

## 4

### Estabilidade Térmica de Filmes de Carbono Amorfo Fluorados e Hidrogenados

Neste capítulo iremos estudar como a temperatura afeta a composição química e as características estruturais, mecânicas e tribológicas de filmes de carbono amorfo fluorado. Neste capítulo as análises foram feitas com os mesmos equipamentos e procedimentos descritos no capítulo anterior.

#### 4.1

##### Parâmetros das deposições e dos tratamentos térmicos

Os filmes empregados no estudo da estabilidade térmica foram depositados seguindo os mesmos procedimentos de limpeza e no mesmo equipamento apresentados no capítulo 3, apenas com a substituição do cátodo oco de cobre soldado sobre aço inoxidável por um cátodo oco inteiramente de cobre. O silício <100> foi utilizado como substrato. Os filmes foram depositados utilizando uma mistura fixa de  $C_2H_2 - CF_4$  (1:1). A escolha desta atmosfera precursora deve-se às propriedades desejadas. Para essa concentração os filmes apresentam concentração de flúor incorporada no filme de 15at.%. Eles ainda são duros e densos e apresentam redução do coeficiente de atrito e aumento do ângulo de contato, comparando-se com filmes de a-C:H. O fluxo total dos gases durante a deposição foi fixado em 3 sccm e a pressão total em 10 Pa. Todos os filmes foram depositados com uma tensão de auto-polarização de -350V e com uma potência de 31W. A espessura típica dos filmes depositados era de 250 nm. Uma camada adesiva de carbono amorfo hidrogenado foi depositada com os mesmos parâmetros descritos na seção 3.4.

Os filmes de a-C:F:H foram submetidos a tratamentos térmicos com um tempo fixo em 30 minutos, sem nenhum tipo de aquecimento ou resfriamento sequencial. Os tratamentos foram realizadas em um forno no Laboratório Van de Graaff. As amostras eram inseridas em um tubo de quartzo, onde era feito vácuo com auxílio de uma bomba turbo-molecular até atingir uma pressão de base inferior a  $10^{-4}$  Pa. Após atingida a temperatura desejada do tratamento ,

o tubo era inserido no forno. As temperaturas a que os filmes foram submetidos estão na faixa compreendida entre 200 e 600°C com um intervalo de 100°C.

Resumindo, os parâmetros das deposições foram:

- Mistura de gases: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e CF<sub>4</sub>fixa em com razão fixa em 1:1.
- Substrato: silício cristalino <100>.
- Tensão de auto-polarização: -350V.
- Pressão de base: 10<sup>-4</sup>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

e os parâmetros dos tratamentos térmicos:

- Pressão de base: 10<sup>-4</sup>Pa
- Tempo dos tratamentos: 30 minutos, sem aquecimento sequencial
- Temperatura dos tratamentos: entre 200 °C e 600 °C

Durante o tratamento ocorria um pequeno aumento na pressão no início do processo, retornando ao seu valor de base após alguns minutos.

## 4.2

### Resultados - Composição Química e Densidade Atômica

#### 4.2.1

##### Resultados das análises por RBS e ERD

Os resultados das análises por RBS e ERD realizadas nos filmes antes e após os tratamentos podem ser vistos na tabela 4.1. Os valores das concentrações do hidrogênio e do flúor foram colocadas no gráfico na figura 4.1 para facilitar a visualização.

Temperatura (°C)	Composição(at%)			Densidade Atômica ( $10^{23}$ átomos/cm <sup>3</sup> )
	C	H	F	
27	75	10	15	1,2
200	75	10	15	1,1
300	77	8	15	1,1
400	81	4	13	1,0
500	82	3	11	0,9
600	92	3	3,5	1,0

Tabela 4.1: Composição química e densidade atômica dos filmes depositados em função da temperatura de tratamento térmico

Na figura 4.1 observamos que as concentrações de flúor e de hidrogênio permanecem constantes, dentro das incertezas experimentais, para temperaturas de até 300°C. Para temperaturas maiores vemos uma queda acentuada do conteúdo de flúor e hidrogênio, com a concentração de carbono no filme aumentando de 75 at% para 92at%. Esta perda de hidrogênio também é observada para tratamentos térmicos feitos em filmes de a-C:H e a-C:N:H para temperaturas maiores que 500°C e 400°C, respectivamente [14]. A fração de átomos de hidrogênio diminuí mais rapidamente que a fração de átomos de flúor, isto pode ser atribuído às energias das ligações químicas. As ligações C-H (energia da ligação = 3,5eV) é mais facilmente quebrada que a C-F(energia da ligação = 5,6eV). Segundo Valentini e colaboradores, a 300°C ocorre a quebra das moléculas de C-H e ocorre a desorção de átomos de flúor não ligados [67].

