

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**Estudos Comparativos dos Efeitos da Composição do Gás de
Alimentação nas Características dos Filmes DLC Depositados por
Magnetron Sputtering**

Autor: Eng. Juliano Libardi

Orientador: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Co-Orientador: Prof. Dr. Choyu Otani

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química

Campinas – São Paulo

Julho 2004

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÕES

IIIDADE	PC
CHAMADA	T/UNESP
	L614e
	EX
DMBO BC/	61006
ROC	16-11-04
C	☐
D	☒
REÇO	11.00
DATA	02-11-04
CPD	

3.53d 333674

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L614e Libardi, Juliano

Estudos comparativos dos efeitos da composição do gás de alimentação nas características dos filmes DLC depositados por Magnetron Sputtering / Juliano Libardi. --Campinas, SP: [s.n.], 2004.

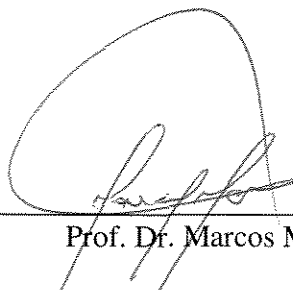
Orientador: Sergio Persio Ravagnani, Choyu Otani.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Filmes finos de diamantes. 2. Acetileno. 3. Metano. I. Ravagnani, Sergio Persio. II. Otani, Choyu. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

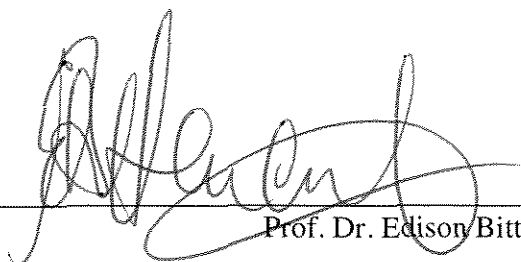
Tese defendida e aprovada em 15 de julho de 2004 pela Banca Examinadora constituída pelos professores Doutores:



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador

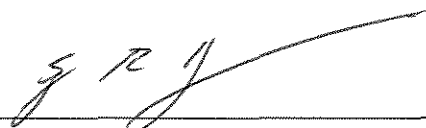


Prof. Dr. Marcos Massi



Prof. Dr. Edison Bittencourt

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno
Juliano Libardi e aprovada pela Banca Examinadora em 15 de julho de 2004.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized letters, is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dr. Sergio Persio Ravagnani pela oportunidade oferecida para realizar este trabalho, pela amizade e confiança e orientação.
- Ao Prof. Dr. Choyu Otani pela orientação, e oportunidade de realizar este trabalho no Laboratório de Plasma e Processos (LPP) do ITA e também pela amizade durante toda a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Marcos Massi, pela orientação relacionada a parte técnica e teórica sobre o tema deste trabalho e pela amizade.
- Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt pelo incentivo à realização deste trabalho.
- A minha família Pai, Mãe, Silvio, Vitor e amigos pelo apoio durante esta jornada.
- Ao Prof. Dr. Homero Santiago Marciel e Gilberto Petraconi pelas dicas e conselhos.
- Ao pós-doutorando Dr. Juan Manuel Jamarillo Ocampo pelo incentivo e ensinamentos transmitidos no início deste trabalho.
- Aos amigos do Departamento de Física de ITA, doutorando Marciel Guerino, professor assistente Dr. Kornelly, doutorando Paulo Lima, Prof. Dr. Wilfredo, Prof. Edson, Prof. Ivo, pós- doutorando Neto, mestrando Samir e Zenaide.
- Aos professores do Departamento de Tecnologia de Polímeros
- Ao Prof. Dr. Carlos M. Lepienski do Laboratório de Física da UFPR, à MC. Lúcia V. Santos- INPE, ao técnico Silvio do Instituto de Química ITA, a Dr(a). Elidiane C. Rangel do Laboratório de Plasma e Aplicações (LPA) – Unesp, ao Prof. Dr. Ronaldo D. Mansano (LSI) - USP.
- Aos amigos André, Dudu e Agnaldo que me acolheram em São José dos Campos.
- Ao grande amigo Cristiano pelas conversas e pelo apoio.
- E por último, agradeço à CAPES e a UNICAMP pelo suporte financeiro (direto) e também à FAPESP, ao CNPQ e à FINEP pelo suporte financeiro (indireto).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
NOMENCLATURA.....	VIII
RESUMO	X
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Aspectos Gerais do Filme de Carbono tipo Diamante.....	4
2.2 A Tecnologia do Plasma	10
2.3 As Ligações do Átomo de Carbono	11
2.4 Propriedades Físico-químicas	15
2.4.1 Propriedades Óticas	15
2.4.2 Propriedades Elétricas	16
2.4.2- 1 Constante dielétrica	16
2.4.3 Inércia Química	17
2.4.4 Propriedades Mecânicas	17
2.4.5 Tensão residual interna e Adesão	19
2.5 - Métodos de Deposição	19
2.5.1 Processos de deposição usando precursores gasosos	20
2.5.1-1 Deposição por Plasma com excitação DC	21
2.5.1-2 Deposição por Plasma com excitação RF.....	22
2.5.2 Processo de deposição de DLC usando um alvo sólido de carbono	22
2.5.2-1 Sputtering	22
2.5.2-2 Deposição por Arco Catódico.....	24
2.5.3 Processo de deposição de DLC usando como fonte o carbono sólido e gás de hidrocarbonetos.....	24
2.6 - Métodos de Caracterização	26
2.6.1 Ângulo de Contato.....	26
2.6.2 Microscopia de Força Atômica.....	29
2.6.2.-1 Modo de Contato	30
2.6.2 -2 Modo de Não-Contato	31
2.6.2 -3 “Tapping Mode” ou Modo dinâmico.....	32
2.6.3. Perfilometria	32
2.6.4 Espectroscopia Raman.....	33
2.6.4 -1 Espectroscopia Raman do carbono amorfo	35
2.6.5 - Nanoidentação.....	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1 Introdução	40
3.2. Limpeza das Amostras	41
3.3. Mistura dos Gases Acetileno e Argônio	42
3.4.O Sistema de Deposição (Aparato experimental).....	43
3.4.1. Sistema de Vácuo	44
3.4.2. O sistema de injeção de gás	44
3.4.3. Câmara de processos.....	45
3.5. Caracterização dos filmes	46

3.5.1 Ângulo de Contato	47
3.5.2. Nanoindentação	47
3.5.3 Espectroscopia Raman.....	48
3.5.4. Perfilometria	48
3.5.4-1 Taxa de deposição	49
3.5.5 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1. Taxa de Deposição dos filmes	50
4.2. Espectroscopia Raman	52
4.3. Microscopia de Força Atômica	56
4.4. Nanoindentação	59
4.5. Ângulo de Contato e Energia de Superfície.....	61
5. CONCLUSÕES	63
6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

NOMENCLATURA

AFM = Atomic force microscope

CTD = Carbono tipo diamante

DLC = Diamond-like carbon

MFA = Microscópio de força atômica

F= Força entre a ponta do cantilever e a superfície da amostra

K= Constante da mola

X= Deslocamento

t= tempo

P= Força de compressão

$P_{\text{máx}}$ = Pressão máxima de compressão

S= Rigidez do material

A= Área de indentação

H= Dureza

E_N = Energia da molécula no estado excitado

E_0 = Energia da molécula no estado fundamental

E= constante

TD= Taxa de deposição

m= propriedade intrínseca do material

ϵ = Espessura

W_{SL} = Energia de adesão da interface sólido/líquido

h_ν = Energia da molécula no estado excitado

$h_{\nu 0}$ = Energia da molécula no estado fundamental

ν_n = Frequência da energia vibracional ou rotacional da molécula no estado excitado

ν_0 = Frequência da energia vibracional ou rotacional da molécula no estado fundamental

h= Deslocamento elástico da ponta do cantilever

h_c = Profundidade da indentação

$h_{\text{máx}}$ = Profundidade máxima de indentação

h_f = Parâmetro experimental

γ_{sv} = Energia livre de superfície da interface sólido/vapor

γ_{LV} = Energia livre de superfície da interface líquido/vapor

γ_{SL} = Energia livre de superfície da interface sólido/líquido

γ = Energia livre de superfície

γ^P = Componente polar da energia de superfície

γ^D = Componente dispersiva da energia de superfície

γ_s^P = Componente polar da energia de superfície do sólido

γ_s^D = Componente dispersiva da energia de superfície do sólido

γ_s = Energia de superfície do sólido

θ = Ângulo da reta tangente à superfície de uma gota

α = constante empírica

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos filmes finos de carbono tipo diamante (DLC) por meio da técnica de deposição que utiliza o processo denominado de “DC Magnetron Sputtering” utilizando um alvo sólido e um gás hidrocarboneto como fonte de íons de carbono.

O alvo sólido utilizado neste processo é um disco de carbono com 99,99% de pureza e a fonte gasosa é uma mistura de acetileno e argônio. Durante a deposição todos os parâmetros do processo, como: fluxo total de gases, potência aplicada, tempo de deposição e pressão de trabalho foram mantidos constantes, somente a pressão parcial da mistura gasosa foi variada.

Os efeitos do conteúdo do gás acetileno (C_2H_2), no gás de processo, sobre as propriedades dos filmes foram estudados. A dureza, das amostras dos filmes obtidos, foi determinada pela técnica de nanoindentação e os resultados mostraram que existe um valor ótimo para o teor de gás hidrocarboneto na descarga elétrica para o qual o valor da dureza é maximizada.

A técnica de espectroscopia Raman permitiu avaliar as mudanças induzidas na estrutura química dos filmes obtidos. Os resultados mostraram que para maiores pressões parciais de acetileno em relação às pressões de argônio, na câmara de deposição, ocorre um expressivo aumento no teor de hidrogênio incorporado aos filmes, indicando a ocorrência de um processo denominado de grafitização.

A técnica de Goniometria, por meio da determinação do ângulo de contato, foi a técnica utilizada para o cálculo indireto da energia de superfície dos filmes CTD. As superfícies dos filmes também foram analisadas pela técnica de Microscopia de Força Atômica por meio da obtenção de suas imagens topográficas e índices de rugosidade. Os resultados revelaram a obtenção de filmes com maiores valores de rugosidade para maiores conteúdos de gás hidrocarboneto presentes na descarga elétrica.

A taxa de deposição do processo foi determinada indiretamente através da determinação da espessura dos filmes. O comportamento destas taxas revelou que é possível alterar o intervalo de tempo do processo necessário pela alteração da concentração

do gás de processo na câmara de deposição, para se obter uma determinada espessura de cobertura.

Os parâmetros de deposição utilizados neste experimento haviam sido determinados em um trabalho anterior, realizado no mesmo reator, porém, utilizando-se o gás de metano no lugar do gás acetileno. A aplicação dos mesmos parâmetros de deposição e a aplicação das mesmas técnicas de caracterização possibilitou a realização de um estudo comparativo das características dos filmes DLC produzidos com estes dois gases.

Os resultados obtidos utilizando o acetileno como precursor foram comparados com os resultados utilizando-se metano e verificou-se que os filmes apresentaram propriedades semelhantes. Pode-se observar que existe uma correlação entre a variação das pressões parciais dos gases de processo e as propriedades físicas e químicas dos filmes.

ABSTRACT

In this work, diamond-like carbon (DLC) thin films were produced by a deposition technique named “DC magnetron sputtering” which uses a solid target and a hydrocarbon gas as source of carbon ions.

The solid target used in this process is a 99;99% pure carbon disk and the gas source used is a mixture of acetylene and argon. During the deposition, all process parameters, as: total gas flow, power supply, deposition time and work pressure were kept constant, except the partial pressure of the gas mixture was varied.

The effects of the acetylene gas content in the total gas of the process, on the film properties were studied. The hardness of the films samples were determined by the nanoindentation technique and the results showed an optimized quantity of hydrocarbon gas on the discharge which maximize the hardness.

The Raman spectroscopy allowed to evaluate the induced changes on the chemical structures of the films, known as DLC (Diamond-Like Carbon). The results showed that higher acetylene partial pressure in relation to argon partial pressure, on the deposition chamber, leads to an expressive raise on the hydrogen level incorporated to the films which indicates a graphitization process of the film.

The Goniometer technique, through the determination of the contact angle, was used for the indirect calculus of the free energy surface of the DLC films. The film surfaces were also analyzed by Atomic Force Microscope technique, which provided the topographic images and roughness. The results revealed films with higher roughness for higher acetylene contents on the electric discharge.

The deposition rate of the process was determined indirect by the films thickness. The behavior of these rates revealed that is possible to change the deposition process time required for the change of the acetylene concentration on the deposition chamber to obtain a specific thickness.

The results obtained in this work showed a correlation between the variation of the partial pressure of the precursor gas mixture used in the process and the physical and chemical properties of the DLC films. The deposition parameters used in this experiment were determined in a previous work, done in the same reactor, however using methane gas.

The use of the same depositions parameters and characterization techniques make possible a comparative study of the DLC film properties produced with these two gases.

1. INTRODUÇÃO

A descoberta do filme de carbono tipo diamante foi feita por AISEMBERG e CHABOT (1970), durante uma pesquisa sobre filmes eletricamente isolantes depositados através de um feixe de íons de silício em um plasma de argônio. As dificuldades para se controlar estequiometricamente as reações envolvidas no processo motivaram a troca do alvo de silício por um alvo de carbono. Esta experiência resultou na obtenção de um filme de carbono amorfo depositado sobre um substrato. Este filme foi nomeado de carbono tipo diamante (CTD), também conhecido como DLC (Diamond-Like Carbon) (AISEMBERG e CHABOT, 1971).

O filme DLC é constituído por uma estrutura metaestável de carbono amorfo contendo hibridizações do tipo sp^3 , similares às ligações que ocorrem no diamante, e hibridizações do tipo sp^2 encontradas na estrutura do grafite. As hibridizações do tipo sp^1 , mesmo em pequenas quantidades, também podem ser encontradas, além disso, porcentagens de 0% até 60 % de hidrogênio podem estar presentes em sua estrutura. (HOLLAND, 1976).

O filme de carbono tipo diamante apresenta alta dureza, baixa constante dielétrica, baixo coeficiente de atrito, alta resistividade elétrica, inércia química e transparência na região do infra-vermelho (GRILL, 1999). Tais propriedades permitem a aplicação deste material no campo da indústria aeronáutica, indústria de dispositivos eletrônicos e óticos, indústria automobilística, indústrias de ferramentas de corte, e no campo de biomateriais para implantes utilizados na medicina (LETTINGTON, 1994).

O mecanismo básico de deposição do filme de carbono tipo diamante por processo de “magnetron sputtering” envolve o bombardeamento do alvo sólido de carbono por íons

energéticos extraídos do plasma, este mecanismo promove a remoção de átomos e íons de carbono que se depositam sobre a superfície do substrato. A fonte dos átomos de carbono pode ainda ser gasosa, quando se utiliza gás de hidrocarbonetos para a produção do plasma, pode-se ainda ter uma combinação de ambas as fontes (ANGUS et al, 1986).

De acordo com ANGUS et al (1986) os fatores responsáveis pelas propriedades óticas, mecânicas e elétricas dos filmes DLC estão relacionados com as técnicas utilizadas e os parâmetros aplicados no processo de deposição. Estes itens, atuam diretamente na relação das ligações sp^3 e sp^2 e no conteúdo de átomos de hidrogênio dos filmes.

O hidrogênio presente na estrutura do DLC pode ser oriundo da introdução deste gás na câmara de deposição, durante o processo de crescimento do filme, ou pode ter como fonte o gás hidrocarboneto utilizado durante o processo.

Neste trabalho diferentes pressões parciais de uma mistura gasosa de argônio (Ar) e acetileno (C_2H_2) foram utilizadas para depositar os filmes de carbono tipo diamante sobre um substrato de silício por meio da técnica de “DC magnetron sputtering”. Durante a deposição, o fluxo total destes gases foi mantido constante, bem como a pressão de trabalho, o tempo de deposição e a potência aplicada. As propriedades físico-químicas dos filmes DLC foram analisadas em função da variação das porcentagens do gás de hidrocarboneto na mistura com argônio.

Este trabalho procurou realizar caracterizações que pudessem revelar algumas propriedades mecânicas e químicas dos filmes. A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar a estrutura química deste material e sondar a incorporação de hidrogênio ao filme através do fenômeno conhecido como fotoluminescência de fundo presente nos seus espectros. A morfologia dos filmes foi estudada pela técnica de microscopia de força atômica (AFM) com o objetivo de verificar as modificações na rugosidade da superfície de

acordo com a variação do gás de hidrocarboneto na mistura com argônio. A perfilometria foi utilizada para a determinação das espessuras dos filmes e do rendimento do processo. A técnica de nanoindentação foi utilizada para a determinação da dureza das amostras. A energia de superfície, obtida indiretamente através do ângulo de contato, foi utilizada para caracterizar a afinidade da superfície da amostra com líquidos.

Este conjunto de experimentos faz parte de uma série de trabalhos que estão sendo realizados no Laboratório de Plasma e Processos (LPP) do Departamento de Física do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), em convênio com o Departamento de Polímeros da Engenharia Química da Unicamp, e que envolvem o filme fino de carbono tipo diamante.

Os parâmetros de deposição utilizados nestes experimentos foram otimizados em um trabalho anterior realizado pelo Dr. Juan Manuel Jamarillo Ocampo no mesmo reator, que utilizou, ao invés do gás acetileno, o metano como hidrocarboneto precursor. A aplicação dos mesmos parâmetros de deposição e a aplicação das mesmas técnicas de caracterização possibilitou a realização de um estudo comparativo das características dos filmes de DLC produzidos com estes dois gases.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aspectos Gerais do Filme de Carbono tipo Diamante

O filme de carbono tipo diamante pode ser classificado como um material avançado devido a sua estrutura química e suas propriedades, como: alta dureza, baixo coeficiente de atrito, alta resistividade, alto índice de refração, alta constante dielétrica e inércia química (MASSI, 1999).

A denominação “carbono tipo diamante”, em inglês, “diamond like carbon”(DLC) foi proposta pelos próprios descobridores deste tipo de filme. O principal motivo desta designação foi a semelhança das propriedades mecânicas, óticas e químicas exibidas por este material em relação às propriedades do diamante. O desenvolvimento de novas técnicas de deposição com a evolução dos estudos resultou na síntese de filmes com características diferenciadas em relação à sua estrutura e propriedades (CATHERINE, 1991). Como consequência, novos nomes foram atribuídos a este material, como: carbono tetraédrico (ta-C) utilizado para o DLC com altas quantidades de hibridizações sp^3 e carbono não hidrogenado (a-C) para filmes com baixa porcentagem de hidrogênio. Filmes contendo até 60% de hidrogênio receberam o nome de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) que pode ainda ser classificados como a-C:H duro e a-C:H macio ou polimérico, dependendo da taxa de hibridizações sp^3 e da porcentagem de hidrogênio em sua estrutura (GRILL, 1998). Estas classificações com as respectivas características podem ser verificadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Propriedades das várias formas do carbono (ANGUS, 1986).

