

### 3

## Métodos de Caracterização

### 3.1

#### Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidas por Raios-X

Esta técnica é muito utilizada para análise, quantificação e composição das superfícies de filmes finos. XPS do inglês *x-ray photoelectron spectroscopy* consiste na irradiação do filme com um feixe de raios *x*, com energia  $h\nu$ , que ao chegar ao filme é absorvido pelo átomo alvo, ocasionando a ejeção de um fotoelétron. Este fotoelétron emitido apresentará uma energia cinética  $E_c$  (energia com que o elétron abandona o átomo) que depende da energia do fóton incidente ( $h\nu$ ). A energia cinética  $E_c$  está dada pela equação de Einstein (3.1):

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi \quad (3.1)$$

Onde  $E_c$  é a energia cinética do fotoelétron,  $E_l$  é energia de ligação,  $h\nu$  é a energia do raio-x (conhecido), e  $\Phi$  é a função trabalho do espectrômetro[54]. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente através da determinação das energias de ligação referentes aos picos fotoelétricos que aparecem no espectro XPS. A intensidade (área integrada do pico fotoelétrico) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo obter informações como: composição química elementar da superfície, e a determinação de seus estados de ligação química. O fato do XPS ser restrito à superfície das amostras (até~10 camadas atômicas) deve-se à elevada probabilidade de interação inelástica dos fotoelétrons com a matéria.

As medidas de XPS são importantes porque dá informação das camadas superficiais do filme que é o lugar onde ocorre a adesão de materiais sobre o filme, a análise do estado químico, a composição elementar dos materiais e a detecção de possíveis contaminantes.

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório de Van de Graaff no Departamento de Física da Puc-Rio, utilizou-se um analisador hemisférico modelo Alpha 110 de VG thermo, e um canhão de raios X com feixes de Al e Mg. O feixe para as medidas foi magnésio (Mg) ( $K_{\alpha}=1253,6$  eV).

## 3.2

### Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM) foi desenvolvida em 1985 por Gerd Binnig, C.F.Quate e Gerber [55]. Esta técnica foi utilizada para a caracterização da topografia em relevo este tipo de microscópio usa pontas finas com dimensões atômicas, as quais são utilizadas para a análise da superfície do material. Os filmes estudados nesta tese normalmente apresentam superfícies com rugosidades da ordem de dezenas de nanômetros. Através desta técnica é possível realizar análise quantitativa da rugosidade já que é possível a determinação da topografia.

Esta técnica baseia-se na interação atômica entre uma amostra e uma ponta muito pequena montada num cantilever, se a ponta se aproxima à amostra, existirá uma força atrativa devido às forças de Van der Waals, aumentando está atração até que a ponta chegue mais perto da amostra, aqui os átomos ficam próximos e seus orbitais eletrônicos se repelem, ou seja, se a distâncias entre os átomos ficam da ordem de alguns angstroms (distância característica de uma união química) a força anula-se, quando as forças são positivas, se diz que os átomos da ponta e da amostra estão em contato, dominando as forças repulsivas.

A ponta de AFM percorre a superfície da amostra, onde a força de interação entre a ponta e os átomos da superfície é medida através da deflexão de um cantilever, esta ponta é fixada a um cantilever. A ponta pode escanear a uma altura constante neste caso o risco da ponta colidir com a superfície gerando danos para a amostra. Um mecanismo de feedback é utilizado para ajustar a distância entre a ponta e a amostra e para manter assim a força resultante constante.

Um feixe de laser diodo é direcionado à extremidade do cantilever, este cantilever se dobra quando faz contato com amostra, o feixe de luz refletido do cantilever chega ao fotodetector sensível à posição ao mesmo tempo em que se faz uma varredura da superfície da amostra; Isto acontece em dimensões muito

pequenas e ocorre à grande velocidade. As mudanças na posição da ponta são sentidas por um conjunto de detectores distribuído em quatro quadrantes e utilizando um software, irão a converter esses dados em numa imagem baseada na posição do cantilever.