As densidades atômicas obtidas pelas simulações de RBS usando os dados de perfilometria e ERD em função da temperatura de tratamento são mostradas na figura 4.2. Podemos ver que a densidade diminui com o aumento da temperatura. Este resultado mostra que a perda de hidrogênio e de flúor determinado pelas medidas de feixe de íons é acompanhado por uma perda de massa, como já foi observado por experimentos de efusão de gás, onde uma forte efusão de espécies relativas a molécula CF<sub>4</sub> ocorre para temperaturas maiores que 300°C [68]. Alguns trabalhos reportam uma redução na espessura em filmes

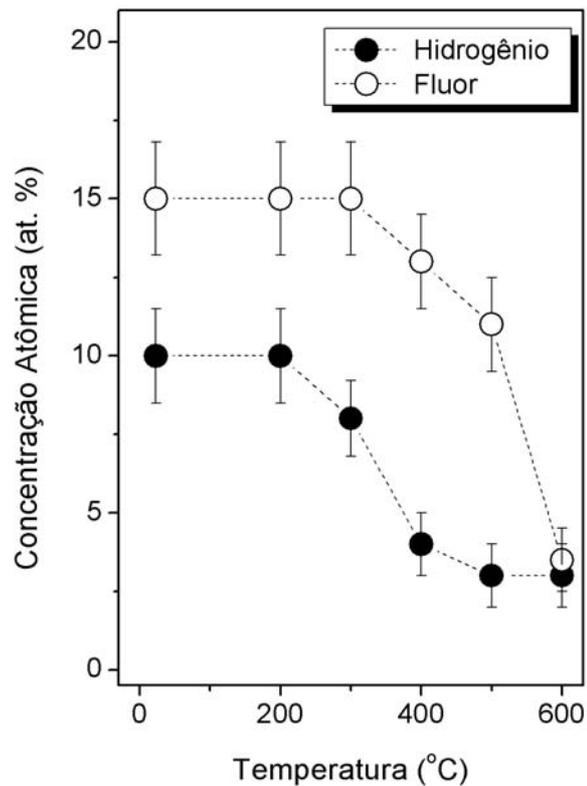


Figura 4.1: Concentração atômica de flúor e e hidrogênio em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.

de a-C:F ricos em flúor após serem submetidos a tratamento térmico [4,6,9,11]. Nestes casos a espessura sofreu uma redução de 30% ou mais em relação ao filme original. Nos filmes estudados nesta tese, a espessura dos filmes após os tratamentos térmicos não sofreu uma mudança evidente, mesmo para o tratamento à 600°C.

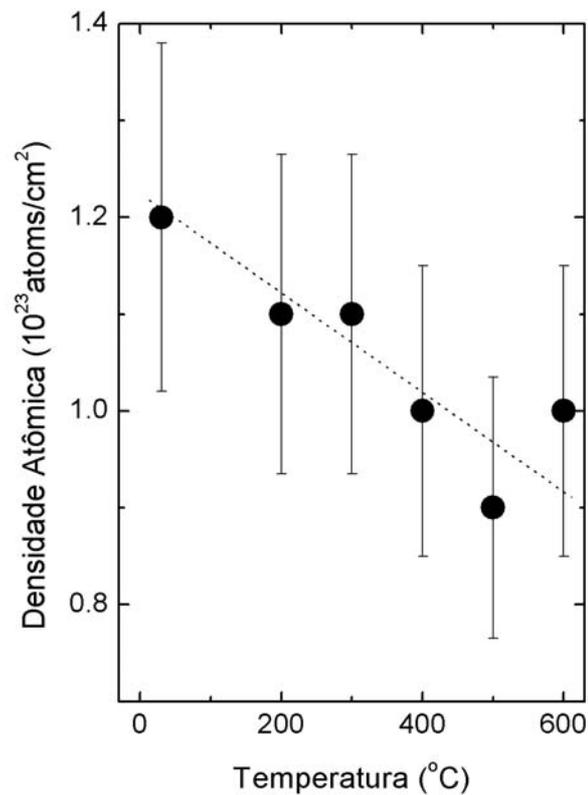


Figura 4.2: Densidade atômica em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes

### 4.3

#### Resultados - Análise Estrutural

##### 4.3.1

##### Espectroscopia Raman

##### Resultados-Espectroscopia Raman

Os resultados das medidas de espectroscopia Raman podem ser observados na figura 4.3. Os espectros Raman dos filmes como depositado e os tratados a 200 e 300°C são semelhantes entre si. Nos espectros obtidos não se nota um fundo de luminescência intenso. Fica evidente um aumento da intensidade da banda D para tratamentos com temperaturas maiores que 300°C.

