

2

Conceitos Fundamentais

2.1.

O átomo de Carbono

O carbono foi conhecido pelo homem pré-histórico nas formas de carvão vegetal e negro de fumo que foi o material utilizado em pinturas das cavernas. O carbono se apresenta também em dois estados elementares cristalinos: diamante, provavelmente conhecido desde 1200 a.C segundo textos hindus antigos e que é a forma mais preciosa, e o grafite [7].

O nome de carbono foi dado por Lavoisier em 1789, do latim “*carbo*” carvão. No mesmo ano, *A.G. Werner* e *D.L.G. Harsten* propuseram o nome grafite (da palavra grega para ‘escrever’) para uma das formas alotrópicas. Embora conhecido de longa data, o carbono só veio a ser reconhecido como elemento químico pelo trabalho de muitos pesquisadores [7,8].

O carbono é um elemento químico de grande abundância na natureza e importante para a formação de muitos materiais tanto orgânicos como inorgânicos, é o sexto elemento da tabela periódica, apresenta dois isótopos estáveis com um número de massas 12 (98.892%) e 13(1.108%). A massa atômica do isótopo mais abundante é igual a 12.0111 ± 0.0005 u.m.a. O carbono possui seis elétrons das quais quatro elétrons são de valência, em seu estado fundamental possui uma configuração eletrônica do tipo $1s^2 2s^2 2p^2$ e essa configuração normalmente forma quatro ligações, sendo duas ligações covalentes com dois orbitais $2p$ semi-preenchidos. Um dos primeiros estados excitados corresponde à configuração $2s^1 2p^3$ onde um elétron ocupa o orbital $2s$ e os outros três o orbital $2p$ (p_x, p_y, p_z) [9].

2.2.

Formas Cristalinas do Carbono

O carbono pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas estáveis tais como: grafite, diamante, fulerenos e nanotubos, que apresentam uma estrutura cristalina bem definida figura 2.1, e nas fases amorfas, podemos encontrar ao carbono amorfo [9]. As propriedades físico-químicas são consequência a essa diversidade de estruturas, que está relacionada com a capacidade do átomo de carbono em se apresentar em três diferentes estados eletrônicos híbridos sp , sp^2 e sp^3 . As ligações químicas ocorrem de duas formas: *Ligações σ* : interação forte e frontal de dois orbitais híbridos, e que apresentam alto grau de localização e coordenação. *Ligações π* : interação fraca paralela de orbitais não híbridos p , originadas a partir de funções de onda p_x , p_y ou ainda p_z não apresentam localização nem coordenação ver figura 2.2.

- **Hibridação sp^3** : Ocorre em cristais de diamante onde as posições mais prováveis dos orbitais eletrônicos são localizadas no vértice de um tetraedro com um átomo de carbono no centro. Esse tipo de hibridização ocorre quando as quatro ligações covalentes são de tipo sigma (σ) e as ligações com os quatro vizinhos formam ângulos de $109^\circ 28''$ [9,10]
- **Hibridização sp^2** : Ocorre no grafite cuja geometria molecular é um plano triangular formando um ângulo entre os eixos dos orbitais de 120° . Das quatro ligações de tipo covalente, três são do tipo sigma (σ) e a outra ligação do tipo pi (π), as ligações tipo sigma (σ) situam-se no plano basal da estrutura, e as ligações do tipo pi (π) encontram-se entre dois orbitais adjacentes[8,9].
- **Hibridização sp** : Ocorre em compostos carbono-carbono de geometria linear, das quatro ligações de tipo covalente, duas ligações são de tipo sigma (σ) e duas de tipo pi (π), por exemplo: C_2H_2

Em resumo:

- As propriedades físicas do material dependem de tipo de estrutura geométrica, além disso, existe uma dependência forte do tipo de ligação química, ou seja, ligações σ e π .

- As propriedades mecânicas estão relacionadas às ligações σ e as propriedades eletrônicas relacionam as ligações π . O primeiro devido à forte interação dos elétrons, assim como o seu caráter localizado e coordenado e as ligações π responsáveis pela propriedade eletrônica devido a sua fraca interação entre elétrons e o caráter de não localidade espacial.

