



**Carlos Manuel Sánchez Tasayco**

**Estudo da Incorporação de Nitrogênio em Filmes  
de Carbono Amorfo Fluorado**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Fernando Lázaro Freire Jr.

Rio de Janeiro  
Abril de 2003

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Carlos Manuel Sánchez Tasayco**

Graduou-se em Física na Faculdade de Física da Universidad Nacional Mayor de San Marcos em Lima, Peru. Atualmente pertence ao Laboratório de Revestimentos Protetores da PUC-Rio.

#### Ficha Catalográfica

Sánchez Tasayco, Carlos Manuel

Estudo da incorporação de nitrogênio em filmes de carbono amorfo fluorado / Carlos Manuel Sánchez Tasayco; orientador: Fernando Lázaro Freire Jr. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2003.

[14], 64 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Teses. 2. Carbono. 3. Filmes finos. 4. Flúor. 5. Propriedades mecânicas e tribológicas. I. Freire Junior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530



**Carlos Manuel Sánchez Tasayco**

**Estudo da Incorporação de Nitrogênio  
em Filmes de Carbono Amorfo Fluorado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Fernando Lázaro Freire Junior**  
Orientador  
Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. Francisco das Chagas Marques**  
UNICAMP

**Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho**  
UFF

**Prof. Ney Augusto Dumont**  
Coordenador Setorial do Centro  
Técnico Científico – PUC-Rio.

Rio de Janeiro, 15 de Abril de 2003



## Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Fernando Lázaro Freire Jr., pela parceria e profissionalismo.

Ao CNPq, CAPES e PUC-Rio, pelos auxílios concedidos para a culminação deste trabalho.

Aos meus pais, Manuel e Susana, pela educação de todas as horas.

Aos meus irmãos Carolina e Francisco e a minha família pelo carinho.

Aos meus colegas da Graduação, Mariella, Pablo e Pilar.

Ao Marcelo pela amizade e pela ajuda neste trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório Van de Graaff, Gil, Robert, Zoyne, Rafael, Henrique, Peter e Fernando.

A todos os professores e funcionários do Laboratório Van de Graaff e do Departamento de Física da PUC-Rio.

Ao Brasil pelas oportunidades.

## Resumo

Tasayco, Carlos Manuel Sánchez; Freire Jr., Fernando Lázaro. **Estudo da Incorporação de Nitrogênio em Filmes de Carbono Amorfo Fluorado.** Rio de Janeiro, 2003. 78p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As propriedades tribológicas de revestimentos de carbono usados em discos rígidos magnéticos foram de enorme importância para o contínuo aumento da densidade de informação armazenada nos mesmos. As características mecânicas e estruturais de filmes de carbono amorfo também foram indispensáveis para o desenvolvimento de revestimentos que atendessem às especificações do desenvolvimento destes dispositivos: alta dureza e densidade, além de baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste. Neste trabalho são apresentados os efeitos da incorporação de nitrogênio em filmes de carbono fluorado (a-C:H:F) depositados pela técnica de deposição por vapor químico assistido por plasma. As propriedades mecânicas e estruturais foram investigadas com o uso das técnicas nucleares (retroespalhamento Rutherford, detecção de recuo elástico, reação nuclear), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X, medidas de tensão interna (por perfilometria), espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica e medidas de ângulo de contato. Foi depositada uma série de filmes onde foi variada a pressão de N<sub>2</sub> em uma atmosfera precursora de CH<sub>4</sub>-CF<sub>4</sub> (1:2) (PN<sub>2</sub> = 0% até 60%). A tensão de autopolarização foi fixada em – 350V. Os resultados obtidos mostram que as propriedades dos filmes são controladas pela incorporação de nitrogênio que chega a 20 at.%. Identificou-se um decaimento na taxa de deposição com o incremento da pressão parcial de N<sub>2</sub>, e um sensível decaimento na concentração de flúor. O filme fica menos tensionado, o que pode resultar em uma melhoria na adesão. Entretanto, o ângulo de contato diminui, resultando em um aumento no coeficiente de atrito. Novos estudos procurando aumentar simultaneamente as concentrações de F e N são sugeridos.

## Palavras-chave

Carbono; filmes finos; flúor; propriedades tribológicas e mecânicas.

