - ESQUEMA BÁSICO DE UM REATOR CVD. ADAPTADO DE [3].	23
FIGURA 5 - INTERAÇÕES DO PROCESSO CVD.	24
FIGURA 6 - MOLÉCULA DE HMDSO.	27
FIGURA 7 - ESPECTROS RAMAN EM TRÊS DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA PARA GRAFITA [76].	32
FIGURA 8 - ESPECTROS RAMAN EM TRÊS DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA PARA FILMES DE DIAMANTE [76].	33
FIGURA 9 - ESPECTROS RAMAN EM TRÊS DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA PARA NANOTUBOS [76].	33
FIGURA 10 - ESPECTROS RAMAN EM TRÊS DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA PARA FIBRA DE CARBONO CARBONIZADA A 2000°C [76].	34
FIGURA 11 - ESPECTROS RAMAN EM TRÊS DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA PARA FILMES DLC OBTIDOS COM <i>MAGNETRON SPUTTERING</i> NO INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA [76].	34
FIGURA 12 - ESPECTROS RAMAN EM TRÊS DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA PARA FILMES DLC COMERCIAIS [76].	35
FIGURA 13 - ESQUEMA DE MONTAGEM ENTRE OS ELETRODOS.	36
FIGURA 14 - APARÊNCIA DO SISTEMA MONTADO.	37
FIGURA 15 - ESQUEMA RESUMO DA DEPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.	38
FIGURA 16 – AMOSTRA DEPOSITADA SOB ATMOSFERA DE HMDSO DURANTE 20 MINUTOS: AMPLITUDE (À ESQUERDA) E TOPOGRAFIA (À DIREITA). REGIÃO MAPEADA: 5x5 μm^2	42
FIGURA 17 - AMOSTRA DEPOSITADA SOB ATMOSFERA DE HMDSO DURANTE 20 MINUTOS: AMPLITUDE (À ESQUERDA) E TOPOGRAFIA (À DIREITA). REGIÃO MAPEADA: 2x2 μm^2	42
FIGURA 18 - AMOSTRA DEPOSITADA POR CVD DE HMDSO DURANTE 20 MINUTOS E <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO POR 5 MINUTOS: AMPLITUDE (À ESQUERDA) E TOPOGRAFIA (À DIREITA). REGIÃO MAPEADA: 5x5 μm^2	43
FIGURA 19 - AMOSTRA DEPOSITADA POR CVD DE HMDSO DURANTE 20 MINUTOS E <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO POR 5 MINUTOS: AMPLITUDE (À ESQUERDA) E TOPOGRAFIA (À DIREITA). REGIÃO MAPEADA: 2x2 μm^2	43

FIGURA 20 - AMOSTRA DEPOSITADA POR CVD DE HMDSO DURANTE 20 MINUTOS E <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO POR 10 MINUTOS: AMPLITUDE (À ESQUERDA) E TOPOGRAFIA (À DIREITA). REGIÃO MAPEADA: 5X5 μM^2	44
FIGURA 21 - AMOSTRA DEPOSITADA POR CVD DE HMDSO DURANTE 20 MINUTOS E <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO POR 10 MINUTOS: AMPLITUDE (À ESQUERDA) E TOPOGRAFIA (À DIREITA). REGIÃO MAPEADA: 2X2 μM^2	44
FIGURA 22 - AMOSTRA DEPOSITADA POR CVD DE HMDSO DURANTE 20 MINUTOS E <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO POR 15 MINUTOS: AMPLITUDE (À ESQUERDA) E TOPOGRAFIA (À DIREITA). REGIÃO MAPEADA: 5X5 μM^2	45
FIGURA 23 - AMOSTRA DEPOSITADA POR CVD DE HMDSO DURANTE 20 MINUTOS E <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO POR 15 MINUTOS: AMPLITUDE (À ESQUERDA) E TOPOGRAFIA (À DIREITA). REGIÃO MAPEADA: 2X2 μM^2	45
FIGURA 24 - AMOSTRA DEPOSITADA POR CVD DE HMDSO E <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO INTERCALADAMENTE: AMPLITUDE (À ESQUERDA) E TOPOGRAFIA (À DIREITA). REGIÃO MAPEADA: 5X5 μM^2	46
FIGURA 25 - AMOSTRA DEPOSITADA POR CVD DE HMDSO E <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO INTERCALADAMENTE: AMPLITUDE (À ESQUERDA) E TOPOGRAFIA (À DIREITA). REGIÃO MAPEADA: 2X2 μM^2	46
FIGURA 26 - GRÁFICO CONJUGADO DAS ESPECTROSCOPIAS FTIR DE TODOS OS FILMES...	47
FIGURA 27 - FTIR DO FILME DEPOSITADO DURANTE 20 MINUTOS POR CVD DE HMDSO E MAIS 5 MINUTOS POR <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO.....	49
FIGURA 28 - FTIR DO FILME DEPOSITADO DURANTE 20 MINUTOS POR CVD DE HMDSO E MAIS 10 MINUTOS POR <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO.....	49
FIGURA 29 - FTIR DO FILME DEPOSITADO DURANTE 20 MINUTOS POR CVD DE HMDSO E MAIS 15 MINUTOS POR <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO.....	50
FIGURA 30 - FTIR DO FILME DEPOSITADO INTERCALADAMENTE.	50
FIGURA 31 - ESPECTROSCOPIA RAMAN DO FILME DEPOSITADO POR 20 MINUTOS DE CVD DE HMDSO	52
FIGURA 32 - ESPECTROSCOPIA RAMAN DE UMA REGIÃO DO FILME DEPOSITADO POR 20 MINUTOS DE HMDSO + 5 MINUTOS DE <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO (20 MIN HMDSO + 5 MIN C).	53
FIGURA 33 - ESPECTROSCOPIA RAMAN DE UMA REGIÃO DO FILME DEPOSITADO POR 20 MINUTOS DE HMDSO + 10 MINUTOS DE <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO (20 MIN HMDSO + 10 MIN C).....	53

FIGURA 34 - ESPECTROSCOPIA RAMAN DE UMA REGIÃO DO FILME DEPOSITADO POR 20 MINUTOS DE HMDSO + 15 MINUTOS DE <i>SPUTTERING</i> DE CARBONO (20 MIN HMDSO + 15 MIN C).....	54
FIGURA 35 - MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO.	57
FIGURA 36 - RESULTADOS DE PENETRAÇÃO NOS FILMES EM FUNÇÃO DA CARGA APLICADA.	58
FIGURA 37 - RESULTADOS DO MÓDULO ELÁSTICO DOS FILMES EM FUNÇÃO DA CARGA APLICADA.	59
FIGURA 38 - RESULTADOS DE NANODUREZA DOS FILMES EM FUNÇÃO DA CARGA APLICADA.	59
FIGURA 39 - GRÁFICO DE CARREGAMENTO-DESCARREGAMENTO NOS FILMES PRODUZIDO POR NANOIDENTAÇÃO.	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DA DEPOSIÇÃO POR <i>SPUTTERING</i>	20
TABELA 2 – PRESSÃO (EM MBAR) DE DEPÓSITO PARA TODAS AS AMOSTRAS E TENSÃO (EM V) PARA AS DEPOSIÇÕES CVD	39
TABELA 3 - RELAÇÃO DE LIGAÇÕES PRESENTES, EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ONDA, NOS FILMES PRODUZIDOS.....	48
TABELA 4 - RELAÇÃO DE LIGAÇÕES PRESENTES, EM FUNÇÃO DO DESLOCAMENTO RAMAN EM DIFERENTES REGIÕES DOS FILMES DEPOSITADOS [88,83,89,90].....	55
TABELA 5 - VALORES DA RAZÃO ENTRE AS INTENSIDADES E ÁREAS DOS PICOS DAS BANDAS D E G.	55

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1 PLASMA E DEPOSIÇÃO	14
2.2 SPUTTERING	17
2.2.1 RELAÇÕES ENTRE ALVO E FONTE DE ALIMENTAÇÃO	21
2.3 CVD TÉRMICO.....	22
2.3.1 PECVD	25
2.4 HMDSO	26
2.5 FILMES À BASE DE CARBONO	28
2.5.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN CARACTERÍSTICA DE ESTRUTURAS DE CARBONO	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 PRODUÇÃO	36
3.2 CARACTERIZAÇÃO	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	41
4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ..	47
4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	51
4.4 ÂNGULO DE CONTATO.....	56
4.5 NANOIDENTAÇÃO	57
5 CONCLUSÃO	61
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos materiais utilizados em aplicações de alta tecnologia são compostos: eles têm a região superficial e suas vizinhanças com propriedades que se diferem daquelas do seu núcleo. Isso se dá devido ao requerimento de que o material apresente uma combinação de várias, e muitas vezes conflituosas, propriedades. No entanto, é estimado que apenas uma pequena porcentagem dos itens que podem se beneficiar de modificações superficiais estejam assim sendo processados nos dias de hoje.

A ciência e engenharia de superfícies é uma área imperativa no mundo industrial uma vez que os produtos processados oferecem melhor controle das propriedades superficiais quase independentemente do substrato levando a melhor performance, trazendo redução de custos e solucionando problemas na engenharia, até mesmo com produtos totalmente novos.

Compostos organosiliconados como o hexametildisiloxano (HMDSO) têm sido amplamente usados na fabricação de filmes para diversas aplicações em função de suas propriedades únicas. Exemplos de aplicações de filmes finos produzidos com HMDSO como gás precursor estão nos dispositivos microeletromecânicos (MEMS), em camadas hidrofóbicas, barreiras de gás etc. Uma vez que à temperatura ambiente o HMDSO se apresenta em estado líquido, deposição química a vapor é a técnica que tem se sobressaído na produção de filmes finos de HMDSO.

Já os filmes à base de carbono encontram aplicação sobretudo em dispositivos que requerem boa performance tribológica, uma vez que o carbono pode ser sintetizado sob diferentes formas estáveis de boas propriedades mecânicas. Na maioria das vezes a fonte de carbono utilizada está sob a forma de grafite e várias técnicas de deposições podem ser usadas para a produção de filmes, dentre elas deposição por arco catódico filtrado, ablação a laser e *sputtering*.

Apesar de bastante versáteis, filmes de carbono, muitas vezes, apresentam baixa adesão, são frágeis e se fragmentam devido a tensões internas levando à inutilização deste em certos casos.

A combinação entre o caráter orgânico e as propriedades reveladas pelos compostos organosiliconados e o desempenho tribológico de filmes à base de carbono

pode ser uma chave para a produção de filmes compósitos com melhor adesão e menor fragilidade.

Com o objetivo de avaliar o caráter químico e as propriedades dos filmes produzidos pela combinação das técnicas, cinco amostras de filmes foram depositadas sobre substrato de cobre. Quatro dessas amostras foram submetidas à deposição química de HMDSO durante 20 minutos, sendo que três dessas, por sua vez, seguiram para deposição por *sputtering* de carbono durante 5, 10 e 15 minutos, cada uma. Uma quinta amostra foi recoberta intercaladamente por 4 deposições por *sputtering* de carbono entre 5 deposições químicas de HMDSO, cada uma durante 4 minutos.

Com os resultados, pode-se perceber que quimicamente composto de grupos ligados a compostos orgânicos, os filmes apresentaram valores de ângulo de contato satisfatórios em relação à água ($\sim 100^\circ$), porém baixos em relação ao diiodometano ($\sim 45\text{-}60^\circ$). Mecanicamente, os filmes mostraram ter baixa dureza ($\sim 2\text{ GPa}$) e um caráter plástico, porém excelente módulo de elasticidade (acima de 120 GPa). Observam-se nanoestruturas e aparentemente, a partir de 15 minutos de *sputtering* de carbono, plaquetas (provavelmente de grafite) em sua estrutura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PLASMA E DEPOSIÇÃO

Plasma é o nome dado ao estado ionizado de um gás, ou seja, quando pelo menos parte das moléculas ou átomos neutros que constituem o gás se encontrarão dissociados ou excitados sob a forma de íons. No entanto, um plasma também contém átomos neutros, íons e elétrons, de maneira geral.

Íons podem ser gerados pela colisão entre átomos neutros e elétrons de alta energia. O processo se inicia a partir de um elétron livre perto do catodo que é acelerado em direção ao anodo e colide com uma partícula neutra de um gás, podendo convertê-la em um íon positivamente carregado. Os dois elétrons resultantes podem colidir com outros átomos do gás e ionizá-los, criando um processo em cascata até haver uma tensão de ruptura. Essa tensão depende da pressão na câmara e da distância entre o anodo e o catodo. Em pressões muito baixas, o livre caminho médio se torna maior que um décimo do tamanho típico da câmara e por isso não há colisões suficientes entre átomos e elétrons para sustentar o plasma, que rapidamente se extingue. Em pressões muito altas, as colisões são demasiadas e por isso os elétrons não têm tempo e distância suficientes entre as colisões para obter energia capaz de ionizar átomos.

Inicialmente, o fluxo de cargas (corrente) é pequeno. Conforme as cargas se multiplicam a corrente aumenta rapidamente, mas a tensão continua limitada pela fonte de potência e permanece constante. Em alguns casos pode haver quantidade suficiente de íons para o plasma ser auto-sustentável. Nesses casos cada elétron tem que gerar emissões secundárias suficientes.

Colisões entre elétrons e íons e algumas entre elétron e átomos com a absorção do elétron produzirão luz e serão acompanhadas de uma queda na tensão, caracterizando o regime normal de plasma quanto ao regime de descargas elétricas: baixas voltagens e correntes entre 10^{-5} e 10^{-2} ampère. Se a potência for aumentada, a densidade de corrente se torna mais uniforme através do catodo caracterizando um regime de descarga anormal: 10^{-2} a 1 ampère de corrente.

Um plasma pode ser frio ou quente em função do seu grau de ionização. Exemplos de plasmas quentes são o fogo e a explosão solar e de plasmas frios são os plasmas tecnológicos.

A Figura 1 mostra as regiões presentes em um plasma tecnológico produzido por um gás entre dois eletrodos em alta tensão, com um resumo das características de cada região. Próximo aos eletrodos têm-se elétrons com baixa energia e íons com alta energia nas regiões chamadas *Aston Dark Space* para próximo do catodo e *Anode Dark Space* para próximo do anodo. Após os espaços sem descarga luminosa em contato com os eletrodos, existem os espaços com descargas luminosas chamados *Cathode Glow* e *Positive Glow*, mais próximo do catodo e mais próximo do anodo, respectivamente. No *Cathode Glow*, as muitas colisões com o catodo levam a uma descarga luminescente de alta intensidade. O *Positive Glow*, é a região de plasma principal, tem um campo de resistência uniforme e números de elétrons e íons iguais. A esses campos se seguem regiões sem descarga luminescente, localizadas próximas ao meio do plasma: *Cathode Dark Space* e *Faraday Dark Space*, do lado do catodo e do anodo, respectivamente. Na primeira, os elétrons têm pouca energia e a falta de luminescência é devida ao fato de que a energia do elétron não é suficiente para produzir ionização. Na segunda, a energia dos elétrons também é reduzida devido às colisões na região de *Negative Glow*, a qual se localiza no meio do plasma e, devido à densidade reduzida de elétrons, o campo elétrico é fraco, porém os elétrons tem a energia certa para produzir excitação.

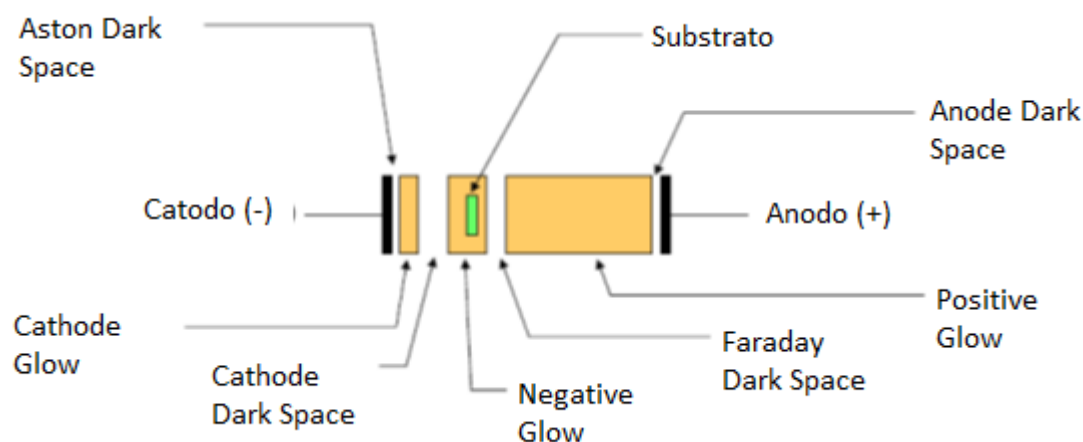


Figura 1 - Regiões do plasma.

Esse tipo de plasma produzido em laboratório requer estabilidade a baixas pressões para que possa ser sustentado. Inicialmente deve-se produzir vácuo em de pressão menor que 10^{-5} Torr [1]. Então o gás a ser ionizado é injetado na câmara controladamente, aumentando a pressão da câmara para cerca de 5 mTorr a 50 mTorr [1], em função da pressão requerida para haver um plasma sustentável dada as dimensões da câmara.

Como os íons são partículas carregadas, campos elétricos e magnéticos podem agir sobre eles, controlando sua velocidade e energia.

Em todo processo assistido por plasma existem parâmetros do próprio plasma, como a densidade, a energia e a função de distribuição de energia dos elétrons que estão intimamente ligados com os parâmetros do processo como a taxa de deposição, a pressão, a taxa de fluxo gasoso, a temperatura e a tensão de autopolarização do substrato, que, por sua vez, influenciam as propriedades dos filmes produzidos.

Entre os mais importantes parâmetros da deposição, tem-se:

- i. Taxa de geração de espécies no vapor que determina a taxa de deposição e a estequiometria dos filmes.
- ii. A pressão parcial de todas as espécies na fase gasosa, que determina o livre caminho médio dessas espécies afetando a taxa de crescimento do filme. Em processos de deposição que envolvem reações, a pressão parcial também determina a probabilidade de reações colisionais entre várias espécies atômicas e moleculares influenciando a formação das espécies moleculares precursoras, o que afeta o crescimento e as propriedades dos filmes.
- iii. Fluxo gasoso é importante em deposições reativas uma vez que controla a estequiometria dos filmes.
- iv. A temperatura do substrato controla a composição, estrutura e a morfologia dos filmes afetando a mobilidade atômica no substrato assim como qualquer reação química que ocorra no substrato.
- v. O potencial de autopolarização do substrato, junto com a sua temperatura, também influencia a estrutura e a morfologia uma vez que controla a intensidade de bombardeamento iônico e pode também levar à redução de impurezas absorvidas e de gases presos no filme.

2.2 SPUTTERING

Sputtering é o arrancamento de átomos neutros ou moléculas como resultado da colisão de partículas energéticas sobre uma superfície. É uma técnica estequiométrica classificada como um tipo de deposição física a vapor, uma vez que a adsorção das espécies arrancadas do alvo é promovida fisicamente a fim de constituir o filme fino.

O princípio físico chave da técnica é a conservação de momento e energia. Se a colisão for elástica, energia cinética é também conservada. Como as energias utilizadas na técnica são muito maiores que as energias de ligação entre átomos ou a energia vibracional dos átomos (as quais são as causas de interações inelásticas), as colisões que geram *sputtering* podem ser consideradas elásticas.

Como gás de plasma, argônio é preferencialmente usado para *sputtering* porque além de ser inerte (nobre), possui alta eficiência de *sputtering* por ter compatibilidade de massa com muitos materiais de alvo, disponibilidade e baixo custo em relação aos gases de mesma categoria. O *sputtering* é então produzido pelo bombardeamento das partículas carregadas, Ar^+ , atraídas pelo catodo negativo sobre a superfície do alvo ali localizado. As interações entre os íons e o alvo são determinadas pela velocidade e energia dos íons.