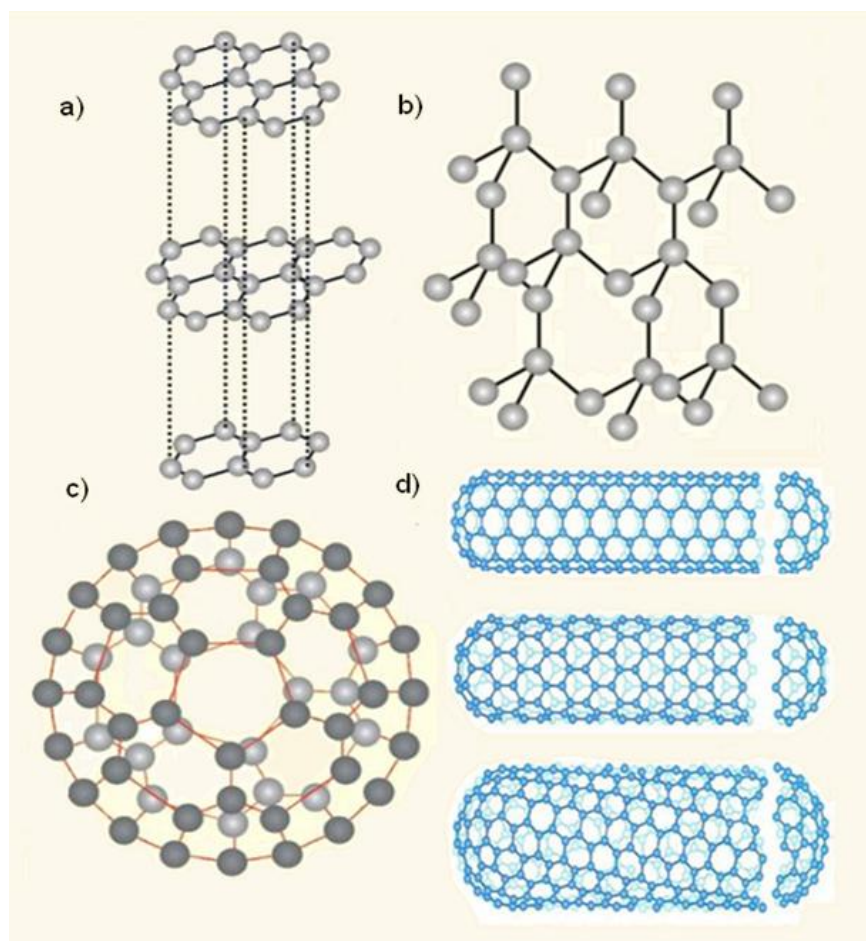


Figura 2.1. Formas alotrópicas do Carbono (a) grafite (b) diamante (c) fulereno (d) nanotubos

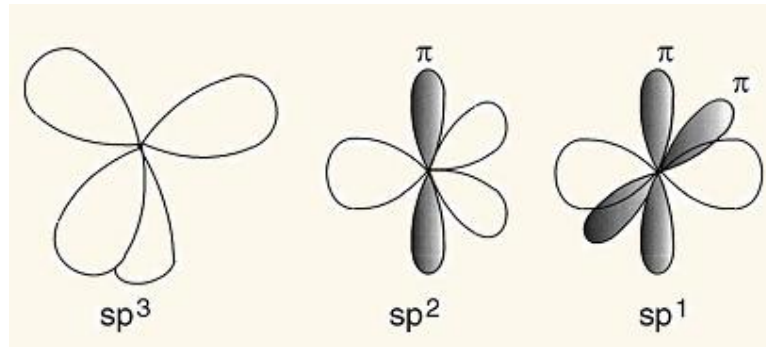


Figura 2.2. Orbitais eletrônicos dos estados híbridos do carbono (a) sp^3 (b) sp^2 (c) sp .

2.3.

Propriedades físico-químicas do grafite e do diamante

O grafite está constituído por camadas planas de átomos de carbono com hibridização sp^2 organizado em anéis ordenados. O conjunto destes anéis forma lâminas conhecidas como grafeno, que se sobrepõem ligados entre si por ligações covalentes, formando uma rede infinita de tipo hexagonal [9], como mostrado na figura (2.3).

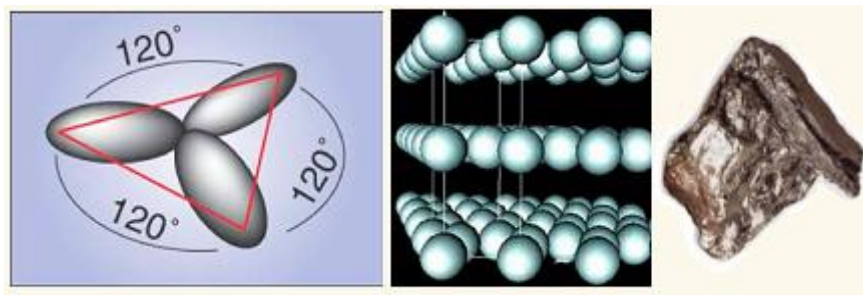


Figura 2.3 Esquema em três dimensões da estrutura do grafite [11].

Na estrutura do grafite, os elétrons deslocalizados, podem mover-se facilmente de um lado da camada plana para o outro, mas não pode facilmente passar de uma camada para outra. Como resultado, a rede cristalina do grafite é anisotrópica, isto torna o grafite um mineral de propriedades físicas interessantes:

- Resistividade elétrica de $5 \cdot 10^3$ ohm.m no sentido perpendicular aos planos (grafeno) faz que o mineral seja um semimetal.
- Resistividade elétrica de $5 \cdot 10^{-6}$ ohm.m no sentido paralelo ao plano, faz que o mineral seja um bom condutor elétrico
- Nas camadas planas do átomo de carbono (grafeno) apresentam uma forte ligação covalente entre elas, e as ligações presentes entre os planos são fracas, ligações do tipo *Van der Waals*, podendo ser mecanicamente quebradas dando assim ao grafite uma característica de maciez e lubricidade [12].
- Uma folha de grafeno retirado do cristal de grafite proporcionará um filme resistente e altamente lubrificante, que de forma efetiva, preencherá espaços e diminuirá o atrito entre as superfícies de contato.
- Baixa densidade, alta temperatura de sublimação, resistência mecânica sob alta temperatura, baixo coeficiente de dilatação térmica, alta condutibilidade térmica, quimicamente inerte porque não é dissolvido por solventes orgânicos ou inorgânicos, não reage com ácidos e sais. Pode ser utilizado na construção de revestimentos refratários e cadinhos para a indústria de fundição e na fabricação de pontas para lapiseiras, eletrodos para diversos fins, escovas de motores e ainda lubrificação e tintas anticorrosivas [9,13].

O diamante apresenta uma forma alotrópica, com ligação química covalente simples mais forte da natureza formando assim uma estrutura rígida tridimensional. O diamante consiste em átomos com hibridizações sp^3 formando uma rede cúbica de face centrada figura (2.4), formando uma ligação σ devido a esta característica é que o diamante apresenta alta densidade $3,51 \text{ g/cm}^3$ [9,13]. Do ponto de vista físico-mecânico o diamante é um material muito atrativo já que possui alta dureza de 100 GPa, condutividade elétrica muito baixa. Estas características são devido à forma da sua estrutura cristalina assim como também devido às fortes ligações interatômicas covalentes, possuindo ademais condutividade térmica alta, acima de $18 \text{ W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ em 25°C que é cerca de cinco

vezes superior à do cobre. Ele é ópticamente transparente em luz visível e infravermelho, tem elevado índice de refração, elevado módulo de elasticidade aproximadamente de 700 GPa, coeficiente de atrito equivalente ao do teflon, baixo coeficiente de expansão térmica (2,8 ppm/°C entre 0 e 400°C) apesar de ser muito resistente ao ataque químico oxida-se rapidamente acima de 600°C e apresenta alta resistividade elétrica ($10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ a 25°C). Quando dopado, funciona como um material semicondutor [12,14].