Na figura 3.1. mostra-se a curva de força de um AFM, aqui a amostra se movimenta para cima ou para abaixo com ajuda da cerâmica piezoelétrica, região 1- A ponta encontra-se a uma distância da superfície da amostra, aqui nenhuma força é detectada pela ponta do AFM, na região 2- amostra é movida para acima e a ponta fica perto da superfície da amostra, a ponta do cantilever dobra-se para amostra indicando que a força entre elas são atrativas, na região 3- amostra se mantém sem mover para acima, a ponta fica perto da superfície de modo que a força neta de interação se torna repulsivo, na região 4 - amostra é movido para abaixo e a ponta permanece em contato com a superfície da amostra, devido à adesão com a superfície, até que a força do cantilever supere a adesão ponta-superfície.

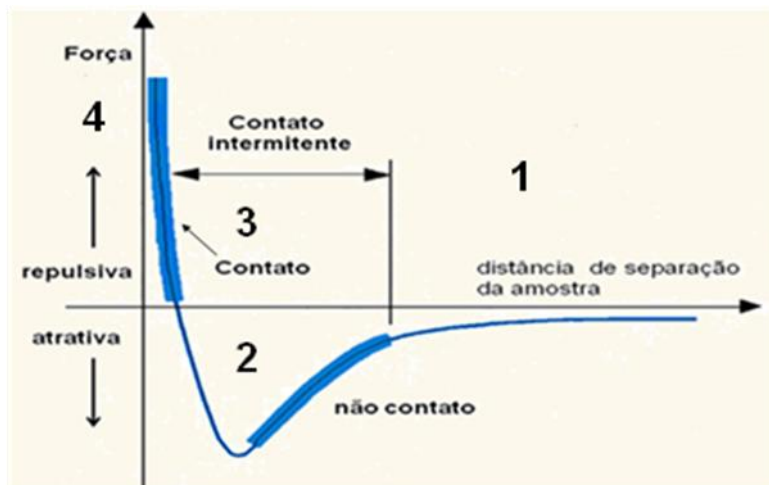


Figura 3.1 Curva de forças, obtido com um AFM, figura adaptada de [56]

O microscópio de força atômica pode ser operado de diversos modos, onde o princípio fundamental baseia-se em medidas das deflexões como foi descrito anteriormente, os modos para fazer imagens, chamados modos de varredura, se

referem a distância, entre a ponta e a amostra, no momento exato da varredura, assim como também a forma como se movimenta a ponta sobre a amostra. Estes modos são de dois tipos, modo contato e modo de não contato. Quando o AFM é utilizado na região atrativa, o modo é não contato: aqui o cantilever se encurva na direção da amostra. Quando é utilizado na região repulsiva, o modo é de contato aqui o cantilever se dobra, afastando-se, ou seja, na direção oposta da amostra, mostrada na figura 3.2 [57].

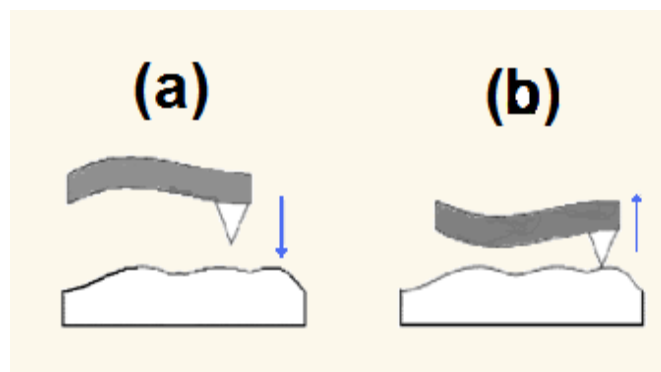


Figura 3.2. Deflexão do cantilever a) Modo não Contato b) Modo Contato [59].

Outra parte também importante é a cerâmica piezoelétrica, através dela que se têm um controle preciso, da forma como é deslocada amostra, à cerâmica piezoelétrica, aplica-se uma tensão elétrica, sofrendo uma variação nas suas dimensões o que permite obter informações de topografia da superfície da amostra onde a escala pode variar em dezenas de micrometros como de alguns angstroms. Na figura 3.3 mostra-se um esquema de detecção da deflexão do cantilever por meio de um feixe de laser.