Existem várias configurações do sistema de deposição envolvendo alvo e substrato. A mais antiga e comum é a chamada Diodo *Sputtering* ou Catodo *Sputtering* uma vez que ocorre como resultado do *sputtering* no eletrodo negativo (catodo) por íons positivos do gás, em função da aplicação de alta tensão entre esse e o eletrodo positivo, onde se encontra o substrato, separados por gás com pressão entre 1 a 10 Pa [2]. Tal geometria está mostrada na Figura 2 e será usada como exemplo nas explicações que se seguem.

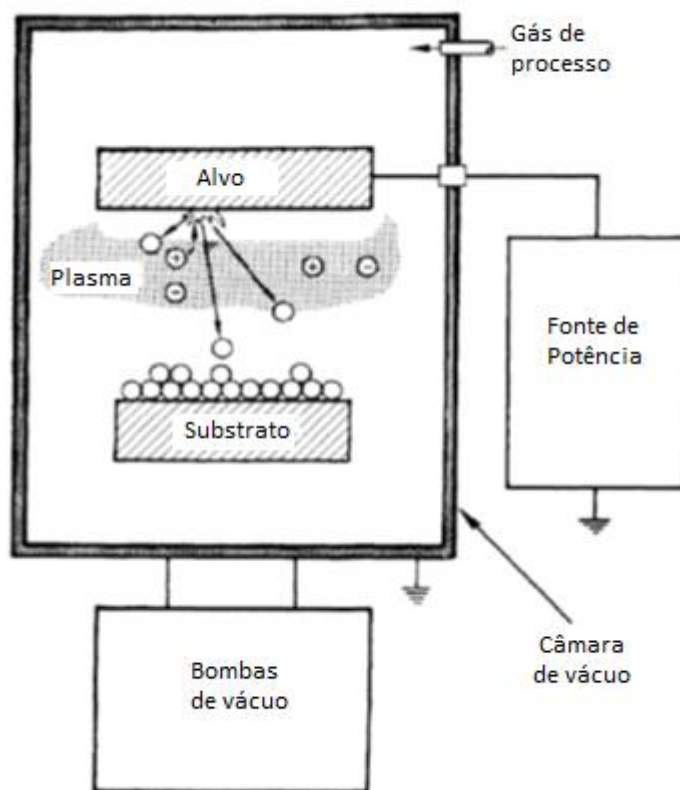


Figura 2 - Esquema básico de um *sputtering* do tipo diodo. Adaptado de [3].

Os parâmetros mais importantes que controlam o crescimento e as propriedades de um filme na deposição por *sputtering* são:

- i. Tensão e corrente no alvo
- ii. Pressão parcial do reagente e fluxo
- iii. Temperatura e tensão de autopolarização do substrato

Essas variáveis afetam tanto os parâmetros do processo quanto os parâmetros do plasma.

A energia dos íons é o parâmetro do plasma definidor do *sputtering*: ela deve estar dentro de certos limites para que o *sputtering* ocorra. Energias maiores ou menores podem levar a outros tipos de interações como adsorção ou reflexão, migração de espécies e danos à superfície e implantação iônica.

Na geometria Diodo *Sputtering*, usando tanto DC ou RF, a taxa de deposição depende da tensão e corrente no alvo assim como da pressão. Entretanto, estes

mesmos parâmetros também determinam a energia média dos elétrons secundários que por sua vez influenciam no bombardeamento do filme a ser depositado. A tensão no alvo determina a energia dos elétrons secundários ejetados do alvo. A pressão parcial, por sua vez, determina o livre caminho médio e, logo, a frequência de colisões (número de colisões por unidade de comprimento) dos elétrons. Portanto, a tensão do alvo junto com a pressão de operação determinam a energia média do elétron. Devido aos níveis relativamente altos de tensão envolvidos no diodo *sputtering*, a energia dos elétrons secundários é alta. O bombardeamento do substrato por estes elétrons de alta energia leva ao aquecimento do substrato e dano por radiação e é por isso um fator limitante no *sputtering* DC ou RF usando geometria diodo.

A taxa de *sputtering* mede a relação entre os átomos emitidos do alvo e o bombardeamento de íons neste e é proporcional à taxa de deposição do filme. Matematicamente é dada como um coeficiente entre o número de átomos emitidos do alvo e o número de partículas incidentes neste e depende do tipo de átomo do alvo e sua energia de ligação, da massa relativa dos íons e átomos, da energia e ângulo do íon incidente [3].

A taxa de *sputtering*, e consequentemente a taxa de deposição, é menor a baixas pressões. No entanto, o plasma é menos denso a baixas pressões e, portanto, haverá uma condição ótima associada a um máximo de intensidade para *sputtering* e, consequentemente, para a taxa de deposição em uma região intermediária de pressões.

A distribuição angular de *sputtering* também depende da pressão. Altas pressões produzem fluxo mais isotrópico e melhor cobertura. Pressões mais baixas resultam em fluxo mais direcionado e, portanto, em filmes menos uniformes. A obtenção de filmes uniformes também requer alvos maiores. Além disso, para uma incidência normal, a colisão primária não é capaz de ejetar um átomo da superfície. No entanto, a colisão secundária pode arrancar um átomo superficial. Para uma incidência oblíqua, as colisões primárias podem já resultar em ejeção de um átomo neutro da superfície. Os ângulos que produzem a maior taxa de *sputtering* estão entre 60° e 70° (Figura 3) [1].

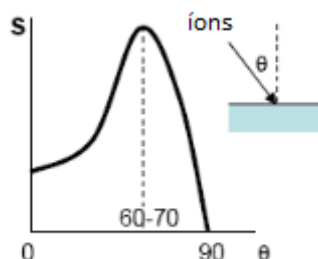


Figura 3 - Taxa de *sputtering* em função do ângulo de incidência dos íons.

A Tabela 1 apresenta algumas características para *sputtering*.

Tabela 1 - Algumas características da deposição por *sputtering*.

Atributos do alvo	
Fase	sólida
Mecanismo de remoção	bombardeamento de íons
Atributos da fase gasosa	
Composição	átomos <i>sputterados</i> , espécies ionizadas, gás de <i>sputtering</i> , íons elétrons e gases residuais
Pressão	1-100mTorr
Atributos do filme condensado	
Incorporação gasosa	alguma
Adesão ao substrato	geralmente boa
Estequiometria do filme	mesma do alvo

A tensão no substrato precisa, muitas vezes, ser controlada de forma a melhorar as propriedades do filme a ser depositado. Polarização, ou *biasing*, é o nome dado ao ato de aplicar uma pequena tensão negativa ao substrato (50 – 300 V). Além de remover contaminantes adsorvidos, como por exemplo oxigênio, aumenta a energia dos átomos superficiais e auxilia a difusão melhorando a adesão, a nucleação e a estrutura cristalina.

2.2.1 RELAÇÕES ENTRE ALVO E FONTE DE ALIMENTAÇÃO

Alvos constituídos de material isolante precisam de fontes de alimentação de corrente alternada para a deposição, pois a alta resistividade (maior que $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$) por eles apresentada requer uma tensão demasiadamente alta (aproximadamente 10^{12} V) para que corrente apreciável circule. A falta dessa corrente extingue o plasma e cessa o processo de deposição.

A impedância é a resistência efetiva oferecida por dielétricos e pode variar com a frequência da corrente aplicada. Um plasma acoplado capacitivamente teria baixa impedância e, portanto, tensões razoáveis poderiam sustentar a corrente através do alvo. A baixas frequências, íons e elétrons podem reagir à alternância de tensão e o plasma se torna análogo a um plasma de corrente constante (DC) com mudança de polaridade. Em frequências acima de 1 MHz os íons, que são mais pesados que os elétrons, não conseguem reagir à alteração na tensão enquanto os elétrons, que são leves, podem segui-la sem mais problemas. Essa alta mobilidade dos elétrons os permite serem mais energéticos e aumenta a densidade do plasma.

A consequência da disparidade de mobilidade entre elétrons e íons é que o alvo tenderá a automaticamente se polarizar mais negativamente que o anodo, uma vez que os elétrons, que são altamente móveis, possibilitam que um grande fluxo de elétrons chegue ao anodo enquanto os íons promovem menor corrente ao catodo. Tal assimetria cria uma corrente polarizada através do plasma.

A solução para estabilizar a autopolarização do catodo, permitindo que quantidades similares de espécies negativas e positivas cheguem ao catodo, é a aplicação de uma tensão que oscile a uma radiofrequência (RF), tipicamente em torno de 13,56 MHz [3], uma vez que nessa frequência somente elétrons conseguem seguir as variações temporais no potencial aplicado. O plasma pode ser imaginado como elétrons que se movimentam para um lado e para o outro na frequência aplicada dentro de um 'mar' de íons relativamente estacionários. No ciclo positivo, os elétrons são atraídos para o catodo criando uma polarização negativa. No ciclo negativo, o bombardeamento de íons prossegue. Aplicando a tensão desejada na frequência definida de 13,56 MHz, o acúmulo de íons é prevenido para alvos isolantes. A tensão RF de pico a pico é cerca de 1000 V e pressões baixas entre 5 e 15 mTorr são eficazes para sustentar um plasma de densidades de elétrons entre 10^9 e 10^{11} cm^{-3} [3].

Normalmente pode haver *sputtering* do alvo e do substrato, o que pode ser superado através da redução da área do alvo em relação aquela do substrato. No entanto, esse tipo de operação pode prejudicar a uniformidade do filme.

Visualmente, plasmas RF tendem a preencher a câmara em oposição a plasmas DC que são confinados ao catodo.

Apesar de que quaisquer tipos de filme podem ser depositados por *sputtering* RF, a taxa com as quais são depositados ainda é baixa. Além disso, fontes de potência RF são caras e a aplicação não é trivial e necessita de circuitos adicionais, como o de casamento de impedâncias.

2.3 CVD TÉRMICO

Chemical Vapor Deposition (CVD) é o nome dado aos processos de deposição devidos, necessariamente, a uma ou mais reações químicas na vizinhança ou na superfície do substrato sob certas condições de temperatura e pressão, isto é, uma reação heterogênea na interface sólido-gás [4].

Todos os sistemas CVD utilizam gases precursores que se decompõem ou reagem quando aquecidos e produzem o filme sobre a superfície do substrato. Os precursores da deposição química a vapor devem ser voláteis (gasosos). O gás pode, em alguns casos, ser proveniente de uma fonte líquida e carregado para dentro da câmara de reação através de um gás de arraste ou gás carreador ou ainda gás diluente, como por exemplo N_2 ou H_2 ou até mesmo argônio nos casos em que se deseja um gás não reagente para o arraste.

Quando conduzida a baixas pressões (da ordem de 10 mTorr a 1 mTorr), a deposição química leva a maior taxa de transporte de massa e menor contaminação (e consequentemente melhor qualidade do depósito). No entanto a baixas pressões o processo é mais sensível à temperatura, requerendo certo controle da uniformidade e da estabilidade desta, que deve ser alta. A baixa pressão produz baixa taxa de deposição em função da menor densidade de partículas, apesar de aumentar a difusibilidade destas em aproximadamente mil vezes em relação à deposição a pressão atmosférica e reduz os defeitos no filme, além de promover melhor cobertura

e uniformidade do filme e não necessitar de gás carreador. A Figura 4 ilustra um reator com uso de vácuo para operar em baixas pressões.

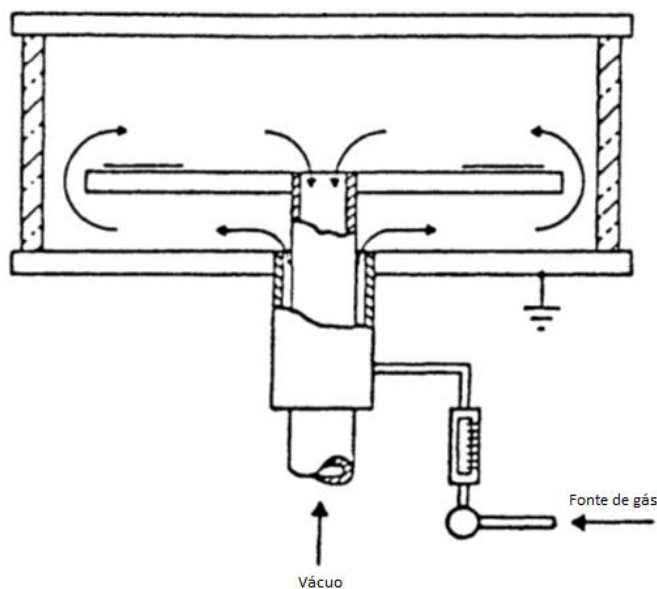


Figura 4 - Esquema básico de um reator CVD. Adaptado de [3].

Os reatores podem ser diversos. Uma classificação mais abrangente divide os reatores em duas categorias: reatores de parede quente e reatores de parede fria. A maioria dos reatores comerciais é de parede quente, pois tem distribuição da temperatura mais uniforme apesar de a superfície do reator poder também ser coberta, o limitando para uma espécie. Nos reatores de parede fria, a taxa de reação é reduzida, mas a qualidade do filme pode ser controlada de melhor maneira.

O processo CVD se dá através das seguintes etapas [3]:

- i. Transporte condutivo e difusivo do(s) gás(es) reagente(s) na câmara com o acompanhamento do gás carreador quando necessário;
- ii. Reações na fase gasosa e difusão das espécies reativas até o substrato;
- iii. Adsorção química e física das espécies na superfície do substrato;
- iv. Migração de espécies na superfície do substrato com subsequente(s) reação(ões) química(s) de formação do filme;
- v. Dessorção de subprodutos voláteis da(s) reação(ões);

- vi. Transporte dos subprodutos para a região de fluxo principal;
- vii. Bombeamento dos subprodutos gasosos e de gases não consumidos no processo para fora da câmara.

As etapas do processo listadas acima estão esquematizadas na Figura 5.

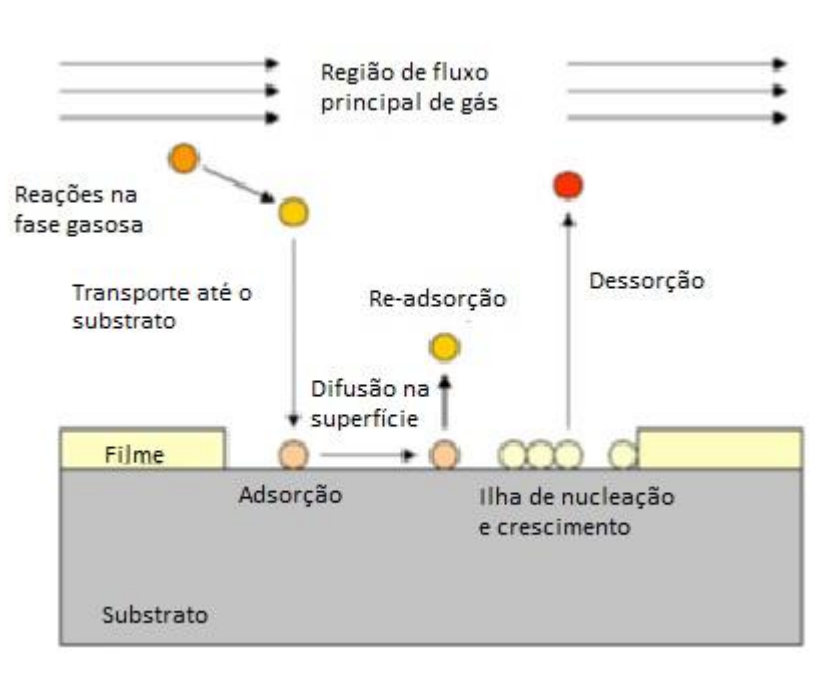


Figura 5 - Interações do processo CVD.

Apesar de que várias etapas podem ser identificadas como limitantes do processo CVD, a discussão seguinte se limitará em dois casos, uma vez que o transporte de massa no vapor ou a cinética da superfície geralmente controlam a taxa de deposição.

As etapas de ii a v definem a taxa de deposição do processo. O fluxo de difusão de espécies reagentes para o substrato (transferência de massa que se dá na etapa ii) é praticamente independente da temperatura, mas extremamente ligado ao fluxo de gás na câmara e diretamente proporcional à diferença de concentração e transferência de espécies reagentes entre o fluxo de gás principal e a superfície do substrato. Já o fluxo de reagentes consumidos pela superfície (reação superficial que ocorre durante as etapas iii a v) é termicamente ativado e, portanto, fortemente dependente da temperatura, além de depender diretamente da concentração de espécies reagentes na superfície do substrato.

O modelo mais simples para descrever o processo CVD iguala os fluxos de espécies reagentes ao de reagentes consumidos pela formação do filme, desprezando o fluxo de subprodutos desorvidos. Nesse caso, a taxa de deposição, que é proporcional à concentração de espécies no filme, será proporcional à concentração de espécies reativas na fase gasosa e a coeficientes relacionados ao transporte de massa e à reação química, sendo determinada pelo menor deles.

Simplificadamente, conforme o gás flui sobre o substrato, o crescimento do filme é determinado pelas taxas de adsorção e reação. Entretanto, na realidade, a deposição é afetada pela distância da entrada de gás e especificidades da reação dentre outros aspectos. Alguns truques para melhorar a uniformidade são: inclinar o substrato e aumentar a temperatura ao longo do substrato.

Dentre as desvantagens da deposição química a vapor está a contaminação química por gases carreadores ou de processo e por eventuais particulados.

2.3.1 PECVD

A associação de plasma ao processo CVD auxilia a deposição a baixas pressões. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) é um método CVD que utiliza plasma para reforçar a taxa de reação química dos precursores. Por isso, a deposição química a vapor a baixas pressões, neste caso, dispensa a dependência de altas temperaturas da deposição a baixas pressões, abrindo o leque de substratos possíveis, e, ainda assim permite altas taxas de deposições, as quais são controladas diretamente pela potência dissipada no plasma. Como no *sputtering*, os íons energéticos do plasma transmitem sua energia e momento para as moléculas ou átomos do gás reagente. A transferência de energia rompe as moléculas ajudando a ocorrência das reações químicas e melhora a cobertura.

O plasma produz uma ampla variedade de espécies químicas em estados ionizados e excitados, radicais livres assim como íons e elétrons. A natureza, tipo, concentração e energia destas espécies determinam o crescimento e as propriedades do filme.

Os parâmetros mais importantes da técnica PECVD que controlam o crescimento do filme são basicamente os mesmos que controlam o processo de *sputtering*, uma vez que envolve dois eletrodos e um plasma:

- i. Pressão parcial e fluxo dos reagentes
- ii. Potência aplicada
- iii. Temperatura e tensão de autopolarização do substrato

As variáveis acima afetam tanto os parâmetros do processo como a taxa de deposição e também os parâmetros do plasma, como a densidade, energia e a função de distribuição de elétrons. A pressão parcial dos gases reagentes junto à potência aplicada determina a taxa de dissociação do gás reativo e, logo, a taxa de deposição e também o bombardeamento no substrato. A interdependência entre os parâmetros do processo e do plasma dificultam a obtenção de altas taxas de deposição nos processos PECVD.

Em comparação ao *sputtering*, as pressões são mais altas (50 mtorr – 5 torr), o que significa que os íons são menos energéticos, reduzindo os efeitos de *sputtering* sobre o substrato. Para filmes isolantes, plasma RF pode ser usado.

O filme formado possui, em geral, boa adesão assim como no *sputtering*, porém não é estequiométrico, podendo incorporar subprodutos de reação, especialmente gases, resultando em degaseificação, bolhas e trincas.

2.4 HMDSO

HMDSO é a sigla referente a hexametildisiloxano, o qual, por sua vez, é um composto organosiliconado cuja geometria da molécula se encontra na Figura 6. O HMDSO é incolor e altamente volátil em condições normais. Além disso, é intrinsecamente estável e não se decompõe termicamente sob atmosfera inerte. É um composto não solúvel em água, porém solúvel em muitos solventes orgânicos.

