

3

Filmes de Carbono Amorfo Fluorados e Hidrogenados

3.1

Introdução

Nesse capítulo será descrito o sistema de deposição utilizado para a deposição dos filmes, bem como os cuidados experimentais e os parâmetros das deposições dos filmes feitas em função das diferentes concentrações de C_2H_2 e CF_4 . Descreveremos também as propriedades mecânicas, estruturais e tribológicas de filmes de carbono amorfo fluorados e hidrogenados ($a-C:F:H$) depositados pela técnica de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD).

3.2

Sistema de Deposição

A deposição dos filmes foi feita pela técnica de rf-PECVD no Laboratório de Revestimento Protetores da Departamento de Física da PUC-Rio utilizando uma câmara com eletrodos assimétricos. O eletrodo menor (cátodo), onde os substratos foram fixados, se constitui de uma peça cilíndrica feita de cobre resfriada a água com 7,5 cm de diâmetro. A câmara, mantida aterrada, constitui-se no outro eletrodo (ânodo). A câmara de deposição é feita de aço inoxidável e tem um formato cilíndrico, com altura de 35 cm e diâmetro interno de 30 cm. O cátodo é acoplado por meio de um casador capacitivo automático de impedância a uma fonte de radio-freqüência de 13,56 MHz para a produção do plasma.

Conectado à câmara de deposição existe um sistema de vácuo composto por duas bombas rotativas de palhetas e uma bomba difusora. Este sistema possibilitou atingir pressões de base da ordem de 10^{-4} Pa. As medidas de vácuo foram feitas usando medidores capacitivos (baratron) e térmicos (pirani) para pressões até 10^{-1} Pa e um sensor tipo penning para pressões mais baixas.

O injeção de gases foi feita por meio de controladores de fluxo por massa (*mass flow - MKS*) devidamente calibrados para cada gás.

Uma foto de todo o sistema utilizado pode ser visto na figura 3.1



Figura 3.1: Sistema de deposição

3.3 Procedimentos Experimentais

3.3.1 Procedimentos Pré-Deposição

Antes da deposição dos filmes, alguns procedimentos foram adotados com relação ao sistema de deposição e com os substratos.

Limpeza das Tubulações dos Gases

Para garantir a pureza dos gases na deposição sempre que o sistema ficou sem uso por mais de dois dias os gases residuais das tubulações foram purgados. A purga foi feita abrindo-se as válvulas das tubulações dos gases, mantendo-se fechado apenas a válvula dos cilindros de gás. Era feito vácuo nas tubulações controlando-se o fluxo de passagem de gás pelo controlador de fluxo por massa (*mass flow - MKS*) até que esse fluxo fosse nulo.

Limpeza dos Substratos

Os substratos usados para as deposições foram lâminas de silício cristalino < 100 > clivados em formato retangular com dimensões de 3 cm por 1 cm. Como o silício exposto ao ar permite a formação de uma camada superficial de óxido de silício, o chamado óxido nativo, antes de cada deposição foi feita uma limpeza para a remoção desse óxido com os procedimentos descritos a seguir:

- Banho em ultrassom de acetona P.A. por 10 minutos.
- Lavagem rápida em água filtrada e deionizada.
- Banho de ácido fluorídrico diluído em água (1:10) por 30 segundos.
- Lavagem rápida em água filtrada e deionizada.
- Secagem com jato de nitrogênio super seco.

Logo após a limpeza, os substratos foram presos por grampos de aço inoxidável ao cátodo de cobre.

Os substratos colocados na câmara foram previamente selecionados para se evitar que substratos deformados ou com uma grande curvatura inicial fossem utilizados. Essa seleção tem como objetivo minimizar os efeitos da curvatura inicial nas medidas de tensão interna. Essas medidas e critérios serão discutidas na seção 3.8.1.

Remoção dos Gases Residuais

Foi adotado como rotina pressões de base inferiores a 3×10^{-4} Pa com o objetivo de remover impurezas no interior da câmara de deposição. Essa pressão de base era 5 ordens de grandeza menor do que a pressão de 10 Pa utilizada para as deposições, garantindo a pureza dos gases precursores na câmara.

3.4 Parâmetros das Deposições

Filmes de carbono amorfo hidrogenados e carbono amorfo fluorados foram depositados a partir da mistura dos gases C_2H_2 e CF_4 com diferentes concentrações sobre substrato de silício cristalino $< 100 >$. A razão entre os gases era controlada por meio do ajuste dos controladores de fluxo de gases. O fluxo total foi fixado em $3,0 \pm 0,1$ sccm. A razão dos gases $C_2H_2 : (C_2H_2 + CF_4)$ foi variada entre 1 e 0,1. A tensão de auto-polarização foi fixada em $-350 \pm 15V$. Para essa tensão de auto-polarização, a potência da fonte de rf era de 30W, independente da mistura precursora. O motivo da adoção deste valor para a tensão de auto-polarização se deve a estudos efetuados em trabalhos anteriores em nosso laboratório [37, 38] que mostraram ser esse valor o que maximiza a dureza e a fração sp^3 dos filmes de carbono amorfo hidrogenado. A pressão no interior da câmara após a entrada dos gases no início das deposições era de 10 Pa. A tabela 3.1 mostra as combinações de gases investigada na deposição dos filmes estudados nessa primeira parte da tese.

Fluxo(sccm)		$P_{CF_4}(\%)$
C_2H_2	CF_4	
3,0	0,0	0
2,7	0,3	10
2,3	0,7	23
1,5	1,5	50
1,0	2,0	67
0,7	2,3	77
0,6	2,0	80

Tabela 3.1: Composição da atmosfera precursora para as deposições

Para melhorar a adesão entre o substrato e o filme foram depositados filmes de carbono amorfo hidrogenado em torno de 10 nm de espessura antes das deposições dos filmes de a-C:F:H. Ao se depositar um filme de carbono amorfo sobre silício, observa-se a formação de uma interface de carbeto de silício. O flúor presente na mistura de gases evita a formação dessa interface se ligando ao silício formando SiF_4 . Na ausência dessa camada, a adesão entre o filme e o substrato se torna muito fraca, fazendo com que o filme delamine facilmente [9]. Essa camada adesiva foi depositada usando o gás CH_4 como atmosfera precursora, com tensão de auto-polarização de $-350V$, potência de 30W e com pressão interna na câmara de 10 Pa. Não houve quebra do vácuo entre a deposição dessa camada adesiva e o filme de carbono amorfo fluorado. A camada foi depositado com CH_4 e não com C_2H_2 para um melhor controle da espessura desta camada. O filme formado a partir do C_2H_2 têm uma taxa de

deposição muito elevada, sendo difícil o controle para a deposição de filmes muito finos por necessitarem de tempos muito curtos, enquanto que para o CH_4 esta taxa de deposição é menor, permitindo um melhor controle da espessura [38]. De uma forma sintética, os parâmetros utilizados nas deposições estão listados abaixo

- Mistura de gases: C_2H_2 e CF_4 .
- Substrato: silício cristalino $\langle 100 \rangle$.
- Tensão de auto-polarização: -350V .
- Pressão de base: 10^{-4}Pa .
- Pressão de deposição: 10Pa .
- Fluxo dos gases: 3sccm
- Camada adesiva de a-C:H de 10nm de espessura depositada por PECVD, pressão de 10 Pa e tensão de auto-polarização de -350V

Foram tiradas fotos dos plasmas produzidos na deposição do filme pela mistura dos gases C_2H_2 e CF_4 e na deposição da camada adesiva de CH_4 . As fotos de ambos os plasmas são mostrados na figura 3.2. Na figura podem ser observados também o cátodo e os grampos de fixação dos substratos.

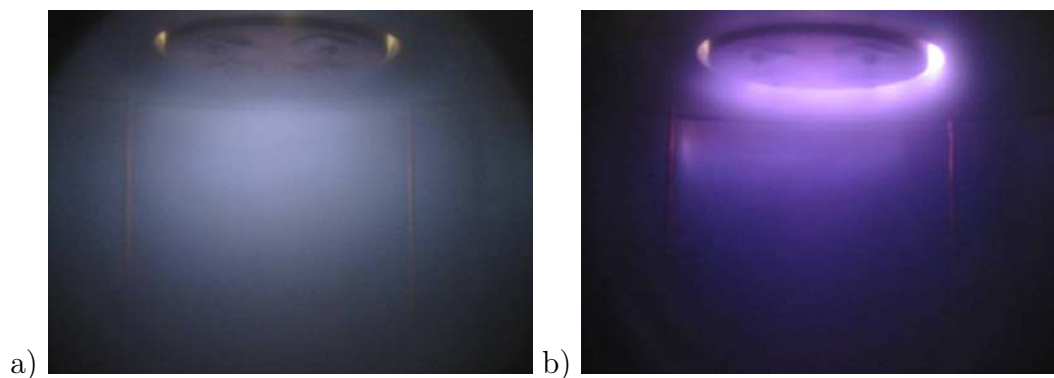


Figura 3.2: Plasmas de a) C_2H_2 e CF_4 e b) CH_4 .

Durante a deposição ocorria uma queda acentuada da pressão na câmara. Esse fato está relacionado com o alto coeficiente de adesão (*stick*) dos radicais formados na decomposição do gás C_2H_2 . Com isso, a partir da geração do plasma, os radicais se ligam às paredes da câmara com muita facilidade, fazendo com que a câmara se torne-se uma "bomba de vácuo" por adsorção desses radicais [39]. Isso pode ser constatado pela formação de filme nas paredes da câmara após cada deposição.

3.5 Resultados - Taxa de Deposição

A taxa de deposição dos filmes foi determinada fazendo-se a razão entre a espessura dos filmes e o tempo de deposição. Na deposição, os substratos eram presos por um grampo de aço inoxidável que cobria uma pequena parte do silício evitando a deposição de filme. Assim um degrau era formado entre o filme e o silício coberto com o grampo. A altura desse degrau foi medida com um perfilômetro modelo DEKTAK 3 de fabricação da Veeco.

A figura 3.3 mostra a relação entre a taxa de deposição e a concentração relativa de CF_4 na atmosfera precursora.

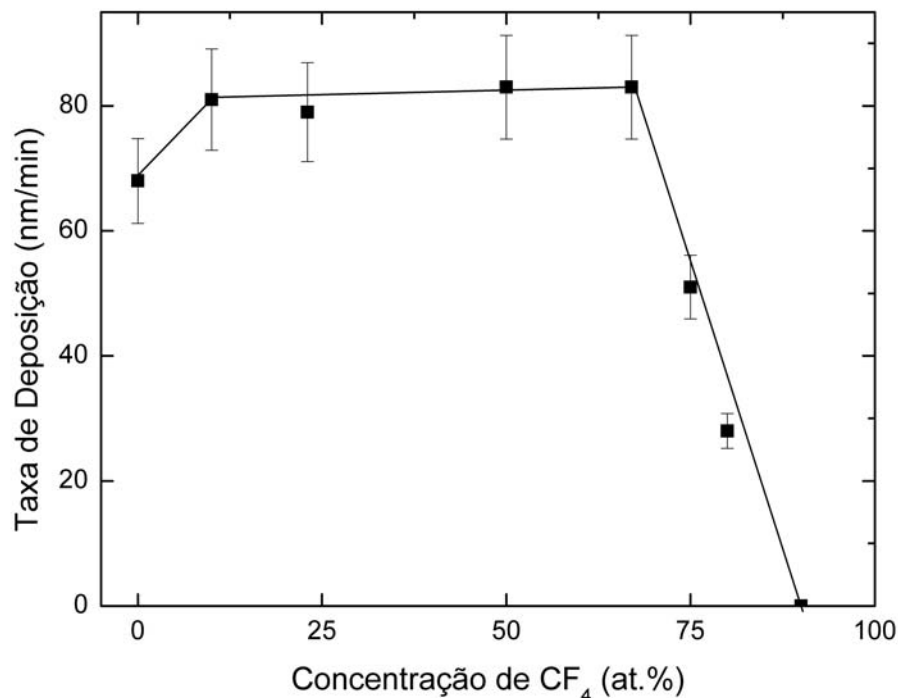


Figura 3.3: Taxa de deposição em função da concentração de CF_4 na atmosfera precursora

Na figura notamos que a presença de CF_4 aumenta a taxa de deposição dos filmes. A taxa de deposição permanece constante para concentrações de CF_4 de 10 até 67%. Para concentrações maiores verifica-se uma redução contínua na taxa de deposição até não haver mais filme. Para concentrações de CF_4 de 90% não foi possível observar a formação de filme com as medidas de perfilometria. Para concentrações de CF_4 maiores que 90% foi observada a erosão do substrato.

