

# 1 MOTIVAÇÃO

A motivação deste trabalho foi o interesse pelo estudo de novos materiais a partir da incorporação de nitrogênio em filmes de carbono amorfo fluorado. O interesse se deve principalmente às muitas aplicações de filmes de carbono e suas ligas. Dentre elas destacamos o uso como revestimento protetor em discos rígidos e lâminas de barbear, moldes para injeção de plásticos, além de revestimentos anti-refletivo para detetores no infravermelho e dispositivos mecânicos (MEMS).

As diversas caracterizações que foram feitas nos filmes de carbono nitrogenado fluorado serão do interesse para futuros estudos de novos materiais baseados em compostos de carbono.

Os filmes de carbono nitrogenado fluorado apresentam diversas características importantes. Dentre elas destacamos uma redução na tensão interna dos filmes, que leva a uma boa adesão ao substrato, uma redução no ângulo de contato dos filmes o que determina o grau de hidrofobicidade das amostras e um aumento no coeficiente de atrito em função do nitrogênio incorporado nos filmes.

A dissertação está dividida em cinco capítulos. O primeiro é uma breve revisão sobre filmes de carbono amorfo e algumas de suas ligas. No segundo fazemos um resumo das técnicas de caracterização empregadas neste trabalho. O terceiro descreve a produção dos filmes e é seguido de um capítulo de apresentação dos resultados e sua discussão. O último capítulo apresenta as conclusões deste trabalho.

## 2 FILMES DE CARBONO

### 2.1 INTRODUÇÃO

O carbono forma uma ampla variedade de materiais com estruturas cristalinas ou desordenadas devido ao fato de que átomos de carbono podem existir em três hibridizações:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ .

Na configuração  $sp^3$ , a encontrada no diamante, os quatro elétrons de valência do átomo de carbono estão cada um deles alinhados em orbitais tetraedricamente direcionados, que fazem uma ligação forte  $\sigma$  com um átomo adjacente. Na configuração  $sp^2$ , a encontrada no grafite, três dos quatro elétrons de valência formam orbitais  $sp^2$  orientados trigonalmente formando ligações  $\sigma$  no plano; o quarto elétron do átomo hibridizado  $sp^2$  está no orbital  $p\pi$ , que encontra-se normal ao plano definido pelas ligações  $\sigma$ . Este orbital  $p$  faz uma fraca ligação  $\pi$  com um orbital  $p$  de um átomo vizinho. Na configuração  $sp^1$ , dois dos quatro elétrons de valência formam orbitais  $\sigma$ , cada um formando uma ligação  $\sigma$  alinhada ao longo do eixo  $\pm x$ , e os outros dois elétrons fazem orbitais  $p\pi$  nas direções  $y$  e  $z$ , como no acetileno, por exemplo[1]. O esquema das três hibridizações é ilustrado na fig. 2.1.

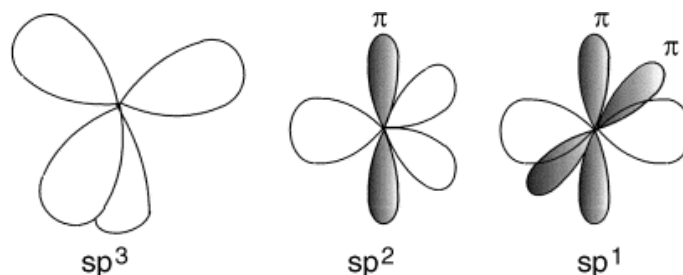


Figura 2.1- As três hibridizações do átomo de Carbono [1].

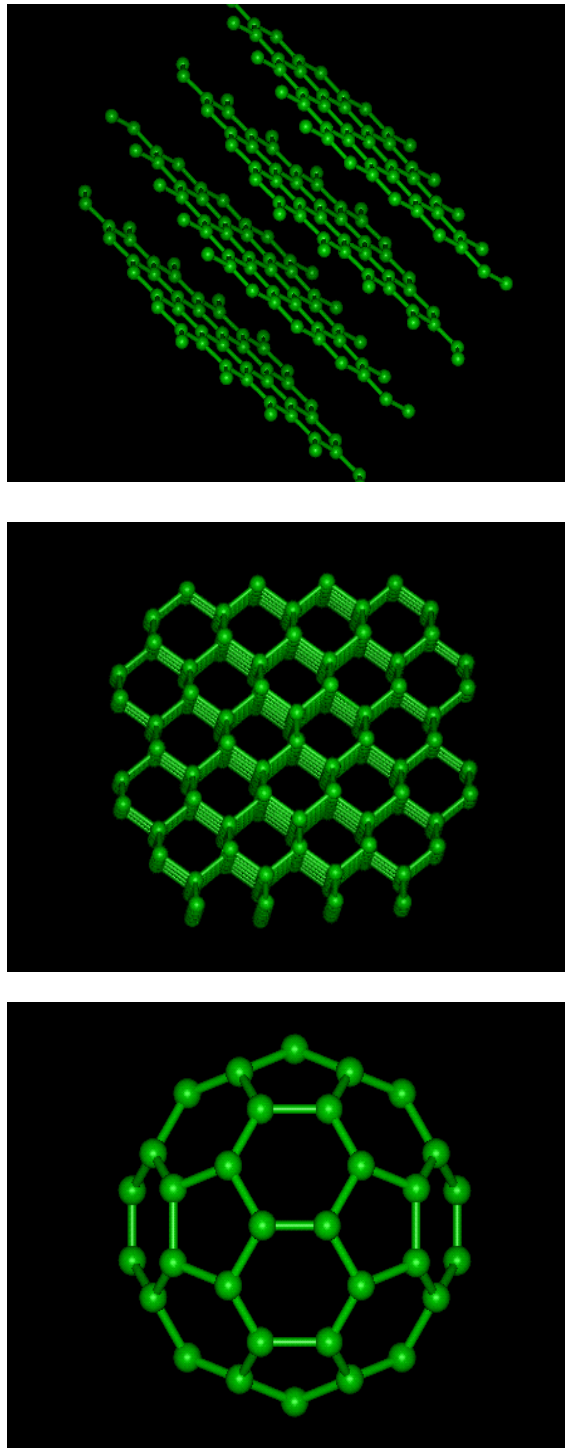


Fig. 2.2 – Formas alotrópicas do carbono: Grafite, Diamante e Fullerenos.

No caso dos filmes de carbono tipo diamante (DLC, do inglês, *diamond-like carbon*) não temos um único material, mas sim uma família de materiais com as ligações locais de carbono variando no intervalo  $0 < sp^3 < 100$ . Em alguns casos ligações  $sp^1$  também podem ser observadas. É por isso útil considerar as propriedades do grafite e do diamante, materiais cristalinos 100%  $sp^2$  e 100%  $sp^3$ , respectivamente, como referências para as propriedades dos filmes. O diamante, por exemplo, tem propriedades tais como dureza, módulo elástico, condutividade térmica que são as maiores dentre os materiais encontrados na natureza, além de serem quimicamente inertes e isolantes elétricos.

## 2.2 FILMES DE CARBONO AMORFO

Os filmes de carbono amorfo possuem propriedades de grande relevância para aplicações tecnológicas, tais como elevada dureza, inércia química, transparência no infravermelho e baixo coeficiente de atrito, propriedades que estão intimamente ligadas à microestrutura do material. A estrutura dos filmes de carbono amorfo é geralmente descrita como aglomerados de carbono  $sp^2$ , anéis grafíticos, interconectados por carbonos hibridizados  $sp^3$  [2]. Assim sendo, o conhecimento detalhado desta estrutura, ou seja, a razão  $sp^2/sp^3$  e o tamanho dos aglomerados  $sp^2$ , é de fundamental importância para o projeto de filmes e de ligas à base de carbono visando aplicações específicas.

## 2.3 FILMES DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO (a-C:H)

As propriedades físicas dos filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) são investigadas há cerca de três décadas. Eles possuem um alto número de características de valor tecnológico: alta dureza, baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste, são opticamente transparente em um amplo escala de comprimentos de onda, etc [1-3].

Uma das características dos filmes de a-C:H é sua alta tensão interna, compressiva, usualmente presente em filmes com alta dureza. É por isso bem conhecido que esta tensão é responsável pela pobre adesão dos filmes a-C:H [4], daí a extrema importância de produzir filmes com baixa tensão e promover outras aplicações destes filmes. De um modo geral, para filmes depositados por descarga luminescente (do inglês, *glow-discharge*) dependendo da tensão de auto-polarização, *self-bias voltage*  $V_b$ , a tensão interna atinge seu máximo na faixa entre -100V a -300V enquanto que acima dos -300V a tensão interna diminui monotonamente. A maior tensão obtida para filmes de a-C:H é de cerca de 2.5GPa, que representa um valor típico de filmes de carbono duro. No outro lado, para  $V_b$  maiores que -300V, a tensão interna é bem menor, por volta de 0.5GPa [5]. A alta tensão interna em filmes de carbono duro deve ser vista como o resultado de serem estes filmes materiais supervinculados [6]. Assim esta redução da tensão interna com o incremento do *self-bias* é usualmente relacionada a um decréscimo na concentração de sítios C-C com hibridização  $sp^3$  [7], diminuindo o número médio de coordenação.

Outras propriedades dos filmes a-C:H são mostradas na fig.2.3. Nela se mostra a variação da fração  $sp^3$ , o conteúdo de hidrogênio, a densidade de massa e o gap ótico variando com a tensão  $V_b$  para filmes depositados pela técnica de PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) utilizando diversos hidrocarbonetos como fontes de carbono: metano, acetileno e benzeno [8,9]. Estas propriedades dependem da energia dos íons incidentes por átomo de carbono [10].

Para deposições por PECVD em pressões inferiores a 10Pa, a energia média dos íons incidentes é ao redor de 0.4 vezes a tensão de autopolarização  $V_b$  [8,11,12].

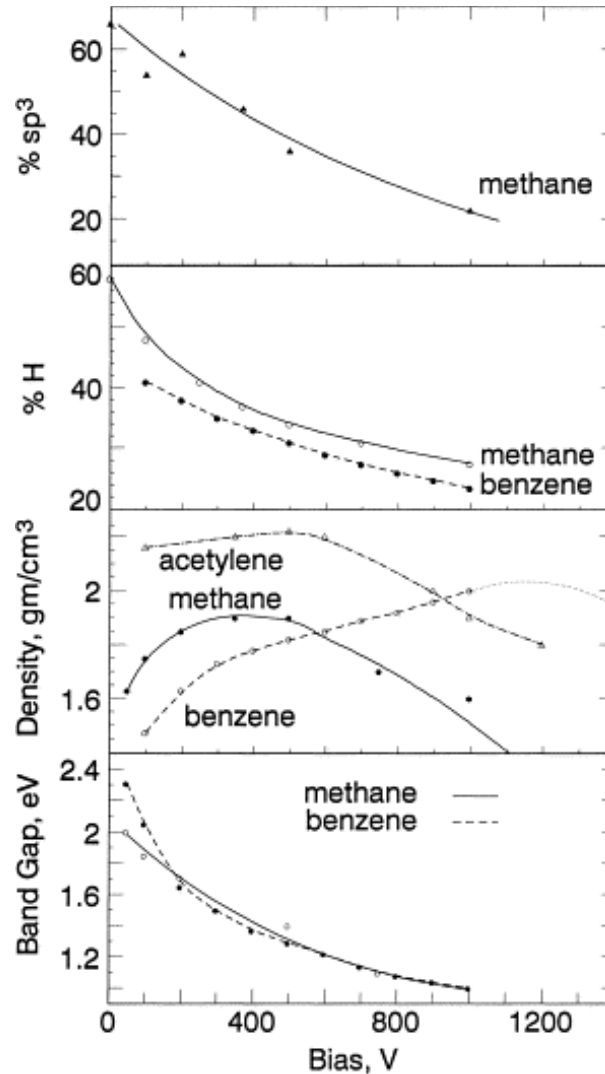


Figura 2.3 - Variação da fração  $sp^3$ , conteúdo de hidrogênio, densidade e gap ótico com a tensão de autopolarização[1].

Das referências [1,8] a fração total  $sp^3$  e o conteúdo de hidrogênio, ambos decrescem continuamente com o incremento de  $V_b$ , e assim também o hidrogênio preferencialmente ligado aos sítios  $sp^3$ . O mecanismo para a redução do hidrogênio é o seu sputtering preferencial (erosão catódica). De acordo com a

energia dos íons podemos resumir as propriedades de filmes de a-C:H. Para pequenas tensões de autopolarização, e portanto, quando temos apenas íons de baixa energia incidindo na superfície do filme em formação, os filmes têm um grande conteúdo de hidrogênio e de átomos com hibridização  $sp^3$  e uma baixa densidade. Estes filmes são chamados de filmes de a-C:H poliméricos e são filmes macios. Para valores intermediários de  $V_b$ , o conteúdo de hidrogênio diminui assim como a fração de átomos de carbono  $sp^3$  e os filmes atingem o máximo de densidade. Neste regime, a quantidade de ligações C-C  $sp^3$  atingem seu máximo e os filmes são do tipo diamante. E para altas tensões  $V_b$ , o conteúdo de hidrogênio diminui ainda mais e se verifica um incremento de hibridizações tipo  $sp^2$ . Esses filmes são chamados de grafíticos.

Em filmes de a-C:H depositados por PECVD em atmosfera de metano com pureza de 99,95%, a taxa de deposição aumenta mais que uma ordem de magnitude de 0.02 a 0.23 nm/s, para um aumento do  $V_b$  de 100V a -1200V. Para que seja possível este aumento da tensão de autopolarização, é necessário aumentar a potência fornecida ao plasma, causando um aumento no grau de dissociação do gás precursor, resultando assim no aumento da taxa de crescimento do filme.

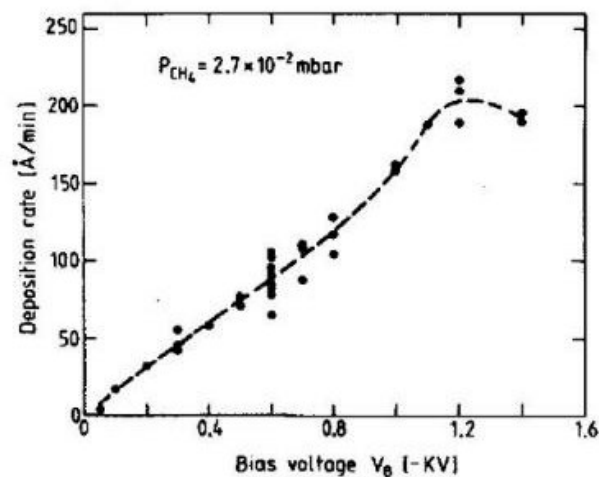


Figura 2.4 - Taxa de Deposição para filmes de a-C:H em função da tensão de autopolarização [5].

## 2.4 FILMES DE CARBONO AMORFO NITROGENADO (a-C:H:N)

A incorporação de nitrogênio em filmes de a-C:H utilizando a técnica de PECVD ao decompor uma mistura de hidrocarboneto-nitrogênio (amônia) resulta em filmes que podem ser tão duros como os filmes de carbono amorfo hidrogenado. Entretanto, a incorporação de Nitrogênio provoca uma notável redução na tensão interna dos filmes. A incorporação de nitrogênio em filmes duros depositados por PECVD atinge valores de até 18 at.% [13,14].

Com a incorporação de nitrogênio em filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) as propriedades estruturais e mecânicas, assim como, propriedades elétricas e óticas, são modificadas. A razão para estas modificações é o decréscimo da fração de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  [6].