	Densidade	Dureza/GPa	sp^3	Hidrogênio (at.%)	Band Gap/(eV)
Diamante	5,51	100	100	0	5,5
Grafite	2,26	-	0	0	-0,04
Carbono vítreo	1,3-1,55	2-3	0	-	0,01
a-C:H duro	1,6-2,2	10-40	30-60	20-40	0,8-1,5
a-C:H macio	0,9-1,6	<10	40-65	40-65	1,5-4

Os átomos que compõe a estrutura do filme DLC não estão posicionados de forma ordenada no espaço, ou seja, apresentam a estrutura metaestável do carbono amorfo. Dessa forma, a estrutura química dos filmes de DLC consiste da combinação de regiões com hibridizações do tipo sp^3 , similares às hibridizações que formam a estrutura do diamante, como ilustra a Figura 2.2 (b), e ligações trigonais planas formadas pelos elétrons de orbitais do tipo sp^2 típicas da grafite, Figura 2.2 (a). Uma quantidade muito pequena de hibridizações do tipo sp pode ser detectada na estrutura do filme DLC e quantidades de até 60 % de hidrogênio podem ser incorporadas na sua composição, dependendo do método de deposição (WANG et al, 1990). A composição do filme DLC pode ser mais bem entendida no diagrama de fase ternário proposto por ROBERTSON (2002) apresentado da Figura 2.1.

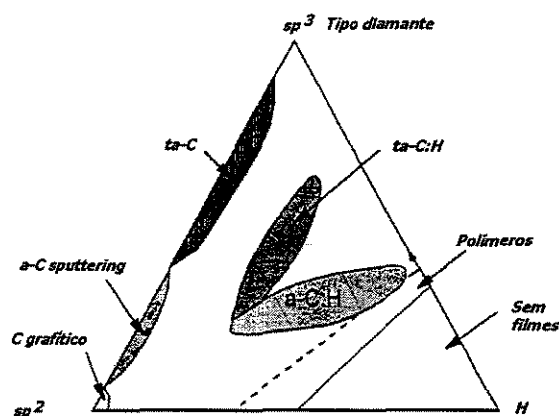


Figura 2.1. Diagrama de Fase do carbono (ROBERTSON, 2002).

A estrutura das ligações dos filmes DLC não está totalmente estabelecida. LIFSHITZ et al, (1989), propôs um modelo que descreve o DLC com uma estrutura nanocristalina de duas fases com regiões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos interconectadas com carbonos tetraédricos. ROBERTSON (1993) propôs o modelo mais aceito na atualidade, no qual, a estrutura do DLC é uma rede de átomos de carbono ligados através de diferentes hibridizações com um grau substancial de ordenamento, como ilustra esquematicamente a Figura 2.3.

Nas regiões com hibridização sp^2 os átomos de carbono se ligam através de ligações sigmas (σ) covalentes formando uma série de estruturas hexagonais em planos paralelos, como mostra a Figura 2.2 (a). O elétron livre do orbital p possui orientação perpendicular ao plano e realiza as ligações pi (π) mais fracas em relação às ligações sigma. Neste tipo de estrutura atômica o quarto elétron delocalizado (sem hibridização) forma uma banda de condução parcialmente preenchida entre os planos hexagonais, onde os elétrons podem mover-se com um certo padrão de onda. Por meio deste mecanismo diz-se que as ligações originadas por orbitais sp^2 são responsáveis pelo transporte eletrônico nos filmes DLC (SZE, 1985).

As regiões com hibridizações sp^3 apresentam estrutura atômica tetraédrica. Este tipo de hibridização é responsável pelas propriedades mecânicas, com a dureza, exibidas pelos filmes DLC (CALUSING et al, 1990).



Figura 2.2. (a) Representação bidimensional da estrutura da grafite e (b) do diamante.

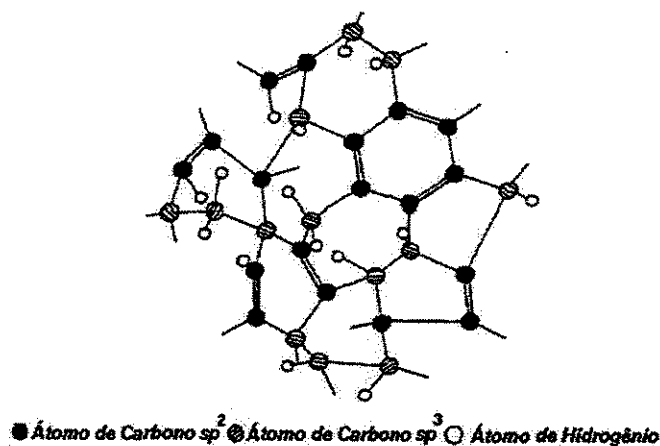


Figura 2.3. Representação bidimensional da estrutura do filme DLC.

A relação das hibridizações sp^3/sp^2 presentes na composição dos filmes DLC geralmente são estudadas através das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear, NMR (Nuclear Magnetic Resonance) e XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) (JANSEN et al, 1985); (GRILL et al, 1987) e através de análises de Espectroscopia de Infravermelho (DISHER et al, 1983), (NADLER et al, 1984). A relação das hibridizações sp^3/sp^2 e a quantidade de átomos de hidrogênio presentes na composição dos filmes têm influência direta nas propriedades mecânicas, óticas, elétricas e físicas do filme obtido. Além destes fatores, as propriedades deste material também variam de acordo com o método utilizado na sua deposição (KAPLAN et al, 1985).

A ocorrência de diferentes hibridizações confere a este material propriedades intermediárias às propriedades do diamante e da grafite (Tabela 2.1). O custo de obtenção, a temperatura ambiente de deposição e a possibilidade do filme de DLC ser depositado em vários tipos de substratos, como: aço, ligas metálicas, vidro, silício e outros, tornam-no um material de revestimento atraente e competitivo para alguns tipos de aplicações (LETTINGTON, 1994).

ROTH et al (1995), realizaram um experimento de aplicação industrial do filme DLC em grandes áreas e superfícies tridimensionais por meio de um sistema que utiliza duas fontes de plasma ECR (Electron Cyclotron Resonance). Os filmes foram depositados sobre lâminas de corte utilizadas nas indústrias de papel e em outras pequenas peças utilizadas para estamparia. Este estudo revelou o aumento da vida útil das peças recobertas com filme em relação as peças não recobertas. Este resultado foi atribuído à redução do desgaste das peças durante o tempo de trabalho devido a diminuição do coeficiente de atrito.

A Gillete Co. patenteou o filme DLC como camada de recobrimento nas lâminas de corte do aparelho de barbear Mach 3 com a finalidade de aumentar a qualidade da performance das lâminas, evitando o desgaste e a corrosão (GRILL, 1998).

Um estudo realizado por EVANS et al (1991) registrou o implante subcutâneo de um pequeno disco metálico recoberto com DLC e os resultados desta experiência mostraram a ausência de qualquer tipo de rejeição e corrosão. BARRY (1992) realizou uma pesquisa similar sobre a biocompatibilidade do filme DLC como material de revestimento em pinos ortopédicos. Os filmes depositados em aço inoxidável e ligas de titânio usados em

componentes das válvulas artificiais de coração também demonstraram resultados satisfatórios no campo biológico e mecânico (GRILL, 1998). Na Figura 2.4 são mostrados alguns exemplos de aplicações dos filmes DLC.

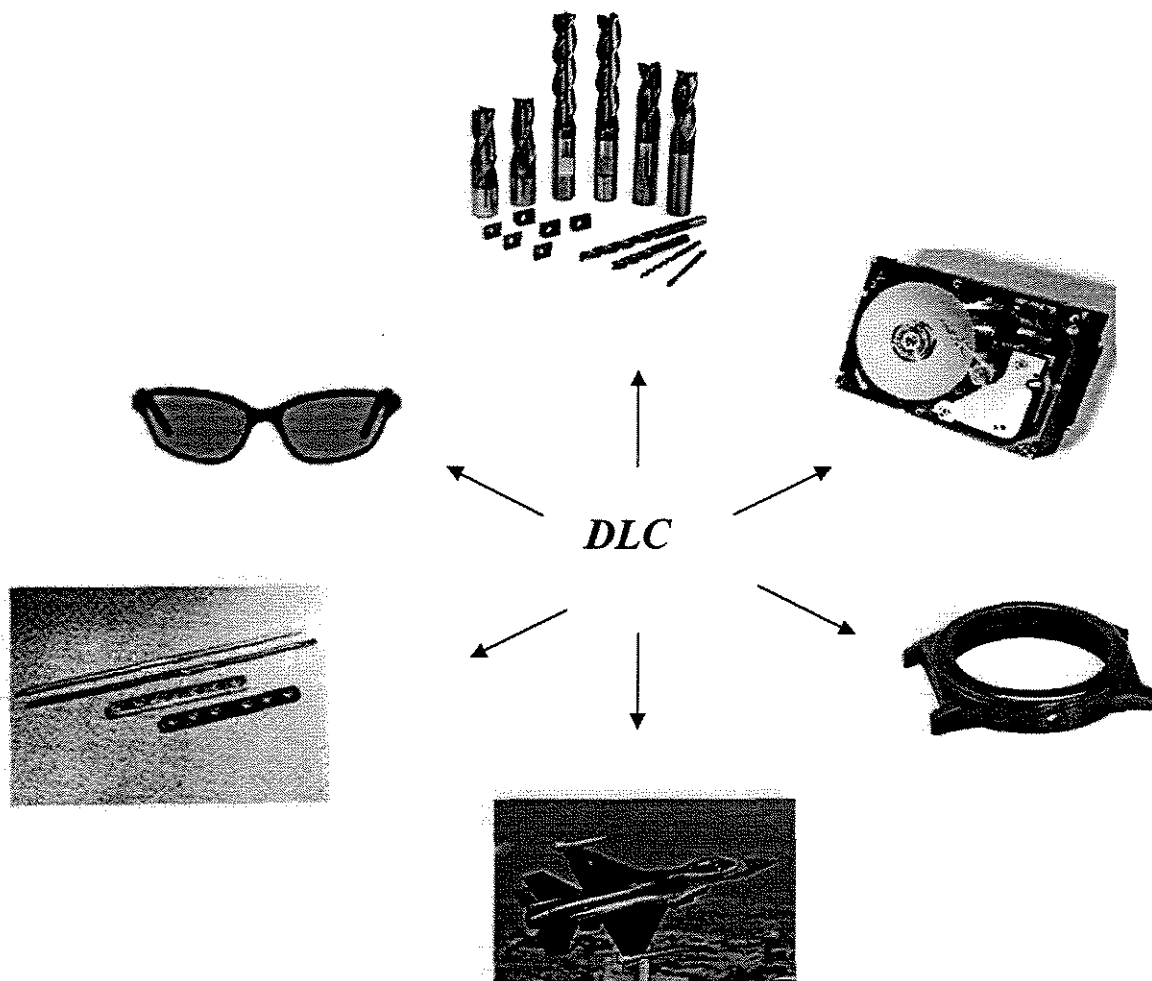


Figura 2.4. Alguns exemplos de aplicação do filme DLC.

Segundo ROBERTSON (2002), a tensão aplicada na descarga elétrica é um parâmetro do processo de deposição que influencia fortemente as propriedades do filme de carbono tipo diamante hidrogenado ($a\text{-C:H}$). Em processos de deposição com aplicação de baixas voltagens (50- 400 V), os filmes produzidos através de um plasma com hidrocarboneto gasoso possuem uma grande quantidade de hidrogênio, alto conteúdo de hibridizações sp^3 e baixa densidade. Eles são chamados de filme de carbono hidrogenado

polimérico ou macio. O intervalo óptico “optical gap” típico é aproximadamente de 1,8 eV e pode estender-se até 3,5 ou 4,0 eV. Em processos com aplicação de tensões intermediárias (400-800V) são produzidos filmes com maiores densidades, menores conteúdos de hidrogênio e menores quantidades de ligações oriundas de hibridização sp^2 . Neste regime, a quantidade de átomos de carbono ligados entre si com hibridizações do tipo sp^3 é grande, conferindo aos filmes o caráter máximo de diamante. O intervalo ótico está situado numa faixa de 1,2-1,7 eV. Em processos de deposição com aplicação de altas voltagens (800 – 1200 V), o conteúdo de hidrogênio diminui e as hibridizações do tipo sp^2 aumentam. Os filmes com estas características podem ser chamados de grafíticos.

Os filmes de carbono tipo diamante se destacam pelo seu potencial para aplicações nas áreas de alta tecnologia, principalmente as voltadas para a fabricação de dispositivos óticos e eletrônicos (KIMOCK et al, 1993). A superfície extremamente lisa e a resistência contra o desgaste são requisitos desejáveis para a utilização deste material como recobrimento de discos rígidos de computador e cabeçotes de gravadores magnéticos (PENG et al, 2001). As propriedades da interface filme/substrato também são fatores determinantes para a aplicação destes filmes nos dispositivos eletrônicos, pois, governam a propriedade de transporte elétrico, a interface química e suas características mecânicas.

A presença de átomos de hidrogênio na estrutura atômica dos filmes de carbono tipo diamante altera significativamente suas propriedades mecânicas e óticas. BENLAHSEN et al (1998) produziram filmes com diferentes conteúdos de hidrogênio, utilizando sempre a mesma técnica de deposição e constataram menor índice de refração nos filmes mais hidrogenados. Relataram também a diminuição da dureza, o aumento tensão residual interna, o aumento do coeficiente de atrito e da condutividade elétrica dos filmes por meio do aumento da quantidade do hidrogênio presente na estrutura do DLC.

V.N INKIN et al (2000) realizaram um experimento utilizando a técnica de deposição de descarga em arco com uma fonte aceleradora de carbono e obtiveram filmes com alta dureza (20 GPa) e resistência ao desgaste.

As técnicas através das quais os filmes são crescidos podem utilizar gases de hidrocarbonetos, um alvo de carbono sólido ou uma combinação destas duas fontes como fonte de íons e átomos de carbono. Quando os filmes são produzidos a partir dos gases de hidrocarbonetos, descargas dc (corrente contínua) ou rf (rádio frequência), também

chamadas de “glow discharges”, são utilizadas para gerar o plasma. As fontes gasosas incluem: metano, etano, butano, acetileno, propano, entre outras. Técnicas de “sputtering” e de feixes de íons são utilizadas para produzir filmes a partir de uma fonte sólida de carbono (ANGUS et al, 1986).

2.2 A Tecnologia do Plasma

O desenvolvimento tecnológico envolvendo plasmas tem fundamental importância nas indústrias eletrônica, aeroespacial, metalúrgica, biomédica, e tratamento de resíduos e detritos. Alguns resultados obtidos na indústria moderna só foram possíveis graças à utilização de técnicas que utilizam plasmas e que foram desenvolvidas, em sua maior parte, nas últimas décadas. Diversas aplicações de plasma têm se tornado cada vez mais importantes por reduzir, em muitos casos, a produção de resíduos e o consumo de energia em vários processos industriais (CHEN, 1984).

Em geral, processos a plasma envolvem reações físicas e químicas que ocorrem entre partículas e superfícies sólidas em contato com o plasma. Alguns exemplos são: erosão por plasma, deposição de filmes finos, proteção de superfícies por tratamentos especiais, endurecimento de superfícies, e implantação iônica (CHEN, 1984).

Os processos à plasma geralmente usam diferentes fontes de íons e diferentes fontes de excitação, como: por descargas elétricas em corrente contínua, descargas luminescentes, descargas em arco contínuo, fonte de radiofrequência (RF) capacitivas ou indutivas, e descargas de microondas. Tochas de plasma são usadas principalmente como fontes de energia térmica em processos como corte de chapas, soldas por arco, aspersão por plasma, fabricação de cerâmicas especiais, sinterização por plasma, e tratamento térmico. Elas também são utilizadas em processos termoquímicos como no tratamento de resíduos tóxicos, e na produção de fertilizantes a base de nitratos e de combustíveis sintéticos obtidos a partir do carvão e da biomassa (BABAYAN et al, 2002).

2.3 As Ligações do Átomo de Carbono

A configuração eletrônica do átomo de carbono, isto é, o arranjo de seus elétrons em cada orbital atômico, é descrito como: $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Este tipo de notação indica os três números quânticos que definem um orbital; o número 1 refere-se a primeira camada K ou número quântico principal. A letra s refere-se a subnível s (momento angular quântico) e o índice 2 indica o número de elétrons presentes no subnível. Os termos $2s^2$ e $2p^2$ referem-se aos quatro elétrons da camada L. Esta camada pode ter no máximo oito elétrons (PIERSON, 1993).

O diagrama da estrutura eletrônica do átomo de carbono é representado esquematicamente na Figura 2.5 abaixo:

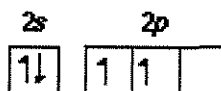


Figura 2.5 Esquema da estrutura eletrônica do átomo de carbono no estado fundamental.

O diagrama da Figura 2.5 acima mostra um orbital p vazio e dois orbitais p parcialmente preenchidos com elétrons, chamados de elétrons de valência. Esta configuração confere um caráter divalente ao átomo. Porém, o carbono e seus compostos estáveis como: diamante e metano apresentam caráter tetravalente (COTTON e WILKINSON, 1972). Para se ter uma configuração eletrônica que permita este tipo de caráter, a estrutura do átomo de carbono deve ser alterada para um estado com quatro elétrons de valência. Esta alteração é possível por meio da formação de orbitais híbridos. O arranjo dos elétrons da camada L do átomo no estado fundamental é modificado pela promoção de um dos elétrons do orbital $2s$ para o orbital $2p$. Estes novos orbitais chamados de sp^3 são formados por meio da combinação de um orbital s e três orbitais p como mostra a Figura 2.6.

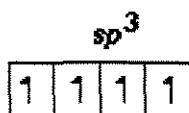


Figura 2.6. Hibridização sp^3 dos orbitais do carbono. As setas indicam o sentido do spin do elétron.

Os orbitais híbridos sp^3 estão separados entre si por ângulos de $109^\circ 28'$ que conferem uma geometria tetraédrica às moléculas formadas com átomos de carbono com este tipo de hibridização, conforme ilustra a Figura 2.7. A repulsão de seus elétrons é tida como a responsável por este fenômeno.

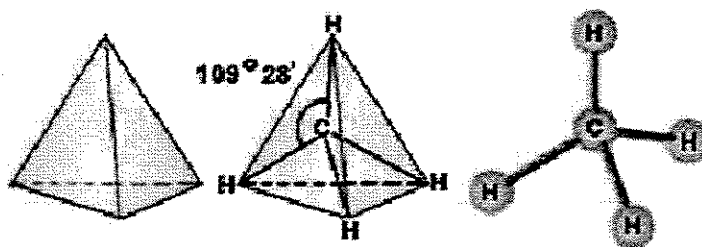


Figura 2.7. Representação da configuração espacial da molécula de metano (CH₄).

Cada átomo da estrutura tetraédrica formada pela hibridização sp^3 pode se combinar com outros quatro átomos e formar uma estrutura, do ponto de vista geométrico, onde o átomo de carbono é o centro de um cubo com seus quatros orbitais apontados para os vértices, como ilustra a Figura 2.7. Este tipo de estrutura é similar ao cristal de diamante.

A geometria tetraédrica pode ser conferida na molécula do gás metano (CH₄), (Figura 2.7). O átomo de carbono deste hidrocarboneto realiza quatro ligações covalentes do tipo σ . Para o caso específico desta molécula, este tipo de ligação é caracterizada pela sobreposição num mesmo plano atômico dos orbitais s e sp^3 dos átomos de hidrogênio e carbono, respectivamente.