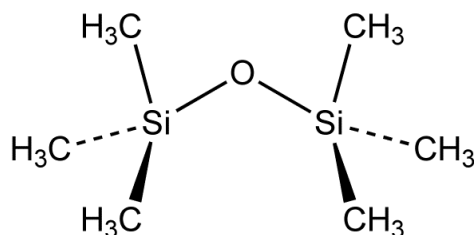


Figura 6 - Molécula de HMDSO.

Compostos organosiliconados são de maneira geral não ou pouco tóxicos assim como não ou pouco inflamáveis, têm baixo custo e são disponíveis em fontes comerciais [5]. Tais polímeros têm sido usados amplamente em muitos materiais industriais em função de suas propriedades únicas incluindo viscosidade, estabilidade a baixas e altas temperaturas e compressibilidade [6].

Devido à notável baixa tensão superficial em decorrência da principal cadeia e do alinhamento do grupo metil, organosiliconados têm aplicações potenciais como camadas para aprimorar a resistência adesiva e como camadas redutoras de atrito em sistemas microeletromecânicos (MEMS) para biosensores usando filmes ultrafinos [7,8,9].

Ainda, compostos voláteis têm sido largamente usados para fabricar filmes ultrafinos por processos assistidos a plasma [10]. Plasma de organosiliconados, especialmente produzidos pela técnica PECVD, tem sido testado para grande número de aplicações como recobrimentos protetores, barreiras de gás, camadas hidrofóbicas, recobrimentos óticos e filmes biocompatíveis, sensores de umidade, filmes dielétricos [11,12,13] entre outros.

Akesso et al. [14,15] analisaram revestimentos depositados em uma mistura de HMDSO e oxigênio e chegou à conclusão de que para uma baixa razão HMDSO para oxigênio, os revestimentos são mais semelhantes ao óxido de silício, com alta energia superficial e dureza. Para uma alta razão HMDSO/oxigênio, entretanto, os revestimentos têm alto conteúdo em carbono e baixa energia superficial, porém não apresentam boa adesão ao substrato e possuem propriedades mecânicas inadequadas para o uso em muitas aplicações industriais.

Um método híbrido pode ser usado para a deposição de revestimentos envolvendo *sputtering* em um alvo e plasma de uma mistura de HMDSO/oxigênio com

o objetivo de depositar revestimentos compósitos com propriedades mecânicas melhoradas mantendo as características do filme organosiliconado [16,17].

Navabpour et al. [18] estudaram a deposição de revestimentos de siloxanos por PECVD tendo como precursores uma mistura de HMDSO e oxigênio e revestimentos híbridos depositados por *sputtering* de silício e polimerização à plasma de HMDSO+O₂, simultaneamente, em substratos de vidro e de aço. O efeito da adição de silício foi investigado com diferentes razões HMDSO/O₂. A microestrutura e a composição dos revestimentos foram afetadas pelos parâmetros de revestimento usados. O teor de silício foi praticamente o mesmo para todos os revestimentos; o teor de carbono diminuiu enquanto o teor de oxigênio e a energia superficial aumentaram com a diminuição da razão HMDSO/O₂ nos revestimentos híbridos. A dureza e o módulo elástico foram mais altos para os revestimentos híbridos e aumentaram com a diminuição da razão HMDSO/O₂. Os revestimentos híbridos também mostraram melhor resistência ao risco e ao desgaste do que os revestimentos feitos apenas com PECVD.

2.5 FILMES À BASE DE CARBONO

Filmes finos a base de carbono têm sido desenvolvidos para um amplo grupo de aplicações em revestimento, incluindo aqueles que requerem desempenho tribológico marcante numa variedade de ambientes de operação.

O carbono pode adotar vasto número de formas estáveis em função de sua habilidade de hibridização em múltiplos estados de ligações estáveis e se ligar fortemente com vários outros átomos. Em adição à hibridização e ao conteúdo de hidrogênio atômico, vários dopantes, como silício, nitrogênio, boro, flúor e oxigênio, podem ser usados para modificar a energia superficial e as propriedades mecânicas e elétricas desses filmes [19].

Carbono amorfo (a-C) é um material desordenado ou de ordem em curto alcance, diretamente relacionado a propriedades ópticas e elétricas. As distâncias interatômicas e os ângulos de interligações podem significativamente desviar daqueles da rede de grafita (sp²) ou diamante (sp³) totalmente cristalinos, uma vez que a-C contém misturas de estados híbridos de ligações (sp¹, sp² e sp³). Os filmes de

carbono amorfo (a-C) possuem uma combinação única e ajustável de propriedades como alta dureza, resistência ao desgaste, resistência química e bom desempenho tribológico [20,21,22]: têm baixos coeficientes de fricção e promovem proteção para as contrapartes [23].

Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), também chamado carbono-tipo-diamante (DLC), é uma rede amorfa composta de carbono e hidrogênio. Esta rede consiste de átomos de carbono em fortes ligações cruzadas, as quais são predominantemente sp² (tipo-grafita) e sp³ (tipo-diamante). As propriedades desses revestimentos dependem fortemente do teor de hidrogênio e da razão sp³/sp², o que, por sua vez, dependem dos parâmetros de deposição. Outra subclasse de DLC, os filmes de carbono amorfo tetraédrico (ta-C) são livres de hidrogênio e predominantemente consistindo de carbono sp³ (>80%). Os filmes ta-C são sobretudo produzidos de alvos de carbono puro por arco catódico filtrado [24,25] ou por deposição a laser pulsado [26,27,28].

Filmes DLC têm sido extensivamente estudados como revestimento tribológico, como descrito nos artigos de revisão de Grill [21,29,30] e outros [31,32,33,34,35], e já são usados em muitas aplicações industriais [36,37,38,39,40]. Filmes de carbono amorfo a-C, de carbono amorfo hidrogenado tipo diamante (a-C:H) e de ta-C são considerados excelentes candidatos para uso como revestimentos biocompatíveis em implantes biomédicos [41,42,43,44,45]. Estes filmes também exibem boas perspectivas para um amplo grupo de aplicações como indústrias de usinagem, metalurgia, biofarmacêutica ou computacional e particularmente em sistemas micro-eletromecânicos (MEMS).

Por fim, a última classe de filmes de carbono amorfo é a dos nanoestruturados a-C (na-C). Nanoestruturas (por exemplo, cristalitos de diamante, nanotubos de carbono, cebolas de conchas gráficas concêntricas ligadas por forças de dispersão, conformações covalentes sp² tridimensionais, etc.) são embutidas numa matriz de carbono amorfo e variadas em tipo e tamanho. A mais importante característica de na-C é sua natureza inhomogênea, caracterizada por grandes gradientes de densidade e coordenação através do sistema [46].

A principal restrição para a comercialização completa de filmes a-C é atribuída à baixa adesão aos substratos, causada principalmente por altos níveis de stress residual nos filmes e alta difusão do carbono no substrato. Outras questões que

dificultaram o uso generalizado de filmes de carbono amorfo em todas as escalas são as taxas de crescimento e uniformidade. Geralmente, filmes a-C são duros (em torno de 18-80 GPa) [19], porém frágeis. Para aplicações em engenharia, a tenacidade do filme é um fator chave. Particularmente, quando aplicado em substratos macios com baixa capacidade de carregamento, deformação plástica severa pode ocorrer.

Para superar essas dificuldades e construir as propriedades do filme, várias técnicas têm sido adotadas com o intuito de aumentar a tensão crítica de falha e/ou impedir a propagação de trincas, promovendo melhor adesão e capacidade de carregamento. A introdução de intercamadas como Cr e Ti [22,47] encontra eficácia para promover adesão. A adição de fases metálicas para formar filmes a-C:M ou (a-C:H):M, onde M é cobre, níquel ou ouro, melhora a tenacidade [48,49,50,51,52]. Uma outra maneira de melhorar a tenacidade do filme é permitir certo grau de escorregamento no contorno de grão para liberar a deformação acumulada, por exemplo filmes de nanocompósitos de carbono com cristais de carbeto de 10-20 nm embutidos em matriz de carbono amorfo (a-C) [53,54].

Também, níveis de tensão podem ser reduzidos pelo projeto de multicamadas periodicamente repetidas [55,56] e um sistema de filme multicamada pode ser projetado baseado em um material com diferentes microestruturas, como os filmes a-C com diferentes razões sp²/sp³ [57]. Em um projeto de filme multicamada, o número de intercamadas, a espessura de cada intercamada e a razão de espessura das diferentes intercamadas governam coletivamente a consequente tenacidade.

Promover a tenacidade através de uma estrutura obteve sucesso [58] com dureza moderada (25GPa), mas tenacidade muito alta (plasticidade de 57,6%) é efetuada usando magnetron *sputtering* em um processo chamado deposição *bias-graded*. Alguns pesquisadores relatam que uma série de intercamadas funcionalmente selecionadas que pode efetivamente equalizar a tensão e melhorar a adesão [59,60]. Também, o pré-tratamento de substratos com implantação iônica antes da deposição tem provado ter sucesso na promoção de filmes a-C aderentes [61,62,63].

Uma tendência tecnológica prontamente observada é acerca da miniaturização e existem muitas discussões sobre a possibilidade de produzir dispositivos mecânicos com dimensões na medidas de micro/nanoescala [64]. É essencial para muitos componentes microeletromecânicos (MEMS) ter baixo coeficiente de atrito e baixo desgaste superficial. Até recentemente pouco trabalho foi feito em relação à

nanotribologia talvez pelo fato da falta de métodos efetivos de teste, o que é relevante para as condições operacionais propostas pelos dispositivos de MEMS. Em tais dispositivos cargas de micro/mili-Newtons são típicas em áreas de contato e distâncias móveis de poucos microns, além da pressão de contato de dezenas a centenas de mega Pascal com profundidades de desgaste limitadas a nanômetros [65,66,67]. Existe uma limitada relevância no uso de testes em escala macro para prever o comportamento em nanoescala [68]. Avanços da tecnologia de sistemas micro-eletromecânicos na década passada renderam o entendimento dos efeitos de escala na tribologia, especialmente importante, pois a razão superfície-volume cresce com a miniaturização e o fenômeno de superfície domina. A medida da força de atrito em micro e nanoescala pode ser obtida com vários instrumentos como microscópio de força de fricção [69,70], microscópio de força atômica [71,72] e teste de risco [73] com aparelhagem capaz de fazer riscos de baixa carga finamente controlados.

As várias propriedades dos filmes de carbono não dependem somente dos seus métodos e condições de deposição, mas também dos materiais precursores iniciais. Grafita tem sido usada como alvo sólido em *sputtering*, ablação por laser, etc. para a preparação de filmes finos de carbono [74].

2.5.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN CARACTERÍSTICA DE ESTRUTURAS DE CARBONO

A espectroscopia Raman oferece uma série de informações sobre a desordem de fase e estrutural [75] e é usada como uma técnica poderosa para entender as mudanças microestruturais das várias formas de carbono.

O espectro Raman das duas formas cristalinas do carbono, grafita e diamante, é bem conhecido. Os espectros Raman de primeira ordem dos materiais carbonosos exibem seus picos característicos entre 1000 e 1800 cm^{-1} . Essa região é referente às bandas D, D' e G para os materiais grafíticos. As bandas D (1200 a 1400 cm^{-1}) e D' (1600 a 1630 cm^{-1}) são atribuídas aos modos de vibração radial dos átomos sp^2 nos anéis e a banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) às ligações de estiramento de todos os pares de átomos sp^2 tanto em anéis quanto em cadeias [76]. Para filmes de diamante, um pico muito bem definido pode ser visto em 1332 cm^{-1} , referente às ligações do tipo sp^3 e

bandas referentes à presença de grafite desordenado e carbonos amorfos (1355 a 1550 cm^{-1}) [77]. Já, os espectros Raman de DLC consistem em bandas largas, típicas de materiais amorfos desordenados, apresentando ligações C-C do tipo sp^3 , sp^2 e sp^1 [78,79]. Em geral, essas duas linhas “G” e “D” são as mais usadas na espectroscopia Raman para caracterizar materiais a base de carbono.

Exemplos de espectros Raman para certas formas do carbono podem ser observados da Figura 7 à Figura 12 [76].

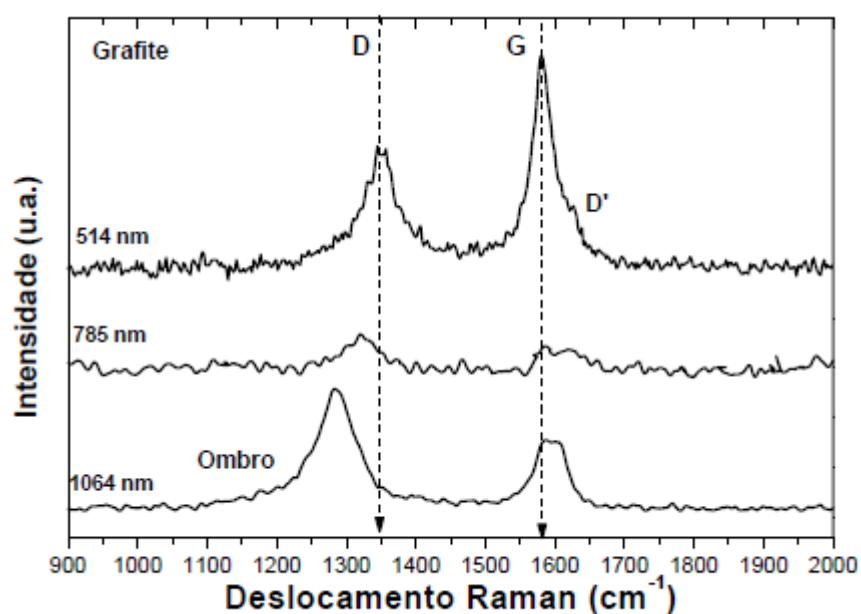


Figura 7 - Espectros Raman em três diferentes comprimentos de onda para grafita [76].

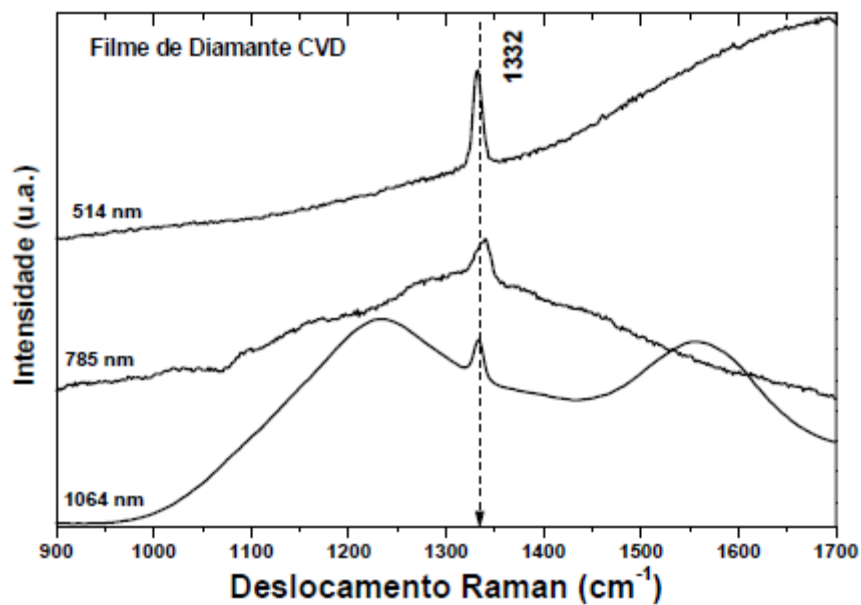


Figura 8 - Espectros Raman em três diferentes comprimentos de onda para filmes de diamante [76].

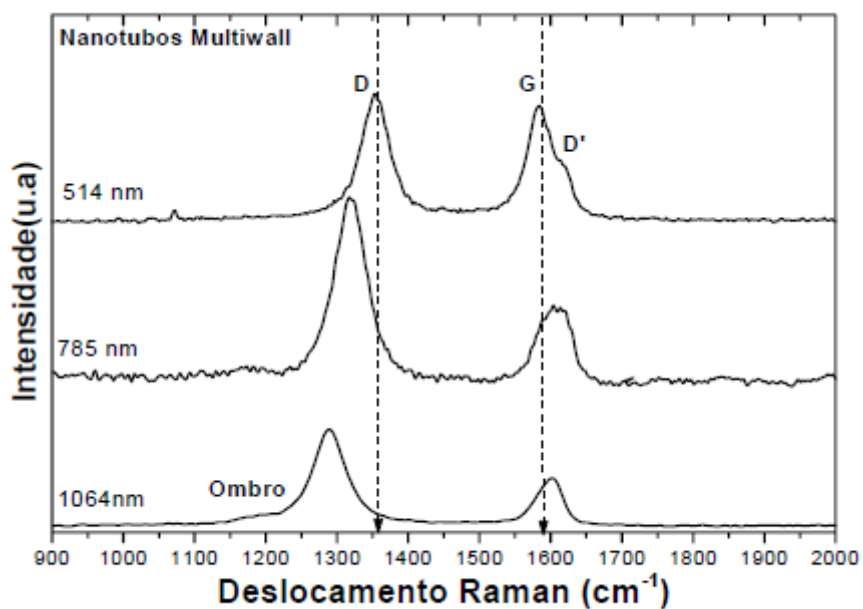


Figura 9 - Espectros Raman em três diferentes comprimentos de onda para nanotubos [76].

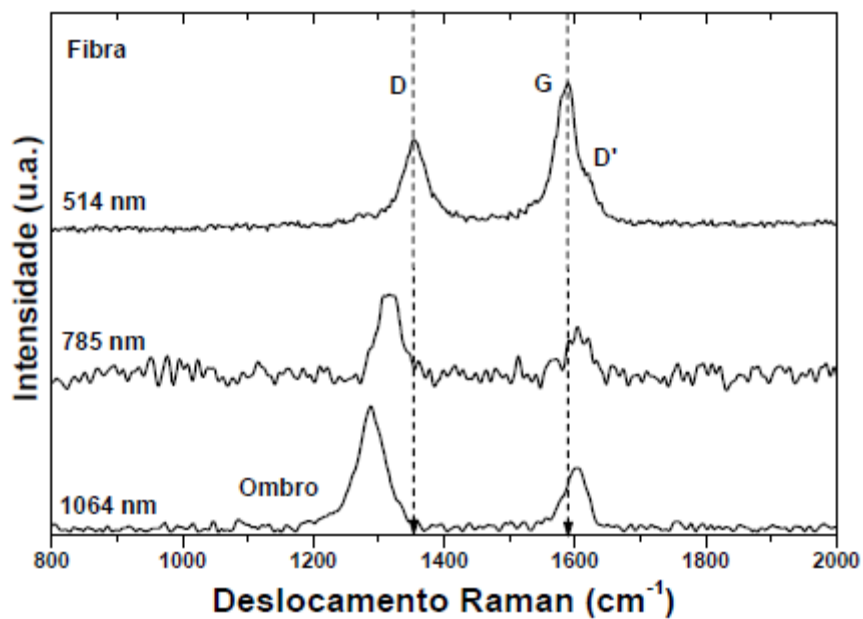


Figura 10 - Espectros Raman em três diferentes comprimentos de onda para fibra de carbono carbonizada a 2000°C [76].