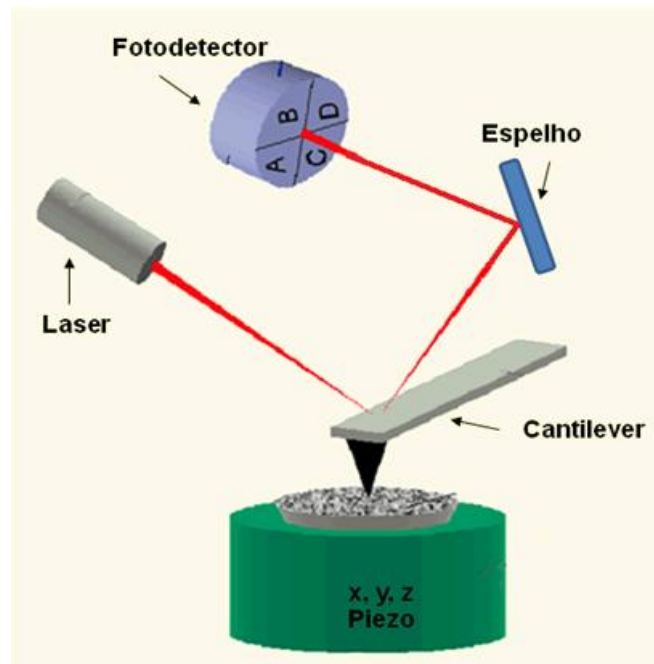


Figura 3.3. Esquema do microscópio de força atômica

Para a análise da topografia dos filmes de a-C:H tratados com flúor e filmes de a-C:F:H foi utilizado o microscópio de força atômica, Ntegra Spectra da NT-MDT situado no Laboratório de Van de Graaff, Departamento de Física da PUC-RIO. A figura 3.4 apresenta duas fotografias do microscópio de força atômica utilizada neste trabalho.

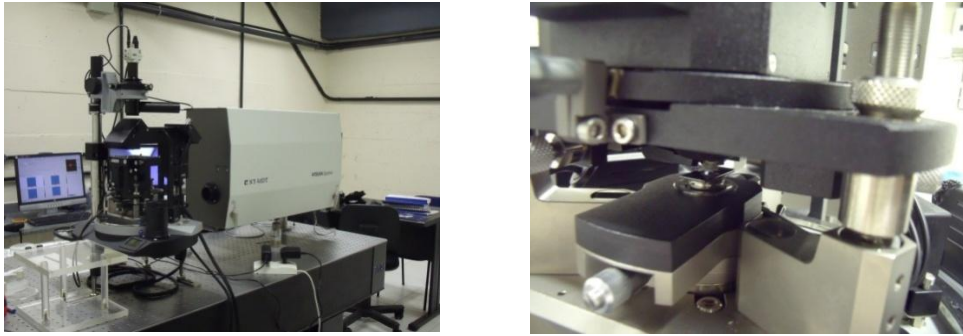


Figura 3.4. Fotografia do microscópio de força atômica

Esta análise foi realizado a partir das imagens obtidas nas amostras, filmes de a-C:H tratados superficialmente com  $\text{CF}_4$  a diferentes tempos, 10, 5 e 1 minuto, e para a amostra padrão, filme de a-C:H (antes do tratamento), assim como também para os filmes de carbono amorfo fluorado sobre substratos de aço inoxidável 316L. As imagens foram obtidas no modo semi-contato e contato respectivamente, realizando um estudo comparativo. Cada amostra foi analisada em áreas de ( $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ ), ( $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) e ( $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ), as imagens foram obtidas com resolução de  $512 \times 512$  pontos.