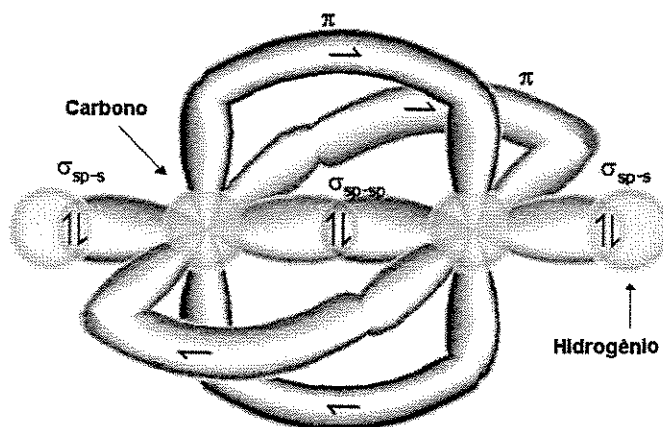


Figura 2.8. Estrutura espacial da molécula de acetileno (C₂H₂).

No gás de acetileno (C₂H₂) ocorre uma tripla ligação entre os átomos de carbono e uma ligação simples com o átomo de hidrogênio (Figura 2.8). Neste caso, o átomo de carbono sofre uma hibridização *sp* por meio da combinação dos orbitais *s* e *p*. Este tipo de hibridização consiste da sobreposição de dois orbitais *sp*, que caracteriza uma ligação do tipo sigma (σ). Os outros dois elétrons de valência localizados nos orbitais *p* perpendiculares ao orbital *sp* ficam disponíveis para realizar as ligações do tipo pi (π), como pode ser verificado no modelo aproximado da Figura 2.8 (ERNEST, 1968).

Os vários tipos de arranjos ou hibridizações que o átomo de carbono pode realizar são explicados a seguir:

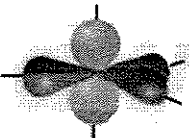
Hibridização *sp*³ – é a combinação de um orbital *s* e todos os outros três orbitais *p* do segundo nível de energia do carbono. Desta combinação resultam 4 orbitais híbridos *sp* que possibilitam a ligação do carbono com outros quatro átomos formando um arranjo geométrico tetraédrico. A Tabela 2.2 mostra de forma ilustrativa algumas características desta hibridização.

Tabela 2.2. Esquema realizado pelo carbono nas hibridizações sp^3 .

Tipo de Híbrido	Diagrama	Orbitais Usados	Número de Orbitais híbridos formados	Núm. de átomos Ligados ao carbono	Geometria
sp^3		s, p, p, p	4	4	Tetraédrica

Hibridização sp^2 - Este tipo de hibridização resulta da combinação de dois orbitais p com um orbital s formando três orbitais híbridos sp^2 . Os orbitais sp^2 são coplanares e formam um ângulo de 120° entre eles. O orbital p que não participa da hibridização forma um ângulo de 90° em relação ao plano dos orbitais híbridos. A hibridização sp^2 ocorre quando um átomo de carbono está ligado a outros três átomos. A Tabela 2.3 mostra de forma ilustrativa algumas características desta hibridização.

Tabela 2.3. Esquema realizado pelo carbono nas hibridizações sp^2 .

Tipo de Híbrido	Diagrama	Orbitais usados	Número de Orbitais Híbridos formados	Números de átomos ligados ao carbono	Geometria
sp^2		s, p, p	3	3	Trigonal plana

Hibridização sp - Neste tipo de hibridização um orbital s e um orbital p do segundo nível de energia são combinados para formar dois orbitais híbridos sp . Um ângulo de 180° é formado entre os dois orbitais fazendo com que eles fiquem posicionados em lados opostos do centro do átomo de carbono. Como este tipo de hibridização só usa um orbital p ainda restam dois orbitais p que podem ser usados pelo carbono. Esta hibridização ocorre quando o átomo de carbono se liga a dois outros átomos. A Tabela 2.4 mostra de forma ilustrativa algumas características desta hibridização.

Tabela 2.4. Esquema realizado pelo carbono nas hibridizações sp .

Tipo de Híbrido	Diagrama	Orbitais Usados	Número de Orbitais híbridos formados	Número De átomos Ligados ao Carbono	Geometria
sp		$s.p$	2	2	Linear

2.4 Propriedades Físico-químicas

2.4.1 Propriedades Óticas

Os filmes de carbono tipo diamante são tipicamente transparentes na região do infravermelho. Apresentam uma ampla faixa de banda de intervalo ótico “optical band gap”, entre 0,38 e 2,7 eV, estes valores podem variar, dentro desta faixa, para condições semelhantes de deposição indicando a sua dependência com o processo de deposição (MORAVEC et al, 1982),(KOILD et al, 1991).

O índice de refração (n) do filme de carbono tipo diamante depende das condições de deposição e do conteúdo de hidrogênio do filme. BUBENZER et al 1983, depositaram os filmes de DLC através da técnica de “RF magnetron sputtering”. Neste experimento, a potência RF aplicada durante o processo de deposição foi variada enquanto as outras condições foram mantidas constantes. Os resultados obtidos revelaram que os filmes depositados com maior potência apresentam um índice de refração de $n=2,12$ enquanto que os filmes depositados com menor potência apresentam um índice de $n=1,82$.

A presença de hidrogênio na estrutura do filme DLC afeta seu índice de refração. No entanto, este fenômeno depende dos tipo de ligações que este átomo realiza, se estão ligados à átomos de carbono com hibridizações sp^3 ou sp^2 . Um alto índice de refração geralmente indica um filme com alta dureza e melhor resistência ao desgaste (BEWILOGNA et al, 1979).

2.4.2 Propriedades Elétricas

Dependendo das disposições atômicas e dos tipos de ligações dos átomos de carbono, os filmes de carbono tipo diamante podem apresentar características de material semi-metal ou de isolante. Normalmente, o fenômeno de transporte de elétrons nestes filmes é complexo devido à sua estrutura atômica desordenada. A dopagem com outros tipos de átomos tem sido proposta como uma alternativa para facilitar o transporte de elétrons no interior dos filmes, porém, tem sido verificado que é necessário um alto nível de dopagem para se produzir mudanças significativas nas propriedades elétricas deste material (GRILL, 1999).

A resistividade elétrica destes filmes pode apresentar valores que variam numa faixa de 10^2 a $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, podendo ser diminuída em até sete ordens de grandeza através da incorporação de metais em sua estrutura. As condições de deposição, o gás precursor e a presença de átomos de hidrogênio são outros fatores que influenciam fortemente os valores da resistividade do filme de carbono tipo diamante (SPAIN, 1981).

2.4.2- 1 Constante dielétrica

O filme de carbono tipo diamante geralmente apresenta baixo valor de constante dielétrica (K). Os valores desta grandeza física podem variar numa faixa de 2,7 – 3,9 dependendo das condições de deposição utilizadas na sua obtenção (ROBERTSON, 2002). A constante dielétrica dos filmes pode ser calculada a partir da capacitância, da área do condutor recoberta e da espessura dos filmes depositados (AISENBERG e CHABOT, 1971).

Materiais com baixa constante dielétrica são usados em estruturas interconectoras de circuitos ULSI (Ultra Large Scale Integrated) com a finalidade de melhorar a performance destes dispositivos. O DLC tem sido testado para este tipo de aplicação por apresentar valores de K apropriados, além de apresentar outras características, como: boa adesão e fácil processabilidade. Um dos principais problemas para este tipo de aplicação é a baixa estabilidade térmica, ou seja, altas temperaturas podem comprometer a característica cristalográfica do filme e alterar suas propriedades. Também foi verificado nos filmes de

DLC uma diminuição da tensão intrínseca com a diminuição dos valores de K, enquanto que o aumento da espessura diminui os valores da constante dielétrica (NOVIKOV et al, 2000).

2.4.3 Inércia Química

Os filmes de DLC são quimicamente inertes a uma grande quantidade de solventes orgânicos, ácidos e alcalinos à temperatura ambiente. De acordo com AISEMBERG e CHABOT (1971) este material apresenta resistência química ao ataque por ácido fluorídrico por longos períodos de tempo. Como resultado de sua resistência química, estes filmes podem ser usados como uma camada protetora contra a corrosão em vários tipos de dispositivos, como: ligas metálicas utilizadas em implantes ou em lentes de policarbonato usadas em óculos de proteção. Os filmes de carbono tipo diamante podem ser removidos dos substratos através da exposição a oxigênio atômico ou espécies fluoradas gerados via plasma, que reagem com o filme e produzem íons CO_x ou CF_y (SAENGER et al, 1996).

2.4.4 Propriedades Mecânicas

As condições e o método de deposição aplicados para a obtenção dos filmes de carbono tipo diamante são responsáveis pela ampla faixa de valores de dureza que este material pode apresentar, 2 a 30 GPa. As ligações por hibridização sp^3 que os átomos de carbono realizam e o conteúdo de hidrogênio presente na estrutura química dos filmes DLC estão relacionados diretamente com o método de deposição e os parâmetros aplicados durante o processo (ROBERTSON, 2002).

Um estudo realizado por SUZUKI et al (2003) exhibe os resultados da dureza obtidos em função da variação da voltagem aplicada durante o processo de deposição dos filmes DLC, utilizando-se o metano e benzeno como gases precursores na câmara de deposição. O gráfico obtido neste trabalho está reproduzido na Figura 2.9. Os valores de dureza dos filmes aumentam até atingirem o seu valor máximo. Neste ponto as hibridizações sp^3 também atingem sua máxima contribuição na composição do filme. Em seguida, os valores

da dureza diminuem à medida que as ligações devido a hibridizações sp^2 , similares às da estrutura de grafite, se intensificam.

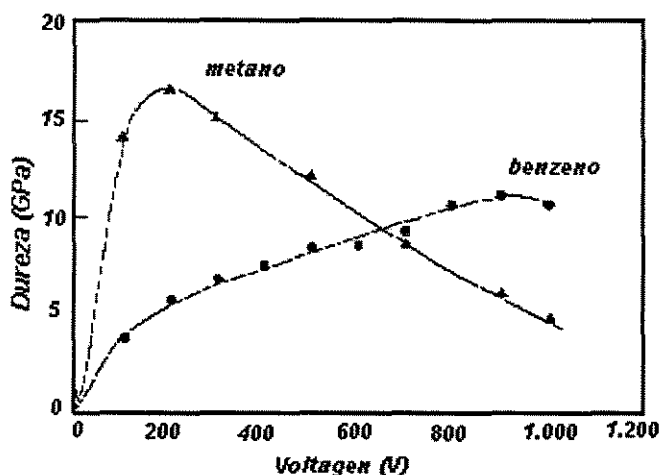


Figura 2.9. Variação da dureza em função da voltagem aplicada a plasma para filmes depositados com benzeno e metano (PHARR e OLIVER, 1992).

Os altos valores de dureza que o filme DLC podem exibir possibilitam sua aplicação como camada de proteção em metais, componentes óticos e eletrônicos. Seu uso é especialmente atrativo em aplicações onde a espessura da camada protetora é limitada em até 50nm, como no caso de discos magnéticos que armazenam dados virtuais (GRILL, 1999). O revestimento deve proteger o disco contra desgaste e corrosão mas deve ser fino o suficiente para não impedir a realização de gravações de altas densidades (HUANG et al, 2003).

O coeficiente de fricção ou de atrito dos filmes de carbono tipo diamante é relativamente baixo e pode apresentar valores que podem variar entre 0,09 e 0,19. A ocorrência desta faixa de valores está relacionada com as variações na estrutura e composição dos filmes. Por ter uma superfície extremamente lisa, estes filmes podem ser usados como lubrificante sólido (WIESSMANTEL et al, 1979).

2.4.5 Tensão residual interna e Adesão

Os filmes de carbono tipo diamante geralmente possuem valores de tensão residual interna que variam na faixa de 1,3 a 1,6 GPa. Esta faixa de valores se deve à variação do conteúdo de hidrogênio presente na composição do filme (SHEEJA et al, 2002). Assim, filmes de DLC hidrogenados (a-C:H) apresentam maiores valores de tensão residual em relação à dos filmes não hidrogenados (a-C).

A adesão dos filmes varia de acordo com o substrato e com método de crescimento aplicado. As melhores condições de adesão são obtidas com substratos que formam compostos de carbeto, por exemplo: Si, Fe e Ti, com o material depositado. A adesão é fortemente influenciada pela limpeza da sua superfície dos substratos e pode ser realizada por bombardeamento iônico com um gás inerte, sendo geralmente usado o gás argônio, ou reagentes químicos específicos (LETTINGTON, 1998).

2.5 - Métodos de Deposição

Neste item são apresentados, de forma simplificada, alguns métodos de deposição mais frequentemente utilizados para a obtenção dos filmes de carbono tipo diamante.

ANGUS et al (1986) dividiu os métodos de deposição dos filmes DLC em duas amplas categorias: uma que utiliza um precursor gasoso como fonte de íons e átomos e outra que utiliza um alvo sólido. Estes processos serão abordados nos itens 2.5.1 e 2.5.2 deste capítulo, respectivamente. Uma técnica de deposição também utilizada em várias pesquisas consiste na combinação destas duas categorias, ou seja, utiliza fonte sólida e gasosa, simultaneamente, no crescimento dos filmes.

Neste trabalho os filmes de carbono tipo diamante foram depositados através desta técnica que combina os dois tipos de fonte de íons e átomos. Trata-se de um sistema tipo pulverização catódica com auxílio de campo magnético (MASSI, 1999). O plasma é gerado em uma mistura de gases contendo argônio e hidrocarboneto que, por sua vez, funciona como fonte secundária de partículas carbonosas a serem depositadas sobre o substrato. Este método será abordado mais detalhadamente no item 2.5.3.

2.5.1 Processos de deposição usando precursores gasosos

Os gases hidrocarbonetos mais utilizados nos processos de deposição dos filmes DLC são o metano, etano, benzeno, hexano, acetileno, butano entre outros (CATHERINE, 1991). O princípio básico deste tipo de processo consiste na ionização do gás de processo formando um plasma (nuvem gasosa formada por íons positivamente carregados e elétrons). A ionização pode ser gerada através de uma fonte de excitação de corrente contínua (DC), de radio frequência (RF) ou de elétron de ressonância ciclotrônica (ERC) (NASSER, 1971). As Figuras 2.10 e 2.11 ilustram o esquema simplificado dos reatores com descargas DC e RF, respectivamente.

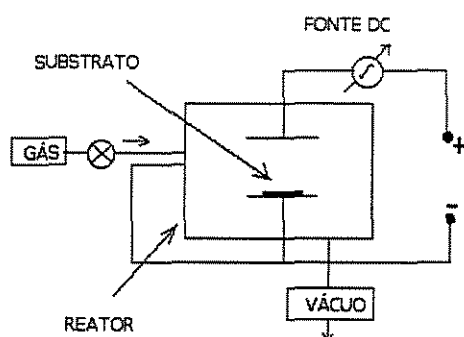


Figura 2.10 Esquema de um reator para deposição com descarga excitada por DC

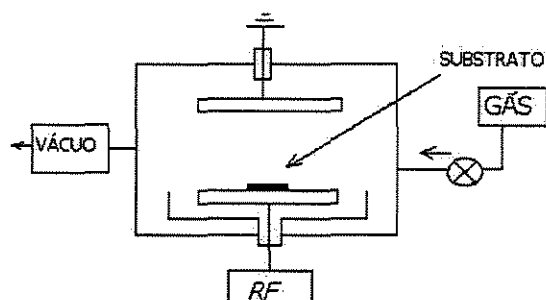


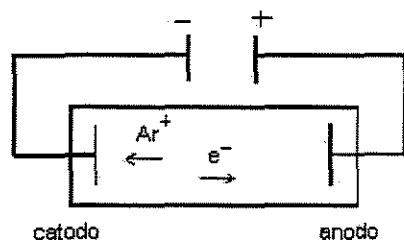
Figura 2.11. Esquema de um reator para deposição com descarga excitada por RF.

Estas fontes de ionização produzem os íons energéticos no interior da câmara de deposição. Estes íons são acelerados por meio do auxílio de um campo elétrico em direção ao substrato que, em geral, é posicionado num dos eletrodos (ANGUS et al, 1986). Nos itens 2.5.1-1 e 2.5.1-2 é dada uma breve explicação de dois métodos de deposição que utilizam as fontes DC e RF de excitação de íons nos reatores a plasma para processamento de materiais, respectivamente.

2.5.1-1 Deposição por Plasma com excitação DC

Neste método um gás é introduzido entre dois eletrodos posicionados paralelamente. Normalmente utiliza-se o gás argônio, mas também são utilizados alguns tipos de gases de hidrocarboneto. Em seguida, uma determinada tensão é aplicada entre o ânodo (+) e o cátodo (-), como ilustrado esquematicamente na Figura 2.12.

(a)



(b)

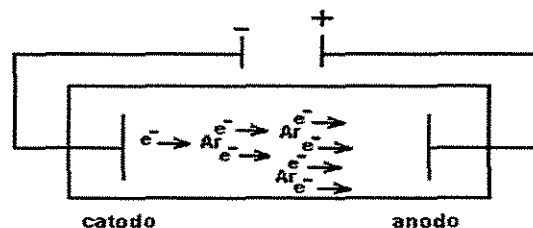


Figura 2.12. (a) Comportamento das cargas na descarga DC. (b) Movimento dos elétrons formados na descarga.

Os elétrons livres gerados pela descarga começam rapidamente a serem acelerados com grande energia em direção ao ânodo (+), onde pode estar localizado o substrato. Neste percurso, cada vez que um elétron colide com um átomo de argônio neutro, um novo elétron e um outro íon positivo de argônio (Ar^+) é formado e acelerado em direção do cátodo (NASSER, 1971).

A tensão aplicada, eventualmente, atinge um valor onde produz a ruptura do gás, fenômeno em que os elétrons se aceleram através do gás causando uma reação em cadeia, a qual, cria um fluxo de elétrons e íons de argônio (CHEN, 1974).

2.5.1-2 Deposição por Plasma com excitação RF

A diferença fundamental entre um plasma DC e RF é que o primeiro usa uma tensão aplicada com polaridade constante para obter a tensão de ruptura, enquanto que o segundo usa uma fonte de tensão variada em alta frequência (tipicamente de 13,5 MHz) para a produção de plasmas (THORNTON, 1982). Uma fonte RF com acoplamento de sinal elétrico capacitivo é ilustrada na Figura 2.14 (a). Neste esquema o substrato geralmente é posicionado no eletrodo com carga negativa (ANGUS et al, 1986). O reator a plasma com acoplamento indutivo é ilustrado esquematicamente na Figura 2.14 (b).

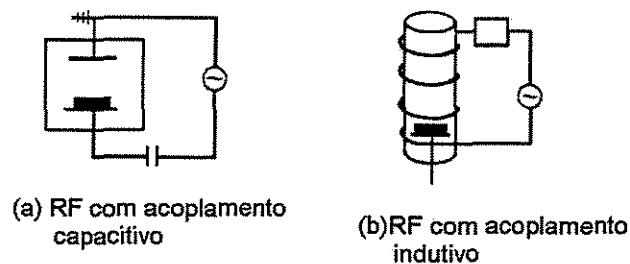


Figura 2.14. (a) Reator a plasma com fonte RF capacitiva (b) Reator a plasma com fonte RF indutiva (Angus, 1986).

