DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO COM SILÍCIO E OXIGÊNIO INCORPORADOS SOBRE SUBSTRATOS DE POLICARBONATO

Jailton Carreteiro Damasceno

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

_____
Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc.

_____
Prof. Carlos Alberto Achete, D.Sc.

_____
Prof. Marco Cremona, D.Sc.

_____
Prof. Antônio Luciano Baia Neto, D.Sc.

_____
Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
ABRIL DE 2004

DAMASCENO, JAILTON CARRETEIRO

Deposição e Caracterização de Filmes de Carbono Amorfo com Silício e Oxigênio Incorporados sobre Substratos de Policarbonato [Rio de Janeiro] 2004

IX, 139 p., 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Produção e Caracterização de Recobrimentos Duros

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

À minha querida mãe, que tudo me proporcionou,

Rosane Carreteiro.

(*in memorian*)

Agradecimentos

Ao Prof. Sérgio Camargo Jr., pela amizade, confiança, paciência e compreensão nos momentos difíceis, por suas explicações sempre extremamente didáticas e pela fundamental orientação durante este trabalho.

Aos Profs. Carlos Achete e Renata Simão, pela amizade, pelo grande incentivo e pela disponibilidade e apoio no laboratório.

Ao Prof. Luiz Henrique, pelo grande apoio, pela oportunidade de trabalhar com a SBMM e desenvolver outras aptidões no meio científico.

Ao Prof. Marco Cremona, pela grande paciência, disponibilidade e pelas explicações sobre as técnicas de medida de índice de refração e de transmitância.

À Prof[a]. Marysilvia Ferreira, pela disponibilidade e pelas discussões sobre os materiais poliméricos.

Aos amigos Alexandre, Alberto, Mariana de Mattos, Adriana, Jackson, Pedro Ivo, Rossana, Frederico, Mariana Burrowes, Romário, Paula, Marta, Leandro, Marcos, Carlos Dias e aos demais colegas, pela amizade, pela oportunidade de trabalharmos juntos e pelas valiosas discussões, sejam sobre o trabalho ou sobre a vida.

Aos demais amigos e colegas que, de alguma forma, também contribuíram para a realização deste trabalho.

À amiga Marta, pela ajuda e paciência na realização das medidas de ângulo de contato no Instituto de Macromoléculas da UFRJ.

Ao amigo Pedro Ivo, pela indispensável ajuda com as medidas de XPS realizadas no Núcleo de Catálise – COPPE/UFRJ.

Aos colegas Ricardo Aderne, pelas medidas de transmitância realizadas no Núcleo de Catálise – COPPE/UFRJ; Ângelo Costa, pelas medidas de dureza Vickers realizadas no IPD-CETEX; e Leonice, pelas medidas de infravermelho e transmitância realizadas no Instituto de Química da UFRJ.

À Prof[a]. Ana Maria Rocco, pela oportunidade de colaboração com as medidas de infravermelho e transmitância no Instituto de Química da UFRJ.

Ao órgão de fomento à pesquisa brasileiro CNPq pelo apoio financeiro.

À minha família e à minha querida Alê, por tudo.

A Deus, por iluminar o meu caminho quando tudo pareceu escurecer.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO COM SILÍCIO E OXIGÊNIO INCORPORADOS SOBRE SUBSTRATOS DE POLICARBONATO

Jailton Carreteiro Damasceno

Abril/2004

Orientador: Sérgio de Souza Camargo Jr.
Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho busca a viabilidade de produção e a caracterização de filmes de carbono amorfo, com silício e oxigênio incorporados, como recobrimentos protetores para a superfície de substratos de policarbonato. Para isso foram depositados filmes duros de Si-DLC e SiO_x-DLC sobre substratos de silício cristalino, vidro e policarbonato pela técnica de rf-PACVD a partir de misturas de $SiH_4 + C_2H_2$, $SiH_4 + CH_4$ ou $SiH_4 + CH_4 + O_2$. Foram investigados os efeitos do gás precursor de carbono, da variação do *self-bias*, da espessura dos filmes e das frações de SiH_4 e O_2 utilizadas na mistura gasosa sobre as propriedades mecânicas e ópticas dos filmes. A sua caracterização foi realizada pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho, XPS, microscopia de força atômica (AFM), medidas de micro-dureza, tensão interna, dureza ao risco, rugosidade, transmitância no UV-VIS (*gap* óptico), índice de refração e ângulo de contato. A análise dos resultados mostrou a possibilidade de se produzir filmes protetores aderentes, com boa resistência ao risco e elevada transparência para substratos de policarbonato.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF AMORPHOUS CARBON FILMS INCORPORATED WITH SILICON AND OXYGEN ONTO POLYCARBONATE SUBSTRATES

Jailton Carreteiro Damasceno
April/2004

Advisor: Sérgio de Souza Camargo Jr.
Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work aims the viability of production and characterization of amorphous carbon films, incorporated with silicon and oxygen, as protective coatings for polycarbonate substrates. In this way, Si-DLC and SiO_x-DLC hard films were produced onto crystalline silicon, glass and polycarbonate substrates by the rf-PACVD technique from gaseous mixtures of $SiH_4 + C_2H_2$, $SiH_4 + CH_4$ or $SiH_4 + CH_4 + O_2$. The effects of the carbon precursor gas, self-bias, film thickness and fractions of SiH_4 and O_2 on gas mixtures upon mechanical, optical and structural properties of the films were investigated. Infrared and XPS spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), micro-hardness, residual stress, scratch hardness, surface roughness, UV-VIS transmittance (optical gap), refractive index and contact angle measurements were employed for characterization. Results showed the possibility of production of adherent protective coatings, with good scratch resistance and high transparency onto polycarbonate substrates.

Índice

1 Introdução e Objetivos 1

1.1 – Introdução 1

1.2 – Objetivos 3

2 Filmes de Carbono Amorfo e Materiais Relacionados 4

2.1 – Introdução 4

2.1.1 – Estruturas do grafite e do diamante 4

2.1.2 – Carbono do tipo diamante (DLC – *Diamond-Like Carbon*) 6

2.2 – Deposição de filmes de carbono amorfo 9

2.2.1 – Técnicas de deposição 9

2.2.2 – A técnica de rf-PACVD 11

2.2.3 – Interação plasma-superfície e crescimento dos filmes a-C:H 15

2.3 – Carbono amorfo – Estrutura e Propriedades 18

2.3.1 – Tipos de estrutura 19

2.3.2 – Modelos estruturais 21

2.3.3 – Propriedades mecânicas 24

2.3.4 – Espectroscopia de infravermelho 31

2.4 – Incorporação de Si em filmes de a-C:H 32

2.4.1 - Influência dos parâmetros de deposição 32

2.4.2 - Efeitos da incorporação de Si 37

2.5 – Filmes Si-DLC com oxigênio incorporado 44

2.5.1 – Filmes Si-O-C-H (“oxi-carbeto de silício hidrogenado”) 45

2.5.2 – Filmes DLN (Diamond-Like Nanocomposites) 47

3 Recobrimentos Protetores para Polímeros 48

3.1 – Materiais poliméricos 48

3.2 – Policarbonato 49

3.3 – Recobrimentos protetores para materiais poliméricos 49

3.3.1 – Recobrimentos poliméricos e compósitos 50

3.3.2 – Recobrimentos a base de Si 51

3.3.3 – Recobrimentos DLC 51

3.4 – Interações dos polímeros com o plasma 55

3.4.1 – Adesão 55

3.4.2 – Efeitos físico-químicos do tratamento da superfície polimérica com plasma 55

3.4.3 – Aumento da adesão de filmes finos pelo tratamento com plasma 57

4 Métodos Experimentais 59
4.1 – Produção dos filmes 59
4.2 – Caracterização dos filmes 61
4.2.1 – Medidas de espessura e tensão interna 62
4.2.2 – Medidas de rugosidade 63
4.2.3 – Medidas de dureza 64
4.2.4 – Medidas de dureza ao risco 65
4.2.5 – Medidas de índice de refração (Abelés-Hacskaylo) 69
4.2.6 – Espectroscopia de infravermelho 69
4.2.7 – Medidas de transmitância no UV-VIS 70
4.2.8 – Microscopia de força atômica 71
4.2.9 – Medidas de ângulo de contato 72
4.2.10 – Medidas de XPS 72

5 Resultados e Discussão 74
5.1 – Motivação 74
5.2 – Efeitos da espessura dos filmes 75
5.2.1 – Dureza ao risco (*scratch hardness* - H_S) 76
5.2.2 – Análise do crescimento do filme sobre o PC – Topografia por AFM 77
5.3 – Efeitos do gás precursor de carbono e da variação do *self-bias* 79
5.3.1 – Taxa de deposição 80
5.3.2 – Medidas de rugosidade com perfilômetro 81
5.3.3 – Tensão interna 82
5.3.4 – Dureza Vickers 84
5.3.5 – Dureza ao risco 85
5.3.6 – *Gap* 86
5.3.7 – Índice de refração 88
5.3.8 – Topografia e rugosidade com AFM 90
5.3.9 – Medidas de ângulo de contato 93
5.4 – Efeitos da concentração de SiH_4 na mistura reacional 95
5.4.1 – Taxa de deposição 95
5.4.2 – Tensão interna 97
5.4.3 – Dureza Vickers 98
5.4.4 – Dureza ao risco 99
5.4.5 – *Gap* 99
5.4.6 – Índice de refração 100
5.5 – Efeitos da incorporação de oxigênio 102
5.5.1 – Taxa de deposição 102
5.5.2 – Composição (XPS e Infravermelho) 104
5.5.3 – Tensão interna 113
5.5.4 – Dureza Vickers 116
5.5.5 – Dureza ao risco 118
5.5.6 – *Gap* 119
5.5.7 – Índice de refração 122
5.5.8 – Medidas de ângulo de contato 124

6 Conclusões 127
7 Referências 132

1
Introdução e Objetivos

1.1 – Introdução:

Os materiais plásticos têm se tornado cada vez mais utilizados em diversos setores da indústria, estando presentes no dia a dia de todos. Materiais tradicionais de engenharia, como metais, vidros e cerâmicas têm sido substituídos por materiais poliméricos numa escala cada vez maior. Isso acontece devido às excelentes propriedades apresentadas por esses materiais aliadas a um baixo custo de produção, contribuindo para uma melhor relação custo/benefício. Além disso, a substituição de peças de materiais tradicionais por peças poliméricas pode levar a uma grande redução no peso total do produto final.

Dentre os materiais poliméricos, o policarbonato destaca-se pela sua grande resistência ao impacto, sendo utilizado em diversas áreas industriais tais como na indústria de componentes ópticos, na construção civil, na indústria automobilística, médica e de embalagens, etc. Algumas das aplicações mais comuns incluem placas resistentes ao impacto (inclusive para decoração de ambientes), tubos de centrífuga, janelas de segurança, lentes oftálmicas e de proteção, faróis de automóveis, materiais biocompatíveis para implantes, etc. No entanto, a sua utilização ainda é limitada a condições não abrasivas e livres de solventes químicos, devido à sua baixa dureza e resistência ao risco e a sua grande susceptibilidade a condições químicas corrosivas.

Para solucionar esse problema pode-se recorrer ao uso de tratamentos superficiais ou de recobrimentos protetores, da mesma forma como é feito com outros materiais. Sendo assim, o desenvolvimento e o aprimoramento de camadas protetoras para aplicação em polímeros, tais como o polimetilmetacrilato e o policarbonato, vem sendo estudados [1-6]. Dentre esses recobrimentos, podem ser destacadas as camadas poliméricas [7], depositadas por técnicas de *casting* ou por polimerização a vácuo; as camadas poliméricas compósitas, normalmente envolvendo a presença de pequenas partículas de SiO_2 em meio à matriz polimérica [8]; e as camadas à base de óxidos inorgânicos [2, 3, 5, 7], depositadas por técnicas de vácuo. Atualmente, também são desenvolvidas camadas protetoras à base de Si-O-C-H (“oxi-carbeto de silício

hidrogenado") [7], depositadas por técnicas de vácuo; e camadas de DLC (*diamond-like carbon*) para deposição sobre polímeros [6, 9-11].

Os recobrimentos DLC são especialmente interessantes por apresentarem uma combinação extraordinária de propriedades, tais como alta dureza e resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, inércia química e boa transparência no visível e no infravermelho. Esse conjunto de propriedades é resultado de sua estrutura peculiar, constituída por uma rede amorfa de átomos de carbono (e, algumas vezes, hidrogênio) em estados de hibridização diferentes. Essas características fazem do DLC um ótimo material para aplicação em recobrimentos protetores anti-abrasivos, anti-corrosivos e anti-atrito, inclusive para substratos poliméricos como o policarbonato. De fato, alguns trabalhos envolvendo a deposição de filmes DLC em substratos de policarbonato já foram realizados com bons resultados [6, 9-11].

Entretanto, apesar dos filmes DLC possuírem propriedades promissoras, o seu uso em diversas aplicações potenciais ainda é bastante restrito devido a alguns fatores específicos. Dificuldades em se obter altas taxas de crescimento, limitações na sua espessura devido ao alto nível de tensões residuais, a baixa adesão com alguns tipos de substratos, e a degradação de suas propriedades em temperaturas tão baixas quanto 350^{o}C são apenas alguns dos problemas.

Na tentativa de reduzir ou eliminar esses efeitos, vários estudos vêm sendo realizados por diversos grupos de pesquisa, incluindo o Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE. Nos últimos anos, estudos de incorporação de silício nos filmes DLC mostraram que é possível reduzir os níveis de tensão residual e coeficiente de atrito sem haver redução da dureza, e ainda aumentar a estabilidade térmica dos mesmos [12-17]. A adição de Si ainda pode aumentar a taxa de deposição dos filmes [15, 16], melhorar a sua adesão com alguns substratos [18-20] e aumentar a sua transparência no visível pelo aumento do *gap* óptico [21, 22]. Sendo assim, filmes Si-DLC parecem ser candidatos muito promissores para a proteção de substratos poliméricos como o policarbonato.

Resultados semelhantes também podem ser obtidos para filmes com oxigênio incorporado, ou filmes Si-O-C-H. Esses recobrimentos podem ser produzidos adicionando-se O_2 ou um gás contendo oxigênio (CO_2, CO, siloxanos, NO, N_2O, etc.) à mistura reacional. Além da incorporação de silício, a adição de oxigênio na estrutura dos filmes de carbono amorfo pode reduzir ainda mais os seus valores de tensão interna e melhorar a adesão com certos tipos de substrato [23]. Uma outra característica

interessante da incorporação de oxigênio é a alteração das propriedades ópticas dos recobrimentos. Resultados obtidos para filmes de carbono amorfo com oxigênio incorporado mostram que o *gap* óptico dos mesmos aumenta com o aumento do teor oxigênio [24], deixando os filmes mais transparentes (o que é conveniente para recobrimentos protetores para aplicações ópticas). No entanto, a incorporação de oxigênio e silício aos filmes pode acarretar também em mudanças estruturais: alguns autores reportam a ocorrência de segregação de fases, havendo a formação de uma fase rica em a-Si:O e outra em a-C:H. Esses recobrimentos são conhecidos também como DLN ou *diamond-like nanocomposites* [25-29].

1.2 – Objetivos:

Dando continuidade aos estudos realizados pelo Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE, este trabalho tem por objetivo o estudo de um recobrimento protetor aplicado a um problema específico, sendo nesse caso a proteção da superfície do policarbonato. Para isso foram produzidos filmes Si-DLC e SiO_x-DLC a partir de misturas gasosas de SiH_4, CH_4, C_2H_2 e O_2, pela técnica de rf-PACVD (rf *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*). Variando-se parâmetros de deposição como *self-bias*, composição da mistura gasosa e espessura dos filmes, pretende-se obter um recobrimento com boa dureza, resistente ao risco, aderente e com boa transparência no visível. Espera-se também montar um quadro que demonstre a variação das propriedades dos filmes produzidos em relação aos parâmetros de deposição, de modo a obter as condições mais favoráveis para a produção de filmes com essas características.

No Capítulo 2 deste trabalho serão revisados conceitos e resultados existentes na literatura em relação aos filmes DLC, Si-DLC e filmes Si-O-C-H. No Capítulo 3 serão revisados conceitos sobre a estrutura de materiais poliméricos, dando ênfase ao policarbonato, e as possíveis interações destes materiais com o plasma. Serão também apresentados alguns resultados que demonstram a aplicação de recobrimentos protetores para polímeros. No Capítulo 4 serão descritos os métodos e técnicas experimentais que foram utilizados para a produção e caracterização dos filmes produzidos neste trabalho. No Capítulo 5 serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos. As principais conclusões obtidas com este estudo, bem como sugestões para trabalhos futuros, serão finalmente apresentadas no Capítulo 6.

2

Filmes de Carbono Amorfo e Materiais Relacionados

Neste capítulo serão revisados conceitos e resultados presentes na literatura em relação aos filmes de carbono amorfo e outros materiais assemelhados. Serão considerados aspectos como a sua deposição, dando ênfase à técnica de rf-PACVD, a sua caracterização e a incorporação de Si e oxigênio.

2.1 – Introdução:

O carbono é um elemento de características únicas dentre todos os outros devido à diversidade de configurações que pode formar consigo mesmo ou com outros elementos. As duas formas puras e cristalinas do carbono, o grafite e o diamante, tem sido utilizadas pela humanidade por séculos, juntamente com outros materiais como o carvão e os óleos (hidrocarbonetos).

Por outro lado, carbono do tipo diamante (DLC – *diamond-like carbon*) é um novo material constituído de carbono, produzido pela primeira vez há 30 anos atrás [30]. Desde então, esse material vem sendo estudado e aperfeiçoado devido à suas interessantes propriedades semelhantes às do diamante.

Para que o assunto seja devidamente compreendido deve-se inicialmente introduzir as estruturas do diamante e do grafite.

2.1.1 – Estruturas do grafite e do diamante:

O carbono pode se apresentar nos estados de hibridização sp^3, sp^2 e sp^1. As formas alotrópicas do carbono apresentam propriedades bastante diferentes devido aos seus diferentes estados de hibridização.

O diamante é um material constituído somente por carbono no estado sp^3, tem alta dureza e apresenta um alto *gap* (5,5 eV) [31], caracterizando-se como semicondutor. Em cada sítio sp^3, os quatro elétrons de valência do carbono constituem, cada um, um vértice do tetraedro formado por este tipo de hibridização, formando quatro ligações σ com os átomos vizinhos. Os dois elétrons de cada uma dessas ligações

ocupam então os estados σ da banda de valência, estando separados dos estados vazios σ* que formam a banda de condução por um largo *gap* (Figura 2.1) [31]. A força dessas ligações em sua configuração tetragonal e a sua pequena distância interatômica faz do diamante o sólido mais duro conhecido.

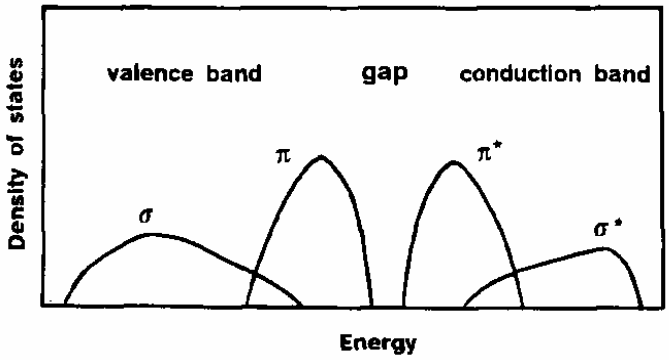


Figura 2.1 [31] – Diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono amorfo.

Já o grafite é composto por planos empilhados de anéis hexagonais onde o carbono encontra-se no estado de hibridização sp^2. Em cada sítio sp^2, três dos quatro elétrons de valência do carbono formam a estrutura planar trigonal deste tipo de hibridização, composta por ligações σ fortes. O quarto elétron compõe um orbital π localizado em posição normal ao plano de ligações σ. Esse orbital pode formar então ligações π com orbitais do mesmo tipo de sítios adjacentes. Essas ligações formam em geral estados ocupados π na banda de valência e estados vazios π* na banda de condução. A ligação π é mais fraca que a ligação σ e, portanto, os estados π ficam mais perto do nível de Fermi que os estados σ. Esse fato confere ao grafite um *gap* praticamente nulo [31]. As fracas forças de van de Waals que dominam as ligações entre os planos fazem do grafite um material bastante anisotrópico. A Figura 2.2 mostra as estruturas do diamante e do grafite [32].

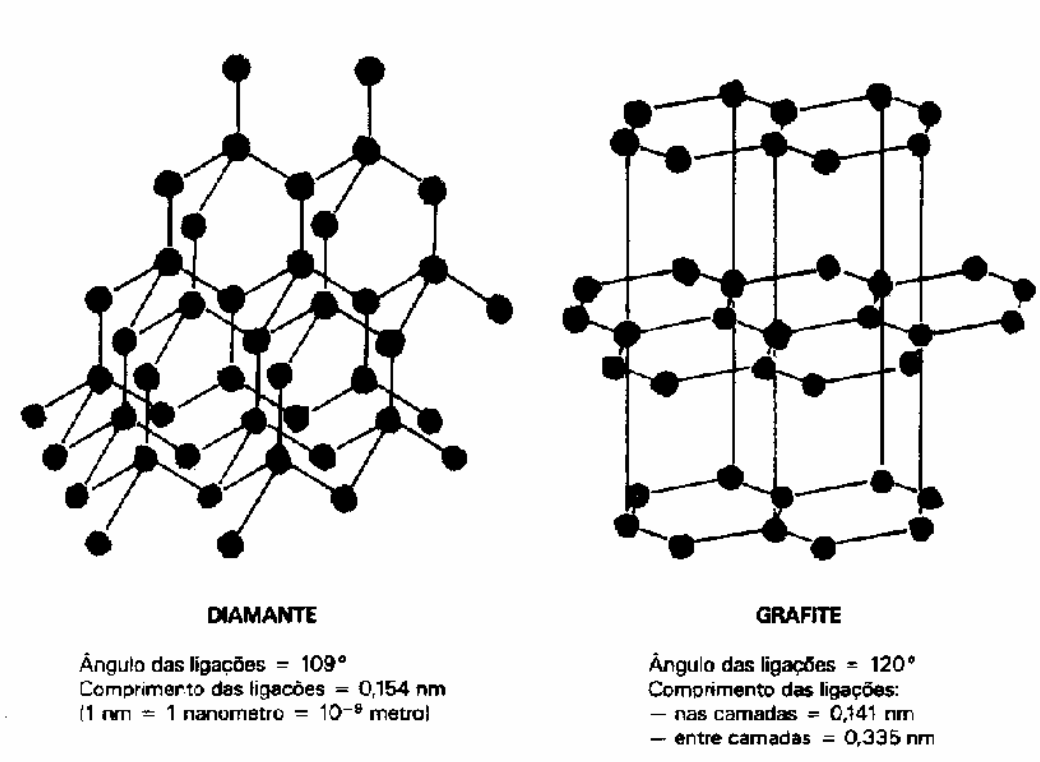


Figura 2.2 [32] – Estruturas cristalinas do diamante e do grafite.

2.1.2 – Carbono do tipo diamante (DLC – *Diamond-Like Carbon*):

Como já foi mencionado, o diamante possui propriedades mecânicas e eletrônicas únicas, que o tornam, portanto, um material com alto potencial para aplicações tecnológicas. No entanto, o diamante é uma forma alotrópica do carbono que não é estável nas condições ambientes, não podendo ser encontrado em abundância na natureza. Sendo assim, desde a sua descoberta, houve grande interesse por parte da comunidade científica em sintetizá-lo. Os métodos tradicionais de síntese do diamante utilizam pressões e temperaturas muito altas devido ao fato do diamante ser a fase mais densa do carbono, mas que só é estável em altas temperaturas e pressões. Ainda hoje, pequenos diamantes artificiais são fabricados em larga escala por este processo para fins industriais.

Diamantes sintéticos também podem ser produzidos pelo crescimento de fases cristalinas sob baixas pressões, onde o diamante é metaestável. As primeiras experiências de síntese em fase vapor de cristais de diamante foram realizadas no início do século XX [33]. Entretanto, existiam dificuldades para se realizar o crescimento de cristais grandes numa taxa razoável. A partir de pesquisas nesta área surgiu então uma nova classe de materiais denominada carbono do tipo diamante, ou DLC (*diamond-like carbon*). Esse novo tipo de material, constituído por uma mistura de estados sp^2 e sp^3 do

carbono, possui propriedades muito semelhantes às do diamante, e por esse motivo vem sendo intensamente estudado.

O interesse nos filmes do tipo diamante (DLC) foi despertado a partir de 1971, quando S. AISENBERG e R. CHABOT [30] reportaram o crescimento de uma fase do carbono com dureza incomum, usando uma técnica de deposição por feixe de íons. A partir daí, uma variedade de outras técnicas usando plasma e feixe de íons foram posteriormente utilizadas para a produção de filmes duros do tipo diamante. Embora esses filmes apresentem propriedades óticas e mecânicas similares às do diamante, eles se mostram estruturalmente diferentes. Análises subseqüentes usando microscopia eletrônica de transmissão e difração de nêutrons revelaram que esses filmes possuem natureza amorfa [33], ou seja, não possuem ordem de longo alcance. Por esse motivo são também conhecidos como a-C, i-C (quando depositados por técnicas de feixe de íons) [33, 34], ou ainda a-C:H (quando hidrogenados). A Figura 2.3 [35] descreve a estrutura e composição dos filmes DLC por meio de um diagrama de fases ternário onde se encontram as concentrações de C sp^3, C sp^2 e hidrogênio. A posição específica de um material DLC neste diagrama é determinada pelo sistema e os parâmetros de deposição empregados.

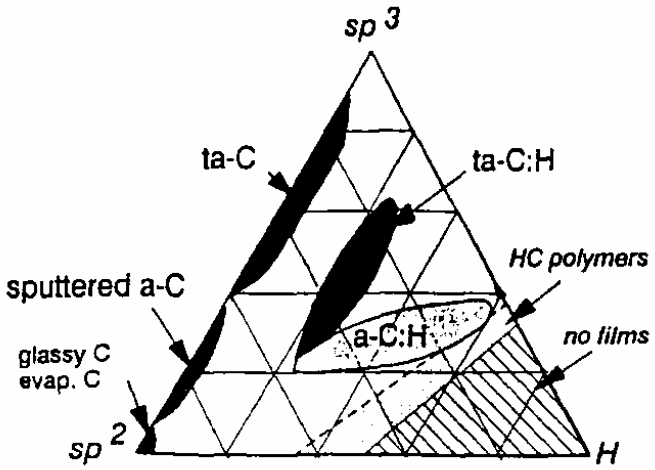


Figura 2.3 [35] – Diagrama de fases de materiais DLC.

As excelentes propriedades desses filmes, e a possibilidade de ajustá-las escolhendo-se parâmetros de deposição adequados, os tornam grandes candidatos às mais diversas aplicações tecnológicas. As propriedades normalmente exploradas incluem sua alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito, alta dureza, inércia

química, transparência no infravermelho, biocompatibilidade, alta resistividade elétrica e potencialmente a sua propriedade de emissão de campo. A Tabela 2.1 [31, 33] mostra as propriedades desses filmes em relação às do diamante e do grafite.

Os filmes DLC podem ser utilizados em diversas áreas, mas principalmente como revestimentos protetores resistentes ao desgaste, revestimentos anti-corrosivos, anti-atrito, anti-reflexivos, em materiais biocompatíveis para implantes, assim como em diversos dispositivos eletrônicos [33, 35-38]. Alguns exemplos práticos do uso de filmes DLC industrialmente incluem: revestimentos resistentes ao desgaste e anti-corrosivo para mídias magnéticas de armazenamento, monitores de vídeo de emissão de campo (FED – *flat panel emission displays*), lâminas de barbear, dentre outras.

Tabela 2.1 [31, 36] – Propriedades do diamante, carbono amorfo e grafite.

	Diamante	**Carbono amorfo**	**Grafite**
Estrutura cristalina	Cúbica a = 3,567 Å	Amorfa, mistura de sítios sp^2 e sp^3	Hexagonal a = 2,47 Å c = 6,79 Å
Densidade (g/cm^3)	3,51	1,8 - 2,0	2,26
Estabilidade Química	Inerte, ácidos inorgânicos	Inerte, ácidos e solventes inorgânicos	Inerte, ácidos inorgânicos
Dureza (Vickers kg/mm^2)	7000 - 10000+	900 - 3000	...
Índice de refração	2,42	1,8 - 2,2	2,15 (‖c); 1,8 (⊥c)
Transparência	UV-VIS-IR	VIS-IR	Opaco
Gap óptico (eV)	5,5	2,0 – 3,0	...
Resistividade (Ω cm)	$> 10^6$	10^{10}-10^{13}	0,4 (‖c); 0,20 (⊥c)
Constante dielétrica	5,7	4 – 9	2,6 (‖c); 3,28 (⊥c)
% sp^3	100	a-C, 1 – 90 a-C:H duro, 30 – 60 a-C:H macio, 50 – 80	0
% H	-	a-C, zero a-C:H duro, 10 – 40 a-C:H macio, 40 – 65	-

A Tabela 2.2 [33] lista uma série de aplicações para filmes DLC de acordo com suas propriedades.

Tabela 2.2 [33] – Algumas aplicações para os filmes DLC.

Aplicação	Propriedades necessárias
Recobrimentos decorativos	Alta dureza, transparência no visível.
Tribologia:	
Recobrimentos resistentes ao desgaste para ferramentas de corte.	Alta dureza, resistência à corrosão e ao desgaste, e inércia química.
Recobrimentos resistentes ao impacto para discos rígidos de computador.	Filmes com baixa espessura (100 Å), alta dureza, resistência à corrosão e inércia química.
Óptica:	
Recobrimentos protetores para equipamentos ópticos de IV.	Alta dureza, resistência à corrosão, inércia química e transparência no região do IV.
Recobrimentos anti-refletivos para Ge.	Como acima, índice de refração ~ 2,0.
Camada protetora para células solares utilizadas no espaço.	Baixo nível de danos por radiação, transparência no visível.
Eletrônica:	
Camada protetora para dispositivos eletrônicos.	Alta dureza, inércia química, resistência à corrosão e alta resistividade.
Biomédica:	
Camada protetora e anti-corrosiva para implantes biológicos.	Inércia química, impermeabilidade.

2.2 – Deposição de filmes de carbono amorfo:

2.2.1 – Técnicas de deposição:

Existe uma grande variedade de processos para produção de filmes de carbono amorfo, podendo estes gerar filmes com as mais diversas propriedades [31, 33, 39]. Em geral, as técnicas de deposição de filmes finos podem ser divididas em basicamente duas categorias [40]: deposição física por vapor (PVD - *physical vapor deposition*) e deposição química por vapor (CVD - *chemical vapor deposition*). As técnicas PVD consistem na deposição dos filmes por mecanismos puramente físicos (evaporação ou processos de colisão), sem que haja qualquer tipo de reação química na fase gasosa ou na superfície do substrato. Já nas técnicas CVD, faz-se uso de materiais voláteis (gases reativos) que irão reagir quimicamente com outros gases para produzir um sólido não-volátil que se deposita atomisticamente sobre o substrato.

A quantidade de hidrogênio nos filmes de carbono amorfo hidrogenados pode variar de 0% a 65%, aproximadamente, e a grande maioria das tecnologias de deposição também utiliza algum tipo de bombardeamento iônico do filme durante a deposição, o

que irá afetar sua estrutura e densidade. Esses são os principais fatores que contribuem para a formação das propriedades desses filmes [39]. Portanto, a escolha da técnica de produção, bem como o ajuste dos parâmetros de deposição, são fundamentais para que o filme tenha as propriedades desejadas. A Tabela 2.3 [39], mostra algumas das principais técnicas para produção de filmes de carbono amorfo.

Tabela 2.3 [39] – Algumas das principais técnicas para a produção de filmes de carbono amorfo.

	Pressão (Torr)	**Gases**	**Alvo sólido**	**Fonte de impurezas**	**Conteúdo de H (at.%)**
Processos partindo de gases hidrocarbonetos					
PACVD	0,01 – 0,5	CH_4, C_2H_2, C_6H_6, C_4H_{10}	-	Gases, paredes do reator	10-40 (duro) 40-65 (macio)
Feixe (direto) de íons	10^{-7} – 10^{-5}	CH_4, C_2H_2, C_4H_{10}-Ar, CO, CO_2	-	Filamento, gases, paredes do reator	0 – 30
Ion plating	~ 0,1	C_6H_6	-	Grade, gases, paredes do reator	< 1
Arco	~ 0,75		-	Gases, paredes do reator	~ 1
Processos partindo de carbono sólido					
Sputtering	< $5x10^{-3}$	Ar, Ar+H_2, Ar+CH_4	Grafite	Gases, paredes do reator, alvo	< 9
Sputtering por feixe de íons	< 10^{-3}	Ar, Ar+H_2	Grafite	Gases, paredes do reator, alvo	< 1
Laser ablation	< 10^{-6}		Grafite	Pó, paredes do reator	< 1
Arco sob vácuo	10^{-4}		Grafite	Alvo	< 1

Dentre as técnicas de CVD, uma das que pode-se destacar para a deposição de filmes de diamante e de carbono do tipo diamante é a chamada deposição química por vapor assistida por plasma (PACVD - *plasma-assisted chemical vapor deposition*). Essa técnica envolve a decomposição/dissociação de um gás hidrocarboneto por aplicação de um plasma excitado por corrente contínua (dc), rádio freqüência (rf) ou microondas (mw).

Uma das vantagens da aplicação do plasma é a possibilidade de promover reações químicas em temperaturas muito mais baixas que nos processos convencionais de CVD, permitindo assim que se possa depositar filmes sobre uma ampla variedade de tipos de substratos.

2.2.2 – A técnica de rf-PACVD:

Um dos métodos mais utilizados para a produção de filmes DLC é a técnica de PACVD com rádio freqüência (rf-PACVD), também conhecida como descarga luminescente auto-polarizada (*rf-glow discharge*). Os filmes estudados neste trabalho foram obtidos por esta técnica de deposição.

Usando-se o processo de rf-PACVD pode-se depositar filmes DLC hidrogenados a partir da decomposição de gases hidrocarbonetos em um reator que possui um eletrodo alimentado por um gerador de rádio freqüência. Ao se introduzir o gás no reator a uma pressão adequada forma-se um plasma pela aplicação da rádio freqüência, gerando assim íons e espécies neutras que irão bombardear o substrato e formar o filme. A Figura 2.4 mostra um sistema de deposição por rf-PACVD.

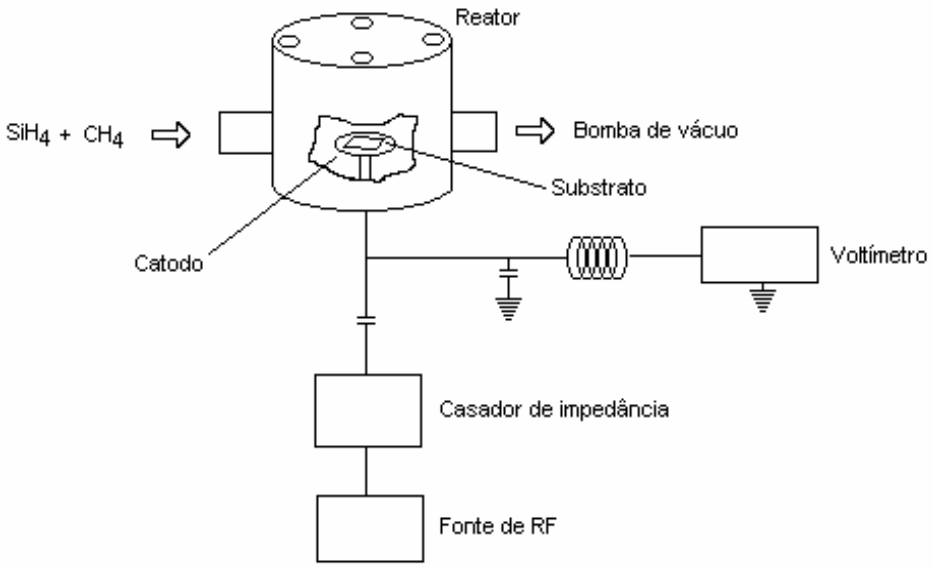


Figura 2.4 – Diagrama esquemático de um sistema de deposição rf-PACVD.

Esse tipo de técnica é especialmente apropriada para a deposição de filmes isolantes devido à aplicação de corrente alternada. Em geral, as radio frequências utilizadas variam de 100 kHz a 40 MHz, sob pressões entre 50 mtorr a 5 torr. Nessas condições as densidades de elétrons e íons positivos variam entre 10^9 e 10^{12} cm^{-3}, e os elétrons possuem energias entre 1 e 10 eV [40].

A formação do plasma no interior do reator ocorre da seguinte forma: quando a radio freqüência é aplicada qualquer partícula no interior do reator que seja, eventualmente, portadora de carga, será acelerada em direção ao eletrodo com a polaridade oposta. No caminho, os elétrons acelerados poderão colidir com as outras

partículas neutras e, se houver energia cinética suficiente, ionizá-las. O que irá determinar a energia cinética dos elétrons será o livre caminho médio dentro do reator, que por sua vez depende da pressão. Se o livre caminho médio não for suficientemente grande, os elétrons incidentes não terão energia cinética suficiente para que ocorra a ionização das partículas neutras durante a colisão. Sendo assim, a partícula atingida sofrerá apenas uma transição para um estado excitado, voltando logo em seguida para seu estado normal com a emissão de fótons de luz. Se o livre caminho médio for adequado, o processo de colisões irá se repetir, mantendo o plasma.

Na técnica de rf-PACVD, o processo de bombardeamento do substrato, que acompanha a deposição dos filmes, ocorre essencialmente devido à formação de um potencial negativo no catodo. Esse potencial, chamado potencial de auto-polarização (*self-bias*), irá atrair os íons positivos do gás em direção ao substrato, bombardeando a superfície do filme em crescimento. A formação do *self-bias* é conseqüência do fato de os elétrons serem consideravelmente mais móveis que os íons e terem pouca dificuldade em seguir a mudança periódica na direção do campo elétrico. Quando o sinal pulsante da rf é aplicado no catodo, uma grande quantidade de elétrons é atraída durante a metade positiva do ciclo. Entretanto, somente uma pequena corrente iônica flui durante a outra metade. Isso faria com que a corrente média total durante um ciclo completo fosse diferente de zero; mas tal fato não pode acontecer pois o sistema rf está capacitivamente ligado ao catodo e não se pode transferir cargas através do capacitor. Sendo assim, durante a metade positiva do ciclo os elétrons se acumulam na superfície do catodo e polarizam negativamente o substrato, de modo que a corrente líquida total seja zero. Quando o catodo está polarizado negativamente forma-se uma blindagem iônica, ou seja, uma região livre de elétrons em suas proximidades. Quando um íon atinge a blindagem iônica este é acelerado em sua direção. A Figura 2.5 [40] ilustra a formação do *self-bias*.

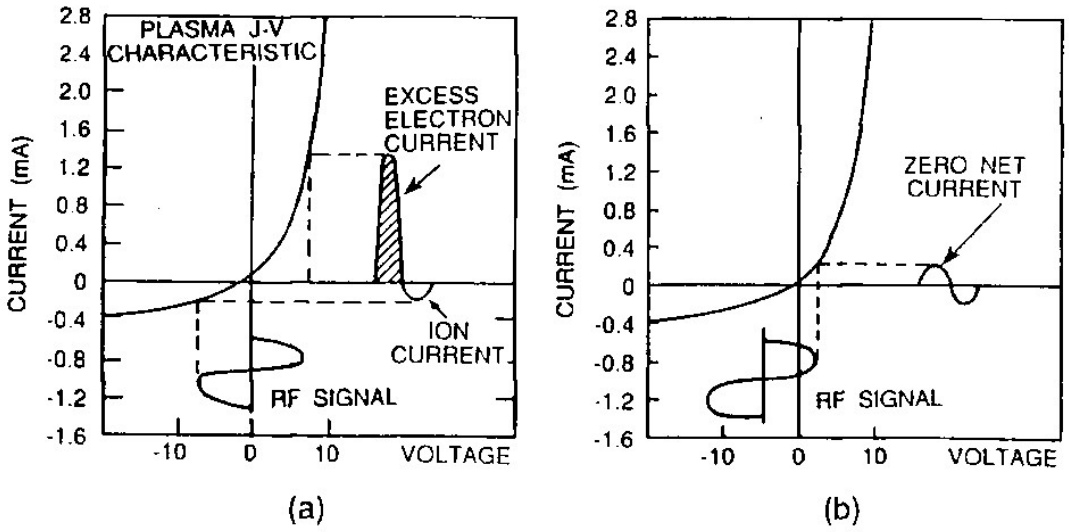


Figura 2.5 [40] – Formação do *self-bias* num sistema de rf-PACVD. (a) Corrente total diferente de zero, *self-bias* zero; (b) corrente total zero, *self-bias* diferente de zero.

O *self-bias* pode representar, portanto, a energia média com que os íons bombardeiam o substrato. Sendo assim, os principais parâmetros que irão controlar o bombardeio da superfície do substrato são o *self-bias* e a pressão dentro do reator.

Y. CATHERINE e P. COUDERC [41] estudaram o comportamento do *self-bias* (V_B) com a pressão (P) e a potência aplicada (W) na deposição de filmes de carbono amorfo a partir de diversos gases diferentes. Usando-se um sistema rf-PACVD operando na freqüência de 13,56 MHz, foi mostrado que o *self-bias* é diretamente proporcional a $(W/P)^{½}$ para todos os gases analisados. Os autores deste estudo também notaram um forte efeito de densificação dos filmes em função das condições de deposição. A densidade medida por métodos gravimétricos é diretamente proporcional a $V_B/P^{½}$.

Por fim, foi possível concluir que o principal papel dos íons que chegam na superfície dos filmes em crescimento é modificar sua estrutura e, conseqüentemente, suas propriedades. Esses efeitos dependem da taxa de chegada e da energia desses íons. Como já foi mencionado, o *self-bias*, bem como a pressão, refletem essa energia de bombardeio, de acordo com a relação de proporcionalidade 2.1 [41],

$$\varepsilon \propto V_B.P^{-1/2} \tag{2.1}$$

onde ε é a energia dos íons que atingem o substrato.

Além disso, o *self-bias* também influencia a taxa de deposição dos filmes [41-43]. Por exemplo, resultados obtidos por F.C. MARQUES [35] para filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD a partir de CH_4 mostram que a taxa de deposição aumenta com o *self-bias*, como mostra a Figura 2.6 [42].

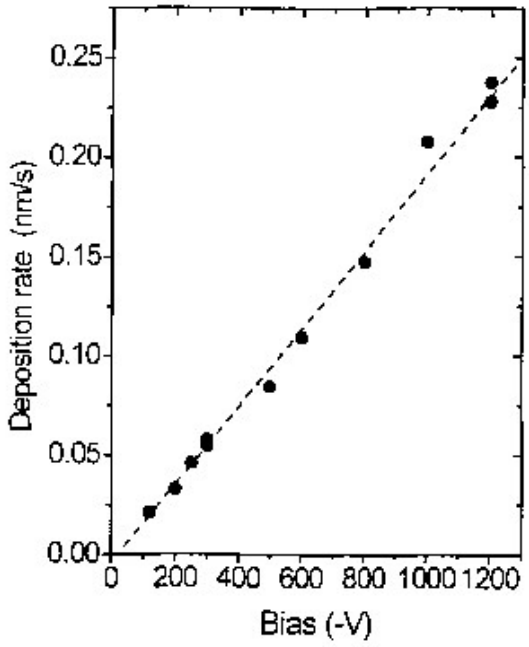


Figura 2.6 [42] – Taxa de deposição em função do *self-bias* para filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD.

Efeito semelhante pode ser observado também para filmes depositados a partir de outros gases precursores. Por exemplo, a deposição de filmes a partir de C_2H_2 também leva a taxas de deposição crescentes com o *self-bias*, mas com valores ainda maiores que no caso de deposições a partir de CH_4 [44, 45]. De fato, a energia de dissociação do CH_4 é maior que a do C_2H_2, de modo que o processo de deposição pelo C_2H_2 torna-se facilitado [45]. A Figura 2.7 [44] mostra os valores de taxa de deposição para filmes DLC depositados em diversas condições de pressão a partir de C_2H_2 em função do *self-bias*.

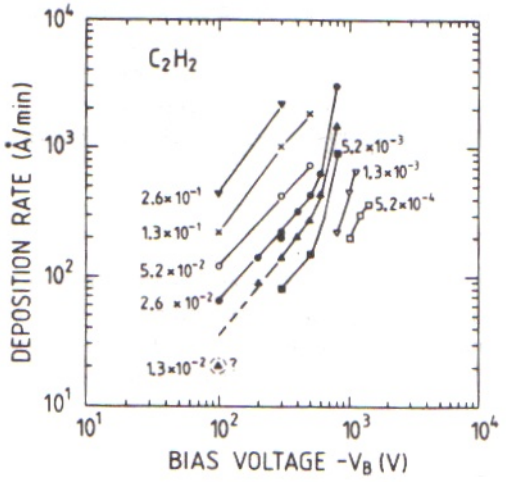


Figura 2.7 [44] – Taxa de deposição em função do *self-bias* para filmes DLC depositados em diversas condições de pressão a partir de C_2H_2.

2.2.3 – Interação plasma-superfície e crescimento dos filmes a-C:H:

O bombardeamento da superfície dos filmes em crescimento por partículas energéticas exerce papel fundamental nas interações plasma-superfície [46]. Em primeiro lugar é importante considerar que íons e partículas neutras interagem da mesma forma com a superfície. Isso acontece pelo fato dos íons serem imediatamente neutralizados ao se aproximarem da superfície do filme em crescimento. Por outro lado, a energia das espécies que impingem sobre uma superfície tem papel fundamental: energias pouco acima da energia térmica da superfície, tipicamente alguns décimos de eV, podem ajudar a superar barreiras de ativação para adsorção e portanto facilitá-la. Para energias na faixa de alguns poucos eV, as partículas impingentes podem, em princípio, quebrar ligações na superfície. Dessa forma podem abrir novos canais de reação e aumentar a difusão superficial. Já para energias ainda maiores, acima de algumas dezenas de eV, as partículas impingentes podem penetrar a superfície, atingir o meio do material e ficar retidas (implantação) ou ser ricocheteadas. Além disso, átomos ligados do material podem ser deslocados ou expelidos para fora do sólido através de colisões internas com partículas impingentes ou com outros átomos deslocados.

Quando uma partícula atinge a superfície de um sólido, transfere sua energia para o mesmo por dois processos distintos. Átomos movendo-se por um sólido perdem energia pela interação com os elétrons (perda eletrônica ou inelástica de energia). Esse processo ocorre continuamente ao longo do caminho percorrido pelo átomo levando a uma perda também contínua de energia, sem que haja mudança na trajetória da

partícula. O segundo processo consiste na colisão elástica que ocorre entre os núcleos (perda nuclear de energia), na qual uma parte substancial da energia é transferida para o outro núcleo e as direções são alteradas.

W. JACOB [46] estudou as reações superficiais e interações plasma-superfície de filmes a-C:H durante o seu processo de crescimento. Nesse trabalho foi possível avaliar através de simulações que a perda nuclear de energia para colisões carbono-carbono é o processo mais importante de perda de energia para uma situação onde íons a base de carbono bombardeiam a superfície dos filmes a-C:H em crescimento. Pela mesma simulação foi possível constatar que o número de átomos de hidrogênio deslocados é cerca de duas vezes maior que o de átomos de carbono. Isso acontece pois os átomos de hidrogênio apresentam uma energia mínima para deslocamento muito menor que os átomos de carbono em filmes a-C:H. Entretanto, ainda que o número de átomos de hidrogênio deslocado seja maior, uma maior quantidade de energia é dissipada por colisões com os átomos de carbono da camada. Isso acontece pois o deslocamento de um átomo de carbono "consome" muito mais energia do que o de um átomo de hidrogênio.

Análises de distribuição de massas realizadas num plasma de metano revelaram que a formação de espécies iônicas baseadas em carbono pode se estender por uma ampla faixa de massas (até 200 uma), mas que estas contribuem apenas com 1/3 para a taxa de crescimento total do filme de carbono. Sendo assim, o autor concluiu que parte do processo de crescimento dos filmes deve-se à contribuição da reação com espécies neutras, que também podem ser encontradas no plasma distribuídas até pelo menos 100 uma.

Foi possível observar também que os íons hidrogênio encontrados no plasma não contribuem para o crescimento do filme, sendo este dominado pela taxa de chegada à superfície de espécies baseadas em carbono. Já átomos neutros de hidrogênio podem contribuir para redução da taxa de deposição dos filmes através de um processo de erosão termicamente ativado.

Finalmente, W. JACOB elaborou em seu trabalho um quadro geral de como as partículas que estão envolvidas num plasma de CH_4 interagem com a superfície do filme em crescimento:

(i) Íons baseados em carbono contribuem para a taxa de crescimento dos filmes devido ao seu alto coeficiente de fixação na superfície (*sticking coefficient* – razão de íons que atingem e permanecem na superfície). Esses íons deslocam átomos ligados, em

maioria átomos de hidrogênio, e criam uma grande quantidade de ligações insatisfeitas (*dangling bonds*) próximas à superfície. Átomos de hidrogênio que tenham sido deslocados podem recombinar-se localmente com outros átomos de hidrogênio deslocados ou abstrair átomos de hidrogênio ligados, difundir como H_2 pela estrutura do filme até a superfície e deixar o sólido. Alternativamente, esses átomos podem também recombinar-se com ligações insatisfeitas e ficar presos à estrutura novamente, ou ainda hidrogenar algum grupo sp^2. Devido à sua grande interação com o material, os íons baseados em carbono apresentam uma curta profundidade de penetração no sólido, atuando numa camada bem próxima da superfície. Apresentam também uma eficiente transferência de energia para com os átomos de carbono que compõem o filme. Devido a isso podem ativar vibracionalmente a rede de carbono e posteriormente a formação de novas ligações carbono-carbono, aumentando assim o intercruzamento das ligações no filme. Acredita-se que esse efeito seja especialmente efetivo se a densidade de ligações insatisfeitas na camada em crescimento for elevada.