### 3.3

#### Dureza

As pesquisas sobre dureza em filmes finos são de grande interesse em revestimento protetores para definir se o material é compatível com a aplicação, por exemplo: discos magnéticos, próteses, implantes, etc. A dureza pode ser definida pela carga normal aplicada dividida pela área de contato projetada, entre o indetador e a amostra [58]. Nas nossas medidas utilizamos a ponta Berkovich que é piramidal com base quadrada. Os filmes de DLC apresentam uma grande faixa de variação da dureza dependendo de sua composição estrutural e eventuais dopantes, podendo chegar a durezas de entorno 25 Gpa [9,59]. A dureza de um material está relacionado com uma forte energia de coesão, alto grau das ligações covalente, espaços vazios, tensão mecânica interna, além disso, através do

mecanismo de deformação de sua estrutura (impurezas, defeitos, textura, etc); Filmes com maior quantidade de hibridizações  $sp^3$  normalmente apresentam maior dureza e maior tensão mecânica interna [9,63,61]. Esta técnica é eficiente para a avaliação da dureza nestes filmes devido a sua sensibilidade da profundidade em nanômetros e um excelente controle da carga e de deslocamento.

As medidas de dureza destes filmes foi feito através de um Nanoindentador Hysitron. Estas nanoindentações foram feitas usando uma ponta de diamante tipo Berkovich, e através do método de Oliver Pharr [62], a dureza pode ser obtida, através de um ciclo de carga e descarga, previamente o nanoindentador foi calibrado usando como referência um cristal de quartzo. A amostra é colocada sobre uma base que pode-se movimentar-se no plano x-y, a qual permite a localização do ponto a ser nanoindentado. As propriedades obtidas são a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) [63] Na figura 3.5a observamos uma curva típica de indentação:

- $h_{máx}$ : deslocamento máximo
- $F_{máx}$ : carga mínima
- h: deslocamento do penetrador
- $h_f$ : profundidade residual
- $h_c$ : profundidade de contato
- $h_s$ : deslocamento da superfície no perimetro de contato
- A: área de contato projetada
- H: dureza

A dureza pode ser obtida através da seguinte fórmula:

$$H = \frac{F_{máx}}{A} \quad (3.2)$$

A nanoindentação consiste em fazer uma pequena indentação no material com uma ponta de tamanho nanométrico em quanto se adquirem dados da carga aplicada à ponta, e da profundidade que possa alcançar a mesma no material, é assim que se obtém uma representação gráfica, figura (3.5b) dos dados, nas curvas

de carga-descarga é medida o deslocamento efetuado pela ponta no interior do filme, através dela, se obtém informação sobre as propriedades mecânicas da amostra. A partir das curvas de carga e descarga com ajuda do software do sistema se obtém a dureza.

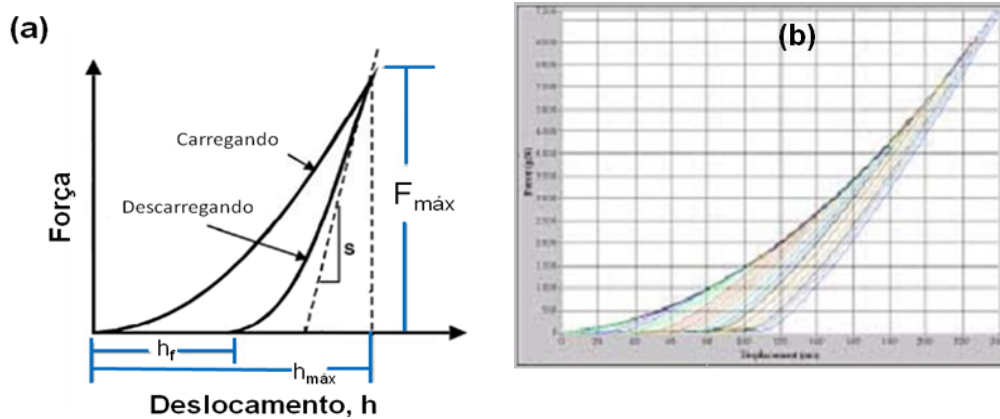


Figura 3.5. (a) Típica curva de carga e descarga para um ensaio de nanoindentação [64] (b) Curva, carga vs deslocamento.

Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Van de Graaff, Departamento de Física da Puc-Rio, a qual dispõe de um sistema de nanoindentação, modelo Ubi-Hysitron, trabalhando em uma faixa de forças de 2 $\mu$ N a 10 mN, o que faz dele um sistema adequado para o estudo dos filmes finos. Na figura (3.6) mostramos uma fotografia do nanoindentador utilizado para as medidas dos filmes de a-C:F:H sobre aço.





Figura 3.6. Fotografia do Nanoindentador utilizado para as medidas de dureza dos filmes em estudo (a) parte externo do nanoindentador (b) parte interna.

### 3.4

#### Tribômetria

A ciência que estuda o efeito do movimento relativo entre dois corpos é a tribologia, e envolve o estudo do coeficiente de atrito e do desgaste.

O desgaste está definido como o volume de um material removido de uma superfície pelo processo de contato. Acontece por abrasão, por adesão, por desgaste corrosivo ou por oxidação. Os fatores que podem afetar o desgaste são: o coeficiente de atrito, a rugosidade.

As medidas de coeficiente de atrito foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos situado no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, com a colaboração dos professores: Dante F.Franceschini Filho e Juan Lucas Nachez, O tribômetro utilizado, modelo UMT Multi-Specimen system, fabricante CETR, com dois sensores de força: DFH-5-0625 (0,5 a 5N) e FL-0704 (5 a 500 mN). O equipamento composto de movimento rotacional e linear. No modo rotacional, medidas realizadas com o substrato em movimento giratório, neste caso o filme é

depositado em um disco. Este movimento produz uma trilha circular quando entram em contato a ponta com filme. No modo linear, o substrato é fixado da mesma forma, só que esta base se movimenta ida e volta formando uma trilha linear. A força escolhida é aplicada através de comandos elétricos em uma rosca sem fim. O sistema também conta com sensores de carga e a escolha do sensor dependerá do valor de carga designado para a medida. Os dados são coletados tendo como parâmetros o tempo, número de ciclos e a carga. Além disso, estas medidas podem ser feitas com um controle de ambiente e umidade.

As condições utilizadas para estas medidas foram: carga normal 0,5N; 2,5N; 10N; velocidades médias de 0,5 mm/s; 2,5 mm/s e 5mm/s. Para todas as medidas foi empregada um deslocamento de 10 mm e frequência de 0,5 Hz no modo reciprocamente linear e a temperatura ambiente de 20°C. O contracorpo foi uma esfera de aço inoxidável 302, com diâmetro de 6,35 mm, dureza HRc =39.