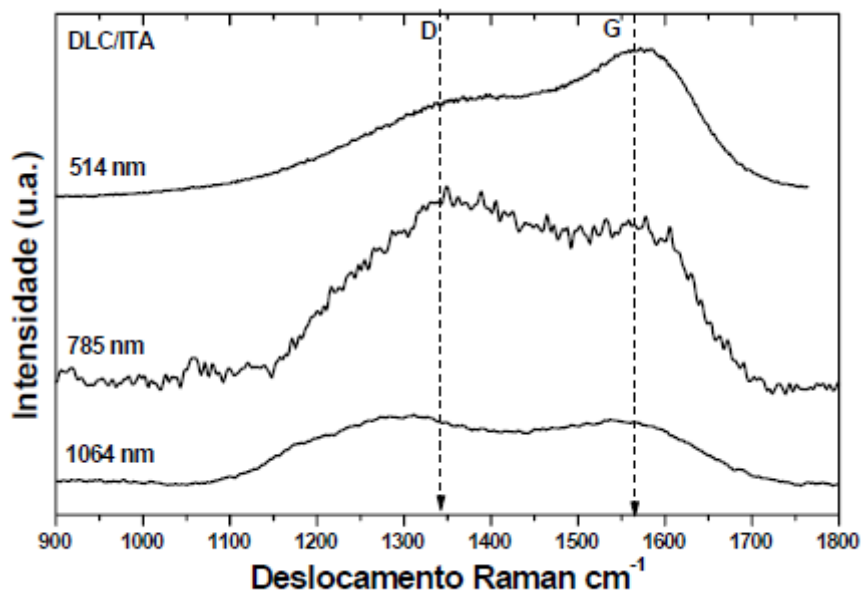


Figura 11 - Espectros Raman em três diferentes comprimentos de onda para filmes DLC obtidos com *magnetron sputtering* no Instituto Tecnológico de Aeronáutica [76].

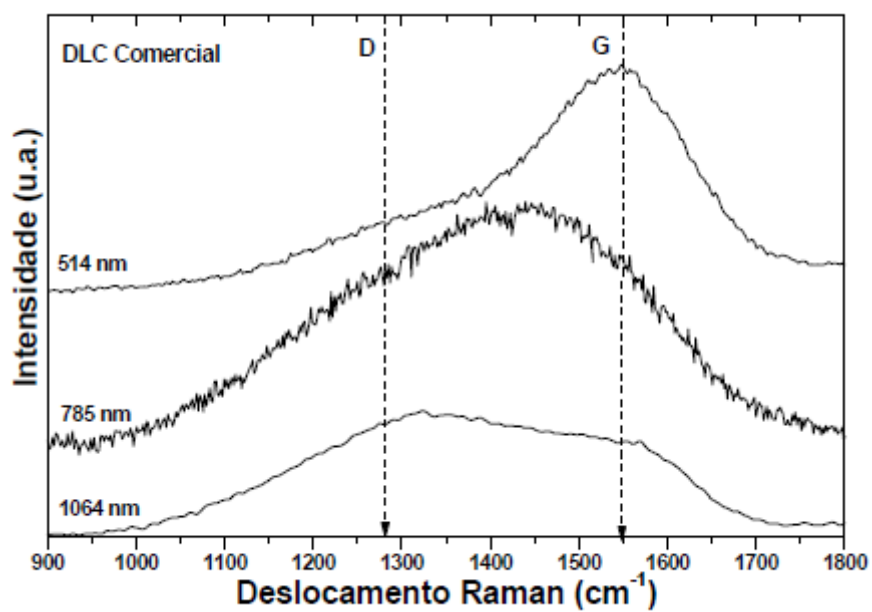


Figura 12 - Espectros Raman em três diferentes comprimentos de onda para filmes DLC comerciais [76].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PRODUÇÃO

O sistema utilizado para a produção dos filmes finos consiste em um reator de descarga luminescente Varian do tipo diodo, localizado no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos, composto de 2 eletrodos planos paralelos sendo o catodo de diâmetro de 21,5 cm e o anodo com 8 cm diâmetro separados de uma distância de 2 cm. No catodo do sistema é possível fixar um alvo de carbono (grafita) e produzir no anodo um filme por *sputtering*. O catodo é alimentado por uma fonte RF modelo Advanced Energy.

Tal sistema sofreu, no entanto, adaptações para a deposição PECVD a partir de HMDSO. Além de uma entrada para o líquido em questão, a polaridade dos eletrodos foi invertida para essa parte da deposição: o eletrodo suporte das amostras é, durante a deposição com HMDSO, o catodo (que antes era o anodo de 8 cm de diâmetro) e, portanto, está diretamente conectado com a fonte, nesse caso uma fonte DC Tectrol modelo TCA 600-01.

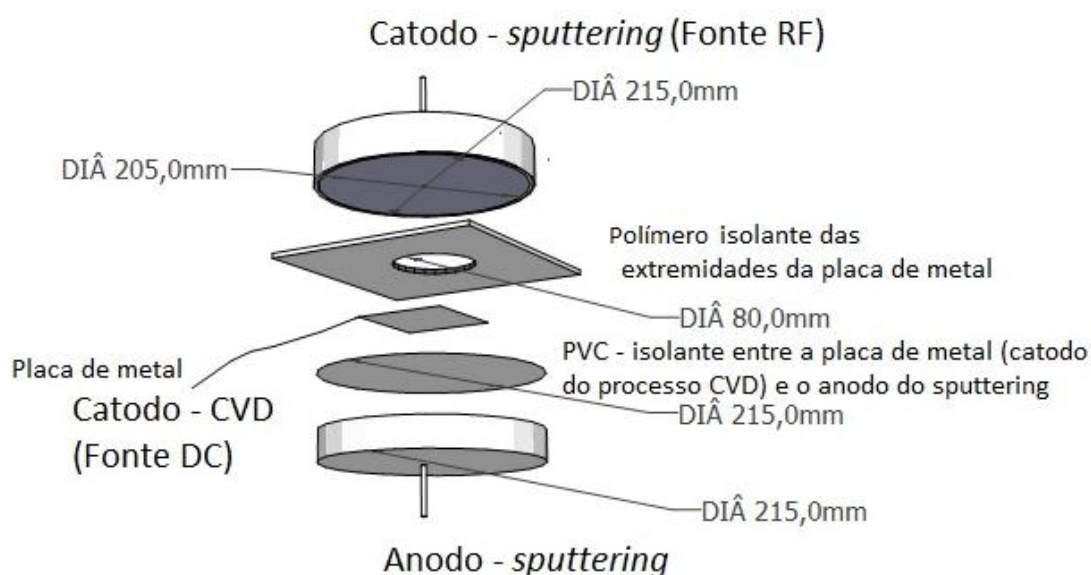


Figura 13 - Esquema de montagem entre os eletrodos.

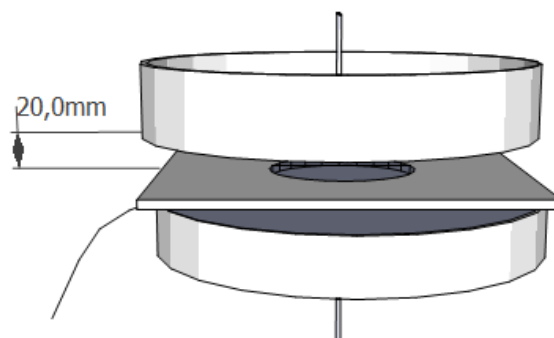


Figura 14 - Aparência do sistema montado.

Chapas finas (de aproximadamente 2 mm de espessura) de cobre com dimensões de 2x2 cm foram previamente lixadas em sequência de lixas d'água de granulometria na ordem crescente (220, 320, 400, 600 e 1200 mesh) no Laboratório Multiusuário de Preparação de Amostras e seguidas para polimento com pasta de diamante de granulometrias 3 e 1 μ m, nessa ordem, no Laboratório de Corrosão.

Ao todo foram produzidas cinco diferentes amostras. Quatro amostras sofreram deposição química em uma atmosfera de HMDSO e argônio por 20 minutos, das quais três receberam subsequente deposição de carbono por *sputtering* por 5, 10 e 15 minutos. A quinta amostra passou por deposições intercaladas de 4 minutos cada uma, totalizando 4 por *sputtering* de carbono entre 5 deposições por PECVD de HMDSO.

A Figura 15 mostra, em resumo, as operações de deposição realizadas. A potência da fonte RF utilizada nas deposições por *sputtering* foi de 100 Watts e as tensões utilizadas na fonte DC variaram entre 280 e 355 Volts em função do plasma de HMDSO não ser totalmente estável necessitando do controle da operação e aumento da tensão durante o procedimento, de modo a evitar sua extinção. A Tabela 2 mostra a tensão usada em cada deposição CVD e as pressões atingidas em cada deposição.

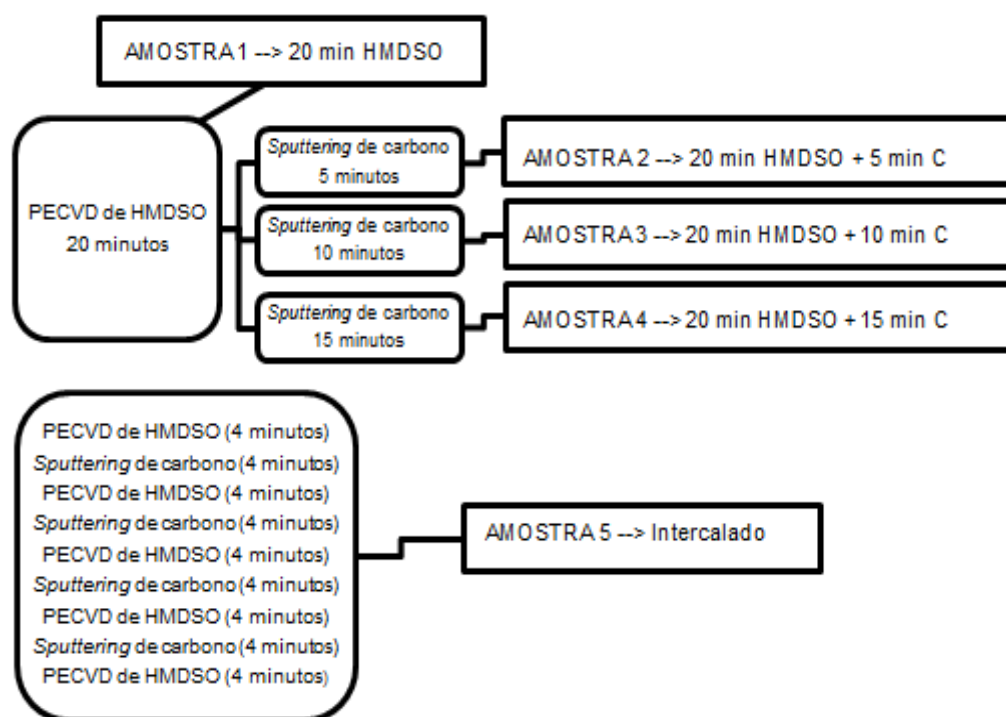


Figura 15 - Esquema resumo da deposição das amostras.

Tabela 2 – Pressão (em mbar) de depósito para todas as amostras e tensão (em V) para as deposições CVD .

		Pressão(mbar)	Tensão(V)
20 min HMDSO	HMDSO	0,18 - 0,23	350 - 355
20 min HMDSO + 5 min C	HMDSO	0,21 - 0,27	280 - 295
	C	0,14 - 0,19	
20 min HMDSO + 10 min C	HMDSO	0,20 - 0,26	315 - 335
	C	0,19 - 0,26	
20 min HMDSO + 15 min C	HMDSO	0,20 - 0,26	340 - 345
	C	0,16 - 0,26	
Intercalado	HMDSO	0,20 - 0,30	295
	C	0,16 - 0,23	
	HMDSO	0,22 - 0,27	320
	C	0,13 - 0,17	
	HMDSO	0,2 - 0,27	335 - 345
	C	0,11 - 0,18	
	HMDSO	0,21 - 0,25	350
	C	0,10 - 0,17	
	HMDSO	0,2 - 0,27	345 - 350

3.2 CARACTERIZAÇÃO

As análises utilizadas para caracterizar as superfícies foram: Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Raman, medida do ângulo de contato, e ensaio de nanoindentação.

No Laboratório de Caracterização de Superfícies, as imagens de AFM foram realizadas utilizando um microscópio Vtech no modo de não-contato em superfícies de 5x5 μm e 2x2 μm com o objetivo de revelar a aparência e uniformidade nas superfícies depositadas. No mesmo laboratório também foram feitas as análises de FTIR utilizando um espectrômetro Thermo Scientific, no modo ATR, em absorbância, no intervalo de 650 a 4000 cm^{-1} , para avaliar a ocorrência de mudanças química nas superfícies e, portanto, verificar a deposição química.

As análises de Raman foram realizadas no Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC) através de um Microscópio Raman Bruker

Senterra utilizando remoção de fluorescência e laser de 785 nm com 2 mW de potência, a fim de identificar a presença das bandas características de estruturas de carbono.

O ensaio de nanoidentação foi conduzido no Laboratório de Recobrimentos em uma máquina de nanoidentação MTS Nano G200 seguindo o método Oliver-Pharr e utilizando uma ponta de diamante Berkovich e uma amostra padrão de silício com propriedades conhecidas ($E = 73,0$ GPa) para a calibração. Cargas de 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 mN foram aplicadas por 15 segundos em quatro ciclos sucessivos de carga e descarga com 10 segundos de tempo de carregamento. 49 nanoidentações foram realizadas em cada amostra e os cálculos foram feitos baseados em um coeficiente de Poisson de 0,3. Os resultados do ensaio serão apresentados sob a forma de curvas de carregamento-descarregamento e de gráficos comparativos para a penetração, a dureza Berkovich e módulo elástico.

As medidas de ângulo de contato foi feita a cada 1 segundo num total de 30 segundos tendo como objetivo avaliar a molhabilidade causada pela água e pelo reagente diiodometano e foram realizadas no Laboratório de Superfícies Asfálticas e Poliméricas utilizando um goniômetro Rame-Hart NRL A-100-00.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

O filme depositado a partir de HMDSO com 20 minutos de deposição (Figura 16 e Figura 17) se mostrou liso. As estruturas que nele podem ser vistas são fruto de instabilidade na ponta utilizada no microscópio, uma vez que na topografia esses domínios aparecem em cor escura como pequenos buracos no filme.

As análises por AFM mostraram domínios estruturais menores, mais espaçados nas amostras de CVD de HMDSO após 5 e 10 minutos de *sputtering* de carbono (Figura 18 à Figura 21). A amostra com 10 minutos de *sputtering* de carbono, no entanto, revelou a presença de estruturas alongadas.

Já o filme depositado com 15 minutos de *sputtering* de carbono após 20 minutos de CVD de HMDSO e o filme feito com depósitos intercalados ente CVD de HMDSO e *sputtering* de carbono apresentaram domínios estruturais mais próximos e mais bem distribuídos. Observa-se a provável formação de plaquetas de grafite, indicando um filme mais cristalino (Figura 22 à Figura 25).

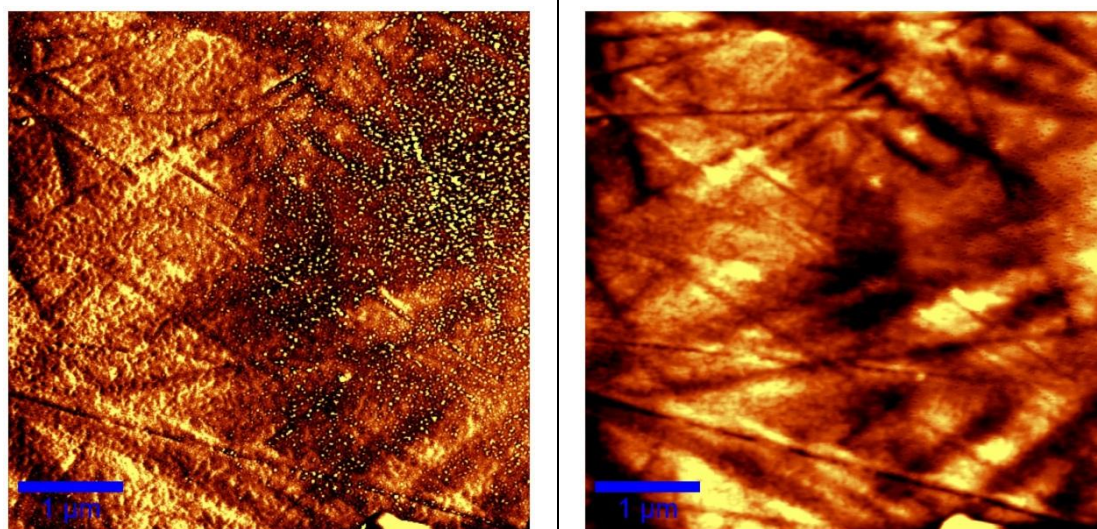


Figura 16 – Amostra depositada sob atmosfera de HMDSO durante 20 minutos: amplitude (à esquerda) e topografia (à direita). Região mapeada: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

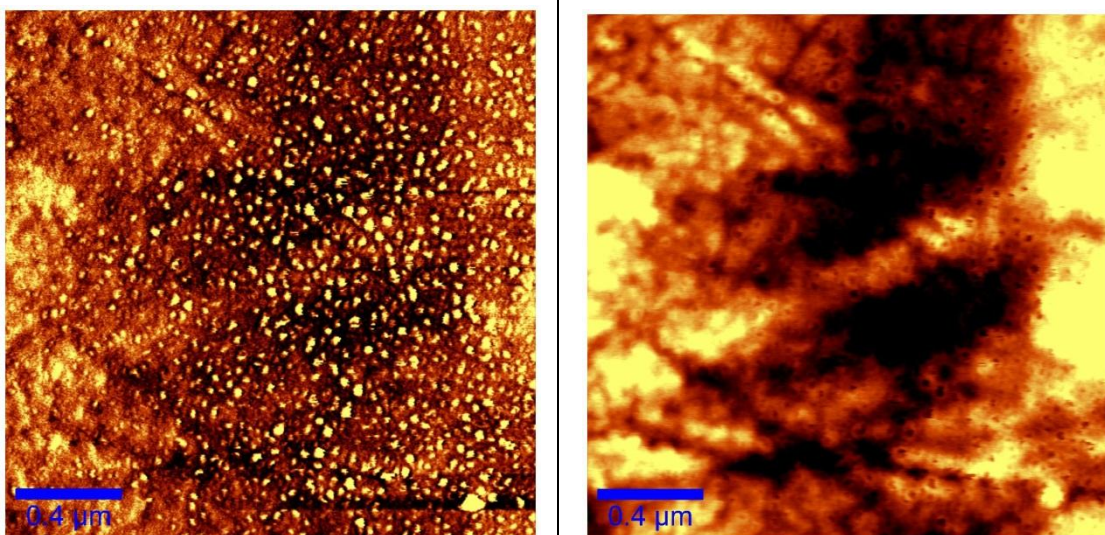


Figura 17 - Amostra depositada sob atmosfera de HMDSO durante 20 minutos: amplitude (à esquerda) e topografia (à direita). Região mapeada: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

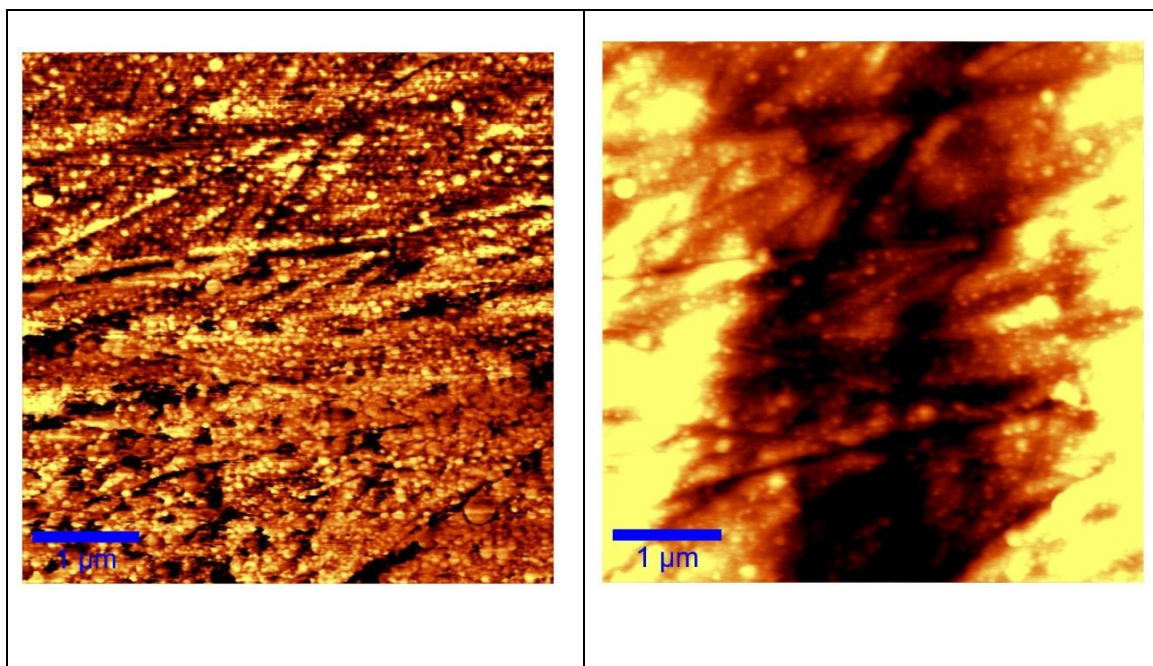


Figura 18 - Amostra depositada por CVD de HMDSO durante 20 minutos e *sputtering* de carbono por 5 minutos: amplitude (à esquerda) e topografia (à direita). Região mapeada: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