O aumento da taxa de deposição é devido ao aumento das ligações pendentes produzidas na superfície do filme. Um processo de dehidrogenação ocorre na superfície do filme a partir da formação de ligações entre os átomos de hidrogênio e átomos de flúor, formando HF. A redução na taxa de deposição e a erosão pode ser explicada pela formação de CF_4 na superfície do filme. O filme vai se tornando cada vez mais rico em grupos CF_n , quando esses grupos formam a molécula de CF_4 essas moléculas evaporam da superfície do filme. Ou seja, a taxa de deposição é o resultado de um processo competitivo entre deposição e erosão. A erosão ocorre quando a concentração de flúor é tal que a taxa de formação de CF_4 e de SiF_4 é maior do que a taxa de deposição.

3.6

Resultados - Composição Química e Densidade Atômica

Fizemos a análise química elementar quantitativa utilizando técnicas baseadas em feixes de íons. Estes feixes são produzidos por um acelerador de 4MV tipo Van de Graaff modelo KN-4000 da High Voltage Engineering Corporation. As medidas foram de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e detecção por Recuo Elástico (ERD). Para quantificar a concentração atômica de cada um dos elementos presentes nos filmes, desde que com massa atômica maior que a do He, foi utilizada a técnica de RBS e detecção por recuo elástico (ERD) para determinar a concentração de hidrogênio. Nas subseções 3.6.1 e 3.6.2 serão explicadas as técnicas utilizadas e na subseção 3.6.3 apresentados os resultados obtidos .

Na determinação da densidade atômica dos filmes utilizou-se os dados de perfilometria em conjunto com os dados de feixe de íons.

3.6.1

Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford - RBS

As medidas de RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) são baseadas no conhecimento da seção de choque de Rutherford. As medidas são feitas empregando-se um feixe de íons com energia E_1 e massa M_1 conhecidas. As partículas desse feixe atingem a amostra a ser analisada composta de átomos que podem ter diferentes massas atômicas. Ao atingir ao acaso um átomo com uma massa M_2 na amostra, os íons incidentes sentem as forças de interação eletromagnética e são espalhadas em um campo de forças que pode ser descrito como sendo entre duas massas puntiformes com carga positiva. A energia dos íons espalhados, E_2 , irá depender das massas dos átomos do feixe e

da amostra, da profundidade na amostra do átomo que causou o espalhamento e da geometria de detecção para coletar os íons espalhados. No caso de medidas de RBS, o detector é colocado a ângulos traseiros de forma a detectar a energia do feixe retroespalhado. Usa-se normalmente um feixe de He^+ com energia na faixa de MeV. A razão entre a energia com que as partículas do feixe retroespalhado atingem o detector e a energia das partículas do feixe incidente é chamada fator cinemático (K_M) e é calculada segundo a equação 3-1 (θ é o ângulo entre o feixe incidente e o detector conforme mostra a figura 3.4).

$$K_M \equiv \frac{E_1}{E_2} = \left[\frac{(1 - \frac{M_1}{M_2} \text{sen}^2\theta)^{1/2} + \frac{M_1}{M_2} \cos\theta}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right]^2 \quad (3-1)$$

A Figura 3.4 mostra o esquema simplificado de uma medida de RBS. Na figura temos um feixe de íons com número atômico Z_1 , massa M_1 e energia E_1 atingindo um alvo com átomos de massa M_2 e número atômico Z_2 . Um detector com um ângulo sólido Ω é colocado a um ângulo θ e coleta os íons do feixe retroespalhados após interagirem com átomos de massa $M_2 > M_1$.

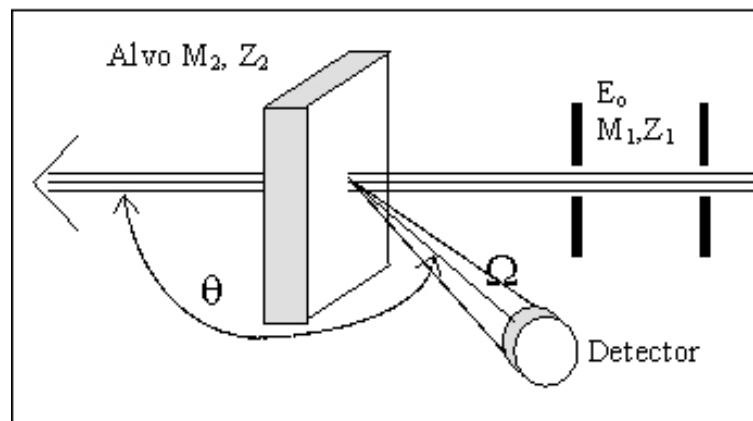


Figura 3.4: Retroespalhamento elástico de um íon do feixe de massa M_1 por um átomo do alvo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$ [40]

Conhecendo-se a expressão para o fator cinemático (K_M), a energia E_1 e a massa M_1 do íon incidente, a energia do íon retroespalhado E_2 e o ângulo θ entre o detector e o feixe incidente podemos determinar as diferentes espécies atômicas presentes na amostra [40]. A massa dessas espécies é M_2 .

Podemos ver na figura 3.5 o espectro de um filme de carbono amorfo fluorado onde no eixo vertical temos a contagem normalizada e no eixo horizontal o canal do espectro obtido em um analisador multicanal. O canal pode ser convertido para energia a partir de uma calibração usando amostras com elementos conhecidos. Na figura temos indicados os canais referentes a posição dos elementos silício, carbono e flúor quando na superfície da amostra. A posição do silício encontra-se deslocado da sua posição esperada

por causa da perda de energia cinética dos íons ao atravessarem o filme, já que o silício está coberto com o filme de carbono fluorado. Os picos do flúor e do carbono encontram-se sobre o *plateau* do silício e a largura deles é representativa da espessura do filme. A energia cinética do feixe ao atravessar o material diminui de maneira contínua devido ao poder de frenagem do material: quanto mais profunda a penetração, mais energia será perdida. Com isso podemos determinar a espessura de uma camada do material caso conheçamos a densidade do mesmo, ou vice-versa. No nosso caso, a espessura dos filmes foi determinada por perfilometria, o que nos permitiu obter a densidade das amostras.

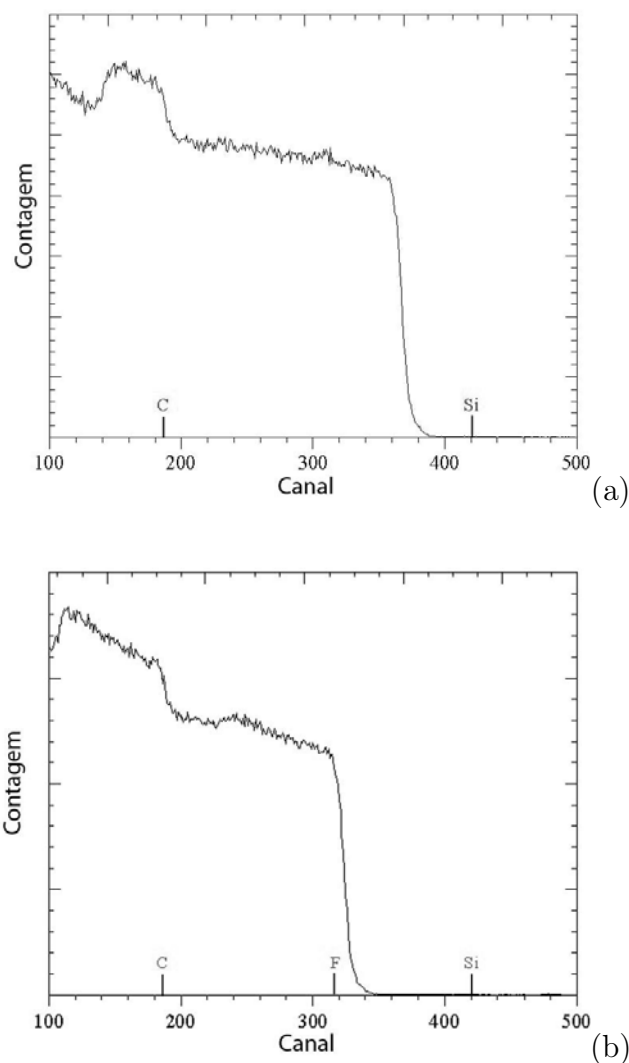


Figura 3.5: Espectro de RBS de: (a) um filme de a:C:H e (b) de um filme de a:C:F:H

No espectro mostrado na figura 3.5 notamos um aumento no número de contagens que se acentua nas regiões de baixa energia. Esse aumento pode ser associado a dois fenômenos: a dispersão de energia (*straggling*) e a dependência

da seção de choque de espalhamento com a energia. Isso é uma limitação na resolução em profundidade dos espectros obtidos por RBS.

A dispersão em energia ocorre porque uma partícula ao atravessar um meio denso sofre múltiplas colisões, em cada colisão ocorre uma redução de sua energia cinética. Esta perda de energia está sujeita a flutuações estatísticas. Após atravessarem uma mesma camada da amostra, duas partículas inicialmente com energias idênticas podem apresentar uma pequena diferença na sua energia cinética ao serem retroespalhadas, correspondendo portanto a contagens em dois diferentes canais para uma mesma profundidade no interior da amostra. Esse efeito só é importante em regiões mais internas da amostra. Quanto mais profunda a penetração, maior será a dispersão. A seção de choque de Rutherford depende do inverso do quadrado da energia da partícula (eq. 3-2), assim esta dependência da seção de choque é a principal responsável pelo número de contagens em regiões de baixa energia.

$$\sigma = \left(\frac{Z_1 Z_2 q^2}{4E_0} \right)^2 * \left[\left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{-4} - 2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \right] \quad (3-2)$$

Na análise dos filmes de carbono amorfo fluorados, utilizamos a técnica de RBS para determinar a concentração de flúor e de carbono e identificar alguma possível contaminação por elementos pesados. As medidas de RBS foram realizadas empregando um feixe de He⁺ com uma energia de 2,0 MeV com incidência normal à amostra. O detector utilizado foi do tipo barreira de superfície de 25 mm² de área ativa com sua superfície coberta por uma folha de tântalo com um pequeno furo de 1mm². O ângulo sólido do detector era de 1,5 mstr e sua resolução em energia de 19 keV. O detector estava conectado a um conjunto de módulos eletrônicos para o tratamento dos sinais (pré-amplificador, amplificador e um computador com uma placa multicanal). Durante as medidas, dois detectores foram utilizados. O primeiro detector faz a contagens dos íons retroespalhados. Esse detector está posicionado em um ângulo de 165° com relação ao feixe incidente. O segundo detector foi colocado atrás de um pequeno ventilador movido por um motor de passo com duas hélices. Essas hélices bloqueiam o feixe de íons periodicamente e promovem o retroespalhamento das partículas do feixe. Assim, este segundo detector é usado para determinar a carga real que incide sobre cada amostra, permitindo a comparação entre os espectros diferentes. A calibração da carga integrada é feita deixando o feixe passar por um furo no porta-amostras até incidir sobre um copo de Faraday colocado no fundo da câmara. A carga total integrada que atravessa as amostras é determinada através da comparação da carga total que chegou no copo de Faraday com o número de íons retroespalhados e detectados pelo segundo detector. Uma foto dos detectores pode ser vista na

figura 3.6. Os espectros obtidos foram analisados através de comparação com simulações efetuadas com o software RUMP [41,42]. As simulações foram feitas considerando a espessura e a concentração de hidrogênio como parâmetros fixos determinados pelas medidas de perfilometria e ERD, respectivamente. A densidade, em unidades de 10^{23} átomos/cm³ e a concentração do carbono e do flúor são usadas como parâmetros livres. Para a calibração em energia do multicanal, para os parâmetros utilizados nas medidas, utilizou-se amostras de referência de óxido de silício (SiO₂), carbono, alumínio e nitreto de titânio (TiN).