## Abstract

Tasayco, Carlos Manuel Sánchez; Freire Jr., Fernando Lázaro. **Nitrogen incorporation into amorphous fluorinated carbon films.** Rio de Janeiro, 2003. 78p. MSc. Dissertation - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The tribological properties of carbon coatings of hard magnetic disks played an important role for the continuous increase of their storage capacity. The mechanical and structural properties were also important: high density, hardness and wear resistance, and low friction coefficient. In this work, we study the effects of the nitrogen incorporation into fluorinated carbon films (a-C:H:F) deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. The film properties were investigated by using a multitechnique approach: nuclear techniques (Rutherford backscattering, elastic recoil and nuclear reaction analyses), x-ray photoelectron spectroscopy, internal stress measurements by profilometry, Raman and Infrared spectroscopies, atomic force microscopy and contact angle measurements. Films were deposited changing the N<sub>2</sub> partial pressure in a precursor atmosphere also composed by a fixed CH<sub>4</sub>-CF<sub>4</sub> mixture (1:2) (P<sub>N2</sub>: 0 – 60%), with the self-bias voltage of -350V. The results show that the film properties are controlled by the nitrogen incorporation, with an important fluorine content reduction. The internal stress reduction may result in an increase of the film adhesion. However, the contact angle decreases upon nitrogen incorporation, resulting in an increase of the friction coefficient. New studies with the goal of obtain a simultaneous increase of both fluorine and nitrogen content are suggested.

## Keywords

Carbon; thin films; fluorine; mechanical and tribological properties.

## Sumário

1. Motivação	15
2. Filmes de Carbono	15
2.1. Introdução	15
2.2. Filmes de carbono amorfo	18
2.3. Filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)	19
2.4. Filmes de carbono amorfo nitrogenado (a-C:H:N)	22
2.5. Filmes de carbono amorfo fluorado (a-C:H:F)	25
2.6. Mecanismos de deposição	28
2.7. Microestrutura	30
3. Técnicas para análise de filmes	31
3.1. Análise química	31
3.1.1. Técnicas nucleares	31
3.1.1.1. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	32
3.1.1.2. Detecção elástica por recuo (ERD)	35
3.1.1.3. Análise por reações nucleares (NRA)	36
3.1.2. Espectroscopia de elétrons induzida por raios-x (XPS)	37
3.2. Análise estrutural	38
3.2.1. Espectroscopia Raman	38
3.2.2. Espectroscopia infravermelho	39
3.3. Microscopia de força atômica	40
3.4. Análise da tensão interna	42
3.5. Energia superficial: Ângulo de contato	43
4. Sistema de deposição dos filmes	45
4.1. Técnica de PECVD	45
4.2. Características do sistema de deposição	47
4.3. Procedimentos experimentais	49
4.4. Parâmetros de deposição dos filmes	50

5. Resultados	52
5.1. Introdução	52
5.2. Taxa de deposição	52
5.3. Análise química	54
5.3.1. Técnicas nucleares	54
5.3.1.1. Retroespalhamento Rutherford (RBS)	54
5.3.1.2. Análise por detecção de recuo elástico (ERD)	57
5.3.1.3. Análise por reação nuclear (NRA)	58
5.3.2. Espectroscopia de elétrons induzida por raios-x (XPS)	61
5.4. Análise estrutural	65
5.4.1. Espectroscopia Raman	65
5.4.2. Espectroscopia Infravermelho	68
5.5. Microscopia de força atômica (AFM)	69
5.6. Tensão interna	71
5.7. Energia superficial: Medida de ângulo de contato	72
6. Conclusões	74
7. Referências Bibliográficas	76

## Lista de Figuras

Figura 2.1 - As três hibridizações do átomo de carbono	16
Figura 2.2 - Formas Alotrópicas do carbono	17
Figura 2.3 - Variação da fração $sp^3$ , conteúdo de hidrogênio, densidade e gap ótico com a tensão de autopolarização.	20
Figura 2.4 - Taxa de deposição para filmes de a-C:H em função da tensão de autopolarização.	21
Figura 2.5 - Variação da taxa de deposição em função do conteúdo de Nitrogênio.	22
Figura 2.6 - Fração de átomos de carbono no estado de hibridização $sp^2$ em função da quantidade de nitrogênio incorporado.	23
Figura 2.7 - Dureza em função da quantidade de nitrogênio incorporado nos filmes.	24
Figura 2.8 - Tensão interna em função da quantidade de nitrogênio incorporado nos filmes.	25
Figura 2.9 - Taxa de deposição em função da pressão parcial de $CF_4$ na atmosfera precursora.	26
Figura 2.10 - Tensão interna dos filmes de a-C:H:F em função do conteúdo de flúor.	27
Figura 2.11 - Dureza dos filmes em função da quantidade de flúor.	27
Figura 2.12 - Densidade atômica de filmes a-C:H:F em função da pressão parcial de $CH_4$ .	28
Figura 3.1 - Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa $m_1$ por um átomo de massa $m_2$ .	33
Figura 3.2 - Curva genérica do poder de freamento de íons na matéria.	34
Figura 3.3 - Representação esquemática da medida da perda de energia de uma partícula atravessando um meio denso.	34