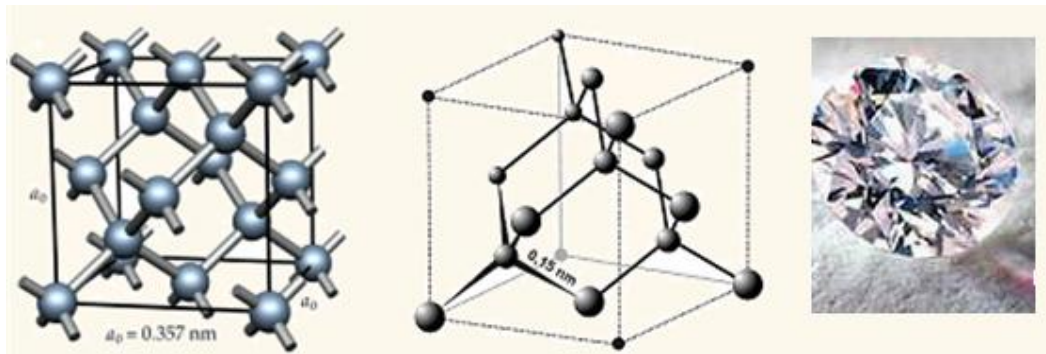


Figura 2.4. Esquema da estrutura cristalina do diamante [11]

2.4.

Carbono amorfo (a-C)

O carbono amorfo é uma forma metaestável do carbono, devido a que em neste filme existem ligações sp^2 e sp^3 podendo-se obter filmes com propriedades físicas intermediárias entre o diamante e o grafite. Estas propriedades vão depender da quantidade relativa de ligações tipo sp^2 ou sp^3 , além disso, da forma como elas se arranjam no interior do material oferecendo uma ampla gama de aplicações possíveis para os filmes carbono amorfo, isto não seria possível se não se tivesse um controle sobre o tipo de ligação que predominaria ao formar este filmes. [9,13,14-18].

Os filmes de carbono amorfo, apresentam uma forma desordenada de carbono, ou seja, não apresentam uma ordem de longa distancia, podendo apresentar uma estrutura ordenada a distancia média ou curta. Já foi demonstrado

que os filmes de carbono amorfo apresentam um número atraente de propriedades mecânicas e tribológicas como baixo atrito, alta resistência ao desgaste, dureza elevada, etc. No entanto, estudos demonstram as propriedades tribológicas dos filmes de DLC podem ser afetados por uma variedade de métodos de deposição, parâmetros e condições de ensaio [19].

2.5.

Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H)

Os filmes (a-C) podem conter uma quantidade significativa de hidrogênio dependendo do material precursor e da tensão do trabalho. Desta forma, os filmes a-C se dividem em filmes hidrogenados e filmes não hidrogenados, dependendo do método de deposição. Esta concentração de hidrogênio pode variar entre 5% até 70% [1]. Estes filmes consistem de cluster grafíticos ligados por sp^2 (ligação σ e π) ou ligação sp^3 (ligação σ) formando uma rede interconectada de carbono [11,21], ver figura (2.5). Esta figura, foi proposta por Robertson, a qual explica o modelo da estrutura molecular do a-C:H, modelo conhecido como “cluster” descrevendo a estrutura do filme como uma matriz inicial de carbonos com hibridização sp^3 , formando elos de ligações entre aglomerados de carbono com hibridizações sp^2 , anéis grafíticos ou aromáticos distorcido[9].

A quantidade de carbono com hibridização sp^3 é, em geral, a responsável pela dureza deste filmes. De fato, com o aumento de hibridizações sp^3 em relação às hibridizações sp^2 é possível obter filmes mais duros. Para obtermos um maior percentual de formação de hibridizações sp^3 temos que jogar com a energia de bombardeamento dos íons. A energia que maximiza a formação de carbono com hibridização sp^3 é tipicamente de 100 eV, sendo que para energias menores se obtêm filmes poliméricos, porque existe dificuldade de criar a matriz de carbono sp^3 [21].

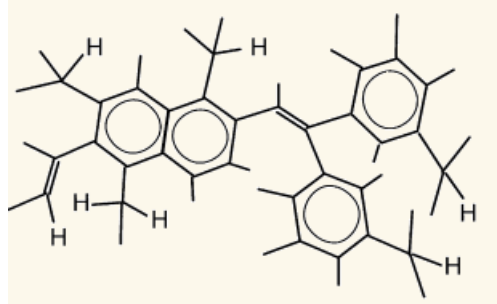


Figura 2.5. Estrutura do filme a-C:H [9].

Um diagrama de fase ternário das ligações dos filmes de a-C:H e ligas carbono-hidrogênio é mostrado, este diagrama foi mostrado pela primeira vez por *Jacob, 1998* e *Moller, 1993* [22,23], apresentando varias formas possíveis de mistura amorfas do carbono em função da composição do material, em relação à hibridização e à concentração de hidrogênio [20]. Na figura (2.6) observa-se o diagrama de fase: na parte superior temos o diamante, na parte inferior direita encontram-se as fases poliméricas como o polietileno (CH₂)_n e poliacetileno (CH)_n assim como também as ligações C-C que não formam filme, e o hidrogênio. Na parte inferior esquerda encontra-se os filmes de a-C que reúne estruturas de grafite desordenadas, nesta região também encontram-se o carbono vítreo e 100 % de ligações sp² podendo encontrar-se o carbono puro e observar-se também outras áreas, como do a-C:H no centro do diagrama de fase ternário. Temos ainda o carbono tetraédrico (ta-C), estruturas que se aproximam mais ao diamante, porque possuem mais de 70% de átomos sp³, o carbono amorfo hidrogenado tetraédrico (ta:C:H) que contém pelo menos do que 70% de ligações sp³.