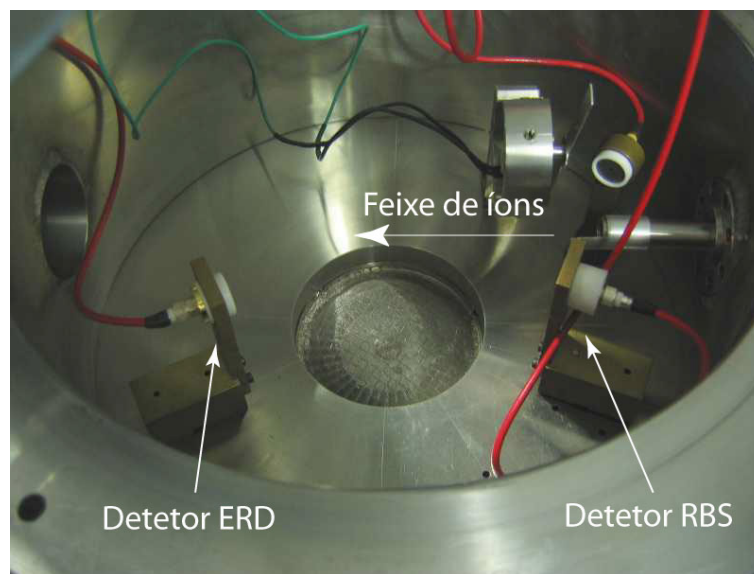


Figura 3.6: Detectores no interior da câmara de análises por feixe de íons

3.6.2

Detecção por Recuo Elástico - ERD

A análise por detecção por recuo elástico foi empregada para determinar a concentração de hidrogênio nos filmes. A concentração obtida em cada um dos filmes foi usada para as simulações de RBS usando o código RUMP, visto que apesar do hidrogênio não causar retroespalhamento dos átomos utilizados para as medidas de RBS (no nosso caso, He⁺), o feixe irá sofrer perda de energia com a interação com os átomos de hidrogênio ao atravessar a amostra.

A medida de ERD é feita utilizando um feixe de íons incidindo na amostra a ser analisada e um detector colocado em um ângulo menor que 90° em relação ao feixe de forma se coletar os íons ejetados da amostra. Comparando o espectro obtido com o espectro de um padrão do elemento a ser analisado, é possível quantificar esse elemento.

Para as medidas de ERD utilizamos um feixe de He^+ com 2,2 MeV de energia. O detector foi posicionado a 30° e a amostra estava girada de um ângulo de 75° , ambos medidos em relação a direção definida pelo feixe incidente. As análises foram feitas com base na comparação com resultados obtidos a partir de uma amostra padrão com quantidade de hidrogênio conhecida [43] (um filme de a-Si:H depositado por PECVD fornecido pelo Laboratório Nacional de Legnaro, Itália). Na figura 3.7 temos um espectro típico de ERD obtido de um dos filmes de a-C:F:H.

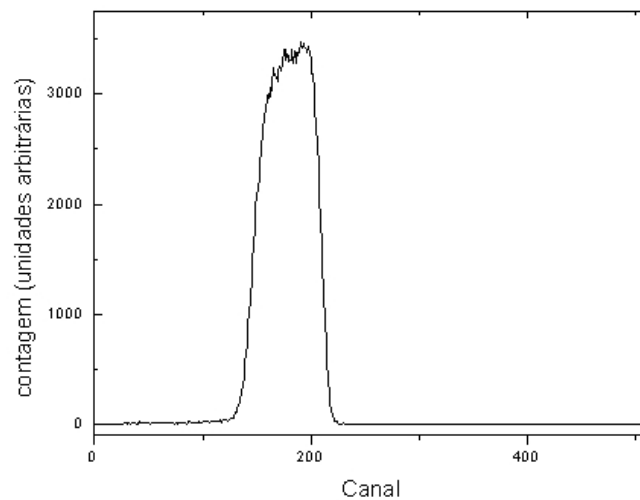


Figura 3.7: Espectro de ERD de um filme de a:C:F:H

3.6.3

Resultados das medidas por Feixe de Íons

Na tabela 3.2 temos os resultados obtidos pelas medidas de RBS e ERD em função da concentração de CF_4 na atmosfera precursora durante a deposição. Quando estudamos a taxa de deposição dos filmes observamos diversos regimes distintos: um primeiro onde a taxa de deposição aumenta seguido por um regime em que a taxa se mantém praticamente constante. Temos um terceiro regime onde ocorre uma queda acentuada nessa taxa e o último onde não há deposição de filme. Se analisarmos esses fatos juntamente com os dados da concentração química dos filmes, notamos que essas mudanças podem ser correlacionadas com a presença de flúor na atmosfera precursora e conseqüentemente, incorporado ao filme.

O primeiro regime ocorre quando da introdução de flúor na câmara. O motivo desse aumento foi explicado na subseção 3.5 pelo aumento na formação

Concentração relativa de CF ₄ (%)	Composição(at%)				Densidade Atômica (10 ²³ átomos/cm ³)
	C	H	F	O	
0	77	22	0	1	1,3
10	76	21	2	1	1,2
23	74	15	10	1	1,1
50	73	4	22	1	0,9
67	70	2	23	5	0,7
75	60	2	35	3	0,6
80	60±5	2±1	35±3	3±1	0,7±0,1

Tabela 3.2: Composição química e densidade atômica dos filmes depositados em função da concentração de CF₄ na mistura precursora. Na tabela indicamos também os erros típicos.

de ligações pendentes. Uma concentração de 10% de CF₄ na atmosfera é suficiente para o aumento na taxa de deposição e resulta em uma concentração de 2at.% de flúor no filme.

O segundo regime se dá quando a taxa de deposição varia muito pouco e ocorre para concentrações de CF₄ entre 10% e 67%. Observando os resultados apresentados na tabela 3.2, notamos que durante esse regime a soma das concentrações atômicas do flúor e do hidrogênio permanece em torno de 25 at.% enquanto o carbono permanece constante em torno de 75%. Enquanto a concentração de flúor cresce, a concentração de hidrogênio se reduz, ou seja, o flúor é incorporado no filme em substituição ao hidrogênio até que a concentração de hidrogênio no filme chegue a 2 at%, próximo ao limite de detecção do nosso aparato experimental que é de 1 at.%. Alguns trabalhos sugerem que a substituição preferencial do hidrogênio pelo flúor é devido ao fato das energia de ligação entre as ligações C-H serem menores que a das ligações C-F (as energias são mostradas na tabela 3.3) [21]. Com isso, as ligações C-H são mais facilmente quebradas quando submetidas ao bombardeio iônico.

Tipo de ligação	Energia da ligação (eV)
C-C	6,3
C-F	5,6
C-H	3,5

Tabela 3.3: Energia da ligação em moléculas diatômicas [21]

No terceiro regime ocorre redução na taxa de deposição. Vemos neste caso que o flúor passa a se incorporar no filme substituindo o carbono. Neste caso, com o aumento da concentração de CF₄ na atmosfera precursora e com um excedente de flúor em relação ao hidrogênio na câmara podemos incorporar uma concentração maior de flúor favorecendo a formação de átomos

de carbonos com uma, duas ou três ligações terminais com flúor. Quando quatro átomos de flúor se ligam ao carbono, ocorre a volatilização da molécula de CF_4 formada. Neste regime ocorre então uma concorrência entre a formação de filmes e a erosão provocada pela volatilização. Essa redução da taxa de deposição se torna mais acentuada à medida que é aumentada a concentração de CF_4 na câmara até o limite onde a taxa de erosão e a taxa de deposição têm o mesmo valor. No nosso caso isso ocorreu para 90% de CF_4 na atmosfera precursora na câmara. Para pressões parciais maiores entramos no último regime onde não temos mais a formação de filmes e sim a erosão da camada adesiva de carbono amorfo depositado pela formação de CF_4 e, posteriormente, a erosão do substrato de silício com a formação de SiF_4 .

A densidade atômica dos filmes diminui com o aumento de CF_4 na câmara. Todos os filmes foram depositados com a mesma tensão de autopolarização, com isso não estamos modificando a energia fornecida para os íons, porém, a distribuição dessa energia pelos íons formados a partir das moléculas de C_2H_2 é diferente da distribuição verificada para os íons formados a partir da fragmentação do CF_4 [44]. Os íons provenientes da dissociação ou simples ionização de CF_4 têm átomos de massas semelhantes, então a energia se distribui igualmente por esses átomos diminuindo a energia de bombardeio por cada um dos átomos. No caso dos íons formados a partir da dissociação de moléculas de C_2H_2 temos átomos de massa muito diferente. Nesse caso a energia de bombardeio será essencialmente adquirida pelos átomos de carbonos do íon formado (neste caso, um ou dois átomos). A densidade do filme está relacionada à intensidade do bombardeio iônico: para energias pequenas temos filmes menos densos. Deste modo, os filmes formados com mais CF_4 na atmosfera precursora se tornam menos densos.

Uma pequena contaminação por oxigênio foi encontrada em todos os filmes. Essa contaminação se deve à contaminação no gás acetileno utilizado para a deposição. Além disso, para os filmes menos densos, o aumento do oxigênio pode se dar a partir do aumento na porosidade dos filmes que permite a incorporação de gases contaminantes atmosféricos após a remoção da amostra da câmara e a sua exposição ao ar.

3.7

Resultados - Análise Estrutural

A análise estrutural dos filmes foi feita utilizando a espectroscopia vibracional Raman e a espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS). Na espectroscopia Raman observamos as densidades de estados de

fonons do material. Nas medidas de XPS observamos as ligações químicas. Neste caso podemos, por exemplo, determinar se os átomos de carbono estão ligados a um, dois ou três átomos de flúor.

3.7.1

Espectroscopia Raman

Um fóton ao incidir sobre um material pode sofrer um espalhamento excitando modos eletrônicos, rotacionais e vibracionais característicos do material. Dois fenômenos são os responsáveis pelos modos vibracionais, o espalhamento Rayleigh e o espalhamento Raman. Os espalhamentos possuem regras de seleção distintas. Para radiação com um único comprimento de onda, se um dos espalhamentos vibracionais ocorre para uma dada ligação entre dois átomos o outro não ocorre.

O espalhamento Rayleigh ocorre quando a luz sofre um espalhamento elástico, ou seja, um fóton incidente com uma frequência ν não sofre mudança no seu comprimento de onda. Os modos vibracionais excitados nesse caso mudam os dipolos elétricos no material porém não alteram a sua polarizabilidade.

No espalhamento Raman, um fóton com uma frequência incidente ν_i ao ser espalhado sairá com uma frequência ν_f diferente da incidente. Essa diferença de frequências $\nu_i - \nu_f$ é resultante do espalhamento inelástico sofrido pela luz. Um espectro Raman tem como eixos a intensidade do espalhamento e o deslocamento Raman, que vem a ser a diferença dos inversos dos comprimento de onda do fóton incidente e do espalhado (número de onda, unidade de cm^{-1}).

A origem do espectro Raman pode ser explicado usando a teoria eletromagnética clássica para investigar a interação da radiação eletromagnética com uma molécula isolada. Considerando uma onda com uma frequência inicial ν_i com um vetor campo elétrico \vec{E} , podemos escrever o campo como sendo:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_i t)$$

Onde E_0 é a amplitude e t o tempo. Se uma molécula diatômica com esse fóton, o momento de dipolo induzido é dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_i t) \quad (3-3)$$

Onde α é a polarizabilidade.

Se a molécula vibra com uma frequência ν_m , o deslocamento nuclear q pode ser escrito como :

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad (3-4)$$

onde q_0 é a amplitude vibracional. Para pequenas amplitudes α é uma função linear de q , podemos então escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (3-5)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ é a taxa de mudança de α com respeito a mudança da posição q em relação a posição de equilíbrio. Combinando as equações 3-3, 3-4 e 3-5 temos:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_m t) = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_i t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_i t) \cos(2\pi\nu_m t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_i t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \left\{ \cos [2\pi(\nu_i + \nu_m)t] + \cos [2\pi(\nu_i - \nu_m)t] \right\} \end{aligned} \quad (3-6)$$

O primeiro termo da equação 3-6 é o que descreve o espalhamento Rayleigh, o segundo termo é o que descreve o espalhamento Raman com radiação com frequências $\nu_i + \nu_m$ (anti-Stokes) e $\nu_i - \nu_m$ (Stokes). Na figura 3.8 temos uma representação gráfica do espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes. Os modos ocorrem simultaneamente, dependendo do estado vibracional inicial das moléculas no material. À temperatura ambiente, a maior parte das moléculas se encontra no estado fundamental, com isso as linhas Stokes possuem uma intensidade maior. A diferença na intensidade entre as linhas Stokes e anti-Stokes pode ser usada como uma medida da temperatura do material, pois quanto maior a temperatura, maior será a quantidade de moléculas fora do estado vibracional fundamental. No caso de um sólido, maior será a quantidade de fonons fora do seu estado fundamental.