(ii) Íons de hidrogênio, assim como íons de carbono, deslocam átomos ligados (quase que exclusivamente átomos de hidrogênio) e criam ligações insatisfeitas. Devido à sua interação mais fraca com o sólido, apresentam uma grande profundidade de penetração (aproximadamente cinco vezes maior que para íons de carbono). Como discutido para íons de carbono, os átomos de hidrogênio deslocados, bem como implantados, podem recombinar-se, hidrogenar grupos sp^2, abstrair outros átomos de hidrogênio ligados ou saturar ligações insatisfeitas. Próximo ao fim de sua trajetória de penetração pelo sólido, podem difundir para o interior do material e saturar as ligações insatisfeitas que tenham restado no interior do material.

(iii) Hidrogênio atômico pode saturar ligações insatisfeitas, abstrair átomos de hidrogênio ligados, hidrogenar sítios sp^2, e, em altas temperaturas, causar erosão de átomos de carbono ligados, reduzindo assim a taxa de deposição. As reações de abstração e de hidrogenação produzem ligações insatisfeitas, abrindo um canal reacional para o crescimento do filme sem haver bombardeamento iônico. Entretanto, devido à alta seção de choque para a hidrogenação de ligações insatisfeitas, em comparação com a seção de choque para a reação de abstração, a densidade de ligações insatisfeitas produzidas por este processo na superfície é bem reduzida. Sendo assim, sua contribuição para o crescimento do filme é desprezível, em particular quando comparada à taxa de formação de ligações insatisfeitas pelo bombardeamento por íons energéticos. O efeito dominante do hidrogênio à temperatura ambiente é então a

saturação de ligações insatisfeitas, contribuindo para redução da taxa de deposição. Para altas temperaturas ocorre erosão química de material já depositado, reduzindo ainda mais a taxa de deposição.

(iv) Radicais neutros baseados em carbono saturam ligações insatisfeitas na superfície do material, contribuindo para o crescimento do filme. Entretanto esse processo depende do gás precursor utilizado como fonte de carbono.

Todos esses processos descritos acima ocorrem simultaneamente e podem competir ou se ajudar mutuamente. Sua importância relativa depende de parâmetros de processo como energia dos íons, composição do fluxo de partículas que atingem o material, temperatura da superfície do filme, pressão, etc.

No equilíbrio dinâmico do crescimento dos filmes, a produção de ligações insatisfeitas é balanceada pelo seu desaparecimento devido à formação de novas ligações carbono-carbono e à hidrogenação daquelas ligações por átomos de hidrogênio implantados ou deslocados. A formação de novas ligações carbono-carbono é facilitada por uma alta densidade de ligações insatisfeitas, de forma que filmes mais densos são produzidos se a densidade de ligações insatisfeitas no filme em crescimento for elevada. Entretanto, a formação de novas ligações carbono-carbono é balanceada pela crescente tensão interna formada pelo crescente intercruzamento das ligações na rede. Segundo W. JACOB [46], essas conclusões estão de acordo com diversas observações experimentais. O aumento da energia de bombardeio pode causar um aumento da densidade dos filmes [41, 46], mas se esse aumento for acompanhado pela adição de hidrogênio à mistura reacional, a densidade dos filmes deve ser reduzida, pela redução da densidade de ligações insatisfeitas durante o crescimento dos filmes.

2.3 – Carbono amorfo – Estrutura e Propriedades:

Como já foi mencionado, filmes de carbono amorfo são compostos por carbono nos estados sp^3, sp^2, sp^1 e por hidrogênio, dispersos em uma rede sem ordem de longo alcance. Por esse motivo e pela variação dos parâmetros de deposição pode-se produzir filmes com as mais diversas estruturas e composições, e conseqüentemente, com variadas propriedades. Sendo assim, é de grande interesse que esses filmes sejam bem caracterizados, para que se possa conhecer melhor sua estrutura e construir modelos que possam prever suas propriedades.

2.3.1 – Tipos de estrutura:

Na seção 2.2, foi mostrado que as propriedades dos filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) depositados por rf-PACVD são extremamente dependentes dos parâmetros de deposição que caracterizam o bombardeio dos filmes (exemplo: *self-bias* e pressão no reator). Para filmes depositados a partir de metano, a quantidade de hidrogênio e de sítios sp^3 diminui com o aumento do *self-bias*, como mostra a Figura 2.8 [31], gerando três tipos básicos de comportamento [31, 47]. Filmes depositados com altos valores (negativos) de *self-bias* são normalmente pouco hidrogenados e possuem até 80% de ligações com coordenação tripla (sítios sp^2), possuem *gap* pequeno e apresentam um espectro Raman que os caracterizam como grafíticos. Filmes depositados com *self-bias* muito baixo apresentam normalmente altas concentrações de hidrogênio e sítios sp^3, pouca quantidade de carbono não hidrogenado, gerando uma estrutura polimérica, mecanicamente macia, mais transparente e com baixa densidade. Para valores de *self-bias* moderados, existe um máximo para a fração de carbono sp^3 não hidrogenado, gerando filmes duros do tipo diamante (DLC). Esses tipos de estrutura podem ser visualizados no diagrama de fases da Figura 2.3 [35].

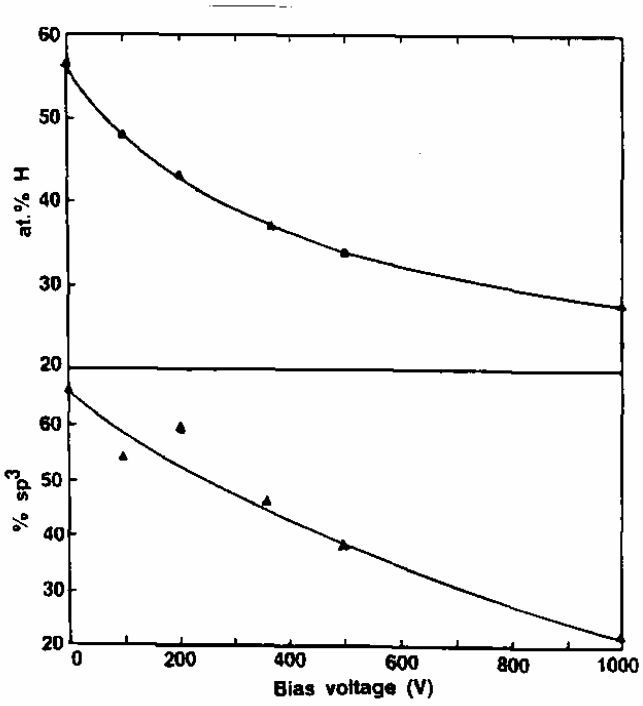


Figura 2.8 [31] – Fração de sítios sp^3 (hidrogenados ou não) e quantidade total de hidrogênio em filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD, em função do *self-bias*.

A Figura 2.9 [47] mostra as frações de carbono sp^3 não hidrogenado (f_4^C) e hidrogenado (f_4^H); e de carbono sp^2 não hidrogenado (f_3^C) e hidrogenado (f_3^H), para os mesmos filmes. Pode-se observar também a fração de hidrogênio nos filmes (X_H).

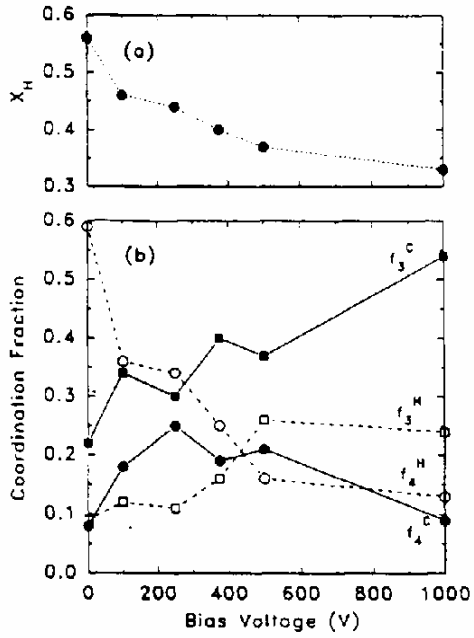


Figura 2.9 [47] – Frações de hidrogênio (X_H), carbono sp^3 hidrogenado (f_4^H) e não hidrogenado (f_4^C), e carbono sp^2 hidrogenado (f_3^H) e não hidrogenado (f_3^C) em função do *self-bias*.

É importante enfatizar também que as propriedades dos filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD dependem do gás precursor. Segundo J. ROBERTSON [31], as propriedades de filmes macios de a-C:H dependem fortemente do gás precursor, enquanto que as dos filmes duros tendem a ser menos dependentes, devido à maior dissociação dos gases no plasma. O regime DLC do a-C:H se estende acima de -300V (valores mais negativos) para filmes depositados a partir de benzeno e acima de cerca de -100V para filmes depositados por metano. Para valores elevados de *self-bias*, acima de cerca de -1200V, a grande quantidade de carbono sp^2 proporciona aos filmes um caráter grafítico [31].

Outro aspecto importante é o papel do hidrogênio nesses filmes: além de determinar a sua estrutura, em conjunto com os estados de hibridização do carbono, o hidrogênio passiva as ligações insatisfeitas, controlando as propriedades elétricas e ópticas dos filmes, podendo afetar também as tensões internas [35].

2.3.2 – Modelos estruturais:

Apesar de ter sido muito estudada nos últimos anos, a estrutura dos filmes de carbono amorfo ainda é questão de debate. O estudo das propriedades dos filmes é, portanto, uma importante ferramenta para se tentar construir modelos para a sua estrutura.

A dureza do diamante provém de suas curtas ligações covalentes sp^3. As propriedades mecânicas do carbono amorfo são geralmente inferiores às do diamante devido à existência de ligações sp^2 e à presença de hidrogênio [47]. É possível construir um modelo teórico para explicar essas propriedades a partir da elasticidade do carbono amorfo, que pode ser relacionada à elasticidade de cada ligação individualmente e ao grau de coordenação da rede, ou seja, sua conectividade.

O modelo de J.C. ANGUS e F. JANSEN [48] para a estrutura dos filmes de a-C:H se baseia nesse princípio. Segundo os autores, a estrutura seria composta por uma rede covalente aleatória totalmente vinculada, da qual fazem parte átomos de hidrogênio, carbono sp^2 e sp^3 (desconsiderando a presença de carbono sp^1). Essa rede seria completamente amorfa, sem a presença de ligações insatisfeitas (*dangling bonds*) e sem haver segregação de sítios.

Para que uma rede covalente aleatória esteja totalmente vinculada, o número de vínculos introduzidos pelas ligações covalentes deve ser igual ao número total de graus de liberdade por átomo, ou seja, três. No entanto, uma rede amorfa é capaz de suportar apenas um número limitado de distorções de ângulo e de comprimento em suas ligações. Essa condição define um número de coordenação médio ótimo ($N_{AV} = 2,4$), para o qual a rede estará totalmente (ou otimamente) vinculada [31, 47, 48]. Redes aleatórias com valores de N_{AV} menores que 2,4 não são rígidas, ou seja, podem ser deformadas sem nenhum custo de energia. Nesse caso diz-se que a rede é subvinculada. Já as redes com valores de N_{AV} maiores que 2,4 são rígidas e tensionadas, sendo, por isso, chamadas de supervinculadas. É importante ressaltar que esse modelo também é válido para redes contendo hidrogênio, já que estes átomos não contribuem para a conectividade da rede. Nesse caso, o N_{AV} representa somente a coordenação das ligações C-C e não a das ligações C-H.

Em seu trabalho, ANGUS e JANSEN obtiveram uma equação teórica que relaciona a razão entre a quantidade de sítios sp^3 e sp^2 e a quantidade total de hidrogênio em uma rede totalmente vinculada. Uma comparação entre a equação proposta no modelo e alguns resultados experimentais mostrou boa concordância [48].

Segundo J. ROBERTSON [31], uma característica não explicada pelo modelo de ANGUS e JANSEN, é o fato de os filmes de carbono amorfo apresentarem *gap*: 0,4 a 0,7 eV para a-C e 1,6 a 2,7 eV para a-C:H. O grafite, que é um material sp^2 ordenado, não apresenta *gap*. J. ROBERTSON e P. O'REILLY [49] constataram através de cálculos teóricos que redes covalentes aleatórias não apresentam *gap*, mesmo com a presença de hidrogênio ou uma pouca quantidade de sítios sp^3. Segundo esses autores, a energia total dos elétrons π favorece a organização dos sítios sp^2 em aglomerados compactos de anéis hexagonais, responsáveis pela formação do *gap*, embebidos em uma matriz amorfa sp^3, cuja coordenação C-C sozinha controla a dureza. De fato, J. ROBERTSON [31] concluiu que as ligações grafíticas e poliméricas não contribuem para a rigidez do material, mas pelo contrário, ajudam a reduzi-la.

Ainda segundo J. ROBERTSON [31], o fato dos sítios sp^2 estarem aglomerados, ao invés de dispersos, reduz o número de vínculos da rede tornando-a menos rígida. Isso aumenta a quantidade mínima de sítios sp^3 necessária para a formação de uma rede rígida, para uma dada concentração de hidrogênio, comparado a uma rede com sítios sp^2 dispersos (Figura 2.10 [31]).

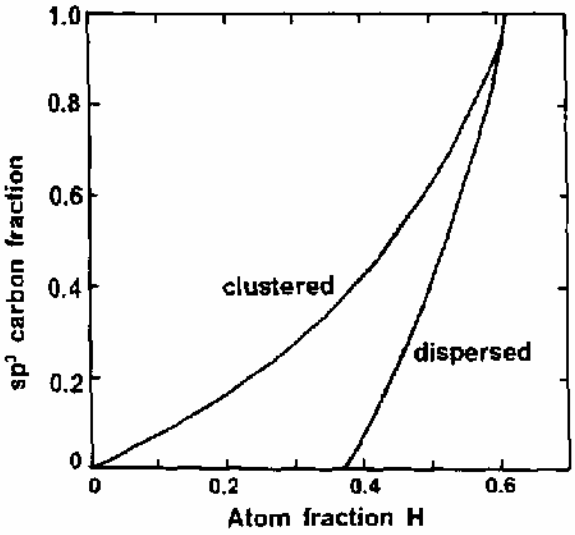


Figura 2.10 [31] – Comparação da relação sp^3/sp^2 vs. concentração de hidrogênio entre redes de filmes de a-C:H com coordenação crítica apresentando sítios sp^2 aglomerados e dispersos.

O modelo de duas fases de J. ROBERTSON é hoje o mais aceito para descrever a estrutura dos filmes de a-C:H. No entanto, estudos realizados recentemente concluíram que este modelo deve ser revisado [50-52]. J.K. WALTERS *et al.* [50], por

exemplo, não encontraram evidências da formação de grandes aglomerados aromáticos usando a técnica de difração de nêutrons. Pelo contrário, os sítios sp^2 estariam na forma olefínica e ainda poderiam ser responsáveis pela dureza nos filmes, que seria então controlada por uma estrutura intercruzada (*cross-linked*) de sítios sp^2 [31, 53], contradizendo o modelo de J. ROBERTSON.

Recentemente, J. ROBERTSON [53-55] propôs modificações em seu modelo. Segundo seus estudos, o intenso bombardeio iônico durante a deposição dos filmes causaria suficiente desordem na estrutura dos mesmos, limitando a formação de grandes aglomerados de sítios sp^2. J. ROBERTSON propõe então que os filmes de a-C:H sejam formados por pequenos aglomerados aromáticos e cadeias de sítios sp^2, ao invés de grandes ilhas dispersas de sítios sp^2 (Figura 2.11 [53]). Nessa nova proposta o *gap* dos filmes seria então controlado pela distorção dos anéis e cadeias e não pelo tamanho dos aglomerados como previamente sugerido.

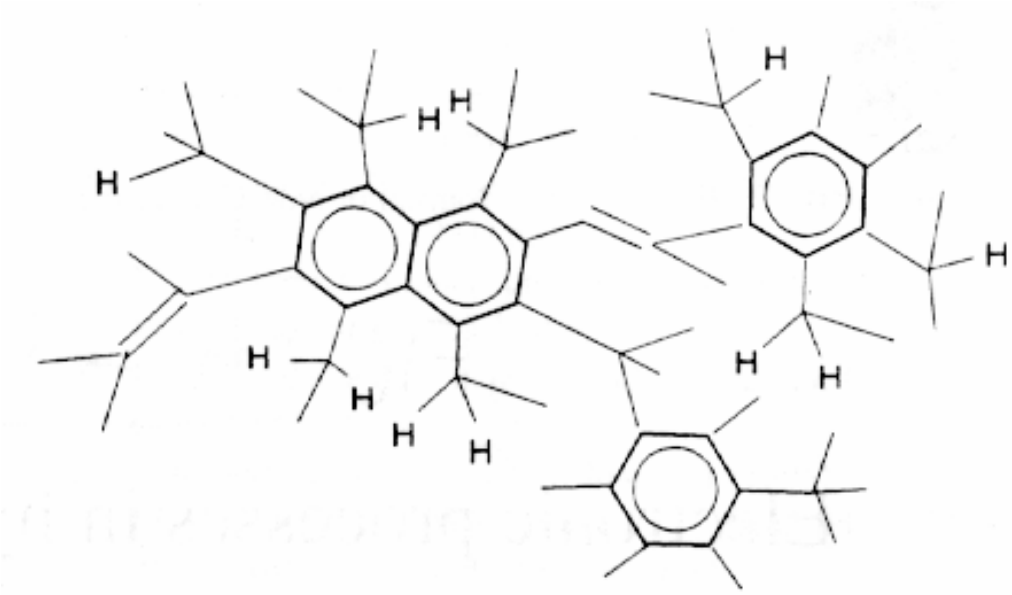


Figura 2.11 [53] – Diagrama esquemático da estrutura do a-C:H.

J. ROBERTSON [55] propôs então uma relação empírica na qual o *gap* óptico de todos os tipos de filmes de carbono a-C e a-C:H depende primariamente de suas frações sp^2, como mostra a Figura 2.12 [55]. Essa relação torna-se particularmente significante para baixas frações sp^2, quando filmes altamente tetraédricos (ta-C) possuem uma rede covalente bastante rígida, enquanto que filmes hidrogenados (a-C:H) possuem uma rede polimérica e pouco rígida, embora ambos apresentem valores de *gap*

semelhantes. Com isso o autor busca enfatizar que o *gap* dos filmes depende principalmente da fração sp^2, e não da rigidez da matriz sp^3.

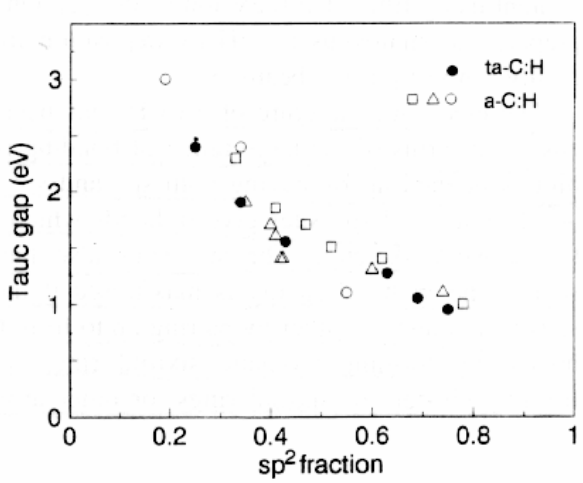


Figura 2.12 [55] – Correlação experimental entre o *gap* óptico (Tauc) e a fração sp^2 medida para vários tipos de filmes de carbono (ta-C, ta-C:H, a-C:H).

A partir da discussão acima fica claro que a determinação da estrutura de filmes duros de a-C:H é ainda hoje um assunto em aberto.

2.3.3 – Propriedades mecânicas:

a) Dureza e módulo elástico:

Como já foi mencionado anteriormente, a dureza é uma das propriedades mais interessantes dos filmes DLC, e por isso tem sido bastante explorada como parâmetro tecnológico [31, 39, 47, 56]. Valores típicos para a dureza desses filmes situam-se entre 10 e 25 GPa [39, 42], dependendo da razão sp^3/sp^2, da quantidade de hidrogênio, das condições e da técnica de deposição.

J. ROBERTSON [31] comparou os valores teóricos para o módulo de elasticidade (E) obtidos através dos modelos de sítios sp^2 aglomerados e dispersos em uma matriz sp^3 com valores experimentais (Figura 2.13 [31]). Como pode-se notar, os valores experimentais exibem um comportamento bastante similar àqueles calculados para sítios sp^2 aglomerados. Este modelo mostra que os valores de E são baixos para pequenos valores (negativos) de *self-bias* devido à predominância de grupos poliméricos, e declinante para altos valores de *self-bias* devido ao aumento na quantidade de sítios sp^2. Isso acontece pois os aglomerados sp^2 para estes filmes a-C:H

devem ser isolados e conseqüentemente não podem se intercruzar, contribuindo então para relaxar a rede.

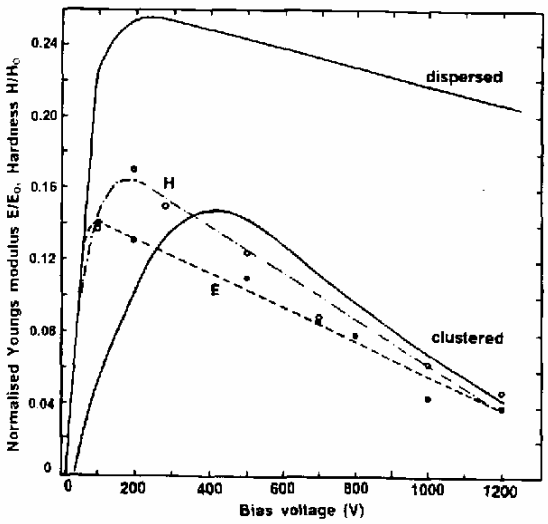


Figura 2.13 [31] – Comparação entre valores de módulo elástico teóricos e experimentais, normalizados pelo valor do diamante.

Resultados apresentados por S.J. BULL [39] para dureza e módulo elástico (medidos com um nanoindentador) apresentam comportamento semelhante (Figura 2.14 [13]).

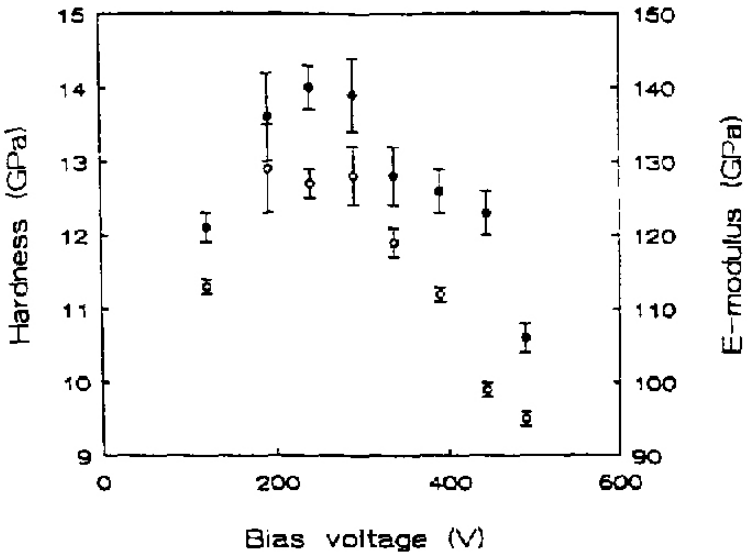


Figura 2.14 [39] – Valores de dureza (●) e módulo elástico (❍) em relação ao *self-bias* para filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD.

Por outro lado, F.C. MARQUES *et al.* [42, 57-59] obtiveram resultados relativamente diferentes para filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD a partir de CH_4. Apesar da dureza medida em seus filmes também decrescer em função do aumento do *self-bias*, esse decréscimo é bem mais moderado, como mostra a Figura 2.15a [42]. Nesta figura também estão representados os resultados obtidos por X. JIANG *et al.* [60], cujo comportamento dos valores de dureza estão de acordo com a estrutura de aglomerados sp^2 dispersos em uma matriz sp^3 proposta inicialmente por J. ROBERTSON [31].

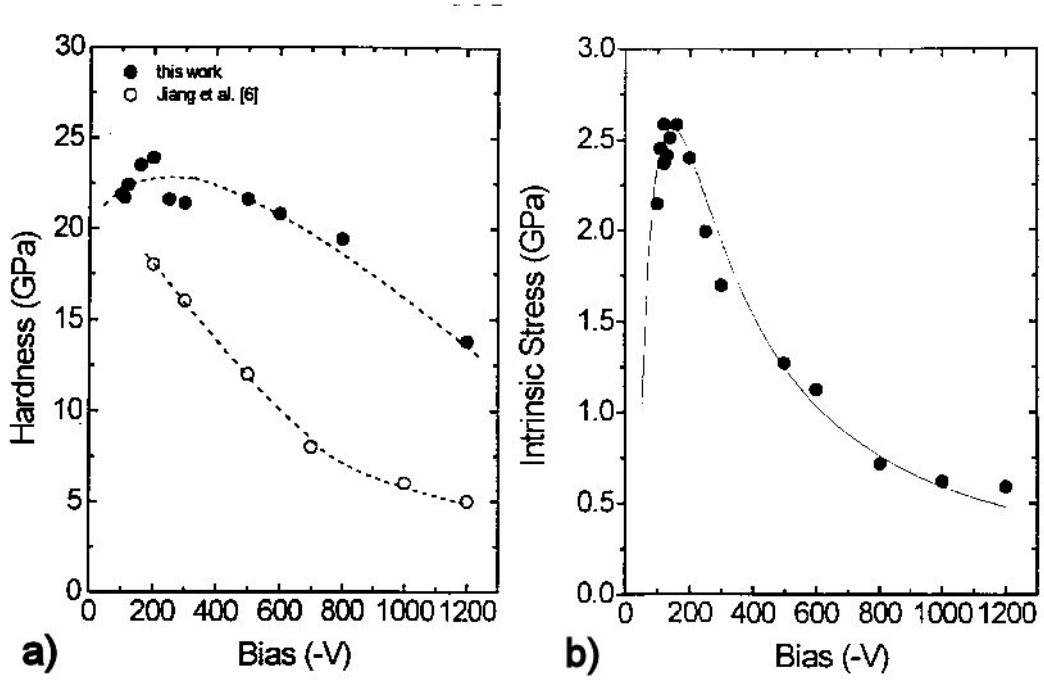


Figura 2.15 [42] – (a) Dureza em função do *self-bias* para filmes de a-C:H: (•) F.C. MARQUES *et al.*; (○) X. JIANG *et al.*; (b) Tensão em função do *self-bias* em filmes de a-C:H.

Os filmes produzidos por F.C. MARQUES *et al.* também apresentam um aumento da quantidade de sítios sp^2 à medida que o *self-bias* é aumentado, segundo medidas de espectroscopia Raman e *gap* óptico. Sendo assim, esses resultados indicam que é possível obter filmes relativamente duros, para altos valores (negativos) de *self-bias* (V_B = -800V), mesmo com grande quantidade de sítios sp^2. Em seus trabalhos, F.C. MARQUES *et al.* sugerem então que a quantidade de sítios sp^3 por si só não determina a dureza dos seus filmes preparados com valores muito negativos de *self-bias*. A dureza desses filmes seria então explicada por uma estrutura de sítios sp^2 intercruzados [31,

53]. O papel principal dos sítios sp^3 neste caso seria então o de tensionar a estrutura, contribuindo secundariamente para a dureza dos filmes (Figura 2.15b [42]).

b) Tensões internas e adesão:

Tensões internas em filmes finos podem surgir por diversos motivos [40], incluindo: a diferença de coeficientes de expansão térmica entre o filme e o substrato (tensões térmicas), a inclusão de impurezas na interface entre o filme e o substrato, a composição dos filmes, o intenso bombardeio durante a sua deposição, envolvendo o processo de crescimento e a estrutura dos mesmos, entre outros.

Como já foi comentado, filmes DLC depositados por rf-PACVD apresentam altos valores de tensões internas compressivas. O controle dessas tensões é muito importante porque filmes muito tensionados apresentam baixa adesão, o que pode limitar a espessura dos mesmos. Como os filmes DLC são quimicamente inertes, não apresentam intrinsecamente boa adesão para com vários tipos de substratos. Elementos que formam carbetos exibem os melhores valores de adesão e por isso são muitas vezes utilizados como intercamadas.

As tensões nos filmes DLC são em sua maioria intrínsecas e estão relacionadas à quantidade de carbono sp^3 dos filmes [31, 47], considerando o modelo de redes covalentes aleatórias já discutido [48]. A Figura 2.16a [47] mostra como a tensão interna compressiva em filmes DLC produzidos por rf-PACVD a partir de CH_4 varia com o *self-bias*, segundo resultados obtidos por M.A. TAMOR *et al.* [47] e outros autores. A tensão apresenta-se baixa em filmes poliméricos (*self-bias* baixo), aumenta rapidamente para um máximo próximo a -50V, e diminui gradualmente com o aumento do *self-bias*. Este comportamento pode estar relacionado com o processo de densificação do filme causada pelo bombardeio iônico, que apresenta comportamento semelhante. Segundo J. ROBERTSON [61], a densificação dos filmes de carbono pode ser explicada pelo modelo de subimplantação: para valores de *self-bias* pouco negativos (baixa energia de bombardeamento iônico) a densidade é baixa, pois os íons que chegam à superfície do filme em crescimento simplesmente aderem à mesma sem penetrar, formando ligações sp^2 e deixando o filme com caráter polimérico; para valores de *self-bias* mais negativos a energia de bombardeamento aumenta, e também a densidade dos filmes, pois os íons têm energia suficiente para penetrar no filme ocupando lugares intersticiais e formar ligações sp^3; já para valores de *self-bias* muito negativos, a energia de bombardeamento pode ser suficientemente alta para que o

excesso de energia não utilizado na penetração cause um fenômeno chamado de "*thermal spike*", no qual há um aquecimento local suficiente para que haja um relaxamento da estrutura, formando ligações sp^2, diminuindo a densidade dos filmes e deixando-os com caráter grafítico.

A Figura 2.16b [47] mostra como os valores de tensão estão relacionados à dureza dos filmes. A quantidade de carbono sp^3 não hidrogenado nesses filmes também apresenta um máximo no mesmo valor de *self-bias* em que a dureza e a tensão são altos. Os resultados apresentados na Figura 2.16 mostram então que há nesse caso uma boa relação entre quantidade de carbono sp^3 não hidrogenado, dureza e tensão. Isso sugere que, para estes filmes, a quantidade de sítios sp^3 é responsável não somente pela tensão como pela dureza dos mesmos.

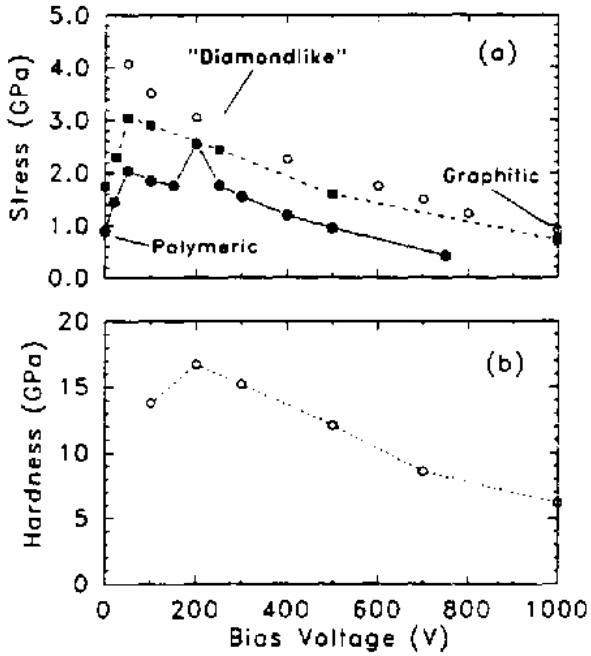


Figura 2.16 [47] – (a) Relação entre o *self-bias* e as tensões internas compressivas em 3 filmes de a-C:H preparados em diferentes laboratórios. (b) Valores de dureza de filmes a-C:H em função do *self-bias*.

Resultados semelhantes foram obtidos para os já mencionados filmes produzidos por F.C. MARQUES *et al.* [42, 57-59], como pode ser visto na Figura 2.15b [42]. Apesar de não haver nesse caso um relacionamento direto com a dureza dos filmes, a tensão interna é maior nos filmes com grande quantidade de sítios sp^3.

c) Propriedades ópticas:

A medida de propriedades ópticas como o *gap* e o índice de refração podem revelar importantes informações sobre a estrutura de filmes de carbono amorfo. Exemplos disso são os estudos feitos por F.W. SMITH [62], que investigou o comportamento do *gap* óptico de filmes de carbono amorfo tratados termicamente em várias temperaturas, como mostra a Figura 2.17 [62]. Pode-se notar que, até aproximadamente 400^{o}C, não ocorre variação nas medidas de *gap* (E_{opt}), mas acima desta temperatura de tratamento observa-se uma redução dos valores de E_{opt}, indicando a grafitização do material. Esses resultados estão de acordo com a recente proposta de J. ROBERTSON [55], comentada anteriormente, de que o aumento do *gap* estaria relacionado com a fração sp^2 existente nos filmes.

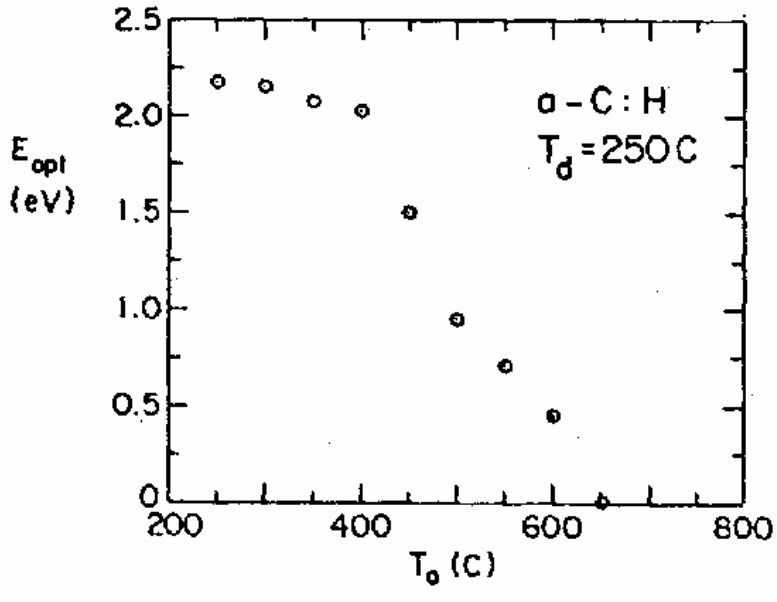


Figura 2.17 [62] – Medidas do *gap* óptico (E_{opt}) de filmes de a-C:H em função das temperaturas de tratamento térmico (Ta) nos mesmos.

Outro exemplo semelhante é o resultado obtido por F.C. MARQUES *et al.* [42] para filmes de a-C:H. A Figura 2.18 [42] mostra o comportamento do *gap* de Tauc (E_{Tauc}) em função do *self-bias* utilizado na deposição dos filmes. Pode-se notar que quanto mais negativo o valor do *self-bias*, menor é o *gap* dos filmes. Esse comportamento reflete o processo de grafitização (conversão $sp^3 \rightarrow sp^2$) que os filmes sofrem quando se aumenta a energia de bombardeio iônico (aumento do *self-bias*).

A adição de elementos como o oxigênio à estrutura dos filmes pode levar a um aumento do *gap*, deixando os filmes mais transparentes. A Figura 2.19 [24] mostra

resultados de *gap* óptico obtidos para filmes a-C:H com oxigênio incorporado produzidos a partir de C_2H_2 e O_2 em função da vazão de O_2. Nota-se um aumento do *gap* com o aumento da vazão de O_2.

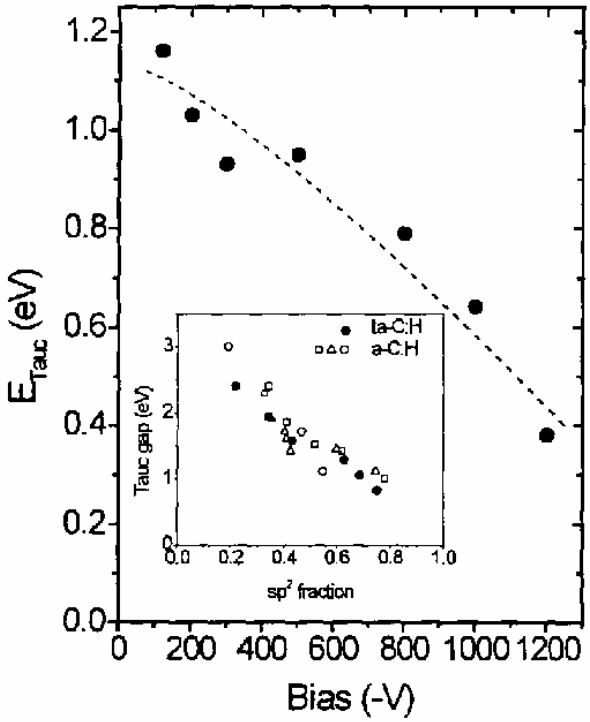


Figura 2.18 [42] – *Gap* de Tauc (E_{Tauc}) em função do *self-bias* para filmes de a-C:H.

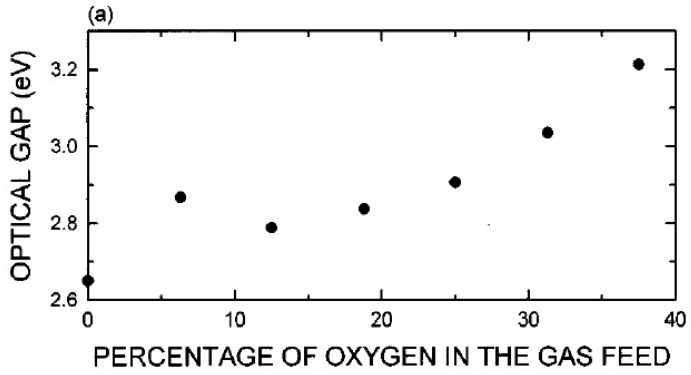


Figura 2.19 [24] – Comportamento do *gap* óptico em função da vazão de O_2 injetada no reator durante a produção de filmes a-C:H com incorporação de oxigênio.

Estudos mais recentes feitos por D.P. DOWLING *et al.* [63] sugerem uma correlação direta entre o índice de refração de filmes de carbono amorfo e seus valores de dureza, ou seja, quanto maior a dureza de um filme a-C ou a-C:H, não importando sua composição, maior será o seu o índice de refração.

d) Outras propriedades:

Filmes DLC também apresentam baixos valores de coeficiente de atrito. Esse comportamento pode estar relacionado aos altos valores de módulo elástico destes materiais e com o fato de que, assim como no diamante, a sua superfície seja passivada por estáveis ligações C-H. Estudos nessa área revelaram que o coeficiente de atrito dos filmes DLC aumenta fortemente com a umidade: de 0,05 a 12% de umidade relativa para 0,3 a 100% de umidade relativa [31].

Outra propriedade interessante nos filmes DLC é a sua alta resistência ao desgaste, já que esta propriedade normalmente varia diretamente com a dureza. Um fator que ainda pode limitar essa resistência, devido à liberação de calor durante a situação de abrasão, é a baixa estabilidade térmica dos filmes DLC, principalmente no caso de a-C:H, que começa a grafitizar com a perda de hidrogênio acima de 400^{o}C. Existem meios de se contornar esse problema aumentando a estabilidade térmica dos filmes pela incorporação de outros elementos como o silício, como será analisado mais adiante.

2.3.4 – Espectroscopia de infravermelho:

A espectroscopia de infravermelho pode ser usada para caracterizar qualitativamente as diferentes ligações que compõem a estrutura dos filmes de a-C:H.

J. RISTEIN *et al.* [69] estudaram os espectros de absorção de infravermelho em filmes de a-C:H depositados por rf-PACVD a partir de CH_4 em função da variação do *self-bias*. Seus resultados mostram um decréscimo nos picos associados ao modo de estiramento das ligações C-H_n (2800-3100 cm^{-1}) com o aumento do *self-bias*. Isso demonstra o decréscimo da quantidade de hidrogênio ligado no filme devido ao crescente bombardeio iônico provocado pelo aumento do *self-bias*.

M. BENLAHSEN *et al.* [70] também obtiveram resultados semelhantes para filmes do mesmo tipo. A análise dos espectros obtidos indicou que em filmes produzidos com valores pouco negativos de *self-bias* (-40V) o hidrogênio encontra-se predominantemente ligado a carbono sp^3 (picos na região < 3000 cm^{-1}), enquanto que uma grande fração do hidrogênio encontra-se ligado a carbono sp^2 (picos na região > 3000 cm^{-1}) para filmes depositados sob valores mais negativos de *self-bias* (-600V).

2.4 – Incorporação de Si em filmes de a-C:H:

A incorporação elementos como Si, N, Ti, Ge, entre outros, em filmes duros de a-C:H vem sendo estudada com o objetivo de resolver ou diminuir seus problemas e aprimorar suas propriedades [12-18, 68, 71-75]. Esta seção trata de mostrar as principais conseqüências da adição de Si em filmes de a-C:H e a influência dos parâmetros de deposição desses filmes sobre suas propriedades. Vários dos resultados que serão apresentados foram desenvolvidos no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE, refletindo a extensa experiência desenvolvida por esse grupo na produção de filmes Si-DLC.

2.4.1 - Influência dos parâmetros de deposição:

A.L. BAIA NETO *et al.* [71] estudaram filmes de a-C:H:Si produzidos por rf-PACVD a partir de misturas de SiH_4 e CH_4. A Figura 2.20 [71] mostra como a concentração de SiH_4 na mistura está relacionada com a fração de Si incorporado e a taxa de deposição dos filmes. Nota-se que filmes produzidos com mais SiH_4 na mistura gasosa apresentam maior teor de Si incorporado. Além disso, a adição de mais SiH_4 na mistura leva a um aumento na taxa de deposição.

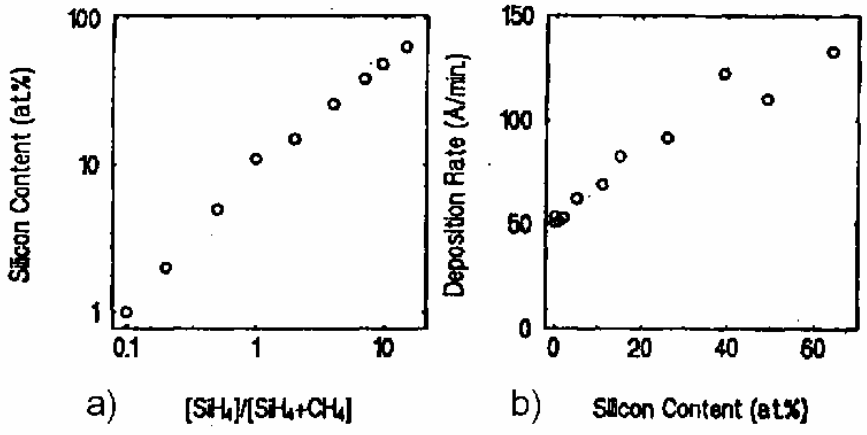


Figura 2.20 [71] – (a) Teor de Si incorporado em função da fração de SiH_4 na mistura gasosa. (b) Taxa de deposição em função do teor de Si incorporado nos filmes.

Resultados mais recentes envolvendo um estudo mais detalhado da incorporação de Si em filmes DLC foram obtidos por J.C. DAMASCENO *et al.* [16], dando origem a uma tese de mestrado no PEMM/COPPE [15]. Esses trabalhos envolveram a deposição de filmes Si-DLC pela técnica rf-PACVD a partir de misturas gasosas com diferentes

concentrações de SiH_4 e CH_4 em várias condições de *self-bias*, representando portanto uma extensão dos trabalhos de A.L. BAIA NETO *et al.* [12, 71]. Esses resultados também mostram um aumento da concentração de Si incorporado e da taxa de deposição com o aumento da fração de SiH_4 utilizada na mistura (Figura 2.21 [15]). Isso pode ser explicado pela baixa energia de dissociação da SiH_4 em relação ao CH_4 (Tabela 2.4 [68]). Dessa forma, com o aumento da fração de SiH_4 na mistura, há mais espécies dissociadas no plasma disponíveis para reação, o que faz com que a taxa de deposição aumente.

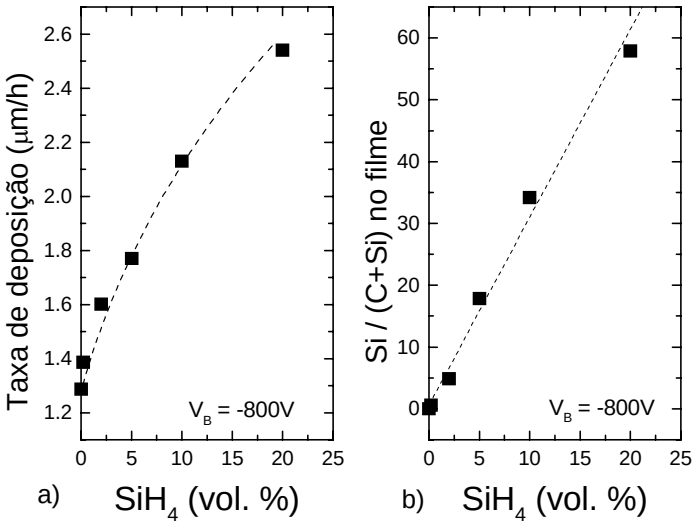


Figura 2.21 [15] - Variação da (a) taxa de deposição e da (b) razão Si/(C+Si) em função da fração de SiH_4 na mistura gasosa para um *self-bias* de -800V.

W.-J. WU e M.-H. HON [18, 68] estudaram a influência da potência rf (P) durante a deposição de filmes de a-C:H:Si. Os filmes foram depositados por rf-PACVD pela decomposição de CH_4 e SiH_4, em fluxos constantes, misturados com Ar. Os resultados obtidos mostraram que a variação da potência rf provoca modificações na composição e na estrutura desses filmes. O conteúdo atômico de carbono em relação a quantidade total de silício e carbono (C/(Si+C)) aumenta quando a potência rf aumenta (de 60% em P = 40 W para 92% em P = 200 W). Sendo a energia de dissociação do CH_4 maior que a do SiH_4, como mostra a Tabela 2.4 [68], os autores explicam que, para baixos valores de potência, a maioria das moléculas de SiH_4 se decompõe, enquanto somente uma pequena fração de CH_4 é dissociada. Com o aumento da potência, a fração

de SiH_4 dissociada não deve aumentar muito, ao passo que a fração de CH_4 dissociada aumenta, resultando no aumento da fração de carbono no filme.

Tabela 2.4 [68] – Energias de dissociação do SiH_4 e do CH_4.

$SiH_4 \rightarrow Si^+ + 2H_2$	11.7 eV
$SiH_4 \rightarrow Si^+ + H_2 + 2H$	16.1 eV
$SiH_4 \rightarrow SiH_2^+ + H_2$	11.9 eV
$SiH_4 \rightarrow SiH_3^+ + H$	12.4 eV
$CH_4 \rightarrow CH_2^+ + H_2$	15.2 eV
$CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H$	14.3 eV
$CH_4 \rightarrow CH_4^+$	12.7 eV

Mais uma vez resultados semelhantes foram obtidos por J.C. DAMASCENO *et al.* [15, 16], como mostra a Figura 2.22 [15]. É importante lembrar que a variação da potência rf neste caso está diretamente relacionada à variação do *self-bias* e, conseqüentemente, à energia de bombardeio iônico. Segundo esses resultados, à medida que se aumenta $|V_B|$, aumenta-se também a taxa de dissociação do CH_4 em relação ao SiH_4, fazendo com que a razão Si/C dos filmes tenda a se igualar à razão Si/C do plasma. Além disso, estimativas baseadas nestes resultados mostram que a taxa de deposição devida aos átomos de Si independem do *self-bias*, enquanto que a taxa de deposição devida aos átomos de C aumenta com o aumento de $|V_B|$ [15]. Por outro lado, a fração de hidrogênio nos filmes analisados diminui com o aumento do *self-bias*, como acontece para filmes puros de a-C:H [31, 36, 37, 43, 70, 76]. Isso se deve ao aumento do bombardeio iônico causado pelo aumento do *self-bias*, fazendo com que os átomos de hidrogênio sejam arrancados da superfície dos filmes em crescimento.

Essa redução da quantidade de hidrogênio foi também constatada por medidas de espectroscopia de infravermelho realizadas por W.-J. WU e M.-H. HON [18, 68] e por J.C. DAMASCENO [15] (Figura 2.23a). Em ambos os casos observou-se uma redução do pico relacionado ao modo de estiramento das ligações $C\text{-}H_n$ (2800-3100 cm^{-1}) com o aumento da potência rf (aumento do *self-bias*), demonstrando o decréscimo da quantidade de hidrogênio ligado no filme. Além disso, J.C. DAMASCENO também pôde observar uma redução do pico correspondente ao estiramento das ligações $Si\text{-}H_n$ com o aumento de $|V_B|$ [15] (Figura 2.23b).

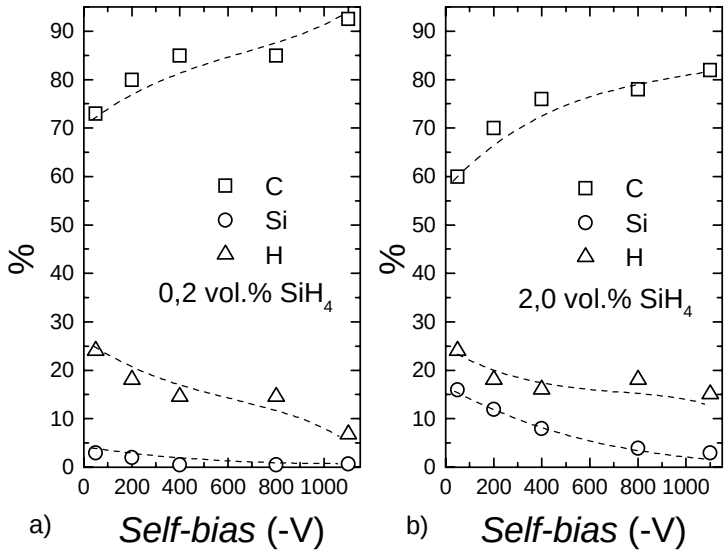


Figura 2.22 [15] – Composição atômica de filmes Si-DLC preparados com (a) 0,2 e (b) 2,0 vol.% de SiH_4 no plasma em função do *self-bias*.