A taxa pela qual os filmes são depositados é crucial para se determinar a eficiência do processo de revestimento em algumas aplicações. A taxa de deposição de filmes de a-C:H:N diminui com a quantidade de nitrogênio incorporada no filme. Na figura 2.5 este resultado está mostrado para algumas fontes de nitrogênio [15].

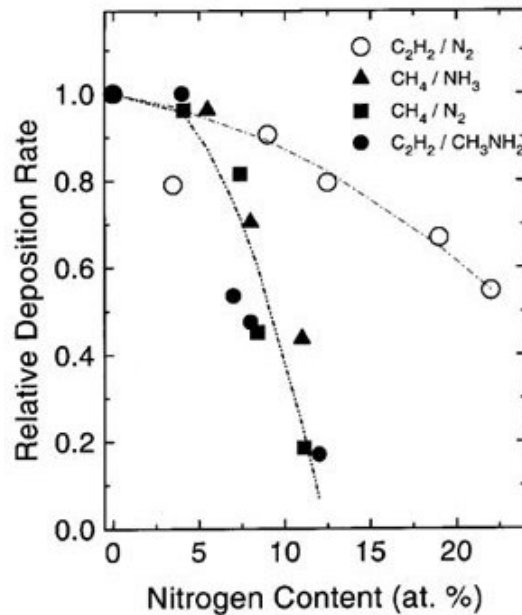


Figura 2.5 - Variação da taxa de deposição em função do conteúdo de Nitrogênio [15].



A diminuição da taxa de deposição com o aumento da concentração do gás contendo nitrogênio na atmosfera precursora é usualmente atribuída à formação de radicais voláteis na superfície do filme em crescimento. A formação destes radicais, CN, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, e sua dessorção explica também a limitação da incorporação de nitrogênio nos filmes, como previsto por simulações analíticas [16].

A fração de átomos de carbono num estado de hibridização  $sp^2$  em função da quantidade de nitrogênio incorporado tem um comportamento crescente e quase independente do gás precursor de nitrogênio empregado. O incremento na fração de carbonos  $sp^2$  é mostrado na figura 2.6. Para filmes com alta concentração de nitrogênio há uma taxa mais lenta no incremento da fração. Este incremento na fração de átomos de carbono no estado de hibridização  $sp^2$  foi atribuído à redução na barreira de energia para a transição entre os estados metaestáveis  $sp^3$  para  $sp^2$  [17].

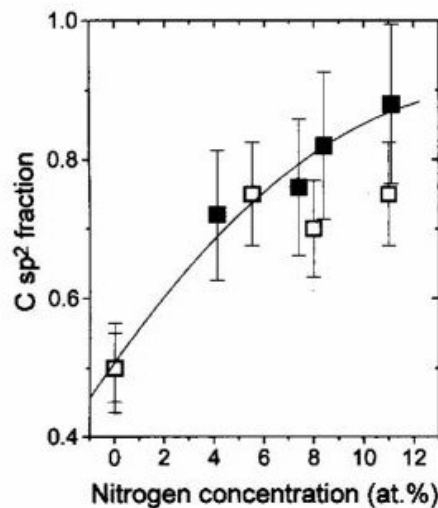


Figura 2.6 - Fração de átomos de carbono no estado de hibridização  $sp^2$  em função da quantidade de nitrogênio incorporado, atmosferas de N<sub>2</sub> (■) e NH<sub>3</sub> (□) [17].

A incorporação até 11 at.% de nitrogênio induz uma pequena redução da dureza dos filmes, figura 2.7, observada para filmes depositados em atmosferas de  $\text{CH}_4\text{-N}_2$  e  $\text{CH}_4\text{-NH}_3$  [14,18]. No que concerne às propriedades mecânicas, uma significativa redução da tensão interna acontece com pequenas mudanças na dureza mecânica.

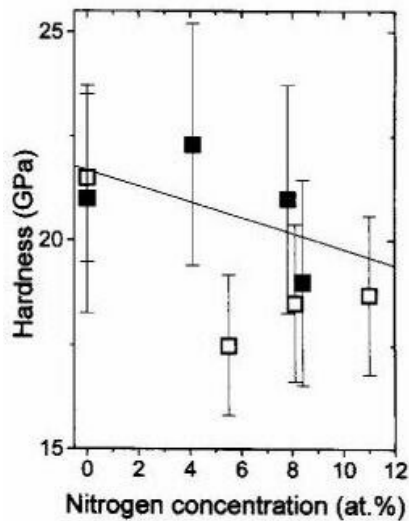


Figura 2.7 - Dureza em função da quantidade de nitrogênio incorporado nos filmes em atmosferas de  $\text{N}_2$  (■) e  $\text{NH}_3$  (□) [14].

Filmes depositados em atmosferas de  $\text{N}_2\text{-CH}_4$  mostram um contínuo decréscimo na tensão interna na mesma faixa das concentrações de nitrogênio como mostrado na figura a seguir. Esta redução da tensão resulta em uma melhor adesão aos substratos e permitiu o uso de filmes espessos ( $\sim 5\mu\text{m}$ ) de a-C:H:N como revestimentos anti-refletivos para detectores para infravermelho à base de Ge[19].

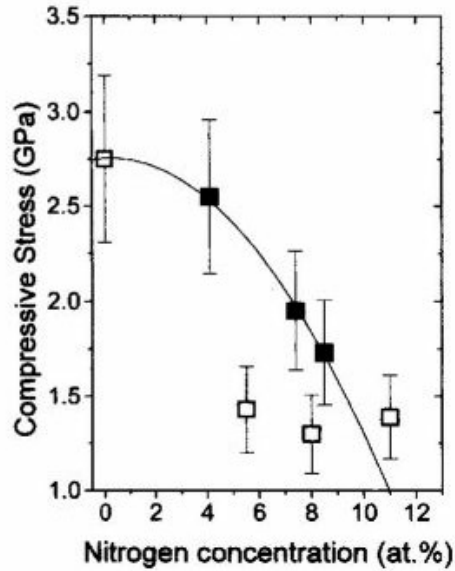


Figura 2.8 - Tensão Interna em função da quantidade de nitrogênio incorporado nos filmes em atmosferas de N<sub>2</sub> (■) e NH<sub>3</sub> (□) [19].

## 2.5 FILMES DE CARBONO AMORFO FLUORADO (a-C:H:F)

O estudo da incorporação de flúor em amostras de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H:F) foi motivado pelas suas propriedades elétricas, a melhor performance em termos de atrito e a resistência ao calor que possuem [20]. Os filmes de carbono fluorado também são caracterizados pela baixa constante dielétrica, que decresce com o aumento da razão F/H na atmosfera precursora em deposições por PECVD. Devido a isso, filmes a-C:H:F foram propostos como isoladores em interconexões metálicas em dispositivos ULSI [21]. Filmes de carbono amorfo fluorado podem ser depositados pela técnica PECVD em atmosferas de CH<sub>4</sub> e CF<sub>4</sub>. À medida que CF<sub>4</sub> é acrescentando na mistura, a taxa de deposição aumenta (fig. 2.9) até que, para concentrações de CF<sub>4</sub> superiores a 80%, a erosão se torna dominante e observamos apenas erosão do substrato [22]. Este comportamento da taxa de deposição é explicado pela formação das ligações químicas H-F as quais removem o hidrogênio da superfície do filme, provocando

um aumento da densidade de ligações pendentes na superfície de modo que mais radicais podem ser absorvidos na superfície do filme e, portanto, resultando em um aumento da taxa de deposição. Para concentrações de  $\text{CF}_4$  muito grandes, a erosão é dominante e não permite a formação da camada de SiC na superfície do substrato, que acaba por ser erodido.

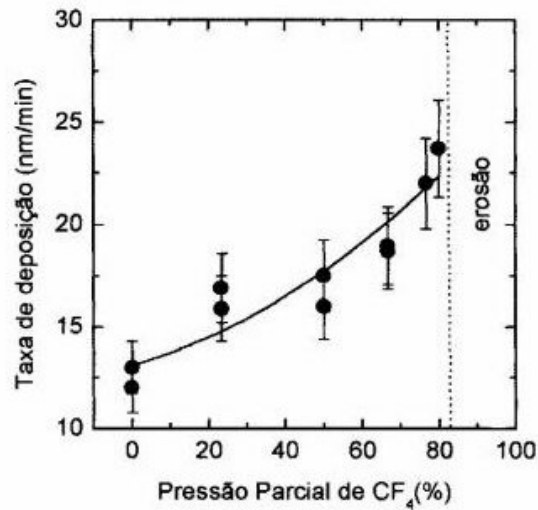


Figura 2.9 - Taxa de deposição em função da pressão parcial de  $\text{CF}_4$  na atmosfera precursora [22].

A tensão interna dos filmes de a-C:H:F (figura 2.10) é compressiva e a incorporação de flúor nos filmes de a-C:H provoca um relaxamento estrutural do material, que se torna polimérico com o aumento da concentração de flúor no filme [22].

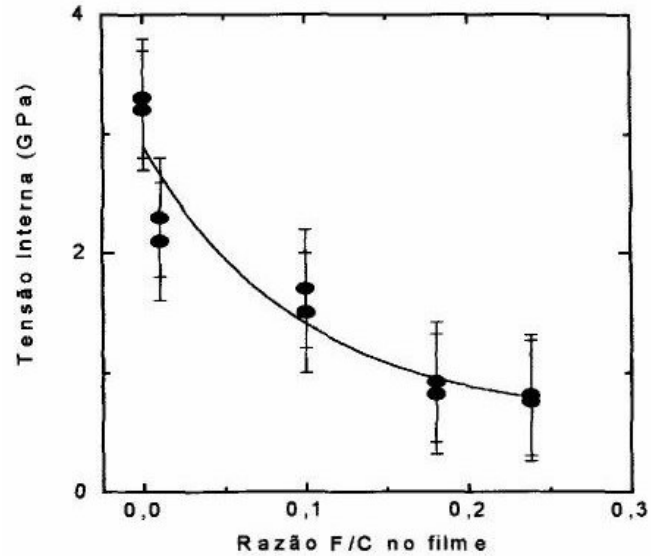


Figura 2.10 - Tensão interna dos filmes de a-C:H:F em função do conteúdo de Flúor [22].

Outra característica da incorporação de flúor no filme de a-C:H é a redução na dureza, a qual é mostrada na fig.2.11. Esta redução é atribuída ao caráter polimérico dos filmes depositados a pressões parciais de  $CF_4$  superiores a 50% [22].

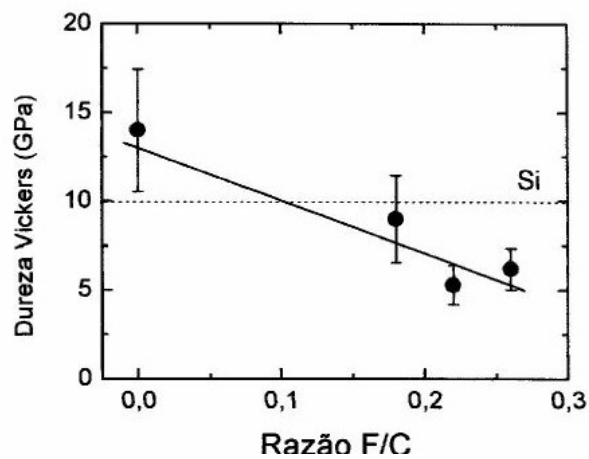


Figura 2.11 - Dureza dos filmes em função da quantidade de flúor [22].

No que concerne às modificações na microestrutura de filmes a-C:H:F, estas são ilustradas na fig. 2.12, onde é mostrada a densidade atômica em função da pressão parcial de CH<sub>4</sub> [23] na mistura com CF<sub>4</sub>. Foi encontrado que a incorporação de flúor acima de 15 at.% faz decrescer a densidade atômica do filme de 1.3 a 1.1x10<sup>23</sup> átomos/cm<sup>3</sup>.

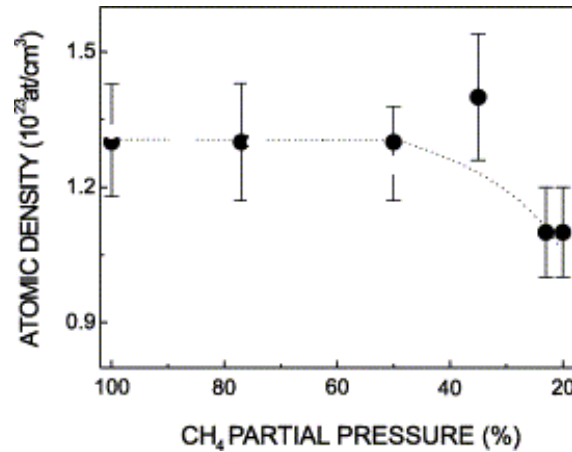


Figura 2.12 - Densidade Atômica de filmes a-C:H:F em função da pressão parcial de CH<sub>4</sub> [22].

## 2.6 MECANISMOS DE DEPOSIÇÃO

No processo de deposição de filmes de carbono utilizando técnicas baseadas em espécies energéticas (~10eV - 1keV), existe uma coexistência entre dois processos. Um deles é o de Subimplantação Iônica e o segundo é o da Camada Adsorvida.

O mecanismo de Subimplantação Iônica consiste na implantação de íons nas camadas mais próximas à superfície. Esta incorporação causa um aumento na densidade local induzindo um aumento da tensão e, por conseguinte, favorecendo a mudança na hibridização do carbono, promovendo a formação de átomos com

hibridização  $sp^3$ . O rearranjo das estruturas e/ou o processo de erosão (*sputtering*) na superfície da amostra e, finalmente, os crescimentos de camadas atômicas ocorrem sempre sob bombardeamento iônico. No caso de baixas energias os íons de carbono não têm energia suficiente para penetrar na superfície nem para causar o rearranjo estrutural ou rompimento de ligações químicas. Neste caso os íons ficam confinados à superfície permanecendo no estado mais estável, que é a hibridização  $sp^2$ . No caso dos íons terem energias maiores ( $>50$  eV), é provável a penetração no volume da amostra e por conseguinte ficar em uma posição intersticial em uma subcamada próxima à superfície. Isto levaria ao incremento da densidade local, promovendo a formação de carbonos com hibridização  $sp^3$ . Modelos para descrever este mecanismo mostram que o máximo da fração de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  ocorre para energias da ordem de 100 eV. Para energias maiores a fração  $sp^2$  volta a crescer [10].

O outro mecanismo é conhecido pelo nome de Camada Adsorvida, que é uma consequência do bombardeamento iônico. De fato, como resultado deste bombardeamento tem-se a quebra de ligações químicas envolvendo átomos na superfície da amostra com a consequente geração de novos sítios (ligações pendentes) para a absorção de radicais [24,25].

Na superfície de amostras de carbono amorfo hidrogenado existem átomos de carbono e hidrogênio ligados entre si. Se na superfície desta amostra existe um átomo com uma ligação pendente, será criada a possibilidade de algum átomo ou radical livre se ligar a ele. Em nosso caso, o hidrogênio só faz uma ligação química, ao contrário do átomo de carbono que pode ligar-se com até 4 outros átomos. Isto mostra que as ligações pendentes estão correlacionadas aos átomos de carbono. A mudança nas concentrações de átomos de hidrogênio ou de carbono, associada à energia dos íons, vai controlar a quantidade de ligações pendentes na superfície e a taxa de crescimento do filme [24,25].