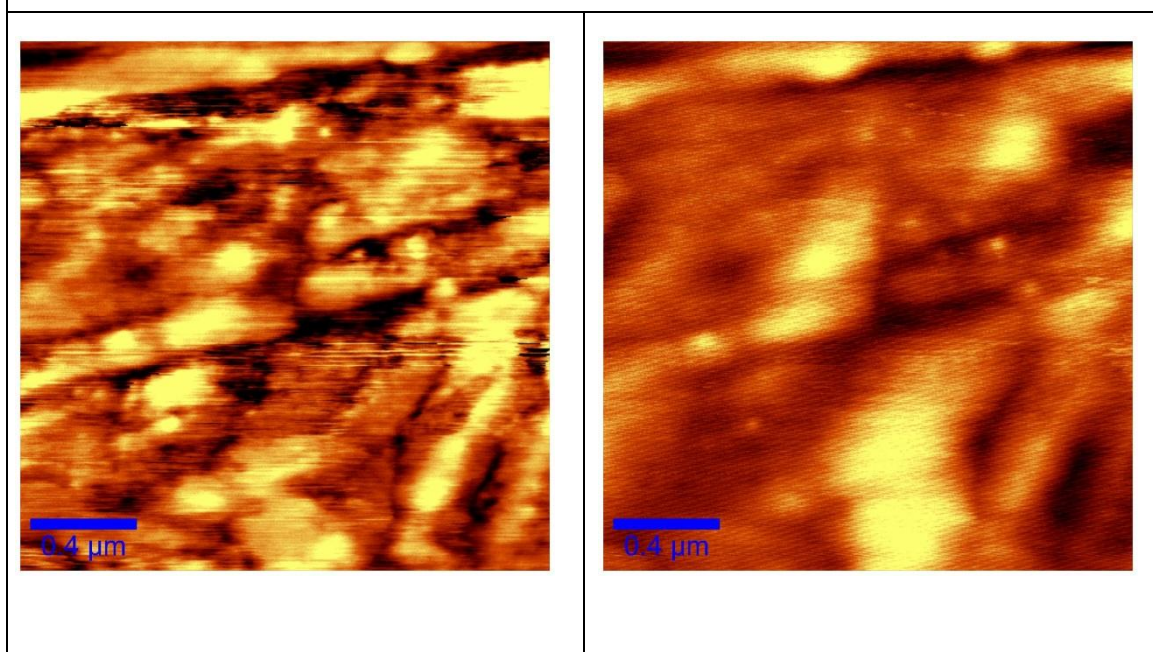


Figura 19 - Amostra depositada por CVD de HMDSO durante 20 minutos e *sputtering* de carbono por 5 minutos: amplitude (à esquerda) e topografia (à direita). Região mapeada: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

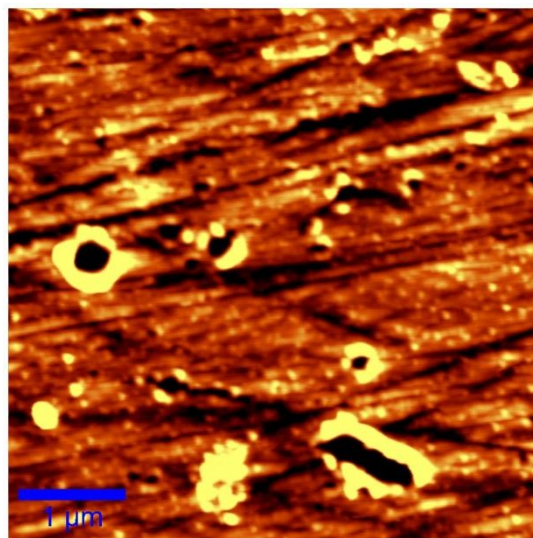
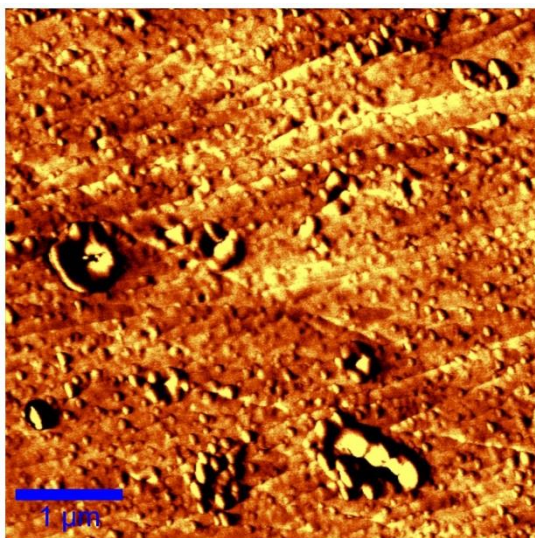


Figura 20 - Amostra depositada por CVD de HMDSO durante 20 minutos e *sputtering* de carbono por 10 minutos: amplitude (à esquerda) e topografia (à direita). Região mapeada: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

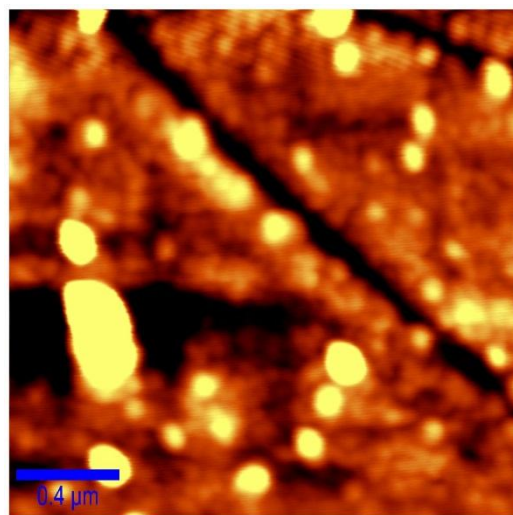
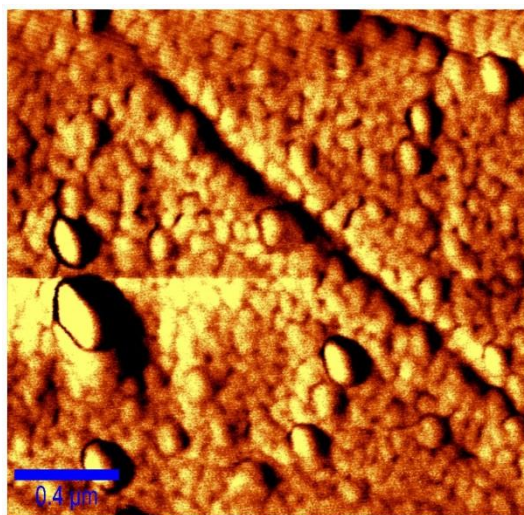


Figura 21 - Amostra depositada por CVD de HMDSO durante 20 minutos e *sputtering* de carbono por 10 minutos: amplitude (à esquerda) e topografia (à direita). Região mapeada: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

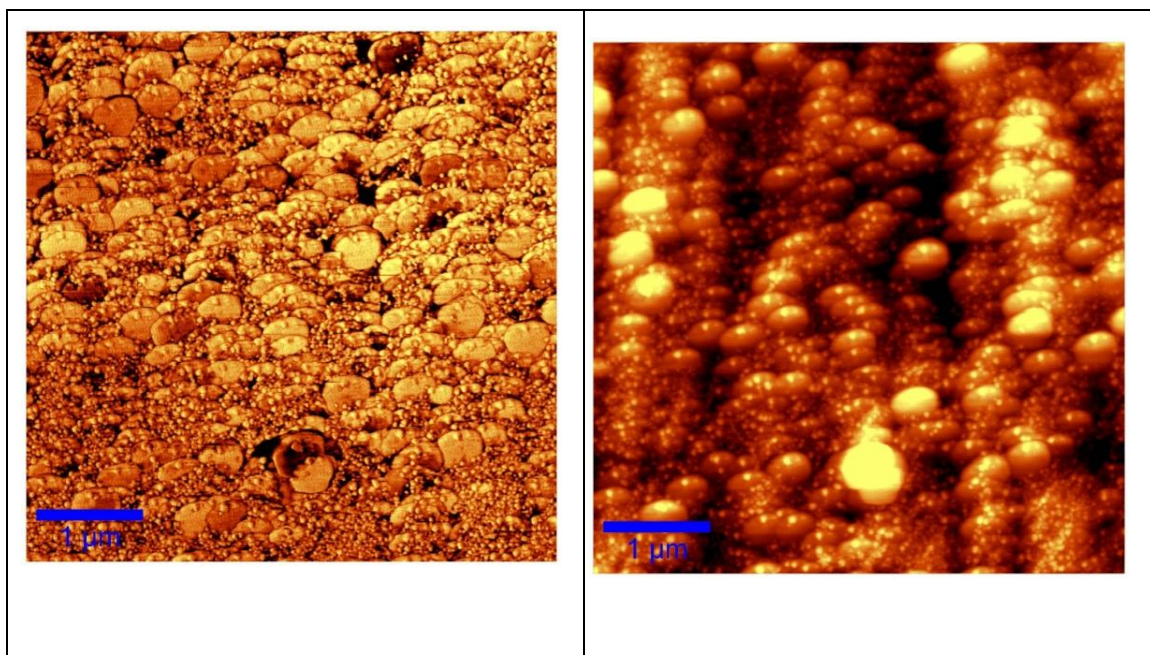


Figura 22 - Amostra depositada por CVD de HMDSO durante 20 minutos e *sputtering* de carbono por 15 minutos: amplitude (à esquerda) e topografia (à direita). Região mapeada: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

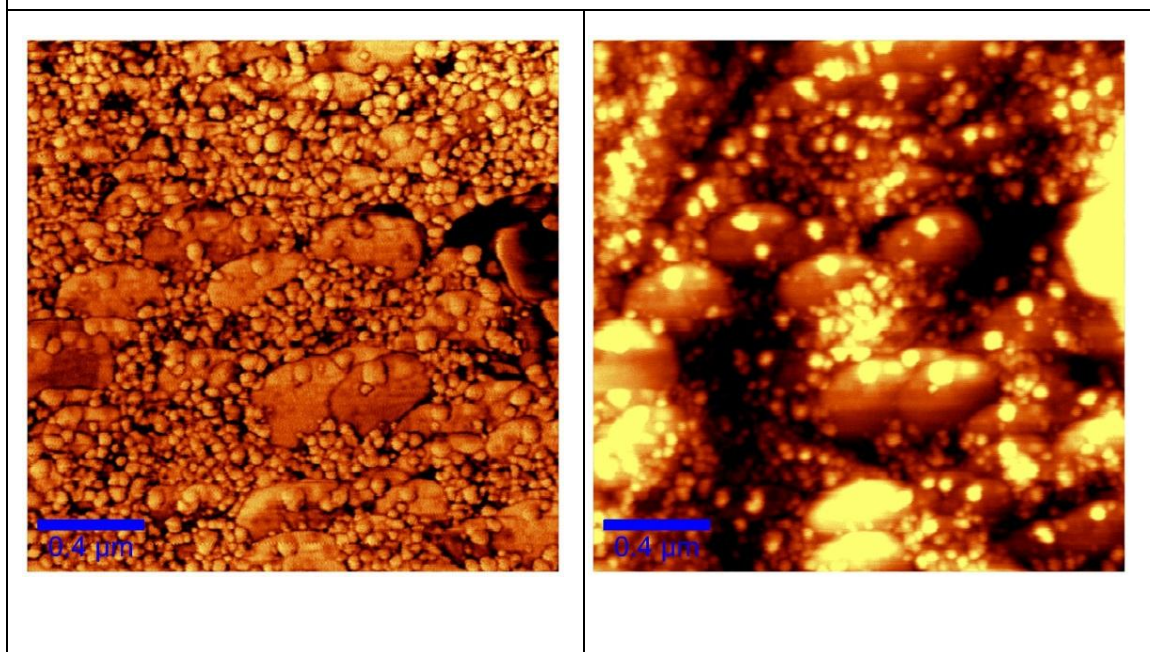


Figura 23 - Amostra depositada por CVD de HMDSO durante 20 minutos e *sputtering* de carbono por 15 minutos: amplitude (à esquerda) e topografia (à direita). Região mapeada: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

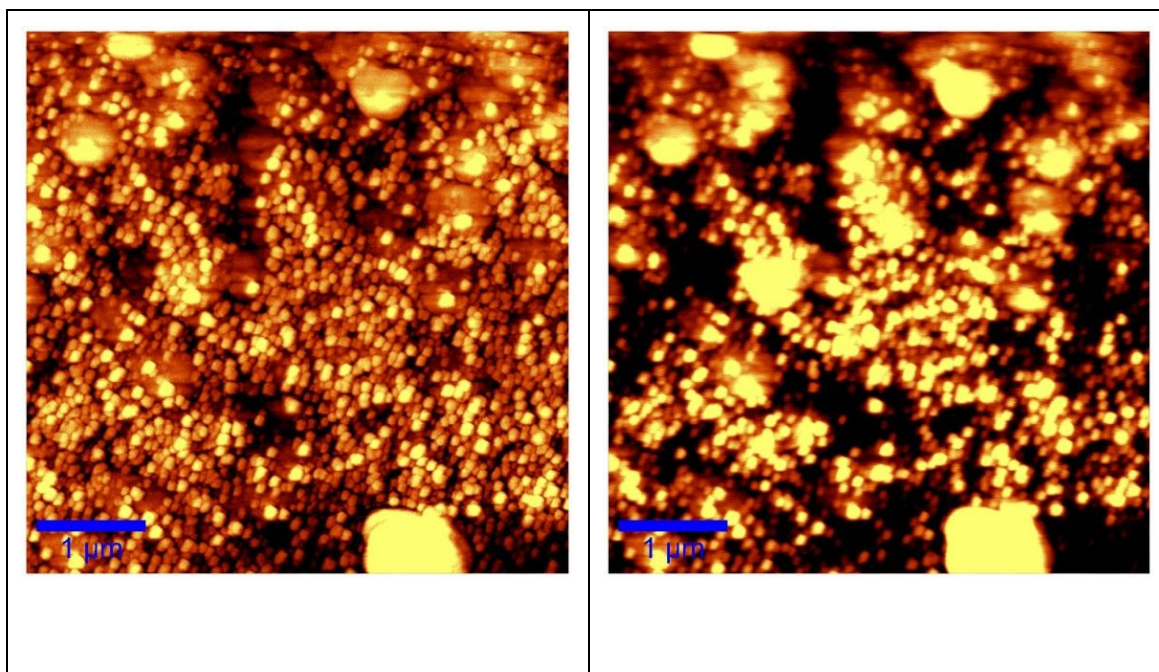


Figura 24 - Amostra depositada por CVD de HMDSO e *sputtering* de carbono intercaladamente: amplitude (à esquerda) e topografia (à direita). Região mapeada: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

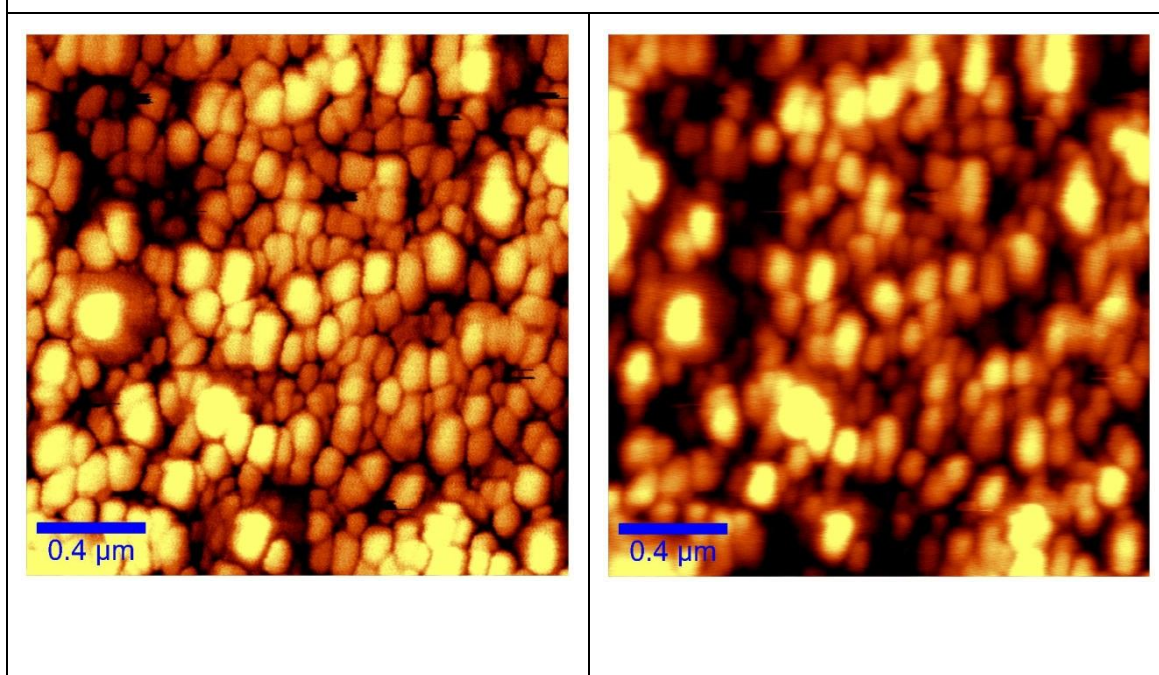


Figura 25 - Amostra depositada por CVD de HMDSO e *sputtering* de carbono intercaladamente: amplitude (à esquerda) e topografia (à direita). Região mapeada: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os resultados das espectroscopias estão apresentados juntos na Figura 26 e separadamente da Figura 27 à Figura 30. Não foi feita a indexação dos picos nos gráficos mas apenas na Tabela 3 [80,81,82,83] em função de grandes discussões na literatura acerca de várias ligações possíveis em intervalos de número de onda referentes a esses picos identificados e ainda, alguns picos menos pronunciados não foram identificados nos gráficos mas apenas na tabela, entre parênteses ao lado dos picos mais pronunciados em seus entornos. Os picos identificados indicam a presença de grupos de funções orgânicas, compostos com siloxanos (compostos com Si=O), silenos (compostos com Si=C) e hidreto de silício (Si-H) nos filmes e além desses, houve um pequeno pico em 812 cm^{-1} que pode estar relacionado a ligações Si-C, Si-H ou Si-OH no filme com 10 minutos de *sputtering* de carbono. A banda central em 2365 cm^{-1} se refere a CO_2 disperso no ambiente de operação do espectroscópio.