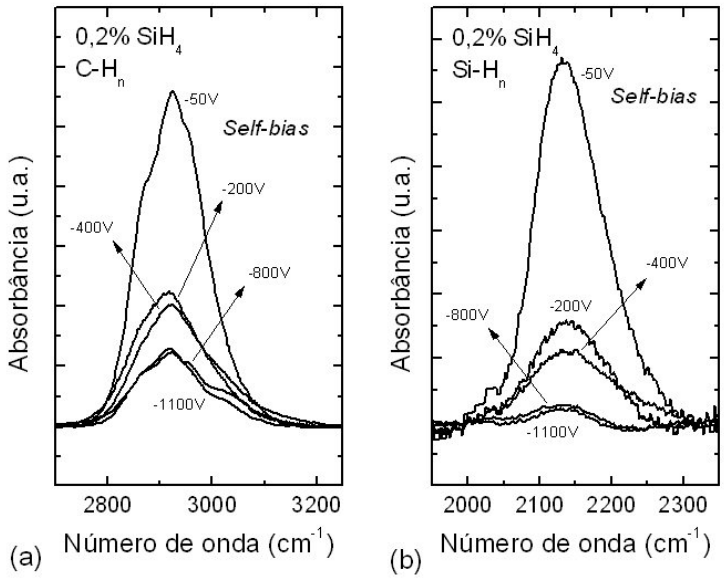


Figura 2.23 [15] – Espectros de infravermelho correspondentes à região das ligações (a) $C\text{-}H_n$ e (b) $Si\text{-}H_n$ de filmes Si-DLC (preparados com 0,2 vol.% de SiH_4 no plasma) para diferentes valores de *self-bias*.

As Figuras 2.24a e 2.24b [15] mostram o comportamento da dureza e da tensão interna dos filmes Si-DLC estudados por J.C. DAMASCENO *et al.* [15, 16]. Na Figura 2.24b observa-se que a tensão interna é baixa para valores de *self-bias* (V_B) em torno de -50V, alta para V_B em torno -200V – que é a região comumente utilizada para produção de filmes DLC [31, 39] depositados a partir de CH_4 – e diminui a partir daí para valores

mais negativos de V_B. Esse comportamento é semelhante ao que acontece para filmes puros de a-C:H [47] podendo estar relacionado ao processo de densificação explicado por J. ROBERTSON [61], como já foi comentado.

Por outro lado, o comportamento dos valores de dureza para esta mesma série mostrou-se surpreendente. Nota-se na Figura 2.24a um leve aumento dos valores de dureza com o aumento do valor de *self-bias*, para ambas as frações de SiH_4 utilizadas. Mesmo para altos valores de V_B não foi verificada redução dos valores de dureza, em contraste com o que é normalmente observado para filmes puros de a-C:H [60]. Isso mostra que a dureza desses filmes, assim como no caso dos filmes de a-C:H preparados por F.C. MARQUES *et al.* [42, 57-59], pode não estar totalmente relacionada com uma alta concentração de ligações sp^3, já que para altos valores negativos de *self-bias* estes filmes apresentam caráter sp^2 elevado, como observado por espectroscopia Raman. Tal comportamento pode ser entendido de duas formas diferentes [16]: (a) pode-se admitir que a estrutura do material é tal que átomos de carbono sp^2 também contribuam para as suas propriedades mecânicas, pela sugestão da existência de uma estrutura de cadeias intercruzadas de sítios sp^2 [15, 31, 53]; ou, mais plausivelmente, (b) que as propriedades mecânicas não sejam somente dependentes da razão sp^2/sp^3, mas também das propriedades de ligação do material, em particular da hidrogenação da matriz sp^3. Ou seja, filmes depositados com valores muito negativos de V_B podem apresentar alta dureza devido à sua reduzida densidade de ligações C-H (sp^3).

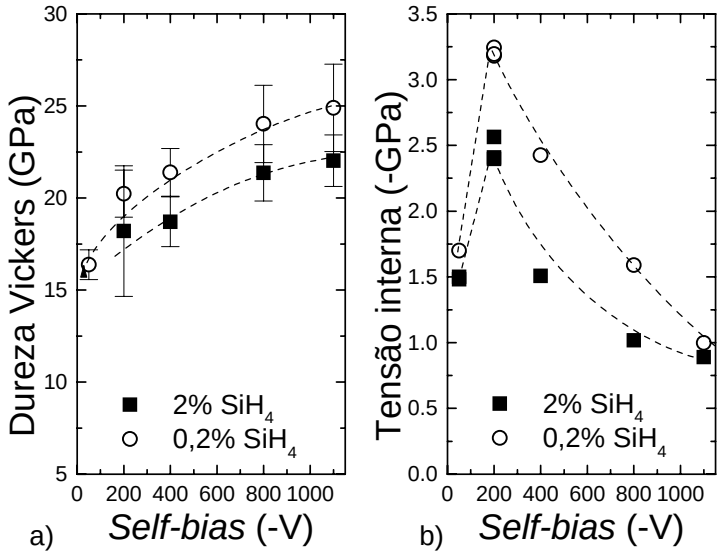


Figura 2.24 [15] – Valores de: (a) dureza e (b) tensão interna em função do *self-bias* para filmes Si-DLC depositados por rf-PACVD com 0,2 e 2,0 vol% de SiH_4 na mistura gasosa.

2.4.2 - Efeitos da incorporação de Si:

O alto nível de tensões internas nos filmes DLC é o fator mais importante que ainda limita a sua utilização em aplicações tribológicas. Essas tensões limitam a espessura dos filmes (< 2 μm) e contribuem para uma baixa adesão.

Os resultados obtidos por A.L. BAIA NETO *et al.* [12] revelaram que mesmo a incorporação de uma pequena quantidade de silício (~ 1 at.%) leva a uma apreciável redução de tensões, enquanto que os valores de dureza não são alterados até pelo menos 50 at.% de Si incorporado (Figura 2.25 [12]). Resultados semelhantes foram obtidos por W.C. VASSELL *et al.* [38], como pode ser observado nas Figuras 2.26 e 2.27 [38].

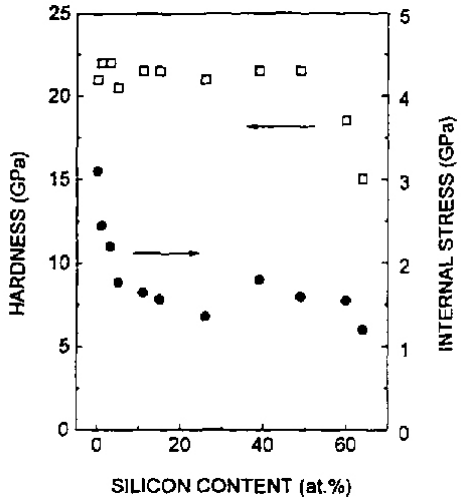


Figura 2.25 [12] – Tensão interna residual (●) e dureza (□) de filmes Si-DLC em função da concentração de Si.

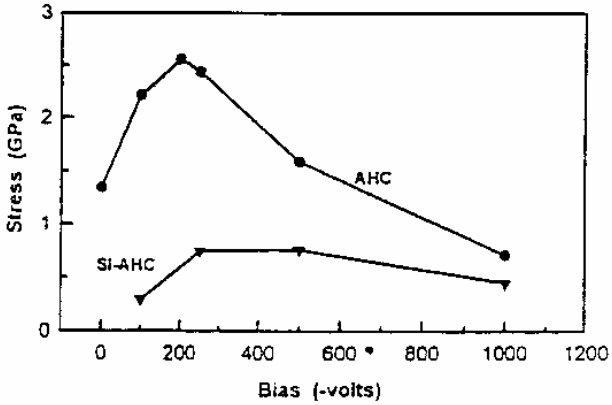


Figura 2.26 [38] – Valores de tensão interna para filmes Si-DLC com 10 at.% de Si (Si-AHC) e filmes DLC (AHC) em função do *self-bias*.

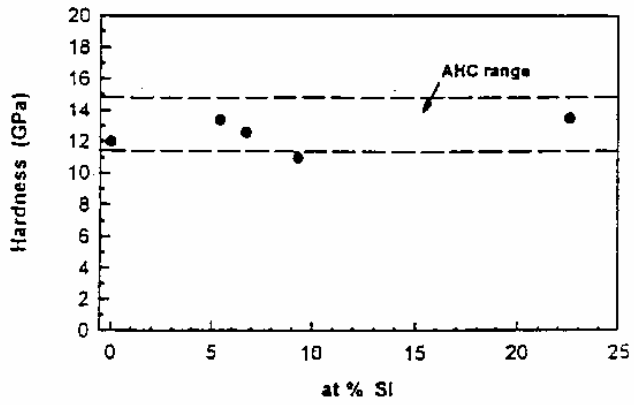


Figura 2.27 [38] – Comparação da dureza de filmes DLC com filmes Si-DLC em relação à concentração de Si. A linha pontilhada indica a faixa de dureza para filmes DLC.

Já nos trabalhos de J.C. DAMASCENO *et al.* [15, 16], também foi possível encontrar resultados semelhantes. A incorporação de Si pelo aumento da fração de SiH_4 na mistura com CH_4, levou a uma grande redução das tensões internas, enquanto que a dureza dos filmes permaneceu em valores relativamente altos (acima de 20 GPa) como mostram as Figuras 2.28a e 2.28b [15, 16].

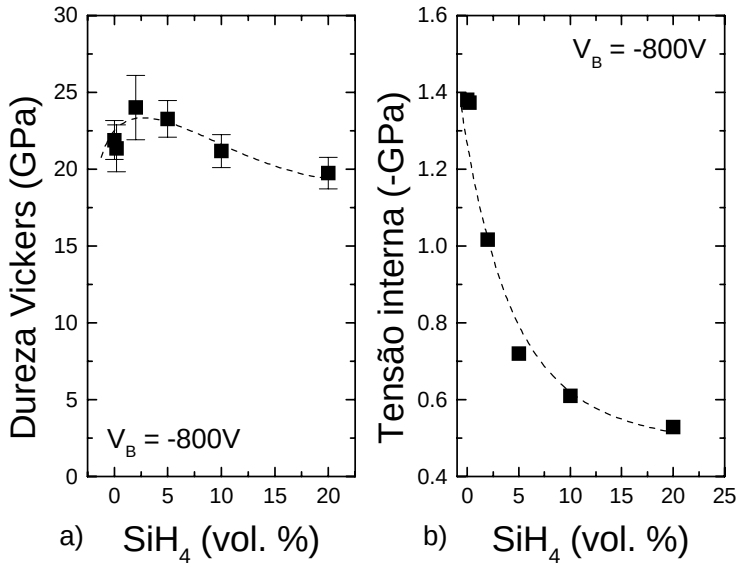


Figura 2.28 [15, 16] – Valores de: (a) dureza e (b) tensão interna em função da fração de SiH_4 utilizada na mistura gasosa para filmes Si-DLC depositados por rf-PACVD com V_B = -800V.

Resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho e técnicas de recuo elástico [12, 13] revelaram que os átomos de Si são incorporados na rede amorfa substituindo os átomos de carbono. Esse resultado sugere que o mecanismo de alívio de tensões não está relacionado a uma diminuição do número de coordenação médio da rede (Z), como no caso de filmes incorporados com N [72, 73]. Pelo contrário, a incorporação de Si contribui para um aumento de Z devido aos seguintes motivos [12, 13, 68]: (i) as ligações com o hidrogênio não são alteradas pela adição de Si; (ii) os átomos de carbono, que podem ter coordenação três ou quatro, são substituídos por átomos de Si, que não fazem ligações π, ou seja, só apresentam coordenação quatro; (iii) resultados de espectroscopia Raman sugerem um aumento da razão sp^3/sp^2.

A.L. BAIA NETO *et al.* [12] tentaram investigar o mecanismo de alívio de tensões pela incorporação de Si utilizando medidas de efusão de hidrogênio em amostras contendo diferentes concentrações de Si. Seus resultados revelaram que, à medida que se adiciona Si, o pico de efusão fica mais largo e se desloca para temperaturas mais elevadas (Figura 2.29 [12]). Para filmes de a-C:H, picos estreitos podem ser atribuídos segundo diversas observações experimentais à explosão de *voids* isolados e picos largos à uma alta densidade de *voids* interconectados [77]. Segundo A.L. BAIA NETO *et al.*, a Figura 2.29 mostra a superposição de ambos os mecanismos. Sendo assim, à medida que se adiciona Si, o mecanismo de evolução de hidrogênio por dessorção através de uma rede de *voids* predomina sobre aquele através da explosão de *voids* isolados. A incorporação de Si resultaria então num material menos compacto, com uma maior densidade de *voids*, o que poderia contribuir para o alívio de tensão nos filmes.

Outros autores [18, 68] sugerem que o alívio de tensão associado à incorporação de Si se deve ao aumento do comprimento das ligações que formam o filme, já que a ligação Si-C (1,89 Å) é mais longa que a ligação C-C (1,54 Å).

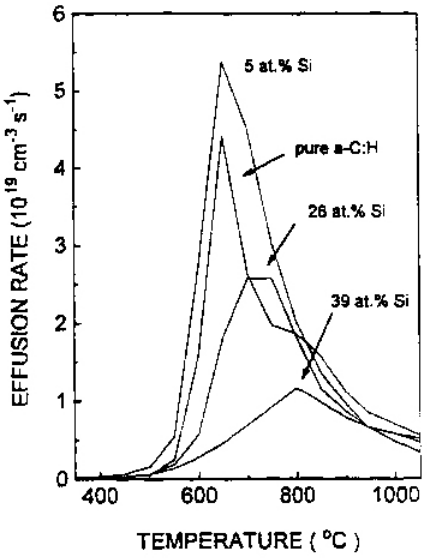


Figura 2.29 [12] – Espectro de efusão de hidrogênio para filmes de a-C:H puro e com concentrações de Si de 5 at.%, 26 at.%, 39 at.%.

Um outro efeito importante da incorporação de Si em filmes DLC é a inibição do processo de grafitização e perda de hidrogênio que ocorre em altas temperaturas, ou seja, filmes Si-DLC apresentam maior estabilidade térmica. De fato, A.L. BAIA NETO *et al.* [13] mostram que, com o aumento da concentração de Si, filmes produzidos com V_B = -200V submetidos a tratamentos térmicos perdem cada vez menos hidrogênio.

A Figura 2.30 [13] mostra como filmes Si-DLC com elevado conteúdo de Si resistem melhor ao processo de grafitização. Esta figura apresenta os resultados de espectroscopia Raman [64-66] realizados em amostras preparadas com diversas concentrações de Si antes e após tratamento térmico a 500^{o}C. Nota-se que, para baixas concentrações de Si, o espectro Raman sofre grande modificação quando as amostras são tratadas termicamente: observa-se o aparecimento do chamado pico D (~1355 cm^{-1}) [65], associado ao grau de desordem do material, evidenciando a sua grafitização. Para altas concentrações de Si, o espectro Raman não é muito modificado após o tratamento térmico. Além disso, a incorporação de Si desloca o pico G (correspondente ao pico do grafite monocristalino ~ 1575-1580 cm^{-1} [65]) para números de onda mais baixos, o que vem sendo interpretado por A.L. BAIA NETO *et al.* [13] como redução do caráter sp^2 dos filmes.

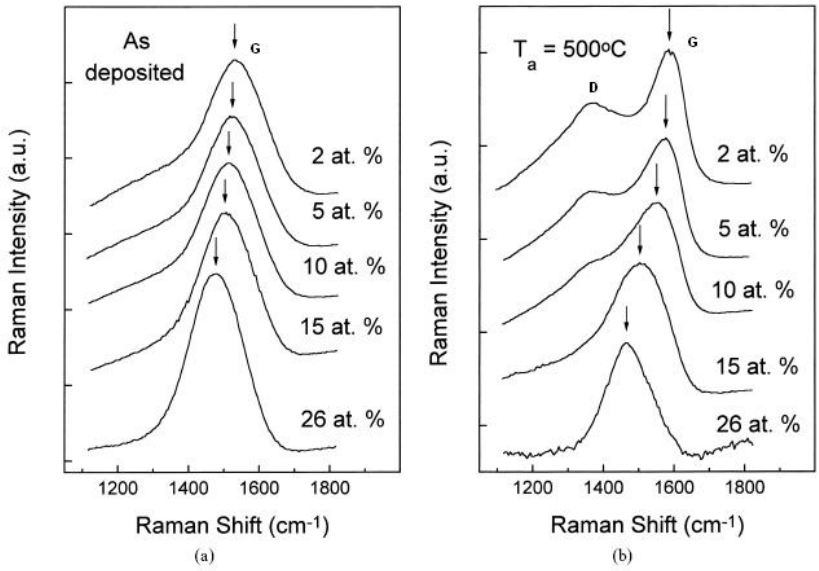


Figura 2.30 [13] – Espectros Raman para: (a) amostras sem tratamento térmico; (b) amostras tratadas a 500^{o}C para diferentes concentrações de Si.

A inibição do processo de grafitização pela incorporação de Si em filmes DLC também pôde ser observada no estudo feito por J.C. DAMASCENO [15]. A Figura 2.31 [15] mostra resultados de espectroscopia Raman obtidos para filmes Si-DLC produzidos com V_B = -800V em função de diferentes concentrações de Si incorporado. Na Figura 2.31a observa-se um deslocamento da posição do pico G do espectro Raman para números de onda menores (na direção do pico encontrado para filmes de a-SiC [78]), e a Figura 2.31b mostra uma diminuição da razão entre as intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) para um aumento da concentração de Si incorporado nos filmes. O crescimento da razão I_D/I_G está associado ao crescimento desordenado dos aglomerados grafíticos, ao passo que o seu declínio sugere um aumento do grau de ordenação dos filmes [65, 67]. Essas mudanças na posição do pico G e na razão I_D/I_G têm sido utilizadas por vários pesquisadores como uma indicação do processo de grafitização [13, 14, 18, 68]. Nota-se, portanto, uma inibição do processo de grafitização nos filmes de J.C. DAMASCENO [15], que seria provocado pelo *self-bias* elevado (-800V), com a adição de Si ao filme.

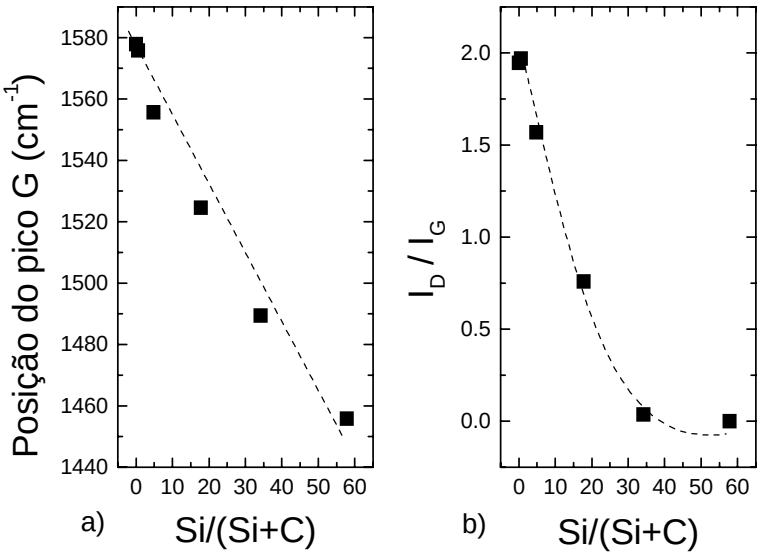


Figura 2.31 [15] – Espectroscopia Raman: (a) posição do pico G e (b) razão I_D/I_G em função da razão Si/(Si+C) para filmes Si-DLC depositados por rf-PACVD.

A explicação para que a incorporação de Si venha a inibir o processo de grafitização é o fato do Si somente fazer ligações com coordenação quatro, ou seja, é menos provável que a rede amorfa venha a sofrer a conversão $sp^3 \rightarrow sp^2$ devido à estabilização da mesma pelos átomos de Si [13].

De acordo com S.S. CAMARGO JR. *et al.* [12, 13], o processo de deterioração de filmes a-C:H submetidos a tratamentos térmicos ocorre em três estágios: (i) carbonização com a perda de hidrogênio e a conseqüente formação de ligações C=C, (ii) polimerização com a conversão de grupos olefínicos C=C em grupos aromáticos mais estáveis e (iii) grafitização dos grupos aromáticos em camadas grafíticas.

Sendo assim, S.S. CAMARGO JR. *et al*. puderam associar o processo de saída de hidrogênio à grafitização: átomos de hidrogênio, segregados pelo crescimento das ilhas sp^2 (em detrimento da matriz sp^3), se acumulariam em certas regiões do material formando bolhas que explodiriam quando a pressão em seu interior atingisse um certo nível. Em seguida, o grande número de ligações sp^2 formadas seria então convertida em anéis aromáticos e finalmente em camadas grafíticas. A explosão dessas bolhas estaria relacionada aos picos estreitos dos espectros de efusão, antes atribuído genericamente à explosão de *voids* isolados.

Além da elevada estabilidade térmica desses filmes ao vácuo, os mesmos também apresentam elevada resistência à oxidação quando expostos ao ar, como pôde ser constatado por W.C. VESSELL *et al.* [38] ao fazer tratamentos térmicos ao ar livre (Figura 2.32).

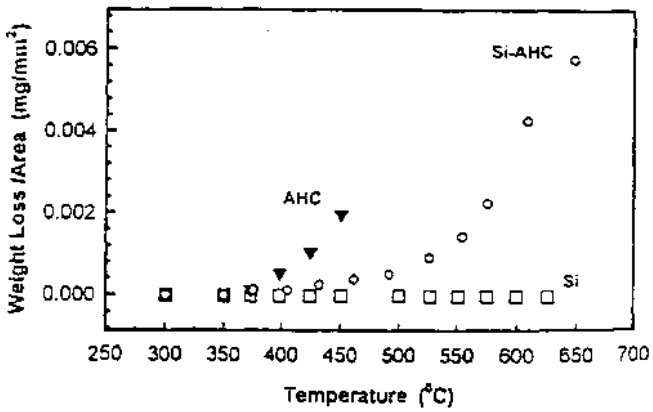


Figura 2.32 [38] – Perda de peso por área para filmes DLC (AHC) e Si-DLC (Si-AHC) em função da temperatura de tratamento (2,5 horas ao ar livre).

A incorporação de Si também mostra seus efeitos na alteração das propriedades ópticas dos filmes Si-DLC. A Figura 2.33 [21] mostra o comportamento do *gap* óptico (E_o) em relação à fração de Si incorporado no filme. Pode-se notar um máximo para E_o em torno de 40 at.% de Si. J. ROBERTSON [22] explicou este comportamento da seguinte forma: à medida que a fração de Si incorporado aumenta, o material vai perdendo a capacidade de formar sítios sp^2 que contribuem para a redução do *gap* (já que o Si só pode ser encontrado na forma sp^3), logo o *gap* aumenta. Com o subseqüente aumento da incorporação de Si, as fortes ligações C-C passam a ser substituídas por ligações mais fracas Si-C e, a partir do ponto estequiométrico, por ligações ainda mais fracas Si-Si, contribuindo para a redução do *gap*.

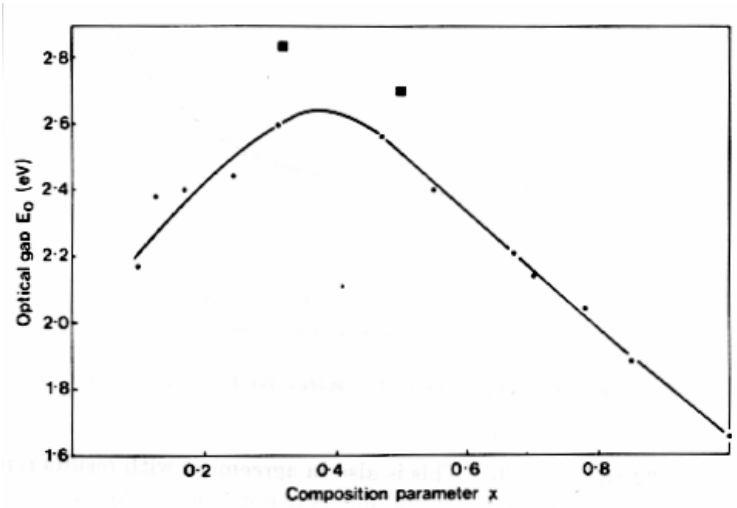


Figura 2.33 [21] – Comportamento do *gap* óptico (E_o) em relação a fração de Si incorporado em filmes a-C_{1-x}:Si_x:H.

A incorporação de Si também contribui para o aumento do índice de refração do filme, como mostra a Figura 2.34 [21].

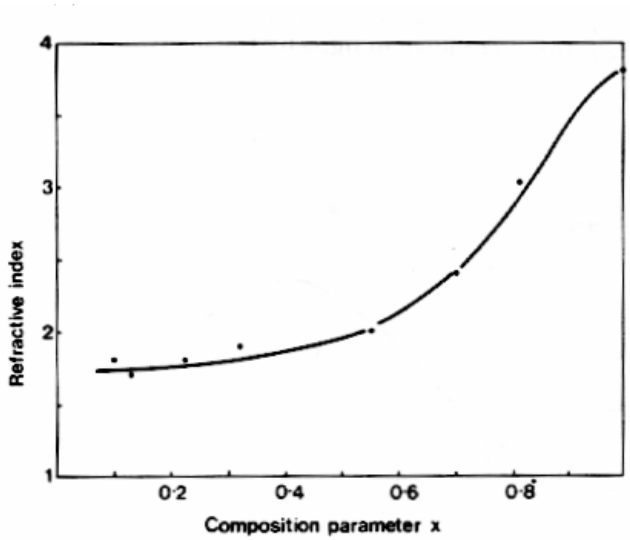


Figura 2.34 [21] – Comportamento do índice de refração em relação a fração de Si incorporado em filmes a-C_{1-x}:Si_x:H.

2.5 – Filmes Si-DLC com oxigênio incorporado:

A incorporação de oxigênio em filmes Si-DLC pode trazer uma série de benefícios como a redução das tensões internas e o aumento do *gap* óptico (melhor transparência no visível para aplicações ópticas) [23, 24, 79], mantendo boas propriedades mecânicas.

2.5.1 – Filmes Si-O-C-H (“oxi-carbeto de silício hidrogenado”):

Filmes altamente resistentes à abrasão compostos por Si, O, C e H podem ser produzidos pela técnica de bombardeio por feixe iônico, como é o caso por exemplo das camadas protetoras produzidas por uma empresa norte-americana para aplicações ópticas [7]. A técnica de bombardeio por feixe iônico tem a vantagem de não submeter os substratos a uma exposição direta ao plasma, já que o mesmo fica confinado separadamente e os íons formados são acelerados na direção do substrato para formar o filme. Com isso evita-se que o substrato seja bombardeado pelos elétrons altamente energéticos gerados no plasma e que podem danificar a sua superfície. Isso faz com que essa técnica seja especialmente apropriada para deposição em substratos com baixa resistência térmica, como em lentes poliméricas para aplicações ópticas por exemplo. O recobrimento resultante tem características protetoras (resistente ao risco e a agentes corrosivos) e ótima transparência no visível.

A deposição desses filmes em substratos poliméricos (lentes de resina acrílica ou de policarbonato) normalmente envolve uma etapa de pré-tratamento, que consiste no bombardeamento da superfície dos substratos por íons energéticos (Ar) e/ou na sua exposição a espécies reativas (mistura Ar e O_2). Durante essa etapa são removidos contaminantes superficiais (hidrocarbonetos residuais, óxidos na superfície, e outros materiais indesejáveis não removidos pela limpeza prévia com ultra-som) e, quando utilizado O_2, uma ativação da superfície ocorre (vide Capítulo 3). Esse pré-tratamento superficial é fundamental para que haja uma boa adesão entre o substrato e o filme que será depositado. Na etapa de deposição, os filmes são formados pelo bombardeio de íons provenientes de um plasma originado pela decomposição de gases siloxanos. A composição dos filmes pode ser variada pela adição controlada de gases como SiH_4 ou O_2 ao plasma.

Eventualmente podem ser acrescentadas mais camadas. Um exemplo seria a deposição de um filme DLC sobre a camada de Si-O-C-H, para um reforço das propriedades mecânicas do conjunto. Podem também ser produzidas camadas refletivas com cores diferentes para lentes de óculos esportivos ou de sol. Para isso deposita-se uma fina (< 100Å) camada metálica por evaporação antes da deposição da camada final. Mudando-se a posição da camada metálica em relação à superfície da camada final pode-se variar as cores refletidas por fenômenos de interferência.

A Tabela 2.5 [7] mostra alguns resultados obtidos para a filmes Si-O-C-H depositados com diferentes fluxos de entrada dos gases precursores hexametildisiloxano (HMDSO) e oxigênio.

Tabela 2.5 [7] - Resultados obtidos para a filmes Si-O-C-H depositados com diferentes fluxos de entrada dos gases precursores hexametildisiloxano (HMDSO) e oxigênio.

HMDSO (sccm)	Oxigênio (sccm)	Espessura (microns)	Dureza (GPa)	*haze** (%)	STM** (%)	*Taber haze**** (%)
131	0	12,8	1,4	2,7	3,1	8,1
99	33	12,3	2,1	1,8	2,9	1,1
66	66	10,1	3,1	1,3	2,5	1,2
33	100	6,1	4,2	0,96	2,2	1,9
Margard****		-	0,5	-	1,4	5,8
Vidro		-	6,0	-	-	1,4

*Haze [80] – grau de opacidade de um objeto (que seria transparente) causado pelo espalhamento da luz em seu interior ou na sua superfície. Nesse caso o *haze* foi medido logo após a deposição dos filmes.
**STM (*strain to microcracking*) – grau de deformação do substrato num teste de dobramento transversal de três pontas antes da ocorrência de microtrincas no recobrimento.
***Taber *haze* – variação percentual do *haze* medido antes e após a aplicação de um teste de abrasão do tipo Taber em condições padrões para todas as amostras.
****Margard – recobrimento polimérico comercial a base de polisiloxano utilizado para proteção (apenas para comparação).

Como pode ser notado, o aumento do fluxo de O_2 levou a uma redução da taxa de deposição, já que os tempos de deposição foram os mesmos para todas as amostras, e a um surpreendente aumento da dureza, mesmo com redução da tensão interna (não mostrada da tabela). Os autores do trabalho atribuem a redução da tensão com o aumento da dureza à ação ativadora dos íons de oxigênio, que retiram os átomos de carbono da superfície durante o crescimento dos filmes, sendo essa uma particularidade da técnica de feixe iônico empregada [7]. Por outro lado, filmes produzidos com grande fluxos de O_2 são menos flexíveis, pois apresentam microtrincas quando submetidos a um menor grau de deformação. Além disso, filmes produzidos com fluxos intermediários de oxigênio apresentam maior resistência a abrasão, já que a variação percentual do *haze* após o teste Taber é mínima, sendo menor que a sofrida pelo vidro. Os resultados obtidos para os filmes Si-O-C-H mostram que os mesmos são mais duros, mais flexíveis e mais resistentes ao desgaste que alguns recobrimentos poliméricos comerciais.

2.5.2 – Filmes DLN (*Diamond-Like Nanocomposites*):

Filmes Si-O-C-H também podem ser produzidos de forma a segregar fases amorfas formando um material nanocompósito, como é o caso dos filmes DLN [23, 25-29].

Filmes DLN, ou nanocompósitos do tipo diamante, podem ser considerados como uma classe de filmes semelhantes aos filmes DLC mas que possuem um extraordinário conjunto de propriedades. Esse novo material consiste de uma rede de átomos de carbono, em maioria na forma de ligações sp^3 semelhantes ao DLC, e átomos de hidrogênio (a-C:H), e uma rede de átomos de silício e oxigênio (a-Si:O), resultando numa estrutura puramente amorfa. Essas características podem ser atingidas por diversos métodos de preparação, mas com condições de deposição muito bem controladas [29].

Essas duas redes interpenetrantes que compõem os filmes DLN estão dispostas de forma que as ligações entre elas seja mínima [28]. Essa estrutura leva a tensões internas menores que as encontradas nos filmes DLC e, conseqüentemente, a uma boa adesão para diferentes tipos de substratos. Por outro lado, a dureza desses filmes (12-17 GPa) é ligeiramente menor que a de filmes DLC (15-25 GPa) [26]. Outras propriedades benéficas desses filmes incluem uma alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de atrito e uma alta resistência ao desgaste.

Em alguns casos esses filmes podem ainda ser dopados com metais, gerando materiais conhecidos por Me-DLN [25, 29]. Nesses casos, torna-se possível a produção de materiais com propriedades elétricas muito bem controladas, sem que haja perda no caráter DLC dos filmes.

Em geral, filmes DLN são depositados por técnicas que envolvem a decomposição de um precursor contendo Si, O, C e H (siloxanos). Essas substâncias são líquidas nas condições ambientes e são normalmente vaporizadas e então ionizadas para formar o plasma.

3
Recobrimentos Protetores para Polímeros

O uso de polímeros orgânicos sintéticos na tecnologia moderna tem crescido cada vez mais nos últimos anos, tanto para aplicações de tecnologia de ponta quanto para produtos comerciais corriqueiros. Os polímeros têm substituído materiais tradicionais de engenharia tais como metais, vidro ou cerâmicas devido às suas diversas propriedades desejáveis, como por exemplo o baixo custo e o baixo peso, mantendo boas propriedades mecânicas e a resistência à corrosão.

Neste capítulo são introduzidos alguns conceitos a respeito dos materiais poliméricos e do policarbonato em particular. São também apresentados alguns resultados envolvendo os recobrimentos utilizados para proteção desses materiais. Por fim são discutidos alguns dos efeitos da interação desses materiais com o plasma.

3.1 – Materiais poliméricos:

Os materiais poliméricos são constituídos por longas e flexíveis cadeias orgânicas formadas por átomos de carbono ligados covalentemente ao longo das mesmas. Essas cadeias podem estar unidas entre si também por ligações covalentes (polímeros reticulados), ou por fracas forças secundárias do tipo van der Waals (polímeros não reticulados). A intensidade dessas ligações, a mobilidade das cadeias (umas em relação às outras), e sua massa molecular, governam muitas das propriedades desses materiais, tais como a sua cristalinidade. Em determinados casos (alta amorfidade, temperatura de transição vítrea abaixo da ambiente, pontos de ligação entre as cadeias e liberdade de rotação das ligações entre os átomos das cadeias), os polímeros podem se apresentar como elastômeros. Esses materiais apresentam propriedades mecânicas anelásticas, ou seja, possuem comportamento visco-elástico quando submetidos a tensões mecânicas.

3.2 – Policarbonato:

O policarbonato é um polímero predominantemente amorfo, com boa transparência e alta resistência ao impacto. Pode ser preparado pela reação do fosgênio (ou do carbonato de difenila) com o difenilol-propano (bisfenol A) em solução alcalina (NaOH) e temperatura ambiente (Figura 3.2 [81]). A Tabela 3.1 [81] mostra algumas das propriedades do policarbonato.

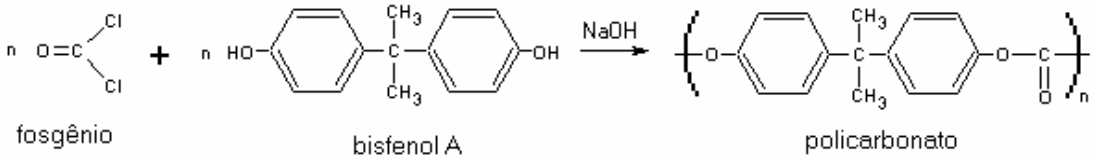


Figura 3.2 [81] – Reação de polimerização do policarbonato a partir de fosgênio e bisfenol A.

Por ser altamente resistente ao impacto e transparente, o policarbonato é muito utilizado em substituição ao vidro. Algumas das aplicações industriais típicas desse material incluem placas resistentes ao impacto (inclusive para decoração de ambientes), tubos de centrífuga, janelas de segurança, lentes oftálmicas e de proteção, faróis de automóveis, etc.

Tabela 3.1 [81] – Algumas propriedades do policarbonato.

Peso molecular	~ 30.000 g/mol
Densidade	1,20 g/cm^3
Cristalinidade	predominantemente amorfo
Temperatura de fusão	268 ^{o}C
Temperatura de transição vítrea	150 ^{o}C

Apesar de apresentar boas propriedades de impacto, o policarbonato é muito suscetível ao risco, representando um grave problema principalmente para as aplicações ópticas. Para resolver esse problema pode-se recorrer ao uso de tratamentos superficiais, incluindo a deposição de filmes protetores.

3.3 – Recobrimentos protetores para materiais poliméricos:

A performance dos polímeros como materiais de engenharia pode ser melhorada pela aplicação de recobrimentos, tais como camadas protetoras (contra risco, desgaste e

agentes químicos), recobrimentos ópticos (refletivos ou anti-refletivos), barreiras de permeação de gases, etc. Recobrimentos depositados em polímeros são amplamente utilizados em várias aplicações industriais, nas áreas de óptica, medicina, indústria automotiva e de embalagens. Essas camadas podem ser produzidas de diversas formas, incluindo técnicas de eletrodeposição, *dip coating* (deposição por mergulho), *spin coating* (deposição em centrífuga), técnicas de vácuo, etc [8].

Nesta revisão são discutidas apenas as características de proteção e algumas das propriedades ópticas desses recobrimentos.

3.3.1 – Recobrimentos poliméricos e compósitos:

Plásticos podem ser recobertos por camadas poliméricas a base de polisiloxano, acrílico ou uretano [7]. Essas camadas são normalmente aplicadas por processos de *dip coating* ou *spin coating* (Figura 3.3) e a sua espessura pode variar entre 1 μm e 10 μm.

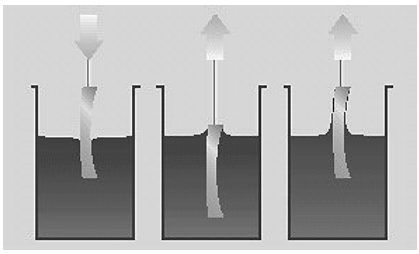
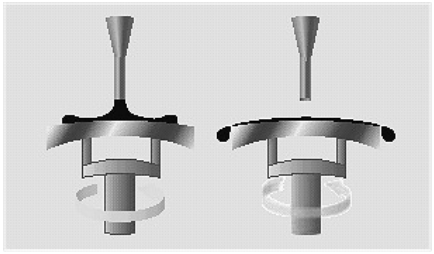
a)  b) 

Figura 3.3 – Representação esquemática dos processos de deposição por (a) *dip coating* e (b) *spin coating.* Em ambos os casos a solução precisa ser curada termicamente ou por ação de raios UV.

Esses recobrimentos poliméricos são aplicados com o objetivo de melhorar a durabilidade do substrato plástico apenas para propósitos de manuseio, não servindo portanto como proteção definitiva contra danos maiores ou contra agentes químicos.

Atualmente, os recobrimentos mais utilizados para a proteção de lentes de plástico são os recobrimentos poliméricos compósitos [8]. Neste tipo de camada pequenas partículas de SiO_2, ou outro material vítreo, são embebidas na matriz polimérica do recobrimento. A estrutura final é relativamente flexível e elástica (devido à matriz) e mecanicamente resistente (devido às partículas). Pode-se ainda depositar uma intercamada polimérica entre o substrato e o recobrimento compósito com o objetivo de amenizar as tensões criadas entre ambos e reduzir a propagação de trincas do recobrimento compósito para o substrato, aumentando a resistência ao impacto do

conjunto [8]. Nesse caso, o recobrimento compósito tem tipicamente espessuras entre 1 e 2 μm, enquanto que a intercamada polimérica da ordem de 0,1 μm.

3.3.2 – Recobrimentos a base de Si:

Recobrimentos a base de Si, tais como dióxido de silício amorfo hidrogenado (a-SiO_2) [4, 8] ou nitreto de silício amorfo ($SiN_{1.3}$) [5], são ótimos candidatos para o aperfeiçoamento das propriedades superficiais de substratos poliméricos, especialmente de policarbonato (PC) e polimetilmetacrilato (PMMA).

Filmes de a-SiO_2 são depositados por técnicas de vácuo tais como a evaporação de SiO_2 [2] ou o PACVD, a partir de misturas de gases como $SiH_4 + O_2$ [8] ou $SiH_4 + N_2O$ [4, 5]. Já na deposição de filmes $SiN_{1.3}$ pela técnica de PACVD são utilizadas misturas de SiH_4 e NH_3 [5].

Entretanto, a deposição de camadas inorgânicas como essas em substratos poliméricos como o PC e o PMMA por técnicas de vácuo apresenta alguns problemas [2]. Em primeiro lugar, esses polímeros possuem uma estrutura porosa, resultando na absorção de ar e água que irão dessorver no vácuo durante a deposição. Em segundo lugar, os coeficientes de expansão térmica dos polímeros são normalmente muito maiores que os dos recobrimentos. Por fim, substratos como PC e PMMA não podem ser submetidos a altas temperaturas. No entanto, várias técnicas podem ser empregadas para a resolução desses problemas: (1) deposição de intercamadas (poliméricas, de SiO_2, ou metálicas); (2) pré-tratamento do substrato com plasma antes da deposição; e (3) fornecimento de mais energia para as partículas que serão depositadas (ex.: deposição assistida por feixe de íons).

3.3.3 – Recobrimentos DLC:

Filmes DLC também podem ser utilizados como recobrimentos protetores para substratos poliméricos [9, 10] devido às suas ótimas propriedades como material protetor (alta dureza, inércia química, transparência no visível, etc.). Alguns exemplos serão discutidos a seguir.

F. KIMOCK e B.J. KNAPP [9] depositaram filmes DLC pela técnica de feixe iônico a partir de plasmas de CH_4 e Ar. Os substratos de policarbonato foram tratados previamente com feixe de Ar^+ para limpeza superficial. Como já foi comentado, essa técnica é particularmente adequada para substratos poliméricos (materiais com baixa resistência à temperatura), já que os plasmas são produzidos em ambientes isolados, não

submetendo os substratos à sua intensa radiação e ao bombardeio de elétrons altamente energéticos. Isso reduz a temperatura à qual os substratos estão submetidos e, conseqüentemente, o nível de danos que podem sofrer.

Os substratos recobertos por F. KIMOCK e B.J. KNAPP foram submetidos a testes de desgaste do tipo *Taber* e comparados com substratos sem filme. A Figura 3.4 [9] mostra os resultados desses testes em termos do valor de *haze* [80] (definido como o grau de opacidade de um material causado pelo espalhamento da luz) em função do número de ciclos do teste *Taber*. Quanto menor a resistência ao desgaste do material, maior a quantidade de ranhuras e defeitos em sua superfície (causados pelo teste) e maior o seu valor de *haze*, já que a luz é fortemente espalhada por essas ranhuras e defeitos. Nota-se que os substratos recobertos mantém valores de *haze* abaixo do máximo valor aceito (3%) para até 500 ciclos, enquanto que substratos não recobertos apresentam valores de *haze* muito superiores já com 100 ciclos.

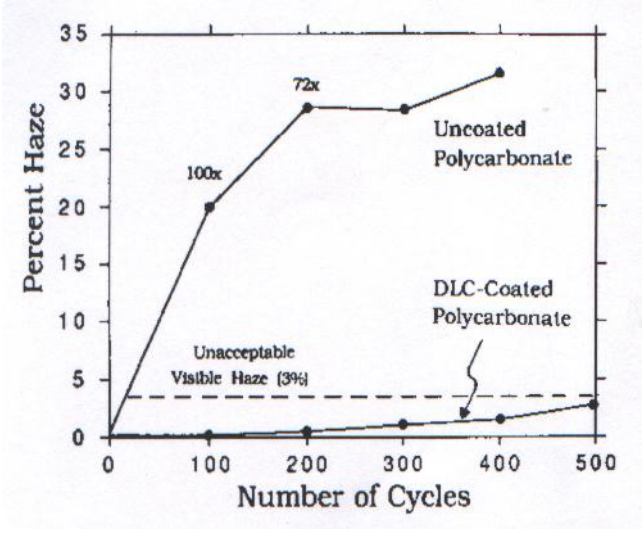


Figura 3.4 [9] – Valores percentuais de *haze* em função do número de ciclos de um teste de desgaste do tipo *Taber* para substratos de policarbonato recobertos com DLC e não recobertos.

H.C. ONG *et al.* [10] estudaram o comportamento das propriedades mecânicas de filmes DLC depositados em substratos de policarbonato por *laser ablation* (desbaste a laser de um alvo de grafite) em função do tempo de pré-tratamento com plasma de oxigênio, este último gerado por microondas. Em seus resultados, H.C. ONG *et al.* observaram que o aumento do tempo de pré-tratamento (de 0 até 60 minutos) leva a uma redução da densidade de trincas no filme (observadas com microscópio óptico) e a um aumento da adesão entre filme e substrato (medida com teste *scotch tape*). Também

foi observado um aumento da rugosidade superficial das amostras com o aumento do tempo de pré-tratamento. Segundo os autores, a ativação da superfície do substrato e o aumento da rugosidade das amostras pela ação do plasma de oxigênio, são responsáveis pelo aumento da adesão filme/substrato. Esses fatores serão discutidos na seção 3.4 deste capítulo.

N. LAIDANI *et al.* [6] depositaram filmes de zircônia e DLC em substratos de policarbonato pela técnica de *magnetron sputtering* a partir de alvos de ZrO_2 e grafite, respectivamente. Para investigar a resistência mecânica desses filmes, os autores empregaram medidas de dureza ao risco (*scratch hardness*). Essa técnica consiste na medida da razão entre a largura (ou profundidade) do sulco deixado por uma agulha fina ao riscar a superfície do material analisado e a carga constante aplicada à mesma (vide Capítulo 4).

A Figura 3.5 mostra os perfis superficiais gerados por testes de dureza ao risco para uma passagem de agulha com 0,9 N de carga. De fato, um efeito de endurecimento superficial pela deposição dos filmes pode ser observada, já que nas amostras recobertas o sulco se mostrou menos profundo. A Figura 3.6 mostra o comportamento da dureza ao risco para amostras recobertas e não recobertas em relação à carga aplicada. Nota-se que para altos valores de carga (> 3 N) não há diferenciação entre as amostras, ou seja, todas são igualmente riscadas. Já paras valores de carga menores que 3 N, observa-se a propriedade de endurecimento superficial dos filmes recobertos, que apresentam valores de H_S maiores, especialmente no caso do recobrimento por filmes DLC.

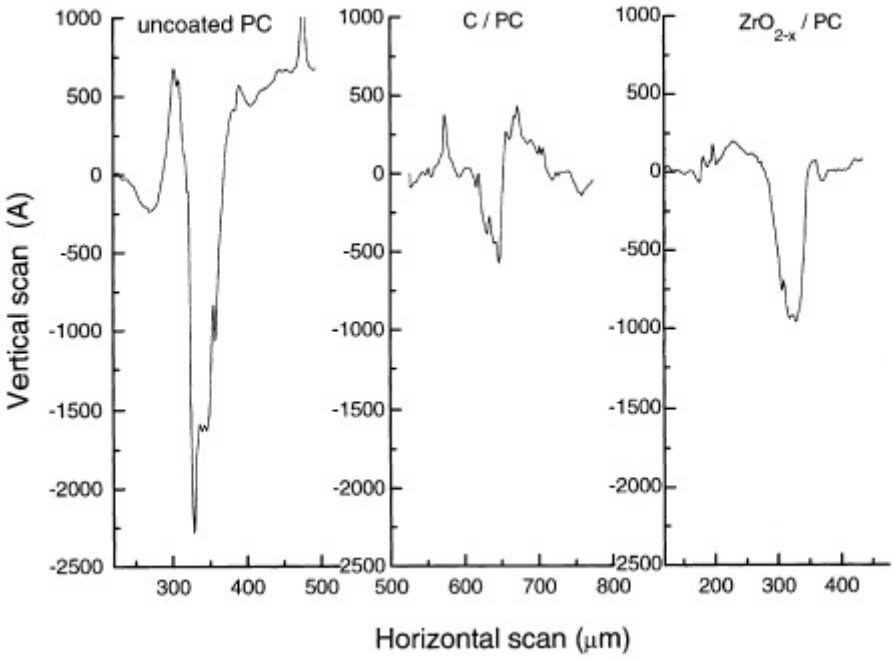


Figura 3.5 [6] – Perfis superficiais de amostras submetidas a testes de dureza ao risco para uma passagem de agulha com 0,9N de carga. PC → policarbonato não recoberto, C/PC → filme DLC sobre policarbonato e ZrO_{2-x} → filme de zircônia sobre policarbonato.

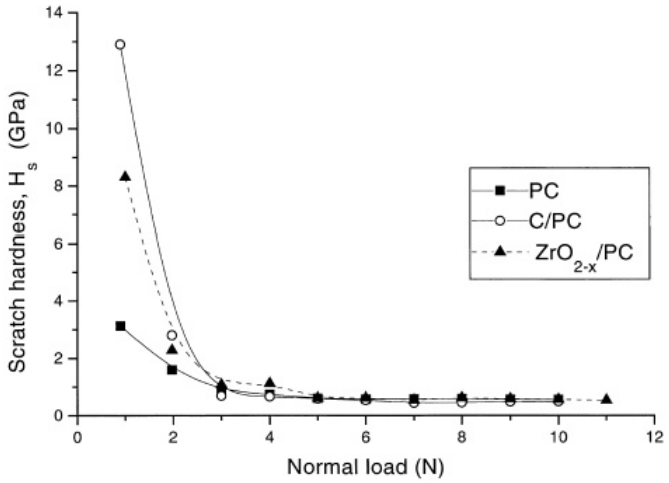


Figura 3.6 [6] - Comportamento da dureza ao risco para amostras recobertas e não recobertas em relação à carga aplicada. PC → policarbonato não recoberto, C/PC → filme DLC sobre policarbonato e ZrO_{2-x} → filme de zircônia sobre policarbonato.