Em filmes de carbono amorfo, duas bandas características são ativas para espectroscopia Raman em torno de 1355 cm^{-1} e em 1575 cm^{-1} respectivamente denominadas bandas D (de desordem) e G (de grafite). A banda G é devido a pequenos domínios gráficos presentes nos filmes e tem uma simetria E_{2g} [45]. Esta simetria pode ser vista na figura 3.9 e envolve movimentos das ligações de pares de carbono sp^2 no plano. O pico D é um modo de respiração dos átomos com simetria A_{1g} [45] como indicado na figura 3.9. Este modo é proibido para um grafite perfeito, só se tornando ativo na presença de desordem. O

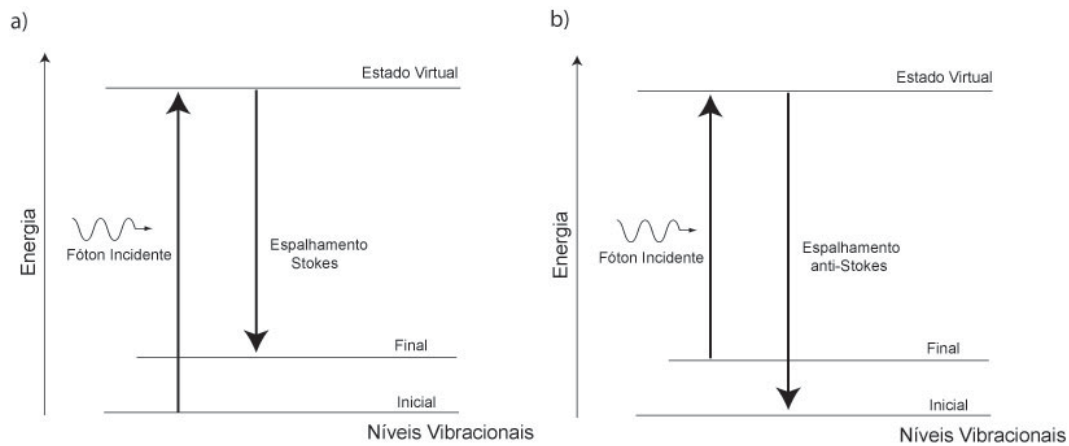


Figura 3.8: Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman; a) Espalhamento Raman Stokes b) Espalhamento Raman anti-Stokes

aparecimento da banda D pode ser explicado por uma grande número de picos de densidade de estados em pontos $k \neq 0$ na zona de Brillouin. Em filmes de carbono amorfo, que não têm simetria translacional de longo alcance, o momento do cristal não necessita ser conservado e os fonons de qualquer vetor \vec{k} atravessando a zona de Brillouin podem contribuir para o espectro Raman [46]. A posição e a largura e a razão das intensidades dessas bandas podem ser associadas ao tamanho e ao número de domínios grafíticos [45, 46].

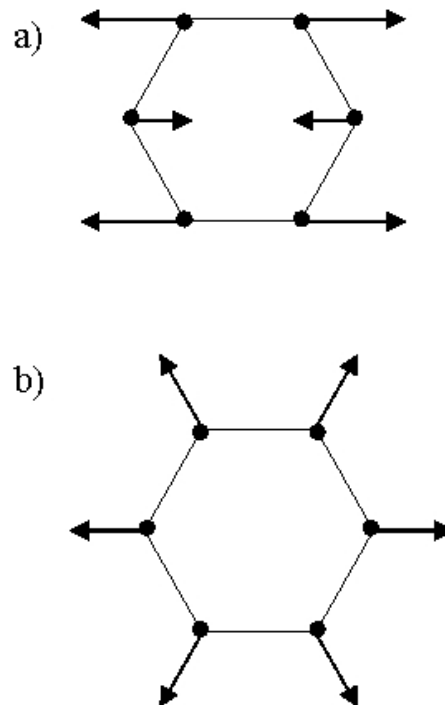


Figura 3.9: Modos de simetria a) E_{2g} e b) A_{1g}

Resultados-Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) utilizando um equipamento Renishaw 2000 com um laser de Argônio ($\lambda=514\text{nm}$) e em geometria de retroespalhamento. A potência do laser nas medidas foi de $\sim 10\text{mW}$ e o diâmetro do feixe entre 2 e 3 μm . As medidas foram feitas no ar e a temperatura ambiente.

Na figura 3.10 são mostrados os espectros obtidos para os filmes com diferentes concentrações de flúor. Pode se observar o fundo de luminescência bastante acentuado para os filmes com mais de 22at.% de concentração de flúor. No filme com 35at.% de flúor o fundo é tão intenso que não é possível identificar as bandas D e G. Um fundo de luminescência intenso nesses filmes é um indicativo de filmes poliméricos [8, 47]. Associando esses resultados com a redução nas densidades atômicas obtidas nas medidas de RBS para os filmes com o fundo de luminescência mais intenso, temos indicação que a incorporação de flúor leva a formação de filmes tipo-poliméricos [8, 18].

Os espectros foram deconvoluídos em duas gaussianas após a remoção do fundo de luminescência. As gaussianas estão associadas às bandas D e G características do carbono amorfo e os dados de posição, largura e razão entre as intensidades podem ser vistas na tabela 3.4.

F at. %	Banda D		Banda G		$\frac{I_D}{I_G}$
	ω_D (cm^{-1})	Γ_D (cm^{-1})	ω_G (cm^{-1})	Γ_D (cm^{-1})	
0	1329	200	1536	146	0,26
2	1338	216	1539	148	0,35
10	1341	203	1540	145	0,34
22	1360	176	1553	141	0,28
35	-	-	-	-	-

Tabela 3.4: Dados sobre os espectros Raman: posição do pico (ω), largura do pico (Γ) e razão das intensidades das bandas D e G ($\frac{I_D}{I_G}$)

As posições e as larguras da banda D nos espectros são praticamente constantes. A posição da banda G sofre um pequeno deslocamento de 1536 para 1553 cm^{-1} com a incorporação de flúor e uma ligeira redução na largura da banda, de 148 para 141 cm^{-1} . A razão das intensidades $\frac{I_D}{I_G}$ permanece praticamente constante. Esses resultados sugerem um pequeno aumento no número e /ou no tamanho dos domínios gráfiticos. Entretanto, mais significativo é o progressivo aumento do fundo de luminescência que indica uma progressiva polimerização do filme com o aumento do conteúdo de flúor.

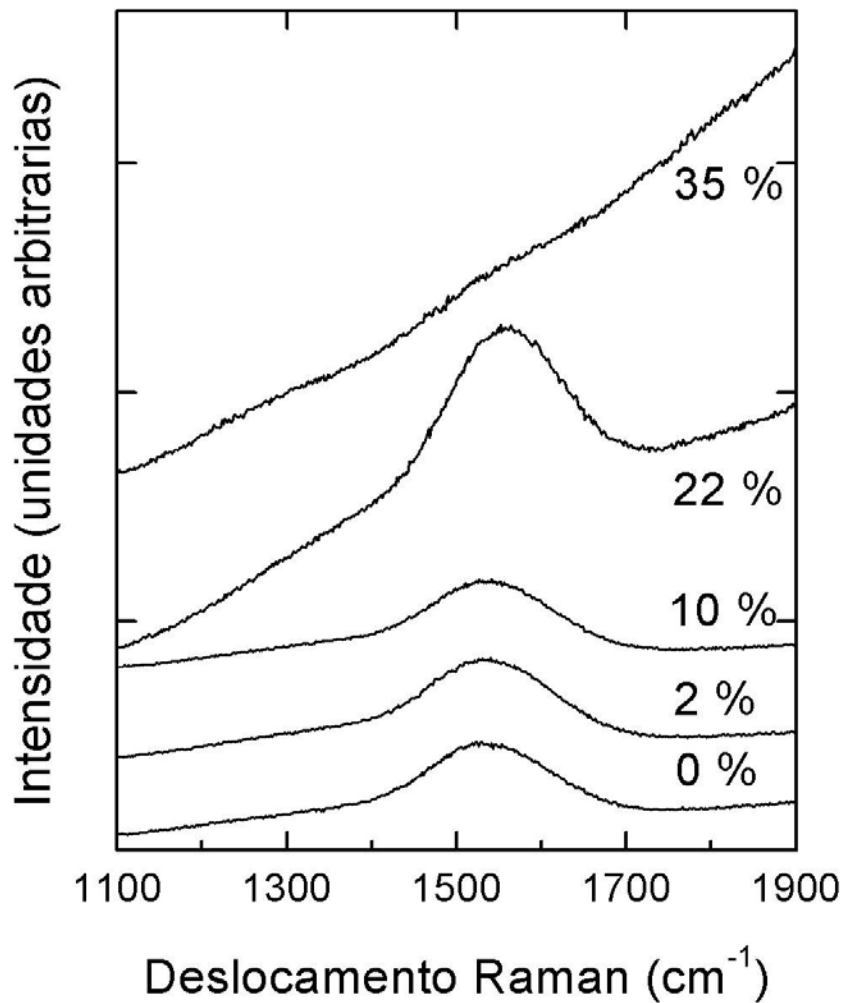


Figura 3.10: Espectroscopia Vibracional Raman

3.7.2

Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X

A espectroscopia de fotoelétrons se baseia no efeito fotoelétrico descrito por Einstein no início do século XX. Nesta técnica temos uma fonte de raios-X que gera um feixe que interage com a amostra. Quando o fóton atravessa a amostra, pode ocorrer sua absorção ocasionando a ejeção de um elétron de menor energia que a do raio-X. O elétron ejetado tem energia cinética dada pela equação 3-7, onde $h\nu$ é a energia do raios-X, E_l a energia de ligação do elétron ejetado e Φ a função trabalho do analisador usado para coletar os elétrons [48–50].

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi \quad (3-7)$$

Os analisadores utilizados para análise dos fotoelétrons são predominantemente de dois tipos: o analisador concêntrico cilíndrico e o analisador hemisférico. No nosso caso foi utilizado um analisador hemisférico com raio de 1,25m. Esses analisadores se constituem de duas placas paralelas com um campo elétrico aplicado entre elas de forma que apenas elétrons com uma certa energia atravessem o analisador sem colidir com as placas. Podemos trabalhar de duas formas para fazer uma varredura de todas as energias possíveis dos elétrons ejetados: a primeira é variando o campo elétrico entre as placas e uma segunda que é manter fixo esse campo e variar a energia de entrada através da desaceleração por um campo aplicado na entrada do analisador. O equipamento possui uma lente eletrostática com objetivo de focalizar os elétrons na entrada do analisador. No final da trajetória do analisador existem detectores tipo *channeltron* para detectar os elétrons [48, 49].

As medidas de XPS produzem informação sobre as camadas superficiais da amostra. De fato, apesar dos raios-X poderem atravessar a amostra toda, os elétrons ejetados e que são detectados originam-se das primeiras camadas atômicas, podendo variar de umas quinze camadas atômicas a uma ou duas, dependendo da amostra e do ângulo de ejeção dos elétrons da amostra. Isso ocorre porque elétrons produzidos em camadas mais internas sofrem espalhamentos múltiplos tal que sua energia ao ser detectado não tem mais correlação possível com a energia de ligação do átomo. Por esse motivo a superfície da amostra precisa se manter inalterada durante a coleta de dados, isso obriga a utilização de pressões de trabalho de ultra alto vácuo (abaixo de 10^{-7} Pa) para se tenha algumas horas antes que a formação de uma monocamada de contaminantes na superfície a amostra seja completada [48, 49].