## 2.7 MICROESTRUTURA

O modelo de clusters dá uma visão muito simples da estrutura eletrônica. Ele propõe que os sítios  $sp^2$  tendem a ser alinhados no plano, imersos em uma matriz de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ . O tamanho dos aglomerados  $sp^2$  controla as propriedades eletrônicas, já que os estados  $\pi$  ficam mais próximos ao nível de Fermi, enquanto que a matriz  $sp^3$  controla as propriedades mecânicas, a dureza, por exemplo, está relacionada com as ligações  $sp^3$ .

Mas nem sempre o domínio de ligações  $sp^3$  relaciona-se com a dureza dos filmes. Existem filmes de carbono amorfo duro com um número inferior de domínios  $sp^3$  em relação aos domínios  $sp^2$ , sugerindo que aglomerados de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  também contribuem para a dureza dos filmes [28]. Se por um lado é bem conhecido o fato de ser relativamente fácil deslizar uma camada de grafite sobre outra, é difícil comprimir anéis aromáticos já que eles formam uma estrutura muito coesa. Algo semelhante acontece com os aglomerados  $sp^2$  nos filmes de carbono. Os domínios grafíticos são aglomerados difíceis de romper, contribuindo para a dureza do material [28].

No caso de amostras de carbono amorfo hidrogenado, estas ficariam mais moles mediante a incorporação de uma maior quantidade de hidrogênio na amostra. Isso leva ao aumento do número de ligações terminais, reduzindo a quantidade de ligações entre átomos de carbono no filme, provavelmente diminuindo o tamanho dos domínios  $sp^2$ , e a densidade do mesmo [26,29].



### 3 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Neste capítulo descrevemos brevemente cada uma das técnicas empregadas para a caracterização dos filmes de carbono fluorado nitrogenado. O objetivo é o entendimento dos conceitos básicos de cada uma das técnicas e facilitar a compreensão dos resultados finais. Foram feitas medidas de análise química, tanto utilizando técnicas baseadas na utilização de feixes de íons, a saber, RBS, ERD e análise por reação nuclear; como técnicas de espectroscopia de elétrons, XPS. Foi feita também a caracterização estrutural das amostras utilizando Espectroscopia Raman e de Infravermelho; Microscopia de Força Atômica (AFM), além de medidas das propriedades mecânicas, na realidade, medidas da tensão interna mediante o uso do perfilômetro. Finalmente, foram levadas a cabo medidas de ângulo de contato para obter informações sobre a hidrofobicidade da superfície do filme.

#### 3.1 ANÁLISE QUÍMICA

##### 3.1.1 TÉCNICAS NUCLEARES

Estas técnicas encontram-se implementadas no Laboratório do Acelerador *Van de Graaff*, que tem como equipamento central um acelerador eletrostático de 4MV modelo KN 4000 fabricado pela *High Voltage Engineering Corporation*. Os tipos de feixe disponíveis são: próton, deutério,  $\text{He}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{N}^+$  e  $\text{N}_2^+$ , com tensões de aceleração variando entre 200kV e 3.8MV.

Foi utilizado um feixe de íons de hélio com 2MeV para análise de amostras por Retroespalhamento Rutherford, feixes de íons de hélio com 2.2 MeV

para detecção de recuo elástico de hidrogênio e feixes de deutério para a medida da concentração de nitrogênio através da reação nuclear  $^{14}\text{N}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$  a 1.45 MeV.

### 3.1.1.1 RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY (RBS)

A técnica de RBS, Retroespalhamento Rutherford, nos permite analisar a composição química das amostras, tanto a composição relativa como a absoluta dos seus constituintes. Um feixe de íons com determinada energia penetra na amostra perdendo sua energia devido à interação com os elétrons do meio. Estes íons ao colidirem com o núcleo dos átomos constituintes da amostra podem ser retroespalhados [30]. Um conceito básico desta técnica corresponde à transferência de energia dos íons incidentes para os átomos da amostra. Isto nos leva ao fator cinemático K e ao poder de seleção em massa.

Se uma partícula de massa  $m_1$  e energia  $E_0$ , movendo-se com velocidade constante, colide elasticamente com uma partícula de massa (em repouso)  $m_2$ , haverá uma transferência de momento e energia da massa  $m_1$  para a partícula de massa  $m_2$ . A razão entre a energia da partícula  $m_1$  espalhada,  $E_1$ , e a sua energia inicial,  $E_0$ , é o fator cinemático K, que é definido segundo a equação 3.1, onde  $\theta$  é o ângulo entre o feixe de íons e o detector, conforme a figura 3.1 [31].

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(1 - (m_1/m_2)^2) \cdot \text{sen}^2\theta)^{1/2} + (m_1/m_2) \cdot \text{cos}\theta}{1 + (m_1/m_2)} \right]^2 \quad (3.1)$$

Determinar  $m_2$  implica na possibilidade de determinar a massa de cada elemento na amostra a partir do espectro de energia das partículas retroespalhadas.

A base do uso desta técnica como uma técnica analítica quantitativa baseia-se em outros conceitos físicos tais como, a probabilidade de acontecer a colisão entre dois corpos, o conceito de seção de choque de espalhamento; a perda de energia de um íon movendo-se num meio denso, seção de choque de frenagem, e finalmente, o conceito relacionado às flutuações estatísticas na perda de energia de um átomo movendo-se num meio denso, o conceito de dispersão de energia (*straggling*).

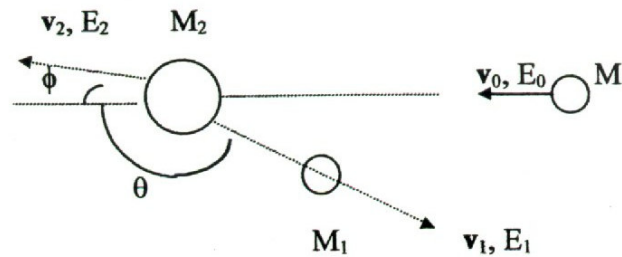


Figura 3.1 - Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa  $m_1$  por um átomo de massa  $m_2$ , neste caso  $m_2 > m_1$ .

A probabilidade de detectar as partículas espalhadas por átomos da amostra é dada pela seção de choque de espalhamento. O número de partículas com uma certa energia, e, portanto com a mesma massa é dada por:

$$\left( \begin{array}{l} \text{número de} \\ \text{partículas detectadas} \end{array} \right) = \sigma \Omega \left( \begin{array}{l} \text{número total de} \\ \text{partículas incidentes} \end{array} \right) \cdot \left( \begin{array}{l} \text{número de átomos} \\ \text{por cm}^2 \cdot \text{na amostra} \end{array} \right)$$

Onde  $\Omega = a/l^2$ , ângulo sólido, com  $a$  representando a área efetiva do detector,  $l$  é a distância do detector à amostra e  $\sigma$  é a seção de choque de espalhamento, no caso, a seção de choque de Rutherford. Deste modo a técnica permite a determinação absoluta do número de partículas com determinada massa, desde que se meça o número total de partículas incidentes.

A perda de energia de uma partícula num meio material pode ser descrita como a soma de dois processos: a interação do projétil com elétrons (perda de energia eletrônica) e as colisões nucleares de baixo ângulo, chamada também de perda de energia nuclear. Na região de altas velocidades predomina a perda de energia eletrônica, como está esquematizado na figura 3.2.

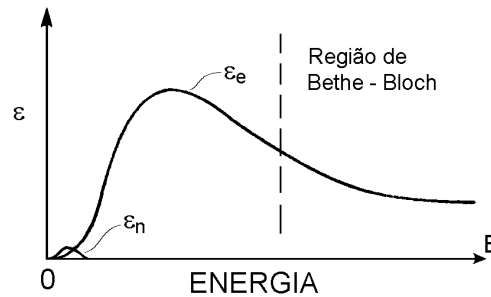
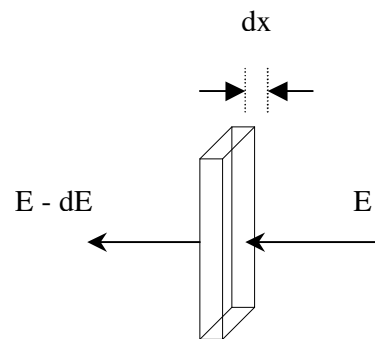


Fig. 3.2 – Curva genérica do poder de freamento de íons na matéria.

Se definirmos  $x$  como sendo a distância a partir da superfície da amostra (*profundidade*), o poder de frenagem é expresso de seguinte forma:

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad \left[ \frac{eV}{A^\circ} \right] \quad (3.2)$$



Alvo Fino

Fig. 3.3 – Representação esquemática da medida da perda de energia de uma partícula atravessando um meio denso.

O conceito de perfil em profundidade liga-se à perda de energia da partícula que se move em um meio denso. Quando esta partícula atravessa um sólido, sua velocidade diminui devido às múltiplas colisões que a partícula sofre

com os átomos e elétrons do sólido. Quanto mais profunda a penetração maior será a energia perdida. Esta quantidade de energia perdida na distância atravessada vai depender tanto da velocidade como do projétil, bem como da densidade e da composição da amostra-alvo. Assim, conhecido o poder de frenagem é possível, medindo a energia das partículas retroespalhadas e sabendo a massa dos elementos que constituem a amostra, determinar de qual profundidade a partícula foi espalhada.

Os espectros de partículas retroespalhadas foram obtidas com o emprego de um detector barreira de superfície posicionado a  $165^\circ$  com relação a direção do feixe incidente. No desenvolvimento deste trabalho os espectros de RBS foram simulados utilizando o programa RUMP [32].

### **3.1.1.2 DETECÇÃO POR RECUO ELÁSTICO (ERD)**

A técnica de ERD baseia-se no espalhamento elástico e mede as partículas que são ejetadas das amostras em um ângulo dianteiro após uma colisão elástica. Esta técnica nos permite medir a quantidade de hidrogênio em nossos filmes, assim como a sua distribuição em profundidade.

A técnica de ERD emprega um feixe colimado de  $\text{He}^+$  com energia típica de 2.2. MeV. Os filmes são montados em uma porta-amostras cuja normal faz um ângulo de  $75^\circ$  com respeito à direção definida pelo feixe incidente. O detector de barreira de superfície é posicionado em um ângulo de  $30^\circ$  com respeito à direção do feixe incidente. O filtro de partículas usado na entrada do detector impede a entrada de  $\text{He}^+$  e íons mais pesados no detector, mas permite a entrada de prótons, que são medidos no detector. O filtro de partículas é feito de mylar aluminizada de  $12\ \mu\text{m}$  de espessura.

A figura 3.4 resume a montagem experimental para medida de hidrogênio [33].

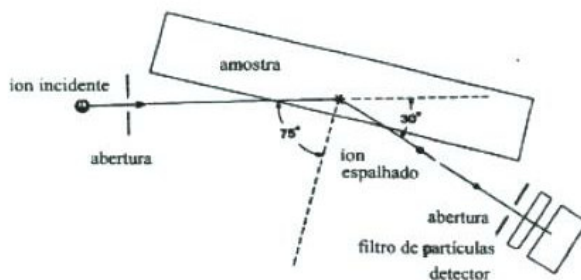


Figura 3.4 - Ilustração da montagem experimental para medição de Hidrogênio.

Para a análise quantitativa é usada uma amostra padrão de silício amorfo hidrogenado previamente calibrada por meio da reação nuclear empregando feixe de  $^{15}\text{N}$ . Esta amostra foi fornecida pelo Laboratório Nacional de Legnaro (IT).

### 3.1.1.3 ANÁLISE POR REAÇÕES NUCLEARES (NRA)

O uso desta técnica nos permite quantificar o nitrogênio de nossas amostras usando uma reação nuclear conhecida.

Um feixe de íons energéticos atravessa o filme e perde energia devido principalmente à interação do feixe com os elétrons da amostra. A uma dada profundidade a partícula incidente pode sofrer uma reação nuclear com um dos núcleos constituintes do material. A seção de choque da reação é função da energia dos íons incidentes. A região de interesse nas curvas de seção de choque são aquelas que permitem a determinação da quantidade total de um determinado elemento no filme analisado, ou seja, quando a seção de choque é praticamente constante em função da energia incidente e, por conseguinte da profundidade. Assim, a probabilidade de termos uma determinada reação é constante ao longo da espessura do filme analisado [34].

A composição e a quantidade de nitrogênio foi obtida por meio da reação nuclear  $^{14}\text{N}(d,p)^{12}\text{C}$ , com energia de 1.45 MeV. Neste caso colocamos um detector

barreira de superfície de grande área ( $450 \text{ mm}^2$ ) posicionado a  $150^\circ$  com relação à direção do feixe incidente, protegido por uma folha de mylar aluminizada de  $12 \text{ }\mu\text{m}$  de espessura para absorver o fluxo de deuteron retroespalhados. Para a medida absoluta foi utilizada uma amostra de nitreto de silício fornecida pelo Prof. George Amsel da Universidade de Paris.

### **3.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS INDUZIDA POR RAIOS-X (XPS)**

Com esta técnica de caracterização é possível obter a composição química de superfícies de materiais com resolução em profundidade de  $1 \text{ nm}$ . Também as ligações químicas entre os átomos da superfície podem ser estudadas.

É usada nesta técnica uma fonte de raios X. Esses fótons são absorvidos resultando na emissão de elétrons provenientes da ionização das camadas internas de átomos da amostra. Estes elétrons, depois de emitidos da amostra, são detectados após serem analisados em energia. Mediante a determinação de sua energia cinética, é possível se determinar sua energia de ligação, e inferir o ambiente químico em que se encontram os átomos de onde esses elétrons foram ejetados.

O princípio de conservação de energia permite obter uma simples equação,  $h\nu = E + E_1$ , onde  $h\nu$  é a energia de incidência do feixe de raios-X,  $E$  a energia dos elétrons arrancados da amostra e  $E_1$  é a energia de ligação entre os átomos da amostra. No caso real, a situação é um pouco mais complicada e devemos levar em conta a função trabalho do analisador, além da possibilidade da amostra isolante vir a se carregar eletricamente.

O equipamento utilizado foi um analisador hemisférico CLAM4 MCD da *VG Microtech*, modelo XR 705, instalado no Laboratório do Acelerador *Van de Graaff*. Os espectros dos fotoelétrons dos níveis de caroço C1s, O1s, N1s e F1s foram monitorados, excitados por uma radiação de  $\text{MgK}\alpha$  ( $1253.6 \text{ eV}$ ).

## 3.2 ANÁLISE ESTRUTURAL

### 3.2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O arranjo atômico dos filmes foi medido por Espectroscopia Raman e as medidas foram feitas com o sistema *Renishaw 2000* usando um laser de íons de Argônio (488 nm) em uma geometria de retroespalhamento. O responsável pelas medidas foi o Prof. Antonio Ricardo Zanatta do Instituto de Física de São Carlos, USP. A potência do laser na amostra foi de 0.6 mW e a dimensão do filme de luz na superfície da amostra tinha um diâmetro de 10  $\mu\text{m}$ . O deslocamento Raman foi calibrado com respeito ao pico do silício cristalino a  $521\text{ cm}^{-1}$  e as medidas foram feitas no ar e a temperatura ambiente.

Quando se precisa obter informações a respeito do grau de desordem de amostras de carbono amorfo, a técnica de Espectroscopia Raman (*Raman Spectroscopy*) é a técnica mais utilizada [1,2]. A Espectroscopia Raman é muito usada para a caracterização de filmes de carbono de tipo diamante (DLC) e filmes de carbono amorfo (a-C:H). Entretanto, a Espectroscopia Raman utilizando fontes de luz na faixa de comprimentos de onda correspondentes ao visível só detecta vibrações relativas às ligações  $sp^2$ , de modo que a informação sobre a componente  $sp^3$  é indireta [35]. Este fato é devido à seção de choque para o grafite ser duas ordens de grandeza maior que a do diamante.