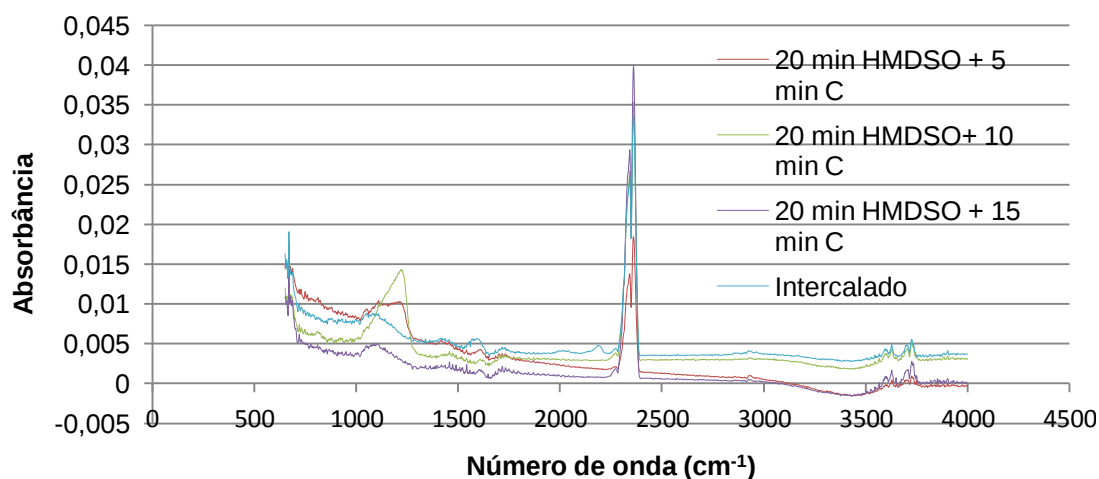


Figura 26 - Gráfico conjugado das espectroscopias FTIR de todos os filmes.

Tabela 3 - Relação de ligações presentes, em função do número de onda, nos filmes produzidos.

5 min C	10 min C	15 min C	Intercalado	Ligação	Número de onda típico (cm ⁻¹)	Tipo de interação	
671	671	671	671	= C – H	675 – 1000	Dobramento simétrico	
-	812	-	-	Si - C	cerca de 800		
				Si - H	800 – 950		
				Si – OH	810 – 950	dobramento	
1048 1109 1214	-	1094	1050 - 1102	Si = C	em torno de 1000		
	1222			Si – O	1000 – 1130		
				C – O	1050 – 1150 (Álcool) 1000 – 1300 (Éster) 1070 – 1150 (Éter)	estiramento	
				C - H	1000 – 1300	dobramento simétrico	
1415 1458	1461	1421	1425 1591	- C – H	1350 – 1480	dobramento assimétrico	
				C = C (Aromático)	1400 – 1600	estiramento	
1609	1614	1607	-	C = C (Alqueno)	1600 -1680	estiramento	
1716 (1681, 1701, 1716, 1734, 1746)	1716	1715	1721	C=O	1670 – 1820 (Carbonila) 1700 – 1725 (Ácido) 1720 – 1740 (Aldeído) 1735 – 1750 (Éster) 1665 – 1850 (Cetona)	estiramento	
-	-	-	2016	Si–H(sílica amorfa)	2000 - 2150		
2261 (2261 e 2275)	2260, 2271	2270	2187 2269 2271	$\text{—}\text{C}\equiv\text{C—}$ (alcinos não simétricos)	2100 – 2260	estiramento	
				Si – H	2080 – 2280		
-	-	-	2864 2931 3010	SiOCH ₃	2840		
				= C – H	3010 – 3100 (Alqueno) 2720 – 2750 (aldeído) 2820 – 2850 (aldeído)	estiramento	
					C – H (Aromático)	3000 – 3100	estiramento
					C – H (Alcano)	2850 – 3000	estiramento
				2932			O – H (Ácido)
3629 e 3726 (3598, 3629, 3703, 3726, 3751)	3625 e 3725 (3566, 3598, 3625, 3703, 3725, 3747)	3628 e 3725 (3565, 3597, 3628, 3650, 3699, 3725, 3747)	3595 e 3729 (3595, 3627, 3701 e 3729)	O – H (Álcool)	3500 - 3700	estiramento, livre	
				Si – OH	3200 – 3400 (OH – ligado ao H) 3690 (OH livre)		

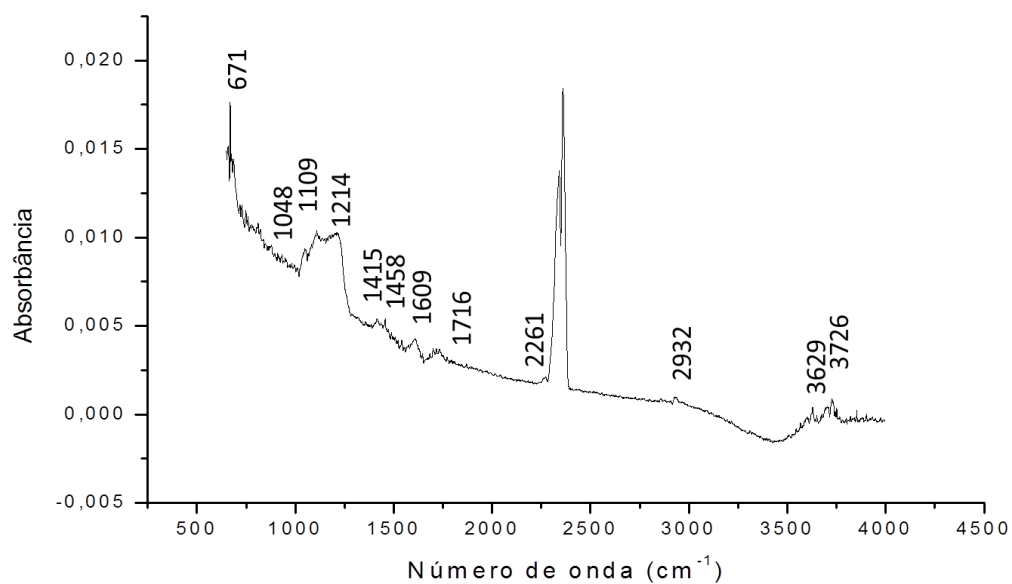


Figura 27 - FTIR do filme depositado durante 20 minutos por CVD de HMDSO e mais 5 minutos por *sputtering* de carbono.

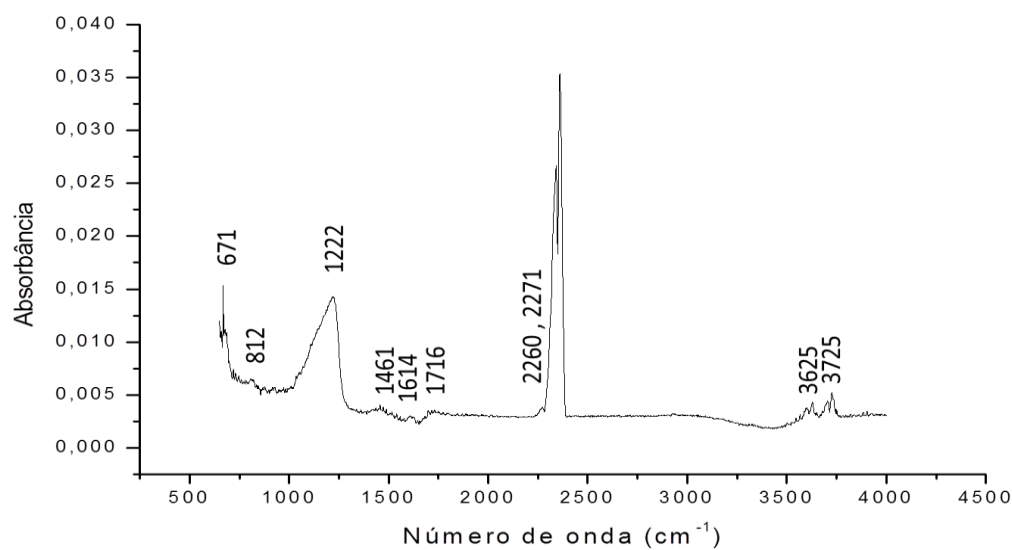


Figura 28 - FTIR do filme depositado durante 20 minutos por CVD de HMDSO e mais 10 minutos por *sputtering* de carbono.

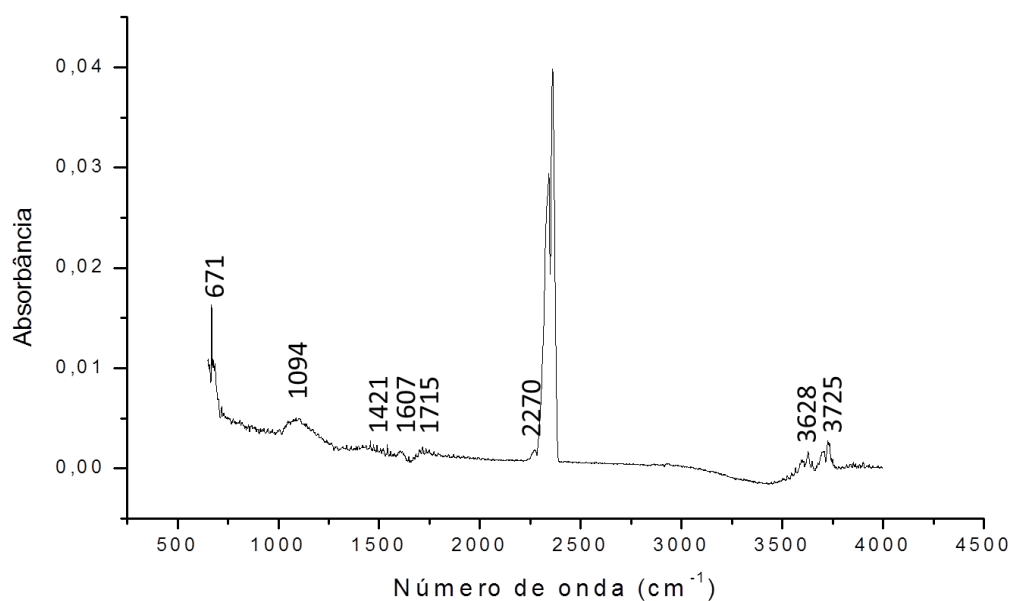


Figura 29 - FTIR do filme depositado durante 20 minutos por CVD de HMDSO e mais 15 minutos por *sputtering* de carbono.

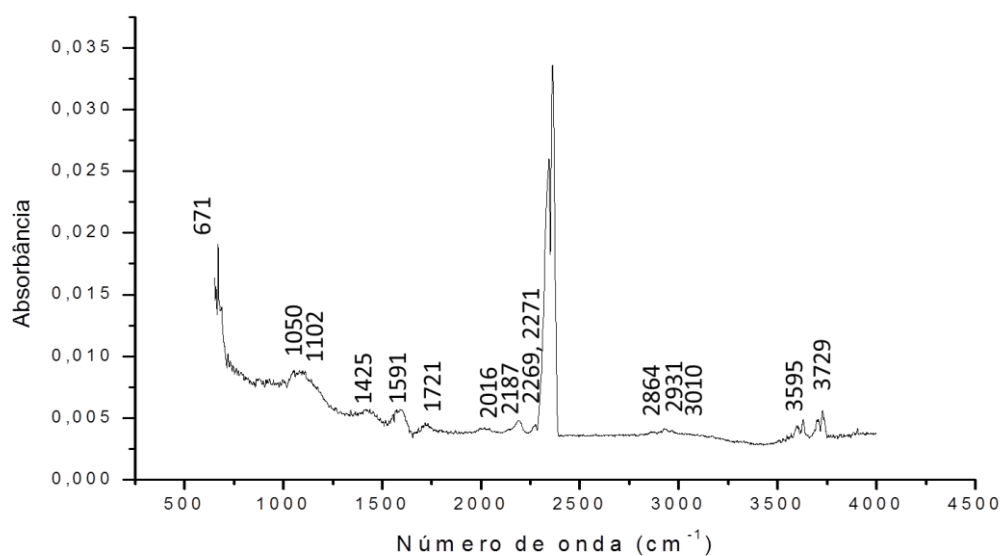


Figura 30 - FTIR do filme depositado intercaladamente.

Como também observado nas análises das imagens de AFM, os filmes com 5 e 10 minutos de *sputtering* de carbono apresentaram semelhanças entre si e, do mesmo

modo, os filmes com 15 minutos de *sputtering* de carbono e intercalado. Isso pode ser observado uma vez que as maiores diferenças observadas nos espectros estão relacionadas com o fato de que os filmes com menos tempo de *sputtering* apresentaram o pico em torno de 1200 cm^{-1} , referente a ligações C-O ou -C-H, mais pronunciado em detrimento parcial (no caso do filme com 5 minutos de *sputtering* de carbono) ou total (no caso do filme com 10 minutos de *sputtering* de carbono) do pico em torno de 1100 cm^{-1} , que além dessas ligações com carbono pode também estar associado a ligações Si-O e Si=C, enquanto o segundo grupo (com maior tempo de *sputtering* de carbono) apresentou comportamento oposto: picos em torno de 1100 cm^{-1} mais pronunciados em detrimento do pico em torno de 1200 cm^{-1} .

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises de espectroscopia Raman estão apresentadas da Figura 31 à Figura 34 e os picos identificados na Tabela 4 que se segue às espectrografias indicam a presença de modos de vibração radial RBM (*radial breathing mode*), bandas D e G, sílica cristalina e sílica vítrea, silicato, compostos organosiliconados, grupos funcionais orgânicos metil e carbonila e fases do silício cristalino.

A visualização das amostras pelo microscópio ótico acoplado ao espectrômetro Raman (imagens não reportadas) mostraram um filme contínuo e sem indícios de fragmentação.

Existem várias discussões acerca do pico localizado em torno de 1150 cm^{-1} . Inicialmente, os sinais de Raman entre $1100\text{ -}1150\text{ cm}^{-1}$ foram associados com filmes de carbono amorfo livres de hidrogênio, carbono amorfo tetraédrico e DLC. Na maioria dos estudos, esses sinais têm sido associados a vibrações de ligações C-C sp^3 . No entanto, recentemente, alguns pesquisadores propuseram que a banda em torno de 1120 cm^{-1} no espectro de diamante ultrananocristalino pode ser devida a ligações C-H nos contornos de grão [84]. Ainda, McKeown [85] assume que tal posição é dominada por estiramento de Si-O. Ferrari e Robertson [86] argumentam que o tal pico é visível em espectros Raman de diamante de baixa qualidade produzido por CVD – que é frequentemente associado com diamante nanocristalino e está sempre acompanhado de picos perto de 1450 cm^{-1} , o qual atua similarmente, – não deve ser usado para tal

assinatura e nem para nenhuma outra fase de ligação sp^3 , pois com o aumento da energia de excitação o seu número de onda se dispersa e sua intensidade diminui: este comportamento deve ser esperado para configurações de ligações sp^2 , uma vez que têm *gaps* menores e pode estar associado a segmentos de transpoliacetileno nos contornos de grão e nas superfícies.

Em relação ao pico em torno de 354 cm^{-1} , Chaudhri [87] argumenta que tais picos associados por muitos pesquisadores como fase Si-XII são, na verdade, devidos à fase Si-III.

A espectroscopia Raman da amostra depositada intercaladamente apresentou alto nível de fluorescência dominando praticamente todo o espectro (não reportado aqui), indicando forte conteúdo orgânico no filme.

A Tabela 5 apresenta a relação I_d/I_g e A_d/A_g das intensidades e áreas dos picos das bandas D e G.

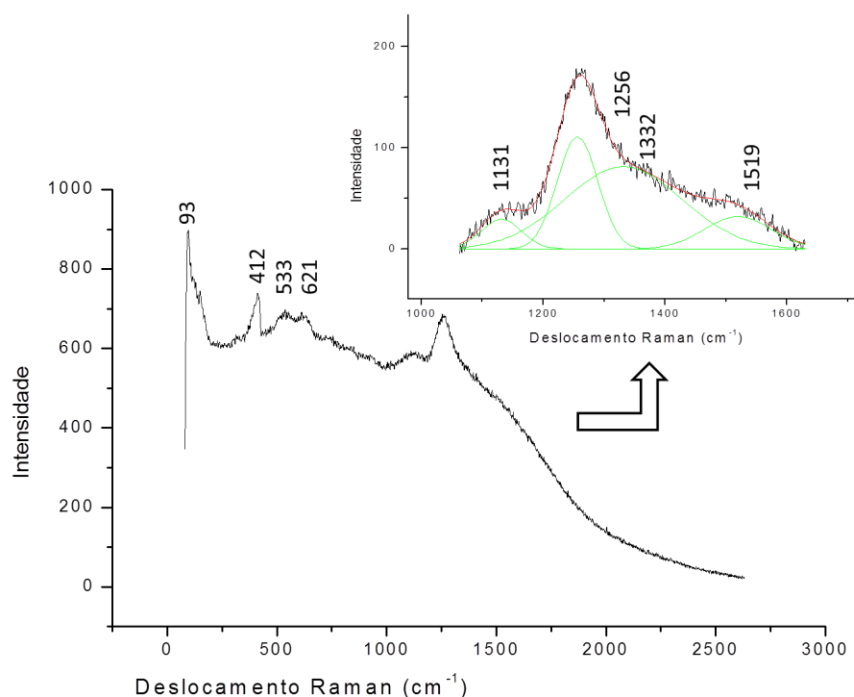


Figura 31 - Espectroscopia Raman do filme depositado por 20 minutos de CVD de HMDSO

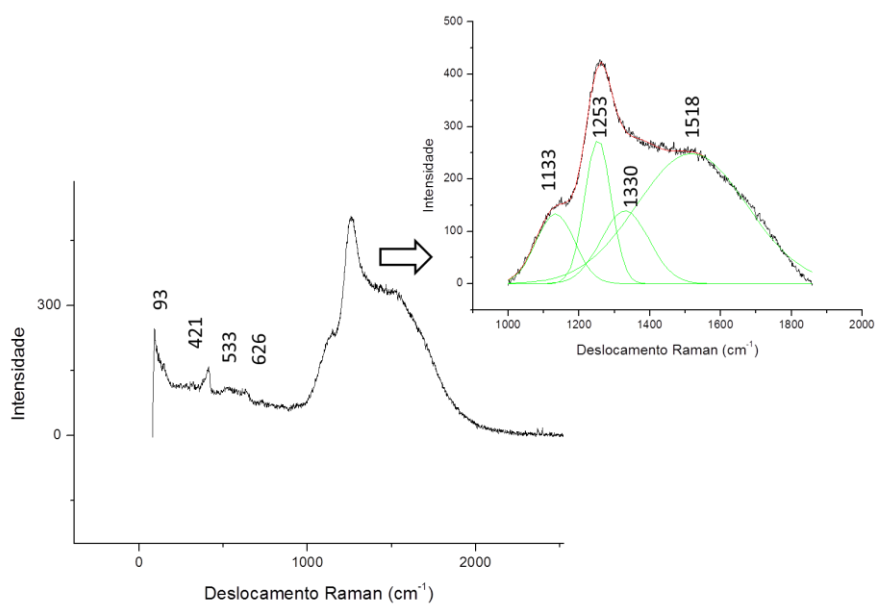


Figura 32 - Espectroscopia Raman de uma região do filme depositado por 20 minutos de HMDSO + 5 minutos de *sputtering* de carbono (20 min HMDSO + 5 min C).