Resultados-XPS

As medidas de XPS foram realizadas utilizando uma estação Omicron UHV com um analisador hemisférico EA125 durante a minha estadia na Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a supervisão do Prof. Israel Baumvol e do Dr. Cláudio Radke. Os espectros foram obtidos com uma fonte de raios-X de magnésio ($K_{\alpha}=1253,6$ eV) e o ângulo de ejeção dos elétrons foi de 45° . Não foi realizado nenhum procedimento de limpeza com bombardeio de íons de argônio para evitar mudanças estruturais no filme ou erosão preferencial de átomos da superfície. Uma contaminação superficial causada por hidrocarbonetos e óxido de carbono se formou na superfície durante o tempo que a amostra ficou exposta ao ambiente. O oxigênio foi observado

nos espectros permanecendo constante para todos os filmes, provavelmente devido a essa contaminação. Por ser um contaminante superficial, na análise dos filmes não levaremos em conta a presença do oxigênio. Foi obtido um espectro exploratório na faixa de energia entre 0 e 1100 eV para todos os filmes de forma a verificarmos se havia a presença de mais algum contaminante. Além do oxigênio, não foi detectado mais nenhum elemento dentro do limite de detecção do aparelho, que é de 1 at%. Além do espectro exploratório, foram obtidos espectros com alta resolução em energia dos níveis C_{1s} , F_{1s} e O_{1s} .

Na figura 3.11 temos os espectros obtidos dos filmes com 0, 2, 23 e 35 at.% de flúor na sua composição química. Nestes espectros notamos a presença dos picos de carbono 1s (284,5 eV) e do oxigênio 1s (535 eV). Com a introdução de flúor, temos o aparecimento de um pico em 670 eV, característico do flúor. O pico do oxigênio é constante em todos os espectros. Como a presença de oxigênio se deve principalmente a contaminação após exposição ao ar, será feita a suposição que ele não interfere na estrutura do filme.

Na figura 3.12 apresentamos os espectros detalhados dos picos na região do carbono 1s. O ajuste dos picos dos espectros foi feita utilizando o código gratuito XPSPeak [51]. Antes do ajuste dos picos dos espectros o fundo foi removido usando o método Shirley que leva em conta os espalhamentos inelásticos do elétron ao ser ejetado da amostra. Os filmes analisados são dielétricos, por esse motivo, durante a irradiação com raios-x os espectros sofreram um deslocamento da posição esperada dos picos devido ao acúmulo de carga na amostra. Quando das análises, a posição dos picos foram deslocados linearmente de modo que a posição da ligação carbono-carbono ficasse sempre em 284,5 eV. O espectro de Au foi também medido para controlar a calibração em energia do sistema. Para os ajustes se procurou manter a largura média de todos os picos com valores próximos a 1,8 eV, e as posições foram fixadas para realizar os ajustes. Na tabela 3.5 estão listadas todas as energias de ligações usadas na análise.

Ligação Química	Energia de Ligação (eV)
C-C ou C-H	284,5
C-CF	286,5
C-O	286,9
C-F	288,8
C-F ₂	291,2
C-F ₃	293,9

Tabela 3.5: Posição em energia de ligação para as ligações químicas estudadas na região do carbono 1s [38,52,53]

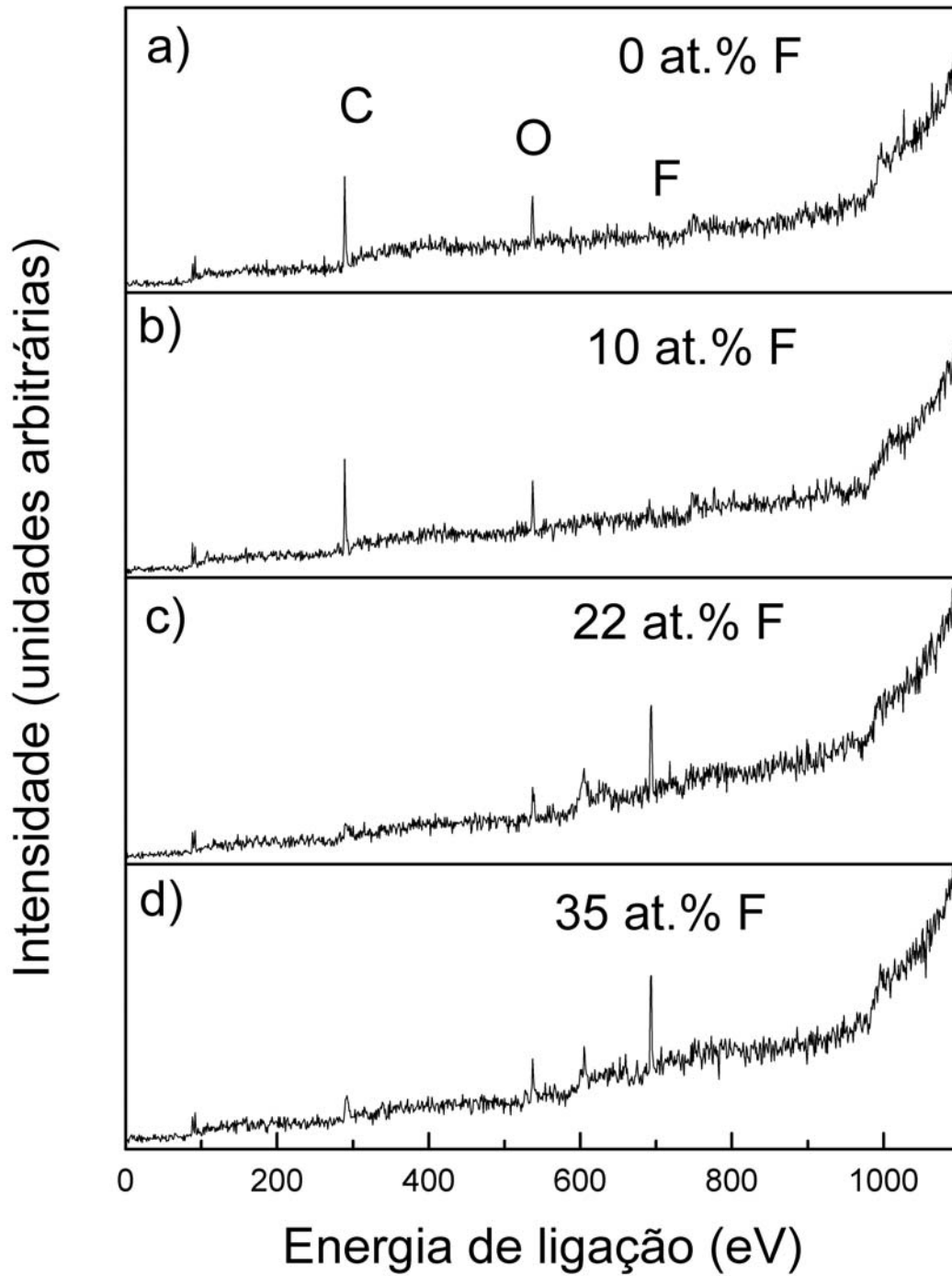


Figura 3.11: Espectros completos de diversos filmes: a) 0 at.%F b) 10 at.%F c) 22 at.%F d) 35 at.%F

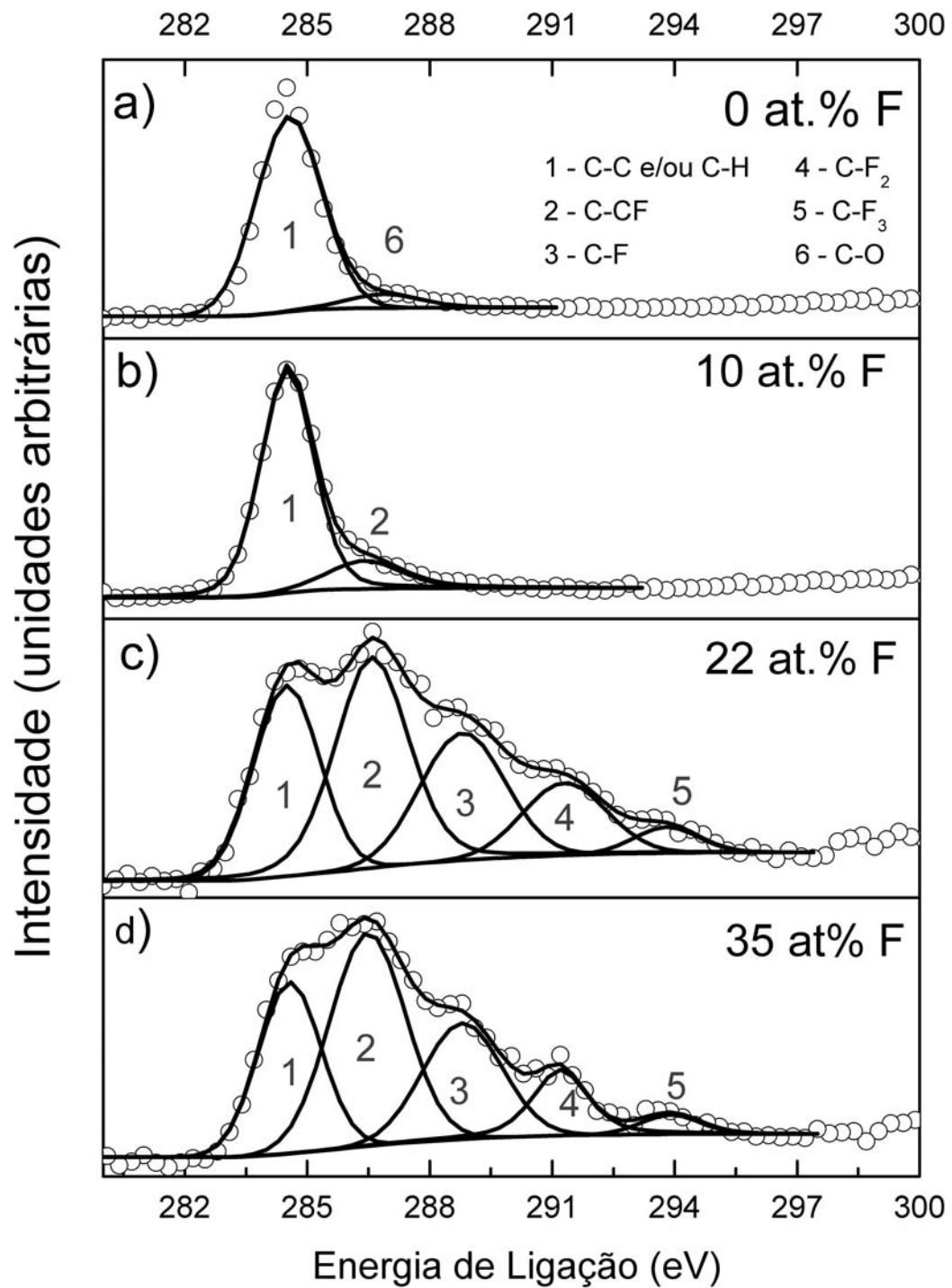


Figura 3.12: Espectros na região do carbono 1s para diversos filmes com diferentes composições químicas: a) 0 at.%F b) 10 at.%F c) 22 at.%F d) 35 at.%F [38,52,53]

Notamos que o espectro para o filme com 0 at.% de flúor apresenta dois picos, um devido a ligação C-C fixado em 284,5 eV e um pequeno pico devido a contaminação pelo oxigênio. Nos espectros obtidos de filmes que contém flúor, a contribuição das ligações C-O é muito menor que a das ligações C-F. No espectro com 2 at.% de flúor já notamos a presença de um pico em 286,5 eV devido as ligações C-CF. O pico C-CF que aparece nos espectros é devido a uma distorção na ligação C-C causada por uma perturbação que o flúor ligado ao primeiro vizinho de carbono causa na ligação C-C. A energia de ligação de um átomo de carbono ligado a outro átomo de carbono normalmente é observado na energia de 284,5 eV, porém, um átomo de flúor na vizinhança de um desses átomos de carbono formando uma ligação C-F com energia de 288,8 eV é capaz de perturbar o segundo átomo de carbono, distorcendo as ligações C-C, deslocando essas ligações para 286,5 eV. Esta perturbação é causada pela eletronegatividade do flúor (o flúor é o elemento mais eletronegativo conhecido).

Nos espectros obtidos das amostras com uma maior concentração flúor vemos a presença de diversos picos com contribuições importantes no espectro relacionados às ligações C-CF (286,5 eV), C-F (288,8 eV), C-F₂ (291,3 eV) e C-F₃ (283,8 eV) [38, 52, 53]. A presença desses picos, em especial o aumento do pico da ligação C-F₂, sugere a possibilidade de mudanças tribológicas no material, se aproximando a algumas características do Teflon®.