Uma característica dos espectros Raman é que são muito sensíveis às mudanças que perturbam a simetria translacional do material estudado, assim como acontece em cristais dimensionalmente pequenos [36]. No caso de amostras de carbono amorfo aparecem duas bandas, uma por volta de  $1560\text{ cm}^{-1}$  (a chamada banda G) e relacionada com o cristal de grafite e outra banda por volta de  $1350\text{ cm}^{-1}$  (a chamada banda D) relacionada à desordem do material [2], no caso, a quebra de simetria translacional.



O uso desta técnica deve-se a que as ligações C-C são ativas apenas para o espalhamento Raman, enquanto que com a técnica de Espectroscopia de Infravermelho, também utilizada neste trabalho, não deteta estas ligações.

### 3.2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A Espectroscopia de transmissão no infravermelho foi realizada usando um espectrofotômetro no infravermelho, modelo 2000 FT-IR da *Perkin Elmer 2000*, com análise por transformada de Fourier pertencente ao Departamento de Química da PUC-Rio. Os espectros foram obtidos por transmissão na faixa de número de onda de 370 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica usada para caracterizar as ligações e as deformações nos ângulos das ligações nas amostras de carbono amorfo (a-C:H). Ela consiste em excitar os diferentes modos de vibração em cada ligação química, excitação que é induzida pela incidência de radiação eletromagnética na faixa de frequência do infravermelho. Para que aconteça a absorção no infravermelho é preciso uma mudança no momento de dipolo causada pela vibração dos átomos [38] e por isso as ligações C-C não são ativas no infravermelho.

Os espectros de infravermelho são medidas da transmitância da amostra (%) em função do número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). A conversão dos dados para absorbância (A) é feita usando a seguinte expressão:

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (3.4)$$

As bandas Raman G e D do grafite ou do carbono amorfo são proibidas no infravermelho, daí o uso de ambas técnicas de modo complementar. O espectro de

absorção IR consiste de modos de estiramento C-H<sub>n</sub> presentes na região de 2800-3300 cm<sup>-1</sup> e modos C-H abaixo dos 2000 cm<sup>-1</sup> [37]. No referente a filmes de carbono fluorado os modos de vibração referente às ligações C-F<sub>x</sub> encontram-se na região de 950 a 1400 cm<sup>-1</sup> [39].

Para filmes de carbono nitrogenado os principais efeitos da incorporação no espectro infravermelho são as aparições dos modos de estiramento (*stretching*) referente às ligações N-H na região de 3370 cm<sup>-1</sup> e os modos de vibração referente às ligações C≡N em torno de 2200 cm<sup>-1</sup> [40]. Além disso, a incorporação de nitrogênio nos anéis aromáticos torna as bandas Raman (C=N e C-N) ativas no infravermelho e aparecem na região entre 1200 e 1600 cm<sup>-1</sup>. Esta interpretação é bastante questionada hoje em dia e ainda objeto de estudo, ver por exemplo a referência [41].

### 3.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

As medidas do coeficiente de atrito foram feitas no Laboratório Van de Graaff usando um microscópio de força atômica e tunelamento modelo *Nanoscope IIIa (Digital Instruments)* operando no ar. As medidas foram feitas pelo Prof. Rodrigo Prioli.

Binning C.F. Quate e C. Gerber [42], inventaram o Microscópio de Força Atômica (AFM) em 1986. O microscópio tem o seguinte modo de trabalho: uma pequena ponta varre a superfície da amostra a ser analisada e oferece a possibilidade de obter imagens de resolução atômica com um mínimo de preparação prévia das amostras. As forças de interação acontecem entre a ponta e os átomos da superfície da amostra analisada, forças da ordem de nanoNewtons, provocando uma deflexão do cantilever onde a ponta está montada. Quando há uma mudança na topografia da superfície temos uma mudança na deflexão do cantilever. Um laser de diodo é direcionado na extremidade do cantilever. Este feixe de luz é refletido num fotodetector sensível à posição, e logo este sinal é

enviado a um computador onde um programa os converte em uma imagem da superfície (topografia) baseada na posição do cantilever.

O AFM nos permite medir o atrito conhecendo a constante de mola do cantilever e movendo a ponta de prova lateralmente, como o mostrado na figura 3.5. Conhecendo a força normal atuando sobre a ponta; determinando a torção sofrida pelo cantilever devido ao atrito, é possível a determinação da força de atrito. Calibrando-se adequadamente o sistema é possível determinar o coeficiente de atrito [43].

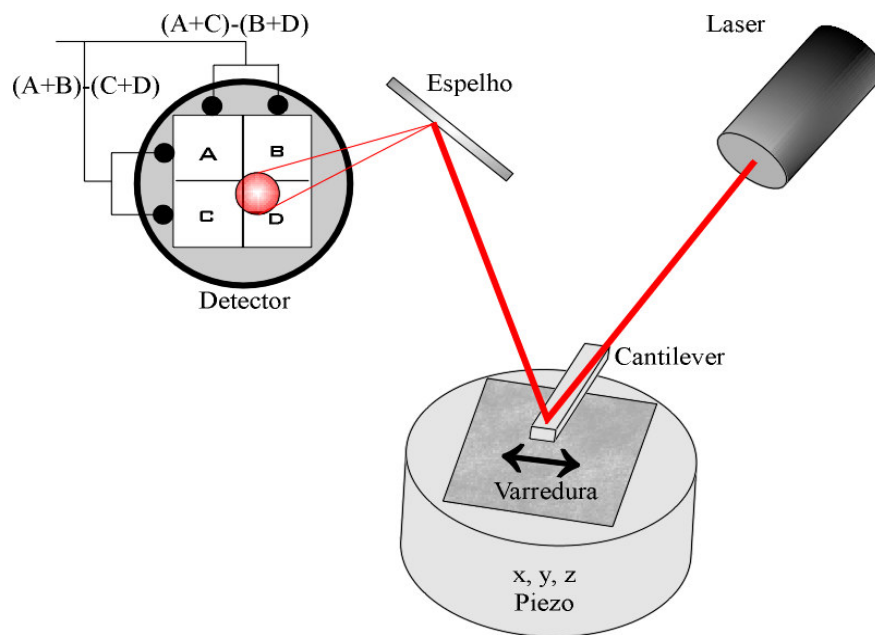


Figura 3.5 Esquema do Equipamento de medidas de força atômica da PUC-Rio.

### 3.4 ANÁLISE DA TENSÃO INTERNA

A tensão interna dos filmes se desenvolve durante o processo de seu crescimento seja devido à expansão térmica ou devido a tensões intrínsecas pela presença de impurezas e/ou distorções das ligações químicas como ocorre em sistemas desordenados. A determinação da tensão interna dos filmes foi feita a partir da mudança de curvatura do substrato com o uso da perfilometria. Foi utilizado um perfilômetro *Dectak III (Veeco)* pertencente ao Laboratório *Van de Graaff* da PUC-Rio.

Um perfilômetro nada mais é do que um equipamento que determina e mede o perfil da superfície do filme mediante o contato e deslizamento de uma ponta de diamante sobre a mesma. Devido à superfície rugosa dos filmes a ponta sobe e desce descrevendo a topografia da superfície sobre a qual desliza. A posição da ponta é controlada por um cristal piezoelétrico. Mediante o uso da perfilometria medimos a curvatura do substrato antes e após a deposição do filme. Com essas medidas é possível determinar a tensão interna dos filmes. A tensão do filme pode ser compressiva ou tensiva e o valor desta tensão interna é determinada pela equação de Stoney [44], equação (3.5):

$$\sigma = \left(\frac{4}{3}\right) \cdot Y \cdot h^2 \cdot \delta \left(\frac{1}{(1-\nu) \cdot L^2 \cdot t}\right) \quad (3.5)$$

Onde  $Y$  é o módulo de *Young* do substrato (112,4 GPa),  $\nu$  o módulo de *Poisson* do substrato (0,42),  $h$  a espessura do substrato,  $t$  a espessura do filme,  $\delta$  a curvatura do substrato e  $L$  o comprimento do filme. Os valores de  $Y$  e  $\nu$  foram obtidos da referência [44].

A medida da espessura do filme é determinada usando a perfilometria, ao medir o degrau existente entre o substrato e o filme depositado. Este degrau é

produzido com a colocação de uma máscara sobre o substrato durante a deposição do filme.

### 3.5 ENERGIA SUPERFICIAL: ÂNGULO DE CONTATO

A hidrofobicidade da superfície sólida dos filmes poder ser medida pelo ângulo de contato formado entre as três fases em equilíbrio. Quando o sólido é totalmente hidrofóbico, não há afinidade da água com sua superfície, o sólido não é molhável e neste caso o ângulo de contato se aproxima de 180°. Para sólidos hidrofílicos, ou seja, molháveis, o ângulo de contato se aproxima de zero grau [45].

Se um líquido (l) é aplicado numa superfície sólida horizontal (s) numa atmosfera de gás inerte (v), pode estender-se sobre a superfície ou assumir a forma de um segmento esférico, desde uma lente lisa até uma esfera quase completa. A primeira e a melhor descrição deste fenômeno foi feita por *Young* em 1805 [46]. A equação de Young, equação (3.6), descreve o equilíbrio das forças entre as tensões superficiais  $\sigma_{ij}$  no limite das três fases.

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos\theta \quad (3.6)$$

Onde  $\sigma_s$ : tensão superficial do sólido,  $\sigma_l$  : tensão superficial do líquido, e  $\sigma_{sl}$ : tensão interfacial sólido / líquido.

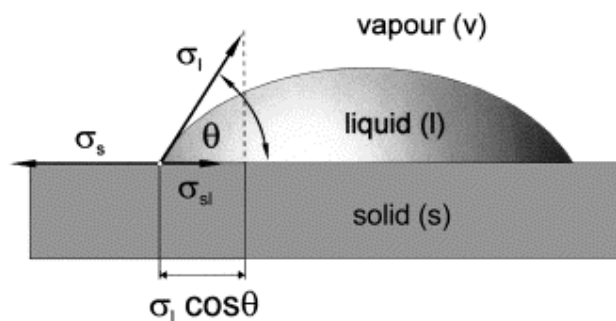


Figura 3.6 - Esquema Ilustrativo que representa o ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida.

A hidrofobicidade dos filmes foi determinada pelas medidas de ângulo de contato que foram realizadas com um goniômetro *Ramé-Hart*, do Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Dois diferentes tamanhos de gotas de água purificada e destilada foram usados. Os resultados são a média de varias medidas feitas em cada filme.

## 4 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

A deposição dos filmes estudados nesta tese foi feita utilizando a técnica de deposição por PECVD, Deposição Química assistida por plasma (do inglês *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Neste capítulo será descrito a técnica utilizada, o sistema de deposição e os parâmetros de deposição para os filmes estudados neste trabalho.

### 4.1 TÉCNICA DE PECVD

A técnica de PECVD é uma técnica assistida por um plasma frio. Um plasma é a coleção de elétrons, íons e moléculas excitadas e que macroscopicamente é neutro [47]. No caso de um plasma frio este é caracterizado pela falta de equilíbrio termodinâmico entre a temperatura eletrônica e a temperatura dos íons, sendo a temperatura dos elétrons maior que a dos íons [48].

Neste trabalho foi utilizada uma câmara para deposição de filmes por PECVD que possui um acoplamento capacitivo que se dá entre o eletrodo - que contem o porta-amostras (o catodo) acoplado a uma fonte de rádio frequência de 13.56 MHz por meio de um casador de impedância - e as paredes da câmara (o anodo) que é mantido aterrado.

Para este trabalho, o tipo de plasma de interesse é a Descarga Luminescente, do inglês *Glow Discharge*. Neste caso uma fonte de rádio frequência produz um plasma entre os eletrodos. Este plasma é gerado pela colisão dos elétrons com os átomos e moléculas da atmosfera precursora. A mobilidade mais elevada dos elétrons com referência aos íons no plasma cria

uma bainha próxima aos eletrodos com um excesso de íons. Isto tem uma carga espacial positiva, assim que o plasma desenvolve uma tensão positiva com respeito aos eletrodos. Isso ocorre quando é igualada a corrente dos íons e elétrons [49].

A bainha atua como diodo e assim os eletrodos adquirem uma tensão média de autopolarização, do inglês *self-bias*, igual a sua tensão pico rf. A distribuição espacial do potencial entre o eletrodo “quente” e o eletrodo aterrado, em um reator de placas paralelas é mostrado na figura 4.1. Além disso, a relação entre a corrente I e a voltagem no plasma é devida à diferença entre a mobilidade dos íons e elétrons, segundo a figura 4.2.

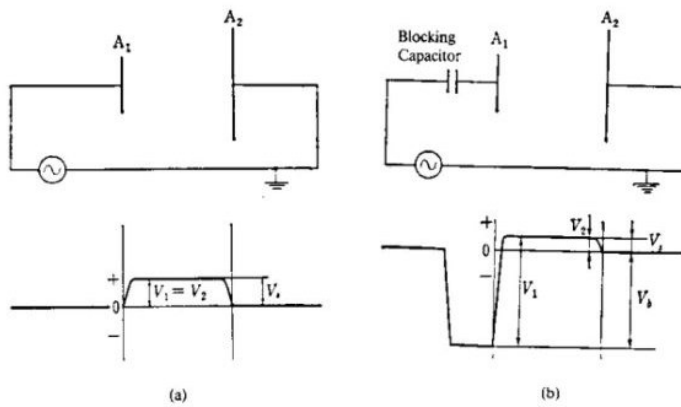


Fig. 4.1 – Distribuições de potencial para reatores de placas paralelas sem (a) e com (b) um capacitor ( $V_s$ : potencial espacial do plasma,  $V_b$ : Tensão *self-bias*) [48].

Finalmente, a tensão rf é dividida entre as bainhas dos dois eletrodos como num divisor capacitivo, de modo inverso à capacitância. Assim, o *self-bias* varia inversamente com as áreas dos eletrodos [50], de acordo com a equação (4.1),

$$\frac{V_1}{V_2} = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^4 \quad (4.1)$$



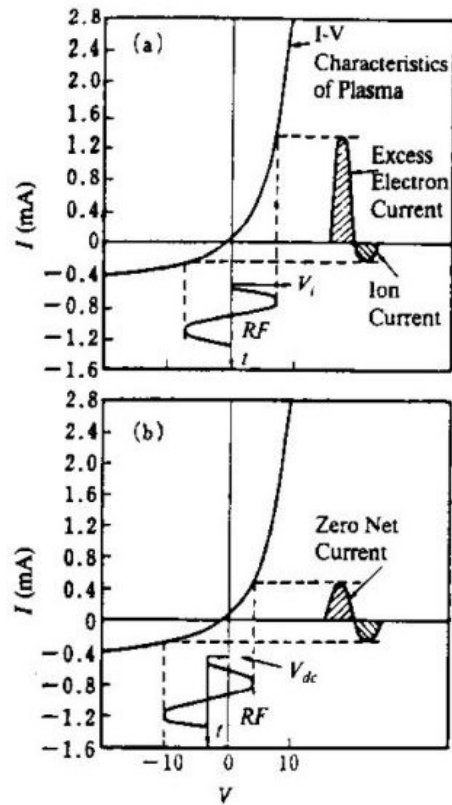


Fig. 4.2 – Relação entre a corrente e a voltagem no plasma, (a) estado inicial e (b) estado estacionário do desenvolvimento da alta polarização [55].

O eletrodo de menor capacitância adquire a tensão maior e torna-se negativo com respeito ao eletrodo maior. Em nosso caso o eletrodo menor é o porta-amostras. A tensão negativa da bainha acelera os íons positivos para dar o bombardeamento necessário para criar as ligações  $sp^3$ .