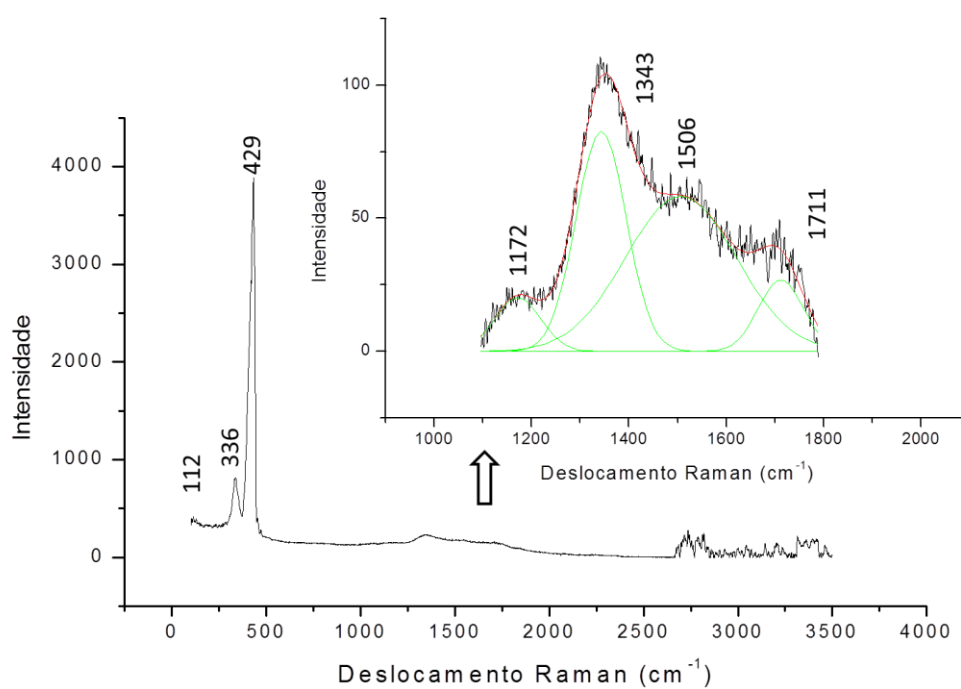


Figura 33 - Espectroscopia Raman de uma região do filme depositado por 20 minutos de HMDSO + 10 minutos de *sputtering* de carbono (20 min HMDSO + 10 min C).

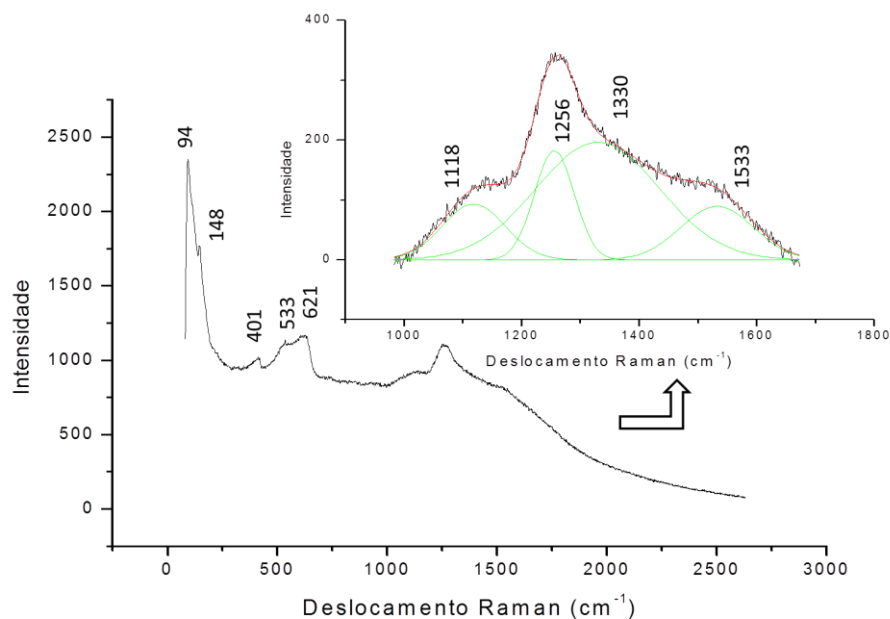


Figura 34 - Espectroscopia Raman de uma região do filme depositado por 20 minutos de HMDSO + 15 minutos de *sputtering* de carbono (20 min HMDSO + 15 min C).

As principais diferenças notadas através da espectroscopia Raman estão no fato de que somente a amostra com 10 minutos de *sputtering* de carbono não apresentou picos relacionados à sílica (entre 500 e 600 cm^{-1}) e à vibração assimétrica de dobramento do Si-CH₃ no Si(CH₃) (em torno de 1250 cm^{-1}) e também que somente a mesma amostra apresentou picos relacionados às fases XII ou III do silício (em torno de 340 cm^{-1}) e a ligações C=O (em torno de 1710 cm^{-1}).

Em relação às intensidades das bandas D e G, a razão alta de 2,5 obtida para o filme com deposição de apenas HMDSO, que indica alto grau de desordem nas estruturas de carbono, diminuiu com a utilização de *sputtering* de carbono durante 5 minutos para aproximadamente 0,6, indicando a formação de nanoestruturas observadas como domínios estruturais pelas imagens de AFM. No entanto, conforme se aumentou o tempo de deposição por *sputtering*, tal razão tende a subir. A alta razão para a amostra depositada apenas por CVD de HMDSO pode ser explicada pelo fato de que alguma quantidade de carbono do alvo pode ter sido incluída no filme produzido.

Tabela 4 - Relação de ligações presentes, em função do deslocamento Raman em diferentes regiões dos filmes depositados [88,83,89,90].

Região	20 min HMDSO	5 min C	10 min C	15 min C	Tipo de interação	Deslocamento Raman típico (cm ⁻¹)
1	93	93	112	94 e 148	Modo RBM (vibração radial de nanotubos)	75 - 300
2	-	-	336	-	Fases Si-XI ou Si-III *	
3	412	421	429	401	Vibração de dobramento de unidades tetraédricas do SiO ₄	410
4	533	533	-	533	Sílica cristalina	517
5	621	626	-	621	Sílica vítrea	630
6	1131	1133	1172	1118	Ligações sp ² ou sp ³ /C-H /Si-O *	
7	1256	1253	-	1256	Vibração assimétrica de dobramento do Si-CH ₃ no Si(CH ₃)	1250
8	1332	1330	1343	1330	Banda D	1330 – 1360
10	1519	1518	1506	1533	Banda G	1580
11	-	-	1711	-	Ligações C=O	1715

Tabela 5 - Valores da razão entre as intensidades e áreas dos picos das bandas D e G.

Amostra	I _d /I _g	A _d /A _g
20 min HMDSO	2,536905	4,416623
20 min HMDSO + 5 min C	0,559214	0,244282
20 min HMDSO + 10 min C	1,422298	0,644607
20 min HMDSO + 15 min C	2,190228	3,718871

4.4 ÂNGULO DE CONTATO

As medidas do ângulo de contato com a superfície dos filmes, resumidas na Figura 35, mostraram um mesmo padrão para ambos os reagentes: o filme depositado apenas em 20 minutos de CVD de HMDSO apresentou o maior ângulo de contato – como esperado, uma vez que o HMDSO é um composto que gera superfícies hidrofóbicas –, seguido pelo filme com deposição subsequente de 5 minutos de *sputtering* de carbono. Os filmes com 10 e 15 minutos de *sputtering* de carbono obtiveram os mais baixos valores de ângulo de contato se mostrando mais polares, o que pode estar relacionado às ligações C=O e C-H identificadas por FTIR, as quais são a principal diferença pelo menos no caso do filme com 10 minutos de *sputtering* de carbono em relação aos outros. O filme produzido intercalado obteve ângulo de contato semelhante ao de uma amostra sem filme nenhum (cobre puro) e se posicionou intermediariamente em valores de ângulo de contato. De maneira geral, quanto maior a razão entre o tempo de deposição por PECVD de HMDSO e *sputtering* de carbono, maior o ângulo de contato obtido.

Comparando com as medidas de ângulo de contato para os filmes produzidos por Navabpour et al. [18] (feitos simultaneamente por *sputtering* de silício e PECVD de HMDSO + O₂ em substrato de vidro), os filmes produzidos neste trabalho obtiveram ângulos de contato iguais ao máximo lá obtido (100°) ou maiores com a água, demonstrando melhor comportamento hidrofóbico, porém também todos tiveram ângulo de contato menor que os observados pelos mesmos pesquisadores em relação ao diiodometano (72,0±1,8°), demonstrando relativa molhabilidade para esse reagente.

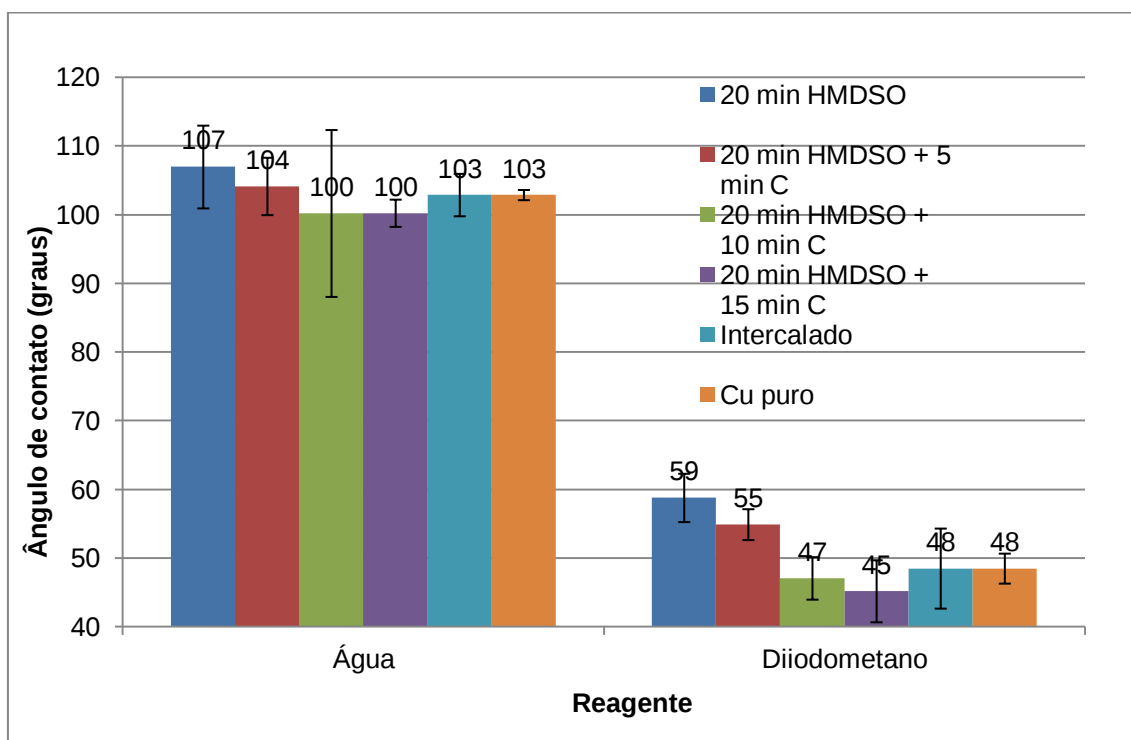


Figura 35 - Medidas do ângulo de contato.

4.5 NANOIDENTAÇÃO

Os resultados da penetração no filme pelo nanoidentador, do módulo elástico e da nanodureza dos filmes estão apresentados da Figura 36 até a Figura 37.

Uma vez que o filme referente à deposição com 10 minutos de *sputtering* de carbono apresentou a maior penetração, os menores resultados em módulo elástico e nanodureza também foram obtidos por ele, como esperado. Porém, o filme referente a 5 minutos, que se mostrou mais resistente à penetração, apesar de ter se saído superior a todos também em nanodureza, não apresentou maiores resultados em módulo elástico, se posicionando logo atrás do filme referente a 10 minutos de *sputtering* de carbono sendo o segundo resultado mais baixo em módulo elástico, e, nesse quesito, os filmes de 20 minutos de CVD de HMDSO e com 15 minutos de *sputtering* de carbono obtiveram os melhores resultados, enquanto o filme intercalado apresentou resultados intermediários. O filme com apenas CVD de HMDSO, e aqueles referentes a 15 minutos de *sputtering* de carbono e à deposição intercalada, de

maneira geral, obtiveram resultados similares e intermediários em penetração e nanodureza.

O pior desempenho relativo ao filme com 10 minutos de *sputtering* de carbono pode ser explicado pela ausência de ligações de sílica verificada por FTIR e Raman.

Os valores de nanodureza atingiram valor esperado se comparados aos valores encontrados por Navabpour et al. [18] de $1,26 \pm 0,14$ GPa para um filme híbrido (feito simultaneamente por *sputtering* de silício e PECVD de HMDSO + O₂ em substrato de vidro sem uso de fonte RF). No entanto, todos os filmes aqui produzidos atingiram valores de módulo elástico significativamente superiores (mínimo de 120 GPa) aos filmes dos mesmos pesquisadores citados (máximo de $74,42 \pm 0,72$ GPa).

Observando as curvas de carregamento-descarregamento (Figura 39), pode-se notar que os filmes apresentaram um caráter fortemente plástico, de maneira geral, verificando a análise dos grupos, em sua maioria orgânicos ou ligados a compostos orgânicos (siloxanos e hidretos de silício), feita para os espectros de FTIR.

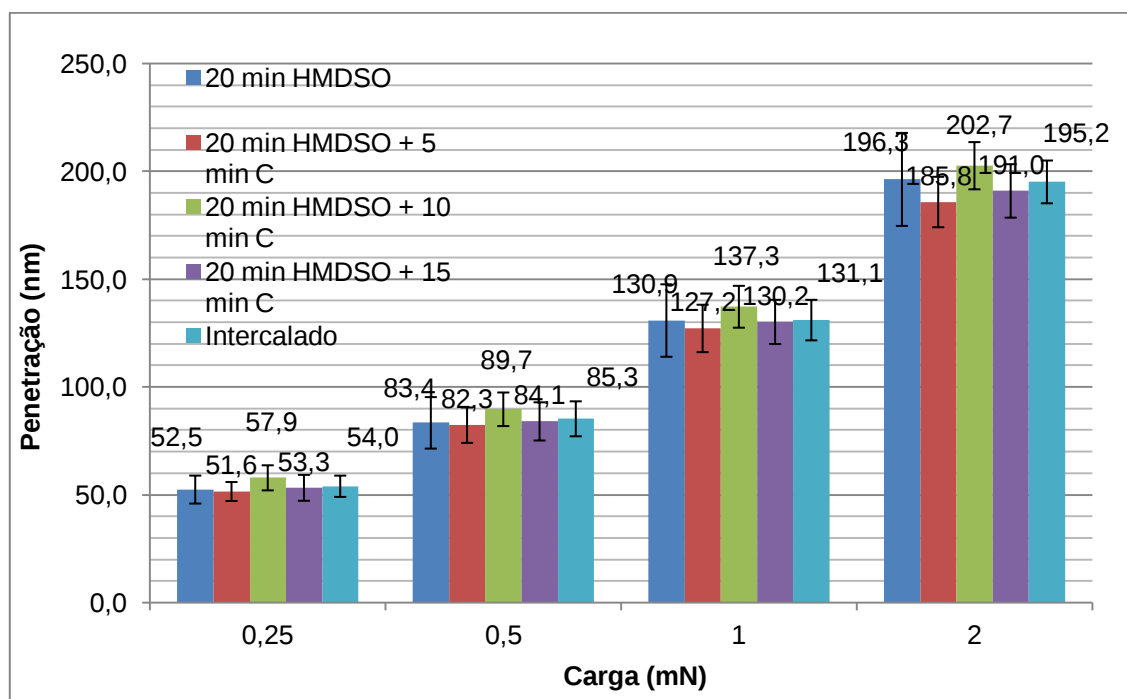


Figura 36 - Resultados de penetração nos filmes em função da carga aplicada.

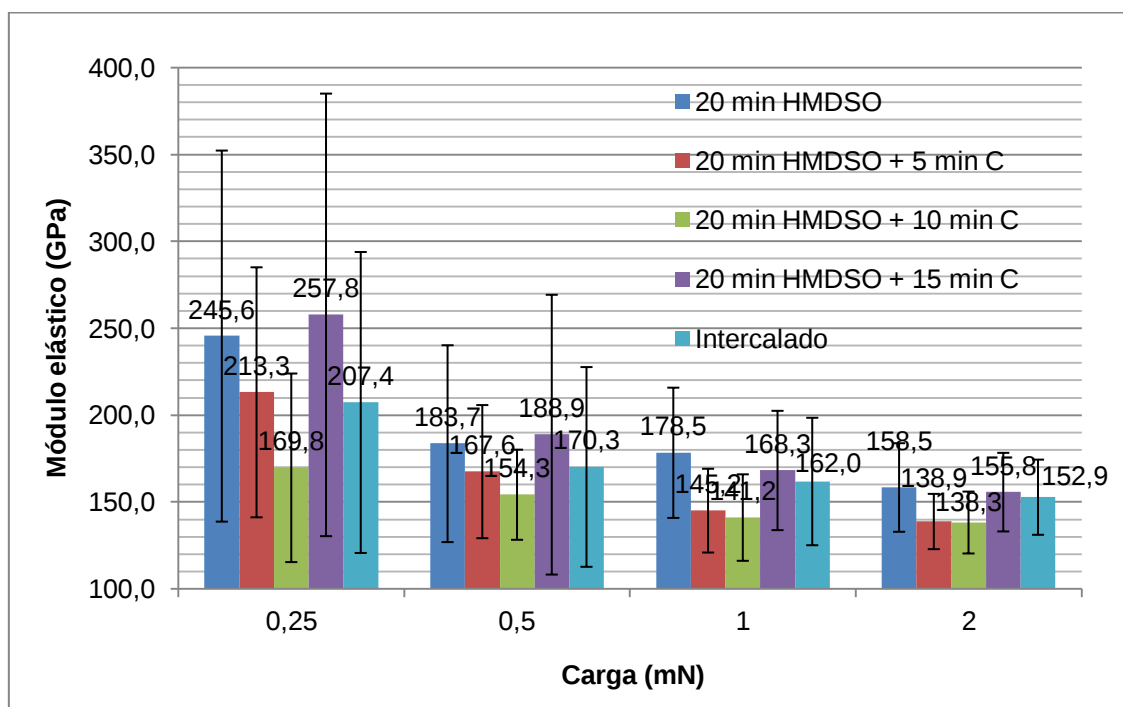


Figura 37 - Resultados do módulo elástico dos filmes em função da carga aplicada.

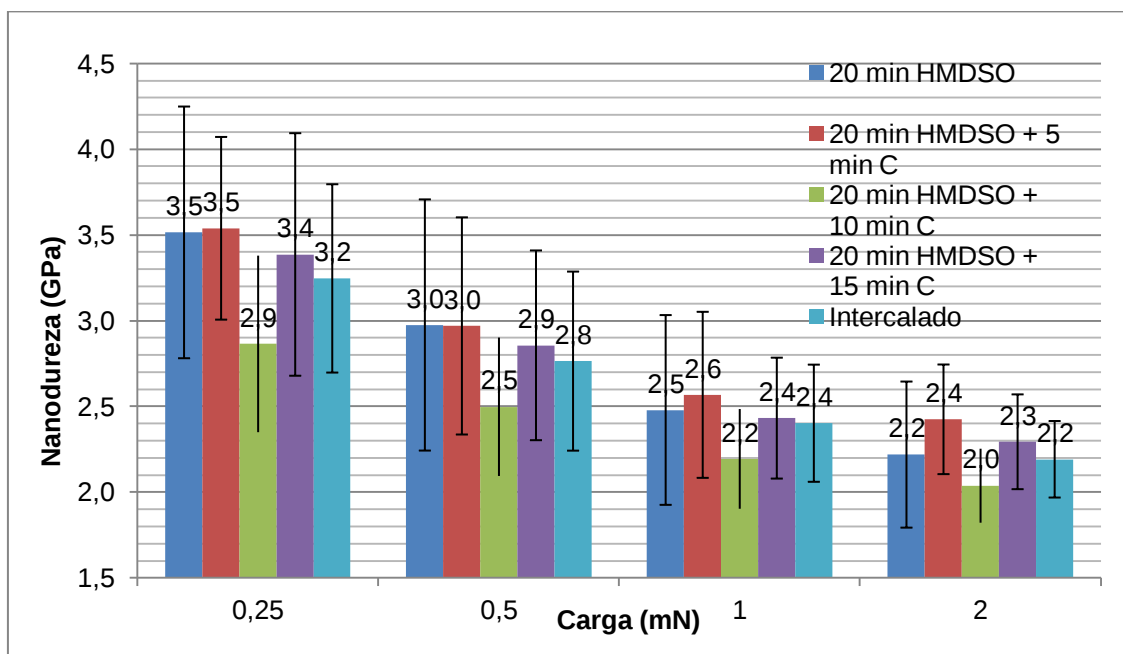


Figura 38 - Resultados de nanodureza dos filmes em função da carga aplicada.