Os espectros Raman foram deconvoluídos com auxílio de um programa de análise, levando-se em conta o fundo de luminescência, descrito por um polinômio de segundo grau e o ajuste das bandas D e G com curvas gaussianas. A posição, largura e a intensidade de cada uma das gaussianas foram deter-

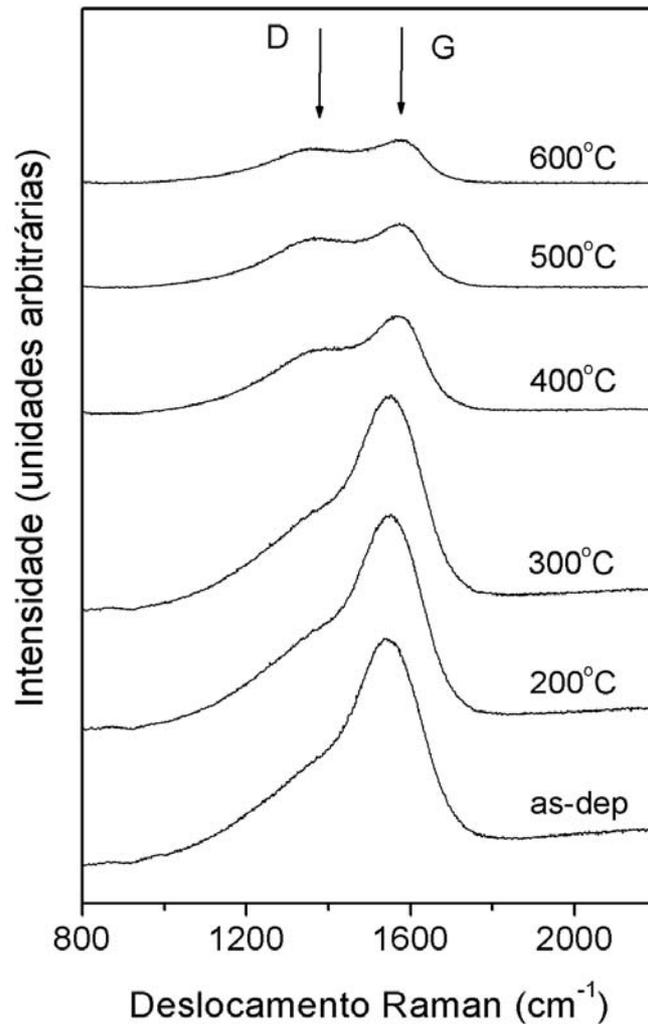


Figura 4.3: Espectros Raman em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes

minadas. Na figura 4.4 são mostrados estes valores para a banda G e a razão  $\frac{I_D}{I_G}$  em função da temperatura de tratamento térmico. A posição ( $1370\text{cm}^{-1}$ ) e a largura ( $300\text{cm}^{-1}$ ) da banda D para os espectros são aproximadamente independentes da temperatura de tratamento. A posição da banda G ( $\omega_G$ ) sofre um deslocamento de  $1550\text{cm}^{-1}$  para  $1581\text{cm}^{-1}$  e a intensidade da razão  $\frac{I_D}{I_G}$  aumenta com a temperatura, a largura da banda G ( $\Gamma_G$ ) sofrendo uma redução de  $141$  para  $101\text{cm}^{-1}$ . Para temperatura igual ou maiores que  $500^\circ\text{C}$ , todos os parâmetros permanecem constantes. Estes resultados podem ser interpretados como sendo devidos a uma progressiva grafitação do material [46, 69]. Podemos obter uma temperatura de transição de uma estrutura próxima a do carbono amorfo tipo diamante para um filme com uma estrutura tipo grafite seguindo o mesmo critério adotado anteriormente por Müller e colabo-

radores [70]. O critério é usar os pontos onde muda o sinal da derivada primeira nas curvas da razão  $\frac{I_D}{I_G}$ ,  $\Gamma_G$  e  $\omega_G$  [70]. No nosso caso, observamos na figura 4.4 que esta transição ocorre para temperaturas em torno de 350°C. Esse valor concorda com resultados obtidos para filmes de a-C:F depositados por PECVD com conteúdo de flúor parecido [70]. Os resultados obtidos a partir dos filmes de carbono tratados em vácuo na mesma faixa de temperatura (de 200 a 700°C por 30 minutos) apresentam um comportamento semelhante. A temperatura para filmes duros de a-C depositados por *magnetron sputtering* [69] apresentam a transição em torno de 350°C, enquanto que para filmes de carbono amorfo nitrogenado e hidrogenado (a-C:N:H) essa transição ocorre em 400°C [69] e para filmes de carbono amorfo hidrogenados (a-C:H) em 500°C [18, 70].