3.4 – Interações dos polímeros com o plasma:

Tendo em vista que durante o desenvolvimento deste trabalho, substratos poliméricos foram submetidos a um plasma gerado pelo sistema de PACVD, é conveniente discutir aqui as possíveis conseqüências da interação da superfície dos polímeros com o plasma. Uma das principais vantagens dessa interação é o aumento da energia de superfície dos polímeros, levando a um aperfeiçoamento das suas características adesivas.

3.4.1 – Adesão:

Em geral, os materiais poliméricos tendem a apresentar uma baixa energia superficial, o que acarreta num pobre poder de adesão com outros materiais [82]. Para aumentar essa energia e melhorar as características adesivas dos polímeros recorre-se ao uso de modificações (ou tratamentos) superficiais.

Dentre as técnicas empregadas para essas modificações encontram-se tratamentos mecânicos, com reagentes químicos, exposição a chamas, fótons, feixes iônicos e outros tipos de radiação, e a diversos tipos de plasma. Uma das técnicas mais vantajosas, tanto em termos de efetividade quanto de facilidade de utilização, é o tratamento por plasma [82, 83]. Além disso, essa técnica não apresenta os problemas ambientais relacionados com vários dos métodos químicos.

3.4.2 – Efeitos físico-químicos do tratamento da superfície polimérica com plasma:

De modo geral, os processos que envolvem a exposição de materiais a plasmas de baixa pressão podem ser divididos em três categorias [82]: (a) tratamento da superfície, que consiste na remoção a seco de material da superfície do objeto tratado; (b) modificação superficial, na qual propriedades superficiais específicas, tais como a adesão, podem ser drasticamente alteradas, não havendo remoção ou adição de material; e (c) deposição de filmes finos, que ocorre pela reação dos gases do plasma com a superfície do objeto tratado formando um material sólido, sendo este último o objeto propriamente dito do presente estudo.

No tratamento de polímeros com plasmas, os três processos acima descritos podem acontecer dependendo das condições aplicadas. Nos dois primeiros processos, que não envolvem a formação de filme, partículas energéticas e fótons gerados pelo

plasma interagem intensamente com a superfície do polímero, normalmente por mecanismos de formação de radicais livres. Quatro efeitos dessas interações podem ser observados na superfície dos polímeros [82, 83]:

a) Limpeza da superfície:

A limpeza da superfície consiste na remoção de contaminantes orgânicos, sendo uma das maiores razões para a melhoria das propriedades de adesão de superfícies tratadas por plasma. A maioria dos outros métodos de limpeza deixam uma camada de contaminantes orgânicos que interferem com os processos de adesão. Outras fontes de contaminação são substâncias como anti-oxidantes, plastificantes, solventes e outros aditivos que são incorporados à formulação dos polímeros para melhorar o seu processamento. Plasmas de vários gases, mas principalmente que os contenham oxigênio, são capazes de remover a contaminação superficial. Esse processo de limpeza tem a vantagem de ser realizado *in situ*, ou seja, dentro da câmara de vácuo e logo antes da deposição, impedindo assim que uma nova camada de contaminantes seja formada pela re-exposição do polímero à atmosfera ambiente.

b) Desbaste do material:

O desbaste (*etching*) se diferencia da limpeza apenas pela quantidade de material removido. Este processo é empregado na limpeza de superfícies muito contaminadas, na remoção de camadas superficiais fracamente ligadas (formadas durante a fabricação do polímero), e no tratamento de polímeros cristalinos ou com aditivos. Como a parte amorfa do polímero é removida mais rapidamente que a cristalina, ou que as partes aditivadas com compostos inorgânicos, uma nova topografia de superfície é gerada, na qual as zonas amorfas aparecem como vales. Essa mudança da morfologia da superfície é capaz de melhorar o ancoramento mecânico e ampliar a área superficial disponível para interações químicas com outras superfícies, aumentando a adesão entre ambas.

c) Interligação via formação de radicais livres:

Esse processo, também conhecido por CASING (*cross-linking via activated species of inert gases*), ocorre na superfície de polímeros expostos a plasmas de gases nobres (ex.: He ou Ar). O bombardeamento iônico pode quebrar as ligações C-C ou C-H na superfície do polímero formando radicais livres que reagem com outros radicais sem adicionar novos grupos funcionais à superfície. Se as cadeias do polímero forem

suficientemente flexíveis, ou se os radicais formados puderem migrar de posição ao longo das mesmas, poderá ocorrer recombinação, causando insaturações, ramificações ou interligações (reticulação). Esse último efeito é capaz de aumentar a resistência térmica e a força entre as ligações (entre as cadeias) na superfície do polímero pela formação de uma espécie de camada fortemente coesiva.

d) Modificação química:

O efeito mais importante e discutido da exposição de polímeros a plasmas é a alteração da superfície desses materiais pela formação de novos grupos funcionais capazes de interagir com adesivos ou outros materiais depositados sobre os polímeros. De fato, a incorporação de novos radicais ou grupos funcionais à superfície dos polímeros pode aumentar a adesão desses materiais com outros polímeros, ou com filmes depositados à vácuo, pela formação de fortes ligações covalentes.

3.4.3 – Aumento da adesão de filmes finos pelo tratamento a plasma:

Os vários efeitos de interação discutidos na seção anterior contribuem de forma sinergística para os diferentes mecanismos de adesão. O aumento das características adesivas do material pode ser resultado da combinação dos seguintes efeitos [82]: (1) remoção de contaminantes orgânicos e de camadas superficiais fracamente ligadas por limpeza e desbaste a plasma; (2) fortificação coesiva da superfície do polímero pela formação de uma fina camada reticulada capaz de estabilizar mecanicamente a superfície e servir como barreira para a difusão de espécies de baixo peso molecular para a interface; e (3) criação de grupos químicos na superfície estabilizada que resultam em interações covalentes ou iônicas entre a superfície e a camada externa (Figura 3.1 [82]).

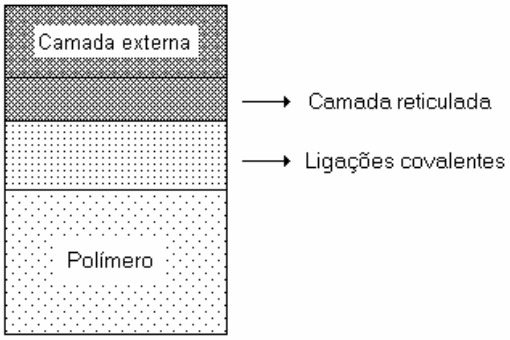


Figura 3.1 [82] – Representação esquemática da estrutura interfacial entre um polímero tratado por plasma e uma camada externa.

Existe uma forte evidência de que a formação dessas ligações covalentes seja responsável pela boa adesão entre os materiais poliméricos e os diversos filmes depositados à vácuo [82]. Exemplos disso são as fortes ligações M-O-C (metal-oxigênio-carbono) formadas pela deposição de filmes metálicos em polímeros contendo grupos oxigenados [82]. Da mesma forma, ligações M-N-C (metal-nitrogênio-carbono) também podem contribuir para uma boa adesão.

Para que essas condições se tornem presentes o polímero precisa ter sua superfície tratada com os gases apropriados. Dentre os mais comuns encontram-se os tratamentos com oxigênio ou nitrogênio.

a) Plasmas contendo oxigênio:

Plasmas contendo oxigênio puro, ou outras substâncias com oxigênio (ex.: CO_2), são comumente utilizados no tratamento superficial de polímeros para modificação da superfície [84]. Sabe-se que plasmas como esses são capazes de reagir com uma grande variedade de polímeros produzindo uma série de grupos funcionais na superfície, incluindo C-O, C=O, O-C=O, C-O-O e CO_3 [83]. Em um plasma contendo oxigênio, dois processos ocorrem simultaneamente: (1) remoção de material da superfície do polímero pela reação do oxigênio atômico com átomos de carbono superficiais formando compostos voláteis, e (2) formação dos grupos funcionais acima descritos pela reação das espécies ativas do plasma com a superfície do polímero. O balanço entre esses dois processos depende dos parâmetros de operação utilizados para cada tratamento.

b) Plasmas contendo nitrogênio:

Plasmas contendo nitrogênio (puro ou como elemento de outras substâncias) são largamente empregados no tratamento superficial de polímeros para melhorar propriedades de adesão, molhabilidade e biocompatibilidade [83]. A natureza dos grupos funcionais formados na superfície pelo tratamento (C-N, C=N ou C≡N) depende fortemente da natureza do gás utilizado (ex.: NH_3, N_2, etc.).

Outros mecanismos também contribuem para o aumento das propriedades adesivas, tais como o aumento da rugosidade causada pelo tratamento a plasma. Esse aumento na rugosidade pode atuar de duas formas: maior ancoramento mecânico e maior área superficial para reações com a camada externa.

4
Métodos Experimentais

Neste capítulo estão descritos os métodos e técnicas utilizadas para a produção e caracterização dos filmes estudados neste trabalho.

4.1 – Produção dos filmes:

Os filmes estudados neste trabalho foram depositados sobre substratos de Si monocristalino (100), policarbonato e vidro pela técnica de rf-PACVD a partir de misturas reacionais utilizando os gases: CH_4, C_2H_2, SiH_4 e O_2. Para isso foi utilizado um reator com eletrodos de placas planas, circulares e paralelas, com 50 cm^2 de área e separadas de 3 cm, estando o catodo capacitivamente acoplado ao sistema rf e o anodo aterrado. O sistema de bombeamento é composto por uma bomba mecânica acoplada a uma bomba turbomolecular (Figura 4.1).

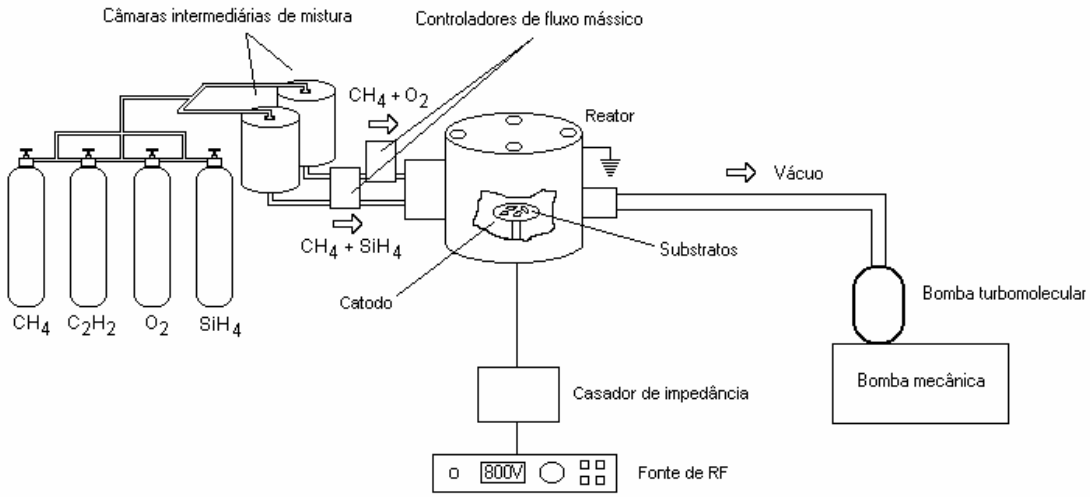


Figura 4.1 – Esquema do sistema de deposição rf-PACVD utilizado.

As misturas gasosas foram preparadas na proporção adequada dos gases componentes antes de se iniciar cada deposição. Um compartimento separado, previamente evacuado, foi utilizado para armazená-las. Durante a deposição as misturas eram injetadas no reator através de um controlador de fluxo mássico. No caso da utilização de O_2, duas pré-câmaras eram utilizadas: uma contendo uma mistura de CH_4

+ O_2 e outra contendo CH_4 + SiH_4. O fluxo de gases reagentes era então injetado no reator por controladores de fluxo mássico funcionando em paralelo, com a mesma vazão. Essa precaução foi tomada para que a mistura O_2 + SiH_4 ocorresse somente dentro do reator a baixas concentrações, não havendo assim nenhum risco de explosão. Os parâmetros de deposição, que foram mantidos constantes para todas as deposições realizadas, encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros de deposição fixos.

Frequência da fonte rf	13,56 MHz
Distância entre os eletrodos	3,0 cm
Pressão no reator	0,015 torr
Temperatura do substrato	< 100^{o}C

Os substratos destinados a cada deposição foram previamente limpos segundo os procedimentos contidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Procedimentos de limpeza dos substratos utilizados.

Substrato	**Método de limpeza**
Si (100)	• imersão em acetona e aplicação de ultrasom por ~ 40 minutos • secagem com ar comprimido
Vidro	• imersão em acetona e aplicação de ultrasom por ~ 40 minutos • fervura em água destilada por ~ 20 minutos • secagem com ar comprimido
Policarbonato	• imersão em álcool isopropílico e aplicação de ultrasom por ~ 40 minutos • secagem com ar comprimido

Para o caso dos substratos de policarbonato utilizou-se álcool isopropílico no lugar da acetona, para que o substrato plástico não fosse atacado por este último solvente.

Após a limpeza, os substratos eram colocados sobre o catodo e o reator evacuado até pressões menores que $1x10^{-5}$ torr antes de se iniciar cada deposição.

Desse modo, sete séries de filmes foram preparadas variando-se o *self-bias* (V_B), o gás precursor de carbono, o tempo de deposição, e as frações de SiH_4 e de O_2 como parâmetros de deposição (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Preparação dos filmes de acordo com os parâmetros variados em cada série.

	Gases utilizados	***Self-bias* (-V)**	**SiH_4 (vol.%)**	**Espessura (μm)**	**O_2 (vol.%)**
Série A (*self-bias*)	$C_2H_2 + SiH_4$	100 a 1000	5,0	1,3 a 2,8	0
Série B (*self-bias*)	$CH_4 + SiH_4$	100 a 1000	5,0	0,77 a 3,0	0
Série C (vol.% SiH_4)	$C_2H_2 + SiH_4$	400	5,0 a 40	1,5 a 3,2	0
Série D (espessura)	$CH_4 + SiH_4$	100	5,0	0,25 a 2,15	0
Série E (*self-bias*)	$CH_4 + SiH_4$	100 a 600	5,0	1,0	0
Série F (vol.% O_2)	$CH_4 + SiH_4$ e $CH_4 + O_2$	200	2,5	0,9 a 1,2	0 a 5,0
Série G (*self-bias*)	$CH_4 + SiH_4$ e $CH_4 + O_2$	100 a 600	2,5	0,9 a 1,7	5,0

A seleção do valor utilizado para o *self-bias* nas deposições é feita diretamente na fonte de rf, que é capaz de regular automaticamente a potência fornecida em cada caso para atingir o *self-bias* desejado.

A pressão no interior do reator, medida com um manômetro capacitivo, é escolhida fazendo-se variar o fluxo de entrada da mistura gasosa.

Nas séries A e B foram utilizados substratos de policarbonato com 0,5 cm de espessura, fornecido pela empresa Replaex Resinas Plásticas Estrudadas. Nas outras séries foram utilizados substratos de policarbonato com 0,4 cm de espessura, provenientes da empresa Harto Comercial LTDA.

4.2 – Caracterização dos filmes:

A Tabela 4.4 mostra um quadro geral das técnicas de caracterização utilizadas para cada série. As técnicas serão apresentadas logo a seguir.

Tabela 4.4 – Técnicas de caracterização empregadas de acordo com cada série de filmes produzida.

Caracterização / Série	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**
Tensão interna	x	x	x			x	x
Dureza Vickers	x	x	x			x	x
Gap	x	x	x			x	x
Dureza ao risco (*scratch hardness*)	x	x	x	x	x	x	x
Índice de refração (transmitância)	x	x	x				
Índice de refração (Abelés-Hacskaylo)	x	x	x			x	x
Rugosidade (perfilômetro)	x	x					
Rugosidade (AFM)					x		
Topografia (AFM)				x	x		
XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*)						x	x
Infravermelho						x	x
Ângulo de contato					x	x	x

4.2.1 – Medidas de espessura e tensão interna:

A tensão interna dos filmes pode ser acompanhada por medidas de curvatura do substrato. A equação de Stoney [40] permite relacioná-la à tensão interna dos filmes:

$$\sigma = \frac{4}{3}\left(\frac{E_S}{1-\nu}\right)\frac{t_S{}^2}{t_f}\frac{\delta}{L^2} \tag{4.1}$$

onde σ é a tensão interna, E_S é o módulo de Young do substrato, ν é a razão de Poisson do substrato, t_S e t_f são, respectivamente, as espessuras do substrato e do filme, δ é a curvatura do substrato e L é o comprimento da varredura.

Para medir a curvatura do substrato e a espessura dos filmes usa-se um perfilômetro do tipo Dektak IIA, ilustrado na Figura 4.2. Os valores usados para E_S e ν foram obtidos por W.A. BRANTLEY [85].

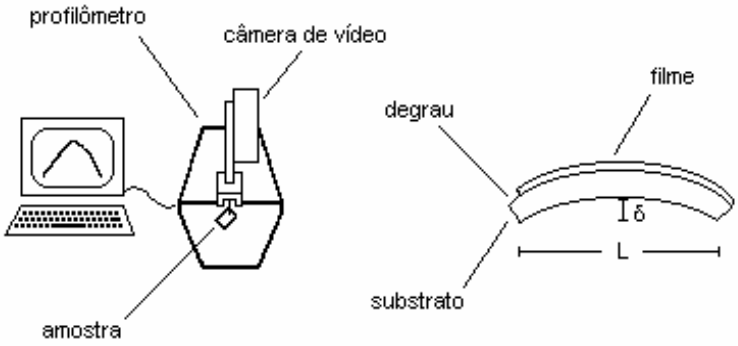


Figura 4.2 – Medida de tensão interna.

As medidas de curvatura das amostras são feitas nos filmes depositados sobre os substratos de Si, que é mais adequado para a medida por ser muito mais liso, plano e homogêneo que o policarbonato. As amostras utilizadas são retangulares e têm aproximadamente o mesmo tamanho (~ 0,5 x 1 cm), de modo a evitar incerteza nas medidas.

As medidas de espessura são tomadas como a diferença de altura entre o substrato sem recobrimento e com o filme depositado, medida pelo perfilômetro. Isso pode ser feito colocando-se, para cada deposição, uma lâmina de vidro sobre uma pequena área de um dos substratos antes da deposição ser iniciada, formando assim o chamado “degrau”.

4.2.2 – Medidas de rugosidade:

A rugosidade superficial das amostras das séries A e B foi medida com a ajuda do perfilômetro Dektak IIA. Os valores de rugosidade média (*Ra*) medidos foram tomados como sendo a média aritmética do módulo das áreas formadas pelo perfil de rugosidade acima e abaixo da linha média (Figura 4.3). Este valor é calculado automaticamente pelo aparelho.

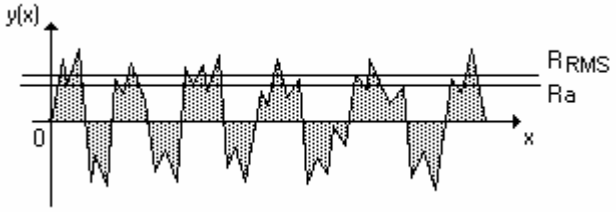


Figura 4.3 – Representação do cálculo da rugosidade média (*Ra*) e média quadrática (R_{RMS}).

O cálculo é realizado segundo a equação:

$$Ra = \frac{1}{l}\int_0^l |y(x)|dx \tag{4.2}$$

onde *l* é o comprimento da varredura.

Já para a série E foram realizadas medidas de rugosidade média quadrática (R_{RMS}) pela técnica de AFM (descrita mais adiante). A rugosidade média quadrática pode ser calculada pela expressão:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{l}\int_0^l y^2(x)dx} \tag{4.3}$$

Esse cálculo é feito automaticamente pelo *software* que controla o aparelho numa determinada área de varredura. No caso das medidas deste trabalho foi escolhida uma área de 5 x 5 μm.

É importante ressaltar que as medidas de rugosidade feitas com o perfilômetro e pelo AFM possuem aspectos quantitativa e qualitativamente diferentes. Isso acontece pois, no primeiro caso, a medida possui uma escala bem diferente (relativamente mais macroscópica), se comparada à medida de rugosidade feita por AFM. O diâmetro da

agulha do perfilômetro é de 25 μm (muito maior que o diâmetro da agulha do AFM) e o comprimento das varreduras feitas com o perfilômetro foi de 1 mm para todas as medidas. Desse modo, o tamanho da ponta de varredura limita a medição feita no perfilômetro, de forma que detalhes muito pequenos da topografia da superfície podem ser perdidos ou mascarados pelo formato e tamanho da agulha. Dependendo do tipo de superfície analisada, isso poderia contribuir para a medição de menores valores de rugosidade, o que não é o caso, já que os valores de rugosidade obtidos com o perfilômetro são maiores. Por outro lado, detalhes mais macroscópicos são registrados, já que o comprimento da varredura é maior (quase 3 ordens de grandeza) que no caso das medidas com AFM (5 μm), fazendo com que as medidas realizadas com o perfilômetro sejam quantitativamente maiores.

4.2.3 – Medidas de dureza:

A dureza do composto filme/substrato pode ser acompanhada por medidas de microdureza Vickers. Este ensaio consiste na impressão de um penetrador padronizado de diamante na amostra. Nesse caso, o diamante tem a forma de uma pirâmide regular com base quadrada e ângulo de vértice 136°. O penetrador é aplicado com uma carga conhecida Q (g) por um tempo determinado e através da medida da diagonal da figura de impressão produzida na amostra determina-se a dureza da seguinte forma:

$$H_V\ (GPa) = 18{,}54\,.\,\frac{Q\,(g)}{d\,(\mu m)^{\,2}} \tag{4.4}$$

onde H_V é a dureza, Q a carga aplicada e d a diagonal da figura de impressão.

Para cada amostra foram feitas aproximadamente 20 impressões, cada uma por aproximadamente 20 segundos.

As medidas das diagonais são feitas com o auxílio de um microscópio óptico utilizando a técnica de contraste DIC (*Diferential Interference Contrast*), permitindo uma boa visualização das figuras de impressão (Figura 4.4). As fotografias tiradas com o microscópio são então analisadas num *software* de edição de imagens pelo qual são medidas as diagonais. Em seguida calcula-se a média das diagonais medidas e por fim o valor da dureza.

Em todas as medidas de dureza foram utilizadas amostras com filmes depositados sobre substrato de Si e carga de 25g. Essas medidas não podem ser feitas

nas amostras com substratos de policarbonato com este equipamento, pois a diferença de dureza entre os filmes e o substrato de policarbonato é muito grande, tornando também grande a influência do substrato na medida do composto.

As medidas de dureza nas amostras contendo oxigênio (séries F e G) foram realizadas no IPD-CETEX, enquanto que todas as outras, na COPPE/UFRJ.

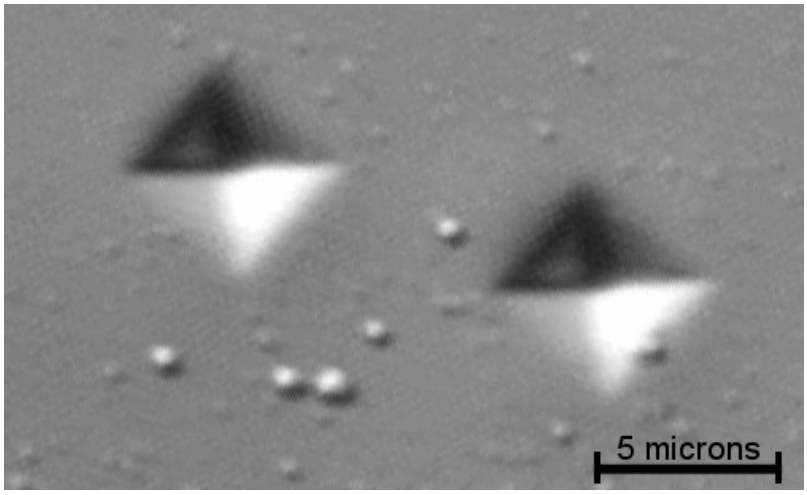


Figura 4.4 – Fotografia das figuras de indentação de um filme de a-C:H:Si utilizando o microscópio óptico com a técnica de contraste DIC.

4.2.4 – Medidas de dureza ao risco:

Para investigar a resistência ao risco das amostras, foram empregadas medidas de dureza ao risco (*scratch hardness*). Nessa técnica faz-se passar uma ponteira de diamante (normalmente do tipo Rockwell C), com carregamento constante, sobre a superfície do material analisado de modo a riscá-lo. A dureza ao risco pode ser definida pela razão entre a carga aplicada à superfície da amostra (L) e a área sobre a qual essa carga é aplicada durante o processo de riscamento. Essa área pode ser aferida pela medida da largura (d) ou da profundidade (h) do sulco deixado no material pela passagem da ponteira. A dureza ao risco (H_S) pode ser expressa para uma ponteira com geometria esférica ideal de raio R pela equação [6]:

$$H_S = \frac{4L}{\pi d^2} = \frac{L}{\pi(2Rh - h^2)} \tag{4.5}$$

onde L é a carga aplicada, d é a largura do sulco, h a sua profundidade e R o raio da semi-esfera da ponteira. A Figura 4.5 mostra o perfil do risco deixado pela passagem da

ponteira sobre uma amostra de policarbonato recoberta com filme Si-DLC (medido com pefilômetro).

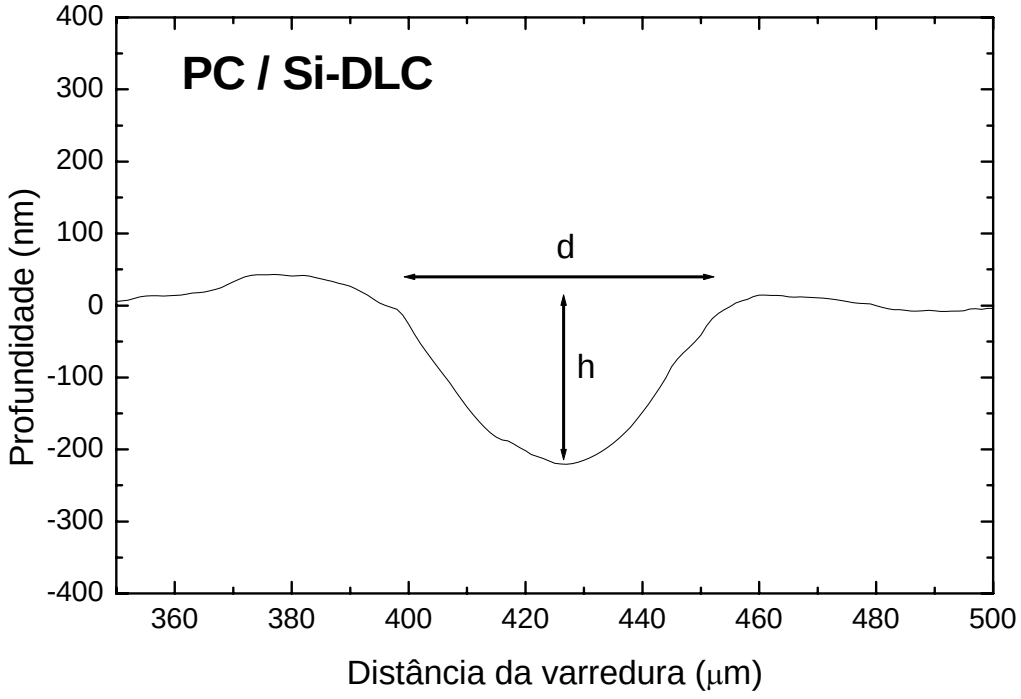


Figura 4.5 – Perfil do risco deixado pela passagem da ponteira de diamante Rockwell C sobre uma amostra de policarbonato recoberta com filme Si-DLC (medido com pefilômetro).

Os valores obtidos para H_S são substancialmente diferentes, dependendo de qual das duas expressões acima é escolhida para o cálculo, já que os perfis obtidos para os riscos estão longe de ter formato semi-circular (Figura 4.5). Sendo assim, a primeira expressão foi escolhida por representar valores mais precisos e reprodutíveis (embora menores) de H_S.

O equipamento de medida de dureza ao risco utilizado foi montado no próprio Laboratório de Superfícies e Filmes Finos, utilizando-se de um braço nivelado dotado de um contra-peso (Figura 4.6). Na ponta desse braço foram instalados uma ponteira de diamante (Rockwell C – 200 μm de diâmetro) e um suporte para apoiar cargas cambiáveis. Logo abaixo da ponteira foi instalada uma mesa micrométrica que pode ser movimentada através de um motor de passo controlado por computador. O *software* de controle do motor de passo permite o ajuste da velocidade e da distância percorrida.

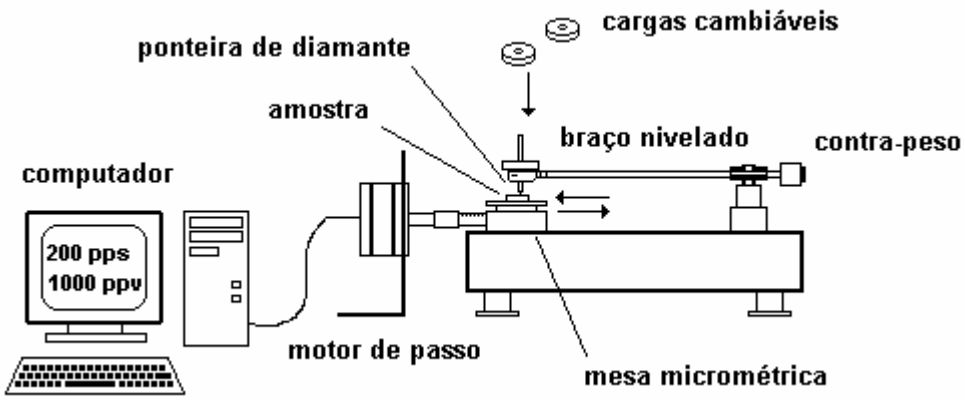


Figura 4.6 – Esquema do aparelho de medida de dureza ao risco.

O ensaio de dureza ao risco funciona da seguinte forma: aplica-se uma carga conhecida sobre a amostra, que fica fixada à mesa micrométrica, e programa-se o motor de passo para movimentá-la. Para todos os ensaios efetuados neste trabalho foram feitos três riscos de 0,5 cm cada nas amostras analisadas. Ao menos que seja especificado o contrário, foram utilizados uma carga de 0,83 N e uma velocidade de 0,5 cm/s em todos os ensaios. Todas as medidas foram feitas em amostras depositadas sobre policarbonato.

Após o ensaio, as amostras foram fotografadas com microscópio óptico utilizando a técnica de contraste DIC (*Diferential Interference Contrast*) (Figura 4.7). A largura dos riscos foi medida com o auxílio de um *software* de edição de imagens em seis pontos de cada risco. A dureza ao risco média foi então calculada para cada amostra.

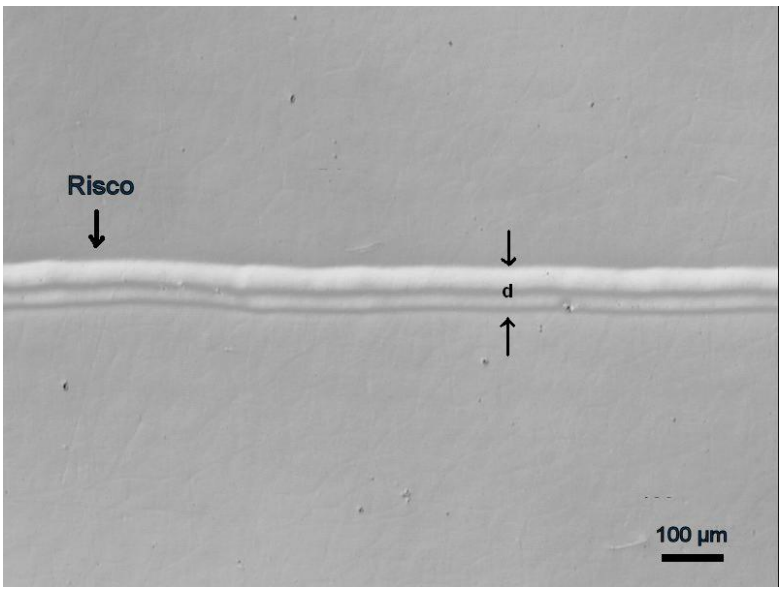


Figura 4.7 – Fotografia do risco deixado pela passagem da ponta com carga de 0,83N na superfície de um filme a-C:H:Si utilizando o microscópio óptico com a técnica de contraste DIC.

Com o objetivo de testar o sistema e escolher a melhor carga para os ensaios de risco, foram feitos ensaios numa amostra recoberta com filme Si-DLC utilizando-se diversas cargas (Figura 4.8). Nota-se que para o substrato não recoberto há uma ligeira tendência de queda dos valores de H_S com o aumento da carga utilizada. Já para a mostra recoberta essa queda é bastante acentuada, principalmente para baixos valores de carga. Além disso, os valores de H_S para o substrato recoberto são sempre maiores que para o substrato sem recobrimento, demonstrando a proteção conferida à superfície do policarbonato pelo recobrimento.

A Figura 4.8 mostra um comportamento semelhante à Figura 3.6 [6]: para baixos valores de carga a propriedade de proteção do recobrimento é mais visível, pois a diferença entre os valores de H_S do substrato recoberto e não recoberto é maior, ou seja, a sensibilidade do ensaio nestas condições de carga é maior. Já para altos valores de carga, essa sensibilidade é reduzida, havendo uma tendência de que os valores medidos tornem-se muito próximos. Exceto para cargas muito baixas, a razão entre os valores de H_S para o substrato recoberto e não recoberto é aproximadamente sempre de um fator 2.

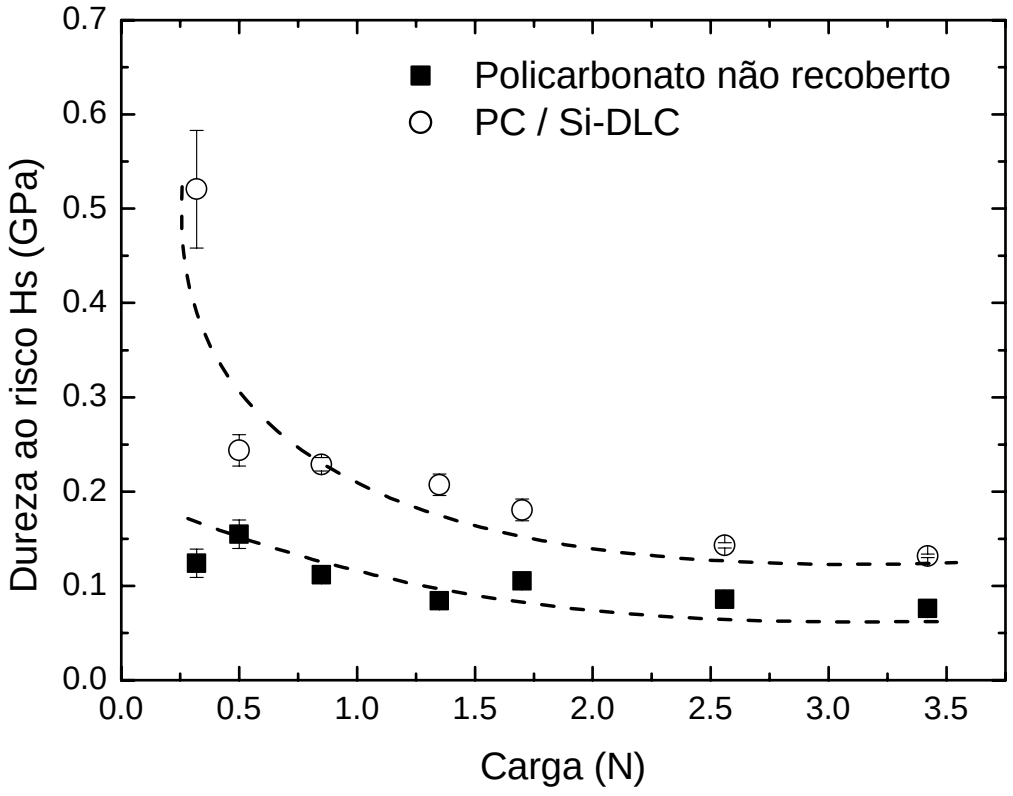


Figura 4.8 – Valores de dureza ao risco em função da carga utilizada na medida de H_S para o substrato de policarbonato sem recobrimento (quadrados) e para uma amostra recoberta com filme Si-DLC (círculos).

4.2.5 – Medidas de índice de refração (Abelés-Hacskaylo):

A técnica de Abelés-Hacskaylo [86] é uma forma bastante precisa de se determinar os valores de índice de refração de filmes finos, e por isso foi empregada nas medições deste trabalho. Consiste no cálculo do índice de refração pela medição do ângulo de Brewster do recobrimento, já que:

$$n = \tan\theta \tag{4.6}$$

onde θ é o ângulo de Brewster e n o índice de refração.

Na condição de Brewster, a componente paralela à incidência da luz refletida por um feixe que incida sobre a superfície do material com ângulo θ é nula. A medição é feita da seguinte forma: faz-se incidir sobre o substrato um feixe polarizado de laser e mede-se a intensidade da luz refletida. Em seguida faz-se o mesmo para o substrato recoberto. O ângulo de incidência do feixe no qual as intensidades refletidas pelo substrato com e sem recobrimento são iguais é o ângulo de Brewster para o recobrimento.

As medidas foram feitas sobre os filmes depositados nos substratos de vidro ou policarbonato, utilizando-se um laser de He-Ne (633 nm). Também foi medido o índice de refração do policarbonato pelo mesmo método e o resultado encontrado (1,551) apresentou um erro de apenas 2% em relação ao valor estabelecido pela literatura (1,586).

Essas medidas foram feitas em colaboração com o Laboratório de Optoeletrônica do Departamento de Física da PUC-RJ.

4.2.6 – Espectroscopia de infravermelho:

Esta técnica foi utilizada de modo a caracterizar os filmes estudados quanto aos possíveis tipos de ligações químicas existentes entre os elementos que os compõem. Isso é possível através da análise do espectro vibracional obtido quando a amostra é submetida à radiação com comprimento de onda na faixa do infravermelho. Desse modo as posições dos picos de absorção observados nos espectros indicam os diferentes tipos de ligações entre os elementos.

As medidas de absorção no infravermelho foram realizadas em colaboração com o Instituto de Química da UFRJ. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 - 4000 cm^{-1}

e as influências do substrato e do background foram suprimidas pela subtração dos espectros de absorbância.

4.2.7 – Medidas de transmitância no UV-VIS:

Através de medidas de transmitância foi possível o cálculo do *gap* óptico dos filmes e, em alguns casos, o cálculo do índice de refração. Todas as medidas foram realizadas nas amostras depositadas sobre policarbonato. Foram utilizados equipamentos da PUC-RJ, do Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ e do Instituto de Química da UFRJ. Nos dois primeiros casos o intervalo de comprimento de onda analisado foi de 350 a 1300 nm. Já para o último, quando foram realizadas as medidas nas séries F e G, o intervalo foi de 190 a 900 nm.

O *gap* de Tauc (E_G) é calculado plotando-se $(\alpha E)^{1/2}$ x E, onde α é o coeficiente de absorção e E a energia para cada comprimento de onda. Em seguida, constrói-se uma reta que representa uma extrapolação da porção linear da curva, como mostrado na Figura 4.9, obtendo-se E_G quando esta passa pelo eixo das abscissas. Os valores de α e E podem ser obtidos pelas seguintes expressões:

$$\alpha = \frac{-1}{d}\left(\ln k + \ln T_O\right) \tag{4.7}$$

$$k = \frac{(n+1)^3(n+s^2)}{16n^2 s} \tag{4.8}$$

onde n é o índice de refração do filme, s o índice de refração do substrato (s = 1,586), d é a espessura do filme e T_o é a transmitância,

$$E(eV) = \frac{1239{,}7}{\lambda(nm)} \tag{4.9}$$

onde λ é o comprimento de onda em nanômetros.

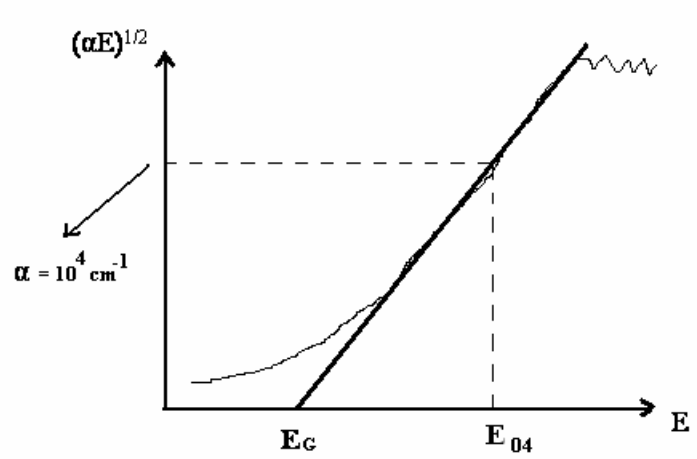


Figura 4.9 – Representação do cálculo do *gap* de Tauc (E_G) e de E_{04}.

O *gap* óptico também pode ser representado por E_{04}, que é definido como o valor de E quando o valor de α é 10^4 cm^{-1}. Essa forma de obtenção do *gap* foi escolhida para análise dos resultados por ser mais precisa embora E_{04} seja um parâmetro que não possui sentido físico tão claro quanto E_G. O cálculo do *gap* de Tauc está sujeito a imprecisões na extrapolação da reta no gráfico, podendo levar a um valor de E_G também impreciso.

O cálculo do índice de refração por esta técnica é feito utilizando-se o método desenvolvido por R. SWANEPOEL [87].

4.2.8 – Microscopia de força atômica:

A microscopia de força atômica (AFM) é uma poderosa ferramenta para análise de superfícies. Nesta técnica, uma ponta muito fina é aproximada da superfície até quase tocá-la. Esta agulha é colocada em movimento de forma a varrer uma área especificada da superfície. Um sistema óptico é capaz de detectar a força de interação entre a superfície da amostra e a agulha. Um sistema de realimentação usa essa informação para comandar cerâmicas piezo-elétricas que regulam a distância amostra-agulha de modo a manter a ponta em uma força constante (para se obter informação da altura), ou altura constante (para obter a informação da força) acima da superfície da amostra.

Neste trabalho a técnica de AFM foi empregada com o objetivo de fazer uma avaliação topográfica da superfície dos filmes depositados sobre policarbonato. Somente as séries D e E foram avaliadas com esta técnica. Além disso, foi possível a medida da rugosidade média quadrática (R_{RMS}) superficial dos filmes.

As medidas foram realizadas num equipamento Topometrix Accurex IIL funcionando em modo de contato com uma agulha em forma de V do tipo 1530TM. Somente uma agulha foi utilizada para análise de todas as amostras. Cada amostra foi analisada pelo menos duas vezes de modo a assegurar que nenhuma modificação substancial da ponta pudesse ocorrer e afetar as medidas. Todas as dimensões extraídas das imagens foram avaliadas através de *software* específico do equipamento (Topospm^{TM}).

4.2.9 – Medidas de ângulo de contato:

A técnica de medida de ângulo de contato pode ser empregada para avaliar o grau de hidrofobicidade de um material ou a energia de superfície do mesmo. A medida consiste na obtenção do ângulo (α) formado entre a parte lateral de uma gota de líquido colocada sobre a superfície da amostra e o plano da própria superfície (Figura 4.10). Dessa forma, quanto maior o ângulo de contato medido, maior o grau de hidrofobicidade da superfície. Esse ângulo é medido por um *software* que analisa a fotografia tirada da gota sobre a superfície em questão.

Todas as medidas foram realizadas utilizando-se água deionizada sobre os filmes depositados nos substratos de policarbonato.

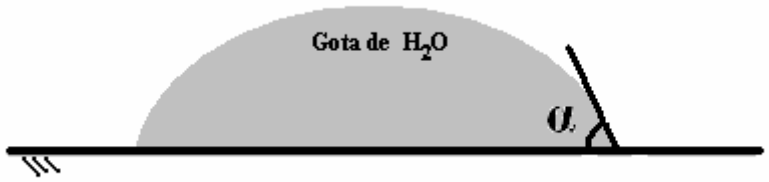


Figura 4.10 – Representação da medida de ângulo de contato (α).

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em colaboração com o IMA – Instituto de Macromoléculas da UFRJ.

4.2.10 – Medidas de XPS:

A técnica de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) pode fornecer dados sobre a composição atômica da superfície, a identificação elementar, o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados próximos à superfície da amostra analisada.

O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico. A energia transportada por um fóton de raios-X (*hv*) é absorvida pelo átomo alvo, levando a origem do estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização do átomo) proveniente das camadas eletrônicas mais internas do átomo.

A energia cinética E_C do fotoelétron que deixa o átomo alvo depende da energia do fóton incidente, *hv*, e é expressa pela lei fotoelétrica de Einstein,

$$E_C = h\nu - E_1 - \phi \tag{4.10}$$

onde E_1 é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi e φ é a função-trabalho do espectrômetro, que é um fator que corrige o meio eletrostático em que o elétron é formado e medido. Mede-se então a intensidade de fotoelétrons N(E) como função de suas energias cinéticas (E_C). Porém, os espectros de XPS são usualmente apresentados na forma de gráficos, no qual N(E) é uma função de E_1.

As medidas de XPS foram realizadas em colaboração com o NUCAT – Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ. Todas as medidas foram feitas nos filmes depositados sobre substratos de Si. É importante frisar que não foi feito nenhum desbaste (*sputtering*) prévio das superfícies analisadas, de modo que os resultados das análises podem estar sujeitos a detecção de material adsorvido na superfície das amostras.

5
Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho de tese.

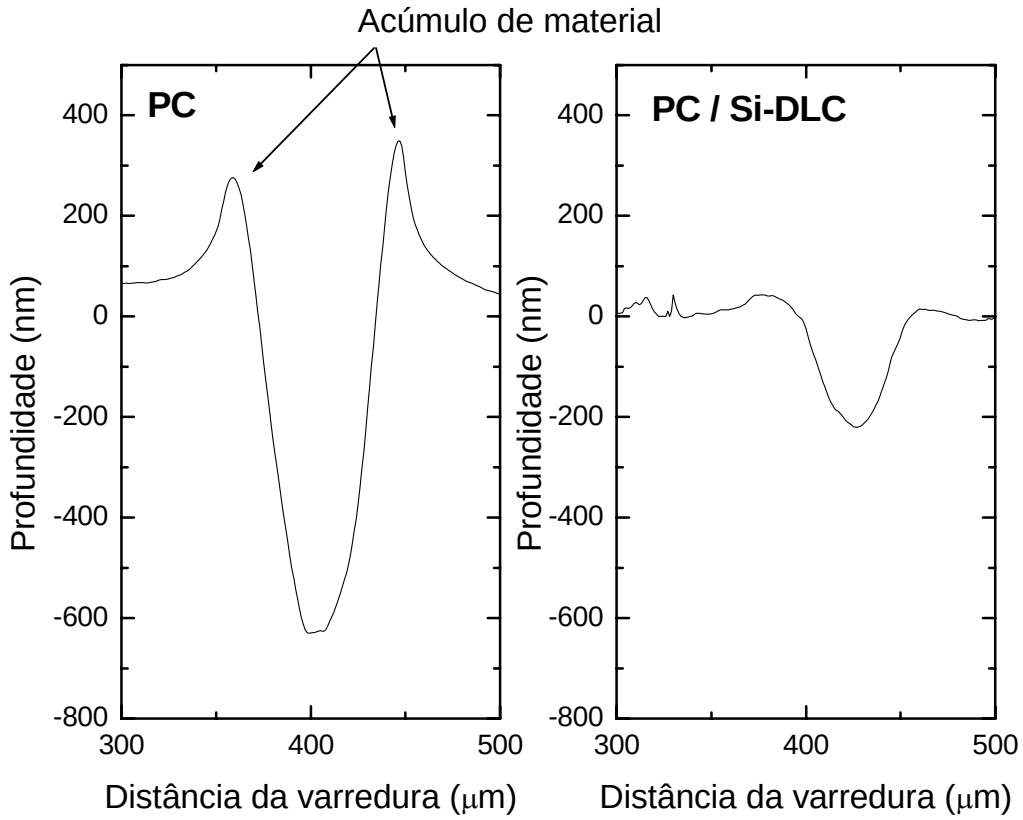
5.1 – Motivação:

A motivação inicial para o estudo dos filmes Si-DLC e SiO_x-DLC como recobrimentos protetores para policarbonato foram os ensaios de dureza ao risco realizados em amostras com e sem recobrimentos. Os recobrimentos utilizados nestes ensaios foram depositados a partir de C_2H_2, utilizando-se 15 vol.% de SiH_4 na mistura e *self-bias* de -400V.

O aumento da resistência ao risco dos substratos de policarbonato conferida pelos recobrimentos fica evidente ao se analisar o perfil do sulco deixado pelo ensaio de riscamento com a ajuda do perfilômetro. A Figura 5.1 mostra dois perfis: (a) risco no policarbonato sem filme e (b) risco no policarbonato recoberto com filme Si-DLC. Pode-se observar que a profundidade do risco resultante do ensaio no policarbonato (~ 600 nm) é três vezes maior que a profundidade no substrato recoberto (~ 200 nm).

Além disso, fica claro também a presença de acúmulo de material nas bordas do risco feito no policarbonato não recoberto, o que não acontece para o substrato recoberto. Esse acúmulo mostra que há grande susceptibilidade à deformação plástica do policarbonato pela passagem da agulha quando este não está recoberto. A deposição do filme Si-DLC diminui então esse efeito, conferindo maior resistência ao substrato.