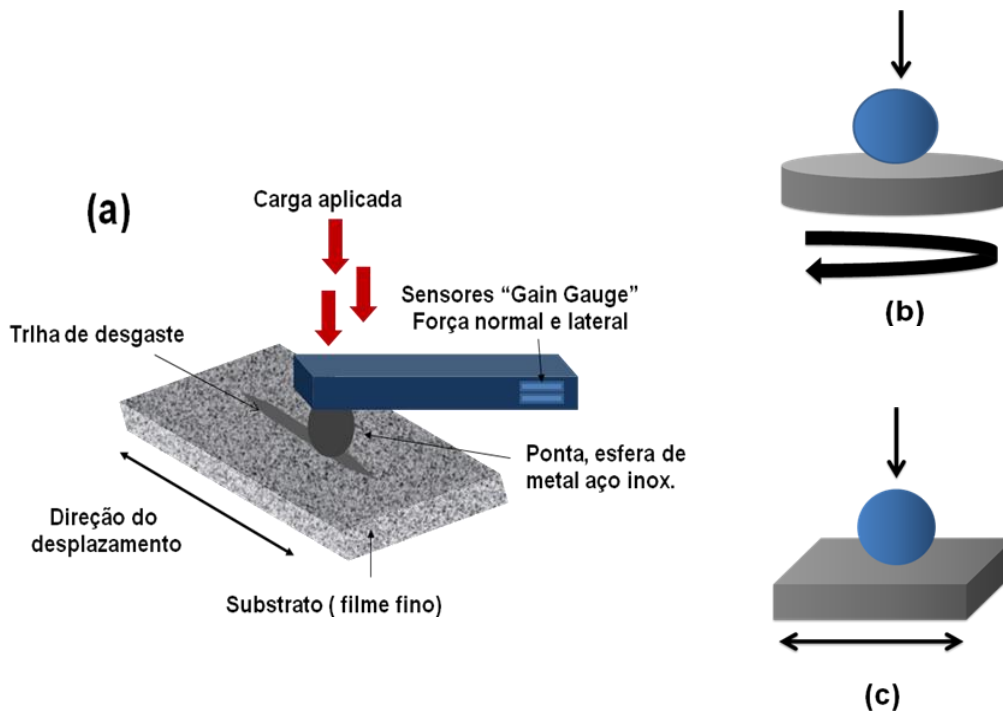


Figura 3.7. Esquema do sistema utilizado para as medidas de tribologia no modo linear

### 3.5

#### Ângulo de contato

O método utilizado para as medidas de ângulo de contato é o de “gota do séssil”. Este método envolve depositar uma gota do líquido sobre uma superfície sólida através de uma microseringa, a gota é ampliada com uma lente, e o ângulo de contato é medido através do princípio de gôniometria. O valor do ângulo de contato de uma gota líquida depende da energia superficial da amostra e, da tensão superficial do líquido. O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a tangente da interface líquida-ar e a tangente entre a interface do sólido-ar, como mostrado na figura 3.8, ângulos de contato menores de  $90^{\circ}$  correspondem às superfícies hidrófilas, e para ângulos maiores corresponde a superfícies hidrofóbas.

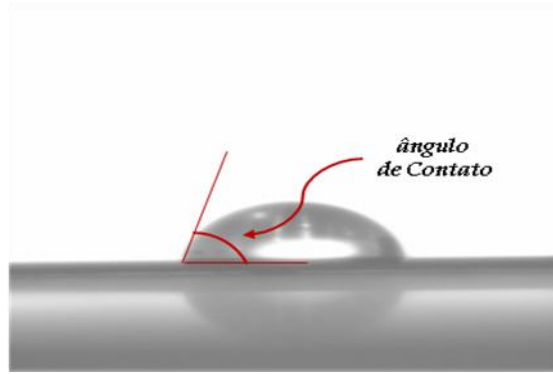


Figura 3.8. Esquema ilustrativo do ângulo de contato formado entre a superfície de um filme e uma gota de água.

O ângulo de contato de equilíbrio é dado pela conhecida equação de Young,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  e  $\gamma_{LV}$  são as tensões interfaciais sólido-líquido, sólido-vapor e líquido-vapor respectivamente que medem a energia livre (por unidade de área) e  $\theta$  é o ângulo de contato de equilíbrio.

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.7)$$

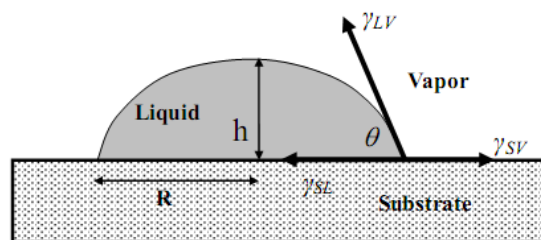


Figura 3.9. Tensões interfaciais em contato com a linha trifásica. R é radio da base da gota e h é altura da gota [65].

O ângulo de contato é influenciado por classes específicas de átomos e terminações de superfícies presentes na interface líquida, sólida e vapor. As superfícies rugosas têm um papel importante na molhabilidade criando uma dificuldade na medida exata do papel do material no ângulo de contato.

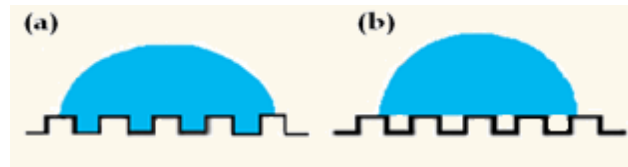


Figura 3.10. Esquema ilustrativo do ângulo de contato entre diferentes regiões (a) homogêneo (Wenzel) (b) heterogêneo.

Na figura 3.10 mostra-se: como uma gota de água molha a superfície na qual se localiza e o impacto da rugosidade no ângulo de contato em escala microscópica. Este efeito pode ser descrito dado pela equação de wenzel [66].