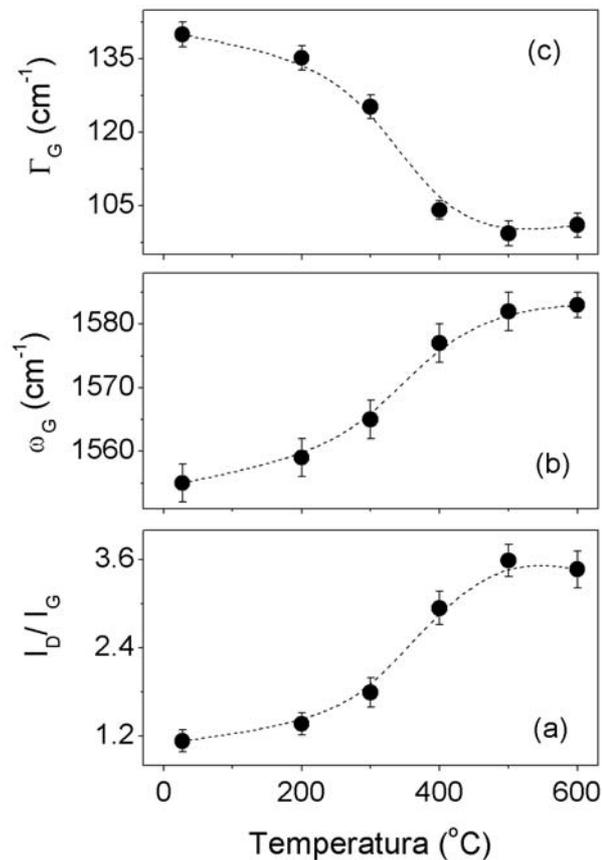


Figura 4.4: a) Razão  $\frac{I_D}{I_G}$ , b) Posição da banda G, c) Largura da banda G em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. As linhas são apenas uma guia para os olhos.

### 4.3.2

## Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X

### Resultados-XPS

Na figura 4.5 podemos observar o espectro completo para 3 filmes: como depositado, e tratados térmicamente a 200°C e 600°C. Nestes espectros podemos ver 3 picos relacionados ao carbono, oxigênio e ao flúor. Nos espectros como depositado e para o tratamento à 200°C esses 3 picos são facilmente observados. Para o espectro tratado a 600°C observamos apenas os picos relativos ao carbono e ao oxigênio. Foram obtidos os espectros na região de energia correspondente a esses dois elementos e que estão mostrados nas figuras 4.6 ( $C_{1s}$ ) e 4.7 ( $F_{1s}$ ). As energias de ligações relacionados à posição das energias de ligação correspondentes aos diferentes ambientes químicos e que foram usados na deconvolução dos espectros encontram-se descritos na tabela 4.2. O pico do oxigênio deve-se a uma contaminação na superfície da amostra.

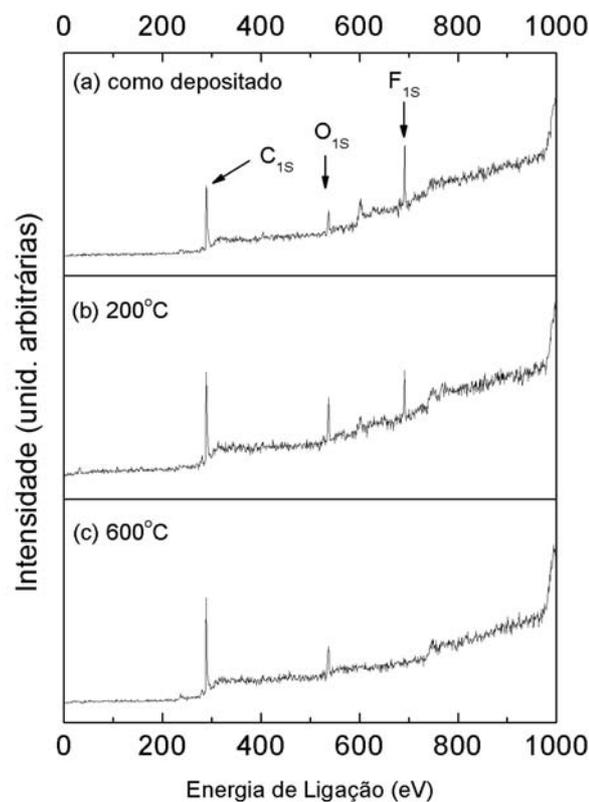


Figura 4.5: Espectros exploratórios de XPS para os filmes: (a) como depositado, (b) 200°C e (c) 600°C

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

Tabela 4.2: Posição em energia de ligação para as ligações químicas estudadas na região do carbono 1s para os filmes tratados térmicamente. [38,52,53]