A partir deste resultado, estudou-se a produção de diversos tipos de recobrimentos variando-se alguns dos parâmetros de deposição.



(a) (b)

Figura 5.1 – Perfis dos riscos produzidos no ensaio de dureza ao risco, com carga de 0,83N e velocidade de 0,5 cm/s, no (a) substrato de policarbonato sem filme e (b) substrato de policarbonato recoberto com filme Si-DLC.

5.2 – Efeitos da espessura dos filmes:

Na série D foram produzidos filmes Si-DLC a partir de CH_4, utilizando-se 5% de SiH_4 na mistura reacional, V_B = -100V e diferentes tempos de deposição. A Tabela 5.1 mostra os tempos utilizados entre outros parâmetros. Essa série teve por objetivo o estudo da influência da espessura dos filmes em propriedades como a dureza ao risco (H_S) e a topografia superficial das amostras. A taxa de deposição obtida para esta série foi de aproximadamente 0,33 μm/h.

Tabela 5.1 – Parâmetros de deposição utilizados nas amostras da série D.

Amostra	Tempo de deposição (min)	Espessura (μm)
GD121102	20	0,10
GD111002	45	0,25
GD081002	90	0,50
GD241002	135	0,75
GD041002	180	1,00
GD291002	240	1,33
GD061102	300	1,66
GD021002	360	2,15

5.2.1 – Dureza ao risco (*scratch hardness* - H_S):

A Figura 5.2 mostra os resultados de dureza ao risco obtidos para os filmes desta série. O ponto representado pelo círculo mostra a dureza ao risco para o substrato sem filme depositado. Nota-se que, mesmo para o filme mais fino (0,10 μm), já ocorre um significante aumento de H_S em relação ao policarbonato sem filme. Esse aumento é de 0,12 GPa para 0,19 GPa e mostra claramente o efeito de proteção contra risco conferido ao conjunto pela deposição do filme Si-DLC. No entanto, aumentando-se a espessura dos filmes, os valores de H_S mantém-se em torno de 0,20 GPa, não variando muito. Isso sugere que filmes mais espessos, até pelo menos pouco mais de 2 μm, não apresentam maior resistência ao risco que filmes mais finos, nas condições avaliadas.

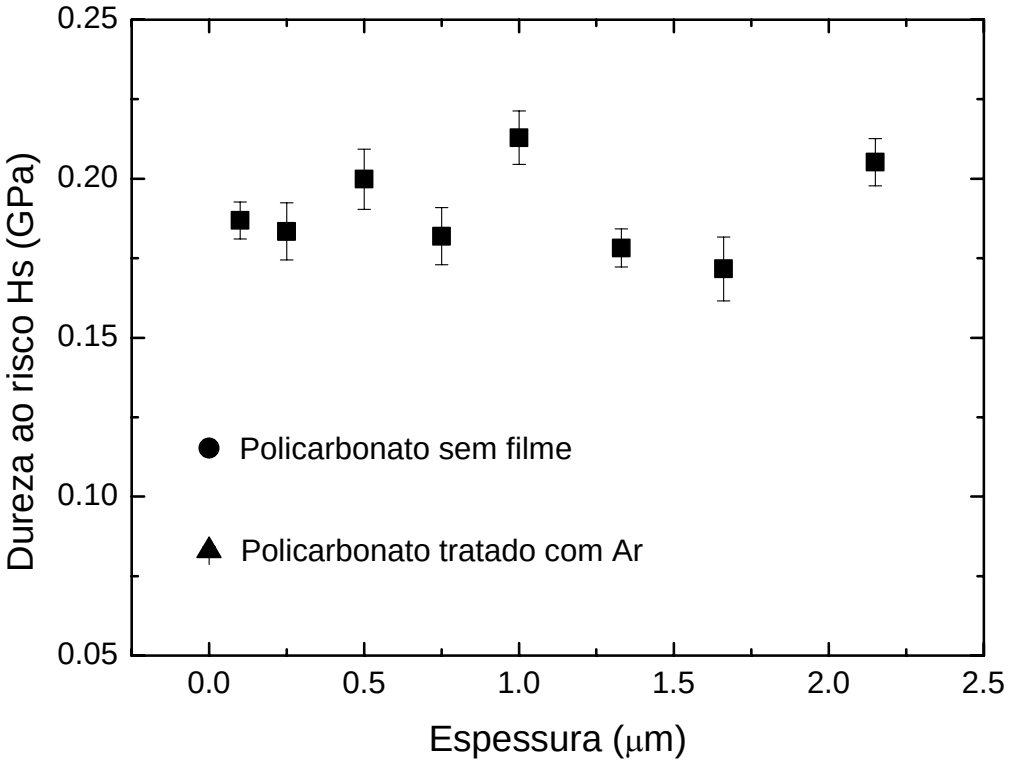


Figura 5.2 – Dureza ao risco (H_S) em função da espessura de filmes Si-DLC depositados a partir de CH_4, com 5% SiH_4, e V_B = -100V (quadrados). O círculo representa H_S para o substrato sem filme e o triângulo, H_S para o substrato tratado com plasma de Ar por 30 min.

A Figura 5.2 mostra também a medida de H_S para o substrato de policarbonato sem filme, mas tratado com um plasma de Ar gerado nas mesmas condições das deposições por um período de 30 min. Esse ensaio foi realizado com o intuito de verificar se apenas a exposição do substrato a um plasma seria capaz de causar um aumento da resistência ao risco pela reticulação superficial provocada pelo bombardeio iônico. No entanto, a exposição do substrato ao plasma de Ar contribuiu para uma redução no valor de H_S, de 0,12 GPa para cerca de 0,08 GPa.

5.2.2 – Análise do crescimento do filme sobre o PC – Topografia por AFM:

A Figura 5.3 mostra imagens topográficas da superfície de algumas das amostras desta mesma série obtidas com um microscópio de força atômica (AFM). As Figuras 5.3b a 5.3e mostram as imagens dos filmes depositados com espessuras de 0,10 μm, 0,50 μm, 0,75 μm e 1,0 μm, respectivamente; enquanto que a Figura 5.3a mostra a topografia da superfície do substrato de policarbonato sem filme.

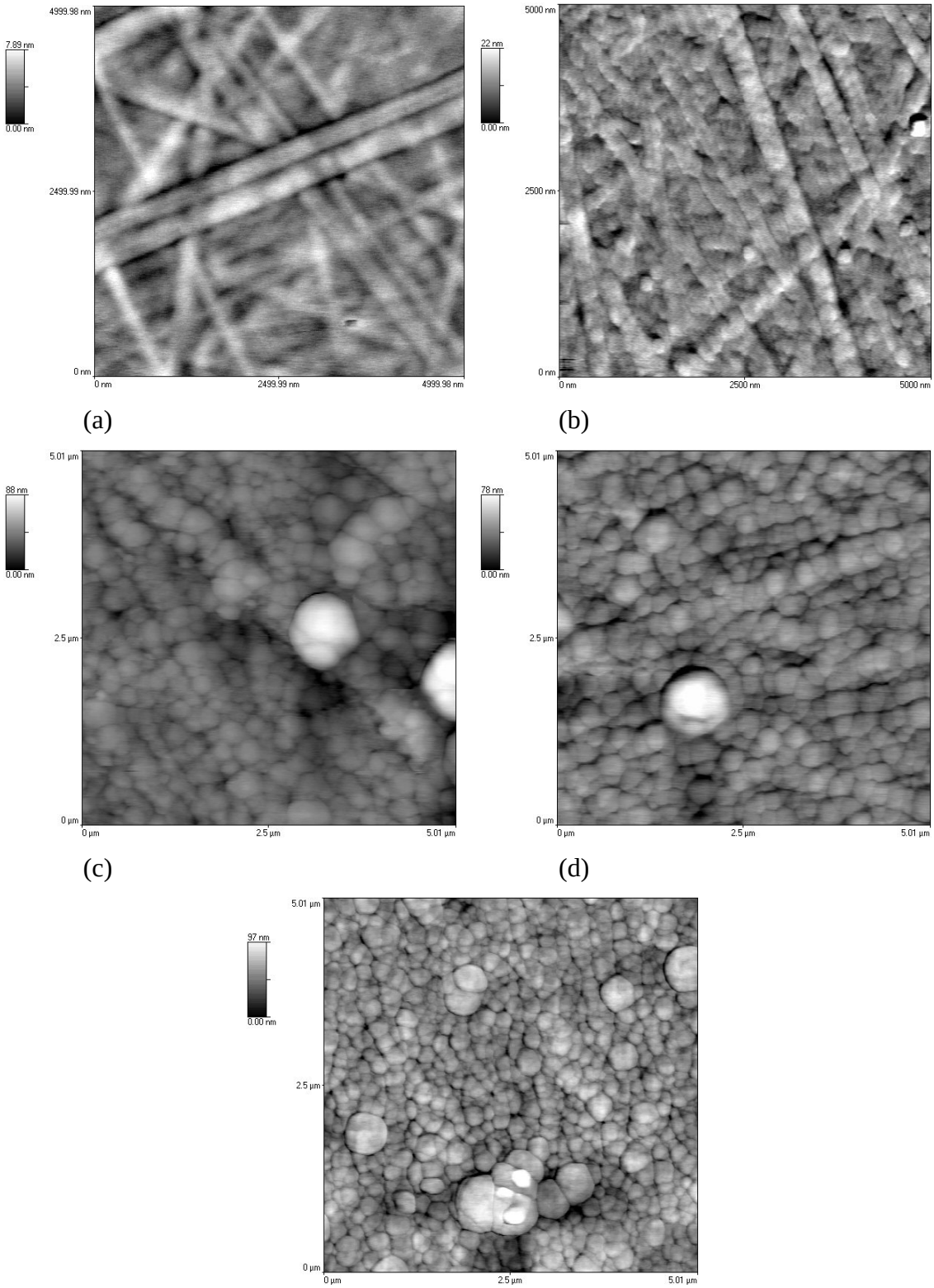


Figura 5.3 – Imagens da topografia da superfície das amostras obtidas por AFM. (a) Policarbonato sem filme. Filmes Si-DLC depositados sobre policarbonato a partir de CH_4, com 5% SiH_4, V_B = -100V e espessuras de (b) 0,10 μm, (c) 0,50 μm, (d) 0,75 μm e (e) 1,0 μm.

Quatro estágios de crescimento dos filmes podem ser observados. Para o filme com 0,10 μm (Figura 5.3b), observa-se a formação de estruturas globulares que acompanham a estrutura filamentar apresentada pela topografia do substrato (Figura 5.3a). À medida que se aumenta a espessura dos filmes, as estruturas globulares tornam-se maiores e mais definidas, e a estrutura filamentar do substrato torna-se menos aparente. Como pode ser observado na Figura 5.3e, no filme com 1,0 μm quase não se observa mais a estrutura do substrato. O tamanho dessas estruturas globulares varia de 0,2 a 0,8 μm.

Pode-se concluir então que os filmes desta série crescem inicialmente acompanhando a estrutura do substrato, provavelmente por esta ser a forma de crescimento energeticamente mais favorável, e depois perdendo esta característica, de forma que estruturas globulares aleatoriamente distribuídas passam a dominar.

5.3 – Efeitos do gás precursor de carbono e da variação do *self-bias*:

Nas séries A, B e E foram produzidos filmes Si-DLC a partir de CH_4 (séries A e E) e C_2H_2 (série B), utilizando-se 5% de SiH_4 na mistura reacional e diferentes valores de *self-bias* (V_B). As Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 mostram os parâmetros utilizados nas séries A, B e E, respectivamente. Essas séries tiveram por objetivo o estudo da influência do *self-bias* e do gás precursor de carbono utilizados na deposição dos filmes em diversas propriedades dos mesmos, como será apresentado a seguir.

Tabela 5.2 – Parâmetros de deposição utilizados na série A – CH_4.

Amostra	***Self-bias* (-V)**	**Tempo de deposição (min)**	**Taxa de deposição (μm/h)**	**Espessura (μm)**
GD020401	100	180	0,43	1,3
GD210301	200	180	0,83	2,5
GD270301	400	120	1,40	2,8
GD140901	600	90	1,67	2,5
GD230301	800	60	2,70	2,7
GD131101	1000	40	2,70	1,8

Tabela 5.3 – Parâmetros de deposição utilizados na série B – C_2H_2.

Amostra	*Self-bias* (-V)	Tempo de deposição (min)	Taxa de deposição (μm/h)	Espessura (μm)
GD310701	100	60	0,77	0,8
GD310501	200	60	1,70	1,7
GD220501	400	40	3,15	2,1
GD190901	600	30	6,00	3,0
GD270701	800	20	9,00	3,0
GD091101	1000	20	10,2	3,4

Tabela 5.4 – Parâmetros de deposição utilizados na série E – CH_4.

Amostra	*Self-bias* (-V)	Tempo de deposição (min)	Taxa de deposição (μm/h)	Espessura (μm)
GD041002	100	180	0,33	1,0
GD261102	200	80	0,75	1,0
GD281102	400	43	1,39	1,0
GD101202	600	36	1,67	1,0

5.3.1 – Taxa de deposição:

A taxa de deposição dos filmes Si-DLC cresce fortemente quando se aumenta a potência rf dissipada no plasma, como acontece para os filmes a-C:H puros [41-43]. A Figura 5.4 mostra a taxa de deposição obtida em função do *self-bias* (V_B) para os dois tipos de gases precursores de carbono utilizados (séries A e B). Pode-se observar um aumento de quase uma ordem de magnitude quando o *self-bias* negativo é aumentado de -100V para -1000V. Adicionalmente, pode-se perceber que os filmes depositados a partir de C_2H_2 apresentam taxas de deposição bastante superiores à dos filmes preparados a partir de CH_4. Por exemplo, para o primeiro caso foi possível atingir uma taxa de deposição máxima de até 10 μm/h, enquanto que para o segundo, uma taxa de apenas 2,7 μm/h foi obtida, utilizando as mesmas condições de deposição restantes para ambos os casos. Comportamento similar já foi observado para filmes a-C:H puros [44] e pode ser explicado considerando-se os seguintes fatores: (a) as baixas energias de dissociação do C_2H_2 em comparação com o CH_4 permitem que o primeiro reaja em maiores quantidades com a superfície do filme em crescimento que o segundo; (b) a elevada razão C/H do C_2H_2 (1:1) em relação ao CH_4 (1:4) indica uma fonte de carbono mais abundante para caso do C_2H_2; e (c) a menor quantidade de hidrogênio no caso do C_2H_2 deixa uma quantidade maior de ligações insatisfeitas no filme em crescimento, contribuindo para uma maior taxa de deposição [46].

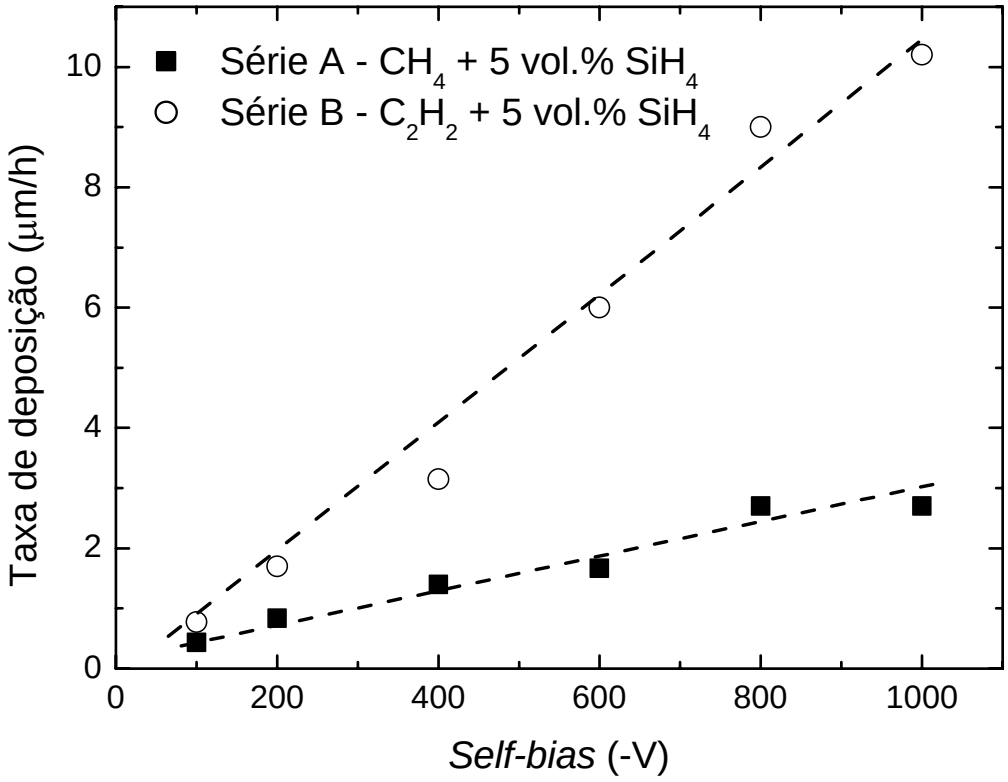
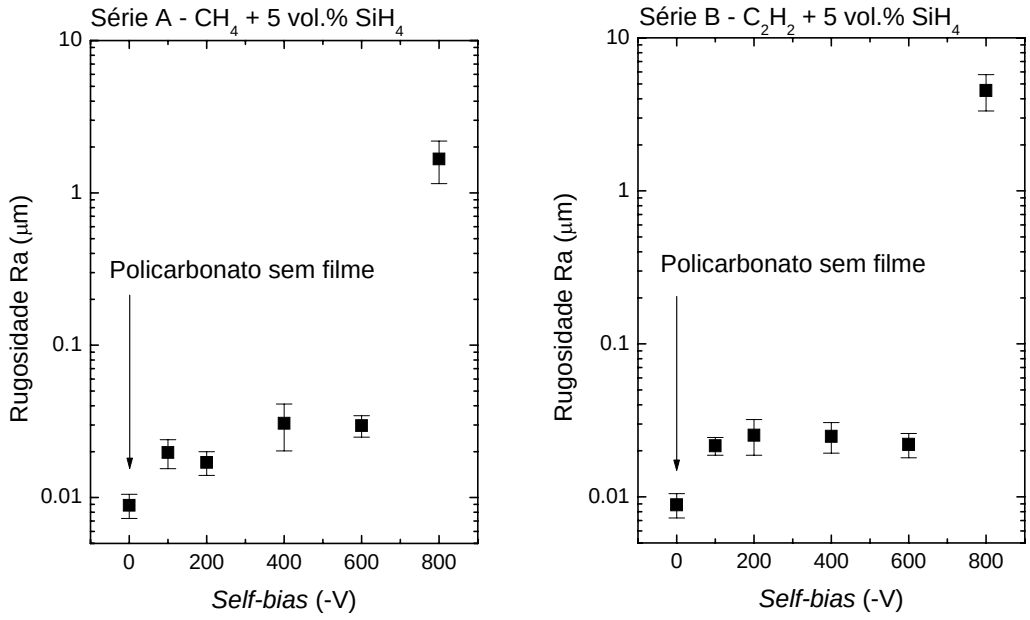


Figura 5.4 – Taxa de deposição de filmes Si-DLC preparados a partir de misturas gasosas de CH_4 + 5 vol.% SiH_4 (quadrados – série A) e C_2H_2 + 5 vol.% SiH_4 (círculos – série B) em função do *self-bias*.

5.3.2 – Medidas de rugosidade com perfilômetro:

As Figuras 5.5a e 5.5b mostram o comportamento da rugosidade da superfície das amostras de policarbonato em função do *self-bias* e do gás precursor antes e a após o processo de deposição dos filmes. Essas medidas foram realizadas com a ajuda do perfilômetro. Como pode ser observado, a rugosidade das amostras de policarbonato aumenta suavemente em relação ao substrato não recoberto e não varia muito quando o *self-bias* negativo é variado de -100V até -600V, mantendo valores relativamente baixos e aceitáveis para ambos os gases precursores. Nesse intervalo de V_B os valores de rugosidade não ultrapassam ~ 0,03 μm. Esse valor é bem menor que o comprimento de onda da luz visível e por isso não deve afetar as propriedades de espalhamento no visível das amostras de policarbonato devido somente ao efeito da rugosidade superficial. Também é importante observar que neste intervalo os valores de rugosidade são praticamente independentes de V_B para ambos os gases. Por outro lado, para V_B = -800V os valores de rugosidade das amostras foram aumentados em quase duas ordens

de grandeza para ambos os gases precursores. As superfícies das amostras apresentaram-se visivelmente danificadas pela ação do plasma. Esse efeito pode ser explicado pelo intenso bombardeamento de partículas com alta energia geradas pelo plasma nessas condições, podendo levar ao aquecimento e a uma possível fusão (ou desvitrificação) superficial das amostras. Por esse motivo substratos de policarbonato não foram utilizados nas deposições com *self-bias* de -1000V. Em resumo, a rugosidade superficial das amostras depende somente dos valores de *self-bias* e não da composição da mistura gasosa. O intervalo de V_B entre -100 e -600 V parece ser portanto o mais apropriado para deposição desses filmes em policarbonato pela presente técnica.



(a) (b)

Figura 5.5 – Rugosidade da superfície das amostras de policarbonato antes e depois da deposição de filmes Si-DLC preparados a partir de misturas de (a) CH_4 + 5 vol.% SiH_4 (série A) e (b) C_2H_2 + 5 vol.% SiH_4 (série B) em função do *self-bias*.

5.3.3 – Tensão interna:

A tensão interna residual dos filmes Si-DLC depende fortemente dos valores de *self-bias* aplicados, como já foi constatado anteriormente [16]. Para baixos valores de *self-bias* a tensão interna aumenta com o aumento daquele parâmetro, passa por um máximo e então decresce para valores elevados de $|V_B|$. Comportamento semelhante pode ser visto na Figura 5.6, onde são mostrados os resultados das medidas de tensão interna nos filmes das séries A e B. É interessante observar que o maior valor observado

de tensão interna ocorre em torno de V_B = -200V para filmes depositados a partir de CH_4, como já observado em trabalhos anteriores [15, 31, 47], e em torno de V_B = -400V para filmes preparados a partir de C_2H_2. O fato dos maiores valores de tensão observados para filmes depositados a partir de CH_4 ou C_2H_2 ocorrerem em regiões de *self-bias* diferentes já foi observado anteriormente para filmes a-C:H puros [44]. Esse comportamento pode ser explicado da seguinte forma: ao colidirem com a superfície do filme em crescimento, os íons de um plasma gerado a partir de um gás C_nH_m fragmentam-se em n íons C^+, distribuindo igualmente entre eles a energia liberada no impacto. Como a densificação do material e, conseqüentemente, a tensão interna dos filmes depende diretamente dessa energia, o ponto de máximo de tensão interna é deslocado para valores mais altos de *self-bias* negativo quando se muda o gás precursor de CH_4 para C_2H_2 pois o número de átomos de carbono por molécula também aumenta [61].

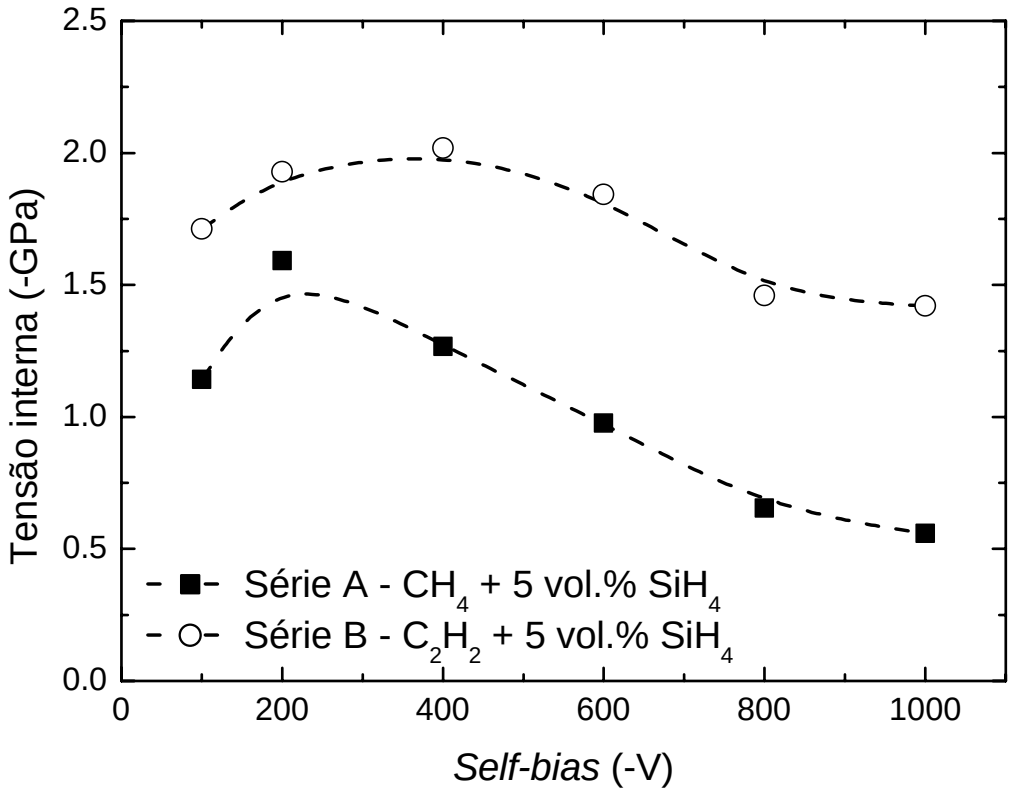


Figura 5.6 – Tensão interna residual em função do *self-bias* de filmes Si-DLC preparados a partir de misturas gasosas de CH_4 + 5 vol.% SiH_4 (quadrados – série A) e C_2H_2 + 5 vol.% SiH_4 (círculos – série B).

Nota-se também na Figura 5.6 que os valores tensão interna para os filmes depositados a partir de C_2H_2 são mais elevados que no caso dos filmes baseados em CH_4. Esse fato pode estar relacionado à composição dos filmes, que certamente é diferente para os diferentes gases precursores nas mesmas condições de deposição, embora medidas de composição não tenham sido realizadas. Filmes depositados a partir de C_2H_2 devem conter uma maior quantidade de C em relação ao filmes preparados a partir de CH_4, já que o número de átomos de carbono por molécula é maior no caso do C_2H_2, levando a maiores valores de tensão, o que está de acordo com trabalhos anteriores sobre Si-DLC [12, 71]. Apesar dos valores de tensão interna serem relativamente altos, principalmente para filmes depositados a partir de C_2H_2, os filmes mostraram-se visivelmente bem aderentes.

5.3.4 – Dureza Vickers:

A Figura 5.7 mostra o comportamento dos valores de dureza Vickers medidas nos filmes produzidos nas séries A e B em função do *self-bias*. Como pode ser observado, o comportamento dos valores de dureza para o intervalo de V_B entre -100 e -600V é o mesmo para ambas as séries: um aumento da dureza é observado quando se aumenta os valores negativos de *self-bias*. Este é o mesmo intervalo no qual filmes com baixos valores de rugosidade superficial foram obtidos.

Por outro lado, filmes depositados com valores mais negativos de *self-bias* (-800V e acima) apresentaram um comportamento distinto para cada gás precursor de carbono: para o caso dos filmes depositados a partir de CH_4, os valores de dureza decrescem suavemente com o aumento de $|V_B|$, enquanto que para os filmes preparados a partir de C_2H_2, altos valores de dureza foram obtidos. No entanto, valores de *self-bias* iguais ou mais negativos que -800V não podem ser utilizados para deposição de filmes Si-DLC em policarbonato pela presente técnica devido ao alto nível de danos provocados na superfície das amostras nessas condições.

Um outro ponto importante é o fato de que, em contraste com o que é geralmente observado para filmes DLC [44, 47], uma significante redução da dureza para valores muito negativos de *self-bias* não foi observada, o que está de acordo com resultados anteriormente obtidos para filmes Si-DLC [15, 16] (vide Figura 2.24 [15]).

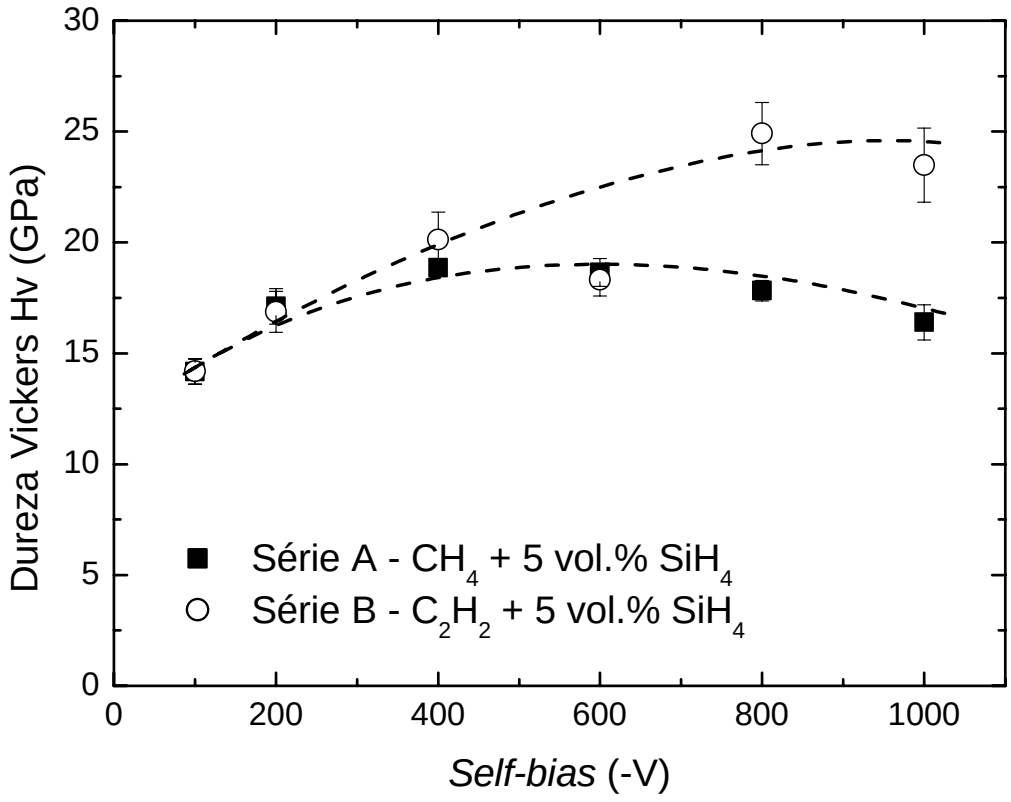


Figura 5.7 – Dureza Vickers (H_V) em função do *self-bias* de filmes Si-DLC preparados a partir de misturas gasosas de CH_4 + 5 vol.% SiH_4 (quadrados – série A) e C_2H_2 + 5 vol.% SiH_4 (círculos – série B).

5.3.5 – Dureza ao risco:

A Figura 5.8 mostra os resultados das medidas de dureza ao risco (H_S) para os filmes das séries A e B. Nela também está representado o valor de H_S para o substrato sem filme. Mais uma vez é possível notar o significativo aumento de H_S das amostras recobertas (0,17 a 0,25 GPa) em relação ao policarbonato sem filme (0,12 GPa). Isso evidencia mais uma vez a característica de proteção conferida ao policarbonato pelos recobrimentos. No entanto, os valores de H_S não variam muito significativamente com a variação do *self-bias* ou do gás precursor de carbono.

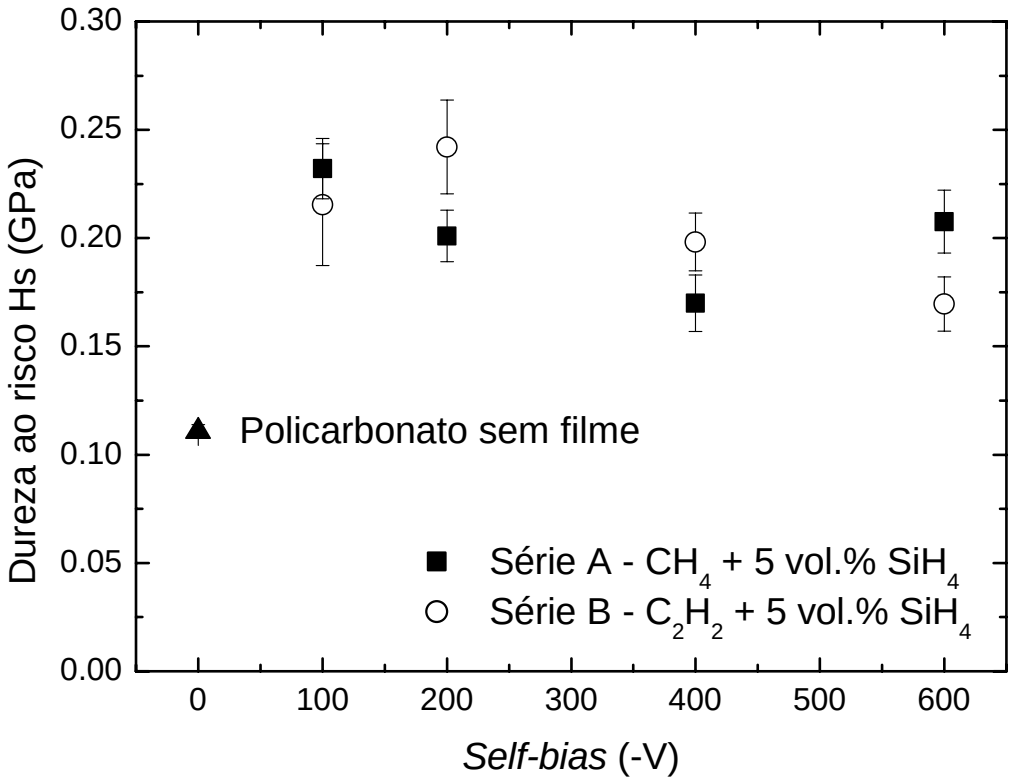


Figura 5.8 – Dureza ao risco (H_S) em função do *self-bias* de filmes Si-DLC preparados a partir de misturas gasosas de CH_4 + 5 vol.% SiH_4 (quadrados – série A) e C_2H_2 + 5 vol.% SiH_4 (círculos – série B). O triângulo representa H_S para o substrato sem filme.

5.3.6 – *Gap*:

A Figura 5.9 mostra os valores de *gap* óptico (E_{04}) obtidos para os filmes das séries A e B através da técnica de transmitância no UV-VIS. É possível observar um decréscimo no valor de E_{04} com o aumento de $|V_B|$, para ambas as séries. No caso dos filmes depositados a partir de CH_4, o *gap* decresce continuamente de cerca de 2,8 eV para cerca de 2,0 eV. Já para os filmes preparados a partir de C_2H_2, o *gap* decresce de 2,9 eV para 1,7 eV.

Para o caso de baixos valores negativos de *self-bias* (V_B = -100V), filmes produzidos a partir de C_2H_2 apresentam *gap* óptico ligeiramente maior que os filmes depositados a partir de CH_4. Esse comportamento é invertido à medida que se aumenta $|V_B|$, de modo que para elevados valores negativos de V_B, filmes produzidos a partir de C_2H_2 apresentam *gap* óptico consideravelmente menor que filmes produzidos a partir de CH_4.

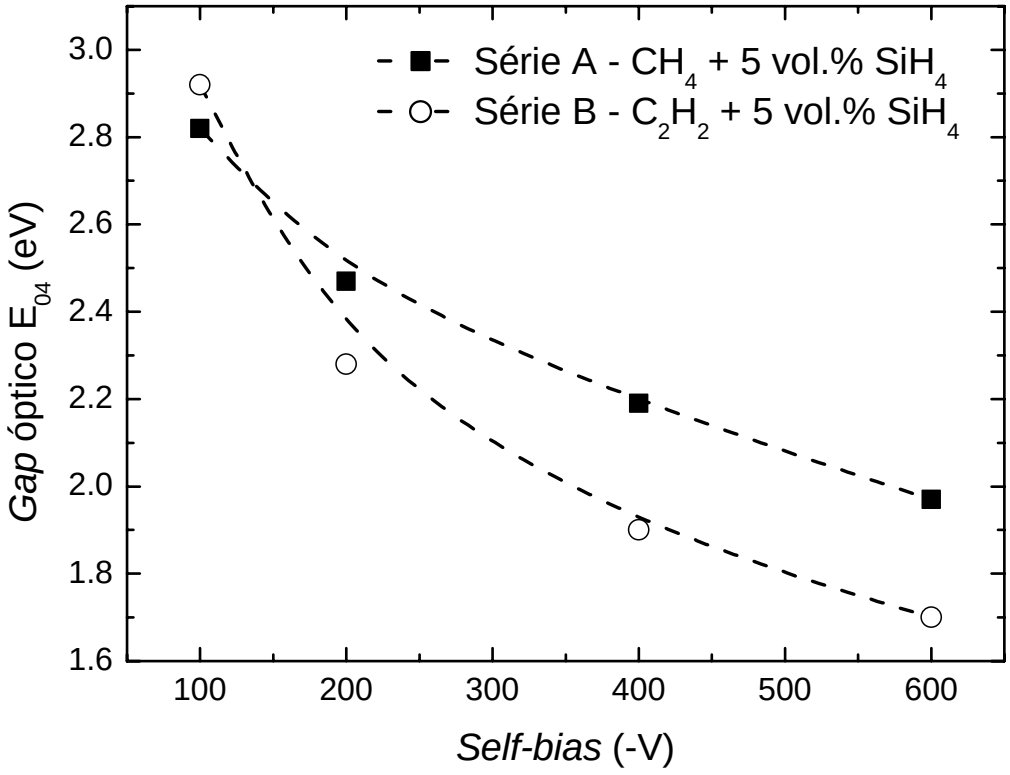


Figura 5.9 – *Gap* óptico (E_{04}) em função do *self-bias* de filmes Si-DLC preparados a partir de misturas gasosas de CH_4 + 5 vol.% SiH_4 (quadrados – série A) e C_2H_2 + 5 vol.% SiH_4 (círculos – série B).

Esse comportamento pode ser entendido baseado em resultados obtidos anteriormente no que diz respeito à caracterização composicional e estrutural de filmes Si-DLC [12, 16]. Embora naquele caso os filmes tenham sido produzidos a partir de CH_4, acredita-se que o comportamento qualitativo geral dos filmes depositados a partir de C_2H_2 não seja diferente. No caso de filmes produzidos a partir de CH_4, observou-se que o conteúdo de carbono aumenta com o aumento de $|V_B|$, enquanto que as concentrações de hidrogênio e silício são reduzidas (vide Figura 2.25 [15]). Além disso, filmes produzidos com elevados valores de V_B negativo apresentam uma grande fração de átomos de carbono sp^2. Acredita-se que comportamento similar acontece para o caso de filmes produzidos a partir de C_2H_2. Sendo assim, a grande redução do *gap* óptico observada com o aumento de $|V_B|$ para ambas as séries dos filmes deste trabalho pode ser explicada por uma elevada quantidade de átomos de carbono sp^2 e uma reduzida concentração de hidrogênio nos filmes. Desta forma, levando-se em conta somente o efeito da concentração de carbono, filmes depositados a partir de C_2H_2 apresentariam valores de *gap* óptico menores que filmes baseados em CH_4. Entretanto, existe uma

grande distinção do ponto de vista estrutural entre os dois tipos de filmes. No caso de filmes puros de a-C:H, o aumento de $|V_B|$ leva a uma redução do *gap* óptico e da concentração de hidrogênio no filme, fazendo com que o material passe por transições estruturais: de caráter polimérico, para DLC e finalmente para grafítico [31]. O principal parâmetro que controla a transição de uma estrutura para outra é a energia disponível por átomo de carbono. Isso significa que a transição ocorre em valores negativos mais altos de V_B no caso de filmes preparados a partir de C_2H_2 do que no caso de filmes baseados em CH_4, como já foi comentando na seção 5.3.4. Sendo assim, comparando filmes depositados com valores similares de V_B, aqueles depositados a partir de C_2H_2 apresentariam um *gap* óptico mais alto do que os preparados a partir de CH_4. Adicionalmente, apesar da presença dos átomos de Si afetarem a estrutura dos filmes, o comportamento geral não deve mudar muito.

Sendo assim, levando-se em conta ambos os efeitos apresentados (composicional e estrutural) torna-se possível explicar a dependência observada do *gap* óptico com V_B (Figura 5.9). Para baixos valores negativos de V_B o efeito estrutural domina e os filmes baseados em C_2H_2, mais poliméricos, apresentam um *gap* óptico mais elevado que filmes preparados a partir de CH_4. À medida que o *self-bias* é aumentado, a situação se inverte e os filmes baseados em C_2H_2 apresentam valores de *gap* óptico menores devido à concentração de carbono mais elevada.

5.3.7 – Índice de refração:

Os resultados das medidas de índice de refração pelo método de Abelés-Hacskaylo para as séries A e B estão apresentados na Figura 5.10 em função do *self-bias*. Pode-se observar que, para filmes depositados a partir de CH_4, há um aumento do índice de refração de 1,71 para 1,90 quando V_B é variado de -100V até -400V e uma pequena redução para 1,86 para V_B = -600V. Já para as amostras baseadas em C_2H_2, o índice de refração aumentou de 1,81 para 1,90 quando o *self-bias* foi variado de -100V até -600V. Em ambos os casos ocorre, portanto, um aumento do índice de refração com o aumento de $|V_B|$. Medidas ópticas para amostras com valores mais negativos de *self-bias* não puderam ser realizadas devido ao problema de danificação da superfície do policarbonato pelo plasma, como já foi comentado.

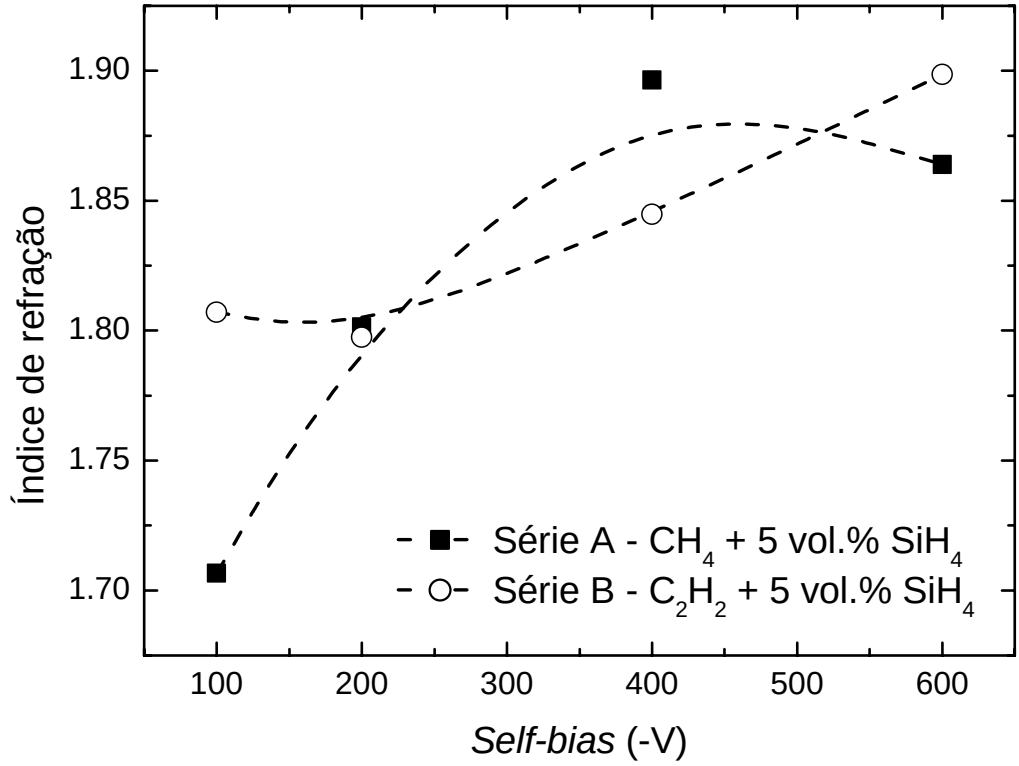


Figura 5.10 – Medidas de índice de refração pelo método de Abelés-Hacskaylo em função do *self-bias* de filmes Si-DLC preparados a partir de misturas gasosas de CH_4 + 5 vol.% SiH_4 (quadrados – série A) e C_2H_2 + 5 vol.% SiH_4 (círculos – série B).

Para avaliar a aplicação desses recobrimentos como camadas anti-refletivas deve-se recorrer à equação de Fresnel. A equação 5.1 (equação de Fresnel para incidência normal) mostra a mínima refletividade possível para uma superfície recoberta [88]:

$$R_m = \left(\frac{n_c^2 - n_m.n_s}{n_c^2 + n_m.n_s} \right)^2 \tag{5.1}$$

onde n_c, n_m e n_s são os índices de refração do recobrimento, do meio e do substrato, respectivamente. Para que a refletividade R_m seja nula, o índice de refração do recobrimento deve satisfazer a seguinte relação:

$$n_c = (n_m.n_s)^{1/2} \tag{5.2}$$

e a espessura do recobrimento seria determinada então pela equação 5.3:

$$t_c = \lambda_o (4 n_c) \tag{5.3}$$

onde λ_o é o comprimento de onda para o qual se deseja refletividade nula.

Logo, para que a refletividade seja nula, n_c não pode ser maior que n_s, pois n_m = 1 e $n_s > n_m$. Os valores de índice de refração de todos os filmes medidos estão acima do índice de refração do policarbonato (n = 1,586). Sendo assim, embora esses filmes possam ser bons candidatos para proteção de peças de policarbonato, eles não podem ser utilizados como recobrimentos anti-refletivos.

5.3.8 – Topografia e rugosidade com AFM:

A topografia e a rugosidade dos filmes da série E foram investigadas com a ajuda de um microscópio de força atômica. As Figuras 5.11a a 5.11d mostram as imagens de topografia dos filmes (todos com espessura de aproximadamente 1,0 μm) depositados sobre policarbonato obtidas para diferentes valores de *self-bias*.

Para filmes depositados com V_B = -100V (Figura 5.11a), pode-se observar a estrutura composta por glóbulos, com tamanhos variando aproximadamente entre 0,2 e 0,8 μm, já mostrada na seção 5.2.2 para o filme da série D com espessura de 1,0 μm (Figura 5.3e). Essa estrutura parece tornar-se menos evidente quando V_B é variado para -200V (Figura 5.11b), embora o tamanho dos poucos glóbulos observados ainda esteja na mesma faixa. Além disso, uma estrutura filamentar começa a se tornar evidente. Filmes depositados com altos valores negativos de *self-bias* (Figuras 5.11c e 5.11d) apresentam um aspecto filamentar bastante distinto, característico da estrutura da superfície do substrato de policarbonato (Figura 5.3a). A forte similaridade entre as estruturas observadas nas Figuras 5.11c e 5.3a está de acordo com esta suposição. Entretanto, deve-se observar que a escala vertical no caso da topografia do substrato (Figura 5.3a) é de 7,89 nm, bem menor que no caso do filme mostrado na Figura 5.11c (42 nm).

Para V_B = -600V (Figura 5.11d), a estrutura do substrato ainda é aparente mas de certa forma não tão bem definida quanto a da imagem anterior (Figura 5.11c). Este fenômeno pode estar associado ao início do processo de danificação superficial do policarbonato quando submetido a um plasma muito energético (V_B = -600V). Nesse

caso, ao se iniciar o processo de deposição, a estrutura superficial do policarbonato seria modificada – início do processo de fusão ou desvitrificação – pela alta temperatura gerada durante bombardeio iônico, alterando em conseqüência o aspecto final da Figura 5.11d, já com o filme crescido.

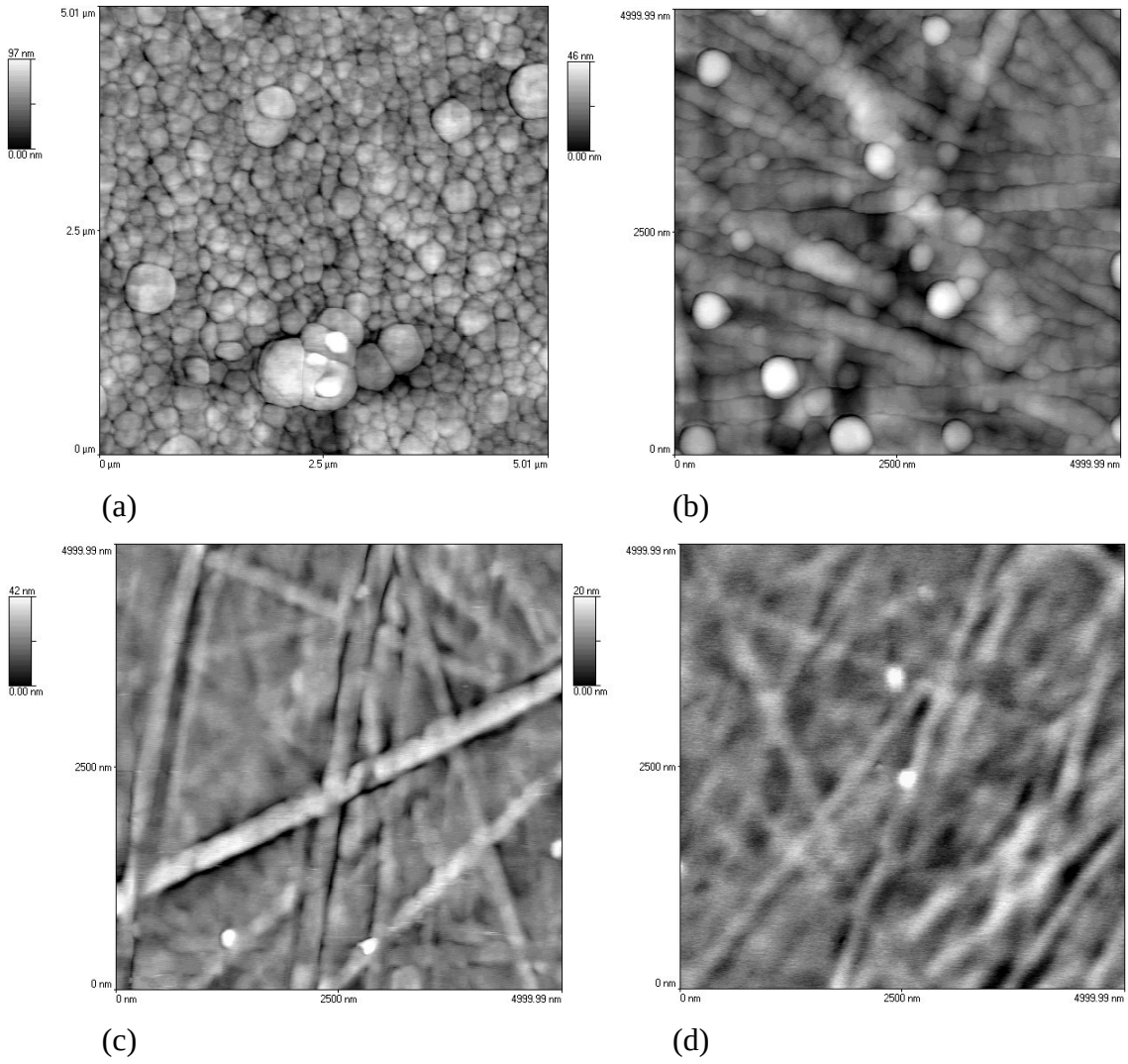


Figura 5.11 – Imagens da topografia da superfície dos filmes Si-DLC de 1,0 µm depositados sobre substratos de policarbonato a partir de CH_4, com 5% SiH_4 e (a) V_B = -100V, (b) V_B = -200V, (c) V_B = -400V e (d) V_B = -600V.