## 4.2 CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

Neste trabalho foi utilizada uma câmara do Laboratório de Revestimentos Protetores da PUC-Rio, que apresenta uma geometria cilíndrica, com 30 cm de diâmetro e 35 cm de altura, que atua como eletrodo aterrado (o anodo), o outro

eletrodo tem 9 cm de diâmetro (o catodo), feito de cobre, e onde os substratos são montados. O catodo está ligado ao casador de impedância capacitiva e à fonte de rádio frequência de 13,56 MHz. O catodo é dotado de refrigeração com água corrente para evitar o aquecimento dos substratos durante a deposição. O volume total da câmara é de 25 litros. O sistema de alto vácuo encontra-se composto por duas bombas mecânicas e uma bomba difusora, que possibilitam alcançar pressões de até  $10^{-4}$  Pa. Finalmente, o controle da admissão dos gases foi feito mediante os controladores de fluxos *MKS Instruments* destinados a medir cada gás. O sistema mostra-se nas ilustrações 4.3 e 4.4:



Figura 4.3 - Sistema de Deposição do Laboratório de Revestimentos Protetores da PUC-Rio.

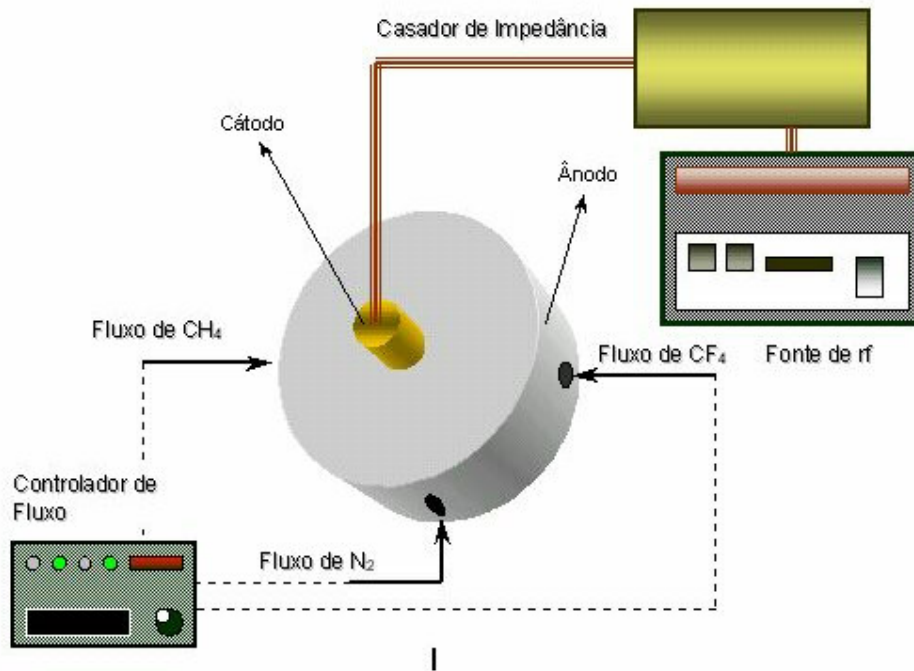


Figura 4.4 - Esquema ilustrativo da câmara de deposição por PECVD.

### 4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

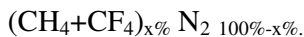
Os filmes foram depositados sobre substratos de silício cristalino com orientação  $\langle 100 \rangle$  e clivados em formato retangular com dimensão aproximada de 3 cm por 1 cm. Os substratos antes de serem usados foram medidos no perfilômetro para determinar sua curvatura. Antes de cada deposição foi feita uma limpeza na superfície dos substratos para remover a camada superficial de óxido de silício. O procedimento adotado foi:

1. 10 minutos em banho de acetona no ultra-som.
2. Mergulhar os substratos em água deionizada.
3. 30 segundos em banho diluído de HF (volume de 1:10).
4. Retirar as gotas remanescentes e secar com jatos de nitrogênio.

Uma vez feita a limpeza, os substratos foram montados e fixados no catodo do sistema. Uma vez feito isto, a câmara foi fechada e o sistema de bombeamento foi ligado até atingir pressões de base da ordem de  $10^{-4}$  Pa.

#### 4.4 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES

A atmosfera precursora utilizada foi composta de uma mistura dos gases  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$  (com pureza de 99,95%) e  $\text{N}_2$  (com pureza de 99,90%). A razão entre  $\text{CH}_4/\text{CF}_4$  (1/2) manteve-se fixa. Foi feita uma série de deposição variando-se a pressão parcial de  $\text{N}_2$  em intervalos de 0%, 15%, 30%, 45% e 60% da pressão total, mantendo a seguinte composição:



Para as deposições desta série manteve-se constante a tensão de autopolarização (*self-bias*) em -350V, o fluxo total de gás foi de 6sccm, e a pressão no interior da câmara foi mantida em 10Pa. A pressão de base foi de  $4 \times 10^{-4}$  Pa. A potência da fonte usada para gerar essa tensão variou entre 18W e 19W. A escolha do valor da tensão de autopolarização deveu-se ao fato dela corresponder a filmes de a-C:F:H com características de um filme DLC [22,23].

Devido à presença de flúor na atmosfera precursora se fez uma deposição de uma camada adesiva (*buffer*), com espessura da ordem de 10nm de a-C:H, para conseguir uma melhor adesão do filme ao substrato. Tudo isso devido ao fato de que o flúor a partir de uma concentração crítica não permitir a formação da camada de SiC na interface com o substrato, como acontece usualmente nos filmes de a-C:H. As condições de deposição desta camada foram: pressão na câmara de 10 Pa, fluxo de  $\text{CH}_4$  de 3sccm e tensão de autopolarização de -350V.

A tabela 4.1 apresenta os dados da composição da atmosfera precursora.

| Fluxo (sccm) |        |       | $P_{N_2}$ (%) | Potência (W) |
|--------------|--------|-------|---------------|--------------|
| $CH_4$       | $CF_4$ | $N_2$ |               |              |
| 2            | 4      | 0     | 0             | 19           |
| 1,7          | 3,4    | 0,9   | 15            | 18           |
| 1,4          | 2,8    | 1,8   | 30            | 18           |
| 1,1          | 2,2    | 2,7   | 45            | 18           |
| 0,8          | 1,6    | 3,6   | 60            | 18           |

Tabela 4.1 - Composição da atmosfera precursora (tensão de autopolarização em -350V e pressão total de 10Pa).

## **5 RESULTADOS**

### **5.1 INTRODUÇÃO**

No presente capítulo, estuda-se os resultados obtidos a partir da deposição dos filmes de a-C:H:F:N, por PECVD, utilizando-se as técnicas de caracterização descritas no terceiro capítulo. Na seção 5.2 são apresentados os resultados da taxa de deposição dos filmes. Na seção 5.3 serão mostrados os resultados de caracterização química dos filmes, na seção 5.4 os resultados de caracterização estrutural dos filmes e os resultados obtidos no estudo das propriedades estruturais dos filmes e, finalmente, os resultados da tensão interna e ângulo de contacto nas seções 5.5 e 5.6, respectivamente.

### **5.2 TAXA DE DEPOSIÇÃO**

As medidas de espessura dos filmes, juntamente com o tempo de deposição, determina a taxa de deposição dos filmes. Mediante o uso do perfilômetro foi possível medir a espessura da região depositada nos substratos. A figura 5.1 mostra a relação entre a taxa de deposição e a pressão parcial de  $N_2$ .

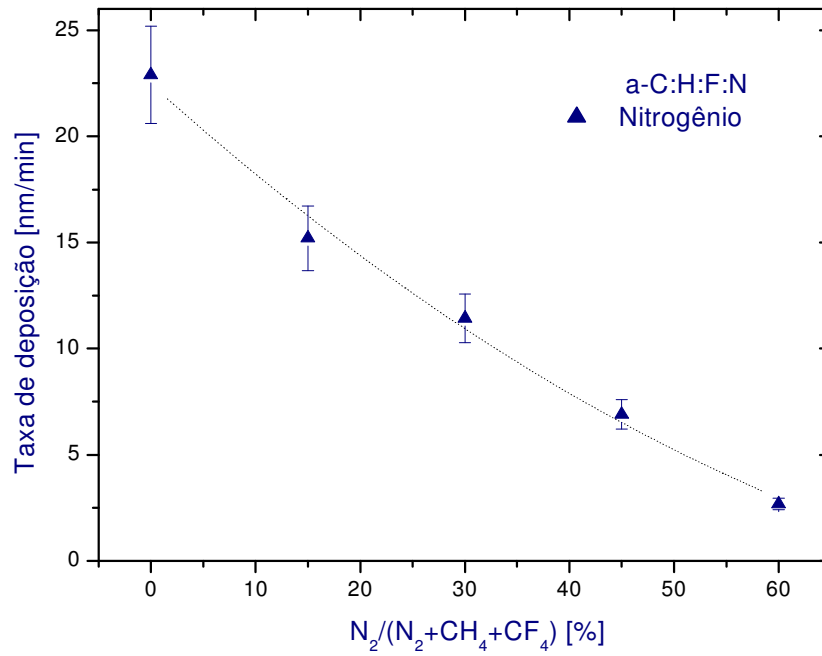


Figura 5.1 Relação entre a Taxa de Deposição e a pressão parcial de  $N_2$  nos filmes.

Note-se que à medida que nós acrescentamos  $N_2$  na atmosfera precursora, a taxa de deposição decresce. No caso limite de 100% de  $N_2$ , logicamente nenhum filme se formaria. Este decréscimo na taxa de deposição é usualmente atribuída à formação de radicais voláteis, CN, além do próprio  $N_2$ , na superfície em crescimento do filme.

### **5.3 ANÁLISE QUÍMICA**

#### **5.3.1 TÉCNICAS NUCLEARES**

Neste item são descritos os resultados das técnicas de RBS (Retroespalhamento Rutherford), ERD e NRA (Reação Nuclear), mostrando cada espectro que determina as características químicas de cada filme.

##### **5.3.1.1 RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)**

O Retroespalhamento Rutherford foi empregado para determinar a quantidade de carbono, nitrogênio e flúor, assim como outras possíveis quantidades de impurezas dos filmes. Foi utilizado o acelerador do Laboratório *Van de Graaff* de partículas empregando um feixe de  $\text{He}^+$  com energia de 2MeV e incidência normal na amostra.

A figura 5.2 mostra um espectro de RBS do filme depositado com 60% de  $\text{N}_2$ . Pode-se observar os degraus que correspondem ao carbono, ao nitrogênio e ao flúor, indicados pelas setas que indicam a energia com que o feixe é espalhado quando os elementos estão na superfície do filme. No espectro pode-se observar uma quantidade pequena de Cu, isto é devido à erosão do catodo onde foram montados os substratos, que é feito de Cobre. Uma quantidade dele é incorporada nos filmes, como mostra a figura abaixo, em concentrações que não ultrapassam 1 at.%.



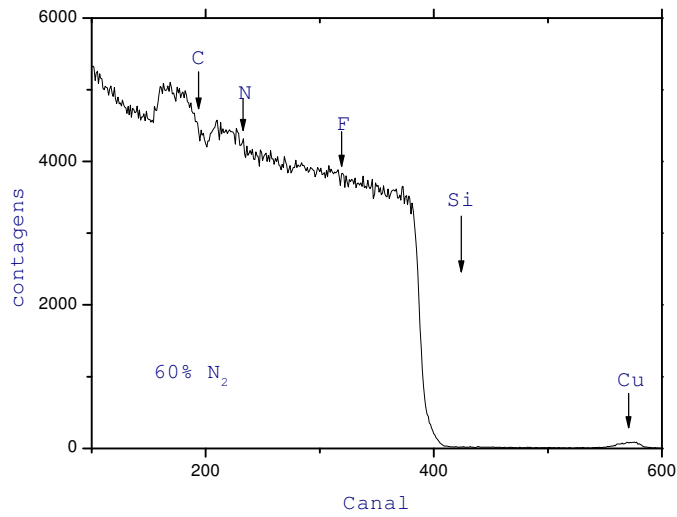


Figura 5.2 - Espectro de RBS de amostras de a-C:H:F:N depositadas com pressão parcial de N<sub>2</sub> =60%.

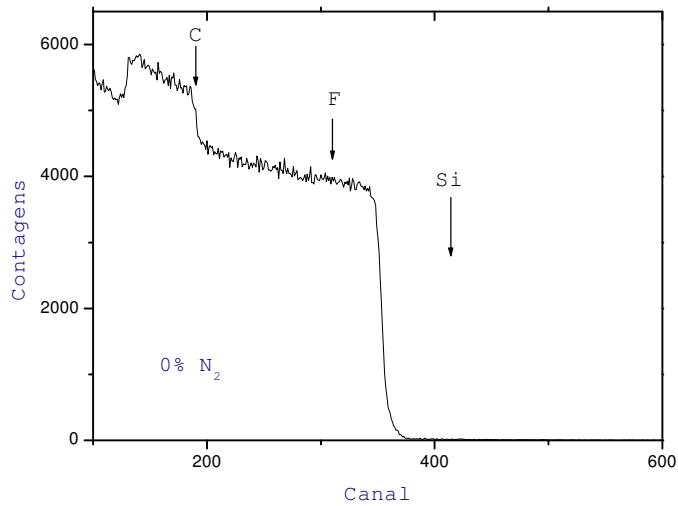


Figura 5.3 - Espectro de RBS de amostras de a-C:H:F depositadas com pressão parcial de N<sub>2</sub> =0%.

As figuras seguintes mostram os espectros de RBS das amostras depositadas com 15%, 30% e 45% de pressão parcial de Nitrogênio, mostrando claramente a concentração de cada elemento nos filmes.

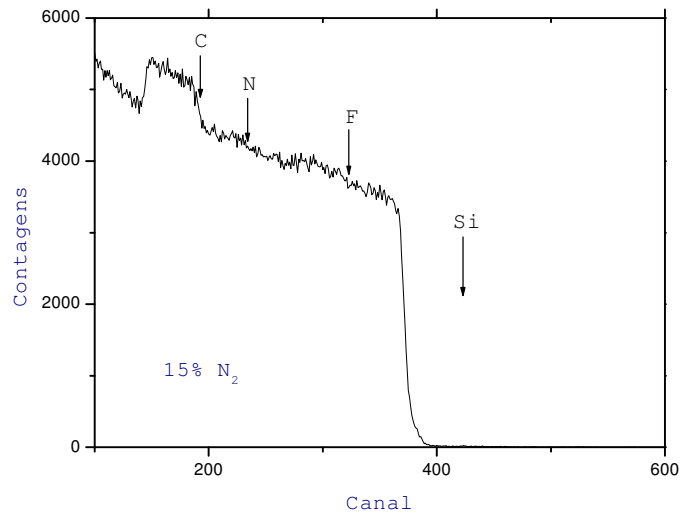


Fig 5.4 – Espectro de RBS de amostras de a-C:H:F depositadas com pressão parcial de N<sub>2</sub> =15%.