3.8

Resultados - Propriedades Mecânicas

Para o uso de materiais como revestimento protetor é importante saber suas propriedades mecânicas. No nosso caso, realizamos medidas de tensão interna e dureza dos filmes. A tensão interna é importante por ser um fator limitante na espessura dos filmes, para garantir a estabilidade dos filmes sobre os substratos.

3.8.1

Tensão Interna

Uma deformação no arranjo dos átomos dos materiais pode provocar o aparecimento de tensão interna. Essas tensões são formadas durante o crescimento dos filmes e podem ter como causas a diferença do coeficiente de dilatação térmico entre o substrato e o filme e/ou distorções das ligações químicas. Um problema ocasionado por tensão internas elevadas é facilitar o

descolamento do filme do substrato caso não se tenha forte adesão entre as duas superfícies na interface filme/substrato.

A tensão interna dos filmes é capaz de modificar a curvatura dos substratos sobre os quais são depositados. A fórmula de Stoney relaciona a variação dessas curvaturas e a espessura do filme com a tensão interna segundo a equação 3-8, onde Y e ν são respectivamente o módulo de Young e a razão de Poisson do substrato (para o silício $Y=113\text{GPa}$ e $\nu=0,42$ [54]), h a espessura do substrato, t a espessura do filme e R_f e R_i são os raios de curvatura inicial do substrato e a curvatura final do filme+substrato [55].

$$\sigma = \left[\frac{Y}{1 - \nu} \right] \cdot \left[\frac{h^2}{6t(R_f - R_0)} \right] \quad (3-8)$$

No nosso caso, as medidas da espessura dos filmes e curvatura inicial e final dos substratos foram feitas utilizando um perfilômetro DEKTAK 3 do Laboratório Van de Graaff - PUC-Rio. Os substratos foram previamente selecionados usando como critério a sua curvatura. O critério foi o de não se utilizar para essas medidas substratos onde a altura h entre a curvatura do substrato e a base formada por uma linha reta entre o ponto inicial e o ponto final da medida (figura 3.13) fossem maiores que 25nm. O arco percorrido sobre a superfície para essas medidas foi de 1cm. Isto foi feito para minimizar grandes variações na curvatura inicial e minimizar o fato do modelo proposto por Stoney supor inicialmente um substrato idealmente plano.

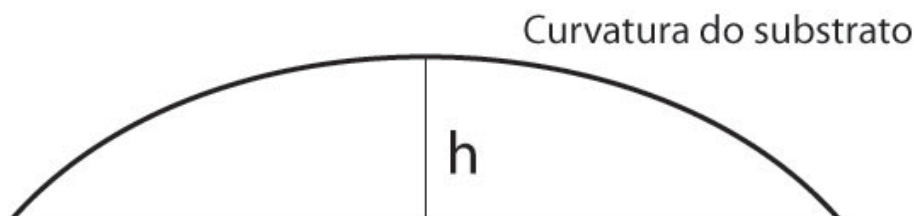


Figura 3.13: Esquema identificando a curvatura dos substratos

A figura 3.14 mostra os resultados das medidas das tensões internas realizadas nos filmes de a-C:F:H em função da concentração de flúor nos filmes.

Os resultados mostram que a incorporação de flúor nos filmes reduz a tensão interna de 1,5 GPa compressiva para uma tensão de poucos Mpa tensiva. Podemos atribuir a redução na tensão interna às mudanças estruturais causadas no filme pela incorporação do flúor. Os resultados de espectroscopia Raman indicam uma mudança de um filme tipo-diamante para um filme tipo-polimérico quando aumenta a concentração de flúor. Esses resultados combinados com a redução da densidade atômica obtida por feixe de íons

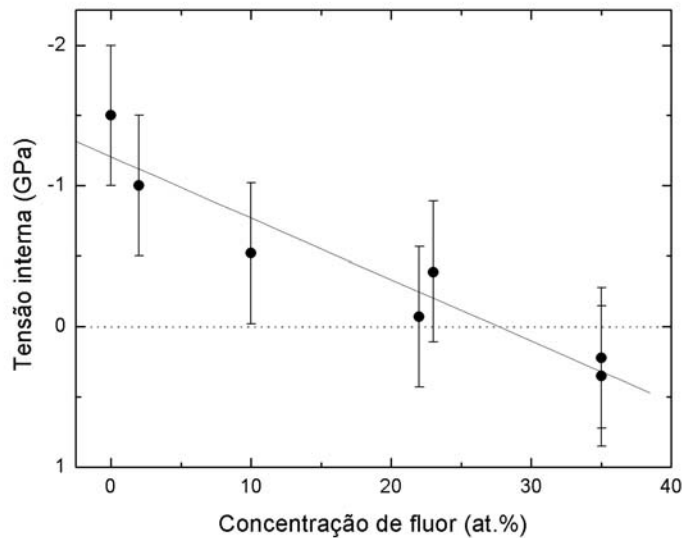


Figura 3.14: Tensão interna em função da concentração de flúor nos filmes. A linha é um guia para os olhos.

sugerem um filme com uma estrutura com menor grau de interconectividade, favorecendo um maior relaxamento da estrutura.

3.8.2 Dureza

A dureza de um material está relacionada com a forma estrutural, as energias de coesão, tipo de ligação química e deformações estruturais (impurezas, defeitos, vazios). O diamante é o material mais duro conhecido por ser formado exclusivamente de carbonos unidos por ligações covalentes formando hibridizações sp^3 com alta energia de coesão. Filmes de carbono amorfo são materiais com uma dureza elevada, podendo chegar a algumas dezenas de GPa dependendo da forma que são produzidos como mencionado no capítulo 2.

As medidas de dureza podem ser feitas em escala microscópica e nanoscópica. No caso de medidas em escala microscópica usamos um microindentedor com uma ponta de formato definido (Vickers - ponta piramidal de base quadrada com o ângulo entre a base e as faces da pirâmide de 136° ou Knoop - ponta piramidal com base rômica onde a razão entre os diagonais maior e menor são de 7,11 e a altura da pirâmide tem 4 vezes o comprimento da menor diagonal) [50]. Com uma força aplicada conhecida, é feita a indentação de amostra. Após a indentação, medimos a largura das diagonais da figura

impressa na superfície com um microscópio óptico. Essa largura é relacionada com a profundidade de penetração. Para materiais mais duros, menor será a profundidade de penetração. Utilizando um material como referência para calibração do instrumento, pode-se determinar a dureza de outros materiais. Esse método de análise é eficiente sempre que é possível desprezarmos a elasticidade do material e supondo que o substrato não cause interferência na medida, ou seja, a indentação não pode ser muito profunda com relação a espessura do filme. É geralmente aceito que, no caso de filmes finos, a indentação não deva ser maior que 20% da espessura dos filmes.

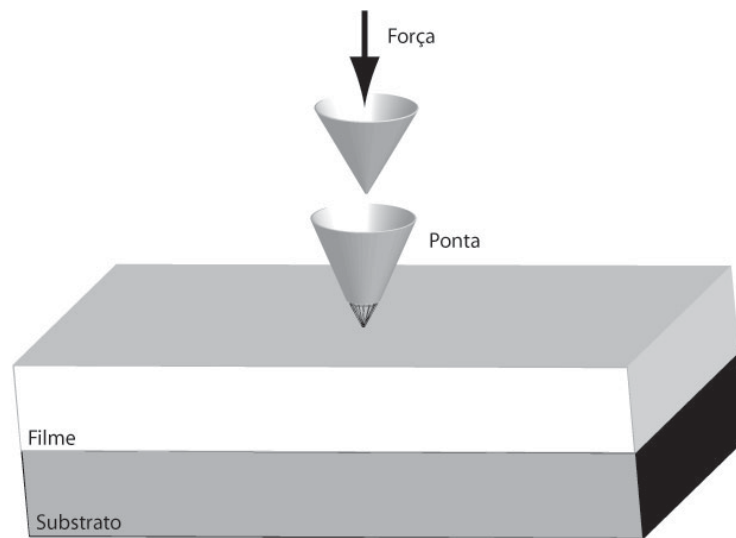


Figura 3.15: Esquema do método padrão de indentação

As medidas de dureza em filmes finos (espessuras menores que $1 \mu\text{m}$) são normalmente feitas usando um nanoindentador devido à necessidade de termos pequenas profundidades de indentação. A geometria da ponta também é conhecida e a mais empregada em equipamentos comerciais é a Berkovich. O método normalmente empregado para as medidas de dureza com indentações sub-micrométricas é o proposto por Oliver e Pharr [56, 57]. O método propõe que se aplique uma força conhecida em uma ponta de diamante na direção normal à superfície do filme. Durante a indentação (ou aplicação da carga) e a remoção da ponta do filme (retirada da carga) é medido o deslocamento efetuado pela ponta no interior do filme (figura 3.15). Com isso obtemos uma curva de carga (F) em função do deslocamento (h) no interior do filme. Dessa curva é possível obter para cada carga máxima aplicada (F_{max}) o deslocamento máximo produzido (h_{max}), a inclinação da curva de descarregamento ($S = \frac{dF}{dh}$) e o deslocamento determinado por extrapolação linear da curva de descarregamento para carga zero (h_0) (figura 3.16). A diferença entre essa extrapolação linear obtida pela inclinação da curva de

deslocamento e a posição medida quando se tem uma força zero aplicada na ponta está relacionada à plasticidade do material e do indentador. A dureza H é definida como a força máxima aplicada pela ponta em relação a área de contato da ponta na amostra (obtida pelo conhecimento da geometria da ponta e da profundidade de penetração)(equação 3-9).

$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad (3-9)$$

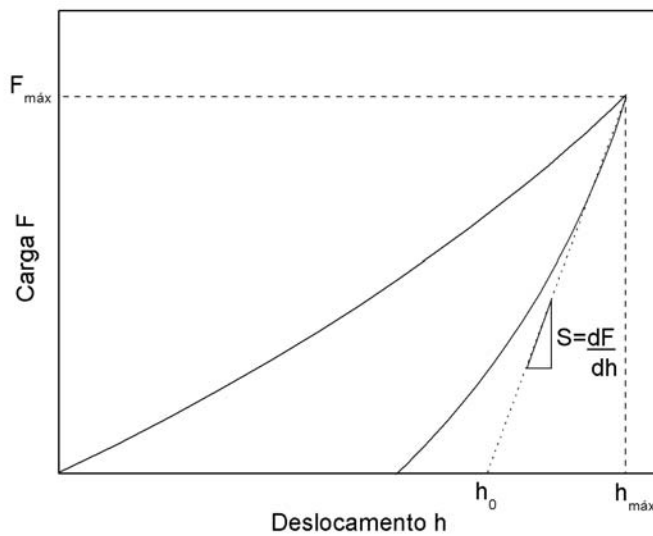


Figura 3.16: Curva típica de carga x deslocamento

As medidas de dureza foram realizadas pelo Dr. Luiz G. Jacobsohn no Laboratório Nacional de Los Alamos usando um Nanoidenter II da Nanoinstruments com carga máxima de 20 nN. Os valores finais das durezas dos filmes foram obtidos de uma média de 6 indentações em diferentes regiões com penetrações menores que 20% da espessura das amostras. A dureza dos filmes foi obtida usando o método Oliver e Pharr [56, 57].

Na figura 3.17 temos os resultados das medidas de dureza em função da concentração de flúor em at.%.