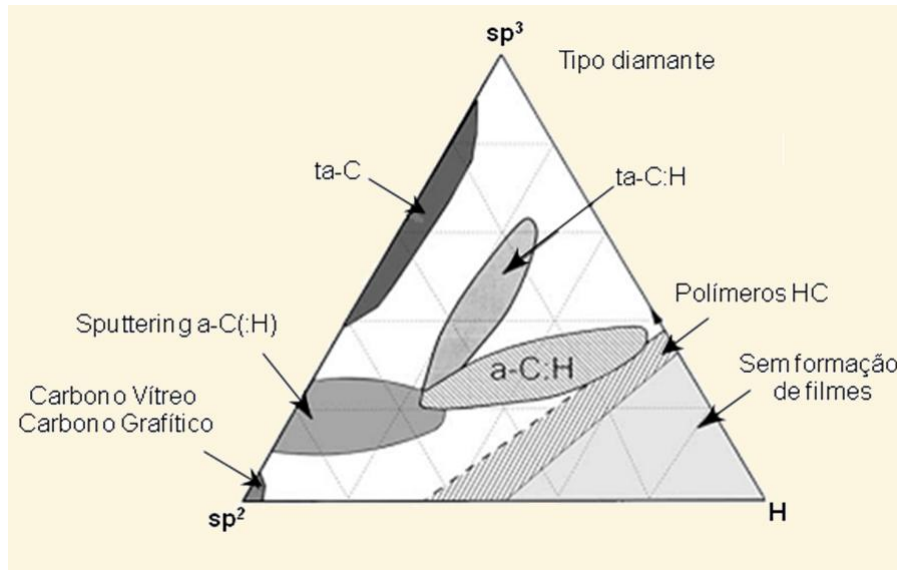


Figura 2.6. Diagrama de fases para o carbono amorfo- hidrogenado [9]

Estes filmes apresentam varias aplicações. Na indústria da microeletrônica, onde é empregada como camada de isolamento elétrica, devido à baixa constante dielétrica, alta isolamento elétrica e alta resistividade, na fabricação de sensores, utilizados como camada para o mascaramento, como camada de passivação porque reduz a incorporação de contaminantes químicos, em dispositivos eletrônicos utilizado como cobertura em estrutura poliméricas evitando o desgaste e a proteção contra a corrosão, como camada lubrificante em ferramentas de corte, discos rígidos, lixas e abrasivos, CDs, pode ser utilizado como cobertura em ferramenta de corte e como material anti-desgaste, variando-se a sua espessura se obtém uma variedade de cores que são aproveitadas para aplicações estéticas como artigos de decoração e fabricação de jóias. É usado também em válvulas cardíacas e próteses ortopédicas devido a sua alta lubrificação, como inter-camada entre estruturas em aços e polímeros para melhorar a aderência evitando o deslocamento dos plásticos utilizados na isolamento térmica de propulsores de aviões e motores a combustão [23-30].

2.5.1.

Processos de obtenção dos filmes a-C:H

Todas as técnicas apresentadas na figura 2.7 podem ser utilizadas na produção de filmes de a-C:H, mas a técnica rf-PECVD foi a empregada para a deposição dos filmes em estudo que foi gerado por radio frequência, formando plasma a partir de gases como metano (CH_4), acetileno (C_2H_2), benzeno (C_6H_6).

Esta técnica apresenta vantagens como a baixa temperatura de deposição quando comparados com outros processos de CVD convencionais. Esta baixa temperatura favorece a formação de filmes amorfos ou policristalinos com grãos muito finos. Com o aumento do bombardeamento iônico no processo de deposição de filmes estes podem obter propriedades mais próximas as do diamante.

2.6

Fluoração da Superfície de a-C:H e deposição do a-C:F:H

O estudo da incorporação de flúor em filmes de a-C:H teve começo nos finais dos anos 1980s onde têm sido reportado que a fluoração da superfície de a-C:H significa substituição dos átomos de hidrogênio pelos átomos de flúor na rede estrutural do material reduzindo significativamente a energia superficial[31,32].

As propriedades dos filmes a-C:H podem ser modificadas através do controle da incorporação de dopantes, nesta tese se realizou o estudo através da dopagem com flúor tanto em filmes de a-C:H tratados superficialmente com CF_4 como pela deposição do filme de a-C:F:H a primeira, corresponde acrescentar a funcionalização de flúor para a superfície, e a segunda, corresponde ao crescimento do filme que contenha flúor em grandes quantidades, ou seja, além de apresentar mudança na sua propriedade superficial, também mostra interessantes propriedades no seu volume.

Na literatura relatam que filmes de a-C:H com quantidades moderadas de flúor em sua estrutura podem apresentar resistência ao desgaste mecânico aliado a redução do coeficiente de atrito em comparação aos filmes de a-C:H não dopados. Além disso, a presença de flúor promove a um relaxamento no filme, diminuindo a tensão interna normalmente elevada em filmes de a-C:H [9,25,33-40].

No processo de deposição dos filmes de a-C:H, o hidrogênio cria ligações terminais já que possui a possibilidade de realizar só uma ligação química, portanto as ligações pendentes estão relacionadas a átomos de carbono. Em uma atmosfera precursora rica em flúor, a quantidade de ligações pendentes na superfície dos filmes em crescimento será reduzida porque o flúor irá a passivar estas ligações, de outra maneira, no filme a-C:H, o uso de alta energia de bombardeio libera o hidrogênio da rede estrutural do filme devido ao fato de que a ligação C-H é mais fraca do que a ligação C-F [32,41].