A explicação para o aparecimento dessas diferentes estruturas pode estar ligada à energia dos íons que bombardeiam o filme em crescimento, que é controlada pelo *self-bias* (como já foi comentado no Capítulo 2). Para baixos valores negativos de V_B, a energia dos íons que bombardeiam o filme é baixa, fazendo com que a energia superficial disponível seja pequena. Dessa forma, o material tende a se aglomerar, pois não há muita mobilidade superficial. Para valores mais negativos de V_B, há energia

superficial suficiente, devido à alta energia dos íons que bombardeiam o substrato, para que as partículas impingentes tenham a mobilidade necessária para formar uma estrutura menos globular. Nesse caso formam então uma estrutura filamentar, seguindo a estrutura do substrato.

A Figura 5.12 mostra os resultados de medida de rugosidade média quadrática (R_{RMS}) obtidas a partir das medidas de AFM. Como pode ser observado, um valor relativamente alto de rugosidade R_{RMS} foi obtido para valores pouco negativos de V_B. Nota-se também que a rugosidade decresce rapidamente quando V_B é variado de -100 a -600V. Entretanto, mesmo para os maiores valores de *self-bias*, a rugosidade R_{RMS} ainda é maior que a do policarbonato sem filme, que é da ordem de 1 nm (representada por um triângulo). Esse comportamento está de acordo com o que foi observado da topografia dos filmes (Figuras 5.11a a 5.11d), sendo a estrutura globular observada para filmes depositados com valores pouco negativos de V_B responsável pelos valores mais elevados de R_{RMS}. Os valores similares de R_{RMS} encontrados para o substrato e para os filmes preparados com altos valores de $|V_B|$ são compatíveis com a similaridade das estruturas observadas nas figuras de topografia.

É importante observar que a rugosidade obtida por AFM apresenta valores menores e comportamento distinto da rugosidade medida com o perfilômetro. Essa distinção está relacionada com o fato de que as escalas de medição entre as duas técnicas são muito diferentes, como já foi comentado no Capítulo 4. Há uma grande distinção quantitativa e qualitativa entre as duas técnicas de medida. A rugosidade medida com AFM representa detalhes mais microscópicos da superfície dos filmes, sendo uma técnica muito mais sensível em termos de resolução e mecanismo de medição. Além disso, o tamanho da varredura também é bastante diferente: para o AFM a varredura é de 5 μm, enquanto que no perfilômetro é de 1 mm.

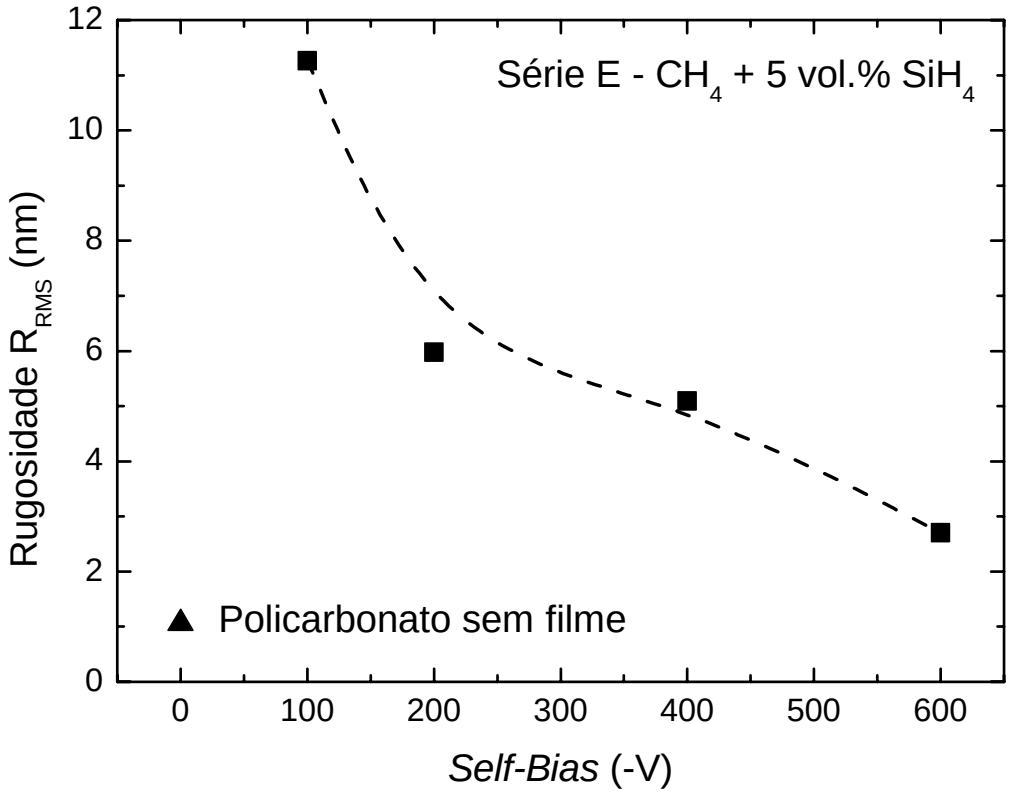


Figura 5.12 - Rugosidade R_{RMS} obtidas por AFM da superfície de filmes Si-DLC de 1,0 μm depositados sobre substratos de policarbonato a partir de CH_4, com 5% SiH_4 em função do *self-bias* (quadrados). Também está representada a rugosidade do policarbonato sem filme (triângulo).

5.3.9 – Medidas de ângulo de contato:

Na Figura 5.13 são apresentados os resultados obtidos com as medidas de ângulo de contato para a série E. Também está representada a medida realizada no substrato sem filme (triângulo).

Nota-se que o ângulo de contato para o policarbonato (~ 78^o) é maior que o mais alto valor obtido para as medidas no substrato recoberto (~ 68^o para V_B = -200V). Tal fato sugere que os recobrimentos são menos hidrofóbicos que a superfície do policarbonato. A maior interação da água com os substratos recobertos também pode estar relacionada com a rugosidade superficial das amostras. A rugosidade das amostras recobertas é sempre maior que a rugosidade do policarbonato sem recobrimento, como pode ser visto nas Figuras 5.5 e 5.12, o que poderia contribuir para o aumento da hidrofilicidade das amostras.

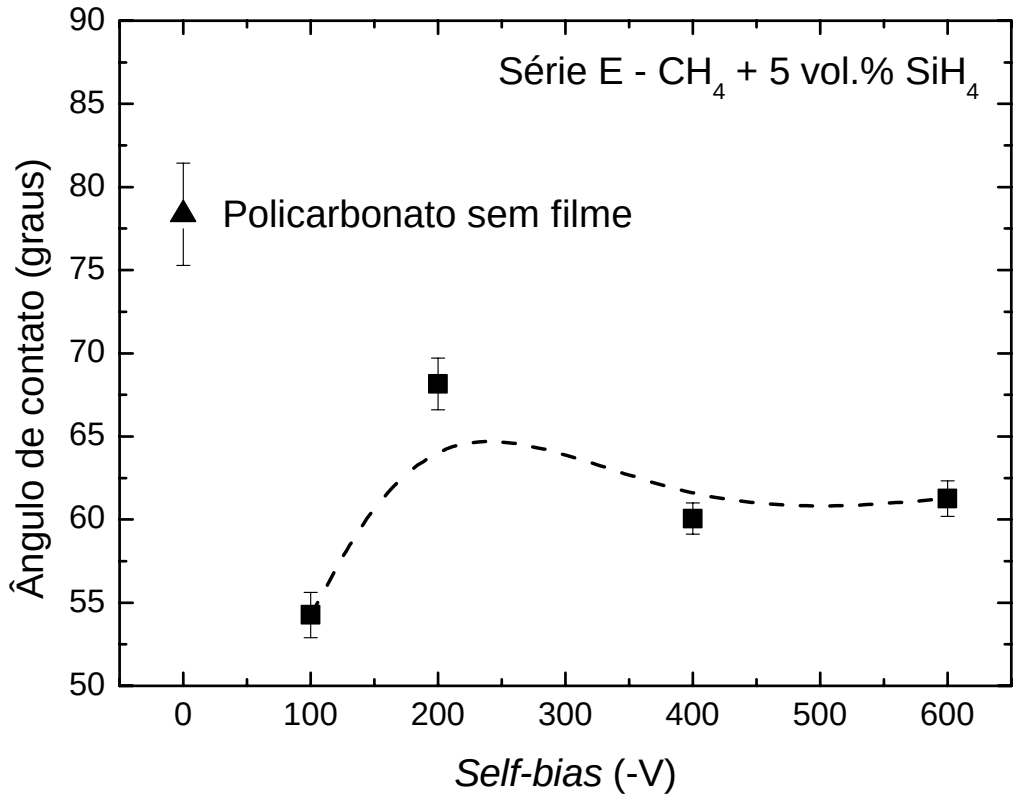


Figura 5.13 – Medidas de ângulo de contato da superfície de filmes Si-DLC depositados sobre substratos de policarbonato a partir de CH_4, com 5% SiH_4 em função do *self-bias* (quadrados). Também está representada a medida para o policarbonato sem filme (triângulo).

Comparando os valores de ângulo de contato obtidos para os recobrimentos preparados com diferentes valores de *self-bias*: para valores pouco negativos deste parâmetro (V_B = -100V) o valor do ângulo de contato é relativamente baixo (~ 54^o); apresenta um pico para V_B = -200V (~ 68^o) e valores intermediários para V_B mais negativos (~ 60^o). Esse comportamento pode estar relacionado com diversos fatores que são alterados pela variação do *self-bias*, como a composição dos filmes, a razão das ligações sp^3/sp^2 ou a sua rugosidade superficial, como já mencionado.

Sabe-se de trabalhos anteriores [15, 16] que à medida que se aumenta o *self-bias* a concentração de hidrogênio dos filmes Si-DLC diminui. Filmes com caráter polimérico, produzidos com valores pouco negativos de V_B (~ -100V), são bastante hidrogenados, o que poderia explicar a baixa hidrofobicidade encontrada para estes filmes. A maior quantidade de hidrogênio nesses filmes seria responsável por uma grande interação com a água pela possível formação de pontes de hidrogênio. À medida

que se aumenta o *self-bias*, os filmes tornam-se menos hidrogenados, contribuindo para uma redução dessa interação e, conseqüentemente, para um aumento do ângulo de contato. De fato, o ângulo de contato para V_B = -200V é maior que para V_B = -100V. Outro fator que pode estar contribuindo para esse aumento seria a redução da rugosidade (R_{RMS}) das amostras observada com o aumento do *self-bias* (Figura 5.12). Superfícies menos rugosas apresentam menor interação com a água e, conseqüentemente, maiores valores de ângulo de contato. No entanto, um aumento contínuo dos valores de ângulo de contato não é observado, já que para valores de $|V_B|$ maiores ou iguais a -400V, há uma ligeira diminuição daquela propriedade.

5.4 – Efeitos da concentração de SiH_4 na mistura reacional:

Na série C foram produzidos filmes Si-DLC a partir de C_2H_2, utilizando-se V_B = -400V e diferentes frações de SiH_4 na mistura reacional. A Tabela 5.5 mostra os parâmetros utilizados. Essa série teve por objetivo o estudo da influência da fração de Si incorporado nas propriedades dos filmes. Sabe-se que, para filmes depositados a partir de CH_4, à medida que se aumenta a fração de SiH_4 na mistura, aumenta-se também a concentração de Si incorporado nos filmes [15]. Esse comportamento não deve diferir para filmes produzidos a partir de C_2H_2.

Tabela 5.5 – Parâmetros de deposição utilizados na série C – C_2H_2.

Amostra	Vol.% SiH_4	Tempo de deposição (min)	Taxa de deposição (μm/h)	Espessura (μm)
GD140602	5	33	3,91	2,15
GD180602	15	35	4,63	2,70
GD200602	25	20	4,50	1,50
GD240602	40	30	3,80	1,90

5.4.1 – Taxa de deposição:

A Figura 5.14 mostra os valores de taxa de deposição para os filmes da série C em função da fração volumétrica de SiH_4. Pode-se notar que a taxa de deposição permanece com valores aproximadamente constantes (entre 3,5 e 4,5 μm/h) à medida que se aumenta a fração de SiH_4 na mistura. No entanto, o mesmo não ocorre para filmes depositados a partir de CH_4 [12, 15, 71] (vide Figura 2.21a [15]). Para estes filmes, a adição de SiH_4 na mistura reacional leva a um grande aumento da taxa de deposição.

Esse comportamento distinto pode estar relacionado com a natureza dos gases precursores de carbono e suas energias de dissociação. No caso de filmes preparados com a mistura CH_4 + SiH_4, o aumento da taxa de deposição com o aumento da fração de SiH_4 adicionada à mistura pode ser explicado pelas baixas energias de dissociação do SiH_4 em relação ao CH_4 [68]. Dessa forma, com o aumento da fração de SiH_4 na mistura, há mais espécies dissociadas no plasma disponíveis para reação, fazendo com que a taxa de deposição aumente. Em outras palavras, a taxa de deposição é mais sensível à quantidade do componente mais facilmente dissociado, que no caso da mistura CH_4 + SiH_4 é o SiH_4. Como o C_2H_2 possui menores energias de dissociação que o CH_4, o aumento da fração de SiH_4 numa mistura C_2H_2 + SiH_4 pode não ser suficiente para que haja um aumento da taxa de deposição, já que ambos os componentes apresentam contribuições semelhantes para a taxa de deposição.

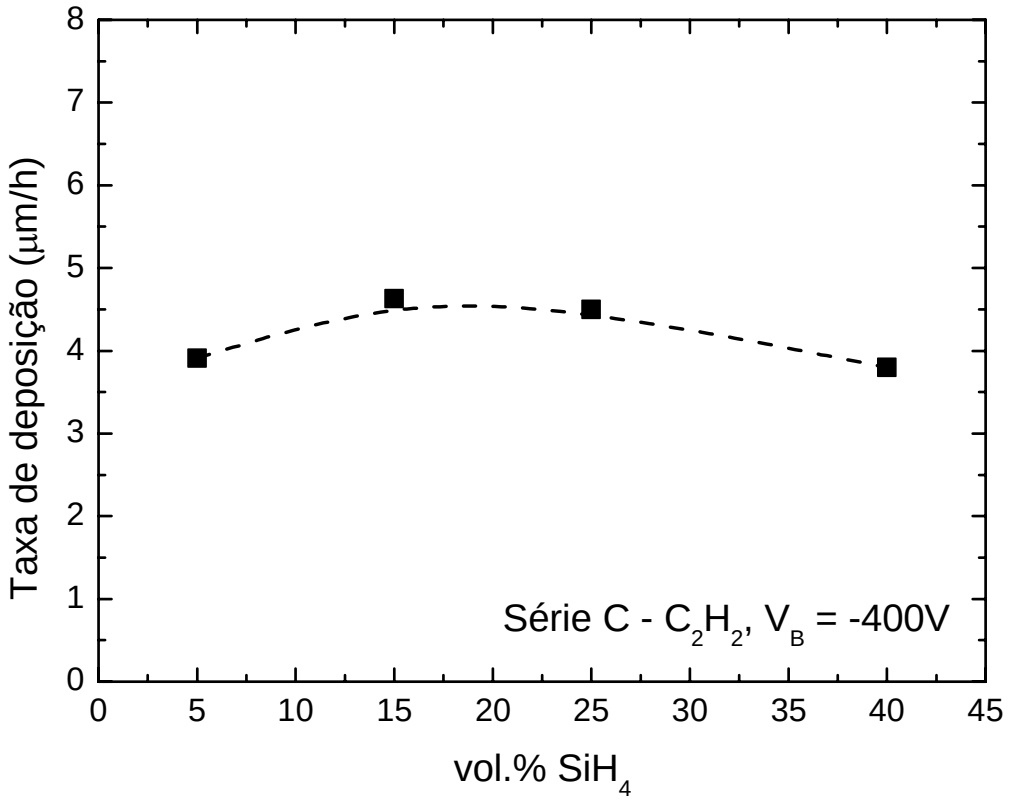


Figura 5.14 – Taxa de deposição de filmes Si-DLC preparados a partir de C_2H_2, com V_B = -400V em função da fração volumétrica de SiH_4 adicionado à mistura reacional.

5.4.2 – Tensão interna:

As medidas de tensão residual para os filmes da série C estão representadas na Figura 5.15. Como pode ser observado, há uma redução nos valores de tensão interna (de 1,9 GPa para cerca 1,2 GPa) com o aumento da fração de SiH_4 até 15 vol.%. Para filmes Si-DLC depositados a partir de CH_4 [12, 15, 71] ocorre efeito semelhante: o aumento da quantidade incorporada de Si nos filmes, causado pelo aumento da fração de SiH_4, leva a uma redução dos valores de tensão interna (vide Figuras 2.25 [12] e 2.28 [15]). Da mesma forma, espera-se que, embora não tenham sido realizadas medidas de composição para as amostras da série C, o aumento da fração de SiH_4 no plasma leve a uma maior quantidade de Si incorporado nos filmes desta série, contribuindo para a redução da tensão interna observada na Figura 5.15. Filmes depositados com frações de SiH_4 maiores que 15 vol.% apresentam valores semelhantes de tensão (em torno de 1,3 GPa).

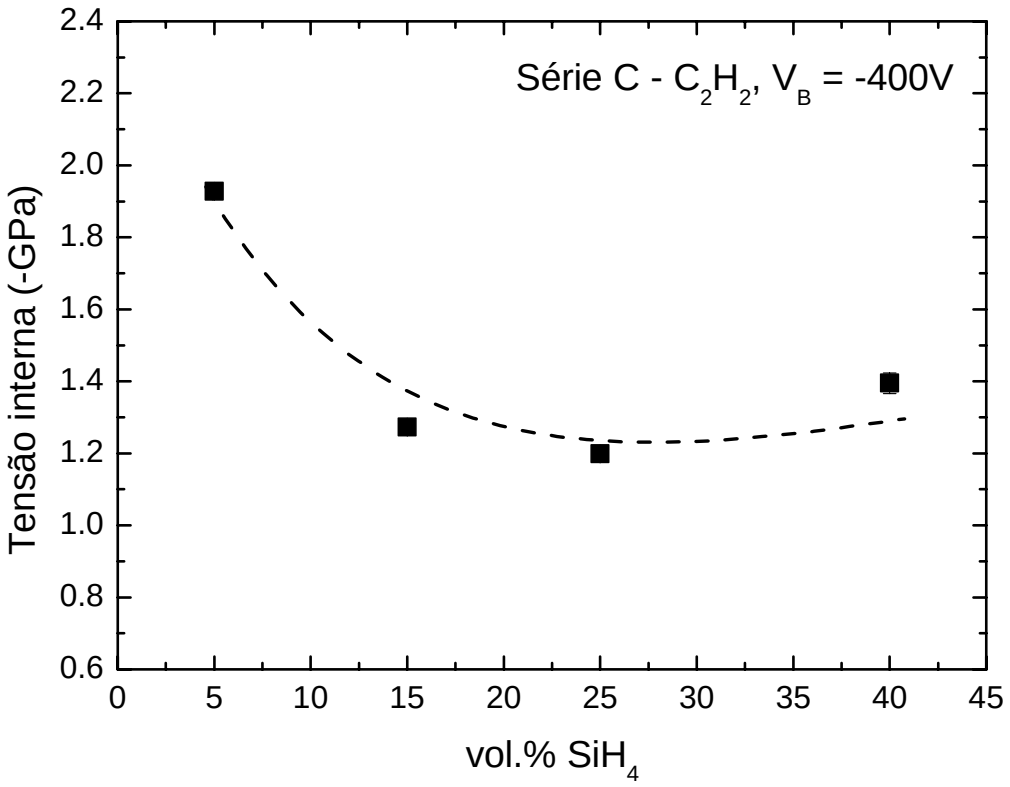


Figura 5.15 – Tensão interna de filmes Si-DLC preparados a partir de C_2H_2, com V_B = -400V em função da fração volumétrica de SiH_4 adicionado à mistura reacional.

5.4.3 – Dureza Vickers:

A Figura 5.16 mostra os resultados das medidas de dureza Vickers para os filmes da série C em função da fração de SiH_4 utilizada. Filmes preparados com 5 vol.% de SiH_4 apresentam uma dureza de cerca de 20 GPa, enquanto que para frações maiores de SiH_4, a dureza dos filmes fica entre 15 e 16 GPa.

Nota-se que ocorre uma redução do valor da dureza quando se adiciona SiH_4 à mistura, o que não ocorre para filmes preparados a partir de CH_4 [12] (vide Figuras 2.25 [12] e 2.28 [15]).

Pode-se observar que existe uma grande semelhança de comportamentos entre as Figuras 5.15 e 5.16, sugerindo no caso desses filmes uma relação direta entre dureza e tensão, como sugerido por M.A. TAMOR *et al.* [47]. Dessa forma, a incorporação de Si à estrutura desses filmes parece ser capaz de causar um determinado relaxamento da rede, com redução da tensão interna, suficiente para que haja também uma redução dos valores de dureza do material. Ainda assim, os valores de dureza são suficientemente altos para conferir resistência mecânica à superfície do policarbonato, como pode ser visto nos resultados de dureza ao risco.

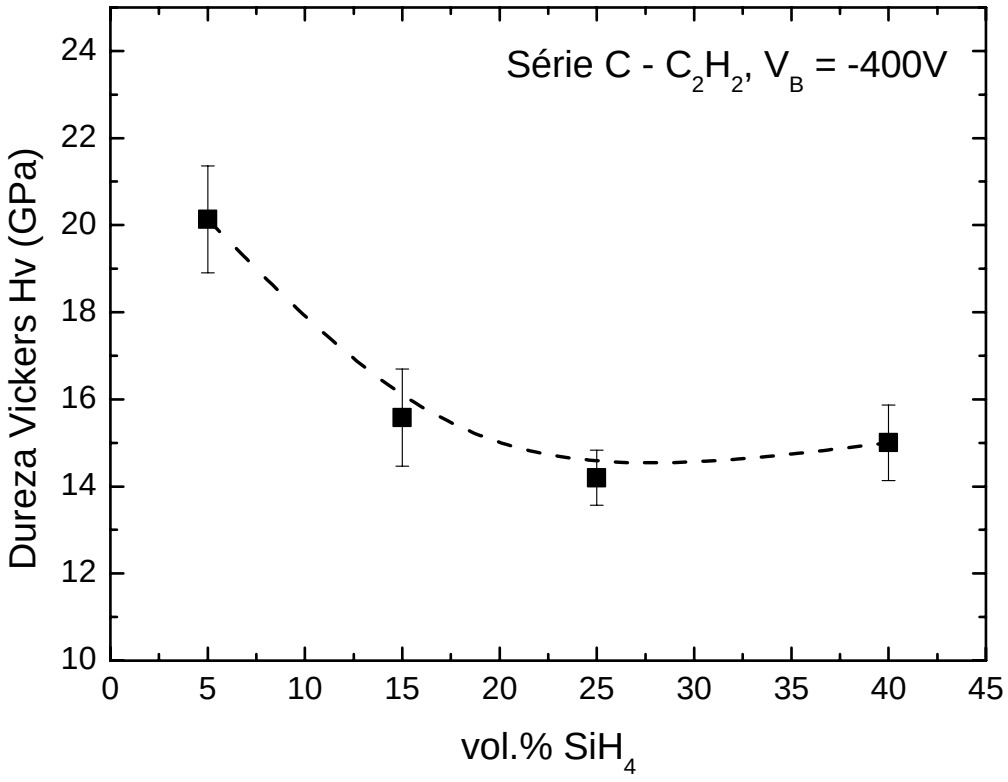


Figura 5.16 – Dureza Vickers (H_V) de filmes Si-DLC preparados a partir de C_2H_2, com V_B = -400V em função da fração volumétrica de SiH_4 adicionado à mistura reacional.

5.4.4 – Dureza ao risco:

Os resultados das medidas de dureza ao risco para as amostras da série C podem ser vistos na Figura 5.17 em função da fração de SiH_4. A medida de H_S para o policarbonato sem filme também está representada (triângulo). Os valores medidos para as amostras estão entre 0,18 e 0,20 GPa, parecendo haver uma ligeira tendência de queda quando a fração de SiH_4 é aumentada no reator. Mais uma vez é possível observar um claro aumento da resistência ao risco da superfície do policarbonato pela aplicação do recobrimento, já que as amostras recobertas apresentam valores de H_S quase duas vezes maiores que para o substrato sem filme.

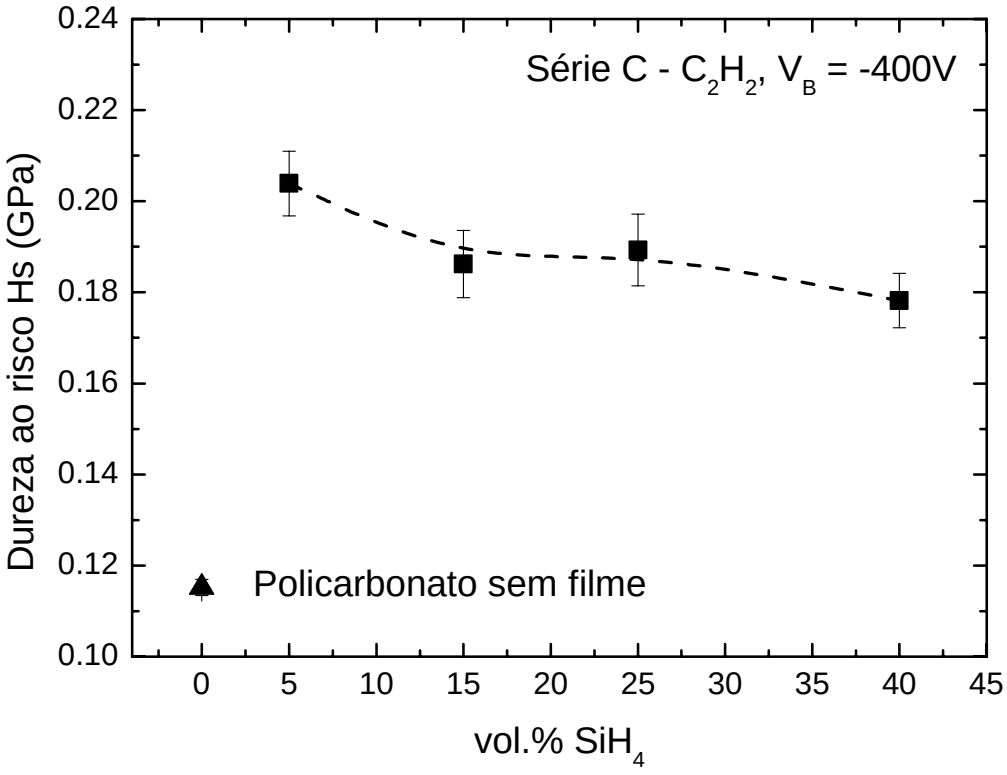


Figura 5.17 – Dureza ao risco (H_S) de filmes Si-DLC preparados a partir de C_2H_2, com V_B = -400V em função da fração volumétrica de SiH_4 adicionado à mistura reacional. Também está apresentada a dureza ao risco do substrato de policarbonato sem recobrimento.

5.4.5 – *Gap*:

A Figura 5.18 mostra os resultados das medidas de *gap* óptico (E_{04}) para os filmes da série C em função da fração de SiH_4 utilizada. Como pode ser observado, o *gap* dos filmes aumenta continuamente de 1,9 até 2,2 eV quando a fração de SiH_4 é

variada de 5 a 40 vol.%, aumentando a transparência dos filmes. Esse comportamento pode ser explicado baseando-se em resultados anteriores obtidos para filmes Si-DLC depositados a partir de CH_4 [12, 15, 16]. Esses estudos indicam que, à medida que a concentração de SiH_4 na mistura reacional aumenta, átomos de Si substituem átomos de carbono na rede, resultando numa reduzida concentração de carbono e num aumento do caráter sp^3, já que átomos de Si não podem hibridizar-se na forma sp^2, e num conseqüente aumento do *gap* dos filmes [21, 22]. Assim, um aumento do *gap* com o aumento da fração de SiH_4 pode ser esperado para filmes baseados em C_2H_2, já que se espera também um aumento da incorporação do Si na rede, de forma análoga ao que acontece para filmes depositados a partir de CH_4 [15].

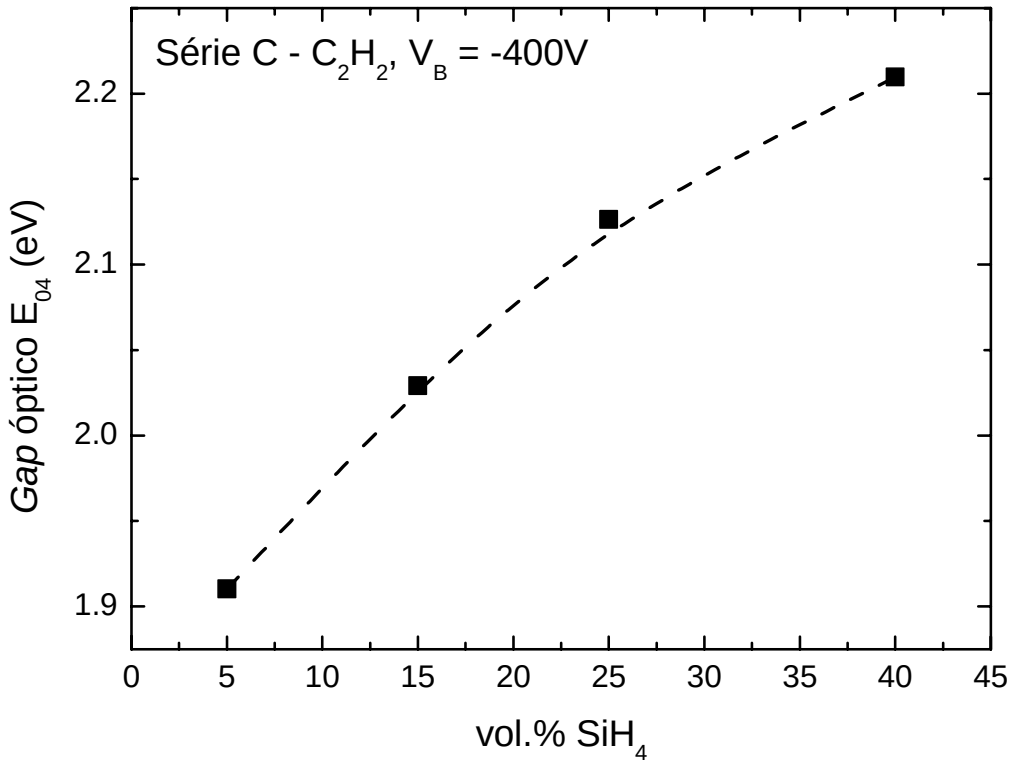


Figura 5.18 – Medidas de *gap* óptico (E_{04}) de filmes Si-DLC preparados a partir de C_2H_2, com V_B = -400V em função da fração volumétrica de SiH_4 adicionado à mistura reacional.

5.4.6 – Índice de refração:

Os resultados das medidas de índice de refração pelo método de Abelés-Hacskaylo para a série C estão apresentados na Figura 5.19 em função da fração de SiH_4 utilizada. Pode-se observar que o índice de refração varia pouco inicialmente, mas

aumenta consideravelmente (de cerca de 1,8 para 2,0) para grandes conteúdos de SiH_4, quando a fração de SiH_4 é variada de 5 a 40 vol.%. Esse comportamento do índice de refração pode estar relacionado com a incorporação de Si nos filmes decorrente do aumento da fração de SiH_4 utilizada, da mesma forma que acontece para filmes depositados pela decomposição de $SiH_4 + C_2H_4$ [21] (vide Figura 2.34).

Os valores de índice de refração encontrados para os filmes da série C também estão acima do índice de refração do substrato de policarbonato (1,586), assim como acontece para os filmes das séries A e B, não podendo ser utilizados como recobrimentos anti-refletivos. Uma possível forma de tentar reduzir o índice de refração dos recobrimentos, e ainda aumentar sua transparência pelo aumento do *gap*, é por meio da incorporação de oxigênio ao material, como será estudado na seção seguinte.

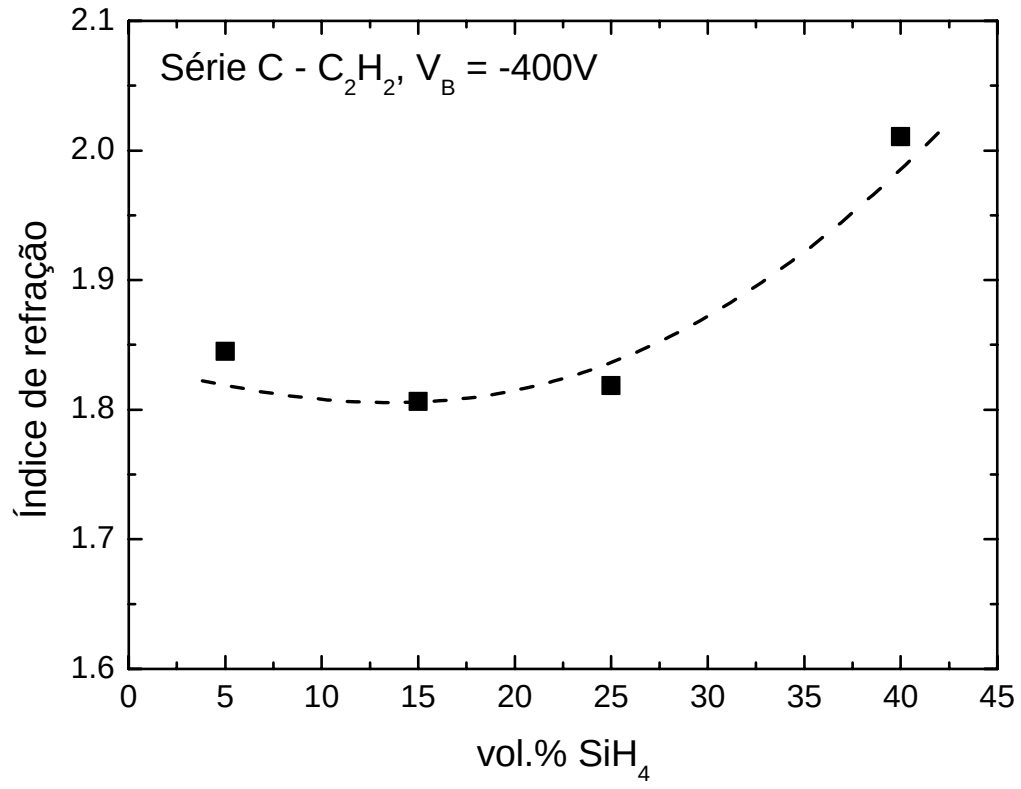


Figura 5.19 – Medidas de índice de refração pelo método de Abelés-Hacskaylo de filmes Si-DLC preparados a partir de C_2H_2, com V_B = -400V em função da fração volumétrica de SiH_4 adicionado à mistura reacional.

5.5 – Efeitos da incorporação de oxigênio:

A incorporação de oxigênio nos filmes foi estudada como uma tentativa de diminuir o índice de refração dos filmes, aumentar a sua transparência, pelo aumento do *gap*, e investigar seus efeitos sobre as propriedades mecânicas. Além disso, a influência do *self-bias* nessas propriedades também foi avaliada, como será apresentado a seguir.

Nas séries F e G foram produzidos filmes Si-DLC a partir de CH_4, utilizando-se 2,5% de SiH_4 na mistura reacional e diferentes frações de oxigênio (série F) e valores de *self-bias* (série G). As Tabelas 5.6 e 5.7 mostram os parâmetros utilizados nas séries F e G, respectivamente.

Tabela 5.6 – Parâmetros de deposição utilizados na série F – CH_4 + 2,5 vol.% SiH_4, V_B = -200V.

Amostra	Vol.% O_2	Tempo de deposição (min)	Taxa de deposição (μm/h)	Espessura (μm)
GD200803	0	120	0,50	1,0
GD180703	0,25	120	0,50	1,0
GD150703	0,50	120	0,50	1,0
GD250703	1,00	120	0,45	0,9
GD300703	1,50	120	0,45	0,9
GD220803	2,50	130	0,55	1,2
GD290803	5,00	120	0,45	0,9

Tabela 5.7 – Parâmetros de deposição utilizados na série G – CH_4 + 2,5 vol.% SiH_4 + 5 vol.% O_2.

Amostra	*Self-bias* (-V)	Tempo de deposição (min)	Taxa de deposição (μm/h)	Espessura (μm)
GD020903	100	130	0,42	0,9
GD290803	200	120	0,45	0,9
GD061003	400	125	0,55	1,15
GD081003	600	120	0,85	1,7

5.5.1 – Taxa de deposição:

Como pode ser observado na Tabela 5.6, a taxa de deposição dos filmes não é muito influenciada pela variação da fração de oxigênio utilizada no plasma para estas condições. Já quando o *self-bias* é variado, há um aumento da taxa de deposição com o aumento de $|V_B|$, como pode ser visto na Figura 5.20. Nesta figura estão representados os resultados obtidos para a taxa de deposição dos filmes com (série G - triângulos) e sem oxigênio (série A - círculos), além de resultados obtidos em trabalhos anteriores para filmes (sem oxigênio) depositados com 2 vol.% de SiH_4 (quadrados) [15, 16].

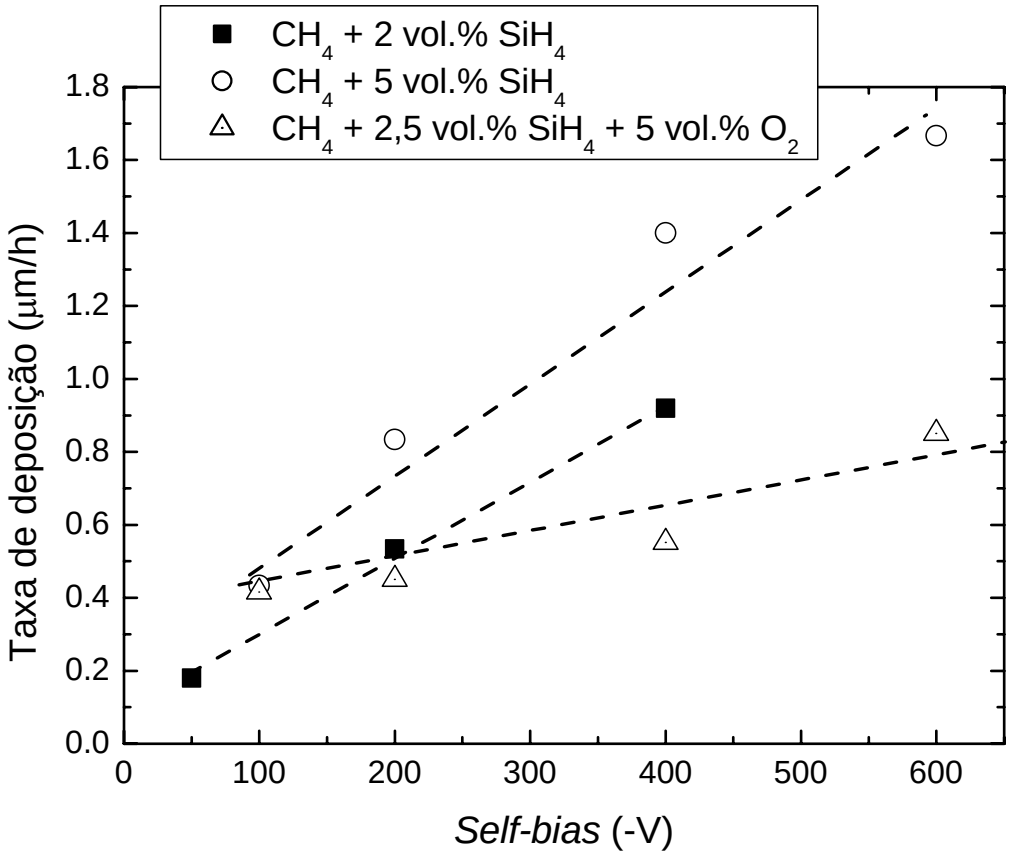


Figura 5.20 – Taxa de deposição em função do *self-bias* para filmes Si-DLC preparados com 2 vol.% de SiH_4 (quadrados), 5 vol.% de SiH_4 (círculos) e 2,5 vol.% de SiH_4 + 5 vol.% de O_2.

Nota-se que, para as três séries de filmes apresentadas, a taxa de deposição aumenta com o aumento do *self-bias*. No entanto, para os filmes depositados com oxigênio, a inclinação da reta que representa essa tendência de aumento é menor que nos outros dois casos. Para efeitos de comparação pode-se considerar que os filmes depositados com 2 ou 2,5 vol.% de SiH_4 deveriam ter taxas de deposição muito próximas, a não ser pela adição de oxigênio no caso do segundo. Comparando as taxas para ambas as séries, e levando em consideração a afirmação anterior, pode-se notar que, para baixos valores de $|V_B|$ (~ -100V), a adição de O_2 à mistura leva a um aumento da taxa de deposição em relação aos filmes produzidos sem oxigênio nas mesmas condições de *self-bias*. Esse aumento pode ser explicado pela incorporação adicional de oxigênio ou de espécies oxigenadas ao filme em crescimento. Para valores de V_B em torno de -200V, a adição de oxigênio ao plasma praticamente não altera a taxa de deposição, como fica comprovado pela análise dos resultados para a série F (Tabela

5.6). Já para valores mais negativos de *self-bias*, a adição de oxigênio reduz a taxa de deposição em relação aos filmes depositados sem oxigênio. Nessas condições o efeito preponderante é o de *etching* (ou desbaste) do filme causado pelas espécies reativas de oxigênio presentes no plasma, contribuindo assim para redução da taxa de deposição. Em outras palavras, há uma quantidade de espécies reativas suficientemente grande para reagir com o material depositado na superfície do filme, formando compostos oxigenados voláteis que se desprendem da mesma. Essa questão será analisada novamente mais adiante.

5.5.2 – Composição (XPS e Infravermelho):

As Figuras 5.21 e 5.22 mostram os resultados de composição obtidos com a técnica de XPS para as séries F e G, respectivamente. Os valores apresentados correspondem às frações atômicas relativas aos elementos C, Si e O.

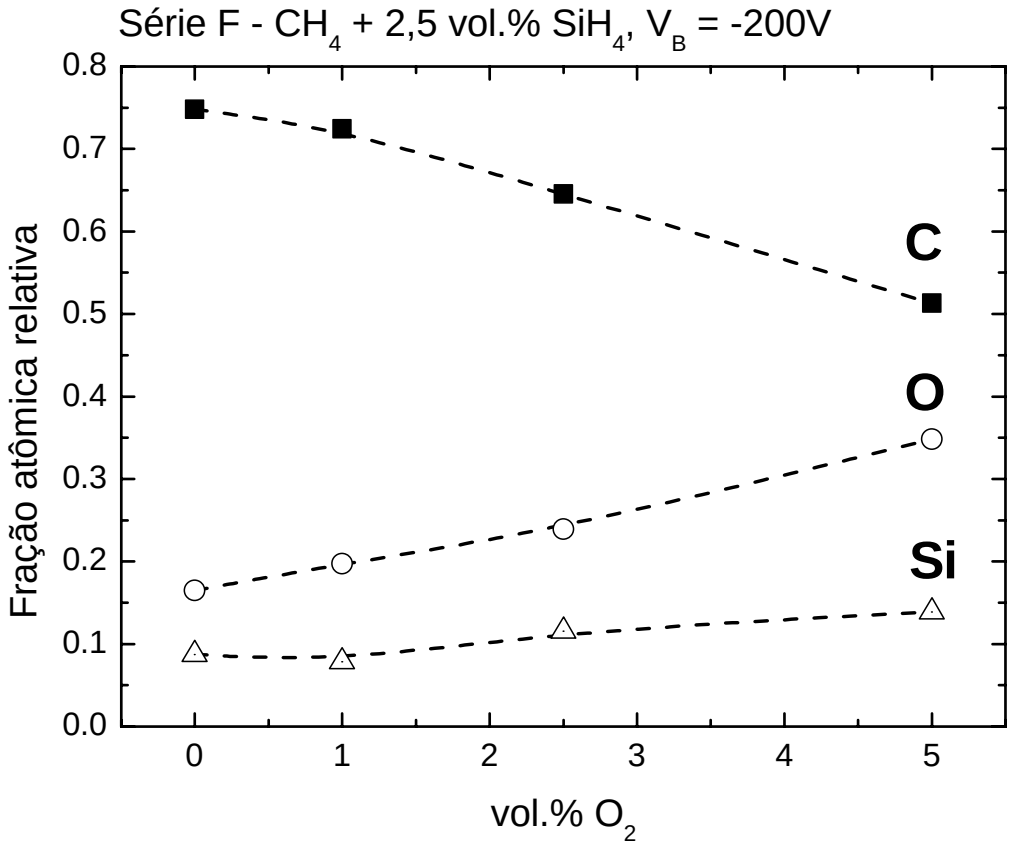


Figura 5.21 – Frações relativas de carbono (quadrados), silício (triângulos) e oxigênio (círculos) obtidas por XPS em função da fração de O_2 adicionada ao plasma de filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e V_B= -200V.

Observa-se na Figura 5.21 que, à medida que se aumenta a fração de O_2 no plasma, a concentração de oxigênio medida para os filmes também aumenta, evidenciando a incorporação deste elemento. É importante lembrar que a observação de oxigênio nos filmes preparados sem O_2 no plasma está ligada ao oxigênio adsorvido na superfície do material, já que o mesmo não foi desbastado por *sputtering* antes das análises. Observa-se também um aumento da concentração de silício e uma redução do conteúdo de carbono, com o aumento da fração de O_2.

A interpretação desses resultados pode ser facilitada se considerarmos que os filmes preparados com oxigênio neste trabalho possuam um modelo de estrutura com duas fases segregadas, semelhante ao que é proposto para filmes DLN [23, 25-29] (vide Capítulo 2). Sua estrutura seria composta por duas fases amorfas distintas: uma rede rica em átomos de carbono e hidrogênio (a-C:H), e uma rede rica em átomos de silício e oxigênio (a-Si:O), formando uma estrutura puramente amorfa que pode ser designada como SiO_x-DLC. Sendo assim, pode-se interpretar os resultados apresentados na Figura 5.21 da seguinte forma: à medida que se aumenta a fração de O_2 no plasma, ocorre um aumento da fase SiO_x, pelo aumento das frações de Si e O incorporadas, e uma redução da fase DLC, com a redução do conteúdo de C no material.

Já para os filmes da série G, na qual se varia o *self-bias*, observa-se um aumento do conteúdo de carbono e uma redução das frações de silício e oxigênio incorporados nos filmes, quando se aumenta $|V_B|$ (Figura 5.22). Desse modo, pode-se considerar que há um aumento da fase DLC e uma redução da fase SiO_x.

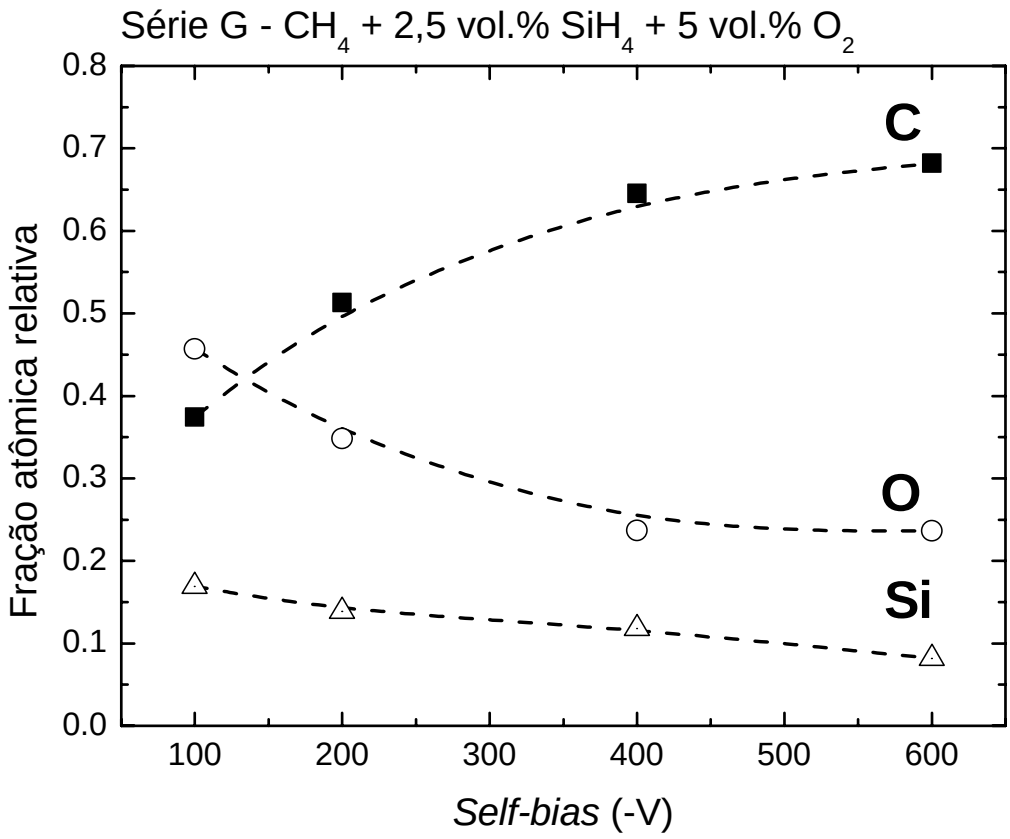


Figura 5.22 – Frações relativas de carbono (quadrados), silício (triângulos) e oxigênio (círculos) obtidas por XPS em função do *self-bias* para filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e 5 vol.% de O_2.