2.5.2 Processo de deposição de DLC usando um alvo sólido de carbono

2.5.2-1 Sputtering

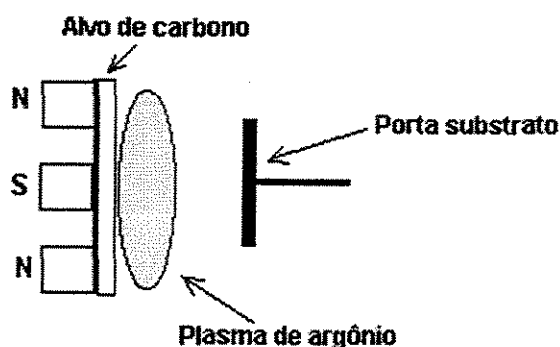


Figura 2.15. Esquema simplificado de um reator utilizado para o processo de sputtering com plasma de argônio.

O processo de “sputtering” baseia-se no bombardeamento de um alvo sólido com íons extraídos de uma nuvem de plasma concentrada próxima à sua superfície. O gás argônio é geralmente utilizado devido a sua alta massa molecular e inércia química (MIRTICH et al, 1985). Ele é injetado na câmara de deposição e ionizado através da tensão aplicada entre os eletrodos. Os íons formados no plasma movem-se em direção ao alvo sólido e ejeta os átomos da sua superfície devido a este choque. Os átomos arrancados do alvo são em parte direcionados ao substrato onde se depositam para formar o filme (MASSI, 1999).

As deposições realizadas com esta técnica geralmente exibem adesão satisfatória do filme formado aos substratos. Os filmes formados apresentam estruturas cristalográficas densas, e espessuras relativamente uniformes (WILBUR e WEISAHAAAR, 1999).

Ao contrário de todas estas vantagens este processo de deposição contínua tendo um rendimento razoavelmente baixo. No entanto, o dispositivo que utiliza ímãs permanentes (magnetrons) posicionados atrás do alvo sólido, ilustrado esquematicamente na Figura 2.15, tem permitido obter uma melhora significativa na taxa de deposição dos filmes produzidos por meio desta técnica. A presença destes ímãs permanentes no porta alvos aumenta a densidade da nuvem de plasma próximo ao cátodo resultando em níveis maiores de bombardeamento da superfície do cátodo o que permite gerar maior fluxo de átomos a serem depositados na superfície do substrato (MOUNIER e PAULEAU, 1997).

2.5.2-2 Deposição por Arco Catódico

Este é um método baseado na formação de um arco elétrico físico que pode ser mantido em uma ampla faixa de pressões, tanto em pressões atmosférica como em alto vácuo. É amplamente usado para depositar filmes com alta dureza usados como camada de recobrimento.

De acordo com o tipo de emissão dos elétrons provenientes do arco catódico as descargas são classificadas em catodo aquecido e catodo oco. Os eletrodos das descargas em arco são expostos a altos fluxos de partículas energéticas e podem sofrer evaporação.

As propriedades dos filmes depositados dependem da energia e dos fluxos de todas as partículas que atingem o substrato, do material do substrato e da temperatura de deposição.

A incorporação de macropartículas aos filmes em crescimento é um problema que afeta a qualidade dos materiais produzidos, como: atrito, rugosidade, resistência ao desgaste, resistência à corrosão e índice de refração (THORNTON, 1982).

2.5.3 Processo de deposição de DLC usando como fonte o carbono sólido e gás de hidrocarbonetos.

Os filmes de carbono tipo diamante em sua forma hidrogenada ($a\text{-C:H}$) são freqüentemente produzidos por meio desta técnica que consiste na união dos processos de deposição que utilizam um alvo sólido de carbono e dos processos que utilizam gases de hidrocarbonetos como fonte de íons.

O princípio básico de deposição dos filmes DLC, por meio desta técnica, usualmente chamada de “DC magnetron sputtering” ou “magnetron sputtering” consiste na remoção dos átomos de carbono do alvo por meio do impacto dos íons de argônio em sua superfície. Os átomos ejetados são deslocados em uma direção preferencial onde está posicionado o substrato. Ao mesmo tempo a tensão aplicada ao processo para gerar o plasma excita e ioniza as moléculas do gás de hidrocarboneto inseridas junto com o gás

argônio produzindo espécies contendo carbono que se deposita sobre a superfície do substrato, juntamente, com os carbonos arrancados do alvo sólido (MASSI, 1999).

O plasma formado é constituído de uma combinação destes dois gases e sua composição varia de acordo com as pressões parciais dos gases de processo. A Figura 2.4.1 mostra um esquema simplificado do reator a plasma em questão. Para baixos conteúdos de gás hidrocarboneto na descarga elétrica o gás argônio promove o “sputtering” com maior eficiência, devido a frequência menor de choques com moléculas e íons provenientes do gás precursor, que atua diretamente nas características intrínsecas dos filmes formados. A energia dos íons positivos incidentes no alvo, a distância entre alvo e substrato, a tensão aplicada ao processo e outros parâmetros de processo também influenciam as propriedades dos filmes obtidos (MOUNIER e PAULEAU, 1997).

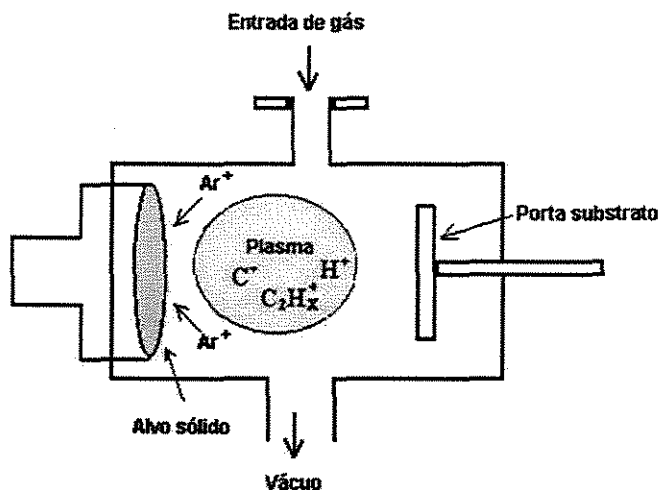


Figura 2.16. Esquema simplificado de um reator DC utilizado para deposição de filmes de carbono tipo diamante pelo método de “DC magnetron sputtering” assistido a plasma de hidrocarbonetos

Para aumentar o rendimento do processo de “sputtering” ímãs permanentes, também chamados de “magnetrons”, são posicionados atrás do cátodo. Este procedimento gera um campo magnético perpendicular ao campo elétrico resultante da tensão aplicada para gerar o plasma e promove o confinamento dos íons ejetados do alvo numa trajetória espiral em direção ao alvo (MOUNIER e PAULEAU, 1997).

O gás argônio é geralmente empregado como gás de “sputtering”. A vantagens da sua aplicação são proporcionadas pela sua inércia química, ou seja, este gás não reage com o material que constitui o alvo sólido e não se combina com qualquer outro gás do processo. O argônio também possui relativamente alto valor de peso atômico o que contribui para um melhor rendimento na extração de átomos do alvo que é responsável pela taxa de deposição dos filmes.

2.6 - Métodos de Caracterização

Os filmes DLC depositados sobre o substrato de silício através da técnica de “magnetron sputtering” foram analisados quanto a sua estrutura química e as suas propriedades mecânicas. A seguir, neste capítulo, são apresentadas as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho.

2.6.1 Ângulo de Contato

Uma maneira de se estudar as modificações ocorridas na estrutura da superfície dos filmes de DLC é por meio do cálculo da energia livre da superfície (γ). Este parâmetro é calculado através das leituras do ângulo de contato (θ) entre uma gota e a superfície da amostra. Neste trabalho, esta técnica é aplicada para verificar as alterações da energia livre da superfície dos filmes DLC obtidos em relação a variação das pressões parciais dos gases de processo.

Um aparelho chamado goniômetro mede o ângulo θ , pelo método da seção transversal, formado pela reta tangencial à superfície de uma gota de um líquido, com características conhecidas, e a superfície sólida sobre a qual ela é depositada, por meio de um sistema ótico. Este ângulo é definido geometricamente como o ângulo formado entre o líquido e o limite das fases líquida, sólida e gasosa como mostrado na Figura 2.16. A gota assume uma forma esférica devido às interações da interface sólido/líquido. Na maioria dos

estudos as forças gravitacionais podem ser desprezadas principalmente para gotas cujo volume não excedem $2 \mu\text{l}$ (GRISCHKE et al, 1997).

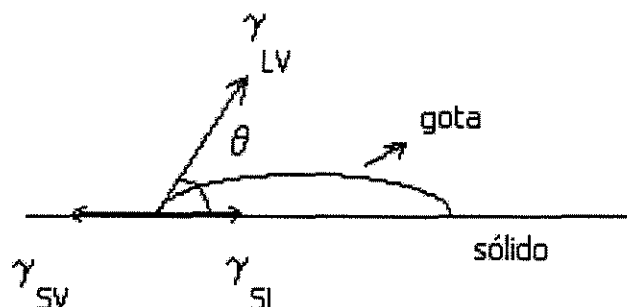


Figura 2.16. Componentes da tensão superficial de uma gota de líquido sobre um material sólido (em equilíbrio).

A Figura 2.16 indica que para valores de θ menores, o líquido se espalha mais sobre a superfície do sólido, ou molha mais, enquanto que para valores maiores ocorre um menor espalhamento do líquido. Quando, $\theta = 0$ o líquido se espalha completamente.

A relação do ângulo de contato θ de um líquido L sobre um sólido, em estado de equilíbrio, com as energias superficiais dos materiais em contato é dada pela equação (YOUNG, 1805) :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.1)$$

onde γ_{SV} é a energia livre de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor saturado do líquido, γ_{LV} é a tensão de superfície do líquido em equilíbrio com seu próprio vapor e γ_{SL} é a energia livre da interface sólido/líquido.

A definição do critério de molhabilidade está baseada na análise da natureza das forças envolvidas na interface da superfície, geralmente estão presentes as interações de Van der Waals e ácido-base de Lewis, e por meio delas é possível calcular a energia livre da superfície de um determinado sólido.

Para um sistema sólido/líquido, de acordo com a equação de DUPRÉ (1964) a energia de adesão (W_{SL}) é definida como :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (2.2)$$

onde γ_S é a energia livre da fase sólida separada.

FOWKES (1965) sugeriu que a energia livre de superfície total (γ) poderia ser expressa por apenas dois termos, a componente (P) devido a polaridade superficial e a componente (D) da força de dispersão, como mostra a equação 2.3 a seguir:

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \quad (2.3)$$

Em geral, a componente polar (γ^P) da energia de superfície representa as interações baseadas principalmente em dipolos, enquanto que a componente dispersiva (γ^D) representa as interações eletrônicas, como as forças de Van der Waals.

Segundo a teoria de Fowkes a energia livre de um sistema sólido e líquido é definida por:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D)^{1/2} - 2(\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P)^{1/2} \quad (2.4)$$

Da equação 2.1 de Young e da equação (2.4) acima, tem-se uma nova equação para o ângulo de contato (OWENS e WENDT, 1969), também conhecida como equação da média geométrica:

$$(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^D)^{1/2} \cdot [(\gamma_L^D)^{1/2} / (\gamma_{LV})] + 2(\gamma_S^P) \cdot [(\gamma_L^P)^{1/2} / (\gamma_{LV})] \quad (2.5)$$

A equação acima fornece o cálculo das componentes de energia superficial e polar da superfície do sólido. Porém, esta equação apresenta duas incógnitas (γ_S^D) e (γ_S^P) que são calculadas por meio de um sistema com duas equações que utiliza os dados de medida dos

ângulos de contato de dois líquidos, com valores conhecidos de suas componentes polar e dispersiva. Através da resolução deste sistema são obtidas as componentes de energia superficial do sólido que possibilita o cálculo de sua energia de superfície pela seguinte fórmula:

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P \quad (2.6)$$

2.6.2 Microscopia de Força Atômica

Um microscópio de força atômica é composto basicamente por uma ponta ou sonda, que varre a superfície da amostra em estudo Figura 2.17. Durante esta varredura a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície é detectada e através de recursos computacionais os resultados são transformados em imagens da superfície da amostra.

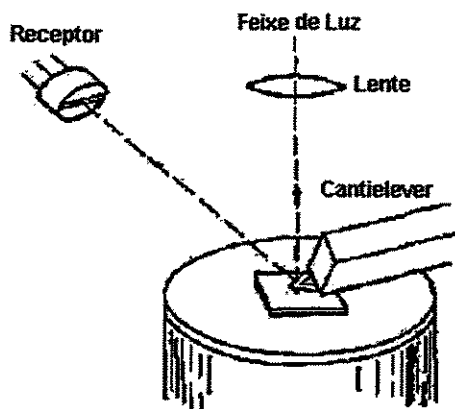


Figura 2.17. Ilustração do cantilever e da ponta utilizada para sondar a superfície da amostra.

As forças envolvidas durante a varredura da amostra são de vários tipos, mas fundamentalmente resume-se em forças atrativas de Van der Waals e forças repulsivas que provém do princípio de exclusão de Pauli. Neste último caso, quando a sonda aproxima-se muito da superfície os átomos de ambas começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática

enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui e acaba anulando-a. Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar (BINNIG et al, 1996).

As forças de interação são calculadas pela deflexão do cantilever através da lei de Hooke, onde:

$$F = kx \quad (2.7)$$

sendo x o deslocamento do cantilever e k a sua constante de mola. São duas as propriedades importantes deste dispositivo: a constante de elasticidade da mola e sua frequência de ressonância.

Para um bom funcionamento, também deve ser levado em consideração fator externo ao aparelho, como: umidade, temperatura e vibrações do terreno que podem vir a causar interferências.

A microscopia de força atômica ou “Atomic Force Microscope” (AFM) pode executar suas análises utilizando diferentes modos de operação, como: modo de contato, modo de não-contato e “tapping-mode” (contato intermitente ou modo dinâmico) (CHUNLI, 2000).

Para este trabalho foi utilizado o “tapping mode” ou como também é conhecido de modo dinâmico. A seguir, são apresentadas informações sobre cada um desses modos de operação.

2.6.2.-1 Modo de Contato

No modo de contato a pequena agulha presa ao cantilever, ilustrado na Figura 2.18, faz um leve contato físico com a amostra. O dispositivo que suporta esta agulha, ou ponta, possui uma pequena constante de elasticidade que permite rastrear a superfície da amostra suavemente. As forças de contato fazem com que o cantilever desloque para se acomodar às mudanças na topografia da amostra. A determinação quantitativa destes deslocamentos é feita através de uma técnica ótica, na qual um laser incidido na parte de trás do cantilever e refletido é discriminado por um fotodetector. É importante ressaltar que a parte do

cantilever onde a luz incide exerce o papel de um espelho que, quando deslocado, muda a posição do raio no detetor. Existem ainda equipamentos que usam outros tipos de fundamentos como o cantilever piezo-elétrico.

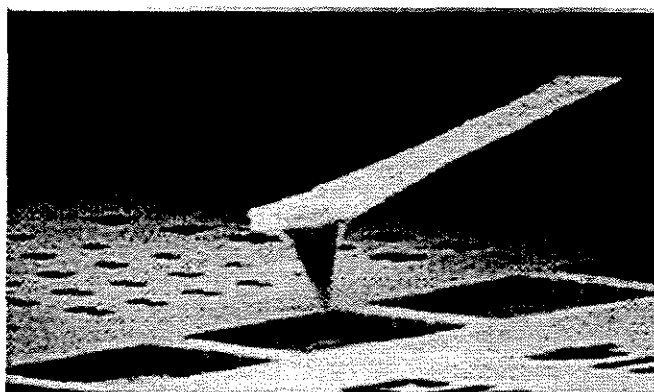


Figura 2.18. Ilustração do conjunto cantilever (haste) e ponta.

Uma vez que os desvios da ponta são registrados os dados topográficos gera-se por meio de mecanismos de operação chamados de altura constante ou força constante a imagem da superfície do material.

O regime do modo de contato é geralmente usado para a maioria das aplicações. Porém, é necessário que os ajustes de operação do aparelho sejam adequados ao tipo de amostra para se evitar danos físicos ao cantilever no momento que este toca a amostra. Geralmente, amostras com alto índice de dureza requerem mais cuidados de operação (HERRMAM et al, 1997).

2.6.2 -2 Modo de Não-Contato

Nesse modo de operação do microscópio de força atômica, o sistema vibra o cantilever próximo a sua frequência de ressonância (100-400 kHz) com uma amplitude de poucos ângstrons que é perturbada pela proximidade da superfície da amostra. As

mudanças na frequência de ressonância devido a interferência da superfície da amostra são detectadas proporcionando a geração da imagem da superfície com uma resolução vertical em níveis de sub-ângstrons (CHUNLI, 2000).

A frequência de ressonância do cantilever é mantida constante com a ajuda de um sistema de resposta (feedback) que move o scanner para cima e para baixo mantendo a distância média ponta-amostra constante. Neste caso, a ponta e amostra não sofrem o efeito de degradação que são observados após numerosas análises. Por esta razão é vantajoso para análises de amostras macias ou elásticas, como as bio-moléculas (BINNIG et al, 1996).

2.6.2 -3 “*Tapping Mode*” ou *Modo dinâmico*

O “*tapping mode*” foi desenvolvido para atingir alta resolução na obtenção de imagens e minimizar as forças de atrito destrutivas entre a ponta do cantilever e a amostra. Neste modo de operação, o cantilever oscila em sua frequência de ressonância (tipicamente na faixa de 50 a 200 kHz) com uma amplitude de poucos nanômetros. A ponta é aproximada da superfície de tal forma que periodicamente ele toca a amostra causando uma redução na sua amplitude de oscilação. Esta variação é diretamente proporcional à distância média da ponta à superfície e mantém esta amplitude constante durante a varredura. As mudanças na frequência de ressonância ou na amplitude de vibração são detectadas e utilizadas para a geração da imagem. Como o contato é apenas intermitente, as forças de atrito da ponteira sobre a amostra são desprezíveis evitando danos à superfície e ao cantilever (BINNIG et al, 1996).

2.6.3. *Perfilometria*

Esta técnica utiliza um Perfilômetro para medir a espessura dos filmes depositados sobre um substrato. O aparelho arrasta suavemente uma pequena ponta através da superfície da amostra que está coberta com o filme em direção à extremidade que não está coberta. A diferença de altura é, então, registrada pelo perfilômetro. Com estes dados é

possível calcular a taxa de deposição ou o rendimento do processo através da relação entre a espessura dos filmes e o tempo de deposição

2.6.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta de análise não destrutiva utilizada para a caracterização da estrutura química dos filmes de carbono tipo diamante (SCHAN et al, 1996).

Nesta técnica os espectros obtidos são registrados em função do número de onda da luz espalhada inelasticamente resultante da excitação e da vibração dos materiais moleculares e cristalinos. A diferença de energia da radiação incidente e da radiação espalhada é que se chama de deslocamento Raman. A fonte de excitação normalmente utilizada para as análises é um laser monocromático de Argônio com comprimento de onda de 514,5 nm.