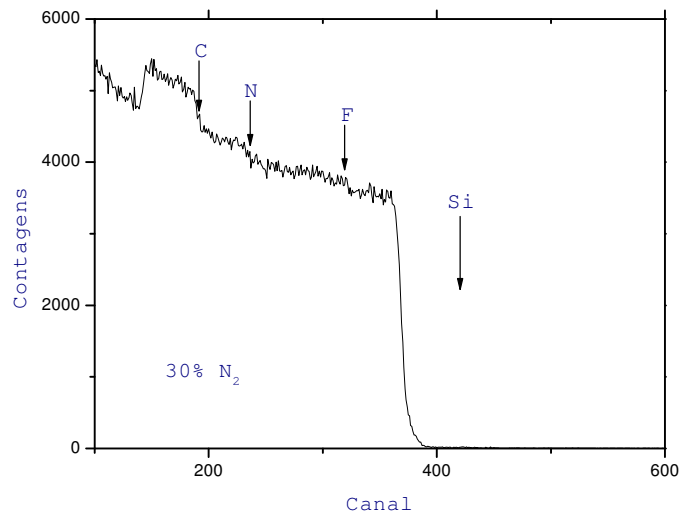


Fig 5.5 – Espectro de RBS de amostras de a-C:H:F depositadas com pressão parcial de N<sub>2</sub> =30%.

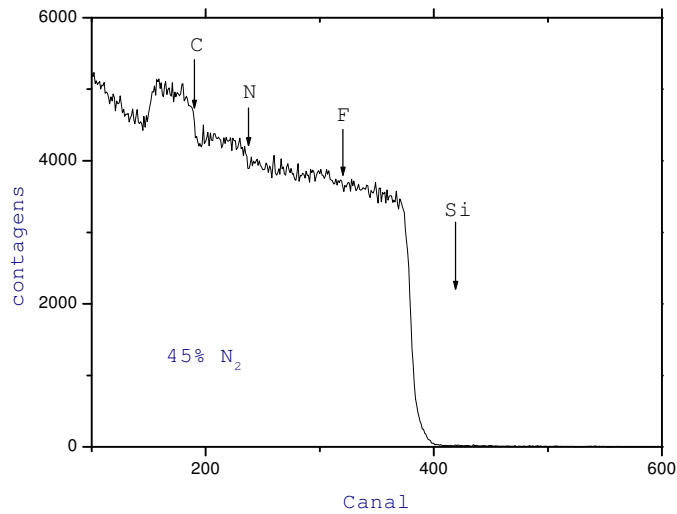


Fig 5.6 – Espectro de RBS de amostras de a-C:H:F depositadas com pressão parcial de N<sub>2</sub> =45%.

### 5.3.1.2 ANÁLISE POR DETECÇÃO DE RECUO ELÁSTICO (ERD)

Os Resultados das medidas de análise por detecção de recuo elástico (ERD) foram obtidos mediante comparação com resultados obtidos de amostras padrões com uma quantidade de hidrogênio conhecida.

A figura 5.7 mostra um espectro de ERD de um filme de a-C:H:F:N depositado em uma atmosfera com 60% de N<sub>2</sub>.

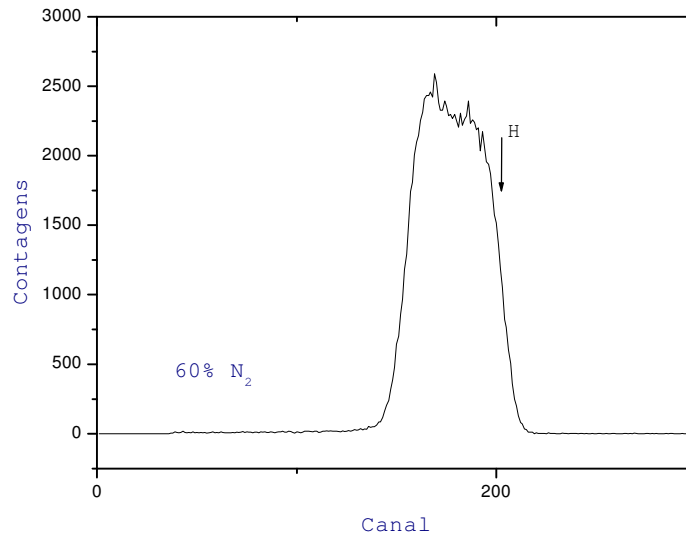


Figura 5.7 - Espectro de ERD de uma amostra de a-C:H:F:N depositada em uma atmosfera com 60% de N<sub>2</sub>. A seta indica a posição do hidrogênio na superfície da amostra.

### 5.3.1.3 ANÁLISE POR REAÇÃO NUCLEAR (NRA)

De modo que possamos determinar a quantidade de nitrogênio em nossa amostra, a análise por reação nuclear foi utilizada. Na figura 5.8 temos os resultados da reação nuclear utilizada para quantificar o nitrogênio em nossas amostras.

Nela é indicada a pressão parcial de nitrogênio no plasma.

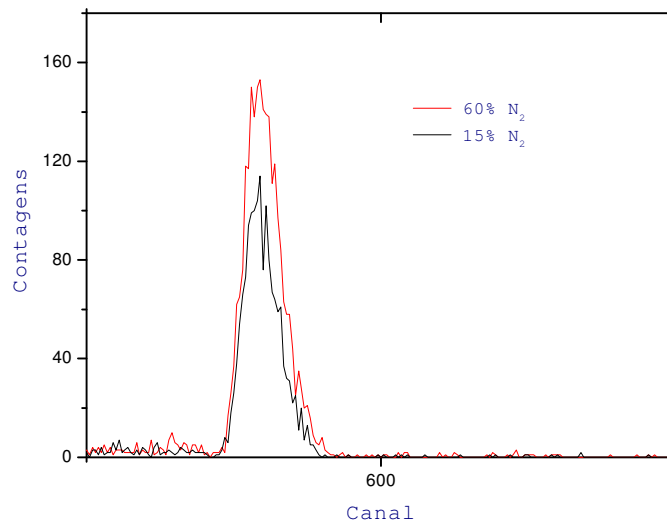


Figura 5.8 - Espectro da reação nuclear empregada para quantificar o nitrogênio nas amostras.

Finalmente, a tabela 5.1 mostra a composição química e densidade de filmes de carbono fluorado nitrogenado obtidos por RBS, ERD e NRA. Nela mostra-se a composição da série geral de filmes. A densidade foi obtida a partir da simulação dos espectros de RBS com o programa RUMP. Neste caso fixava-se a espessura e deixava-se como parâmetro livre a densidade.

Como é possível perceber, as concentrações de Nitrogênio têm um comportamento interessante já que à medida que o Nitrogênio incorpora-se ao filme as quantidades de carbono, hidrogênio e flúor diminuem.

A figura 5.9 mostra claramente o resumo destes resultados mostrados na tabela 5.1.

| Concentração<br>no plasma<br>(%) | Composição (at. %) |    |    |   | Espessura<br>(nm) | densidade<br>( $10^{23}$<br>at/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------------------------|--------------------|----|----|---|-------------------|--------------------------------------------------|
|                                  | C                  | N  | H  | F |                   |                                                  |
| 0% N <sub>2</sub>                | 80                 | -  | 14 | 6 | 460               | 1.25                                             |
| 15% N <sub>2</sub>               | 76                 | 5  | 12 | 6 | 360               | 1.25                                             |
| 30% N <sub>2</sub>               | 72                 | 12 | 10 | 6 | 343               | 1.1                                              |
| 45% N <sub>2</sub>               | 70                 | 16 | 11 | 3 | 250               | 1.1                                              |
| 60% N <sub>2</sub>               | 70                 | 20 | 8  | 2 | 200               | 1.1                                              |

Tabela 5.1 - Composição e densidade dos filmes depositados em função da pressão parcial de N<sub>2</sub>

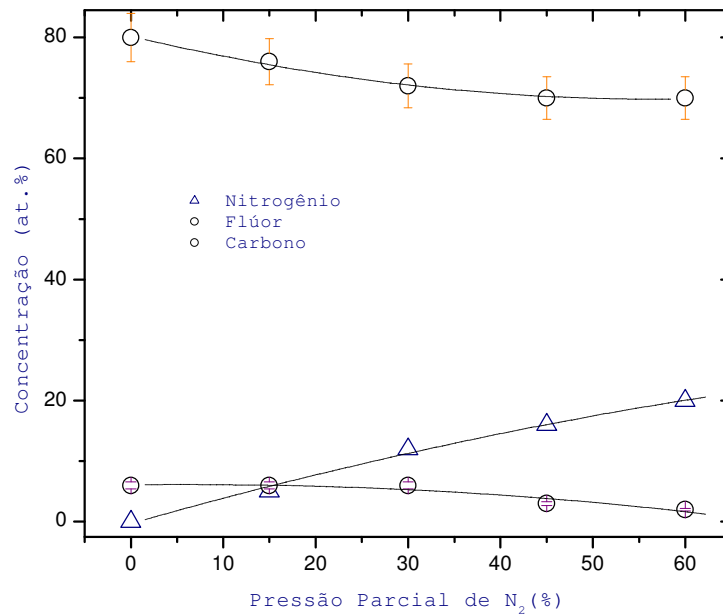


Figura 5.9 - Análise por RBS da concentração da incorporação de Nitrogênio e Flúor nas amostras em função da pressão parcial de N<sub>2</sub>.

### 5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS INDUZIDA POR RAIOS-X (XPS)

As medidas foram realizadas no Laboratório do acelerador *Van de Graaff* da PUC-Rio. O espectro de fotoelétron dos níveis C1s, O1s, N1s e F1s, excitado por radiação de Mg-K $\alpha$  (1253,6 eV) foi obtido com uma resolução de 0,87 eV. A pressão durante as medidas foi de 10<sup>-6</sup> Pa.

O espectro completo mostrando os picos do carbono, oxigênio, nitrogênio e flúor é apresentado na fig. 5.10. O oxigênio, não observado nos espectros de RBS, é devido à exposição da amostra na atmosfera.

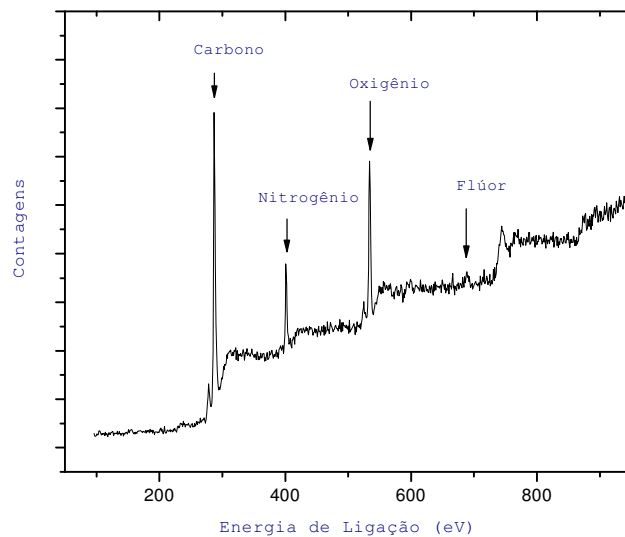


Fig. 5.10 – Espectro completo de XPS mostrando os picos dos elementos presentes na amostra.

Devido às pequenas variações na energia de ligação dos elétrons 1s do F, as informações dos picos relacionados a ele são de pouca relevância, por isso nas figuras seguintes são mostrados os espectros relativos ao carbono e nitrogênio. Em todos eles foi utilizado o fundo *Shirley* na decomposição dos espectros.

Note-se uma redução do pico C-CF devido a pouca quantidade de Flúor existente nos filmes depositados com 60% de concentração de N<sub>2</sub> no plasma.

Identificamos as bandas relacionadas ao C-C (284,5 eV) e C-H (284,6 eV), as bandas relacionadas ao C-N (285,8 eV), C≡N (287,3 eV) e além disso as bandas relacionadas ao C-CF (286,6 eV) e CF (288,8 eV).

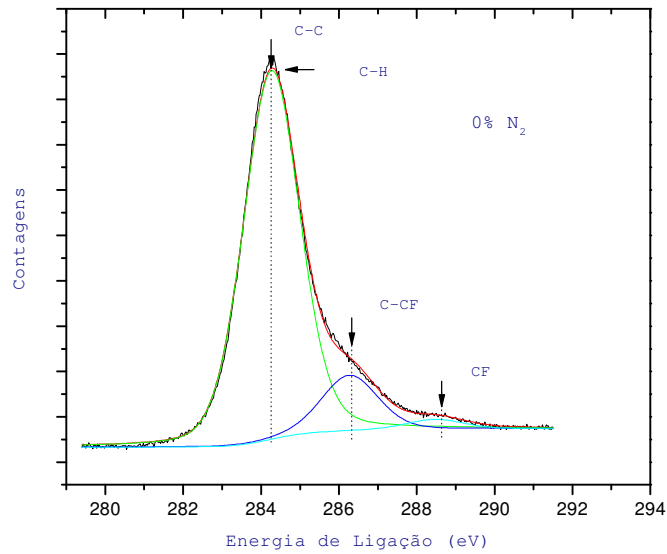


Fig 5.11 – Espectro de XPS obtido para filmes depositados com 0% de concentração de N<sub>2</sub> no plasma.

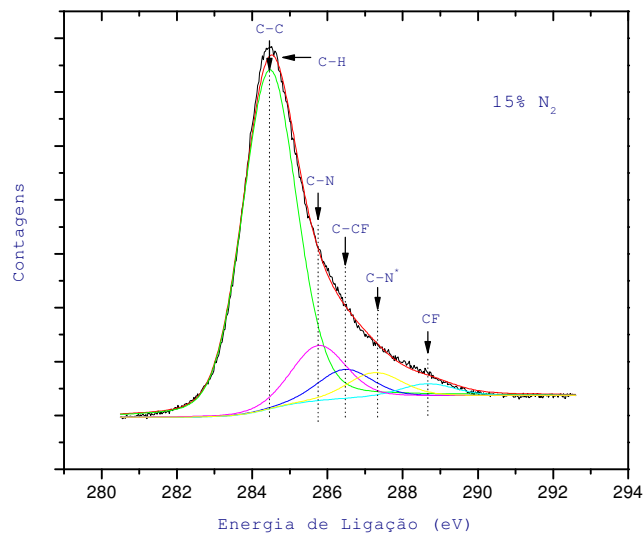


Fig 5.12 – Espectro de XPS obtido para filmes depositados com 15% de concentração de N<sub>2</sub> no plasma (C-N<sup>+</sup> representa as ligações C≡N).



Nas figuras 5.12, 5.13 e 5.14 estão os picos referidos ao carbono para amostras depositadas em atmosferas com concentrações de 15% 30% e 60% de  $N_2$ .

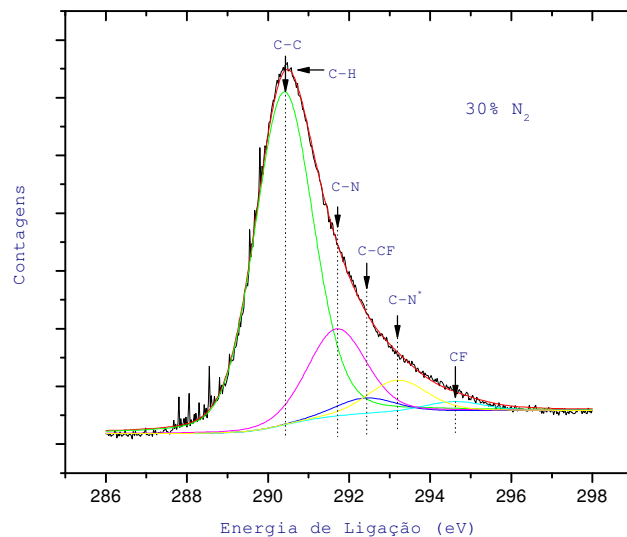


Fig 5.13 – Espectro de XPS obtido para filmes depositados com 30% de concentração de  $N_2$  no plasma ( $C-N^+$  representa as ligações  $C\equiv N$ ).