O gráfico mostra uma redução da dureza de 13 GPa para o filme sem flúor para 1 GPa para 35 at.% de flúor. Observando esses resultados juntamente com os resultados de tensão interna notamos que um filme com 22 at.% de flúor não possui praticamente nenhuma tensão interna e a sua dureza é reduzida de um fator ~ 3 quando comparado com o filme sem flúor. Apesar de não ser pequena, ainda assim o filme com essa composição química tem uma dureza

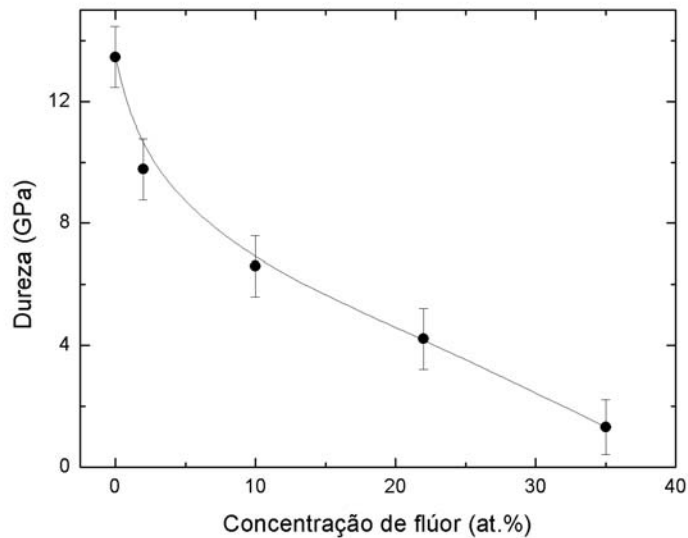


Figura 3.17: Dureza em função da concentração de flúor nos filmes. A curva é apenas um guia para os olhos.

que é comparável a do aço inoxidável (~ 3 GPa) e é cerca de dez vezes maior com relação ao Teflon[®] PFTE (polytetrafluoroethylene) é [5, 25].

A redução na dureza está relacionada com a diminuição da energia de bombardeio por átomo provocado pelo aumento da concentração de CF_4 na atmosfera precursora. Esta redução do bombardeio foi explicada ao se apresentar os resultados de densidade atômica na seção 3.6.34. Então o aumento de CF_4 na atmosfera precursora leva a produção de filmes pouco densos e macios.

3.9

Resultados - Nanotribologia e Ângulo de Contato

O ângulo de contato, o coeficiente de atrito e a rugosidade são medidas da superfície de um material e são importantes para revestimentos protetores por ser a superfície a região que está em contato e submetida ao desgaste. O ângulo de contato de um material tem forte relação com a energia superficial. O coeficiente de atrito é um parâmetro importante quando se trata de revestimento de alguma parte móvel, e juntamente com as medidas de dureza pode indicar uma maior resistência ao desgaste. Em escala nanoscópica, a rugosidade é um dado importante para determinar o uso em aplicações tecnológicas onde poucas camadas atômicas de diferença de espessura entre um ponto e um

vizinho podem ser capazes de inviabilizar a sua utilização, como é o caso dos discos rígidos e dispositivos eletrônicos.

3.9.1 Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato podem ser feitas empregando diversos métodos, nesta tese nos fixaremos no método de gota *sessile* estático [58]. Neste método se coloca em contato com o material um pequeno volume de água destilada formando uma gota sobre a sua superfície. Esta gota em grande parte das situações está sujeita a um equilíbrio termodinâmico que envolve três meios distintos em três fases distintas: amostra - fase sólida, água - fase líquida e ar - fase gasosa. A forma da gota na região onde ocorre a interface entre essas três fases será dada pelas energias envolvidas neste sistema. Essa forma é sensível aos três meios envolvidos, porém a fase gasosa e a líquida podem ser controladas, sofrendo pouca variação, deixando como a única variável deste sistema a energia superficial do sólido [59, 60].

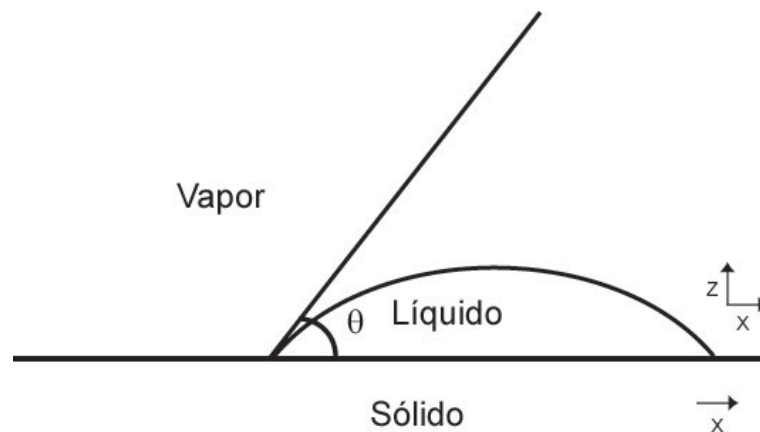


Figura 3.18: Região onde se mede o ângulo de contato no limite das fases sólida, líquida e vapor. O ângulo de contato é θ

Na situação onde ocorre a formação da gota, o ângulo de contato θ é dado pela condição onde ocorre o equilíbrio das forças macroscópicas atuantes. Definindo as energias por área: γ_{sl} entre o sólido e a gota líquida, γ_{sv} entre o sólido e o vapor e γ entre a gota líquida e o vapor.

Uma representação pictórica da situação que ocorre entre o filme e as fases gasosa e líquida pode ser vista na figura 3.18, onde a linha que forma o ângulo θ com o sólido é a região de contato entre o líquido e o sólido. Deslocando-se essa linha de contato uma distância dx , expõe-se uma área Ldx ao vapor, onde L é o tamanho do sistema na direção \hat{y} , o que corresponde a uma mudança na energia livre de $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})Ldx$, desde que a área exposta não tenha mais

contato entre a gota e a superfície. A interação vapor-líquido por outro lado tem sua área reduzida em $L\cos(\theta)dx$. A variação na energia livre dF é dada por:

$$dF = L(\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma \cos \theta)dx \quad (3-10)$$

Fazer $\frac{dF}{dx} = 0$ é equivalente a fazer o equilíbrio das forças na direção \hat{x} , obtemos a equação de Young [58–60]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (3-11)$$

A equação de Young (3-11) para o caso onde $\gamma_{sl} - \gamma_{sv} > \gamma$ fornece $\theta > \frac{\pi}{2}$, no caso em que $\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$, porém $\gamma_{sl} - \gamma_{sv} > \gamma$, então $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$. E, quando $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma$ ou $\gamma_{sl} + \gamma < \gamma_{sv}$, não haverá formação de gota.

A forma que a gota irá ter sobre um material dependerá de uma competição entre dois pares de interações. O primeiro é a interação entre a gota e o material que pode ser energeticamente favorável ao espalhamento da gota pela superfície. Esse espalhamento implica em um aumento da área de contato entre a segunda interação entre fluido e a fase gasosa. Este aumento da área de contato provoca um aumento da energia da tensão superficial entre a gota e o vapor e pode reduzir a molhabilidade do filme. Quando a interação sólido-líquido domina, se tem uma superfície completamente molhada, porém quando o termo da tensão superficial entre a gota e o vapor é dominante a superfície é parcialmente molhada e ocorre a formação de uma gota [59]. Na figura 3.19 mostramos as situações para uma gota de água ao tocar uma superfície.

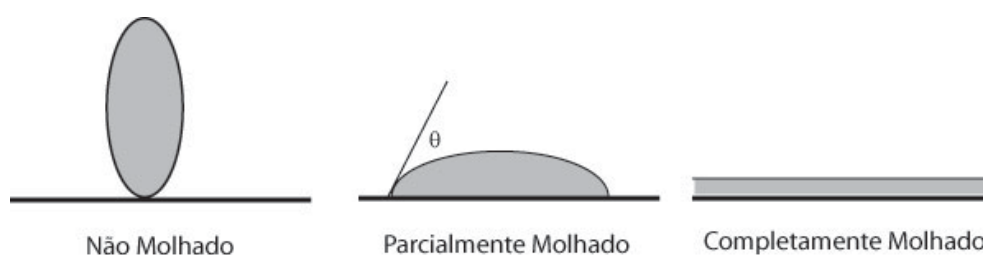


Figura 3.19: Situações para uma gota ao tocar uma superfície. A superfície encontra-se completamente molhada com um ângulo de contato $\theta=0^\circ$, parcialmente molhada para $0^\circ < \theta < 180^\circ$ e não molhada para $\theta=180^\circ$

O ângulo de contato θ foi medido usando um goniômetro construído na PUC-Rio como parte dessa tese. O goniômetro é formado por um trilho de alumínio sobre o qual existem quatro bases: a primeira para suporte de uma câmara CCD para captura da imagem da gota, a segunda para suporte de uma seringa com um parafuso de movimento micrométrico Mitutoyo para controle



Figura 3.20: Goniômetro para medida de ângulo de contato

do volume da gota, a terceira, para o suporte da amostra com 3 parafusos para nivelamento e a última para iluminação com uma lâmpada dicróica difusa. A câmara CCD utilizada foi uma Toshiba modelo IK-540A. Foi utilizada com a câmara, uma lente Canon PH6x8 Macro com 3 filtros close-up num total de +9 di (filtros +2, +3 e +4). Uma foto do goniômetro pode ser vista na figura 3.20. A captura das imagens foi feita por uma placa de captura Pinnacle DC-10 plus com o programa de captura da própria placa. As imagens foram analisadas e os ângulos foram obtidos usando o código ImageJ [61].

As medidas foram realizadas no goniômetro anteriormente descrito com gotas de mesmo volume de água destilada. Imagens de duas gotas em dois filmes com diferentes ângulos de contato podem ser vistas na figura 3.21

O resultados das medidas de ângulo de contato estão mostrados na figura 3.22. O ângulo de contato do Teflon[®] também está indicado na figura e foi obtido medindo uma amostra de Teflon[®] no mesmo equipamento. Os valores medidos estão dentro dos valores de referência obtidos pela Dupont que são entre 90 e 111° [5]. A incorporação do flúor nos filmes e a formação de grupos C-F_x leva à formação de filmes mais hidrofóbicos com o valor do ângulo de contato passando, de 72°, para os filmes sem flúor, para 95° para os filmes com 35at.% de flúor indicando uma aproximação ao ângulo de contato do Teflon[®]. Os erros indicados foram obtidos pelo desvio padrão de uma série de 20 medidas independentes.

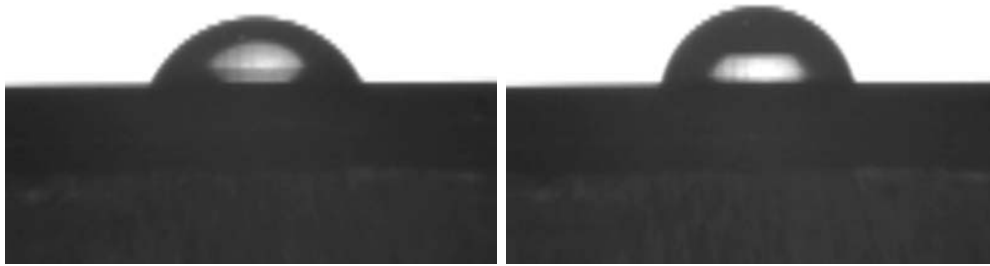


Figura 3.21: Duas gotas de água sobre a superfície de diferentes filmes ângulos de contato de 72° e 85° .

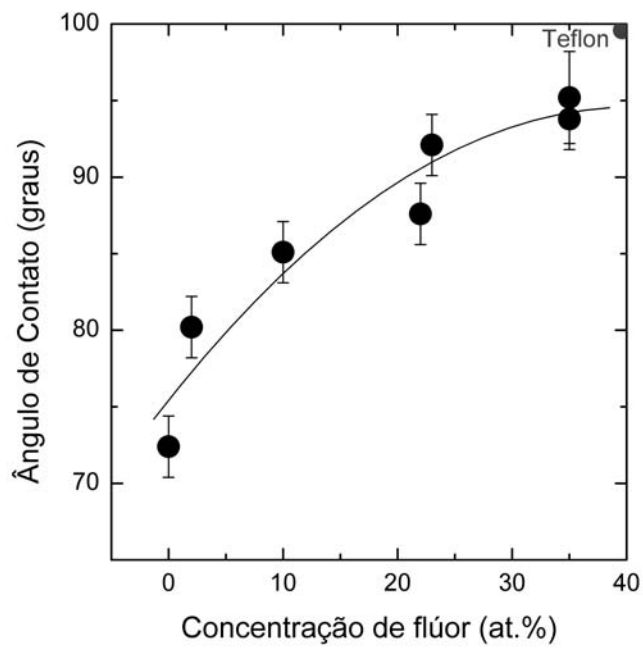


Figura 3.22: Ângulo de contato em função da concentração de flúor nos filmes. A linha é apenas um guia para os olhos.