O deslocamento da luz pela molécula constituinte da amostra pode se dar de três formas distintas:

- *Deslocamento Rayleigh* – Não há perda ou ganho de energia pelos fótons incidentes. Trata-se de um processo totalmente elástico, porém, o fóton emergente com energia ($h\nu_0$) pode mudar de direção ou momento angular.
- *Deslocamento Stokes* – A luz é espalhada com menor frequência devido à absorção parcial de energia. Como consequência o estado energético da molécula muda para um estado E_n , que corresponde a um novo estado quântico superior. Neste caso a colisão é inelástica, e o fóton emitido tem uma nova frequência dada pela equação 2.8 abaixo:

$$h\nu = h\nu_0 - (E_n - E_0) = h\nu_0 - h\nu_n \quad (2.8)$$

onde ν_n é a frequência da energia vibracional ou rotacional da molécula no estado E_n . Neste caso as moléculas recebem energia extra dos fótons e a energia deles diminui, como mostra a Figura 2.20 (a)

- *Deslocamento Anti-Stokes* – A luz é espalhada adquire energia e em consequência aumenta a frequência. Este fenômeno pode ocorrer quando as moléculas que estão num estado excitado perdem energia e voltam ao estado fundamental durante o processo de colisão. A energia do fóton emitida é maior neste caso e é dada pela equação 2.9:

$$h\nu = h\nu_0 + h\nu_n \quad (2.9)$$

A intensidade de deslocamento anti-stokes é menor que a do deslocamento stokes Figura 2.20 (b). Isto porque as proporções das moléculas excitadas presentes na amostra são geralmente menores que a das não excitadas.

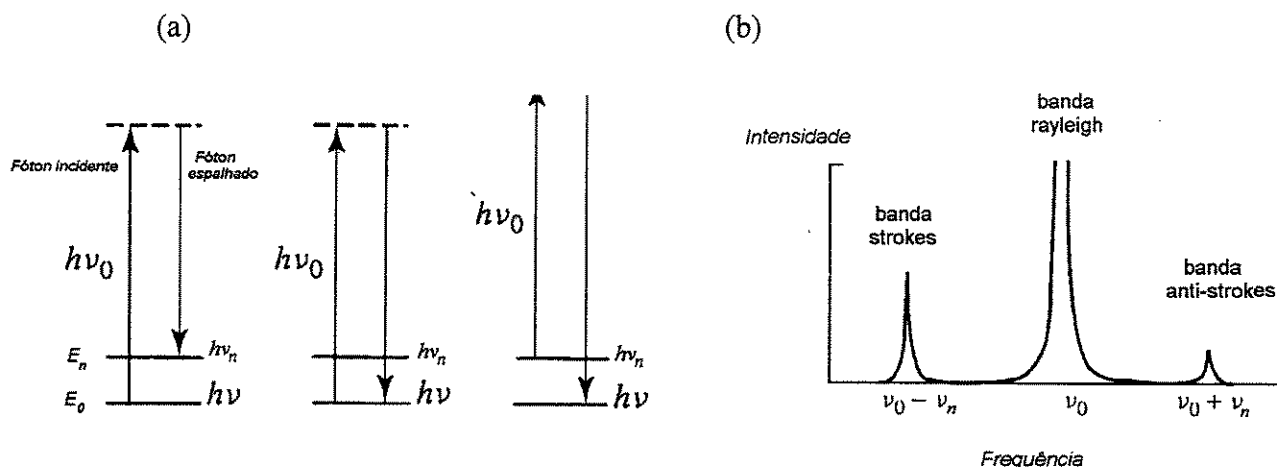


Figura 2.20. (a) Diagrama de níveis de energia para o efeito Raman. (b) Tipos de deslocamentos da luz incidente que podem ocorrer.

As diferenças entre as energias dos fótons incidentes ($h\nu_n$) e emitidos ($h\nu_0$) dependem apenas da energia vibracional e rotacional das moléculas que recebem a radiação e não do comprimento de onda, isto é, da frequência de excitação (YATES e SUETAKA, 1995).

A técnica de espectroscopia por deslocamento espalhamento Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos sólidos.

2.6.4 -1 Espectroscopia Raman do carbono amorfo

A grande variedade de materiais carbonosos presentes na natureza deve-se à possibilidade do átomo de carbono realizar ligações por meio de elétrons distribuídos em orbitais sp^3 , sp^2 e sp . O grau de ordenamento das ligações gráficas (realizada entre átomos de carbono com hibridização sp^2) é um fator que atua diretamente na propriedades físicas do carbono amorfo. Em geral, este tipo de material pode conter uma ampla faixa de relações entre as varias hibridizações que pode realizar.

Os espectros Raman dos filmes DLC apresentam duas bandas características: a banda G localizada no comprimento de onda de aproximadamente 1580 cm^{-1} que indica o alongamento das ligações de todos os pares de átomos ligados por meio de hibridizações sp^2 , em anéis com seis carbonos e em cadeias, e a banda D, localizada no comprimento de onda de aproximadamente 1360 cm^{-1} , deve-se somente à vibração de átomos de carbono ligados em forma de anéis. O modo de vibração destas moléculas é exibido na Figura 2.21 (FERRARI e ROBERTSON, 2002).

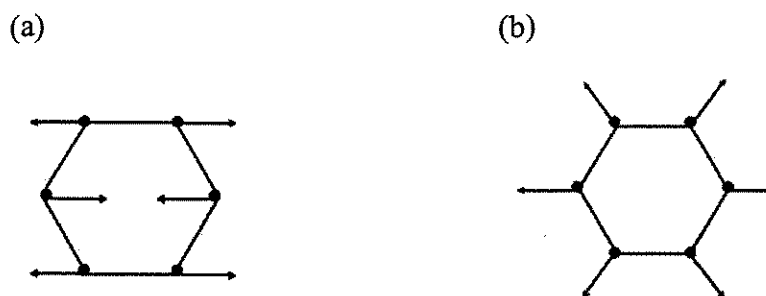


Figura 2.21. Vibração dos átomos de carbono. (a) Modo G. (b) Modo D (FERRARI E ROBERTSON, 2002).

Esta técnica caracteriza os filmes DLC em função das ligações feitas por hibridizações sp^2 . Esta condição se deve ao fato de os elétrons participantes da ligação π apresentarem menor energia do que os elétrons da ligação σ e por isso os primeiros são mais polarizáveis. Os sítios formados pelos carbonos sp^2 ligados entre si também apresentam uma seção de choque da luz incidente de 50 a 230 vezes maior do que os sítios de hibridizações sp^3 (FERRARI, 2002). As características como a posição das bandas D e

G, suas intensidades e a presença do fenômeno de fotoluminescência de fundo são os fatores estudados nos espectros obtidos. O espectro característico do filme DLC, com a presença da banda D e G, pode ser visto na Figura 2.22.

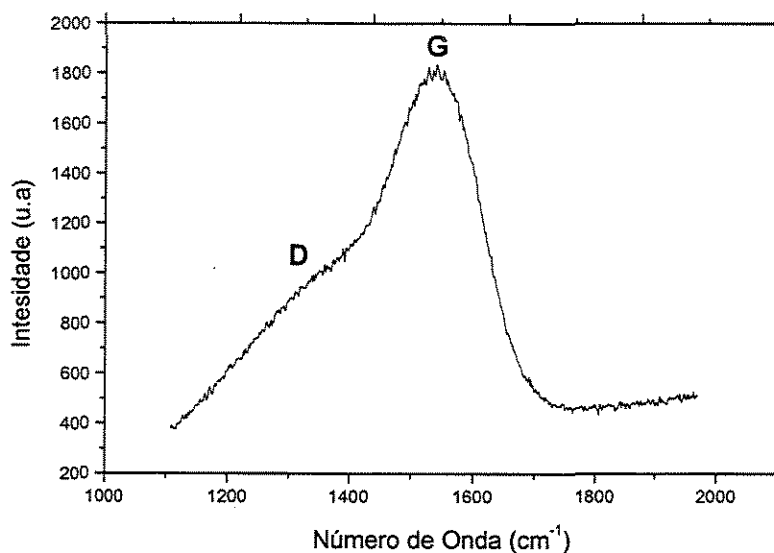


Figura 2.22. Espectro Raman típico do filme de Carbono tipo Diamante (ROBERTSON, 2002).

A razão I_D/I_G que representa a relação das áreas abaixo das bandas D e G ou também chamada de intensidade D e G é obtida através da deconvolução gaussiana das respectivas curvas. Esta relação pode fornecer informações importantes sobre a composição estrutural do filme, pois a sua variação deve-se tanto ao aumento quanto a diminuição do grau de desordem dos anéis formados pelas ligações formadas por elétrons do sp^2 , como deve-se também à variação na fração de cadeias gráficas sp^2 presentes no filme e pode ainda indiretamente indicar a variação das hibridizações sp^3 do filme DLC (SCHRADER, 1995).

Recentemente a utilização de uma fonte de radiação uv (ultra-violeta) nesta técnica possibilitou a detecção da banda T, localizada na região do comprimento de onda de aproximadamente 890 cm⁻¹, e atribuiu-se a ela as vibrações das moléculas de carbono com hibridização sp^3 (WANG et al, 1990)

A fotoluminescência de fundo é outra característica importante que pode ser observada nos espectros dos filmes DLC. Este fenômeno é atribuído à recombinação dos pares de elétrons ligados das regiões constituídos de carbonos com hibridização sp^2 , envoltos por uma matriz carbonosa com hibridização sp^3 (MARCHON, 1987). A intensidade da fotoluminescência (inclinação da linha de base do espectro) está relacionada diretamente com o teor de hidrogênio no filme, ou seja, um aumento da inclinação corresponde a um aumento do conteúdo deste átomo na estrutura química do filme DLC (NEUHAEUSER et al, 2000).

2.6.5 - Nanoindentação

A nanoindentação é uma ferramenta utilizada para a investigação das propriedades mecânicas de materiais em escala nanométrica (10^{-9} m). Esta técnica também é conhecida pelo nome de nanoindentação sensível à profundidade “depht sensing nanoindentation”, pois, o processo de compressão e descompressão do indentador que produz o seu deslocamento no eixo normal à superfície da amostra é registrado com grande precisão. Este registro permite calcular a dureza do material (DOENER e NIX, 1986).

As propriedades dos materiais que podem ser analisadas com esta técnica, dependem da geometria das pontas que podem ser, entre outras, cônicas, cilíndricas ou piramidais. Para este trabalho foi utilizada uma ponta em forma de pirâmide triangular, conhecida como ponta de Berkovich. Os dados resultantes do processo de nanoindentação são tratados com a aproximação matemática de OLIVER E PHARR (1992). As relações matemáticas propostas por estes pesquisadores tem como base os estudos de (J. BOUSSINESQ, 1885), (SNEDDON, 1965), expressam como resultado final da análise, os valores da dureza em função do deslocamento do indentador no interior da amostra e são resumidos a seguir:

As relações de compressão e deslocamento da ponta com geometrias simples são expressas por :

$$P = \alpha h^m \quad (2.10)$$

Onde P é a força de compressão do indentador, h é o seu deslocamento elástico, m é um índice que varia de acordo com a geometria da ponta e α é uma constante determinada empiricamente pelo ajuste do equipamento e que leva em consideração a força de compressão.

A profundidade da indentação realizada pela ponta na amostra é chamada de h_c , e também é estimada dos dados de carregamento e descarregamento e pode ser expressa pela seguinte equação:

$$h_c = h_{\max} - E \frac{P_{\max}}{S} \quad (2.11)$$

Para a ponta Berkovich E assume o valor de 0,75, $h_{\max}$ é a máxima profundidade atingida pela ponta, em nanômetros, quando é realizada a máxima compressão $P_{\max}$ e S é a rigidez do material analisado, medida experimentalmente, e determinado pela seguinte fórmula:

$$S = m\alpha(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (2.12)$$

Onde h_f é um parâmetro determinado experimentalmente. A Figura 2.23 ilustra a secção transversal de uma indentação onde todos os parâmetros utilizados nesta análise são identificados.

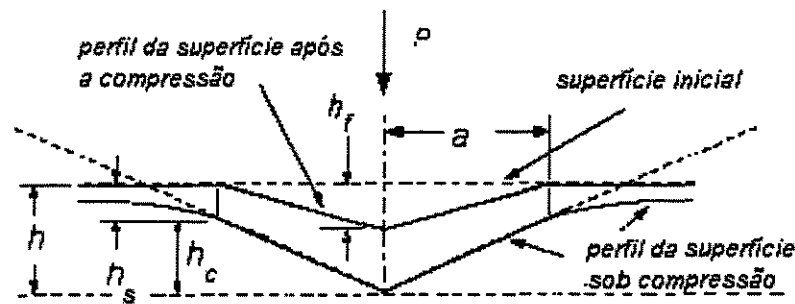


Figura 2.23. Vista transversal da amostra depois de retirada compressão do indentador.

A estimativa da área de contato é feita através da aplicação da forma geométrica de um indentador Berkovich perfeito:

$$A = 24,56h_c^2 \quad (2.13)$$

Após a determinação da área de contato através dos dados de compressão e deslocamento (“load and displacement”) a dureza pode ser calculada pela equação 2.16, isto é, pelo quociente da força de compressão pela área de deformação sofrida. O vetor de H é obtido na unidade GPa:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.14)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

Para a realização deste trabalho foi utilizado um reator tubular de aço inoxidável construído especificamente para realizar as deposições dos filmes finos de carbono tipo diamante através da técnica de “dc magnetron sputtering”.

Os filmes de DLC foram depositados sobre lâminas de silício do tipo *p* com orientação cristalográfica (100), e resistividade elétrica entre 10 e 20 Ω .cm. Estes substratos foram previamente limpos com uma solução de 4H₂SO₄:1H₂O₂ e, em seguida, com 20H₂O:1HF. A fonte sólida de carbono utilizada é um disco de grafite com 99,99% de pureza, diâmetro de 100 mm e espessura de aproximadamente 4 mm. O sistema de vácuo do reator é composto por duas bombas: uma mecânica e uma bomba turbomolecular, que são usadas para manter a pressão residual de 8×10^{-6} Torr ($1,07 \times 10^{-3}$ Pa). Durante o processo de deposição a pressão foi mantida em 1,8 mTorr (0,24 Pa).

Diferentes pressões parciais de uma mistura gasosa contendo acetileno (C₂H₂) e argônio (Ar), descritas na Tabela 3.1 do capítulo 3.3, para um fluxo total de 5 sccm (standard cubic centimeter per minute) centímetro cúbico por minuto, foram utilizadas para a realização de todas as deposições dos filmes DLC. Os filmes foram crescidos com uma potência aplicada de 150 W durante 20 minutos e a temperatura foi controlada para que não ultrapassasse 200 °C.

O conjunto total do aparato experimental utilizado para a deposição dos filmes de carbono tipo diamante é mostrado na Figura 3.1.

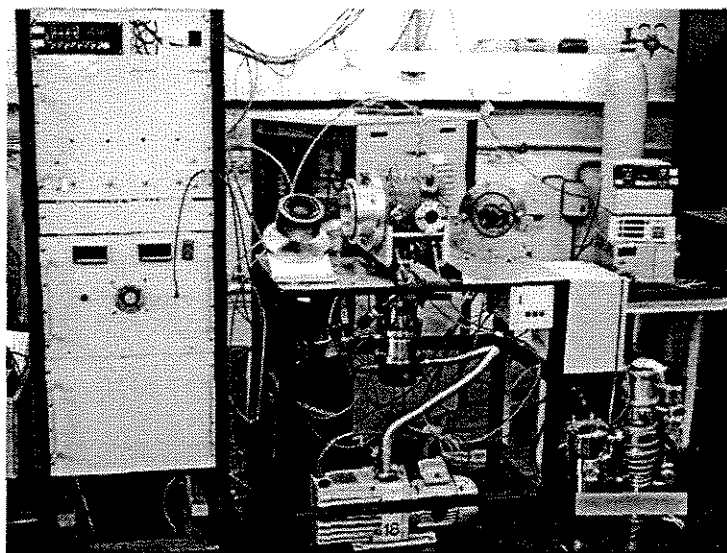


Figura 3.1 Visão geral do equipamento de deposição.

A seguir são apresentadas, de forma mais detalhada, as etapas de preparação das amostras, deposição e caracterização dos filmes.

3.2. Limpeza das Amostras

As amostras foram limpas através de uma técnica conhecida como limpeza piranha. Todo o procedimento foi realizado em uma capela, no interior de uma sala limpa, com temperatura e umidade controladas. Foi tomado o devido cuidado para se evitar a contaminação das lâminas de silício através de contato manual, através da utilização de pinças e luvas. Os passos realizados para a limpeza foram os seguintes:

- 5 min de lavagem em água deionizada corrente;
- 10 min de imersão da lâmina em uma solução de 1 H_2O_2 : 4 H_2SO_4 ;
- 5 min de lavagem em água deionizada corrente e
- 10s de imersão da lâmina em uma solução de 1 HF : 50 H_2O .

Neste último passo, a lâmina é mergulhada na solução e após sua retirada do banho é feita uma verificação visual se existem gotas desta solução aderidas em sua superfície. Em caso positivo, a lâmina é mergulhada novamente na solução por alguns segundos e retirada em seguida. Este passo pode ser realizado algumas vezes até que nenhuma gota fique aderida aos substratos, este procedimento garante a remoção de qualquer camada de óxido presente na superfície do substrato.

Após a limpeza, as lâminas de silício foram armazenadas imediatamente em recipientes fechados para se evitar contato com poeira e outras possíveis impurezas. Para deposições que foram executadas após uma semana da realização da limpeza a etapa de lavagem da lâmina com a solução de ácido fluorídrico foi repetida.

3.3. Mistura dos Gases Acetileno e Argônio

Foi utilizada uma mistura gasosa de acetileno e argônio com diferentes pressões parciais no processo de deposição dos filmes de carbono tipo diamante. Os fluxos parciais de cada gás utilizado, num fluxo total de 5 sccm, são mostradas na Tabela 3.1 abaixo:

Tabela 3.1. Pressões parciais dos gases nos experimentos deposição.

Argônio	Acetileno	Volume parcial de Acetileno na mistura
4,8	0,2	4%
4,5	0,5	10%
4,0	1,0	20%
2,5	2,5	50%
1,0	4,0	80%

Dois controladores de fluxos de massa (MKS, modelo 1159B), controlam através de respectivas válvulas a vazão individual de cada gás (Ar e C_2H_2) injetada no interior da câmara.

3.4.O Sistema de Deposição (Aparato experimental)

Após a limpeza química as lâminas foram clivadas em pedaços de aproximadamente $(20 \times 80) \text{ mm}^2$. Em todas as deposições tomou-se o cuidado de se posicionar estas lâminas sempre na posição central do porta-substrato, localizado a 50 mm do alvo de carbono. Uma pequena lâmina foi colocada sobre uma determinada parte da amostra para se realizar um degrau mecânico, ilustrado na Figura 3.2, que posteriormente foi usado para se medir a espessura do filme depositado. Um outro cuidado tomado durante este procedimento está relacionado com utilização de luvas plásticas e pinças para se evitar o contato manual e possível contaminação das lâminas de silício.