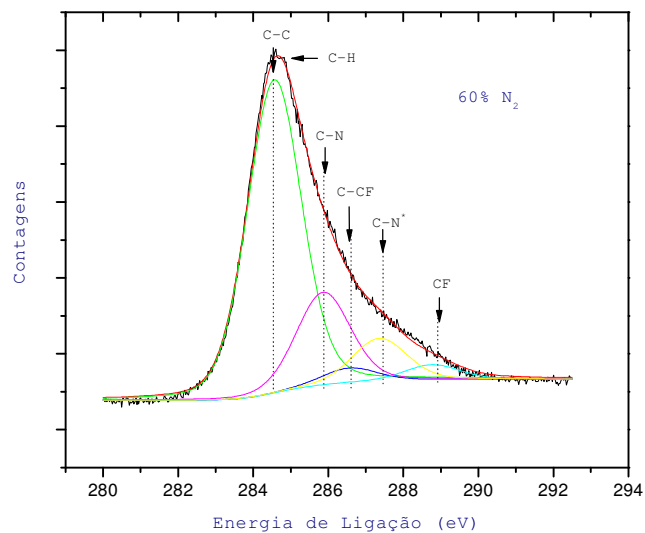


Fig 5.14 – Espectro de XPS obtido para filmes depositados com 60% de concentração de  $N_2$  no plasma ( $C-N^+$  representa as ligações  $C\equiv N$ ).

Conforme o nitrogênio foi incorporado nos filmes, a banda relacionada ao C-N foi aumentando, isso se deve provavelmente ao fato dos carbonos ligados ao Hidrogênio serem substituídos por carbonos ligados a Nitrogênio. Como os resultados de espectroscopia a serem apresentados mais adiante revelam, agora o nitrogênio é que está ligado ao hidrogênio.

Na evolução dos picos referidos ao nitrogênio as curvas mostram uma boa resolução na estrutura apresentando um pico duplo referente às bandas do C=N-C (398,2 eV) nitrogênio incorporado aos anéis gráfiticos e C≡N (400.2 eV) e, adicionalmente, uma banda identificada como o H ligado ao N, as ligações N-H, em torno de 399,1 eV. Estas ligações N-H são ligações terminais. Isto provavelmente ocorre devido ao fato dos carbonos ligados a H serem substituídos por carbonos ligados a N, formando estes últimos as ligações terminais N-H, como mencionado acima [51,52].

Além disso, nas figuras 5.15 e 5.16 são mostrados os espectros referidos ao nitrogênio para amostras com concentração de 15% e 60% de N<sub>2</sub>.

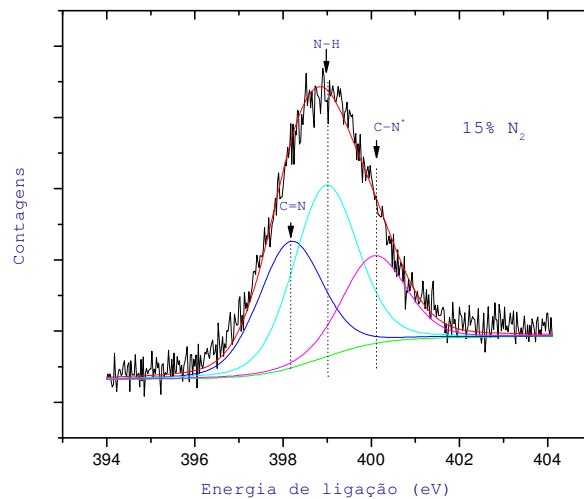


Fig. 5.15 – Espectro de XPS obtido para filmes depositados com concentrações de 15% de N<sub>2</sub> no plasma.

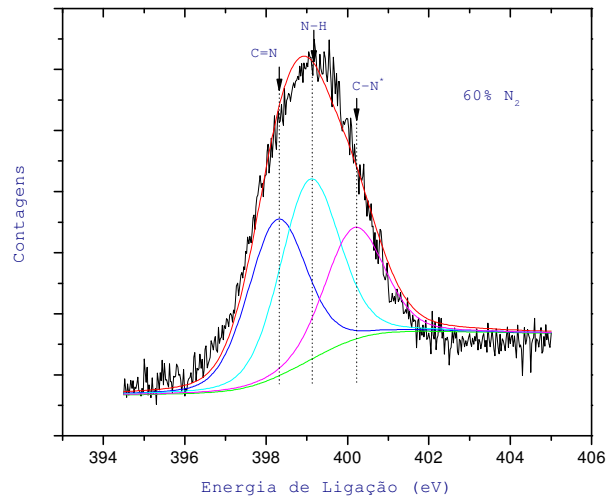


Fig. 5.16 – Espectro de XPS obtido para filmes depositados com 60% de concentração de  $N_2$  no plasma.

## 5.4 ANÁLISE ESTRUTURAL

Os resultados nesta seção acompanham as mudanças estruturais dos filmes de a-C:H:F com a incorporação de nitrogênio.

### 5.4.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas de Espectroscopia Raman dos filmes foram feitas no ar e à temperatura ambiente. Na figura 5.17 mostra-se os espectros relacionados às amostras depositadas com 0%, 15%, 30%, 45% e 60% de  $N_2$  na atmosfera do plasma.

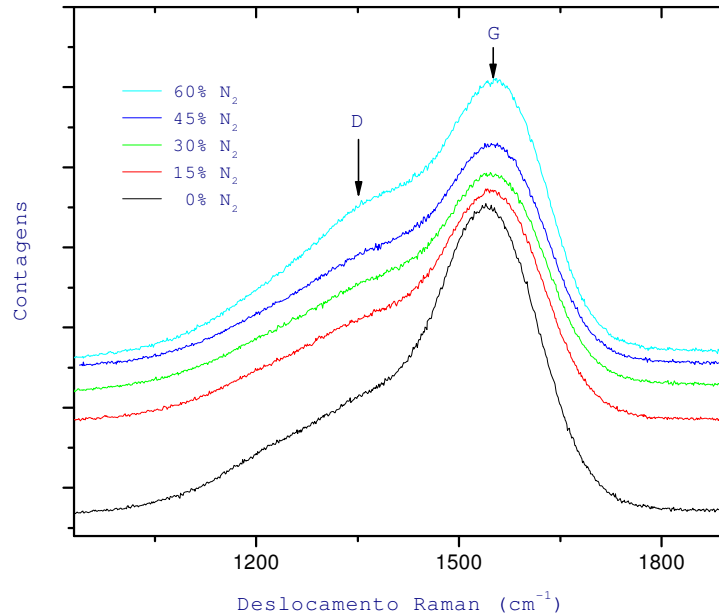


Figura 5.17 - Espectros Raman obtidos a partir de filmes de a-C:H:F:N.

Observa-se no espectro o característico pico largo constituído por bandas, D e G, do filme contendo carbono na sua estrutura (filmes de carbono amorfo). Após a subtração de fundo utilizando um polinômio de segundo grau, foi feita a deconvolução desses picos por duas gaussianas.

A razão entre a intensidade das bandas D e G e a posição do pico são mostradas nas figuras 5.18 e 5.19, respectivamente, em função da quantidade de nitrogênio presente no plasma.

Os espectros em geral mostram uma mudança na sua estrutura conforme o nitrogênio foi incorporado nos filmes. A bandas G sofre um deslocamento para frequências mais altas; além disso, a razão das intensidades  $I_D/I_G$  aumenta com a incorporação de nitrogênio. Estes resultados são usualmente interpretados como devido ao aumento no número ou tamanho dos domínios gráfiticos [53].

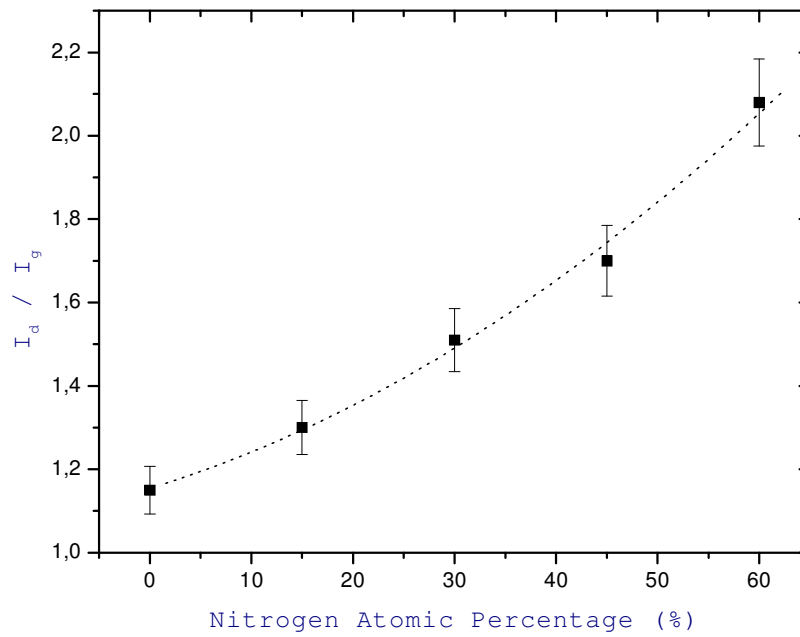


Figura 5.18 - Razão  $I_D/I_G$  entre as intensidades das bandas D e G em função do percentual de  $N_2$  presente no plasma.

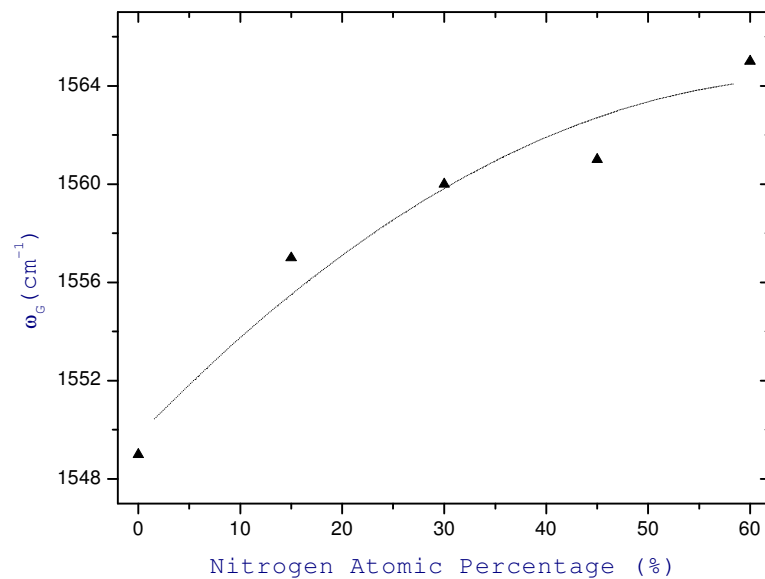


Figura 5.19 - Posição do pico da banda G das amostras de a-C:H:F:N em função do percentual de  $N_2$  presente no plasma.

Todos os valores obtidos são apresentados na tabela 5.2, que mostra a razão das intensidades de pico das bandas D e G, a posição do pico das bandas, a larguras dos picos.

| N (at. %) | Banda D    |            | Banda G    |            | $I_D/I_G$ |
|-----------|------------|------------|------------|------------|-----------|
|           | $\omega_D$ | $\Gamma_D$ | $\omega_G$ | $\Gamma_G$ |           |
| 0         | 1388       | 319        | 1549       | 135        | 1.15      |
| 15        | 1385       | 302        | 1557       | 134        | 1.30      |
| 30        | 1394       | 297        | 1560       | 133        | 1.51      |
| 45        | 1397       | 304        | 1561       | 131        | 1.70      |
| 60        | 1404       | 304        | 1565       | 126        | 2.08      |

Tabela 5.2 - Dados da razão  $I_D/I_G$ , posição do pico ( $\omega$ ) e largura média dos picos ( $\Gamma$ ) obtidos dos espectros Raman dos filmes.

#### 5.4.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os espectros foram obtidos por transmissão na faixa de número de onda de 370 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Nas medidas primeiro foi obtido um espectro de uma amostra de substrato de silício para retirar a contribuição de fundo introduzida por êle. As medidas foram feitas no ar e à temperatura ambiente. De acordo com os resultados obtidos no espectro de transmissão no infravermelho das amostras de a-C:H:F:N, são visíveis no entorno da região entre 1500 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  as bandas Raman e na faixa da região compreendida de 2850 a 2950  $\text{cm}^{-1}$  as bandas relacionadas às ligações C-H<sub>n</sub>. Na região compreendida de 3350 a 3400  $\text{cm}^{-1}$  os modos referidos as ligações N-H<sub>n</sub>. As bandas de C-F não são observadas por causa da pequena concentração de flúor incorporado aos filmes.

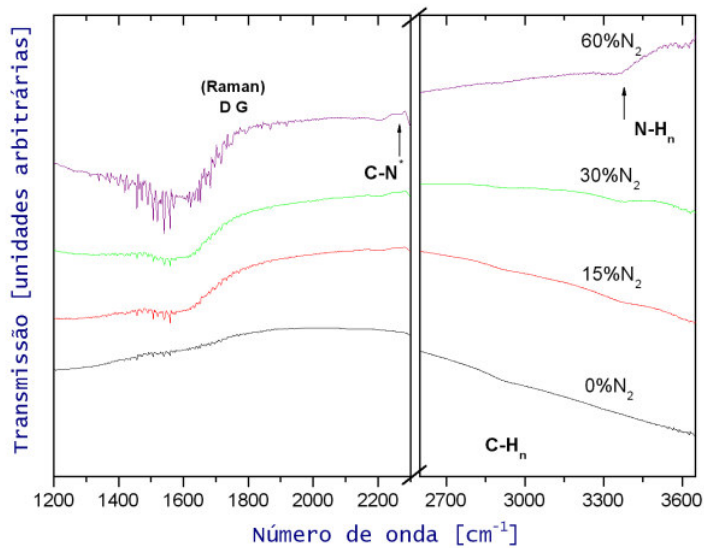


Figura 5.20 - Espectro de transmissão no infravermelho de filmes de a-C:H:F:N (a notação C-N\* representa as ligações C≡N).

É nítido da análise dos espectros que a incorporação de nitrogênio acarreta a progressiva substituição das ligações C-H por N-H no filme, além de mostrar um pequeno pico que representa as ligações C≡N por volta de  $2260 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

O coeficiente de atrito foi determinado por microscopia de força lateral, utilizando-se um cantilever triangular de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , cuja constante elástica era de  $0,12 \text{ N/m}$ . A amostra foi varrida em um ângulo de  $90^\circ$  em relação ao eixo principal do cantilever, as imagens para estas medidas foram feitas gravando-as no dois sentidos, quer dizer, o cantilever passa duas vezes em cima de cada ponto da amostra.

Para evitar problemas de alinhamento no detetor, a análise dos dados foi feita subtraindo a força reversa da força normal.

As medidas de atrito foram obtidas pelo método proposto por *Liu* [43]. Da análise das figuras de AFM ficou claro o aumento da rugosidade com a maior pressão de  $N_2$  no filme.