Os filmes de a-C:H apresentam modificação devido à incorporação de flúor, modificações na estrutura das ligações químicas do material. Os filmes a-C:F:H (carbono amorfo fluorado) apresentam fortes ligações C-F o que faz que diminua a constante elétrica em relação as ligações C-C, na sua estrutura apresentam uma rede estrutural composta por ligações C-C (incluindo ligações sp^3 e ligações sp^2 de carbono), C-H, C-F, ligadas ao grupo C-F₂ terminadas pelo grupo C-F₃ em uma matriz de hibridizações sp^3 [42,43].

O grande interesse nesta tese pelo estudo do filmes de a-C:H tratados superficialmente com CF₄ e a deposição de filmes de a-C:F:H é devido, a mudança que ocasiona o flúor na superfície do filme, dando origem a uma variedade de propriedades e expansão de aplicações. Entre suas aplicações podemos citar:

Lubrificação sólida: este estudo se ajusta na ciência chamada de tribologia (ciência que estuda o atrito, desgaste, e lubrificação, promovida por movimentos inter-atômicos e intermoleculares para diversas estruturas e materiais, também interações entre as superfícies) exemplo de lubrificação sólida, articulações protéticas, a problemática que apresenta estas articulações reside no seu desgaste e corrosão após um longo prazo de uso, os detritos deixados (restos ou resíduos) como consequência do desgaste deixam como resultado uma inflamação dos tecidos que leva a um afrouxamento dos implantes, além do fato de que o material entra em contato com fluidos do corpo humano. Por causa de essas inúmeras problemáticas é necessário que o material que reveste, um desses implantes seja um material duro, inerte o suficiente para evitar o desgaste e a corrosão, além disso, ter boa aderência sobre substratos, especialmente na presença do fluido do corpo humano. Outros exemplos estão na área espacial, onde se deseja que a vida

útil do satélite seja a mais longo possível, o que leva à crescente demanda por materiais lubrificantes sólidos que garanta a durabilidade e confiabilidade entre juntas mecânicas em ambientes de ultra alto vácuo, levando à procura de materiais sólidos com características de baixo coeficiente de atrito. Na indústria petrolífera: como revestimento interno dos oleodutos de petróleo, com a finalidade de poder revestir as paredes internas, criando uma camada antiaderente contra a deposição da parafina, impedindo entupimentos futuros [44-50].

2.7.

Deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD)

Na figura 2.7 mostramos esquematicamente os varios sistemas de deposição na qual os filmes DLC podem ser preparados, como pode ser observado na figura abaixo, a) deposição por íon; b) sputtering assistido por íons; c) sputtering; d) arco de vácuo catódico; e) deposição por plasma; f) deposição por laser pulsado.

Focaremos em detalhes o sistema de deposição por plasma através da técnica PECVD do inglês que significa “*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*” que foi a técnica utilizada para a obtenção dos filmes em estudo nesta tese.

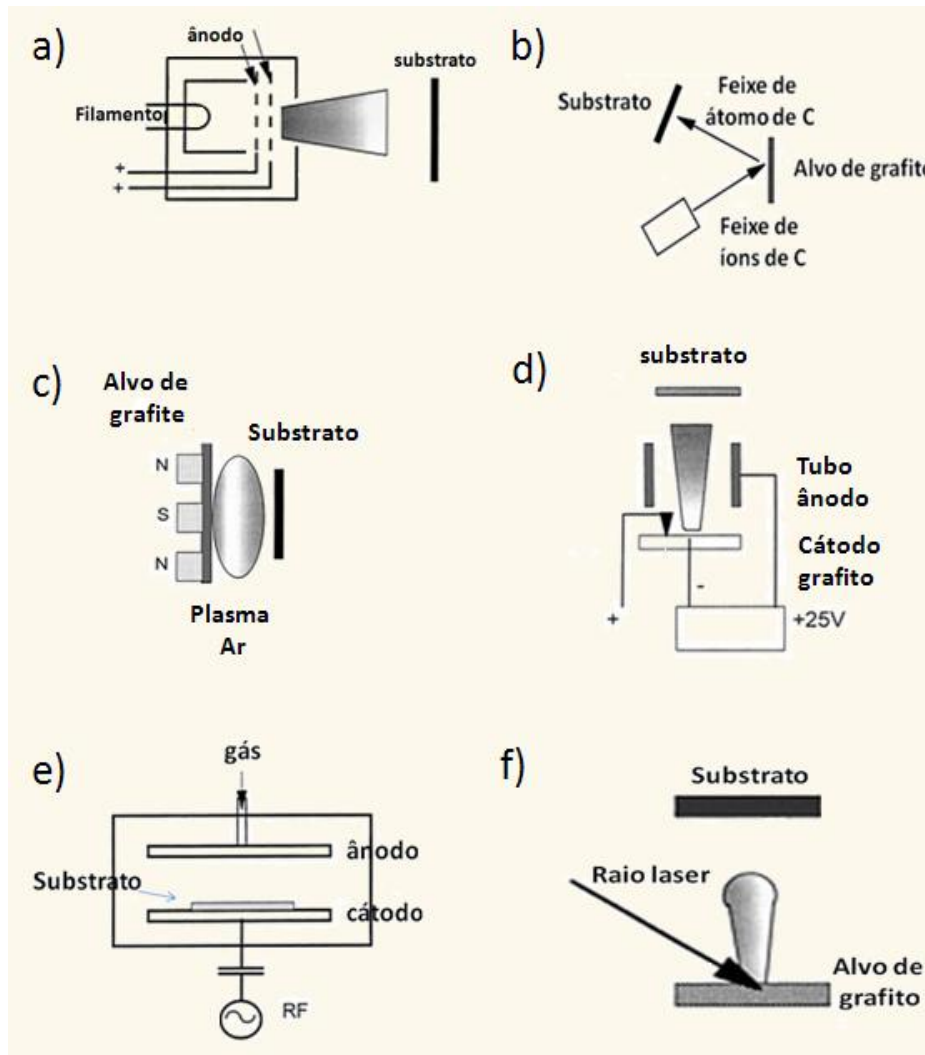


Figura 2.7. Esquema que mostra os diferentes sistemas de deposição por DLC (a) Deposição por íon; (b) Sputtering assistido por íons; (c) Sputtering; (d) Arco de vácuo catódico; (e) Deposição por plasma; (f) Deposição por laser pulsado [9].