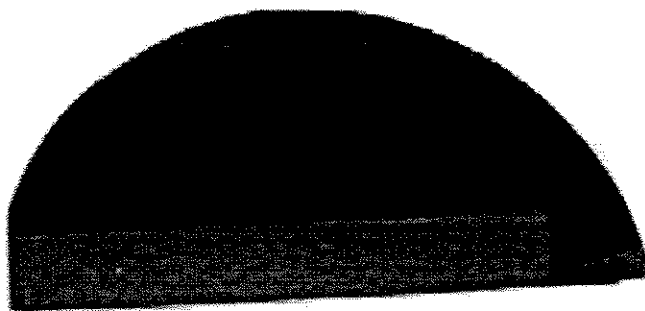


Figura 3.2. Substrato de silício: parte escura recoberta com filme DLC e parte clara sem filme depositado.

O procedimento utilizado para realizar a deposição dos filmes DLC, neste experimento, seguiu cinco principais etapas. Na primeira, após a limpeza, a amostra é presa no porta substrato de cobre ilustrado na Figura 3.3. Na segunda etapa é aberta a válvula de água que controla o sistema de refrigeração. O terceiro passo consiste na ignição do sistema de vácuo, primeiramente por meio do acionamento da bomba mecânica e na sequência da bomba turbomolecular.

Na quarta parte do processo é feita a regulagem das vazões dos gases acetileno e argônio por meio dos controladores de fluxo de massa e na sequência a mistura gasosa é introduzida na câmara. Na quinta etapa é aplicada uma diferença de potencial entre os

eletrodos de maneira a formar o plasma e o início da deposição do filme. Vamos considerar alguns dos passos citados acima mais detalhadamente.



Figura 3.3. Porta substrato de cobre do reator tubular.

3.4.1. Sistema de Vácuo

Uma bomba turbomolecular marca Edwards modelo (EXT250) e uma bomba mecânica rotativa (E2M – 18 Edwards) constituem o sistema de vácuo. Com este sistema foi possível obter níveis de pressão da ordem de 10^{-6} Torr (1.3×10^{-3} Pa) em cerca de 1 hora e meia de bombeamento. O alto vácuo foi monitorado por medidores de pressão do tipo catodo quente da marca HPS, modelo 919. A pressão de vácuo primário na câmara é monitorada por medidores do tipo membrana capacitiva com fundo de escala para 1 Torr (133.3 Pa), marca Edwards, modelo 1570.

3.4.2. O sistema de injeção de gás

Antes da realização deste experimento o controlador de fluxo de massa, também conhecido como “mass flow controller”, foi calibrado usando-se um bolhômetro. Este equipamento mede o deslocamento de uma bolha de ar em uma bureta em função do tempo.

Uma central de controle com quatro canais (MKS, modelo 247C) comanda os controladores de fluxo de massa (MKS, modelo 1159B) que por sua vez controlam as válvulas com vazão máxima de 10 sccm que são utilizadas para a injeção dos gases argônio e acetileno separadamente.

3.4.3. Câmara de processos

A câmara de processo usada neste experimento é um reator tubular confeccionado em aço inoxidável que possui 24 cm de comprimento e 20 cm de diâmetro (MASSI, 1999). O catodo magnetron da marca Edwards (modelo EPM – 100) está localizado numa das extremidades da câmara Figura 3.4 promovendo através de um campo magnético um confinamento dos íons de argônio para uma região do disco de carbono.

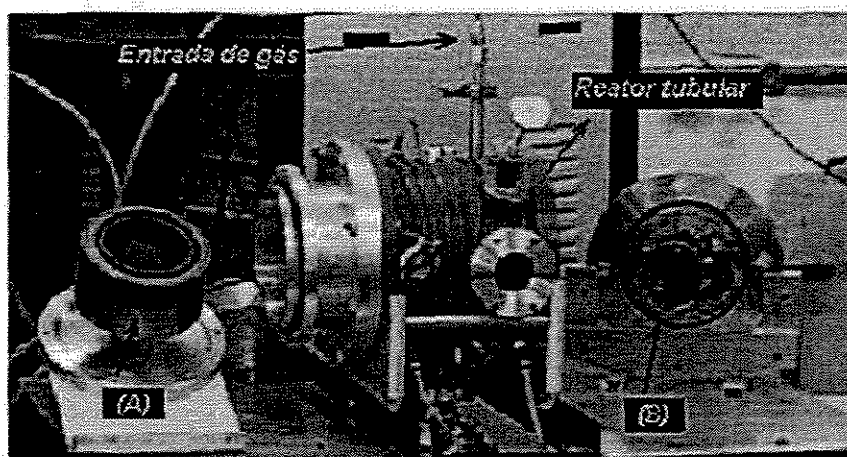


Figura 3.4 Câmara de deposição desmontada. (A) Conjunto do Alvo de carbono e ímãs permanentes. (B).Porta substrato.

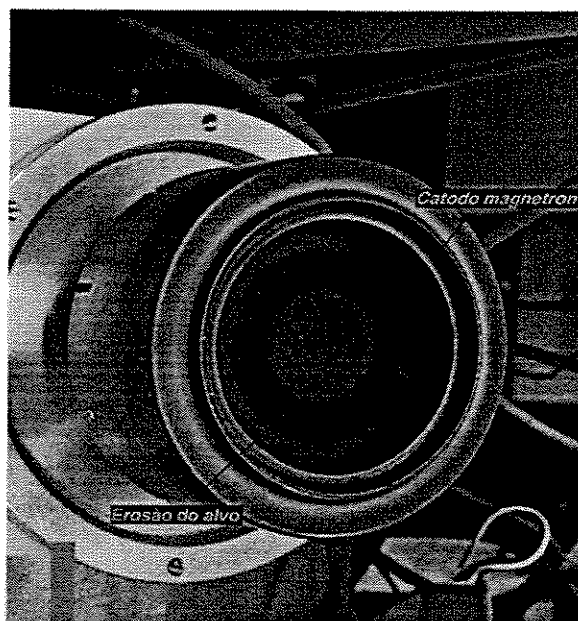


Figura 3.5. Detalhe do alvo de carbono e do cátodo magnetron.

Na lateral oposta do magnetron está localizado o porta-substrato de cobre, Figura 3.5. O reator possui, ainda, flanges que possibilitam a conexão do sistema de injeção de gás, do sistema de vácuo e dos medidores de pressão. O sistema de refrigeração deste aparato é constituído de uma serpentina externa.

3.5. Caracterização dos filmes

As análises de goniometria foram realizadas no Laboratório de Plasma e Aplicações (LPA) da Universidade FEG/UNESP- Guaratinguetá. As análises de Nanoindenatação foram realizadas no Laboratório de Física da UFPR - Curitiba. A espectroscopia Raman foi realizada no Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), no INPE. As análises de microscopia de força atômica foram realizadas no Laboratório de Plasma e Processos (LPP) do Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). As análises de Perfilometria foram

realizadas no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da USP – São Paulo. A seguir são apresentados alguns detalhes técnicos dos equipamentos e das análises realizadas neste trabalho.

3.5.1 Ângulo de Contato

Foi utilizado um goniômetro NRL – 100 da Ramé – Hart, Inc para se medir o ângulo de contato dos filmes de DLC obtidos com diferentes composições gasosas de acetileno e argônio.

Este equipamento utiliza um sistema ótico para medir por meio do método da tangente, também conhecido como método da seção transversal da gota, o ângulo θ entre a interface da gota depositada e a superfície do sólido.

Foram utilizados dois líquidos para se fazer a leitura do ângulo de contato: água deionizada e diiodo metano (CH_2I_2).

- Água deionizada ($\gamma_{LV} = 72,8 \text{ mN/m}$; $\gamma_L^p = 51,0 \text{ mN/m}$; $\gamma_L^D = 21,8 \text{ mN/m}$)
- Diiodo metano ($\gamma_{LV} = 63,4 \text{ mN/m}$; $\gamma_L^p = 1,3 \text{ mN/m}$; $\gamma_L^D = 49,5 \text{ mN/m}$)

Cada um deles foi depositado em 5 regiões diferentes da amostra para se obter o valor de um ângulo θ que fosse resultante da média aritmética destas 5 medidas. As leituras foram realizadas em temperatura ambiente após um tempo de 20s da deposição da gota visando o equilíbrio das forças envolvidas.

A energia de superfície foi calculada com as equações 2.5 e 2.6 apresentadas no capítulo 2.6.1, ou seja, pelo método da média geométrica, utilizando-se o software que equipa o próprio goniômetro.

3.5.2 Nanoindentação

O nanoindentador MTS XP foi utilizado para se medir a dureza das amostras. Este aparelho possui uma ponta de diamante com geometria piramidal e mede a dureza em escala Vickers. A dureza foi medida em nove diferentes regiões de cada amostra. Para

cada região é feita a nanoindentação com cargas variadas (9 diferentes cargas). Os dados são obtidos em função da penetração da ponta piramidal do nanoindentador no interior da amostra em função da carga aplicada. Para se obter o gráfico de *dureza versus deslocamento* foi feito cálculo da média aritmética para as nove durezas calculadas com valores obtidos para cada valor da carga aplicada. Os desvios foram calculados e usados como erro de medida.

3.5.3 Espectroscopia Raman

Foi utilizado um espectrômetro Renishaw Raman Sistema 2000 com laser de Argônio com 514,5 nm para se obter os espectros dos filmes de carbono tipo diamante. Durante as análises foi utilizada uma faixa de varredura na região espectral de 1000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} , para espalhamentos Stoke, que possibilitou a comparação dos espectros de diferentes amostras.

As amostras foram clivadas em pedaços de aproximadamente de 5 mm^2 para a realização deste experimento. A calibração do equipamento foi feita por meio de uma amostra padrão de diamante natural que possibilita corrigir o pico relativo ao diamante para sua posição correta (1332 cm^{-1}). Para se eliminar os ruídos, foi considerado como o espectro final para cada amostra a média de 60 aquisições.

O software Origin foi utilizado para gerar os espectros Raman a partir dos dados fornecidos pelo espectrômetro. Este programa também foi aplicado para fazer a deconvolução dos espectros. Com isso, possibilitou a separação das bandas D e G, o cálculo das suas larguras e da razão I_D/I_G , bem como, a determinação das posições dos máximos relativos ao comprimento de onda.

3.5.4. Perfilometria

Foi utilizado um perfilometro Dektak 3030 para medir a espessura dos filmes depositados. Esta operação foi realizada em uma sala fechada como forma de isolamento

acústico para evitar inclusão de ruídos nas análises, a temperatura ambiente foi controlada e mantida a 22^oC. As amostras foram expostas a um jato de gás nitrogênio, antes do início da operação, para a remoção de possíveis partículas de poeira depositadas na superfície.

3.5.4-1 Taxa de deposição

A taxa de deposição (TD) é um parâmetro calculado diretamente através da relação entre a espessura dos filmes e o tempo de deposição, como mostra a fórmula a seguir:

$$TD = \epsilon/t \quad (3.1)$$

Onde ϵ é a espessura do filme e t é tempo gasto no processo de deposição. O cálculo desta taxa permite avaliar o rendimento do processo de acordo com as diferentes porcentagens das misturas gasosas utilizadas neste experimento.

3.5.5 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Um microscópio de força atômica SHIMADZU SPM-9500J3 foi utilizado para mapear a superfície das amostras e obter suas imagens topográficas bem como suas rugosidades. As amostras utilizadas nesta técnica de caracterização possuem aproximadamente 3mm². Estas análises foram conduzidas em modo dinâmico, explicado mais detalhadamente no capítulo 2.6.2-3.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos das caracterizações dos filmes DLC, produzidos no presente trabalho, utilizando-se como precursor a mistura de gases argônio e acetileno. São também apresentados, para fins comparativos, os resultados das análises dos filmes DLC obtidos com a mistura gasosa de metano/argônio, produzidos pelo mesmo sistema experimental por Dr. Juan Manuel Jamarillo Ocampo, durante seu estágio de pós-doutorado realizado no Laboratório de Plasma e Processos (LPP)– ITA.

4.1. Taxa de Deposição dos filmes

Os valores obtidos da taxa de deposição (TD) de filmes de DLC em função da porcentagem volumétrica de gases hidrocarbonetos (metano e acetileno) são apresentados na Tabela 4.1, e para maior clareza mostrados no gráfico da Figura 4.1. A curva (A) representa os filmes crescidos utilizando-se a mistura gasosa de acetileno/argônio e a curva (B) representa os filmes produzidos com a mistura gasosa de metano/argônio.

Tabela 4.1. Espessuras dos filmes DLC obtidos com metano e acetileno.

% de Hidrocarboneto na descarga elétrica	Espessura (nm) C ₂ H ₂	Espessura (nm) CH ₄
4	50 ± 8	47 ± 9
10	64 ± 6	52 ± 3
20	68 ± 7	60 ± 18
50	108 ± 9	66 ± 17
80	135 ± 3	67 ± 20

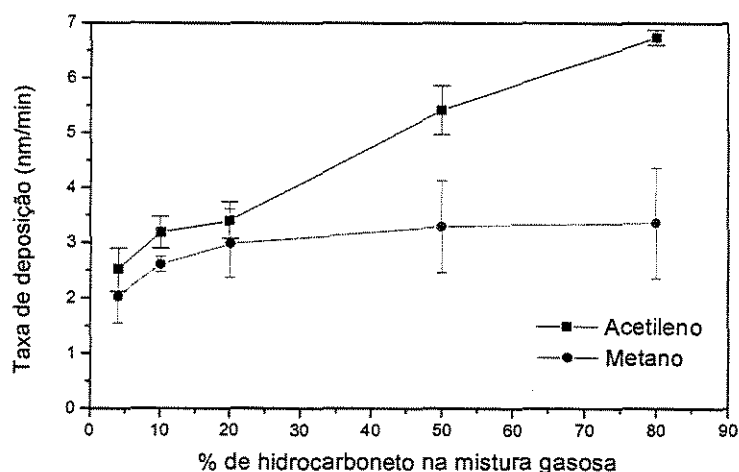


Figura 4.1. Taxa de deposição em função do conteúdo de acetileno e metano na descarga elétrica.

Os resultados foram obtidos por meio do cálculo da média aritmética de cinco leituras da espessura dos filmes, realizadas na região central da amostra. Em seguida, este valor médio foi dividido pelo tempo de deposição. As incertezas apresentadas correspondem ao desvio padrão dessas medidas.

No gráfico da Figura 4.1 é possível observar que a taxa de crescimento dos filmes DLC aumenta à medida que as concentrações de ambos hidrocarbonetos (metano e acetileno) aumentam na mistura gasosa com argônio, estes resultados estão de acordo com os resultados reportados por ANGUS et al (1986). Este aumento pode ser explicado como sendo devido a maior teor de átomos de carbono presente no interior do reator durante o processo de deposição, com o aumento na pressão parcial do gás de hidrocarboneto na composição do gás de processo.

Como pode ser visto no gráfico da Figura 4.1, filmes depositados com o precursor acetileno (C_2H_2) apresentam espessuras superiores em relação aos filmes depositados com o metano (CH_4) para uma mesma porcentagem de gás hidrocarboneto na mistura gasosa. Esta diferença pode ser devido a maior massa molecular (PM) do gás acetileno (PM=26) que apresenta na sua composição química dois átomos de carbono por molécula em relação à do metano (PM=16), com menor massa molecular, que é constituída de apenas

um átomo de carbono. Assim, para condições de deposição idênticas, moléculas maiores produzem filmes mais espessos em relação à moléculas menores.

4.2. Espectroscopia Raman

Os resultados obtidos por meio desta técnica de caracterização estão expostos nas figuras 4.2 – 4.5. É possível observar nos gráficos da figura 4.2 e 4.3 o aumento do fenômeno de fotoluminescência de fundo, indicado por meio do aumento da inclinação das linhas de base dos espectros, na faixa de número de onda, aproximadamente, de 1750cm^{-1} a 2000cm^{-1} .

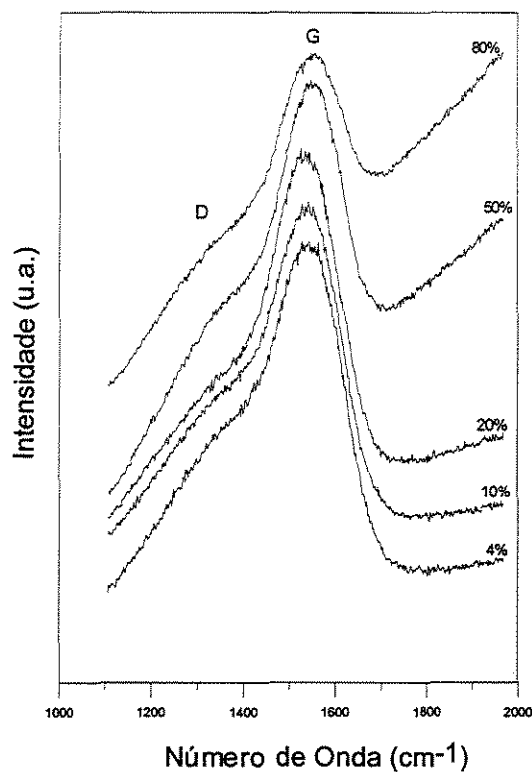


Figura 4.2. Espectros Raman em função do conteúdo de acetileno na descarga.

De acordo com MARCHON et al (1997), a ocorrência deste fenômeno deve-se a recombinação do par de elétrons de um cluster (região) com hibridizações sp^2 , envolto

numa matriz carbonosa amorfa com hibridizações sp^3 . O aumento da inclinação da linha base do espectro indica que está havendo aumento da concentração de átomos de hidrogênio na estrutura do filme de DLC à medida que a pressão parcial do hidrocarboneto precursor aumenta na câmara de deposição.

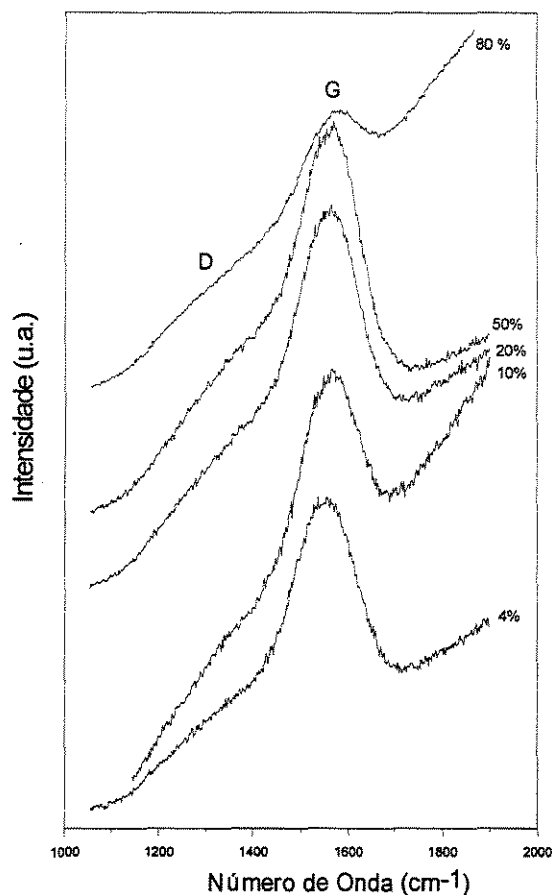


Figura 4.3. Espectros Raman em função do conteúdo de metano na descarga.