Figura 3.4 - Ilustração da montagem experimental para medida de Hidrogênio.	36
Figura 3.5 - Esquema do equipamento de medidas de força atômica da PUC-Rio.	41
Figura 3.6 - Esquema ilustrativo que representa o ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida.	43
Figura 4.1 - Esquema de um reator de placas paralelas com eletrodos de áreas distintas desenvolvendo uma tensão de auto-polarização.	46
Figura 4.2 - Relação entre a corrente e a voltagem no plasma	49
Figura 4.3 - Sistema de deposição do Laboratório de Revestimentos Protetores da PUC-Rio.	48
Figura 4.4 - Esquema ilustrativo da câmara de deposição	49
Figura 5.1 - Relação entre a taxa de deposição e a pressão parcial de $N_2$ nos filmes.	53
Figura 5.2 - Espectro de RBS de amostras de a-C:H:F:N depositadas com pressão parcial de $N_2 = 60\%$ .	55
Figura 5.3 - Espectro de RBS de amostras de a-C:H:F:N depositadas com pressão parcial de $N_2 = 0\%$ .	55
Figura 5.4 - Espectro de RBS de amostras de a-C:H:F:N depositadas com pressão parcial de $N_2 = 15\%$ .	56
Figura 5.5 - Espectro de RBS de amostras de a-C:H:F:N depositadas com pressão parcial de $N_2 = 30\%$ .	56
Figura 5.6 - Espectro de RBS de amostras de a-C:H:F:N depositadas com pressão parcial de $N_2 = 45\%$ .	57
Figura 5.7 - Espectro de ERDA de uma amostra de a-C:H:F:N depositada em uma atmosfera com 60% de $N_2$ .	58
Figura 5.8 - Espectro de reação nuclear empregada para quantificar o nitrogênio nossas amostras.	59
Figura 5.9 - Análise por RBS da concentração da incorporação de Nitrogênio e Flúor nas amostras em função da pressão parcial de $N_2$ .	60

Figura 5.10 - Espectro completo de XPS mostrando os picos dos elementos presentes na amostra.	61
Figura 5.11 - Espectro de XPS obtido para filmes depositados com 0% de concentração de N <sub>2</sub> no plasma.	62
Figura 5.12 - Espectro de XPS obtido para filmes depositados com 15% de concentração de N <sub>2</sub> no plasma.	62
Figura 5.13 - Espectro de XPS obtido para filmes depositados com 30% de concentração de N <sub>2</sub> no plasma.	63
Figura 5.14 - Espectro de XPS obtido para filmes depositados com 60% de concentração de N <sub>2</sub> no plasma.	63
Figura 5.15 - Espectro de XPS obtido para filmes depositados com 15% de concentração de N <sub>2</sub> no plasma.	64
Figura 5.16 - Espectro de XPS obtido para filmes depositados com 60% de concentração de N <sub>2</sub> no plasma.	65
Figura 5.17 - Espectros Raman obtidos a partir de filmes de a-C:H:F:N.	66
Figura 5.18 – Razão I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> entre as intensidades das bandas D e G em função do percentual de N <sub>2</sub> presente no plasma.	67
Figura 5.19 - Posição do pico da banda G das amostras em função do percentual de N <sub>2</sub> presente no plasma.	67
Figura 5.20 - Espectro de transmissão no infravermelho de filmes de a-C:H:F:N.	69
Figura 5.21 - Imagem da superfície de um filme de a-C:H:F (0% N <sub>2</sub> no plasma).	70
Figura 5.21 - Imagem da superfície de um filme de a-C:H:F (60% N <sub>2</sub> no plasma).	70
Figura 5.23 - Coeficiente de atrito em função do nitrogênio incorporado nos filmes de a-C:H:F	71
Figura 5.24 - Relação entre a tensão interna e a pressão parcial de N <sub>2</sub> .	72
Figura 5.25 - Dependência entre o ângulo de contato e a pressão parcial de N <sub>2</sub> .	73

## Lista de tabelas

Tabela 4.1 - Composição da atmosfera precursora.	51
Tabela 5.1 - Composição e densidade dos filmes depositados em função da pressão parcial de $N_2$ .	60
Tabela 5.2 – Dados da razão $I_D/I_G$ , posição do pico ( $\omega$ ) e largura dos picos ( $\Gamma$ ) obtidos dos espectros Raman dos filmes.	68

*"A vida é como jogar uma bola na parede:  
Se for jogada uma bola azul, ela voltará azul;  
Se for jogada uma bola verde, ela voltará verde;  
Se a bola for jogada fraca, ela voltará fraca;  
Se a bola for jogada com força, ela voltará com força  
Por isso, nunca" jogue uma bola na vida "de forma que  
você não esteja pronto a recebê-la. A vida não dá nem  
empresta; não se comove nem se apieda. Tudo quanto  
ela faz é retribuir e transferir aquilo que nós lhe  
oferecemos".*

*Albert Einstein*