A configuração do sistema RF-PECVD consiste em um reator com dois eletrodos de diferentes áreas. A fonte de radiofrequência é usualmente acoplada ao eletrodo pequeno por meio de um acoplamento capacitivo, neste eletrodo fica montado o substrato, no eletrodo de maior área em muitos casos fica incluído nas paredes do reator que é ligada a terra. A fonte de radiofrequência é a que produz o plasma entre os eletrodos criando colisões dos elétrons acelerados [9,13,51], uma tensão de autopolarização negativa surge no eletrodo de menor área (V_{dc}) como consequência da grande diferença entre as mobilidades dos elétrons e dos íons, V_{dc} é usada como um parâmetro de controle do processo de deposição; Estes

elétrons apresentam maior mobilidade em comparação com os íons, devido à utilização de uma fonte de radiofrequência, e como consequência da maior mobilidade dos elétrons teremos uma bainha de plasma, próxima do eletrodo menor, com um excesso de íons, observando-se uma diferença de potencial entre eles, a bainha apresenta um espaço de carga positivas ou polarizado positivamente com respeito ao eletrodo [6,9,52]. A diferença das áreas dos eletrodos A_1 e A_2 implicam voltagem das bainhas V_1 e V_2 sobre os eletrodos, como seguem:

$$V_1/V_2 = (A_2/A_1)^2$$

Com isto se conclui que o eletrodo menor adquire uma tensão de autopolarização maior tornando-se negativo com respeito ao eletrodo de maior área o que o faz ser escolhido como porta-substrato. Os íons positivos são acelerados na direção deste eletrodo, que é constantemente bombardeado durante o crescimento do filme. Este bombardeio pode provocar a formação de regiões de carbono com hibridizações de tipo sp^3 , um exemplo da dependência existente da tensão de autopolarização do substrato, nas propriedades dos filmes DLC. Na figura (2.6) mostra a distribuição do potencial médio no tempo entre o eletrodo acoplado capacitivamente à fonte de RF e as partes aterradas do reator do plasma [6,9,53]. O acoplamento capacitivo cumpre a função de evitar o fluxo de corrente com isto se conseguiu manter o plasma, e gerar uma tensão de autopolarização de outra maneira casar as capacitâncias do plasma e da fonte, evitando a reflexão da potência aplicada, o que impediria a propagação das ondas de radiofrequência na câmara de deposição.

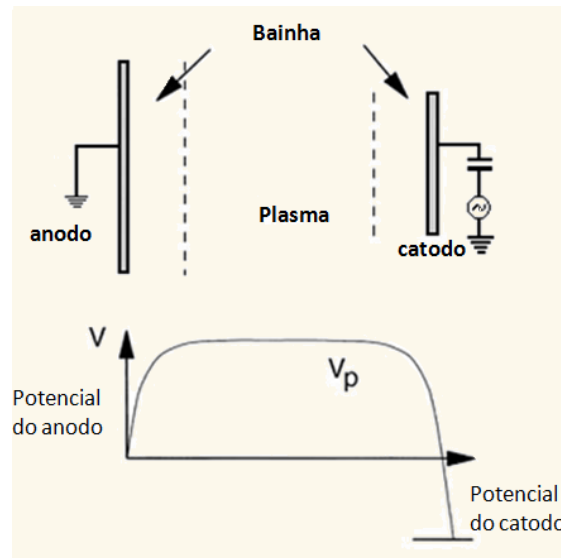


Figura 2.8. Distribuição do potencial médio no tempo entre o eletrodo acoplado a fonte de RF e o eletrodo que se encontra aterrado [7].

2.8.

Sistema Experimental para a deposição dos filmes

A deposição dos filmes em estudo é ilustrada na figura (2.9), mostrando-se a montagem experimental. Os filmes foram crescidos através da técnica de rf-PECVD no laboratório de Revestimento Protetores do Departamento de Física da Puc-Rio, tendo como fonte gasosa o metano(CH_4), argônio(Ar), tetrafluorometano (CF_4). O sistema está constituído por uma peça cilíndrica de aço inoxidável de 35 cm de altura e 30 cm de diâmetro que encontra-se aterrado, e funciona como ânodo. O cátodo resfriado a água, é o lugar onde são fixados os substratos, consiste de uma peça cilíndrica feita de cobre acoplada por meio de um sistema casador de impedância a uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz para a produção de plasma. O sistema de vácuo está constituído de duas bombas mecânicas e uma bomba difusora. O controle da pressão no interior do reator é realizado por meio de sensores tipo Pirani, Baratron e Penning. Controladores de fluxo de massa (*mass flow-MKS*) regulam a entrada dos gases (CF_4 , Ar , CH_4), calibrado para cada gás.