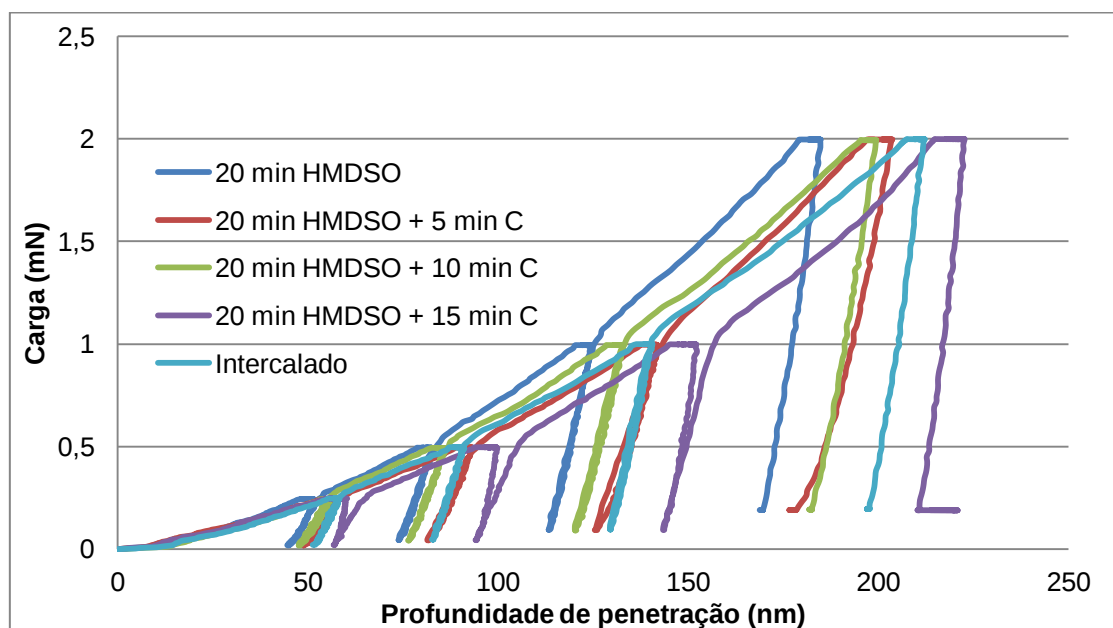


Figura 39 - Gráfico de carregamento-d Descarregamento nos filmes produzido por nanoidentação.

5 CONCLUSÃO

Os filmes depositados mostraram ter caráter plástico verificado pelas curvas de carregamento-descarregamento e pela identificação, de maneira geral, por FTIR e Raman de grupos que frequentemente se ligam a compostos orgânicos. Os valores de dureza foram relativamente baixos principalmente para o filme com 10 minutos de *sputtering* de carbono, o que pode ser explicado pela ausência de ligações entre silício e oxigênio nesse filme. No entanto os valores de módulo elástico foram mais elevados do que os encontrados na literatura. As características de hidrofobia advindas do HMDSO se mostraram satisfatórias, com ângulos de contato em torno de 100°. Entretanto, em relação ao diiodometano eram esperados maiores ângulos de contato. Os filmes seguiram um padrão de propriedades não esperado provavelmente em função de a estrutura formada ser modificada em filmes com mais de 15 minutos de deposição por *sputtering* de carbono: plaquetas (provavelmente gráficas) podem ser percebidas nas imagens de AFM indicando certa cristalinidade, enquanto os outros dois filmes (com menor tempo de deposição de carbono) apresentam domínios de estruturas arredondadas e dispersas, muito embora o filme com 10 minutos de *sputtering* de carbono já pareça indicar uma mudança na estrutura em função da identificação de estruturas alongadas nas imagens dele produzidas. Tais domínios estruturais foram identificados, a partir da relação I_d/I_g relativamente pequena, como nanoestruturas de carbono.

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se a observação das nanoestruturas por microscopia eletrônica de alta resolução, a realização de testes de tenacidade e risco, a análise das amostras em espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) com o intuito de quantificar os teores de silício e de carbono e em fluorímetro a fim de medir os parâmetros de fluorescência dos filmes.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Park Ridge (NJ): Noyes Publication, 1998.
- [2] T. Burakowski and T. Wierzchon, *Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies.*: CRC Press, 1999, ch. 6.
- [3] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Park Ridge (NJ): Noyes Publications, ch. 1, 2,5, 7-9.
- [4] A. Sherman, *Chem. Vapor Deposition for Microelectronics*. Park Ridge - NJ: Noyes Publications, 1987.
- [5] S. Kurosawa et al., "Synthesis and characterization of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films," *Thin Solid Films*, pp. 176 – 179, 2006.
- [6] S. J. Clarson and J. A. Semlyen, *Siloxane Polymers*, Prentice Hall, Ed. New Jersey, 1993.
- [7] H. Hillborg, M. Sandelin, and U. W. Gedde, *Polymer*, vol. 42, p. 7349, 2001.
- [8] S. Hu et al., *Anal. Chem.*, vol. 74, p. 4117, 2002.
- [9] Y. Matsubara, Y. Murakami, M. Kobayashi, Y. Morita, and E. Tamiya, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 19, p. 741, 2004.
- [10] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*. New York: Academic Press, 1985, ch. Chaps.1, 2 and 6.
- [11] R. d'Agostino, *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. New York: Academic Press, 1990.
- [12] A. Pfuch, A. Heft, R. Weidl, and K. Lang, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, p. 189,

2006.

- [13] S. Zanini, C. Riccardi, M. Orlandi, and E. Grimold, *Vacuum*, vol. 82, p. 290, 2008.
- [14] L. Akeso et al., *Biofouling*, vol. 25, p. 55, 2009.
- [15] L. Akeso et al., *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, p. 6508, 2009.
- [16] B. Despax and P. Raynaud, *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, p. 127, 2007.
- [17] A. Daniel, T. Duguet, and T. Belmonte, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, p. 9323, 2007.
- [18] P. Navabpour et al., "Optimisation of the properties of siloxane coatings as anti-biofouling coatings: Comparison of PACVD and hybrid PACVD–PVD coatings," *Surface & Coatings Technology*, vol. 204, pp. 3188–3195, 2010.
- [19] C. A. Charitidis, "Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review," *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 28, pp. 51–70, 2010.
- [20] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Mater Sci Eng*, vol. 3(7), pp. 129–281, 2002.
- [21] A. Grill, "Diamond-like carbon: state of the art," *Diamond Relat Mater*, vol. 8, pp. 428–34, 1999.
- [22] H. Ronkainen, S. Varjus, J. Koskinen, and K. Holmberg, "Differentiating the tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC coatings," *Wear*, vol. 249, pp. 260–6, 2001.
- [23] Erdemir A, Meletis EI. Liu Y, Y. Liu, A. Erdemir, and E. I. Meletis, "A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films," *Surf Coat Technol*, vol. 82, pp. 48–56, 1996.
- [24] P. J. Martin and A. Bendavid, "Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition," *Thin Solid Films*, vol. 394, pp. 1–15, 2001.

- [25] M. Hakovirta, V-M. Tiainen, and P. Pekko, "Techniques for filtering graphite macroparticles in the cathodic vacuum arc deposition of tetrahedral amorphous carbon," *Diamond Relat Mater*, vol. 8, pp. 1183–92, 1999.
- [26] A. A. Voevodin and M. S. Donley, "Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed deposition: a critical review," *Surf Coat Technol*, vol. 82(3), pp. 199–213, 1996.
- [27] A. A. Voevodin, M. S. Donley, and J. S. Zabinski, "Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review," *Surf Coat Technol*, vol. 92(1–2), pp. 42–9, 1997.
- [28] P. Patsalas et al., "Optimized pulse laser deposition by wavelength and electric field control: the case of ta-C films," *App Phys*, vol. 101, 2007.
- [29] A. Grill, "Tribology of diamond-like and related materials: an updated review," *Surf Coat Technol*, vol. 94–95, pp. 507–13, 1997.
- [30] A. Grill, "Plasma-deposited diamond-like carbon and related materials," *IBM J Res Dev*, vol. 43, pp. 147–61, 1999.
- [31] C. Donnet, "Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review," *Surf Coat Technol*, vol. 100–101, pp. 180–6, 1998.
- [32] A. Erdemir, C. Bindal, G. R. Fenske, C. Zuiker, and P. Wilbur, "Characterization of transfer layers forming on surfaces sliding against diamond-like carbon," *Surf Coat Technol*, vol. 86–87, pp. 692–7, 1996.
- [33] G. M. Wilson, J. F. Smith, and J. L. Sullivan, "A DOE nano-tribological study of thin amorphous carbon-based films," *Tribol Int*, vol. 42(2), pp. 220–8, 2009.
- [34] A. Gangopadhyay, "Mechanical and tribological properties of amorphous carbon films," *Tribol Lett*, vol. 5, pp. 25–39, 1998.
- [35] K. Holmberg, H. Ronkainen, and A. Matthews, "Tribology of thin coating," *Ceram Int*, vol. 26(7), pp. 787–95, 2000.

- [36] R. Hauert, U. Muller, and M. Tobler, "Success of materials by combination," in *17th International SAMPE EUROPE Conference*, Basel (CH). Norwich, 1996, pp. 367–78.
- [37] E. C. Cutiongco, D. Li, Y. W. Chung, and C. S. Bhatia, "Tribological behavior of amorphous carbon nitride overcoats for magnetic thin-film rigid disks," *J Tribol—Trans ASME*, vol. 118(3), pp. 543–8, 1996.
- [38] K. R. Lee and K. Y. Eun, "Tribology of diamond-like carbon coated VCR head drums," *Mater Sci Eng A—Struct Mater*, vol. 209, pp. 264–9, 1996.
- [39] J. Guttler and J. Reschke, "Metal–carbon layers for industrial application in the automotive industry," *Surf Coat Technol*, vol. 60(1–3), pp. 531–5, 1993.
- [40] A. H. Lettington, "Applications of diamond-like carbon thin films," *Carbon*, vol. 36, pp. 555–60, 1998.
- [41] R. Hauert, "A review of modified DLC coatings for biological applications," *Diamond Relat Mater*, vol. 12(3–7), pp. 583–9, 2003.
- [42] P. Yang et al., "Activation of platelets adhered on amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films synthesized by plasma immersion ion implantation deposition (PIII-D)," *Biomaterial*, vol. 24(17), pp. 2821–9, 2003.
- [43] A. Grill, "Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview," *Diamond Relat Mater*, vol. 12(2), pp. 166–70, 2003.
- [44] M. Vinnichenko et al., "Spectroscopic ellipsometry investigation of amorphous carbon films with different sp³ content: relation with protein adsorption," *Thin Solid Films*, vol. 455–456, pp. 530–4, 2004.
- [45] S. Logothetidis, "Haemocompatibility of carbon based thin films," *Diamond Relat Mater*, vol. 16(10), pp. 1847–57, 2007.
- [46] M. G. Fyta, C. Mathioudakis, G. Kopidakis, and P. C. Kelires, "Structure, stability, and stress properties of amorphous and nanostructured carbon films," *Thin Solid*

Films, vol. 482, pp. 56– 62, 2005.

- [47] D. Camino, A. H. S. Jones, D. Mercks, and G. G. Teer, "High performance sputtered carbon coatings for wear resistant applications," *Vacuum*, vol. 52(1-2), pp. 125–31, 1999.
- [48] Y. Pauleau and F. Thiéry, "Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films," *Surf Coat Technol*, vol. 180–181, pp. 313–22, 2004.
- [49] Y. Pauleau et al., "Tribological properties of copper/carbon films formed by microwave plasmaassisted deposition techniques," *Surf Coat Technol*, vol. 180–181, pp. 102–7, 2004.
- [50] H. Dimigen, H. Hubsch, and R. Memming, "Tribological and electrical properties of metal-containing hydrogenated carbon films," *Appl Phys Lett*, vol. 50(16), pp. 1056–8, 1987.
- [51] V. V. Uglova, "Relations between deposition conditions, microstructure and mechanical properties of amorphous carbon-metal films," *Vacuum*, vol. 70(2–3), pp. 181–5, 2003.
- [52] Y. Pauleau and F. Thiéry, "Nanostructured copper–carbon composite thin films produced by sputter deposition/microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition dual process," *Mater Lett*, vol. 56(6), pp. 1053–8, 2002.
- [53] A. A. Voevodin and J. S. Zabinski, "Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation," *Thin Solid Films*, vol. 370(1–2), p. 223, 2000.
- [54] A. A. Voevodin, S. V. Prasad, and J. S. Zabinski, "Nanocrystalline carbide/amorphous carbon composites," *J Appl Phys*, vol. 82(2), pp. 855–8, 1997.
- [55] A. A. Voevodin, S. D. Walck, and J. S. Zabinski, "Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads," *Wear*, vol. 203, pp. 516–27, 1997.

- [56] S. Anders, D. L. Callahan, G. M. Pharr, T. Y. Tsui, and C. S. Bhatia, "Multilayers of amorphous carbon prepared by cathodic arc deposition," *Surf Coat Technol*, vol. 94, pp. 189–94, 1997.
- [57] S. Logothetidis et al., "Comprehensive study on the properties of multilayered amorphous carbon films," *Diamond Relat Mater*, vol. 9(3–7), pp. 756–60, 2000.
- [58] S. Zhang, X. L. Bui, Y. Q. Fu, D. L. Bulter, and H. Du, "Bias-graded deposition of diamondlike carbon for tribological applications," *Diamond Relat Mater*, vol. 13(4–8), pp. 867–71, 2004.
- [59] K. L. Choy and E. Felix, "Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates," *Mater Sci Eng A*, vol. 278(1–2), pp. 162–9, 2000.
- [60] K. Y. Li et al., "Mechanical and tribological properties of diamond-like carbon films prepared on steel by ECR-CVD process," *Diamond Relat Mater*, vol. 10(9–10), pp. 1855–61, 2001.
- [61] G. W. Malacyinski, A. A. Elmoursi, C. H. Leung, A. H. Hamdi, and A. B. Campbell, "Improved adhesion of diamond-like coatings using shallow carbon implantation," *Mater Res*, vol. 15(1–2), pp. 590–2, 2000.
- [62] H. H. Tong, O. R. Monteiro, and I. G. Brown, "Effects of carbon ion pre-implantation on the mechanical properties of ta-C coatings on Ti–6Al–4V," *Surf Coat Technol*, vol. 136(1–3), pp. 211–6, 2001.
- [63] P. W. Shum, Z. F. Zhou, and K. Y. Li, "Optimisation of carbon implantation pretreatments on the adhesion strength of amorphous carbon coatings on AISI 440C steel substrates," *Surf Coat Technol*, vol. 166(2–3), p. 213, 2003.
- [64] G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials*. Hackensack: World Scientific Publishing Company Inc., 2004.
- [65] S. H. Kim, D. B. Asay, and M. T. Dugger, "Nanotribology and MEMS," *Nanotoday* V, vol. 2(5), pp. 22–9, 2007.

- [66] B. Bhushan, "Micro/nanotribology and its applications to magnetic storage devices and MEMS," *Tribol Int*, vol. 28, pp. 85–95, 1995.
- [67] D. Kim, D. Cao, M. D. Bryant, W. J. Meng, and F. F. Ling, "Tribological study of microbearings for MEMS applications," *Tribology*, vol. 127(3), pp. 537–47, 2005.
- [68] S. Achanta, D. Drees, and J-P. Celis, "Friction and nanowear of hard coatings in reciprocating sliding at milli-Newtons loads," *Wear*, vol. 259, pp. 719–29, 2005.
- [69] H. Schonherr and G. J. Vancso, "Molecular resolution imaging and friction anisotropy of highly oriented polyethylene and poly(tetrafluoroethylene) by scanning force microscopy with chemically modified probes," *Macromolecules*, vol. 30, pp. 6391–4, 1997.
- [70] B. Wei and K. Komvopoulos, "Nanoscale indentation hardness and wear characterization of hydrogenated carbon thin films," *ASME J Tribol*, vol. 118, pp. 431–8, 1996.
- [71] B. Bhushan and C. Dandavate, "Thin-film friction and adhesion studies using atomic force microscopy," *J Appl Phys*, vol. 87, pp. 1201–10, 2000.
- [72] H. Deng, T. W. Scharf, and J. A. Barnard, "Adhesion assessment of silicon carbide, carbon, and carbon nitride ultrathin overcoats by nanoscratch techniques," *J Appl Phys*, vol. 81, pp. 5396–8, 1997.
- [73] C. Charitidis, S. Logothetidis, and M. Gioti, "A comparative study of the nanoscratching behavior of amorphous carbon films grown under various deposition conditions," *Surf Coat Technol*, vol. 125, pp. 201–6, 2000.
- [74] S. M. Mominuzzamana, K. M. Krishnab, T. Sogac, T. Jimb, and M. Umeno, "Raman spectra of ion beam sputtered amorphous carbon thin films deposited from camphoric carbon," *Carbon*, vol. 38, pp. 127–131, 2000.
- [75] D. S. Knight and W. B. White, *J Mater Res*, vol. 4(2), pp. 385–93, 1989.
- [76] A. O. Lobo, A. A. Martin, E. F. Antunes, V. J. Trava-Airoldi, and E. J. Corat,

"Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman," *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, vol. 24 n. 2, pp. 98-103, 2005.

[77] E. S. ETZ, W. S. Hurst, and Feldman, *Journal of Materials Research*, vol. 16, p. 1694, 2001.

[78] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Physical Review B*, vol. 64 , pp. 75414-1, 2001.

[79] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Physical Review B*, vol. 61 , p. 14095, 2000.

[80] University of Puget Sound. Characteristic IR absorption frequencies of organic functional groups. [Online].
<http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html>

[81] P. J. Launer; Laboratory for Materials Inc. Infrared analysis of organosilicon compounds: sprectra structure correlations. [Online].
<http://www.gelest.com/goods/pdf/Library/11Infra.pdf>

[82] C. Vautrin-UI et al., "Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection," *Progress in Organic Coating*, vol. 38, pp. 9-15, 2000.

[83] F. Benítez, E. Martinez, and J. Esteve, "Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification," *Thin Solid Films*, vol. 377-378, p. 109, 2000.

[84] N. P. Ivleva, A. Messerer, X. Yang, R. Niessner, and U. Pöschl, "Raman Microspectroscopic Analysis of Changes in the Chemical Structure and Reactivity of Soot ina Diesel Exhaust Aftertreatment Model System," in *International Aerosol Conference*, St. Paul, Minnesota, 2006, p. 1635.

[85] D. A. McKeown, "Raman spectroscopy and vibrational analyses of albite: From 25 °C through the melting temperature," *American Mineralogist*, vol. 90, pp. 1506–1517, 2005.

[86] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Origin of the 1150-cm-1 Raman mode in nanocrystalline diamond," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 12, p. 121405, 2001.

- [87] M. M. Chaudhri, "Comment on "The origins of pressure-induced phase transitions during the surface texturing of silicon using femtosecond laser irradiation"," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, p. 126102, 2013.
- [88] A. J. Choudhury et al., "RF-PACVD of water repellent and protective HMDSO coatings on bell metal surfaces: Correlation between discharge parameters and film properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257(20), pp. 8469-8477, 2011.
- [89] Horiba Jobin Yvon Companies. [Online].
<http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>
- [90] Sciaps. siaps.com. [Online].
<http://sciaps.com/wp-content/uploads/2013/06/ADVANTAGE-APNOTES-SCIAPS.pdf>