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_Y \quad (3.8)$$

Esta equação relaciona o ângulo de contato observado em uma superfície rugosa  $\theta_w$  com relação à rugosidade da superfície  $r$  e de seu ângulo de contato em uma superfície lisa  $\theta_Y$ . A relação de wenzel igualmente mostra que a aspereza da superfície diminuirá o ângulo de contato para uma gota em uma superfície hidrófila ou incrementará o ângulo de contato para uma gota em uma superfície hidrofóbica.

#### - Descrição da instrumentação:

Para as medidas de ângulo de contato ( $\theta$ ) foi utilizado um goniômetro pertencente ao Laboratório de Van de Graaff do Departamento de Física-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, conforme mostrado na figura (3.11) e consta das seguintes partes: Trilho de alumínio sobre a qual existem quatro suportes:

- 1- Suporte para a câmara CCD, função, captura de imagem da gota, o CCD utilizado foi o modelo Toshiba IK-540A, utilizando em conjunto, uma lente Canon PH6x8 Macro com 3 filtros close-up.
- 2- Suporte para a seringa com um parafuso de movimento micrométrico Mitutoyo para controle do volume da gota.
- 3- Suporte da amostra com três parafusos para o nivelamento
- 4- Suporte para a iluminação com uma lâmpada dicrónica difusa.

A captura das imagens foi realizada por uma placa de captura, Pinnacle DC-10 plus, com o programa de captura da própria placa, e utilizando o código ImageJ foram analisadas as imagens e os ângulos obtidos.

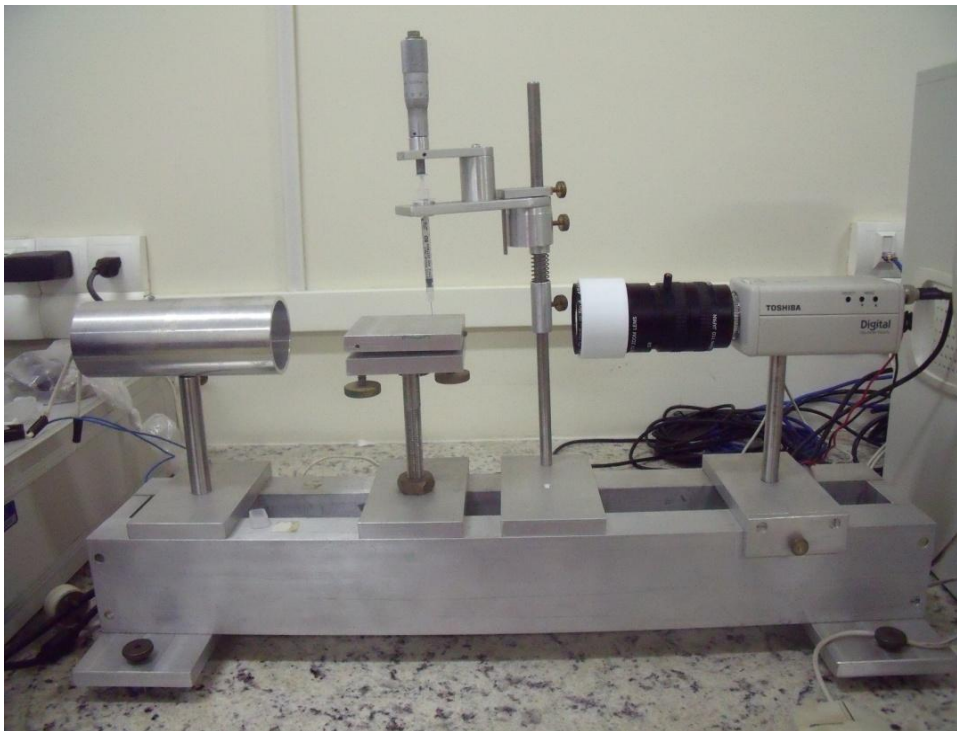


Figura 3.11. Fotografia do goniômetro utilizado nas medidas de ângulo de contato e energia de superfície dos filmes.