O ambiente químico dos átomos de carbono da superfície foram observados por XPS. Dois espectros são mostrados na figura. O espectro mostrado na parte superior da figura foi obtido do filme tratado a 200°C e o colocado na parte inferior da figura foi obtido do filme tratado a 500°C. O espectro do filme tratado a 200°C era idêntico ao espectro do filme de a-C:F:H como depositado. O pico mais intenso na região do carbono 1s é novamente o pico devido a ligações C-C e/ou C-H (284,5 eV) com uma assimetria para maiores energias de ligação. A banda em 286,5 eV corresponde a ligação C-CF e a banda em 288,8 eV a ligação C-F, provocadas pela modificação na energia de

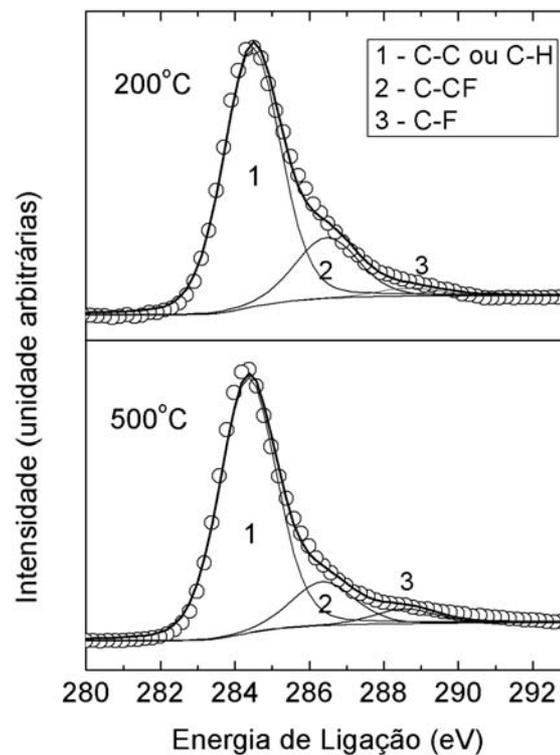


Figura 4.6: Espectros de XPS na região do Carbono 1s para várias temperaturas de tratamento térmico nos filmes

ligação entre o C-C devido a eletronegatividade do flúor. Não é possível se identificar nos espectros os picos devido às ligações C-F<sub>2</sub> e C-F<sub>3</sub>. Os espectros para a amostra tratada a 500°C não trazem mudanças significativas apesar da redução da concentração de flúor. O espectro obtido a partir da amostra tratada a 600°C apresenta um espectro com um pico intenso em 284,5 eV e um pequeno em 286,9 eV provavelmente devido a contaminação com o oxigênio. Como a presença de oxigênio se deve principalmente a contaminação após exposição ao ar e ser pouco intenso, será feita a suposição que ele não interfere na estrutura do filme.

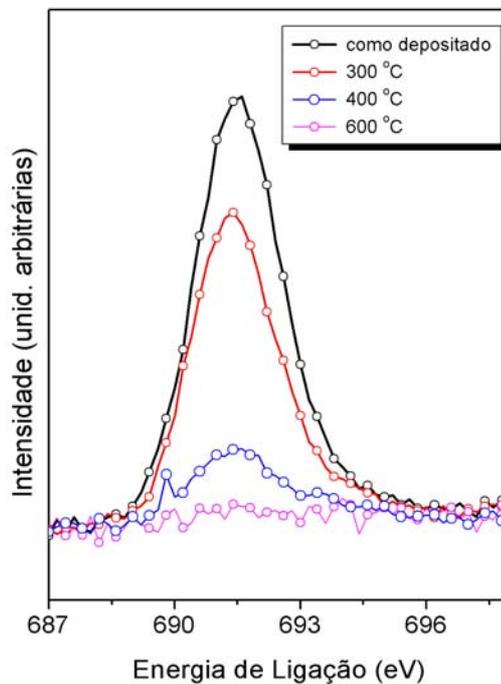


Figura 4.7: Espectros de XPS na região do flúor 1s para várias temperaturas de tratamento térmico nos filmes

Os espectros da figura 4.7 mostra a evolução do flúor no filme após normalização feito pelo fundo. A evolução do flúor com o aumento da temperatura de tratamento mostra a perda de flúor na superfície do filme. O filme tratado a 300°C tem uma pequena redução do flúor em comparação ao filme como depositado, no filme tratado a 400°C a redução é mais intensa, concordando com os resultados das medidas de feixe de íons. No filme tratado a 600°C não observamos a presença de flúor no espectro. Os resultados de XPS sugerem que a superfície dos filmes podem ficar completamente empobrecidos de flúor após o tratamento a temperaturas superiores a 500°C, apesar do resultado de

RBS indicar uma concentração média no volume de 3at.% de flúor.