Resultados semelhantes já foram observados para filmes depositados sem oxigênio a partir de misturas CH_4 + SiH_4 [15], nos quais se observa a redução da quantidade de Si e aumento de C com o aumento de $|V_B|$. Esse comportamento foi explicado com base na diferença entre as energias de dissociação entre o SiH_4 e o CH_4 e numa análise das taxas de deposição correspondentes a cada elemento (carbono e silício) individualmente. Sendo a energia de dissociação do SiH_4 menor que o do CH_4, aquele deve ser menos sensível à variação do *self-bias* em sua contribuição para a taxa de deposição, enquanto que a taxa de deposição devida ao CH_4 aumenta com o aumento de $|V_B|$. Conforme foi verificado naquele caso, em toda a faixa de *self-bias* analisada, a taxa de deposição de Si não varia, enquanto que a taxa de C aumenta com o aumento de $|V_B|$. Desse modo, para valores mais negativos de *self-bias* a razão Si/C dos filmes deve tender a igualar à razão Si/C do plasma [15], como já foi comentado no Capítulo 2.

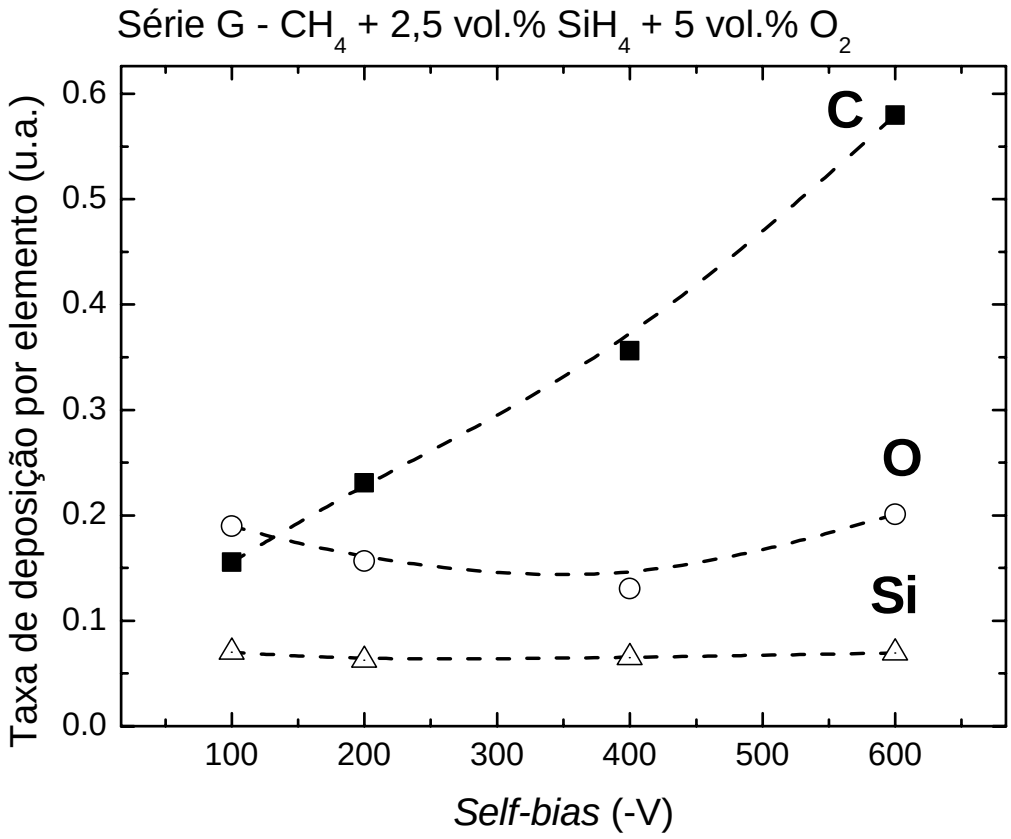


Figura 5.23 – Taxa de deposição em relação aos diferentes elementos: carbono (quadrados), silício (triângulos) e oxigênio (círculos) em função do *self-bias* para filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e 5 vol.% de O_2.

Já para os filmes preparados com oxigênio, explicação semelhante é válida, já que o SiH_4 e o O_2 são muito menos sensíveis à variação do *self-bias* que o CH_4, como pode ser visto na Figura 5.23. Os valores apresentados nesta figura representam a taxa de deposição para cada elemento (carbono, silício ou oxigênio) e foram estimados multiplicando-se a taxa de deposição total pela fração atômica relativa de cada componente, para cada condição de deposição. Sendo assim, o aumento de $|V_B|$ acarretaria num aumento da quantidade de CH_4 dissociado, contribuindo para o aumento da taxa de deposição e o crescente conteúdo de carbono. Além disso, o aumento do *self-bias* também faz com que o efeito de *etching* causado pelo oxigênio aumente, contribuindo para a redução da quantidade de oxigênio incorporada.

Tendo em vista esses resultados, fica mais claro o efeito da variação do *self-bias* sobre a taxa de deposição dos filmes (Figura 5.20). Para valores pouco negativos de V_B,

há uma grande incorporação de oxigênio nos filmes, o que contribui para o aumento da taxa de deposição em relação aos filmes sem oxigênio. Quando se aumenta o *self-bias*, a taxa de deposição aumenta devido a maior dissociação do CH_4, levando a um grande aumento da incorporação de carbono, de forma semelhante ao que acontece para os filmes depositados sem oxigênio. No entanto, para o caso dos filmes depositados na presença de O_2, o oxigênio presente no plasma reage com as espécies de carbono da superfície do filme em crescimento, resultando em compostos voláteis e fazendo com que o crescimento da taxa de deposição não seja tão acentuado quanto em filmes produzidos sem O_2. Em resumo: para valores pouco negativos de V_B, a dissociação do CH_4 é pequena e o oxigênio reage com o Si, sendo incorporado no filme de forma a contribuir para o crescimento da fase SiO_x. Já para valores mais negativos de V_B, quando a dissociação do CH_4 é maior, o oxigênio reage com a grande quantidade de carbono na superfície do filme, provocando o efeito de *etching*.

A Figura 5.24 mostra os espectros de XPS obtidos para os filmes da série F em função da fração de O_2 utilizada. Nota-se que os picos correspondentes ao carbono (Figura 5.24a) quase não mudam de aspecto quando se aumenta a fração de O_2 no plasma. Já para o caso dos picos relativos ao O e ao Si, Figuras 5.24b e 5.24c respectivamente, nota-se uma grande redução na intensidade dos picos correspondentes. Além disso, na Figura 5.24c (correspondente ao silício) observa-se claramente que o espectro do filme preparado sem oxigênio é composto por dois picos principais. No espectro correspondente ao oxigênio (Figura 5.24b), também se observa uma espécie de "ombro" para o lado de energias mais negativas, no caso do filme preparado sem oxigênio.

A Figura 5.25 mostra os espectros de XPS obtidos para as amostras da série G em função do *self-bias*. Como pode ser observado em todos os espectros, a amostra preparada com V_B = -100V apresenta um grande deslocamento dos picos para energias mais negativas. Esse deslocamento está relacionado ao carregamento elétrico sofrido pela amostra, decorrente da emissão de elétrons provocada pelos raios-x. Isso acontece provavelmente por esta ser a amostra com o caráter mais polimérico e, conseqüentemente, mais isolante.

Outro aspecto notável é a diminuição da intensidade dos picos correspondentes ao Si e O, e o aumento da intensidade do pico correspondente ao carbono à medida que se aumenta o *self-bias*. Observa-se também a presença de um pequeno "ombro" no espectro do oxigênio para V_B = -100V.

A existência de picos duplos nos espectros de XPS obtidos pode estar relacionada a ambientes químicos diferentes para os elementos em questão, ou seja, diferentes tipos de ligações. No entanto, uma investigação mais detalhada nesse aspecto não foi realizada no presente estudo.

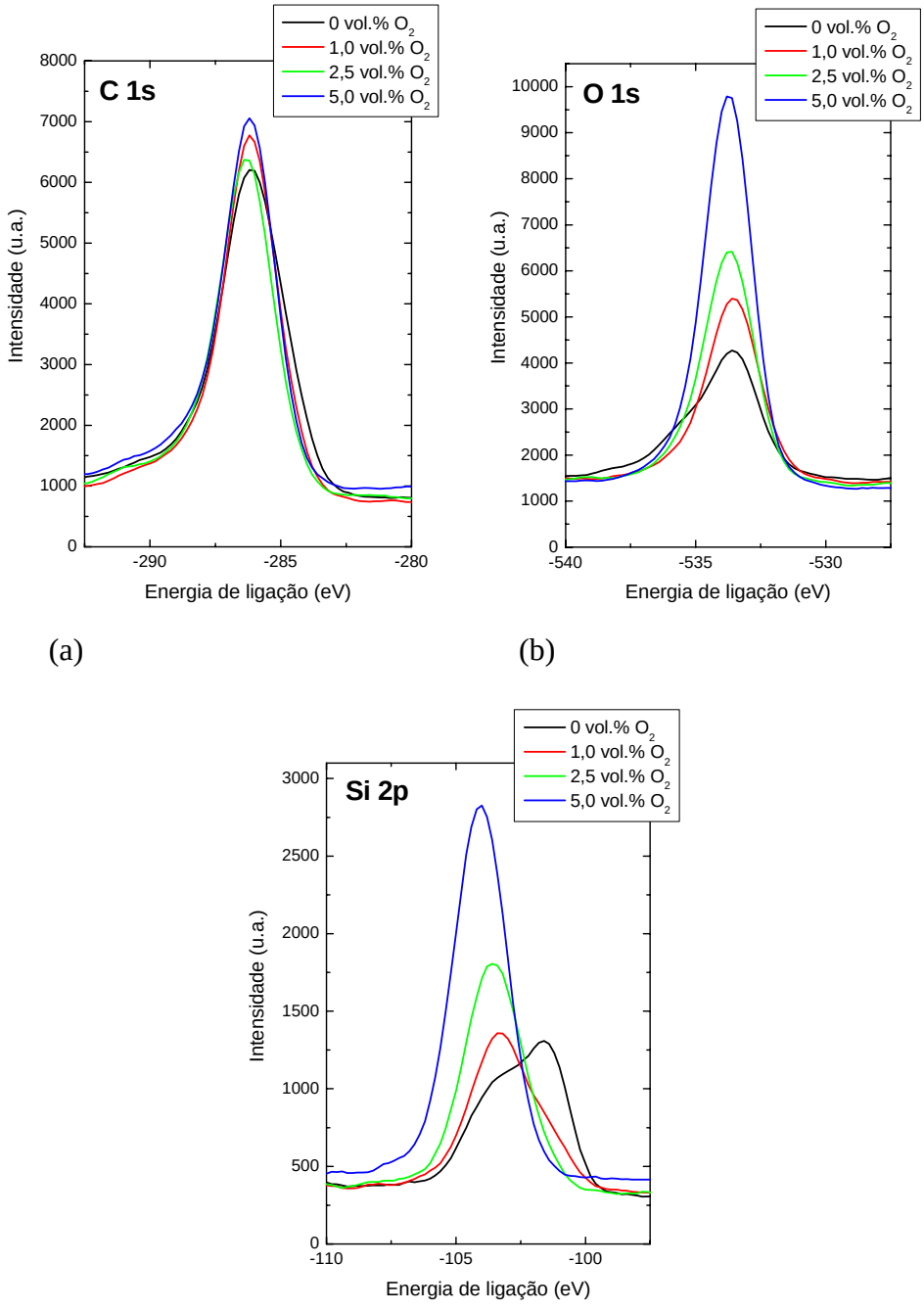


Figura 5.24 – Espectros de XPS para o (a) carbono, (b) oxigênio e (c) silício obtidos para os filmes da série F em função da fração de O_2 utilizada na produção de filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e V_B= -200V.

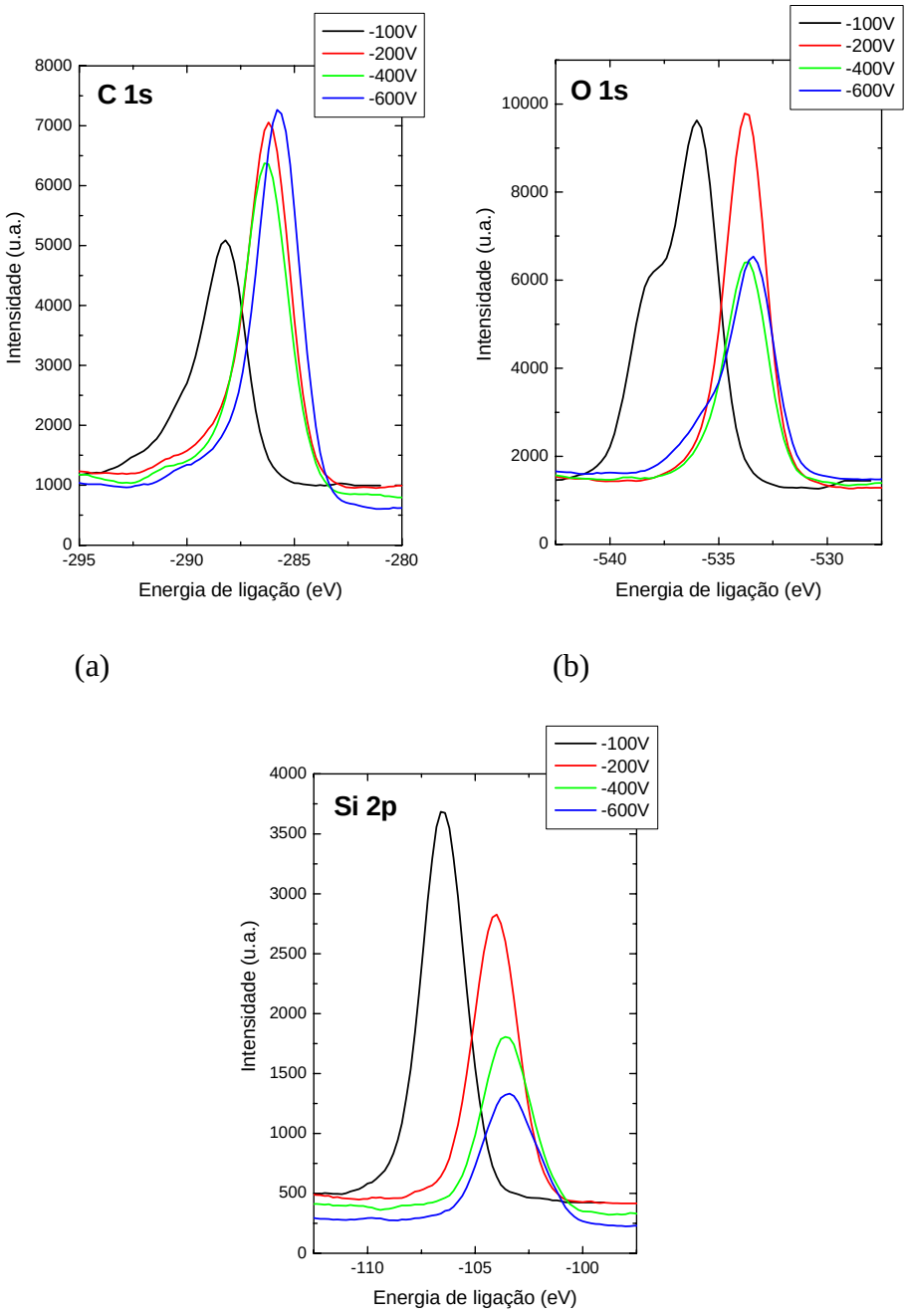


Figura 5.25 – Espectros de XPS do (a) carbono, (b) oxigênio e (c) silício obtidos para os filmes da série G em função do *self-bias* para filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e 5 vol.% de O_2.

As Figuras 5.26a, 5.26b e 5.26c mostram as regiões do espectro infravermelho correspondentes às ligações C-H_n, Si-H_n e Si-O + Si-C, respectivamente, para as amostras da série F em função da fração de O_2. Todos os espectros foram normalizados pela espessura dos filmes.

Na Figura 5.26a, observa-se que, à medida que se aumenta a fração de O_2 na mistura, ocorre uma redução da intensidade dos picos na região correspondente ao modo de estiramento das ligações C-H_n (~ 2800-3000 cm^{-1}), sugerindo uma redução na densidade de ligações deste tipo. Esse comportamento está de acordo com o resultado de composição obtido por XPS, já que a quantidade de carbono no filme é reduzida quando se aumenta a fração de O_2 utilizada.

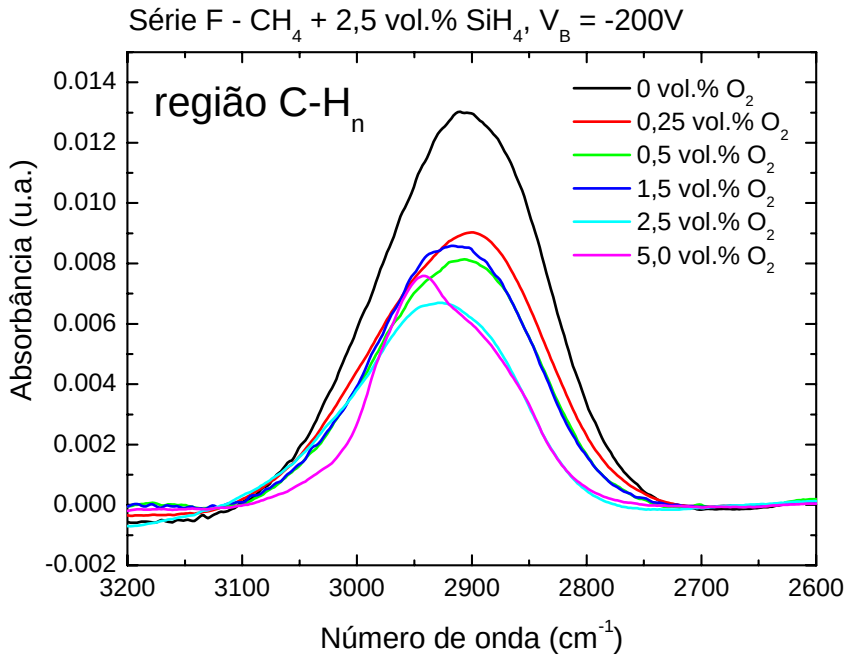


Figura 5.26a – Espectros de infravermelho correspondentes à região das ligações C-H_n em função da fração de O_2 utilizada na produção de filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e V_B= -200V.

Já para a região das ligações Si-H_n, mostrada na Figura 5.26b, observa-se uma redução da intensidade dos picos na região correspondente às ligações Si-H_n (~ 2100-2250 cm^{-1}) com o aumento da fração de O_2. Nota-se também que dois picos tornam-se visíveis à medida que a fração de O_2 aumenta, um em torno de 2100 cm^{-1} e outro em torno de 2200 cm^{-1}, para o filme depositado com 1,5 vol.% de O_2, deslocando-se até ~ 2250 cm^{-1} quando a fração de O_2 aumenta até 5 vol.%.

A existência de um pico duplo para os filmes depositados com mais O_2 pode estar relacionado à existência de dois "tipos" de ligações Si-H, sendo o pico centrado em ~ 2100 cm^{-1} devido a configurações do tipo Si-Si-H e C-Si-H, e o pico em torno de 2200-2250 cm^{-1} devido a uma configuração do tipo O=Si-H. Isto se deve à grande

eletronegatividade do átomo de oxigênio, que atrai a nuvem eletrônica da ligação Si-H e aumenta a energia dessa ligação, aumentando também a energia em que o pico é observado [89].

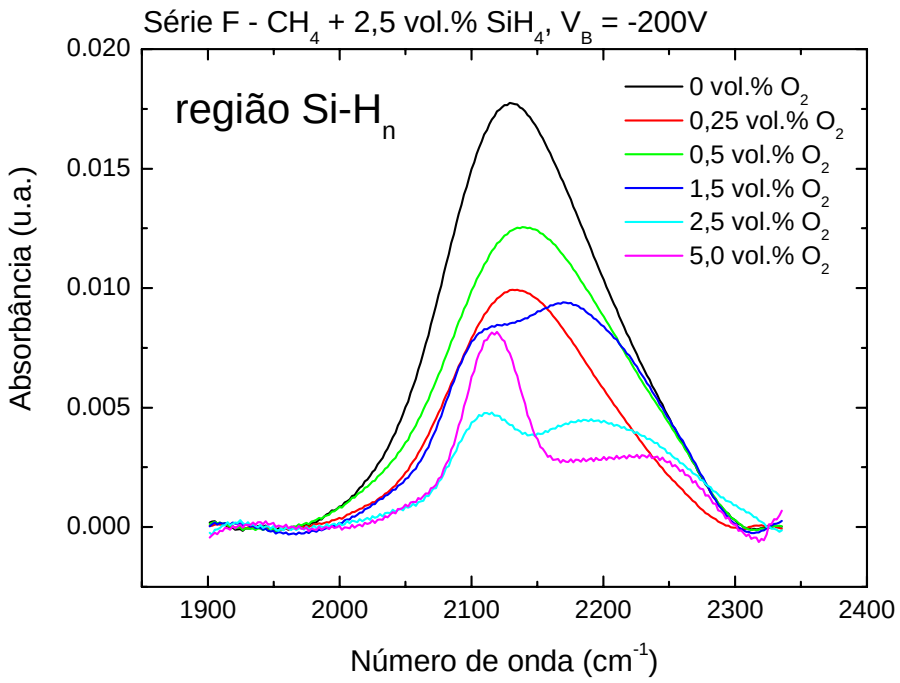


Figura 5.26b – Espectros de infravermelho correspondentes à região das ligações Si-H_n em função da fração de O_2 utilizada na produção de filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e V_B= -200V.

A região correspondente à vibração das ligações Si-O-Si (~ 1000-1100 cm^{-1}) e das ligações Si-C (~ 780 cm^{-1}) está representada na Figura 5.26c. Observa-se um forte aumento do pico correspondente à vibração das ligações Si-O-Si com o aumento da fração de O_2 utilizada no plasma. Esse resultado reforça a já mencionada hipótese de haver um aumento da fase SiO_x no material com o aumento da fração de O_2, pois mostra que parte do oxigênio incorporado no filme encontra-se realmente ligado ao silício.

O pico observado na região de 1000 cm^{-1} para o espectro da amostra sem oxigênio pode estar associado ao modo *wagging* de vibração das ligações C-H.

Observa-se também uma pequena redução do pico na região das ligações Si-C (~780 cm^{-1}) com o aumento da fração de O_2 no plasma, sugerindo que o silício está deixando de fazer ligações com o carbono para ligar-se ao oxigênio, aumentando assim a fase SiO_x. No entanto, esta redução é pequena se comparada ao aumento do pico correspondente às ligações Si-O-Si.

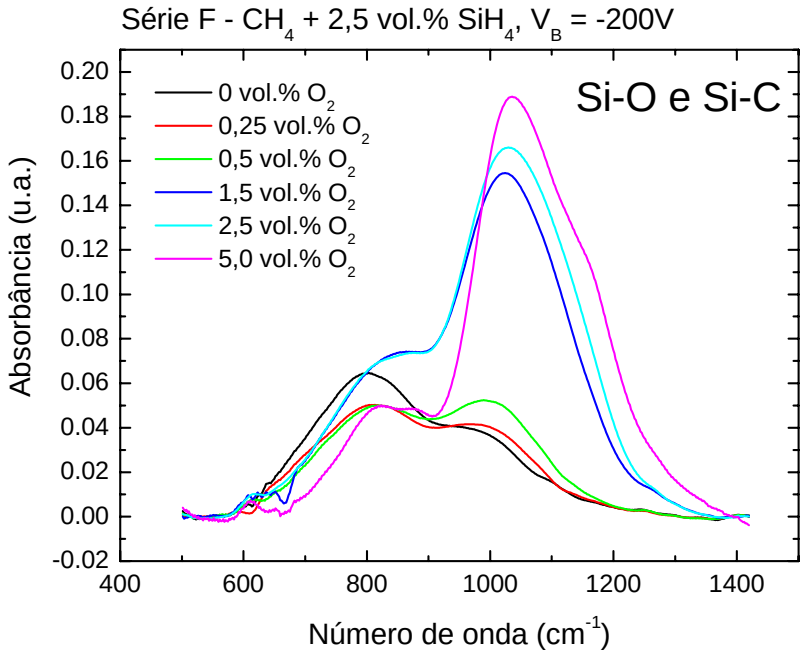


Figura 5.26c – Espectros de infravermelho correspondentes à região das ligações Si-O e Si-C em função da fração de O_2 utilizada na produção de filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e V_B= -200V.

Apesar das medidas de XPS indicarem um aumento da quantidade de Si com a incorporação de oxigênio, pode-se entender os resultados das Figuras 5.26b e 5.26c considerando o modelo de duas fases discutido anteriormente: à medida que se aumenta a fração de O_2 no plasma, há um aumento da fase SiO_x. Desta maneira, e considerando que a ligação Si-O é muito energética, é possível que haja um favorecimento das ligações Si-O em detrimento das ligações Si-H_n. Em outras palavras, o silício passa a estar ligado ao oxigênio ao invés do hidrogênio.

5.5.3 – Tensão interna:

Na Figura 5.27 estão apresentados os resultados das medidas de tensão residual nos filmes da série F em função da fração de O_2 utilizada. A amostra preparada sem oxigênio no plasma apresenta uma tensão de cerca de 1,65 GPa. Observa-se que, ao se adicionar uma pequena quantidade de O_2 no plasma (0,25 vol.%), há um considerável aumento de tensão dos filmes (para cerca de 2,25 GPa). À medida que se adiciona mais oxigênio, a tensão interna dos filmes diminui até chegar a níveis muito inferiores à tensão do filme preparado sem O_2 (cerca de 0,9 GPa para 5 vol.% de O_2).

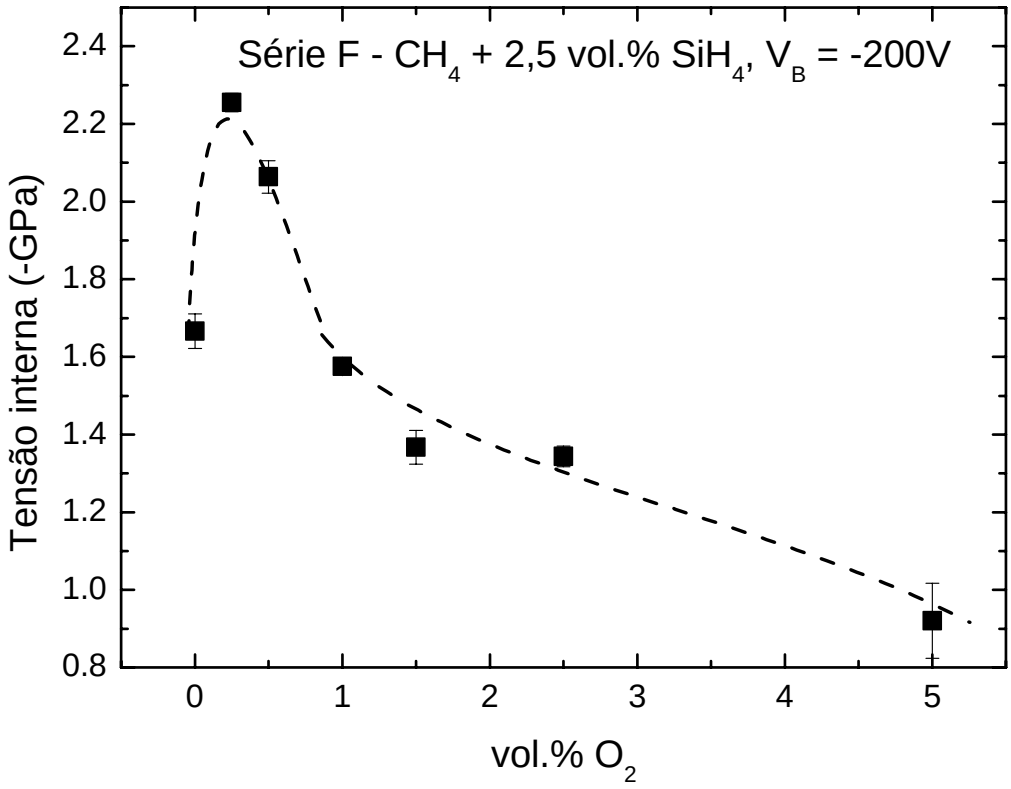
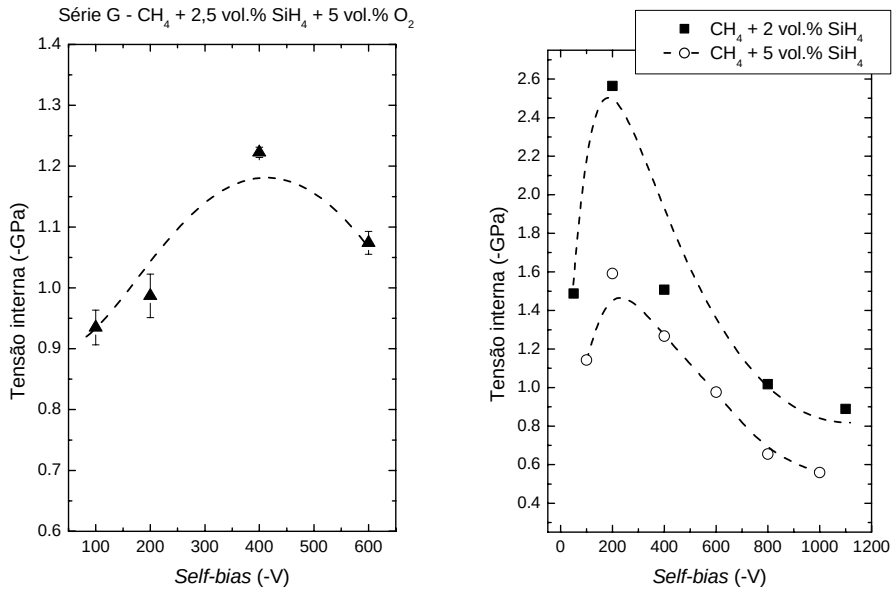


Figura 5.27 – Tensão interna residual em função da fração de O_2 utilizada na produção de filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e V_B= -200V.

Essa redução da tensão interna com o a incorporação de oxigênio pode estar associada ao crescimento da fase SiO_x, que é menos tensionada que a fase DLC. De fato, a segregação de fases, como a que acontece nos filmes DLN [26], provoca um relaxamento na estrutura dos recobrimentos capaz de reduzir a sua tensão interna.

A Figura 5.28a mostra os valores de tensão interna para os filmes da série G em função do *self-bias* (triângulos). Por motivos de comparação, na Figura 5.28b também estão representados os resultados da série A (círculos), com 5 vol.% de SiH_4, e de uma série proveniente de resultados anteriores [15], com 2 vol.% de SiH_4 (quadrados).



(a) (b)

Figura 5.28 – Tensão interna residual em função do *self-bias* para: (a) filmes SiO_x-DLC depositados com 2,5 vol.% de SiH_4 e 5 vol.% de O_2 (triângulos); (b) filmes Si-DLC depositados com 2 (quadrados) e 5 vol.% de SiH_4 (círculos).

Comparando-se os filmes sem oxigênio (Figura 5.28b), nota-se uma redução da tensão residual quando se aumenta a fração de SiH_4 no plasma, ou seja, filmes preparados com 5 vol.% de SiH_4 apresentam valores de tensão menores que filmes depositados com 2 vol.% de SiH_4 em toda a faixa de *self-bias* estudada. Nota-se também que, para ambas as séries sem O_2, há um valor máximo de tensão na região de V_B = -200V [15, 31, 47].

Analisando a série com 2,5 vol.% de SiH_4 e 5 vol.% de O_2 (Figura 5.28a), nota-se um comportamento no qual a tensão interna também passa por um valor máximo ao longo da variação do *self-bias*. No entanto, os valores de tensão são mais baixos que os da série com 2 vol.% de SiH_4 e a amplitude da variação (0,9 a 1,2 GPa) é bem menor que no caso das amostras sem O_2. Além disso, o ponto de máxima tensão parece estar deslocado para valores mais negativos de *self-bias* (em torno de V_B = -400V). Esse deslocamento sugere que a presença do O_2 no plasma esteja fazendo com que mais energia (valores mais negativos de V_B) seja necessária para densificar o material. Um

dos fatores que pode estar influindo no processo de densificação é o aparecimento da fase SiO_x, que contribui para aliviar as tensões. À medida que se aumenta o *self-bias*, a fase DLC cresce, pelo aumento da concentração de carbono incorporada, e é densificada, ganhando tensão e dureza, enquanto que a fase SiO_x diminui, pela redução das frações incorporadas de Si e O, contribuindo para o alívio das tensões e para o deslocamento observado na Figura 5.28a.

5.5.4 – Dureza Vickers:

Na Figura 5.29 estão representados os resultados de dureza Vickers para os filmes da série F em função da fração de O_2 utilizada na mistura reacional. Observa-se que os valores de dureza estão concentrados na faixa entre 13 e 16 GPa.

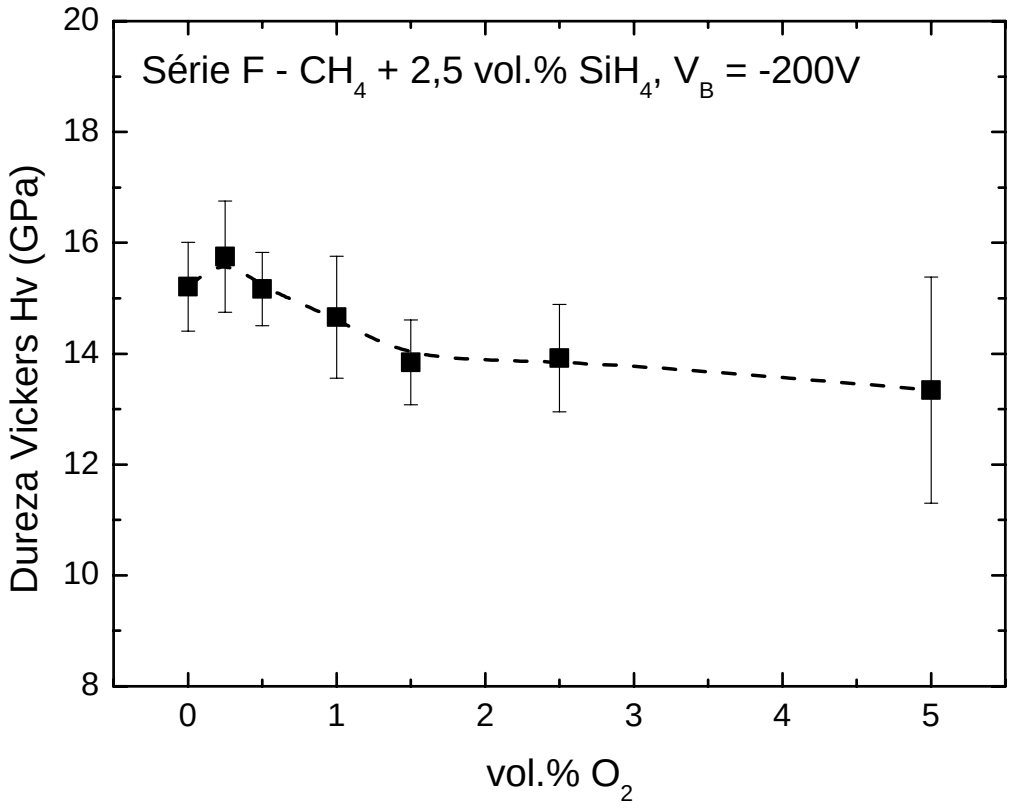


Figura 5.29 – Valores de dureza Vickers em função da fração de O_2 utilizada na produção de filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e V_B= -200V.

Nota-se que há uma ligeira redução dos valores de dureza com o aumento da fração de O_2. Para baixas frações de O_2 a dureza dos filmes fica em torno de 16 GPa,

enquanto que para frações mais elevadas de O_2, a dureza cai para cerca de 13 GPa. Esse comportamento pode estar relacionado às mudanças estruturais sofridas pelo material pela incorporação de oxigênio, ou seja, ao crescimento da fase SiO_x em detrimento da fase DLC, mais dura.

No entanto, é de grande importância observar que, na faixa de 1 a 5 vol.% de O_2, consegue-se uma boa redução da tensão interna dos filmes mantendo-se valores de dureza relativamente constantes e suficientemente elevados para conferir resistência mecânica ao policarbonato e outros tipos de substrato.

A Figura 5.30 mostra o comportamento dos valores de dureza obtidos para os filmes da série G (triângulos) em função do *self-bias*. A figura também mostra os resultados para a série A (círculos), preparados com 5 vol.% de SiH_4, e resultados obtidos em trabalhos anteriores (quadrados) [15], preparados com 2 vol.% de SiH_4.

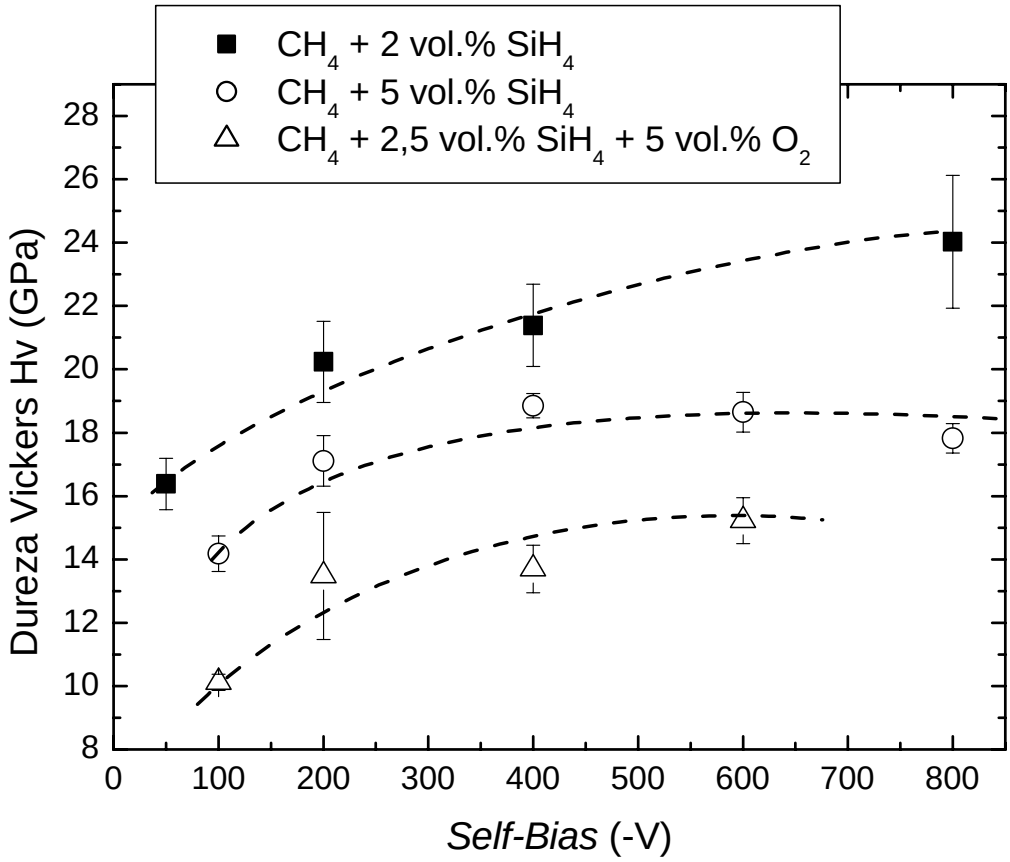


Figura 5.30 – Valores de dureza Vickers em função do *self-bias* para filmes SiO_x-DLC depositados com 2,5 vol.% de SiH_4 e 5 vol.% de O_2 (triângulos), filmes Si-DLC depositados com 2 (quadrados) e 5 vol.% de SiH_4 (círculos).

Primeiramente nota-se que há uma pequena redução dos valores de dureza quando se aumenta a concentração de SiH_4 na mistura (de 20 para 17 GPa em V_B = -200V). Os valores de dureza são ainda menores (cerca de 13 GPa para V_B = -200V) quando se adiciona O_2 ao plasma, de acordo com o que foi observado na Figura 5.29.

No entanto, o comportamento das três séries em relação ao *self-bias* é muito semelhante: ocorre um ligeiro aumento da dureza com o aumento de $|V_B|$. Como já foi discutido anteriormente, filmes depositados com valores muito negativos de V_B podem apresentar alta dureza devido à sua reduzida densidade de ligações C-H (sp^3) [16], o que deve acontecer também para a crescente fase DLC no caso de filmes depositados com O_2.

5.5.5 – Dureza ao risco:

Os resultados de dureza ao risco para os filmes da série F estão representados na Figura 5.31 em função da fração de O_2 adicionada à mistura.

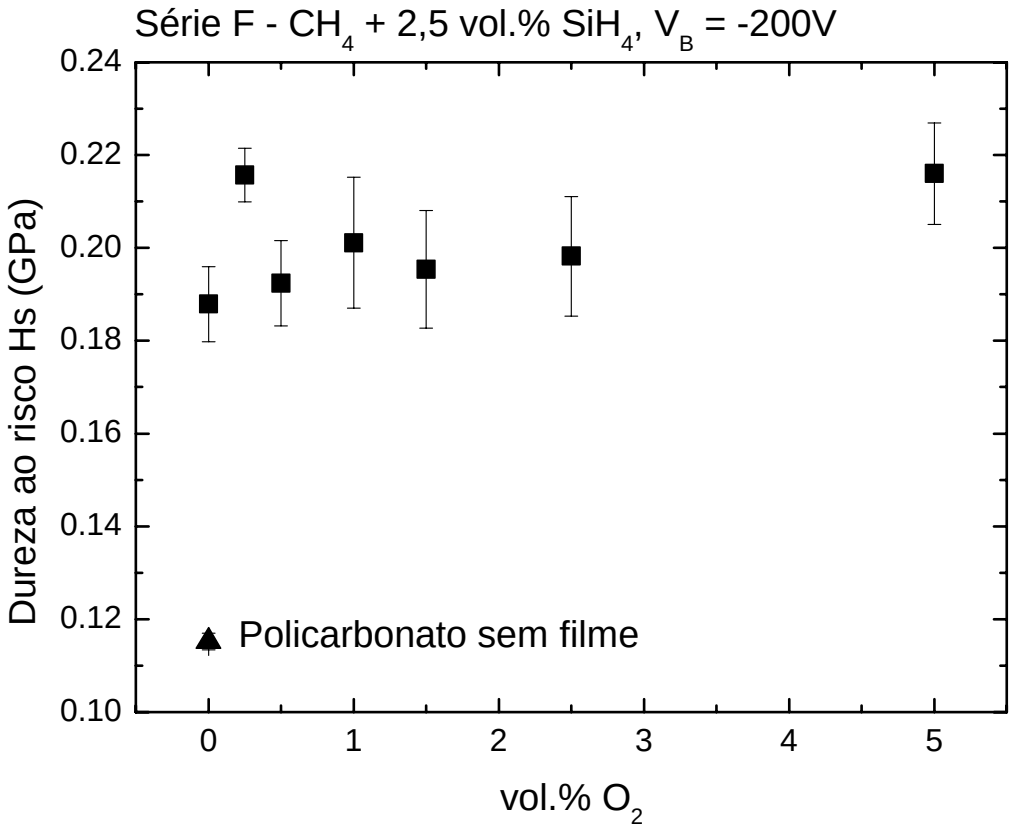


Figura 5.31 – Dureza ao risco (H_S) em função da fração de O_2 utilizada na produção de filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e V_B= -200V. Também está apresentada a dureza ao risco do substrato de policarbonato sem recobrimento.

Mais uma vez pode-se observar que os valores de dureza ao risco de todas as amostras recobertas (entre 0,19 a 0,22 GPa) são superiores à dureza ao risco do policarbonato (H_S = 0,12 GPa) em quase duas vezes. No entanto, não parece haver uma tendência muito clara dos valores de dureza ao risco em relação à fração de O_2 utilizada. O mesmo pode ser dito em relação à variação do *self-bias*, mostrada na Figura 5.32. Os valores e H_S em função de V_B para as amostras de série G estão entre 0,19 e 0,22 GPa.

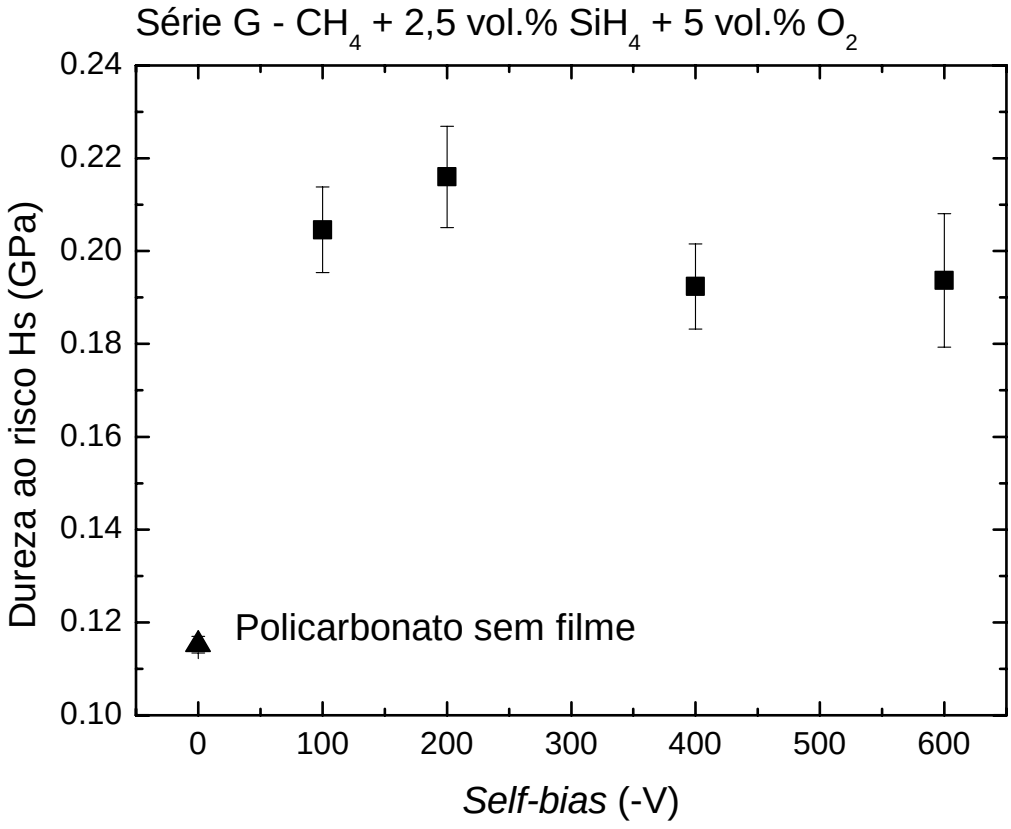


Figura 5.32 – Dureza ao risco (H_S) em função do *self-bias* para filmes SiO_x-DLC depositados com 2,5 vol.% de SiH_4 e 5 vol.% de O_2. Também está apresentada a dureza ao risco do substrato de policarbonato sem recobrimento.

5.5.6 – *Gap*:

As medidas de *gap* óptico (E_{04}) para os filmes da série F podem ser vistas na Figura 5.33 em função da fração de O_2. Como pode ser notado, os valores de *gap* aumentam continuamente de cerca de 2,2 até 3,0 eV quando a fração de O_2 é variada de 0 a 5 vol.%. Esse grande aumento do *gap* óptico pode ser entendido considerando-se o crescimento da fase SiO_x, que deve apresentar *gap* mais elevado que o DLC. No

entanto, é interessante notar que a incorporação de oxigênio em filmes DLC puros já leva a um aumento do *gap* [24] (vide Figura 2.19), mesmo que esse aumento ocorra em escala bem menor que a observada para os filmes SiO_x-DLC.