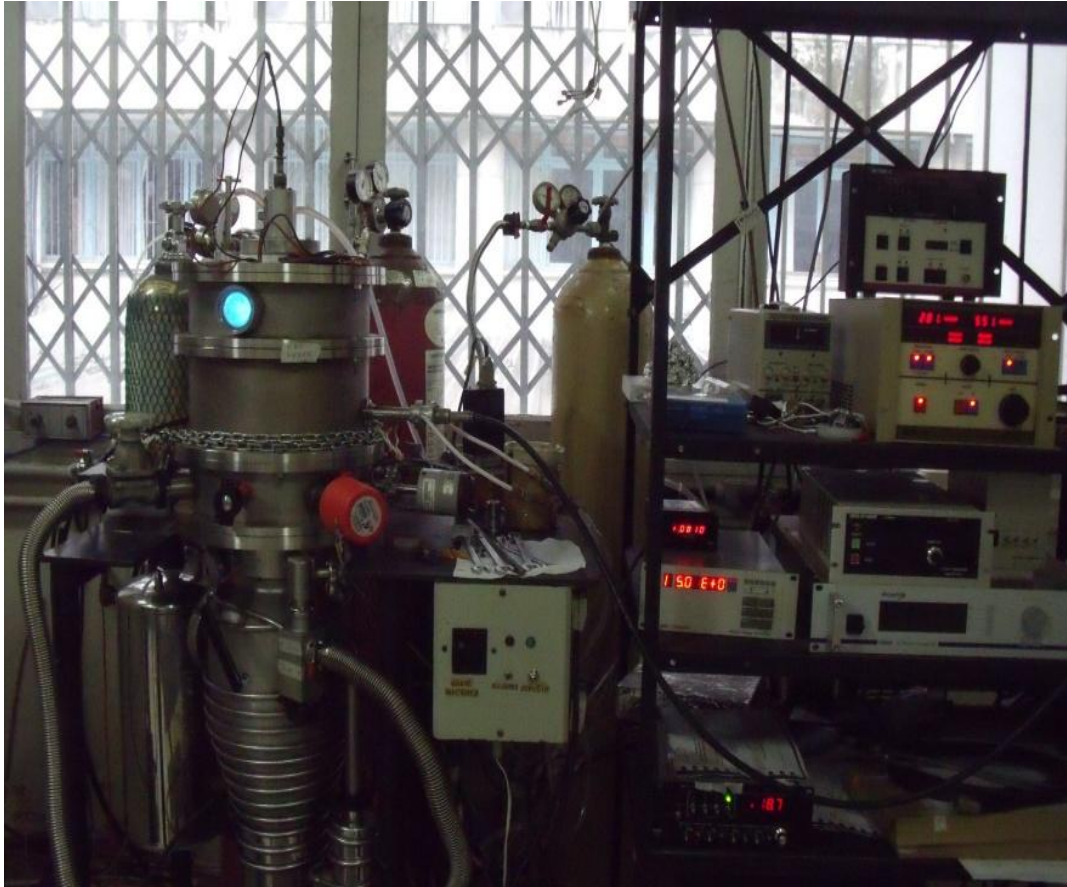


Figura 2.9. Fotografia do sistema PECVD utilizado na deposição e tratamento de filmes.

2.9.

Mecanismos de Deposição

Durante a deposição por PECVD existe uma grande dependência com a energia de bombardeamento dos íons, que nos leva a analisar melhor o que acontece na etapa de crescimento dos filmes de a-C:H sendo que os dois processos estão envolvidos simultaneamente: Processo físico de sub-implantação iônica e o processo químico de camada adsorvida.

2.9.1

Processo de subimplantação iônica:

Associada ao bombardeio da superfície do substrato ou filme com íons que foram gerados pelo plasma, estes íons chegam com uma energia suficiente colidindo com a superfície penetrando em algumas camadas atômicas abaixo da

superfície, depois da primeira colisão ocorrem novas colisões, colisões binárias, entre átomos do filmes, desencadeando um rearranjo estrutural ou provocando um processo de erosão (*sputtering*) da superfície. Na figura 2.10 observa-se o esquema de processo básico de subimplantação temos figura 2.10.a entrada direta dos íons incidentes; figura 2.10.b entrada indireta ou por colisão com recuo “*Knock-on*”, onde, o íon que chega à superfície do filme desloca um íon da superfície, para dentro do filme, este íon implantado ocupa posições metaestáveis formando hibridizações sp^2 na superfície do filme, caso o íon possua energia suficiente, penetra entre os espaços intersticiais, aumentando a densidade o que favorece a formação de hibridizações sp^3 , os íons com energia menor, que não participam da densificação contribuem com o crescimento do filme mediante o processo de relaxação, este relaxamento ocorre por difusão térmica. O modelo do pico térmico propõe que todo excesso de energia do íon é convertido à energia térmica em um ponto ou ao longo de uma linha (trajetória do íon) então a energia se difunde para fora por difusão térmica, este pico térmico permite que os átomos se difundam em volta à superfície para relaxar a densidade, da menor densidade sp^2 estável [10,24].

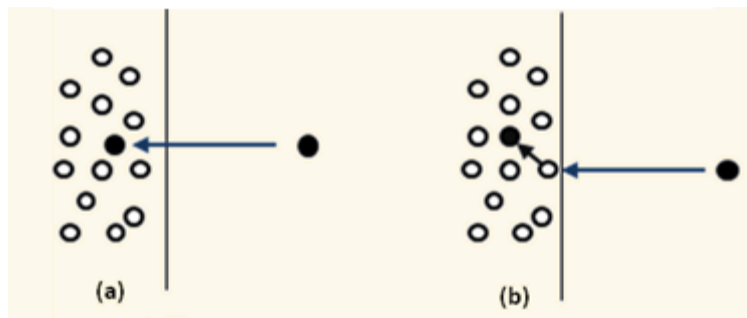


Figura 2.10. Esquema do processo básico de subimplantação, (a) penetração direta (b) indireta ou knock-on [7].

2.9.2

Mecanismo de camada adsorvida

Os radicais neutros produzidos pelas reações que ocorrem no plasma (dissociação, ionização, etc.) são adsorvidos na superfície do filme na etapa de formação. Os radicais produzidos podem ser adsorvidos com menor ou maior probabilidade dependendo de seu coeficiente de adesão nas ligações pendentes na superfície do material [15]. As ligações pendentes são criadas pela remoção de um átomo na superfície do filme esta remoção ocorre por erosão química, ou por o processo de bombardeio na etapa de deposição. Em filmes de a-C:H o hidrogênio cria ligações terminais porque possui a possibilidade de realizar só uma ligação química, as ligações pendentes estão relacionados a átomos de carbono[16].