As principais observações que podem ser realizadas sobre os resultados apresentados nas figuras 4.2, 4.3, e 4.4 para os filmes obtidos com pressões parciais superiores de 20% de hidrocarboneto na mistura gasosa com argônio são apresentadas e discutidas a seguir:

- O aumento da largura da banda D, em aproximadamente 1360 cm^{-1} , indica um aumento dos sítios formados por carbono sp^2 de anéis.

- O leve deslocamento da banda G, em aproximadamente 1550 cm^{-1} , no sentido de maiores comprimentos de onda, indica um aumento das ligações produzidas por sp^2 em cadeias abertas.
- O aumento da razão I_D/I_G indica um aumento do grau de desordem dos átomos ligados por orbitais sp^2 .
- Aumento acentuado na intensidade da linha base devido à inserção cada vez maior de átomos de hidrogênio na estrutura do filme.

Para os filmes obtidos com pressões parciais inferiores a 20% de hidrocarboneto na mistura gasosa com argônio, as observações que podem se realizadas sobre os resultados apresentados nas figuras 4.2, 4.3, e 4.4 são apresentadas e discutidas a seguir:

- Deslocamento sutil da banda G para o sentido de menor comprimento de onda indica a introdução de sítios de ligações com hibridização sp^3 nas estruturas hexagonais (grafíticas).
- A diminuição da razão I_D/I_G indica uma diminuição dos sítios de ligações sp^2 tanto em cadeias abertas como em anéis.
- Diminuição da largura da banda D devido à diminuição da desordem das regiões formadas com carbono sp^2 .
- Sutil variação da linha de base dos espectros Raman dos filmes obtidos com até 10% de gás acetileno na descarga. Para o filme DLC obtido com até 10% metano o comportamento da inclinação da linha de base é mais anunciado. Esta diferença deve-se principalmente a relação ao maior número de átomos de hidrogênio presente na molécula de metano.

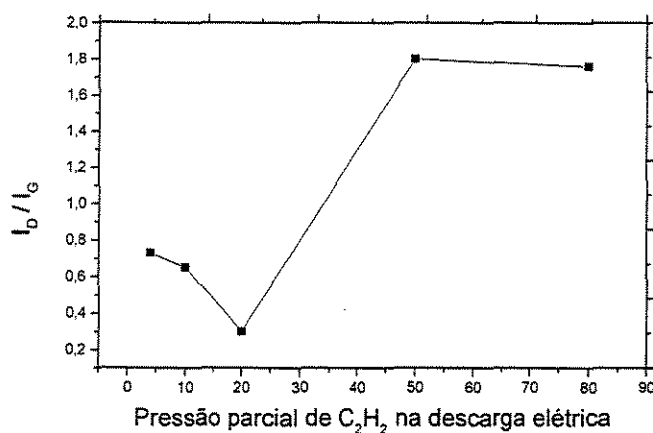


Figura 4.4. Variação da razão I_D/I_G em função da pressão parcial de acetileno.

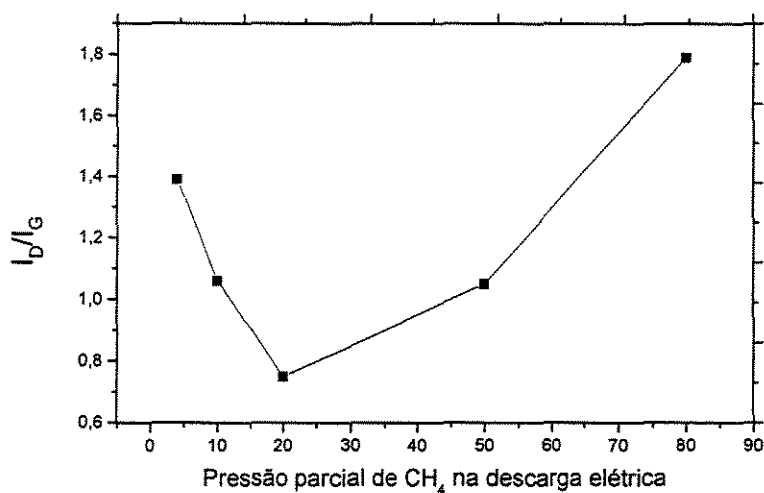


Figura 4.5. Variação da razão I_D/I_G em função da pressão parcial de metano.

Os resultados discutidos acima podem ser interpretados com um processo de grafitação do filme DLC à medida que maiores porcentagens de gás hidrocarboneto são introduzidas na câmara de processo. Os resultados da análise de dureza destes filmes que serão apresentadas no capítulo 4.4 também confirmam esta hipótese.

4.3. Microscopia de Força Atômica

As imagens topográficas representativas dos filmes DLC produzidos com os precursores gasosos de acetileno (C_2H_2) e de metano (CH_4), são exibidas na Figura 4.6.

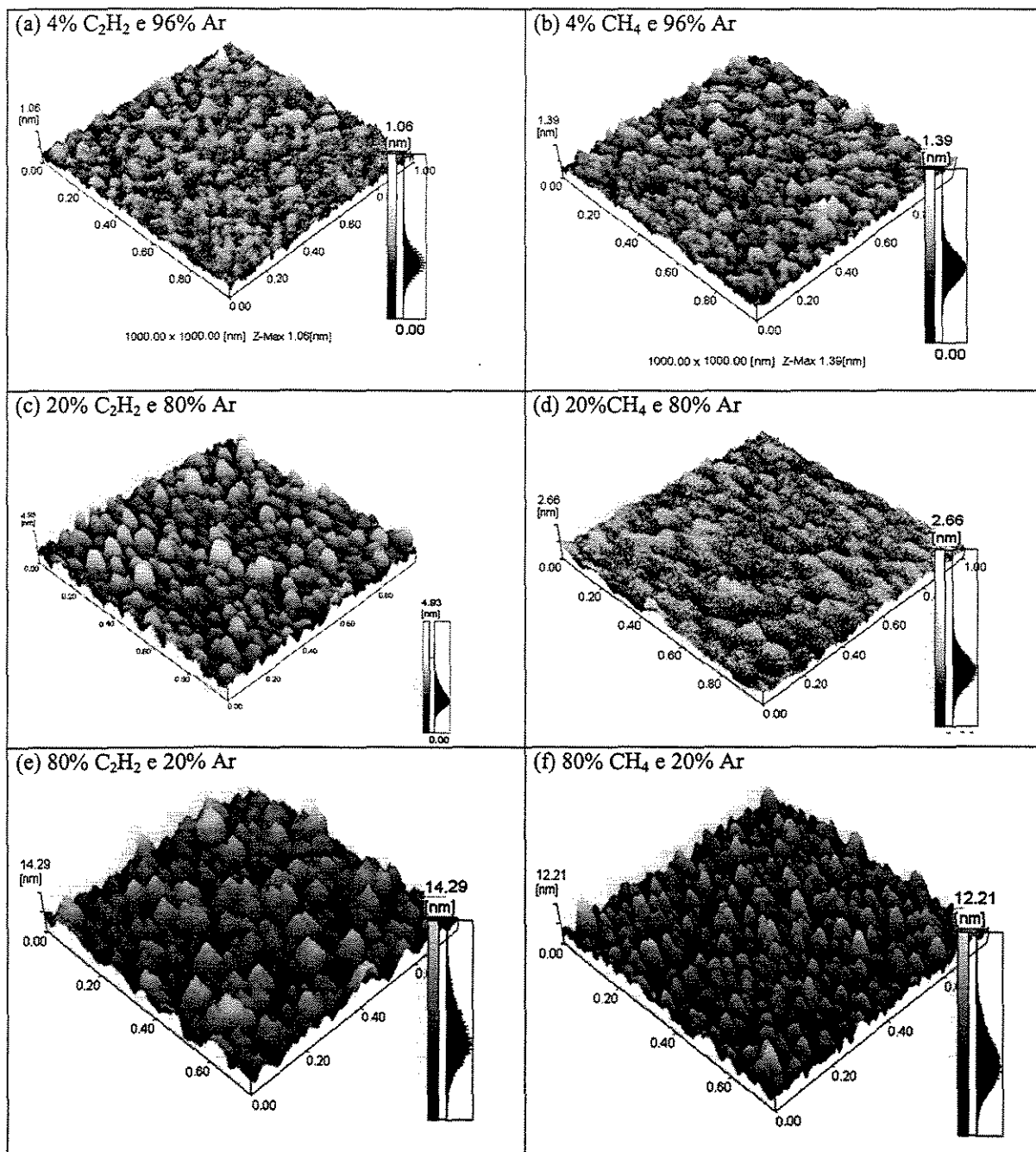


Figura 4.6. (a),(d) e (e) Imagens topográficas das superfícies dos filmes DLC obtidos, respectivamente, com as pressões parciais de 4%, 20% e 80% de acetileno (C_2H_2) (escala $1nm^2$). (b), (d) e (f) Imagens topográficas das superfícies dos filmes DLC obtidos, respectivamente, com as pressões parciais de 4%, 20% e 80% de metano (CH_4) na mistura gasosa com argônio (escala $1nm^2$)

É possível observar na Figura 4.6 (e) que os picos da imagem da superfície do filme DLC, depositado com o precursor acetileno, são mais largos em relação aos picos presentes na imagem 4.6 (f), obtida do filme depositado com o precursor metano. Este fenômeno também se repete para os filmes produzidos com pressões parciais superiores de gás hidrocarboneto em relação aos filmes obtidos com menores conteúdos de hidrocarboneto na descarga elétrica, como pode ser verificado por meio da comparação entre as figuras (a) e (e), ou (b) e (f), obtidas com as proporções gasosas indicadas na Figura 4.6. A relação C/H das moléculas de acetileno e metano, ou seja, a diferença dos números de átomos de carbono e hidrogênio e a formação de regiões (clusters) de aglomerados de carbono com orientações randômicas na superfície dos filmes podem ser responsáveis pela diferença de tamanho destes picos e conseqüentemente pelas diferenças nos valores da rugosidade, a seguir apresentados e discutidos.

Tabela 4.2. Rugosidade dos filmes DLC em função das pressões parciais dos gases hidrocarbonetos.

% Hidrocarboneto na descarga elétrica	Rugosidade (nm) do DLC com precursor de acetileno	Rugosidade (nm) do DLC com precursor de metano
4	0,22	0,12
10	0,43	0,24
20	0,74	0,26
50	1,16	0,45
80	2,13	1,64

Além das imagens da superfície do filme a técnica de microscopia de força atômica permite medir a rugosidade dos filmes DLC de forma quantitativa. Os valores obtidos estão

expostos na Tabela 4.2 e foram utilizados para construir o gráfico apresentado na figura 4.5.

É possível observar nesta figura que os valores de rugosidade aumentam, de maneira similar, à medida que a proporção de ambos gases precursores, metano e acetileno, aumentam na descarga elétrica. A rugosidade aumenta em uma taxa praticamente constante na faixa de 4-20% de conteúdo de hidrocarboneto na descarga elétrica, este comportamento pode ser devido a alta taxa de produção de carbono proveniente do alvo de carbono. Para a região acima de 20% pode ocorrer a inclusão de moléculas maiores (diatômicas insaturadas), na estrutura superficial do filme, que são facilmente ligáveis a outros átomos de carbono formando provavelmente estruturas tridimensionais que se traduz na maior rugosidade da superfície do filme. Ainda nesta faixa, o filme passa a ter característica de DLC hidrogenado, também conhecido como a-C:H macio ou polimérico, devido ao efetivo aumento de átomos de hidrogênio provenientes do gás precursor. Assim, devido a natureza das ligações em cadeias deste filme pode-se ter menor acomodação superficial dos átomos, aumentando ainda mais a rugosidade da superfície do filme DLC.

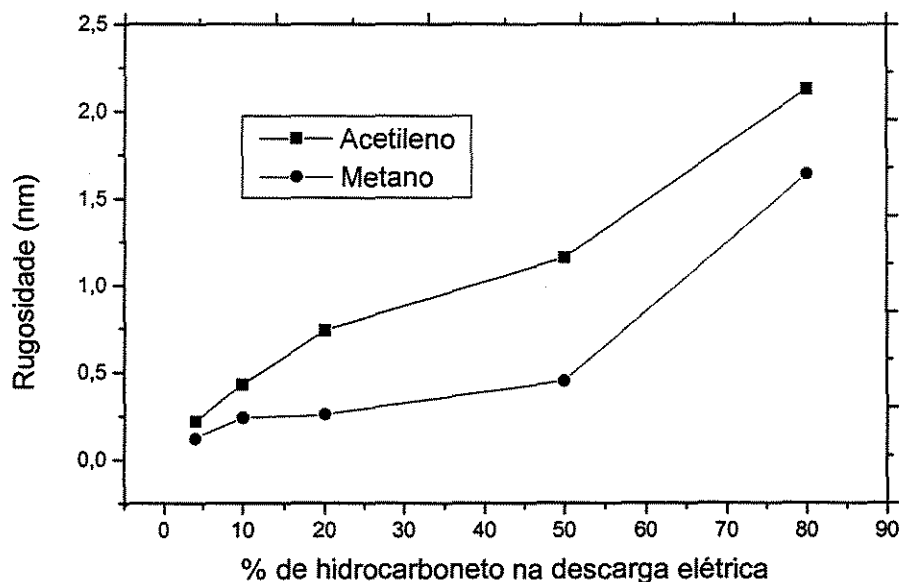


Figura 4.5. Rugosidade em função da pressão parcial dos gases acetileno e metano na descarga elétrica.

Os filmes obtidos com menores valores de rugosidade e conseqüentemente com menores coeficientes de atrito podem ser úteis em aplicações como camadas de revestimento em sistemas microeletromecânicos, pois este tipo de material pode aumentar o tempo de vida destes sistemas ou dispositivos micromecânicos (PENG et al, 2000).

4.4. Nanoindentação

Os resultados das análises de nanoindentação dos filmes de DLC obtidos tanto pelo uso do gás metano como do gás acetileno como precursores gasosos, por meio da técnica de DC magnetron sputtering, são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Dureza dos filmes obtidos a mistura gasosa C_2H_2/Ar e CH_4/Ar .

(%) de gás hidrocarboneto na descarga elétrica	Dureza (GPa) para a mistura C_2H_2/Ar	Dureza (GPa) para a mistura CH_4/Ar
4	$7,7 \pm 0,4$	$8,8 \pm 0,4$
10	$8,5 \pm 0,6$	$9,8 \pm 0,5$
20	$6,3 \pm 0,8$	$9,7 \pm 0,3$
50	$3,9 \pm 0,6$	$6,5 \pm 0,3$
80	$2,0 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,6$

Para melhor visualizar a variação da dureza em função das pressões parciais dos gases de processo, os dados das tabelas 8 foram apresentados no gráfico da Figura 4.7.

As curvas, apresentadas no gráfico da Figura 4.7 apresentam comportamento similares e mostram que maiores valores de dureza são obtidos para amostras produzidas na faixa de 4% a 10% de gás de hidrocarboneto. A curva (A), obtida pela análise dos filmes produzidos com a mistura de acetileno e argônio, exibe valores menores de dureza em relação aos da curva (B), obtidos dos filmes de DLC produzidos com o precursor metano.

Para baixos conteúdos de gás hidrocarboneto no interior da câmara de deposição (4% - 10%) têm-se, provavelmente, uma quantidade superior de átomos de carbono

provenientes do alvo sólido em relação aos átomos de carbono provenientes do gás C_2H_2 . Nestas condições a tendência é ocorrer a deposição em maior quantidade de espécies provenientes do alvo de carbono de alta pureza, e também a deposição em menor quantidade de carbono da molécula excitada de acetileno com muito pouca participação de átomos de hidrogênio na estrutura.

A presença de poucos átomos de hidrogênio no ambiente de deposição ajuda a formação das hibridizações sp^3 entre átomos de carbono e auxilia a dinâmica do processo de formação da estrutura química do filme DLC. Estas condições favoreceram o aumento dos valores de dureza dos filmes até o valor aproximado de 10% de gás hidrocarboneto na descarga elétrica, como exhibe o gráfico da Figura 4.7.

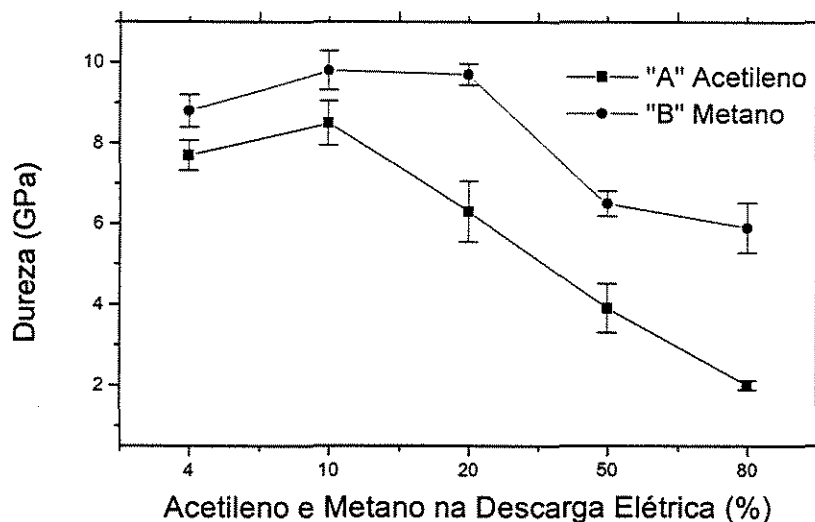


Figura 4.7. Dureza em função das porcentagens dos hidrocarbonetos acetileno (A) e metano (B) na mistura gasosa com argônio.

Para pressões parciais superiores à 10% de gás hidrocarboneto na câmara de deposição começa a existir saturação deste gás em relação ao átomo de carbono oriundo do processo de sputtering (átomos arrancados do alvo sólido por meio do choque com os átomos de argônio), de maneira que apesar de ainda ocorrer um leve aumento na proporção sp^3 em relação à sp^2 , as ligações produzidas começam a ocorrer entre átomos de carbono com hibridizações sp^2 cada vez mais hidrogenados. Estas condições provocaram a

diminuição dos valores de dureza dos filmes DLC, como pode ser verificado no gráfico da Figura 4.7.

O aumento do número de átomos de hidrogênio na composição dos filmes de carbono tipo diamante provenientes dos gases de hidrocarbonetos foi confirmado pela análise por espectroscopia Raman, através do fenômeno da fotoluminescência de fundo. O aumento das hibridizações sp^2 também foi confirmado por esta técnica através da razão I_D/I_G .

4.5. Ângulo de Contato e Energia de Superfície

As curvas (A), (B) e (C), do gráfico da Figura 4.8, representam, respectivamente, os valores da energia da superfície do filme de DLC produzido pela mistura gasosa acetileno/argônio, os ângulos de contato medidos com água deionizada e com diiodo metano.