## 4.4

### Resultados - Propriedades Mecânicas

#### 4.4.1

##### Tensão Interna e dureza

Na figura 4.8 mostramos os resultados das medidas de tensão interna e na figura 4.9 os resultados das medidas de dureza. A tensão interna é constante até temperaturas de tratamento de 300°C. Para temperaturas maiores vemos uma grande redução no valor da tensão. Comportamento semelhante ocorre com os valores da dureza, permanecendo constantes para tratamentos até 300°C em torno de 12 GPa e verificando-se uma queda para valores em torno de 8 GPa em tratamentos com temperatura superior a 300°C. Essa variação pode ser entendida como um efeito da redução de densidade e pela mudança estrutural que acarreta um aumento da fração de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  induzida pelo tratamento térmico, resultando em uma estrutura com um menor grau de interconectividade e portanto, menores valores de dureza e tensão interna.

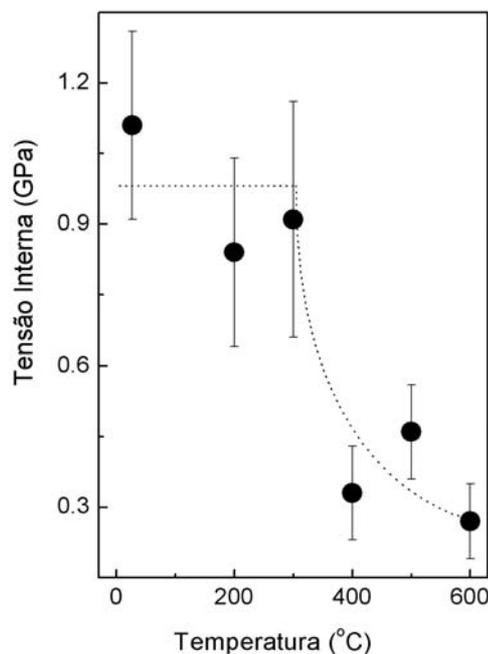


Figura 4.8: Tensão interna em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. A linha é um guia para os olhos

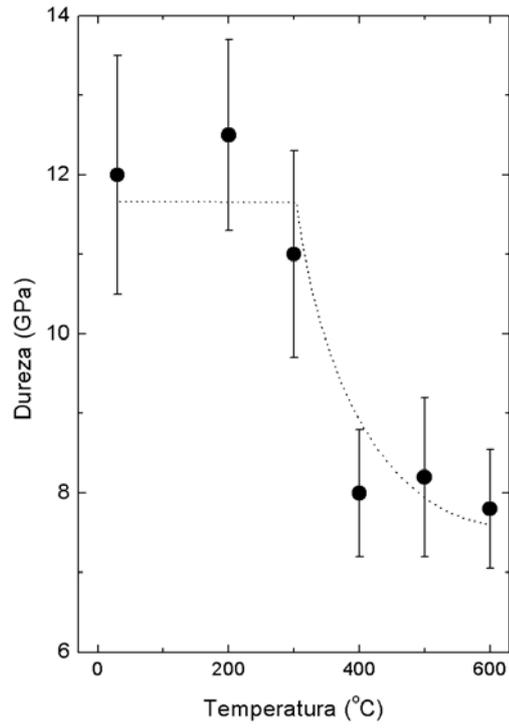


Figura 4.9: Dureza em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. A linha é um guia para os olhos

## 4.5

### Resultados - Nanotribologia e Ângulo de Contato

#### 4.5.1

##### Ângulo de Contato

Os resultados das medidas de ângulo de contato são mostradas na figura 4.10. O ângulo de contato sofre um ligeiro aumento, representando um aumento da hidrofobicidade com o aumento da temperatura de tratamento até 300°C. Apesar da redução do conteúdo de flúor, para temperaturas maiores o ângulo de contato assume o seu valor máximo para esta série de filmes, permanecendo constante com valores da ordem de 91°. É conhecido que a concentração de flúor numa superfície reduz a sua energia superficial [71] e aumenta a hidrofobicidade, como mostrado no capítulo 2 desta tese. Por outro lado, os resultados da espectroscopia Raman sugerem a formação de um número maior de domínios gráfiticos para temperaturas acima de 300°C. A literatura indica um ângulo de contato para grafite em temperatura ambiente entre 80° e 90° [60]. Podemos supor que as medidas de ângulo de contato refletem uma competição entre duas tendências opostas, a redução devido a perda de flúor e um aumento devido ao aumento dos domínios gráfiticos, resultando apenas um pequeno aumento no valor do ângulo de contato para temperaturas até 300°C.