3.9.2 Topografia e Rugosidade(RMS)

As medidas de tribologia foram realizadas com um microscópio de força atômica (AFM).

O microscópio de força atômica opera utilizando as forças de interação entre uma ponta e uma superfície. A ponta ao se afastar ou aproximar de uma superfície pode ser atraído por forças atrativas ou repulsivas, dependendo da natureza da amostra e da ponta, da distância entre a ponta e a superfície e da geometria da ponta. A ponta utilizada nas medidas de AFM está fixada a um cantilever com geometria que depende do tipo de experimento a ser realizado.

O microscópio utilizado para medir as mudanças dessas forças de interação utiliza um fotodetector sensível a posição dividido em 4 setores. Um feixe de um laser diodo incide sobre a ponta do cantilever e é refletido em direção ao fotodetector. Pequenas mudanças na posição do cantilever provocam mudança na posição onde o laser incide no fotodetector resultando em diferentes correntes. Utilizando um programa fornecido junto com o equipamento, esses dados são convertidos em uma imagem baseada na posição do cantilever. Na figura 3.23 temos o esquema da detecção de deflexão do cantilever por meio de um feixe de laser.

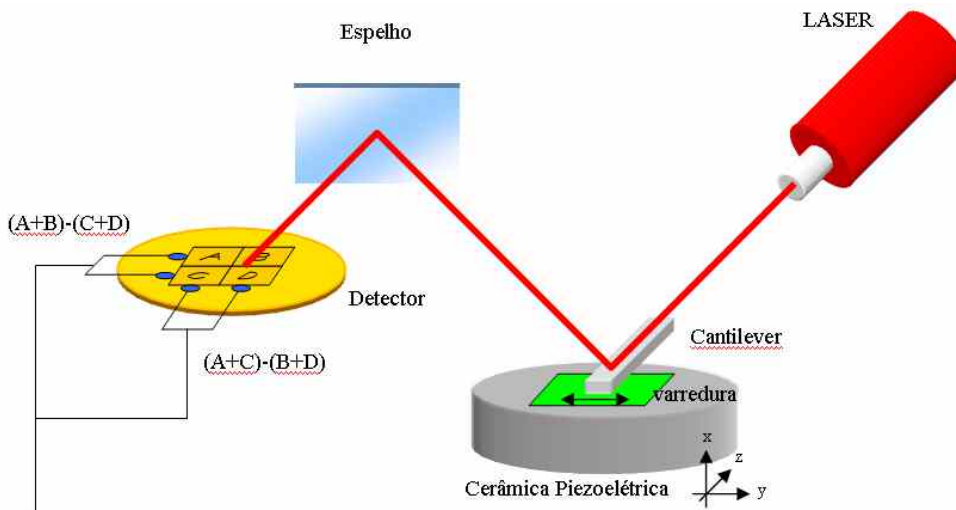


Figura 3.23: Esquema de detecção de deflexão do cantilever por meio de um feixe de laser

Um outro aspecto importante no funcionamento do microscópio é a forma como é feita a varredura na amostra. A ponta permanece estática apenas sendo defletida suavemente nos três eixos possíveis, a varredura é feita suavemente e com uma boa precisão movendo-se a amostra por meio de uma cerâmica piezoelétrica. Ao se aplicar uma tensão elétrica a cerâmica sofre uma variação

nas suas dimensões [62, 63] que provoca a varredura da amostra em contato com a ponta do AFM.

No nosso caso, as medidas de rugosidade RMS (*root mean square* - raiz quadrática média) e as de atrito foram feitas com um cantilever com forma de V de Si_3N_4 operando no modo de contato.

As medidas de rugosidade RMS foram obtidas a partir da equação 3-12 onde a altura de cada ponto na superfície é obtida através de uma imagem topográfica.

$$Rugosidade_{RMS} = \left(\frac{\sum (Z_i - Z)^2}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-12)$$

onde Z_i é o valor da altura média num dos n pontos medidos e Z é a altura média da região.

As medidas de atrito foram feitas em modo de força lateral utilizando o método de calibração proposto por Liu e colaboradores [64] onde a torção do cantilever, quando é feita a varredura, é convertida para o valor absoluto da força lateral. O cantilever foi calibrado utilizando a fórmula de Neumeister e colaboradores [65]. A amostra é movida lateralmente em relação ao cantilever, sendo conhecidas a força normal atuando sobre a ponta e a constante de mola do cantilever. O cantilever percorre a amostra ao fazer a varredura lateral em dois sentidos que chamamos de traço e retraço, fazendo uma trajetória de ida e volta. Durante a mudança de trajetória a ponta encontra-se em movimento, pára e torna a se movimentar no sentido contrário. A ponta ao se movimentar sofre uma torção que permanece ao longo de seu movimento. No instante que a ponta pára, ela inicialmente desfaz a sua torção e, então, sofre uma nova torção para o outro lado, até começar a se deslocar novamente. O coeficiente de atrito será dado pela metade da diferença entre o total da torção sofrida pela ponta. Essa diferença é convertida em força lateral usando a constante elástica do cantilever. A força de atrito é obtida ao se fazer a razão entre a força lateral e a força normal aplicada, supondo estarmos em um regime de multicontato entre a ponta do AFM e a superfície.

No nosso caso, tanto as medidas de rugosidade como as de atrito foram feitas com um microscópio Nanoscope IIIa da Digital Instruments do Departamento de Física da PUC-Rio com o auxílio do Sr. Robert Zamora. As medidas foram feitas em modo de contato. O cantilever utilizado para as medidas de atrito possui uma constante elástica normal de 0,21 N/m. As amostras foram varridas com uma taxa de 3 Hz. Cada amostra foi analisada várias vezes, em diferentes pontos, em áreas de 100 nm x 100 nm e cada imagem foi feita com aquisição de 256 x 256 pontos de dados. A varredura foi feita com

uma força normal de 80 nN. Na determinação da força normal, a contribuição da força de adesão por capilaridade devido a água condensada sobre a superfície da amostra foi levada em consideração. Essa força é determinada pela curva de aproximação da ponta. Todas as medidas foram feitas em ambiente com a umidade relativa do ar ($38\pm\%$) e a temperatura (23°C) controladas.

Na tabela 3.6 mostramos os resultados das medidas de rugosidade RMS e o resultado das medidas de atrito na figura 3.24. Os resultados correspondem a um valor médio de 6 diferentes medidas.

Concentração de Flúor (at%)	Rugosidade RMS (nm)
0	2,4
2	2,4
10	3,5
22	6,8
35	1,6

Tabela 3.6: Rugosidade RMS

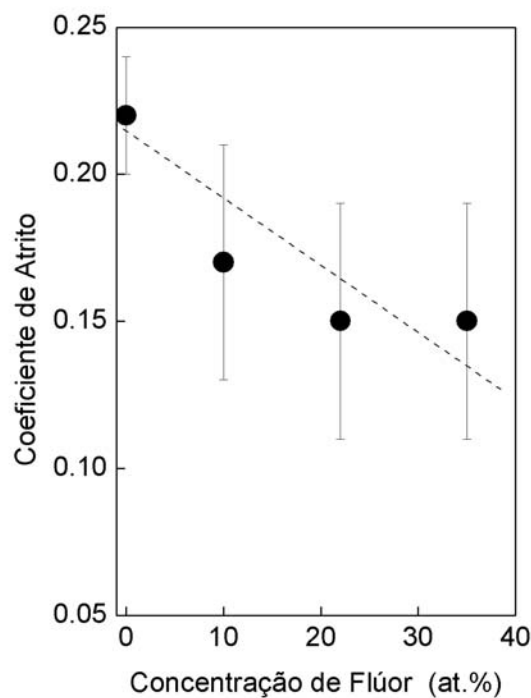


Figura 3.24: Coeficiente de atrito em função da concentração de flúor nos filmes. A linha tracejada é um guia para os olhos.

Os resultados das medidas de rugosidade indicam um aumento na rugosidade com a incorporação de flúor. Para o filme com a maior concentração

de flúor ocorre uma redução para um valor menor que o obtido em um filme de carbono amorfo hidrogenado.

Na figura 3.24 apresentamos os valores dos coeficientes de atrito em função da concentração de flúor no filme. Podemos relacionar o atrito em escala nanoscópica com a mudança na hidrofobicidade dos filmes (fig 3.25). Foi feito um estudo mostrando que, em escala nanoscópica, as forças de atrito dependem de dois processos competitivos que dependem da hidrofobicidade dos materiais [19, 66]. O primeiro processo é devido às forças de coesão entre duas superfícies em contato e o segundo depende da formação de um capilar pela condensação de vapor de água na superfície formando meniscos entre a ponta e a superfície. No caso de filmes hidrofílicos, esse segundo mecanismo é o dominante. Com o aumento da hidrofobicidade, o efeito da formação de um capilar pela condensação diminui, tornando o primeiro processo o dominante. As nossas medidas de ângulo de contato mostram que os filmes se tornam mais hidrofóbicos com a incorporação de flúor, isso leva a uma diminuição do atrito devido a diminuição da probabilidade de formação de capilares de água na interface ponta-superfície do filme.

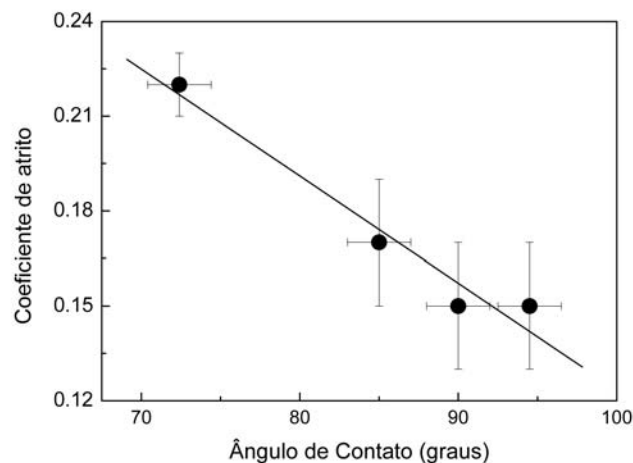


Figura 3.25: Coeficiente de atrito em função do ângulo de contato. A linha corresponde a regressão linear dos pontos experimentais.

3.10

Considerações Finais

Neste capítulo vimos que filmes de a-C:F:H depositados por PECVD a partir dos gases C_2H_2 e CF_4 em diferentes proporções produzem filmes com características bastante diferentes. O aumento da concentração de CF_4 na

atmosfera precursora leva a filmes com uma maior concentração de flúor e a redução na concentração de hidrogênio. O filme com a maior concentração de flúor conseguida foi de 35at% de flúor para uma atmosfera precursora de 80% de CF_4 e de 20% de C_2H_2 . Para concentrações de CF_4 no plasma maiores que 90% verificamos a erosão do substrato.

Os filmes produzidos mostraram uma tendência de se aproximarem das características do Teflon[®] com a incorporação flúor. As medidas de XPS mostraram que a incorporação de flúor levou a formação de um número maior de ligações C-F₂, característica do Teflon[®], e à formação de ligações C-F₃. As medidas de espectroscopia Raman e de densidade atômica mostraram que houve uma mudança estrutural de um filme tipo-diamante para um filme tipo-polímero, com um menor grau de interconectividade na estrutura atômica do material. A densidade e a dureza estão relacionadas ao bombardeio iônico dos íons do plasma no filme durante a deposição. Com o aumento de flúor na atmosfera precursora, diminuimos a energia dos íons, pois estamos reduzindo a energia por átomo no bombardeio, resultando em filmes menos densos. Com a atmosfera precursora rica em CF_4 poucos íons são subimplantados, tornando-se predominante o mecanismo de deposição por camada adsorvida, crescendo filmes menos densos e mais macios. Os resultados apresentados também mostraram que houve um aumento na hidrofobicidade e uma redução no coeficiente de atrito com a incorporação de flúor.

Os filmes também sofreram mudanças nas suas propriedades mecânicas, se tornando filmes menos duros e com uma tensão interna com valor desprezível. Apesar desta redução de sua dureza, filmes com 22at.% de flúor tem uma dureza com valores aproximadamente 10 vezes maiores que a dureza do Teflon[®].

A incorporação de flúor então permite uma moldagem nas características do carbono amorfo se aproximando de características do Teflon[®], permitindo produzir um material relativamente duro e com uma mudança na sua tribologia e hidrofobicidade.