2.10.

Interações Plasma Superfície

As interações físicas que ocorrem em toda a superfície exposta ao plasma têm um efeito significativo no resultado do tratamento com plasma afetando suas reações químicas, ou as superfícies tratadas. As várias partículas no plasma interatuam com a superfície exposta do sólido como mostrado na figura 2.11.

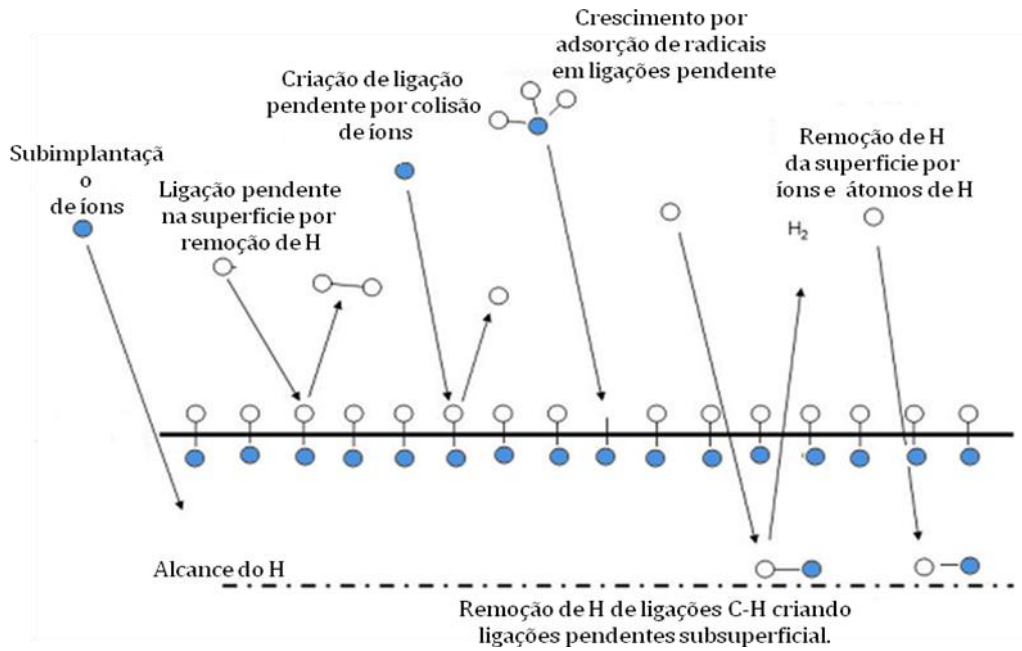


Figura 2.11. Interação das partículas presentes no plasma com a superfície no plasma

O plasma contém elétrons energéticos, íons positivos, átomos, radicais neutros e radicais energéticos. O bombardeio da superfície do sólido com estas partículas pode propiciar energia ao sólido ou seja um íon energético colide com a superfície do sólido a energia deste é transferida à rede atômica da estrutura criando colisões em cascata de átomos com um tempo de vida curta (10^{-11} - 10^{-12} s), esta cascata de breve duração pode promover reações químicas. Na parte superficial os íons podem liberar uma parte significativa de sua energia produzindo tensão e pontos térmicos. Estes pontos energéticos obviamente afetam os resultados dos processos na superfície em contato com o plasma, e pode ser a razão para a formação de materiais metaestáveis, tais como silício hidrogenado amorfo, carbono tipo diamante. Uma descrição detalhada do fenômeno plasma-superfície foi dada por H.F.Winter et. al. [15], que descreveu a interação plasma superfície dividida em duas categorias:

Primeiro tipo: a interação ocorre relativamente longe da superfície na qual a energia de excitação eletrônica das partículas domina.

Segundo tipo: a interação exige uma proximidade maior à superfície, ou mesmo a penetração das partículas do plasma, na estrutura do material, envolvendo conseqüentemente a energia cinética das partículas.

A interação seguida da ionização de átomos pode transferir energia perto de uma superfície metálica, através de diferentes mecanismos:

1. *Desexcitação através da emissão de radiação* para a energia dos íons encontrados no plasma, a perda de elétrons é muito pequena em comparação com a perda nuclear, quando um íon colide com a superfície sólida, um movimento em cascata de átomos alvos movimentam-se dentro do sólido na chamada colisão em cascata. A perda nuclear acontece principalmente através de colisões em cascata que causa: sputtering, radiação por difusão, retro-espalhamento do íon incidente, reações químicas induzidas por íons, ou na produção de dano na rede. A transferência de momento de um íon energético ou neutro ao substrato causa aquecimento, geração de defeitos e a interação do fônon com a camada superficial. Como conseqüência, a difusão ou a mobilidade da superfície do átomo adsorvido é aumentada. Sputtering é outro importante fenômeno que acontece no plasma, significa a ejeção do material desde a superfície de um sólido causado pelo impacto dos íons energético. O rendimento do sputtering é definido como número de átomos ejetados por sputtering, por cada íon incidente, que depende entre outros parâmetros da energia dos íons incidentes, e a relação entre as massas dos íons incidentes e átomos de sputtering.

2. *Processo de ressonância pelo qual um elétron é transferido do metal para um nível equivalente no íon.*

Requer tempos muito mais longos 10^{-8} s, por tanto, a probabilidade que aconteça uma desexcitação através da emissão de radiação, é pequena, mesmo assim a probabilidade de neutralização perto de uma superfície em contato com o plasma é muito elevada, como resultado dos processos Auger e ressonância. Pesquisas teóricas indicam que quase todos os íons incidentes serão neutralizados dentro de um raio de alguns átomos de um substrato por elétrons produzidos através de processos de emissão Auger, como resultado as partículas que finalmente colidem no substrato no plasma sendo na sua maioria espécies neutra