#### 4.5.2

##### Topografia e Rugosidade(RMS)

Na figura 4.11 mostramos 3 imagens da topografia da superfície dos filmes como depositado, tratado a 200°C e a 600°C. Na figura vemos que os filmes têm topografia semelhante, não apresentando grandes variações. Os resultados da rugosidade $_{rms}$  obtida dessas superfícies podem ser vistos na figura 4.12. Devemos ressaltar o valor absoluto da rugosidade $_{rms}$  observada em todos os filmes sendo algo em torno de 0,6nm. Esse valor é pequeno, correspondendo tipicamente a duas camadas atômicas, representando uma superfície bastante lisa. Pode-se observar uma leve diminuição no seu valor com o aumento da temperatura dos tratamentos efetuados. Isso ocorre apesar dos resultados de Raman indicarem um aumento na grafitação dos filmes. Na literatura encontramos uma correlação direta entre a rugosidade superficial e a fração de carbonos com ligação  $sp^2$  [72]. Entretanto, no nosso caso não podemos fazer a correlação direta da rugosidade com o número e o tamanho dos domínios

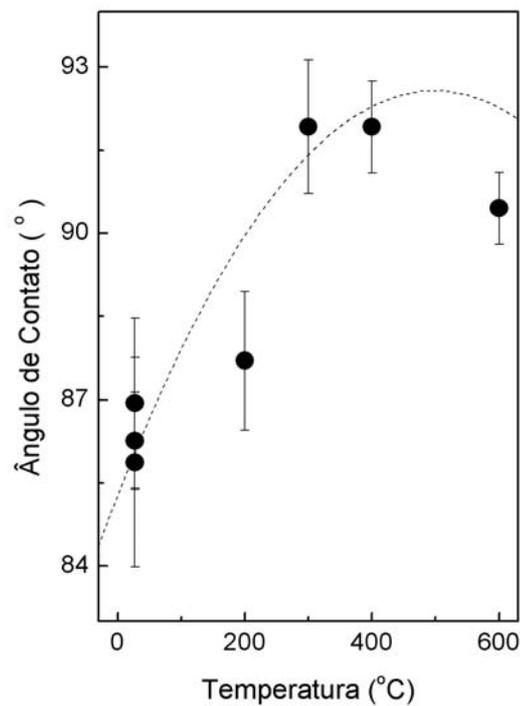
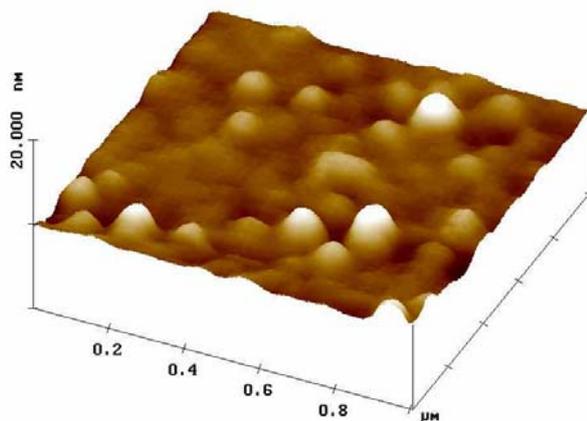


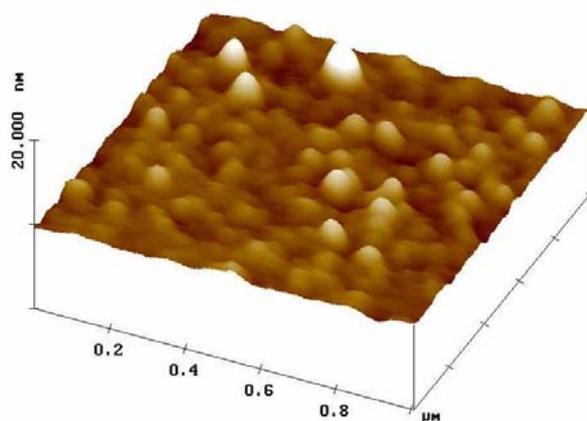
Figura 4.10: Ângulo de contato em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. A curva é um guia para os olhos

grafíticos porque outras mudanças superficiais ocorreram como as mudanças químicas registrados pelas medidas de XPS e de RBS.