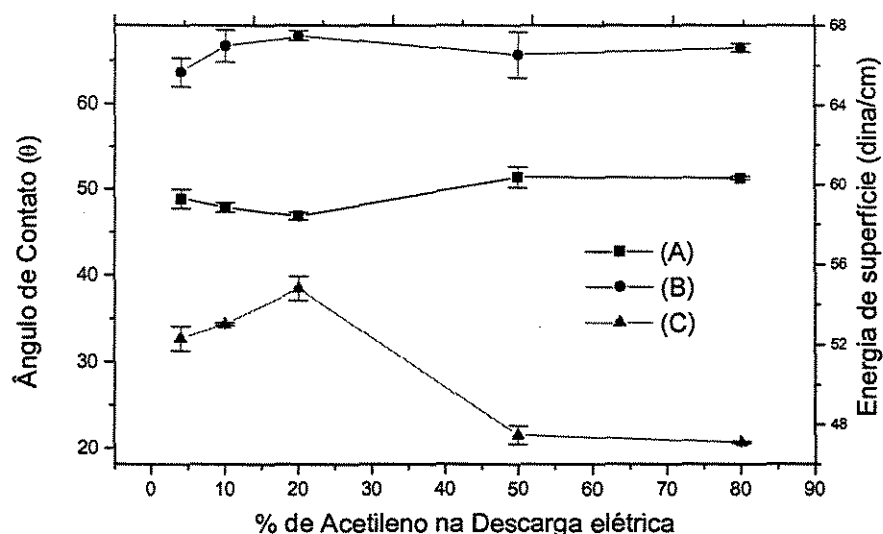


Figura 4.8. (A) Energia da superfície do filme DLC, (B) ângulo de contato da água, (C) ângulo de contato do di-iodo metano na superfície dos filmes de DLC em função da porcentagem de acetileno no gás de descarga elétrica.

A curva (A), da Figura 4.8, se comporta de maneira inversamente proporcional em relação às curvas dos ângulos de contato (B e C), como previsto pela teoria apresentada no capítulo 2.6.1, ou seja, a medida que o ângulo de contato diminui a energia de superfície aumenta.

A energia de superfície apresenta variações praticamente dentro do desvio experimental observado nas outras técnicas de caracterização, significando que a característica da polaridade superficial não se altera dentro do intervalo de 4 a 20% de conteúdo de gás acetileno na descarga elétrica, porém com o seu aumento para maiores concentrações, torna-se visível a característica polimérica do DLC, que vem a sobrepujar a característica do carbono amorfo não hidrogenado. Esta nova característica, o de a:C-H é retratada pelo aumento da polaridade dos átomos da superfície da amostra, que é uma consequência da presença em maior quantidade de átomos de hidrogênio na estrutura química do filme, conforme confirmado pelo fenômeno de fotoluminescência de fundo apresentado pela análise de espectroscopia Raman.

5. CONCLUSÕES

Como pode ser observado pela totalidade dos resultados obtidos em função da variação das pressões parciais dos gases hidrocarbonetos, os filmes DLC apresentam duas faixas de comportamento em relação às suas propriedades. Uma faixa se localiza no intervalo dos filmes produzidos com 4% até no máximo de 20% de gás hidrocarboneto na descarga gasosa e outra para os filmes produzidos com conteúdo de gás hidrocarboneto superior a 20%.

No primeiro intervalo a formação das hibridizações sp^3 são favorecidas pelas espécies químicas presentes no plasma, provenientes do alvo e do gás hidrocarboneto, conforme indicou a taxa I_D/I_G obtida pela técnica de espectroscopia Raman. Esta técnica também indicou baixa concentração de átomos de hidrogênio na estrutura dos filmes. Em decorrência destas condições de processo foram obtidos filmes de carbono tipo diamante com maiores valores de dureza e menores índices de energia superficial.

Para condições de deposição com pressões parciais acima de 20% de hidrocarboneto na câmara de deposição o grau de desordem das ligações químicas, o conteúdo de hidrogênio e a porcentagem de hibridizações do tipo sp^2 dos filmes DLC aumentam. Em decorrência do maior porcentagem de átomos provenientes do gás hidrocarboneto foram obtidos filmes de carbono tipo diamante macios ou poliméricos, ou seja com baixos valores de dureza. Neste intervalo, a energia de superfície dos filmes produzidos com a mistura gasosa de acetileno e argônio aumentou devido ao aumento da polaridade causada pelos átomos de hidrogênio.

A rugosidade foi outra propriedade estudada neste trabalho e apesar de os filmes DLC produzidos com o precursor acetileno apresentarem valores superiores em relação aos filmes obtidos com o precursor metano, os valores ainda continuam sendo considerados baixos quando comparados com outros materiais como, por exemplo, uma liga metálica (HOFIS et al, 1999).

A dureza dos filmes DLC atingiu valor máximo de aproximadamente 9,8 GPa e mínimo de 5,9 GPa para os filmes produzidos com metano/argônio, com 10% e 80% de metano na descarga, respectivamente. Para os filmes obtidos com acetileno/argônio a dureza atingiu valor máximo de aproximadamente 8,5 GPa e mínimo 2 GPa com 10% e

80% de acetileno na câmara de deposição, respectivamente. A relação C/H entre os precursores gasosos e a taxa de hibridizações sp^3/sp^2 são os fatores responsáveis pelas variações nos valores de dureza dos filmes, de modo que ambos os precursores produzem filmes com valores similares de dureza, porém o precursor metano permite atingir um valor próximo de 9,7 GPa utilizando menor quantidade de gás na deposição, conforme indicam os dados obtidos da dureza dos filmes produzidos com ambos precursores.

Como pode ser observada a taxa de deposição dos filmes aumentou em relação ao aumento da pressão parcial dos gases hidrocarbonetos fornecendo dados que permitem obter filmes com propriedades desejadas em função de condições otimizadas.

Pode-se concluir finalmente que as propriedades dos filmes DLC são dependentes da composição do gás utilizado no processo de deposição. Deve-se ressaltar ainda que devido a estas variações no gás de processo ocorre um processo de grafitização do filme à medida que aumentam as pressões parciais do gás de hidrocarboneto na descarga elétrica, além de aumentar a participação do elemento hidrogênio na sua estrutura química.

6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A seguir listaremos algumas sugestões importantes para a realização de trabalhos futuros.

1. Realizar um estudo da estrutura do filme por meio da técnica de RBS (Rutherford Back Scattering) para quantificar a presença de átomos de hidrogênio e carbono no filme.
2. Pesquisar a variação da estrutura cristalográfica das hibridizações sp^3 e sp^2 presentes no filme DLC por meio da técnica de Raio – X com ângulo rasante de incidência.
3. Produzir os filmes DLC com os precursores gasosos C_2H_6 e C_2H_4 e analisar quais os efeitos da variação dos átomos de hidrogênio no gás de origem sobre as propriedades dos filmes.
4. Pesquisar a densidade dos filmes produzidos com o precursor acetileno e metano.
5. Aplicar o filme DLC como camada de recobrimento sobre pinos de ligas metálicas utilizados em implantes subcutâneos e avaliar seu desempenho como barreira anti-corrosão.
6. Aplicar a técnica de Espectroscopia de Massa para avaliar quais espécies químicas são formadas na câmara de deposição em consequência da ativação do hidrocarboneto e do carbono proveniente do alvo por “sputtering”.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AISEMBERG, S., AND CHABOT, R., Ion Bean Deposition of Thin Films of Diamond-like carbon. *Journal. Applied Physics*, v. 42, p. 2953, march 1971.

ANGUS J.C., KOILD, P., DOMITZ, S., *Plasma deposited thin films*. 1.ed., J. Mort and F. Jansen editors- CRC Press, 1986 cap. IV: Carbon Thin Films, p. 89-123.

BARRY M. ZIDE. Diamond-like carbon thin films. *Metal finishing*, v. 34. p. 42 –44, may 1992.

BENLAHSEN M., BRANGER V., HENOCQUE J., BADAWI F., ZELLAMA K., The effect of hydrogen evolution on the mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon. *Diamond and Related Materials*, v. 7, p. 769-773, july 1998.

BUBENZER A., DISCHLER B., BRANDT G., AND KOILD P., RF plasma deposited amorphous hydrogenated hard carbon thin films: Preparation, properties and applications. *J. Appl. Phys.* v. 54, p. 4590, october 1983.

BEWILOGNA K., DIETRICH D., PAGET L., SHURER X., WEISSMANTEL C., Structure and Properties of Transparent and hard carbon films. *Surface Science*, v. 86, p.308, april 1979.

BABAYAN, E. S., DING G., NOWLING R. G., YANG X., AND HICKS F., R., *Plasma Chemistry and Plasma Processes*, v. 22, p. 255, 2002.

BAI, CHUNLI.; *Scanning Tunneling Microscopy and its Applications*; Boston: Springer, 2000; 105-128 p.

BOUSSINESQ, J., *Applications des Potentiels a l'Etude de l'Equilibre et du Movement des Solides Elastiques*. Paris: Gauthier-Villars, 1885.

BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C., *Physics Letter*, v. 56, p. 930, november 1996.

CATHERINE, Y., *Preparation Techniques for Diamond-like Carbon, Diamond and Diamond-like and Coatings*. New york and London: Plenum Press, 1990, 194p.

COTTON, F. A. AND WILKINSON, G., *Advanced Inorganic Chemistry*. New York :Interscience Publishers, 1972, 117p.

CLAUSING, E. R., HORTON, L. L., ANGUS, C. J. KOILD, P., *Diamond and Diamond-like Films and Coatings*. New york and London : Plenum Press, 1990, 331p.

CHEN, F. F., *Introduction to Plasma Physics*.: Plenum Press, 1974, 235 p.

CHEN F. FRANCIS, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*: Plasma Physics, New York: Plenum Press, Second Edition, v. 1, 1984.

DUPRÉ, A., *Théorie Mécanique de la Chaleuem*. Gauthier-Villars, Paris, 1989, 369p.

DISCHLER, B., BUBENZER, A., KOILD, P., Bonding in hydrogenated hard carbon studied by optical spectroscopy. *Solid State Commun*, v. 48, p.105, october1983.

DOERNER, M. F., and NIX, W. D., A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research*, v. 4, p. 601-609, march 1986.

ERNEST GRISWOLD, *Chemical bond and structure*. 1. ed. DC Health and Company, 1968, 55-60p.

EVANS A. C., FRANKS J., AND REVELL P. J., Diamond-like carbon applied to bioengineering materials. *Surface and Coatings Technology*, v. 47, p. 662-667, november 1991.

KIMOCK, F. M., AND BRADLEY J. K., Commercial applications of ion beam deposited diamond-like carbon(DLC) coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 56, p.273-279, october 1993.

FOWKES, F. M., Chemistry and physics of interfaces. *American Chemical Society*, p. 1-12, 1965.

FERRARI, A. C., ROBERTSON, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B.*, v. 61, p. 14095-14107, may 2000.

FERRARI, A. C., Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, p. 1053-1061, november 2002.

FIELD, J. S., SWAIN, M. V., A simple predictive model for spherical indentation. *Journal of Materials Research*, v. 8, n. 2, p. 297, august 1983.

GRILL A., Diamond-like carbon: State of the art. *Diamond and Related Materials*, v. 8, p.428-434, june 1999.

GRILL A., MEYERSEN B. S., PATEL V., REIMER J.A., PETICH M.A., Inhomogeneous carbon bonding in hydrogenated amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.* v. 61, p. 2874, february 1987.

GRILL A, Plasma deposited diamond-like carbon and related materials. *IBM journal of reserch and delvelopment*, v.43, p 7, march 1999.

GRISCHKE, M., HIEKE, A ., MORGENWECK, F., DIMIGEN, H., Variation of the wettability of DLC-coations by network modification using silicon and oxygen. *Diamond and Related Materials*, v.7, p. 454-458, august 1997.

GÜNTHERODT, H.-J., WIESENDANGER, R., "Scanning Tunneling Microscopy II", Springer-Verlag, 1995, 38p.

HOLLAND, L. AND OHJA, S.M., Deposition of hard and insulating carbonaceous films on an RF target in a butane plasma. *Thin Solid Films*, v. 58, p.107, abril 1976.

HOFIS, S. J., HAMERS, R. J., GREENLIEF, M. C., Preparation of clean and atomically flat germanium (001) surfaces. *Surface Science*, v. 44, p. 815-819, august 1999.

HERRMAM, S., PAULO, P.; SILVA, A. P., MARCELO; B., RUBENS; J., ALDO; C. A., LUIZ; F., JANE, E.; MATTOSO, H. C. L., Microscopia de Varredura por Força: Uma ferramenta poderosa no Estudo de Polímeros. *Polímeros Ciência e Tecnologia*; anoVII; v. 4; p. 51-60 outubro 1997.

INKIN V.N., KIRPILENKO G.G., DEMENTJEV A. A., MASLAKOV K. I, A superhard diamond-like carbon film. *Diamond and Related Materials*, v. 9, p. 715-721, march 2000.

JANSEN, F., MACHONKIN M., KAPLAN S., HANK S., The effects of hydrogen on the properties of ion beam sputter deposited amorphous carbon. *J. Vac. Sci. Technol.* v.3, p. 605, july 1985.

KAPLAN S, JANSEN, F., MACHONKIN M, Characterization of amorphous carbon-hydrogen films by solid-state nuclear magnetic resonance. *Apply. Phys. Lett.*, v. 47, p. 7, june 1985.

KOILD P., WILD C., LOCHER R., SAH R. E., in *Diamond and Diamond-like Films and Coatings* , Nato ASI Series B: Physicas, R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus and P.Koild eds, Plenum Publishing Co., New York, 1991, p.243.

LETTINGTON, A. H., *Thin Film Diamond*. 1.ed. Chapman and Hall, 1994. Cap X: *Applications of diamond-like carbon thin films*, p.117.

LIFSHITZ, Y., KASI, S. R., e RABALAIS, J. W., Subplantation model for film growth from hyperthermal species: application to diamond, *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, p.1290-1293, may 1989.

LETTINGTON, A. H., Applications of diamond-like carbon thin films. *Carbon*, v. 36, p. 555-560, august 1998.

MIRTICH, M. J., SWEC, D. M., ANGUS, J. C., Dual-ion.beam deposition of carbon films with diamond-like properties. *Thin Solid Films*, v. 131, pp.245-254, june1985.

MARCHON, B., GODET, C., SCHIMIDT, M. P., Characterization of microcristallinity in hydrogenated silicon thin films. *Thin Solid Films*, v. 155, p. 227-242, December 1997.

MOUNIER, E., e PAULEAU, Y., Mechanisms of intrinsic stress generation in amorphous carbon thin films prepared by magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials*, v. 6, p. 1182-1191, abril 1997.

M. MASSI, *Deposição e corrosão de Filmes finos de carbono tipo diamante através de técnicas assistidas por plasma*, São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1999. 1p. Tese (Doutorado).

MORAVEC, T.J. AND LEE J.C., The development of diamond-like (i-carbon) thin films as antireflecting coatings for silicon solar cells. *J. Vac, Sci. Technology*, v. 20, p. 338. december 1982.

NOVIKOV, N. V., GONTAR, A.G., KHANDOZHKO S. I., KUTSAY, A. M., TKACH, V. N., GOROKHOV, V. Y., BELITSKY, G. M., VASIN, A. V., Protective diamond-like coatings for optical materials and eletronic devices. *Diamond and Related Materials*, v.9, p.792-795, march 2000.

NEUHAEUSER, M., HILGERS, H., JOERIS, P., WHITE, R., WINDELN, J., Raman spectroscopy measurements of DC-magnetron sputtered carbon nitride (a-C:N) thin films for magnetic hard disk coatings. *Diamond and Related Materials*, p. 1500-1505, october 2000.

NASSER, E., *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronic*, New York: Wiley Interscience, 1971, 11p.

NADLER, M. P., DONOVAN, T. M. AND GREEN, A. K., Structure of carbon films formed by plasma decomposition of hydrocarbons. *Thin solid Films*, v. 116, p. 241, abril 1984.

OLIVER, W. C., PHARR, G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials and Research*, v. 7, n. 6, p. 1564, july 1992.

OWENS, E. I., WENDT, R. C., *Journal Applied Polymer and Science*, v. 13, p. 1741-1747, 1969.

PENG X.. L., BARBER Z. H., CLYNE T. W., Surface Roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques. *Surface and Coatings Technology*, v. 138, p. 23-32, february 2001.

PIERSON, O. H., *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes- Properties, Processing and Applications*, New Jersey: Noyes Publications, 1993, p. 25 –32.

ROBERTSON J., Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engeneering R37*, p. 129-281, march 2002.

ROBERTSON J, Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials*, v. 2, p. 984-989, february 1993.

ROTH, D., BAU, B., ROTH, S., MAI, J., DITTRICH, K.-H., Large area and three-dimensional deposition of diamond-like carbon films for industrial applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 74-75, p.637-641, march 1995.

SZE, S. M., *Semiconductor Physics and Technology*, New York : John Wiley & Sons, 1985, 61p.

SNEDDON, I. N., The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Engineering Science*, v. 3, p. 47-57, february 1965.

SPAIN I. L., *Chemistry and Physics of Carbon*, 1. ed. Walker P.L. Jr. And Thower P.A 1981 Cap XVI. Eletronic Transport properties of graphite, carbons, and related materials, 119 p.

SAENGER K. L., GRILL A., SHROTT, PATEL V., COHEN S. A, AND EDELSTEIN, Advanced Metalization and Interconnect Systems for ULSI Applications. *Journal of Vacuum Science Technology* ,v. 4, p. 1013, january 1996.

SUZUKI, M., WATANABE, T., TANAKA, A., KOGA, Y., Tribological properties of diamond-like carbon films produced by different deposition techniques. *Diamond and Related Materials*, v.12, p. 2061-2065, november 2003.

SHEEJA, D., TAY, R. K., LEONG, K. W., LEE, C. H., Effect of film thickness on the stress and adhesion of diamond-like carbon coatings. *Diamond and Related Materials*, v.11, p.1643-1647, september 2002.

SCHAN, J., ULRICH, S., BATORI, V., EHRHARDT, H., Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J. App. Phys.*, v. 80, p. 440-447, may 1996.

SHRADER, B., *Infrared and Raman Spectroscopy*. VHC publisher Inc., New York, 1995, p. 137-159.

THORNTON, J. A, *Deposition Technologies for Films and Coatngs*, USA: Noyes Publications, 1982, 19 p.

VIEN, -D.LIN, COLTHURP, N. B., FATELEY, W. G., GRASSELLI, J. G., *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. Academic press, New York, 1991.

WEISSMANTEL, C., SHÜRER, C., FRÖHLICH, F., GRAU, P., LEHAMANN, H., Mechanical properties of hard carbon films. *Thin solid Films*, v. 61, p. 5, may 1979.

WANG, Y., ALSMEYER, C. D., MCCREERY, L. R., Raman spectroscopy of carbon materials : structural basis of observed spectra. *Chemical Materials*, p. 557-563, february 1990.

WILBUR, P. J., WEISAHAAAR, D. M., Effects of ion processing parameters on the adherence of DLC films. *Dimond and Related Materials*, v. 8, p. 1648-1653, november (1999).

YATES, T., J and SUETAKA, W., *Surface Infrared and Raman Spectroscopy – Methods and Applications.*, New York and London, Plenum Press, 1995, 187-191p.

YAN WANG, DANIEL, C.A., RICHARD L. M., Raman spestroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chemical Materials.*, v.2, p.557-563, december 1990.

YOUNG, T., Phil. Trans. Roy. Soc., 95, 65, London. 1805. Cap. 1: Contact angle, Wettability, and Adhesion, Advances in Chemistry Series 43.