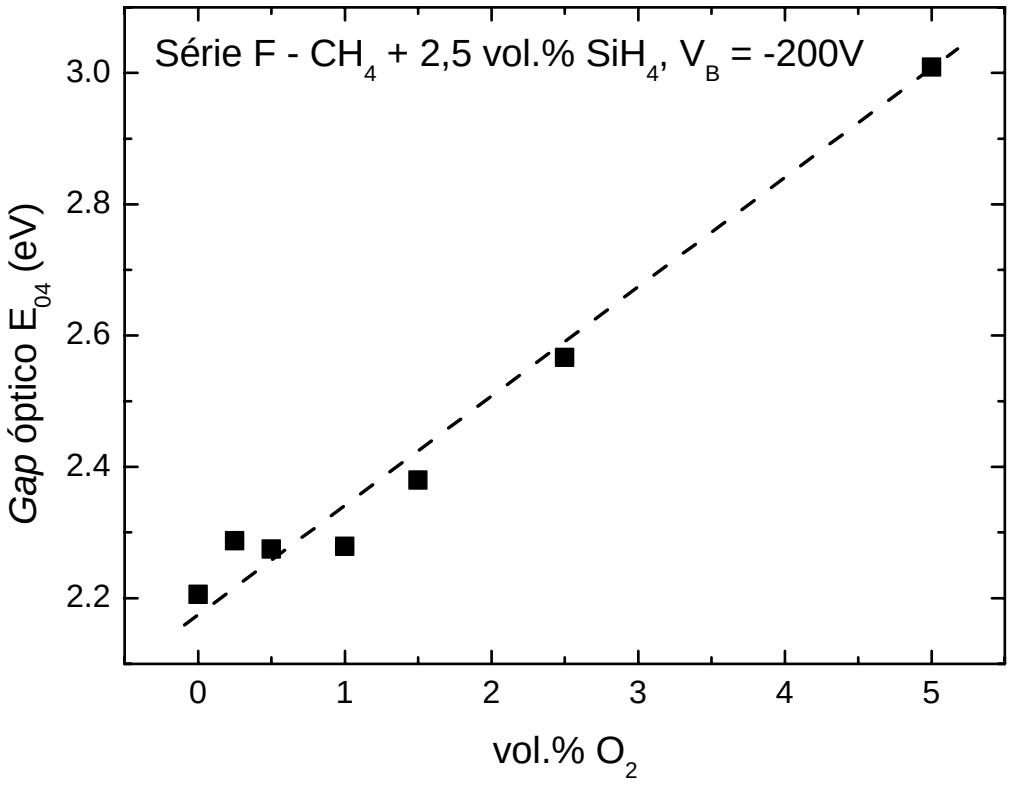


Figura 5.33 – *Gap* óptico (E_{04}) em função da fração de O_2 utilizada na produção de filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e V_B= -200V.

A obtenção de filmes mais transparentes tem grande importância do ponto de vista tecnológico pois amplia bastante o leque de aplicações em que o policarbonato pode estar protegido por um recobrimento protetor. A Figura 5.34 mostra como a transparência dos filmes é melhorada com a adição de oxigênio. Nela pode-se observar uma fotografia de algumas das amostras preparadas com diferentes frações de O_2 no plasma.

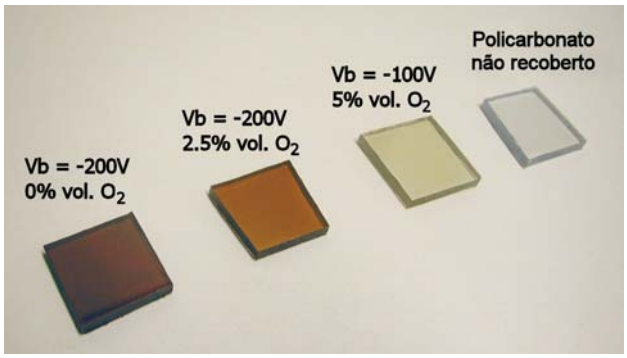


Figura 5.34 – Fotografia de amostras de policarbonato recobertas com filmes SiO_x-DLC preparados com diferentes frações de O_2 no plasma.

A Figura 5.35 mostra o comportamento do *gap* óptico dos filmes da série G em função do *self-bias* (círculos). Também foram representados os resultados para o filme sem adição de O_2 da série A (quadrados). Nota-se uma forte redução dos valores de *gap* com o aumento do *self-bias*. No caso dos filmes com oxigênio, o *gap* é reduzido de 3,0 eV para cerca de 1,9 eV; e para os filmes sem oxigênio, a redução é de 2,8 eV para cerca de 2,0 eV, quando V_B é variado de -100V a -600V.

A redução do *gap* com o aumento do *self-bias* pode ser entendida pelo aumento do caráter sp^2 dos filmes com o aumento de $|V_B|$, como já observado anteriormente para filmes sem oxigênio incorporado [42]. Observa-se também que a redução é mais acentuada no caso dos filmes com oxigênio incorporado, de forma que para valores muito negativos de V_B (~ -600V) estes apresentam *gap* inferior aos filmes sem oxigênio. Essa inversão pode ser explicada considerando-se a composição dos filmes. À medida que se aumenta $|V_B|$, não somente ocorre um aumento do caráter sp^2 dos filmes, mas também uma redução da concentração de oxigênio e silício incorporados. Na região de valores de *self-bias* pouco negativos (~ -100 a -400V), a influência da concentração de oxigênio nos filmes é grande, de modo que a redução da fração de oxigênio incorporada contribui para uma redução mais drástica do *gap* nos filmes da série com oxigênio. Para filmes depositados com valores muito negativos de V_B (~ -600V), a situação se inverte pois a concentração de Si nos filmes passa a ter maior influência nos valores do *gap*, fazendo com que o filme depositado com 2,5 vol.% de SiH_4, que contém menos Si, tenha *gap* inferior ao filme depositado com 5 vol.% de SiH_4, que contém mais Si incorporado.

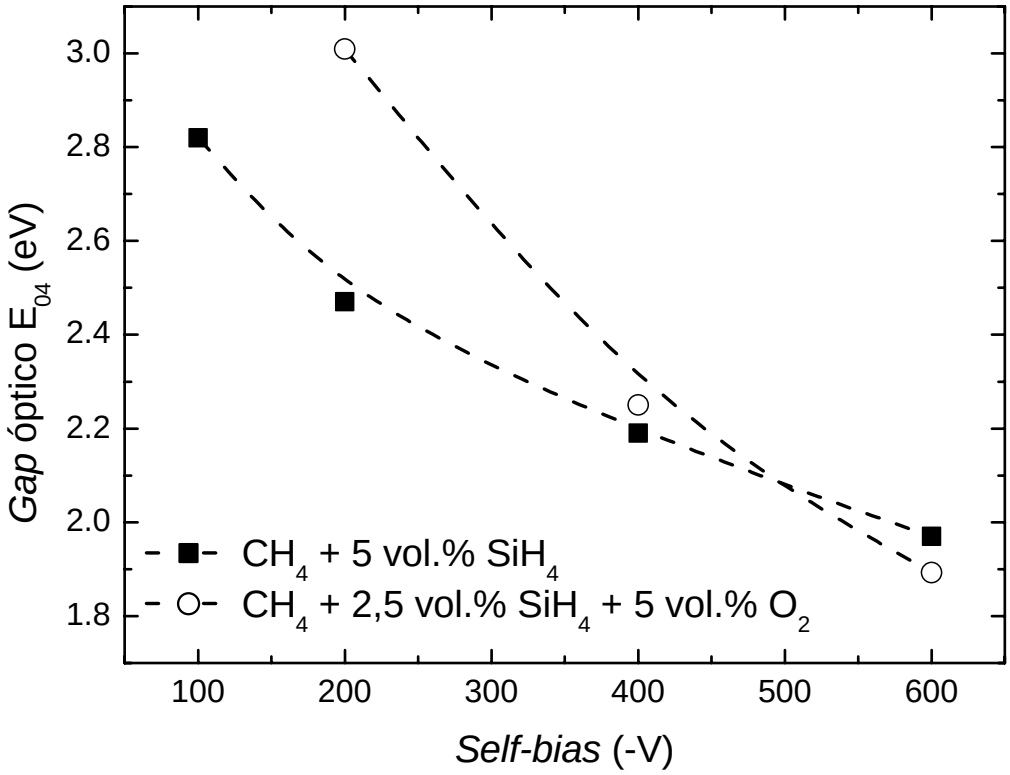


Figura 5.35 – *Gap* óptico (E_{04}) em função do *self-bias* para filmes SiO_x-DLC depositados com 2,5 vol.% de SiH_4 e 5 vol.% de O_2 (círculos) e filmes Si-DLC depositados com 5 vol.% de SiH_4 (quadrados).

5.5.7 – Índice de refração:

Os resultados das medidas de índice de refração pelo método de Abelés-Hacskaylo para a série F estão apresentados na Figura 5.36 em função da fração de O_2 utilizada. Pode-se observar que o índice de refração sofre uma brusca queda (de 1,90 para 1,73) quando a fração de O_2 varia de 0 a 0,25 vol.%, tendo o seu valor reduzido de forma mais moderada (até 1,65) quando se aumenta ainda mais a fração de O_2 (até 5 vol.%). Apesar de haver neste caso uma considerável redução do índice de refração com o aumento da fração de O_2 no plasma, não foi possível atingir valores menores que o do índice de refração do substrato de policarbonato (1,586), de modo a possibilitar o uso desses recobrimentos como anti-refletores.

É interessante notar que a incorporação de oxigênio em filmes a-C:H puros também leva a uma redução dos valores de índice de refração [24].

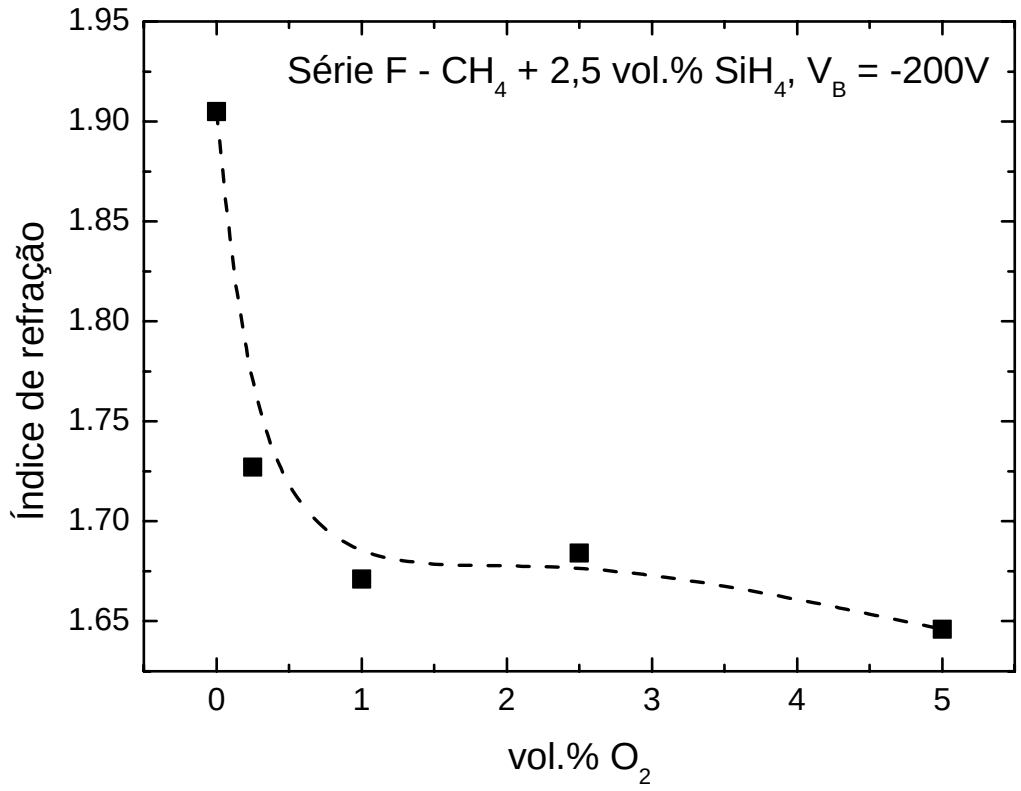


Figura 5.36 – Índice de refração obtido pelo método de Abelés-Hacskaylo em função da fração de O_2 utilizada na produção de filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e V_B= -200V.

Os resultados das medidas de índice de refração para as amostras da série G estão apresentadas na Figura 5.37 em função do *self-bias* (círculos). Os resultados obtidos para a série A (sem oxigênio) também foram incluídos na figura para comparação (quadrados). Pode-se observar que, para ambas as séries, há um aumento do índice de refração com o aumento de $|V_B|$. Esse aumento do índice de refração pode estar relacionado à redução das frações de oxigênio e silício incorporadas nos filmes (redução da fase SiO_x para as amostras da série G), que ocorre quando se aumenta $|V_B|$. No caso dos filmes da série A, a provável redução da quantidade de Si incorporado nos filmes seria responsável pelo aumento do índice de refração.

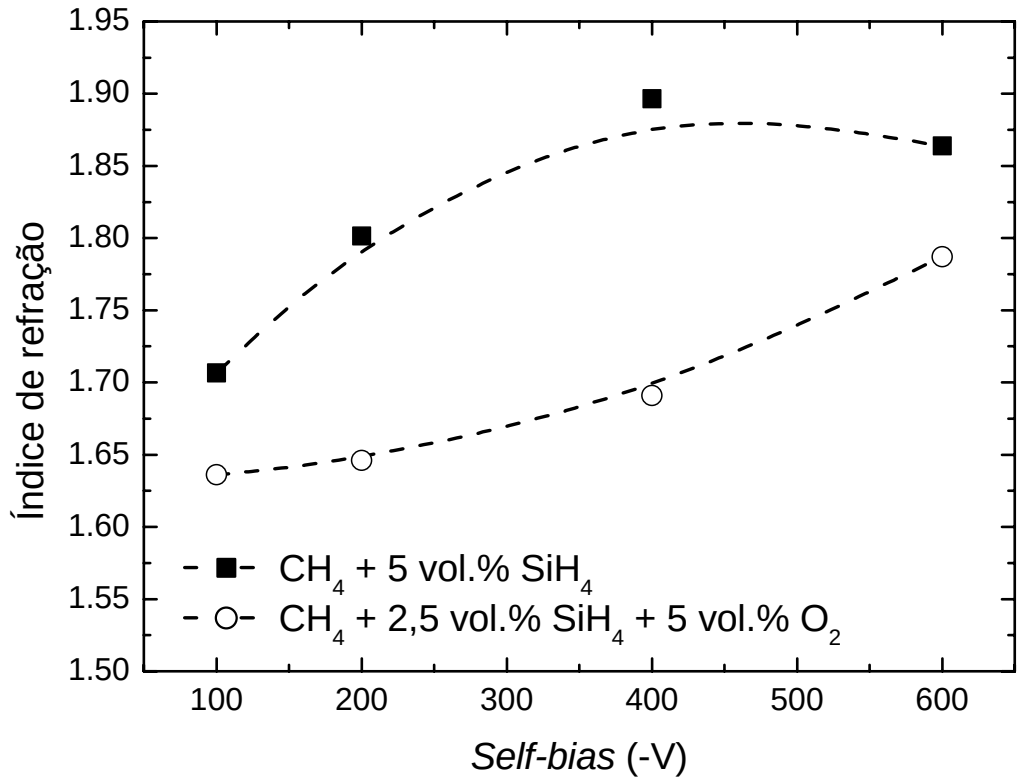


Figura 5.37 – Índice de refração obtido pelo método de Abelés-Hacskaylo em função do *self-bias* para filmes SiO_x-DLC depositados com 2,5 vol.% de SiH_4 e 5 vol.% de O_2 (círculos) e filmes Si-DLC depositados com 5 vol.% de SiH_4 (quadrados).

5.5.8 – Medidas de ângulo de contato:

A Figura 5.38 mostra os resultados obtidos para as medidas de ângulo de contato para as amostras da série F em função da fração de O_2 utilizada na reação. Todos os valores obtidos estão na faixa entre 64 e 72º: bem abaixo do ângulo de contato medido para o substrato de policarbonato sem recobrimento (78º), também representado na figura (triângulo). Mais uma vez a superfície do substrato mostrou-se mais hidrofóbica que quando recoberta com os filmes estudados. Esse comportamento pode estar relacionado com o fato da rugosidade superficial do substrato ser menor que das amostras recobertas, como já foi comentado na seção 5.3.9. Além disso, nota-se uma ligeira tendência de queda do ângulo de contato quando se aumenta a concentração de oxigênio nos filmes. Tal comportamento pode estar relacionado à afinidade da água com o oxigênio presente na fase SiO_x formada nas amostras quando se aumenta a fração de O_2 no plasma, contribuindo para a redução da sua hidrofobicidade.

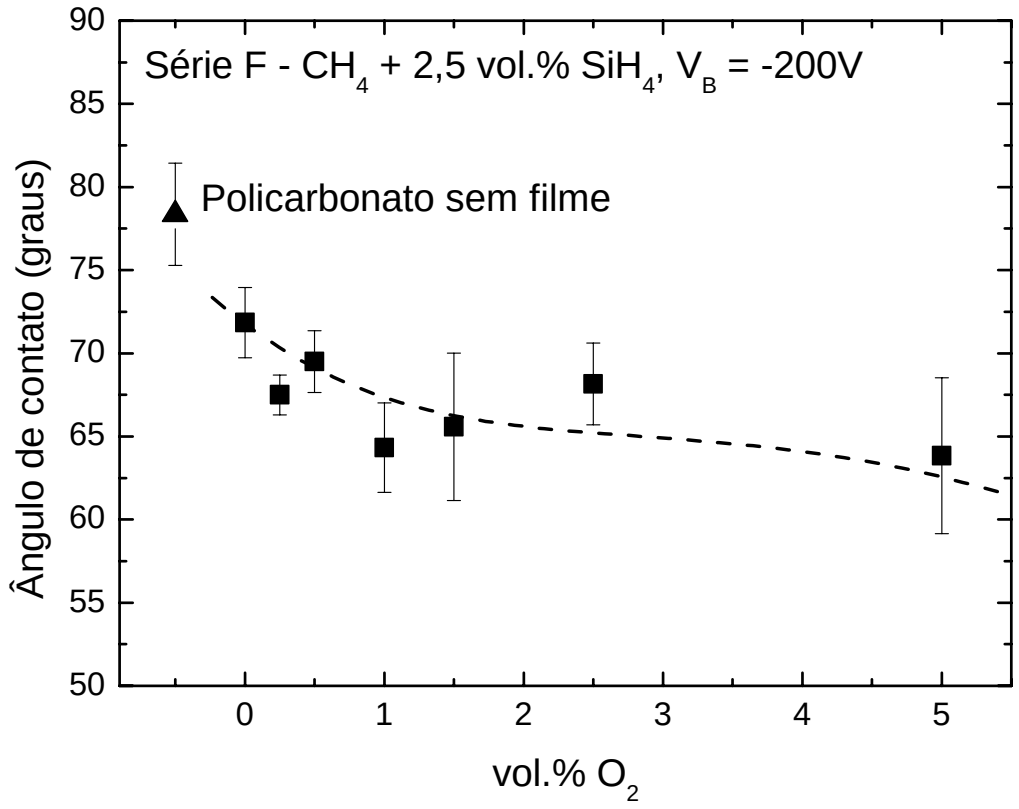


Figura 5.38 – Medidas de ângulo de contato em função da fração de O_2 utilizada na produção de filmes SiO_x-DLC preparados com 2,5 vol.% de SiH_4 e V_B= -200V. Também está representada a medida para o policarbonato sem filme (triângulo).

Na Figura 5.39 estão apresentados os resultados das medidas de ângulo de contato obtidos para a série G em função do *self-bias* (círculos). Também estão representados os resultados obtidos para o policarbonato não recoberto (triângulo) e para as amostras da série E (quadrados). É possível observar novamente a hidrofobicidade elevada do policarbonato em relação às amostras recobertas, já que os ângulos de contato obtidos para os filmes da série G (entre 56 e 64º) são menores que os do policarbonato (78º). Além disso, observa-se que comportamento dos valores de ângulo de contato para filmes com oxigênio é muito semelhante aos valores para os filmes sem oxigênio, podendo ser explicado da mesma forma (vide seção 5.3.9): filmes produzidos com valores pouco negativos de V_B (~ -100V) são poliméricos e muito hidrogenados, podendo interagir mais fortemente com a água através de pontes de hidrogênio, contribuindo para o baixo ângulo de contato observado. À medida que se aumenta o *self-bias*, os filmes tornam-se menos hidrogenados, contribuindo para uma

redução dessa interação e, conseqüentemente, para um aumento do ângulo de contato. No entanto, para valores mais negativos de *self-bias* ($|V_B|$ > 400V), os valores de ângulo de contato não aumentam, mantendo-se em torno de 60º.

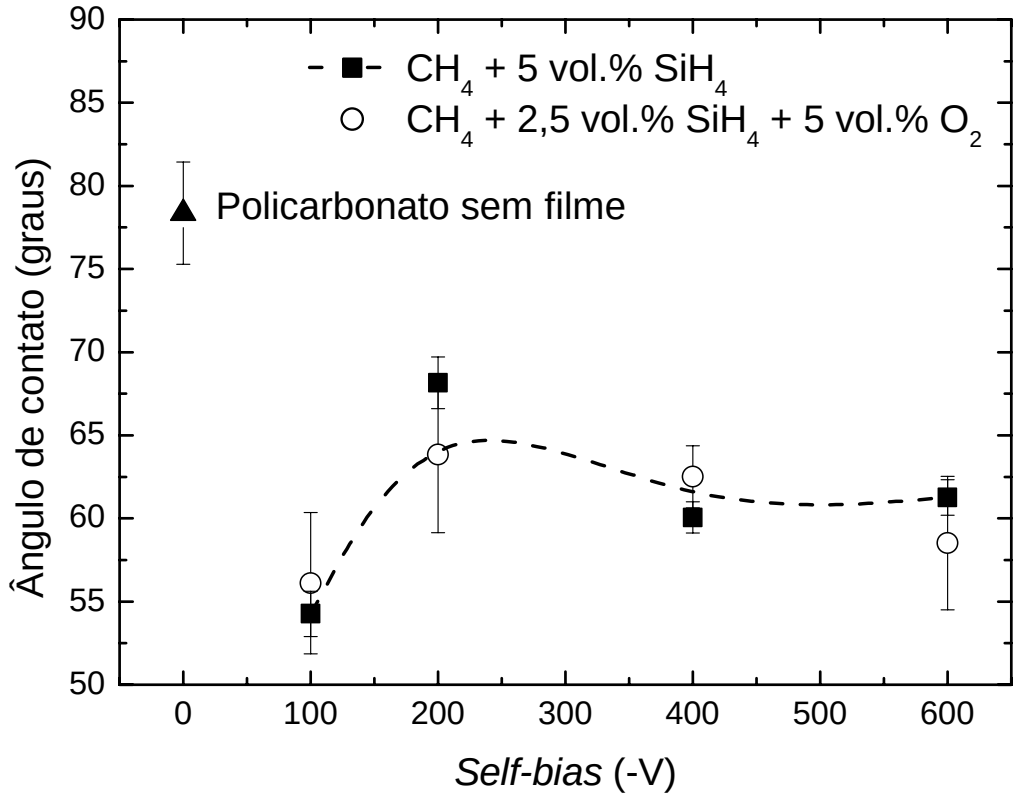


Figura 5.39 – Medidas de ângulo de contato em função do *self-bias* para filmes SiO_x-DLC depositados com 2,5 vol.% de SiH_4 e 5 vol.% de O_2 (círculos) e filmes Si-DLC depositados com 5 vol.% de SiH_4 (quadrados). Também está representada a medida para o policarbonato sem filme (triângulo).

6
Conclusões

Este trabalho teve por objetivo dar continuidade aos estudos realizados pelo Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE com respeito a filmes Si-DLC, no sentido de estudar um recobrimento protetor para uma aplicação específica: a proteção da superfície do policarbonato.

Para isso foram produzidos filmes Si-DLC e SiO_x-DLC a partir de misturas gasosas de SiH_4, CH_4, C_2H_2 e O_2, pela técnica de rf-PACVD. Foram investigados os efeitos do gás precursor de carbono (CH_4 ou C_2H_2), da variação do *self-bias*, da espessura dos filmes e das frações de SiH_4 e O_2 utilizadas na mistura reacional sobre as propriedades mecânicas e ópticas dos filmes. Esperava-se com isso montar um quadro geral de propriedades a partir do qual fosse possível a escolha das condições de deposição mais favoráveis para a obtenção de um recobrimento com boa dureza, resistente ao risco, aderente e com boa transparência no visível.

Seguindo este objetivo, sete séries de filmes foram preparadas variando-se o *self-bias* (V_B), o gás precursor de carbono, o tempo de deposição, a composição de SiH_4 e de O_2 como parâmetros de deposição. Os filmes foram produzidos sobre substratos de Si monocristalino (100), vidro e policarbonato e a sua caracterização foi realizada pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho, XPS, microscopia de força atômica (AFM), medidas de micro-dureza Vickers, tensão interna, dureza ao risco, rugosidade, transmitância no UV-VIS (*gap* óptico), índice de refração e ângulo de contato.

A obtenção de filmes bem aderentes, com boa dureza e transparência e com poucos danos ao substrato demonstrou a viabilidade de produção de filmes finos Si-DLC ou SiO_x-DLC pela técnica de rf-PACVD como recobrimentos protetores para substratos de policarbonato. Segundo análises de rugosidade superficial, a faixa de *self-bias* mais adequada à produção desses filmes está entre -100V e -600V (dentre os valores que foram estudados), na qual os valores de rugosidade são relativamente baixos e aceitáveis. Valores mais negativos de V_B causam danos à superfície das amostras, inviabilizando a deposição de filmes nessas condições.

A análise de topografia realizada com microscopia força atômica em amostras depositadas com diferentes espessuras, V_B = -100V e 5 vol.% de SiH_4 mostrou uma estrutura superficial formada por glóbulos que crescem inicialmente acompanhando a

estrutura do substrato, provavelmente por esta ser a forma de crescimento energeticamente mais favorável, perdendo esta característica para filmes mais espessos, de forma que as estruturas globulares observadas passam a estar aleatoriamente distribuídas. Além disso, filmes depositados com diferentes valores de *self-bias* apresentam estruturas diferentes: para valores de V_B pouco negativos observa-se a estrutura formada por glóbulos já mencionada, enquanto que para valores mais negativos de V_B, uma estrutura filamentar, que acompanha a estrutura superficial do policarbonato, pode ser visualizada.

Filmes depositados a partir de C_2H_2 + 5 vol.% SiH_4 apresentam taxas de deposição muito superiores que filmes depositados a partir de CH_4 + 5 vol.% SiH_4, principalmente para valores muito negativos de V_B. Além disso, apresentam também valores de dureza ligeiramente superiores quando $|V_B| > 400V$, embora sejam também mais tensionados que filmes baseados em CH_4. O aumento do *self-bias* na produção desses filmes leva a um ligeiro aumento dos valores de dureza e uma considerável redução dos valores de tensão. O *gap* óptico desses filmes decresce com o aumento do *self-bias* e é mais alto para os filmes depositados a partir de C_2H_2 quando $|V_B|$ é maior ou igual a 200V. Já o índice de refração aumenta com o aumento do *self-bias* para ambos os gases precursores de carbono.

Os resultados obtidos para os filmes depositados a partir de C_2H_2 com V_B = -400V, quando se variou a fração de SiH_4 adicionada à mistura reacional, mostraram que a taxa de deposição não é muito influenciada pela adição de SiH_4 ao plasma, ao contrário do que se observa para filmes preparados a partir de CH_4 [15]. A adição de SiH_4 até 40 vol.% leva a uma acentuada redução dos valores de tensão interna, mas também a uma ligeira redução dos valores de dureza. Ainda assim, os valores de dureza são suficientemente altos em relação à dureza do substrato, sendo os recobrimentos capazes de conferir resistência mecânica à superfície do policarbonato. O *gap* óptico desses filmes aumenta com o aumento da fração de SiH_4 utilizada, contribuindo para uma maior transparência dos filmes. Já o seu índice de refração sofre um ligeiro aumento, principalmente para filmes depositados com 40 vol.% de SiH_4.

Resultados de XPS obtidos para os recobrimentos preparados com oxigênio mostram que o aumento da fração de O_2 no plasma leva à incorporação de oxigênio nos filmes. Além disso, observa-se pelos espectros de infravermelho um forte aumento na densidade das ligações Si-O-Si, evidenciando o possível crescimento de uma fase amorfa SiO_x em meio a uma fase DLC, semelhante ao que acontece em filmes do tipo

DLN [23]. Os resultados de XPS reforçam essa hipótese pois mostram um aumento das frações de Si e O incorporados com o aumento da fração de O_2 utilizada no plasma, ao mesmo tempo que a quantidade de C nos filmes diminui. Medidas de infravermelho também mostram uma redução da densidade de ligações dos tipos C-H_n e Si-H_n. Observa-se também pela técnica de XPS um aumento da quantidade de C e uma redução das frações de O e Si incorporados quando o *self-bias* é variado de -100V a -600V.

A taxa de deposição dos filmes produzidos com CH_4 + 5 vol.% SiH_4 + 5 vol.% O_2 aumenta com o aumento do *self-bias*, mas numa proporção menor que para filmes depositados sem oxigênio. Para valores pouco negativos de V_B (~ -100V), os filmes SiO_x-DLC apresentam taxa de deposição superior à de filmes produzidos sem oxigênio. Nessas condições o efeito preponderante da adição de oxigênio ao plasma é o do aumento da taxa de deposição pela incorporação de espécies oxigenadas, contribuindo para o crescimento da fase SiO_x. Já para valores mais negativos ($|V_B| > 200$V), as taxas de deposição são menores que para filmes sem oxigênio e um efeito de *etching* da superfície dos filmes torna-se predominante, contribuindo para a redução da taxa de deposição (em relação aos filmes preparados sem oxigênio) pela remoção preferencial de átomos de C da superfície do filme.

A dureza dos filmes depositados com oxigênio é ligeiramente menor que a dos filmes sem oxigênio e diminui com o aumento da fração de oxigênio incorporado. Por outro lado, os valores de dureza aumentam ligeiramente com o aumento do *self-bias*, assim como a sua tensão interna. A incorporação de pequenas quantidades de oxigênio nos filmes leva a um aumento da tensão interna em relação a filmes produzidos sem oxigênio. Entretanto, o aumento da fração de O_2 utilizada no plasma até 5 vol.% leva a uma redução da tensão interna até valores muito inferiores aos de filmes depositados sem a presença de O_2. A redução da tensão interna dos filmes com o aumento da fração de O_2 utilizada na mistura pode estar relacionada com o crescimento da fase SiO_x, que contribuiria para o alívio das tensões.

A incorporação de oxigênio também leva a um forte aumento dos valores de *gap* óptico, aumentando a transparência dos filmes, bem como a uma redução dos valores de índice de refração. O aumento dos valores negativos de *self-bias* para esses filmes leva a uma redução do *gap* óptico e a um aumento dos valores de índice de refração.

As medidas de ângulo de contato realizadas nos filmes depositados com e sem oxigênio mostram que há uma maior interação com a água das superfícies recobertas

que do substrato de policarbonato sem recobrimento. Esse comportamento pode estar relacionado à baixa rugosidade superficial apresentada pelo substrato em relação às amostras recobertas. Além disso, para filmes depositados com V_B = -100V, há uma grande interação com a água (menor ângulo de contato), que pode estar relacionada à grande quantidade de hidrogênio presente nos filmes depositados nessas condições, responsável pela possível formação de pontes de hidrogênio. À medida que se aumenta o *self-bias*, a quantidade de hidrogênio nos filmes diminui e também a interação com a água (aumento do ângulo de contato). Além disso, ocorre também uma redução da rugosidade (R_{RMS}) com o aumento de $|V_B|$, que poderia contribuir para o aumento do ângulo de contato. No entanto, para valores mais negativos de *self-bias* ($|V_B| > 400V$), não se observa um aumento dos valores de ângulo de contato.

Os resultados dos ensaios de dureza ao risco (H_S) mostram que, para todas as amostras recobertas analisadas, há um grande aumento dos valores de H_S em relação ao substrato sem recobrimento, mesmo para filmes muito finos (cerca de 0,1 μm). Por medidas de perfilometria, foi possível constatar também que o recobrimento das amostras de policarbonato impede a deformação plástica do substrato, evidenciada pela ausência de acúmulo de material nas laterais do sulco deixado pelo processo de riscamento e que é visível para o substrato sem recobrimento. Esses resultados demonstram a capacidade de proteção do policarbonato conferida pelos recobrimentos Si-DLC e SiO_x-DLC, pelo aumento da resistência ao risco. No entanto, os valores de H_S não parecem apresentar qualquer tendência pela variação de qualquer dos parâmetros de deposição dos recobrimentos estudados neste trabalho.

Como já foi dito anteriormente, os filmes produzidos neste trabalho apresentam ótimos valores de dureza, podendo ser depositados em altas taxas, com reduzida tensão interna, elevada transparência e boa resistência ao risco sendo, portanto, ótimos candidatos para a proteção da superfície de peças de policarbonato. No entanto, os valores de índice de refração obtidos para todos os recobrimentos estão acima do índice de refração do substrato, de forma que esses recobrimentos não podem ter função anti-refletiva.

Os seguintes assuntos podem ser sugeridos para estudo posterior a este trabalho:

- Um estudo mais detalhado dos filmes depositados a partir de C_2H_2, com medidas de composição, poderia revelar melhores informações para o entendimento da variação de algumas das suas propriedades, como dureza, tensão e *gap* óptico, em

função dos parâmetros de deposição estudados (*self-bias*, fração de SiH_4 no plasma, etc).

- A comparação da performance dos recobrimentos Si-DLC e SiO_x-DLC com recobrimentos utilizados comercialmente para proteção de policarbonato, em termos de dureza, tensão e dureza ao risco.
- Realização de ensaios de desgaste e atrito nos recobrimentos depositados sobre policarbonato.
- Realização de ensaios de dureza ao risco num equipamento que pudesse operar precisamente com uma carga mais baixa, na tentativa de encontrar alguma variação dos valores de H_S para os diferentes tipos de recobrimentos.
- Deposição de filmes SiO_x-DLC utilizando-se outros gases oxigenados no lugar de O_2, como o N_2O por exemplo, na tentativa de explorar diferentes formas de incorporação de oxigênio.

7
Referências

[1] R. SUCHENTRUNK, H.J. FUESSER, G. STAUDIGL *et al.*, "Plasma surface engineering - innovative processes and coating systems for high-quality products", *Surface and Coatings Technology*, 112 (1999) 351-357.

[2] C.-C. LEE, J.-C. HSU, C.-C. JAING, "Optical coatings on polymethyl methacrylate and polycarbonate", *Thin Solid Films*, 295 (1997) 122-124.

[3] L. ZAJÍČKOVÁ, V. BURŠÍKOVÁ, J. JANČA, "Protection coatings for polycarbonates based on PECVD from organosilicon feeds", *Vacuum*, 50 (1-2), (1998) 19-21.

[4] D. KATSAMBERIS, K. BROWALL, C. IACOVANGELO *et al.*, "Highly durable coatings for automotive polycarbonate glazing", *Progress in Organic Coatings*, 34 (1998) 130-134.

[5] D. RATS, V. HAJEK, L. MARTINU, "Micro-scratch analysis and mechanical properties of plasma-deposited silicon-based coatings on polymer substrates", *Thin solid Films*, 340 (1999) 33-39.

[6] N. LAIDANI, G. SPERANZA, A. NEFEDOV *et al.*, "Characterization of carbon and zirconia films deposited on polycarbonate for scratch-proof coating applications", *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 1394-1402.

[7] B.J. KNAPP, F.M. KIMOCK *et al.*, Patente norte-americana, n. US 6.077.569, (2000).

[8] F. SAMSON, "Ophthalmic lens coatings", *Surface and Coatings Technology*, 81 (1996) 79-86.

[9] F.M. KIMOCK, B.J. KNAPP, "Commercial applications of ion-beam deposited diamond-like carbon (DLC) coatings", *Surface and Coatings Technology*, 56 (1993) 273-279.

[10] H.C. ONG, R.P.H. CHANG, N. BAKER, W.C. OLIVER, "Improvement of mechanical properties of amorphous carbon films deposited on polycarbonate plastics", *Surface and Coatings Technology*, 89, (1997) 38-46.

[11] K.J. PARK, E.Y. CHIN, "Effect of diamond-like carbon thin film deposition on the resistance of polycarbonate to radiation-induced degradation", *Polymer Degradation and Stability*, 68 (2000) 93-96.

[12] A.L. BAIA NETO, R.A. SANTOS, F.L. FREIRE JR. *et al*., "Relation between mechanical and structural properties of silicon-incorporated hard a-C:H films", *Thin Solid Films*, 293 (1997) 206-211.

[13] S.S. CAMARGO JR., A.L. BAIA NETO, R.A. SANTOS *et al*., "Improved high-temperature stability of Si incorporated a-C:H films", *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 1155-1162.

[14] S.S. CAMARGO JR., R.A. SANTOS, A.L. BAIA NETO *et al*., "Structural modifications and temperature stability of silicon incorporated diamond-like a-C:H films", *Thin Solid Films*, 332 (1998) 130-135.

[15] J.C. DAMASCENO, *Produção de ligas amorfas hidrogenadas de carbono e silício com alta dureza e reduzida tensão interna*, Tese de Mestrado – PEMM/COPPE/UFRJ (2000).

[16] J.C. DAMASCENO, S.S. CAMARGO JR., F.L. FREIRE JR., R. CARIUS, "Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates", *Surface and Coatings Technology*, 133-134 (2000) 247-252.

[17] K. OGURI, T. ARAI, "Friction coefficient of Si-C, Ti-C and Ge-C coatings with excess carbon formed by plasma-assisted chemical vapor-deposition", *Thin Solid Films*, 208 (1992) 158-160.

[18] W.-J. WU, M.-H. HON, "The effect of residual stress on adhesion of silicon-containing diamond-like carbon coatings", *Thin Solid Films*, 345 (1999) 200-207.

[19] J. MICHLER, M. TOBLER, E. BLANK, "Thermal annealing behaviour of alloyed DLC films on steel: Determination and modeling of mechanical properties", *Diamond and Related Materials*, 8 (1999) 510-516.

[20] A.K. GANGOPADHYAY, P.A. WILLERMET, W.C. VASSELL, M.A. TAMOR, "Amorphous hydrogenated carbon films for tribological applications. 2. Films deposited on aluminium alloys and steel", *Tribology International*, 30 (1997) 19-31.

[21] R.S. SUSSMANN e R. OGDEN, "Photo-luminescence and optical-properties of plasma-deposited amorphous Si_xC_{1-x} alloys", *Philosophical Magazine B*, 44 (1), (1981) 137-158.

[22] J. ROBERTSON, "The electronic and atomic-structure of hydrogenated amorphous Si-C alloys", *Philosophical Magazine B*, 66 (5), (1992) 615-638.

[23] L.-Y. CHEN, F.C.-N HONG, "Effects of SiO_x-incorporation hydrocarbons on the tribological properties of DLC films", *Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 1058-1062.

[24] S.F. DURRANT, S.G. CASTRO, J.I. CISNEROS *et al.*, "Amorphous oxygen-containing hydrogenated carbon films formed by plasma enhanced chemical vapor deposition", *Journal of Vacuum Science and Technology*, A14 (1), (1996) 118-124.

[25] C. VENKATRAMAN, A. GOEL, R. LEI *et al*., "Electrical properties of diamond-like nanocomposite coatings", *Thin Solid Films*, 308-309 (1997) 173-177.

[26] D. NEERINCK, P. PERSOONE, M. SERCU *et al.*, "Diamond-like nanocomposite coatings for low-wear and low-friction applications in humid environments", *Thin Solid Films*, 317 (1998) 402-404.

[27] C. VENKATRAMAN, C. BRODBECK, R. LEI, "Tribological properties of diamond-like nanocomposite coatings at high temperatures", *Surface and Coatings Technology*, 115 (1999) 215-221.

[28] D.J. KESTER, C.L. BRODBECK, I.L. SINGER *et al*., "Sliding wear behavior of diamond-like nanocomposite coatings", *Surface and Coatings Technology*, 113 (1999) 268-273.

[29] V.F. DORFMAN, "Diamond-like nanocomposites (DLN)", *Thin Solid Films*, 212 (1992) 267-273.

[30] S. AISENBERG, R. CHABOT, "Ion-beam deposition of thin films of diamond-like carbon", *Journal of Applied Physics*, 42 (1971) 2953.

[31] J. ROBERTSON, "Mechanical properties and structure of diamond-like carbon", *Diamond and Related Materials*, 1 (1992) 397-406.

[32] RICARDO FELTRE, *Química: Química Geral*, Vol. 1, Editora Moderna (1988).

[33] C.V. DESHPANDEY, "Diamond and diamond-like films - deposition processes and properties", *Journal of Vacuum Science and Technology*, A7 (3), (1989) 2294-2302.

[34] J.C. ANGUS, "Empirical categorization and naming of diamond-like carbon-films", *Thin Solid Films*, 142 (1986) 145-151.

[35] A. GRILL, "Diamond-like carbon: state of the art", *Diamond and Related Materials*, 8 (1999) 428-434.

[36] J.G. DENG, M. BRAUN, "DLC multilayer coatings for wear protection", *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 936-943.

[37] A. MATTHEWS, S.S. ESKILDSEN, “Engineering applications for diamond-like carbon”, *Diamond and Related Materials*, 3 (1994) 902-911.

[38] W.C. VASSELL, A.K. GANGOPADHYAY, T.J. POTTER *et al.*, “Characterization of silicon-stabilized amorphous hydrogenated carbon”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 6 (4), (1997) 426-432.

[39] S.J. BULL, “Tribology of carbon coatings - DLC, diamond and beyond”, *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 827-836.

[40] MILTON OHRING, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, Inc. (1992).

[41] Y. CATHERINE, P. COUDERC, “Electrical characteristics and growth-kinetics in discharges used for plasma deposition of amorphous-carbon”, *Thin Solid Films*, 144 (1986) 265-280.

[42] F.C. MARQUES, R.G. LACERDA, G.Y. ODO, C.M. LEPIENSKI, “On the hardness of a-C:H films prepared by methane plasma decomposition”, *Thin Solid Films*, 332 (1998) 113-117.

[43] K.J. CLAY, S.P. SPEAKEMAN, N.A. MORRISON *et al*., “Material properties and tribological performance of rf-PECVD deposited DLC coatings”, *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 1100-1107.

[44] J.W. ZOU, K. SCHMIDT, K. REICHELT, B. DISCHLER, “The properties of a-C:H films deposited by plasma decomposition of C_2H_2”, *Journal of Applied Physics*, 67 (1), (1990) 487-494.

[45] F. DEMICHELIS, G. CROVINI, F. GIORGIS *et al.*, "Comparison between methane and acetylene as carbon sources for C-rich a-SiC:H films", *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 473-477.

[46] W. JACOB, “Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films”, *Thin Solid Films*, 326 (1998) 1-42.

[47] M.A. TAMOR, W.C. VASSELL, K.R. CARDUNER, “Atomic constraint in hydrogenated diamond-like carbon”, *Applied Physics Letters*, 58 (6), (1991) 592-594.

[48] J.C. ANGUS, F. JANSEN, “Dense diamond-like hydrocarbons as random covalent networks”, *Journal of Vacuum of Science and Technology*, A6 (1988) 1778-1782.

[49] J. ROBERTSON, P. O’REILLY, “Electronic and atomic-structure of amorphous-carbon”, *Physical Review B*, 35 (6), (1987) 2946-2957.

[50] J.K. WALTERS, P.J.R. HONEYBONE, D.W. HUXLEY *et al*., "Structural properties of amorphous hydrogenated carbon. I. A high-resolution neutron-diffraction study", *Physical Review B*, 50 (2), (1994) 831-838.

[51] P.J.R. HONEYBONE, R.J. NEWPORT, J.K. WALTERS *et al*., "Structural properties of amorphous hydrogenated carbon. II. An inelastic neutron-scattering study", *Physical Review B*, 50 (2), (1994) 839-845.

[52] T. FRAUENHEIM, P. BLAUDECK, U. STEPHAN, G. JUNGNICKEL, "Atomic structure and physical properties of amorphous carbon and its hydrogenated analogs", *Physical Review B*, 48 (7), (1993) 4823-4833.

[53] J. ROBERTSON, "Electronic processes in hydrogenated amorphous carbon", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 198-200 (1996) 615-618.

[54] J. ROBERTSON, "Structural models of a-C and a-C:H", *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 297-301.

[55] J. ROBERTSON, "Electronic structure of diamond-like carbon", *Diamond and Related Materials*, 6 (1997) 212-218.

[56] F. DEMICHELIS, C.F. PIRRI, A. TAGLIAFERRO *et al.*, "Mechanical and thermophysical properties of diamond-like carbon (DLC) films with different sp^3/sp^2 ratios", *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 890-892.

[57] F.C. MARQUES, R.G. LACERDA, M.M. DE LIMA JR., J. VILCARROMERO, "Hard a-C:H films deposited at high deposition rates", *Thin Solid Films*, 343-344 (1999) 222-225.

[58] R.G. LACERDA, F.C. MARQUES, "Hard hydrogenated carbon films with low stress", *Applied Physics Letters*, 73 (5), (1998) 617-619.

[59] R.G. LACERDA, F.C. MARQUES, F.L. FREIRE JR., "The subimplantation model for diamond-like carbon films deposited by methane gas decomposition", *Diamond and Related Materials*, 8 (1999) 495-499.

[60] X. JIANG, K. REICHELT, B. STRITZKER, "The hardness and young modulus of amorphous hydrogenated carbon and silicon films measured with an ultralow load indenter", *Journal of Applied Physics*, 66 (12), (1989) 5805-5808.

[61] J. ROBERTSON, "The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H", *Diamond and Related Materials*, 3 (1994) 361-368.

[62] F.W. SMITH, "Optical-constants of a hydrogenated amorphous-carbon film", *Journal of Applied Physics*, 55 (3), (1984) 764-771.

[63] D.P. DOWLING, K. DONNELLY, M. MONCLUS *et al*., "The use of refractive index as a measure of diamond-like carbon film quality", *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 432-434.

[64] J. ROBERTSON, "Amorphous-carbon", *Advances in Physics*, 35 (4), (1986) 317-374.

[65] H.C. TSAI, D.B. BOGY, "Characterization of diamond-like carbon-films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording", *Journal of Vacuum Science and Technology*, A5 (6), (1987) 3287-3312.

[66] M.A. TAMOR, W.C. VASSELL, "Raman fingerprinting of amorphous-carbon films", *Journal of Applied Physics*, 76 (6), (1994) 3823-3830.

[67] A.L. BAIA NETO, *Propriedades e estrutura de filmes duros de a-C:H incorporados com silício*, Tese de Doutorado – PEMM/COPPE/UFRJ (1997).

[68] W.-J. WU, M.-H. HON, "The structure and residual stress in Si containing diamond-like carbon coating", *Thin Solid Films*, 307 (1997) 1-5.

[69] J. RISTEIN, R.T. STIEF, L. LAY, W. BEYER, "A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion", *Journal of Applied Physics*, 84 (7), (1998) 3836-3847.

[70] M. BENLAHSEN, V. BRANGER, J. HENOCQUE *et al*., "The effect of hydrogen evolution on the mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon", *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 769-773.

[71] A.L. BAIA NETO, R.A. SANTOS, F.L. FREIRE JR. *et al.*, "Influence of silicon incorporation on the properties of hard a-C:H films", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 349 (1994) 529-534.

[72] D.F. FRANCESCHINI, C.A. ACHETE, F.L. FREIRE JR. *et al*., "Structural modifications in a-c-h films doped and implanted with nitrogen", *Diamond and Related Materials*, 3 (1993) 88-93.

[73] D.F. FRANCESCHINI, F.L. FREIRE JR., C.A. ACHETE, G. MARIOTTO, "Hard amorphous hydrogenated carbon-nitrogen films obtained by PECVD in methane-ammonia atmospheres", *Diamond and Related Materials*, 5 (1996) 471-474.

[74] A.A. OGWU, R.W. LAMBERTON, P.D. MAGUIRE, J.A. MCLAUGHLIN, "The effect of the substrate bias on the Raman spectra and thermal stability of diamond-like carbon (DLC) and silicon-modified DLC films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD)", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32 (9), (1999) 981-987.

[75] A.A. OGWU, R.W. LAMBERTON, S. MORLEY *et al*., "Characterization of thermally annealed diamond like carbon (DLC) and silicon modified DLC films by Raman spectroscopy", *Physica B*, 269 (1999) 335-344.

[76] M.A. TAMOR, J.A. HAIRE, C.H. WU, K.C. HASS, "Correlation of the optical gaps and Raman spectra of hydrogenated amorphous carbon films", *Applied Physics Letters*, 54 (2), (1989) 123-125.

[77] X. JIANG, W. BEYER, K. REICHELT, "Gas evolution from hydrogenated amorphous-carbon films", *Journal of Applied Physics*, 68 (3), (1990) 1378-1380.

[78] A. COSTA, *Recobrimentos de carbeto de silício superduros depositados por rf-magnetron sputtering*, Tese de Mestrado – PEMM/COPPE/UFRJ (2000).

[79] L. ZAJÍČKOVÁ, V. BURŠÍKOVÁ, V. PEŘINA *et al.*, "Correlation between SiO_x content and properties of DLC:SiO_x films prepared by PECVD", *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003) 281-285.

[80] Norma ASTM número D1003.

[81] ELOISA BIASOTTO MANO, *Introdução a Polímeros*, Editora Edgard Blücher LTDA (1985).

[82] K.L. MITTAL, A. PIZZI, *Adhesion Promotion Techniques*, Marcel Dekker, Inc. (1999).

[83] C.-M. CHAN, T.-M. KO, H. HIRAOKA, "Polymer surface modification by plasmas and photons", *Surface Science Reports*, 24 (1996) 1-54.

[84] Y.-B. GUO, F.C.-N. HONG, "Adhesion improvements for diamond-like carbon films on polycarbonate and polymethylmethacrylate substrates by ion plating inductively coupled plasma", *Diamond and Related Materials*, 12 (2003) 946-952.

[85] W.A. BRANTLEY, "Calculated elastic-constants for stress problems associated with semiconductor devices", *Journal of Applied Physics*, 44 (1), (1973) 534-535.

[86] M. HACSKAYLO, "Determination of refractive index of thin dielectric films", *Journal of the Optical Society of America*, 54 (2), (1964) 198.

[87] R. SWANEPOEL, "Determination of the thickness and optical-constants of amorphous-silicon", *Journal of Physics E: Scientific Instrumentation*, 16 (1983) 1214-1222.

[88] B.E. YOLDAS, T.W. O'KEEFFE, "Antireflective coatings applied from metal-organic derived liquid precursors", *Applied Optics*, 18 (18), (1979) 3133-3138.

[89] G. LUCOVSKY, “Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids”, *Solid State Communications*, 29 (8), (1979) 571-576.