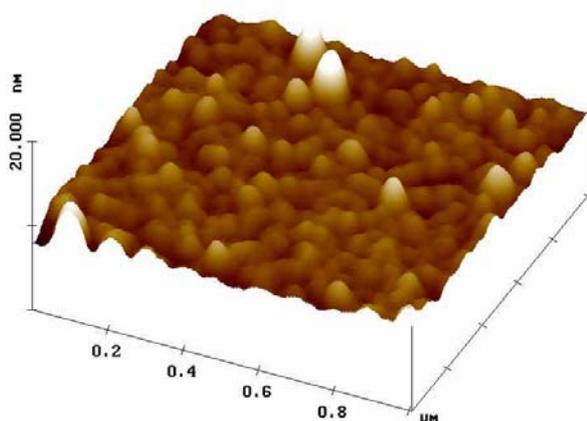
Os coeficientes de atrito medidos dos filmes em função da temperatura de tratamento podem ser vistos na figura 4.13. Novamente nesta seção vemos que o coeficiente de atrito e o ângulo de contato tem um comportamento oposto, enquanto o ângulo de contato aumenta o seu valor o coeficiente de atrito tem uma redução. Entretanto, a redução no coeficiente de atrito é muito mais forte que a mudança no valor do ângulo de contato, mostrando que neste caso, a grafitação do filme parece ser a maior responsável pela redução no atrito.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11: Imagens topográficas de 3 filmes tratados térmicamente: (a) como depositado (b) 200°C (c) 600°C.

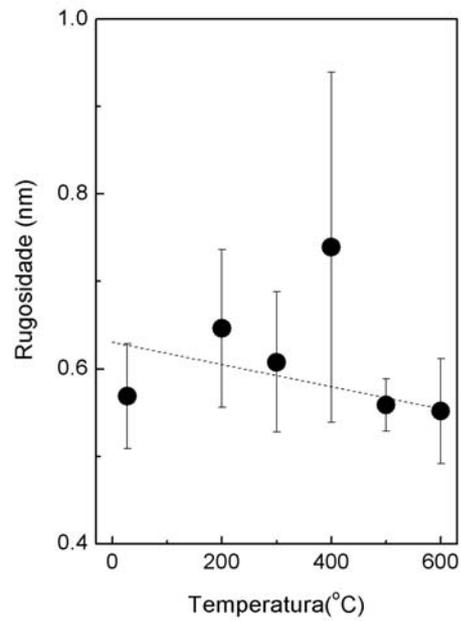


Figura 4.12: Rugosidade quadrática média em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. A curva tracejada é um guia para os olhos.

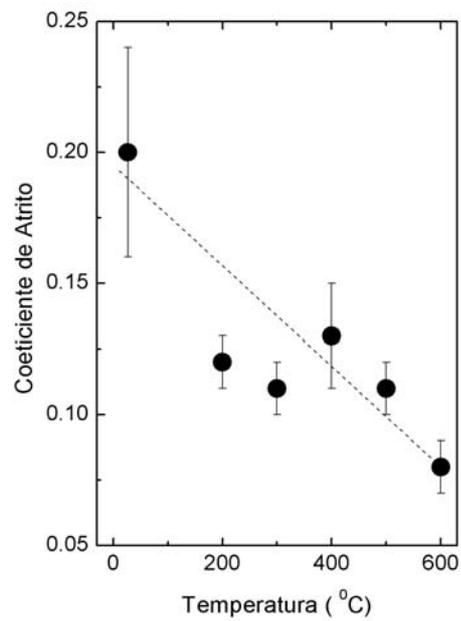


Figura 4.13: Coeficiente de atrito em função da temperatura de tratamento térmico nos filmes. A linha tracejada é um guia para os olhos.

## 4.6

### Considerações Finais

Neste capítulo vimos que filmes de a-C:F:H depositados por PECVD têm suas propriedades químicas, estruturais e mecânicas estáveis para temperaturas até pelo menos 300°C. Na realidade, os resultados das medidas de espectroscopia Raman sugerem 350° como a temperatura crítica para a modificação estrutural do filme. Para temperaturas maiores não verificamos uma redução da sua espessura, apesar da redução da quantidade de hidrogênio e de flúor dos filmes, acarretando uma perda de massa e diminuição da densidade atômica. Essa perda de massa foi acompanhada de modificações estruturais. Os resultados da espectroscopia Raman também sugerem uma progressiva grafitização dos filmes. O aumento da fração de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  juntamente com a perda de massa pode explicar o menor grau de interconectividade e conseqüentemente a menor densidade atômica nos filmes tratados com temperaturas maiores que 300°C. As mudanças nas propriedades mecânicas podem ser explicadas pelas mudanças estruturais verificadas. É possível fazer uma correlação direta entre a redução da dureza dos filmes e a tensão interna com a densidade atômica e a progressiva grafitização dos filmes.

O tratamento térmico também induz modificações na hidrofobicidade e no coeficiente de atrito. O tratamento térmico leva a um suave aumento na hidrofobicidade dos filmes enquanto que o coeficiente de atrito é fortemente reduzido. A correlação observada entre o ângulo de contato e o coeficiente de atrito reforça a importância de uma cinética de condensação de capilaridade no processo de atrito em escala nanoscópica [19], apesar de neste caso, a grafitização aparentemente ter um papel de maior importância .