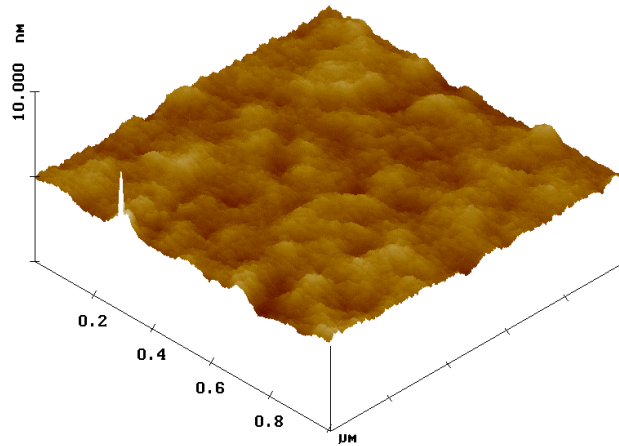


Fig. 5.21 - Imagem da superfície de um filme de a-C:H:F (0%  $N_2$  no plasma)

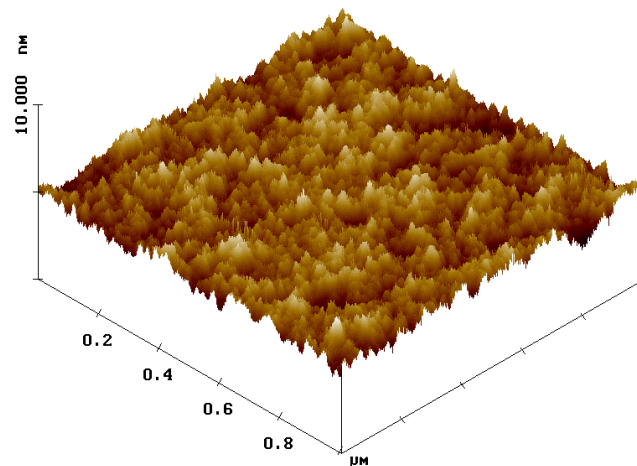


Fig. 5.22 – Imagem da superfície de um filme de a-C:H:F:N (60%  $N_2$  no plasma)



As medidas de atrito determinaram o coeficiente de atrito dos filmes de carbono fluorado com incorporação de nitrogênio. Nota-se um incremento no coeficiente de atrito conforme o nitrogênio é depositado nos filmes. Ao contrário do observado em filmes de a-C:H:N onde ele permanece constante [54].

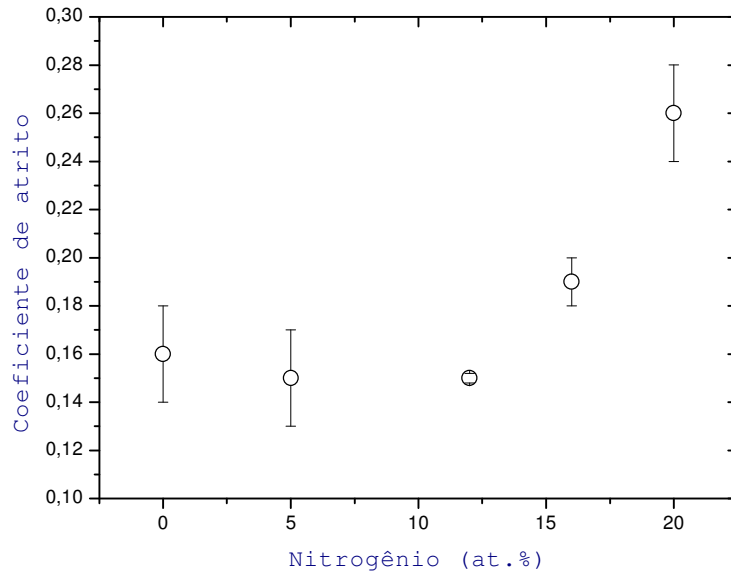


Fig. 5.23 – Coeficiente de atrito em função do nitrogênio incorporado nos filmes de a-C:H:F.

## 5.6 TENSÃO INTERNA

A tensão interna dos filmes de a-C:H:F:N foram obtidos mediante a fórmula de *Stoney* com os dados obtidos por perfilometria. De acordo com os resultados, a tensão nos filmes estudados é compressiva, e com a incorporação de nitrogênio nos filmes de a-C:H:F provoca-se um relevante relaxamento estrutural, com a tensão interna caindo 50% com a incorporação de 20 at.% de nitrogênio nos filmes.

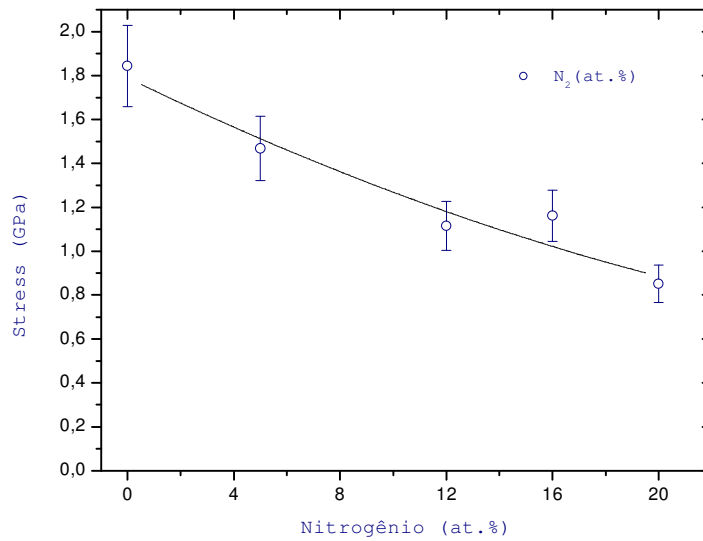


Figura 5.24 – Relação entre a tensão interna e a pressão parcial de  $N_2$ .

## 5.7 ENERGIA SUPERFICIAL: MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO

As medidas de ângulo de contato foram realizadas ao ar e à temperatura ambiente. Foram feitas duas séries de medidas para cada filme, cada série múltiplas medidas para tirar uma média geral de todas as medidas.

Nota-se uma queda na medida de ângulo de contato conforme o nitrogênio é acrescentado nos filmes de a-C:H:F. O decréscimo no ângulo de contato determina o grau de hidrofobicidade dos filmes de a-C:H:F:N.

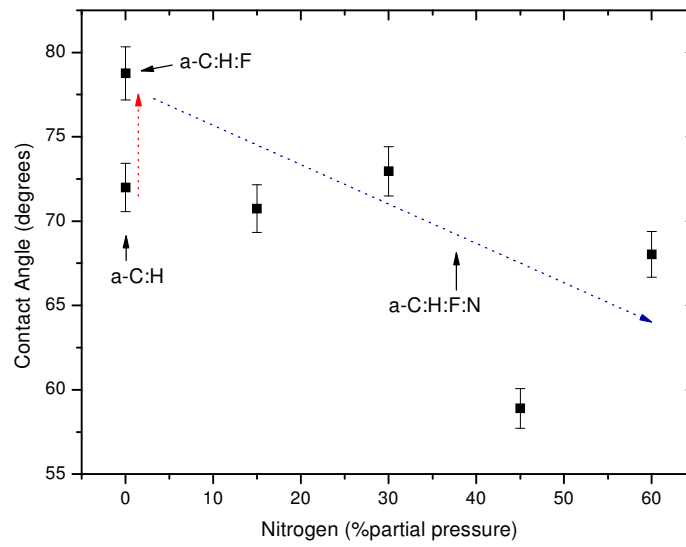


Figura 5.25 – Dependência entre o ângulo de contato e a pressão parcial de N<sub>2</sub>.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho é uma investigação inicial sobre os efeitos da incorporação de nitrogênio em filmes de a-C:H:F depositados por PECVD a partir de atmosferas de CH<sub>4</sub>:CF<sub>4</sub> (1:2) diluídas em N<sub>2</sub>. Utilizamos como ponto de partida estudos anteriores realizados em nosso laboratório, tanto da incorporação de nitrogênio em filmes de carbono tipo diamante [6,18,54] como da produção de filmes de carbono amorfo fluorados [22]. Trabalhos mais recentes sobre o comportamento tribológico de filmes de a-C:H:F em escala nanoscópica também foram considerados [56]. Assim sendo, sabíamos que a incorporação de pequenas quantidades de nitrogênio em filmes duros de carbono ocorre pela substituição de átomos de carbono por nitrogênio e que resulta na redução da alta tensão interna compressiva destes filmes. Sabíamos também que a incorporação de flúor nos filmes de carbono ocorre através da substituição de hidrogênio por flúor. Como resultado da incorporação de flúor obtivemos filmes com menor dureza e tensão interna, ainda que os valores de dureza possam superar em muito a dureza do aço, e com uma significativa redução do coeficiente de atrito. Estudos de microscopia de força lateral mostram que existe uma relação direta entre o aumento da hidrofobicidade da superfície e a redução do atrito, por conta da redução do menisco formado entre a ponta do microscópio e a superfície da amostra. No presente trabalho procuramos produzir filmes duros e de baixo atrito, mantendo reduzida a tensão interna.

A mistura de CH<sub>4</sub>-CF<sub>4</sub> (1:2) foi usada como ponto de partida para o estudo da incorporação de nitrogênio por ser a que preservava as características tipo-diamante dos filmes. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação de nitrogênio leva à redução não apenas da concentração de carbono como também de flúor e de hidrogênio nos filmes. Resultados de espalhamento Raman sugerem o crescimento do tamanho dos domínios grafíticos (aumento da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>), enquanto que as espectroscopias XPS e IR mostram a redução das bandas de estiramento C-H acompanhadas do aparecimento das bandas N-H. Entretanto, a incorporação conseguida para o flúor em filmes de a-C:H foi de apenas 6 at.%

para filmes depositados com  $V_b = -350V$ , bem abaixo das concentrações previamente obtidas de 12-16 at.% para as mesmas condições de deposição [22].

Deste fato resultou uma importante redução no valor dos ângulos de contacto a partir da incorporação de nitrogênio, que é acompanhada do aumento do atrito medido por microscopia de força lateral, provavelmente devido ao aumento do menisco formado entre a ponta do microscópio e a superfície da amostra. Estes dois fatos são negativos para a possível aplicação destes filmes como revestimentos protetores em situações diferentes como, por exemplo, discos rígidos magnéticos ou moldes de injeção de plásticos. Fica claro, portanto, a necessidade de estudos complementares visando melhorar essas características dos filmes de a-C:H:F:N.

Uma das possíveis razões para esta pequena incorporação de flúor pode vir do fato de estarmos usando um novo porta-amostra inteiramente de cobre, ao passo que o anterior tinha partes de aço inoxidável, sendo ambos refrigerados à água. É possível que as temperaturas na superfície dos filmes em formação sejam diferentes nos dois catodos e isso acabe por se refletir nas concentrações de flúor. Um estudo sistemático em função da tensão de autopolarização deve ser feito visando aumentar a incorporação de flúor, já que é sabido que esta incorporação aumenta com  $V_b$  [22].

Uma segunda possibilidade é a ocorrência de modificações importantes na química na fase vapor do plasma devido à presença de  $N_2$  na atmosfera precursora. Propomos então a realização de estudos de espectroscopia de massa e ótica deste plasma visando identificar modificações nas concentrações relativas de radicais neutros e de íons na atmosfera precursora, procurando correlacioná-las com as características estruturais e propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes.

## 7

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Robertson, *Materials Science and Engineering R37* (2002) 129.
- [2] J. Robertson, *J. Prog. Solid State Chem.* 21 (1991) 199.
- [3] A. Golanski and F. Piazza, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3662.
- [4] R.G. Lacerda, F.C.Marques, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 617.
- [5] X. Jiang, K. Roichelt and B. Stritzker, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 5805.
- [6] D.F. Franceschini, F.L. Freire Jr., S.R.P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2645.
- [7] J. Robertson, *Pure Appl. Chem.* 60 (1994) 1789.
- [8] P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, *Mater. Sci. Forum* 52 (1990) 41.
- [9] J.W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, B. Dischler, *J. Appl. Phys.*, 6 (1989) 3914.
- [10] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.*, 3 (1994) 361.
- [11] C. Wild, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 505.
- [12] C. Wild, P. Koidl, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 2909.
- [13] J.H.Kaufman, S. Metin and D.D. Saperstein, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 13053.
- [14] D.F. Franceschini, C.A. Achete, F.L. Freire Jr., *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 3229.
- [15] D.F. Franceschini, *Braz. Journal of Physics* 30 (2000) 517.
- [16] F.D.A. Aarão Reis and D.F. Franceschini, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 209.
- [17] U.S. Verasamy, J. Yuan, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, K.W.R. Gilkes, M. Weiler and L.M. Brown, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 17954.
- [18] F.L. Freire Jr. and D.F. Franceschini, *Thin Solid Films* 293 (1997) 236.
- [19] S. Metin, J.H. Kaufman, D.D. Saperstein, J.C. Scotch, J. Heyman, E.E. Haller, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 396

- [20] R.E. Sah, B. Dischler, A. Bubenzer, and P. Koidl Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 739.
- [21] A. Grill, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 234.
- [22] M.E.H. Maia da Costa, Tese de Mestrado, PUC-Rio, Departamento de Física (2000).
- [23] F.L. Freire Jr., Journal of Non-Crystalline Solids 304 (2002) 21.
- [24] W. Moller, Appl. Phys. A 56 (1993) 527.
- [25] W. Jacob, Thin Solid Films, 326 (1998) 1.
- [26] J. Robertson, Adv. Phys. 35 (1986) 317.
- [27] J. Robertson, E.P. O' Really, Phys. Rev. B 35 (1987) 2946.
- [28] F.C. Marques, R.G. Lacerda, Braz. J. Phys. 30 (2000) 527.
- [29] W. Jacob. W. Moller, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1771.
- [30] E. Taglauer, Surface Analysis, Ed. by J.R. Vickerman, John Wiley, New York (1997) 227.
- [31] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York (1978).
- [32] L.R. Doolittle, Nucl. Instr. Methods. Phys. Res. B9 (1985) 344.
- [33] F.L. Freire Jr., Revista de Física Aplicada e Instrumentação 5 (1990).
- [34] Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, Ed. J.R. Tesmer and M. Nastasi, MRS, Pittsburgh (1995).
- [35] K.W. Gilkes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, J. Robertson, and W. I. Milne Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1980.
- [36] R.O. Dillon, John A. Woollam, Phys. Rev. B 29 (1984) 3482.
- [37] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl, Solid State Commun. 48 (1983) 105.
- [38] B.W. Cook, K. Torres, A programmed Introduction to Infrared Spectroscopy, Ed. Heiden & Son Ltd. (1972).
- [39] R.M. Silverstein, G.C. Bassler and T.C. Morill, Spectroscopy Identification of Organic Compounds, 3rd ed. Willey, New York (1975).
- [40] J.H. Kaufman, S. Metin and D.D. Saperstein, Phys. Rev. B 39 (1989) 13053.

- [41] S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson and S. Muhl, *Thin Solid Films* 420 (2002) 122.
- [42] G. Binnig, C.F. Quate and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.
- [43] E. Liu, B. Blanpain, J.P. Celis, *Wear* 192 (1996) 141.
- [44] L.G. Jacobsohn, F.L. Freire Jr., *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 2841.
- [45] Fábio Garcia Penha, Vivian Cristina Spier e Nito Angelo Debacher, *Quim. Nova* 24 (2001) 612.
- [46] T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. London* 95 (1805) 65.
- [47] M. Konuma, *Film Deposition by Plasma Techniques*, Springer-Verlag (1992).
- [48] Alfred Grill, *Cold Plasma in materials fabrication*, Ed. Board (1993).
- [49] K. Kohler, J.W. Coburn, D.E. Horne, E. Kay and J.H. Keller *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 59.
- [50] H.R. Koenig and L.I. Meissel, *IBM J. Res. Dev.*, 14 (1970) 276.
- [51] J.C. Sánchez, C. Donnet, F. Lefèbvre, C. Fernandez-Ramos and A. Fernandez, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 675.
- [52] F. Alvarez, S. Souto, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1539.
- [53] G. Mariotto, C.A. Achete, F.L. Freire Jr., *Thin Solid Films* 241 (1994) 255.
- [54] R. Prioli, S.I. Zanatta, A.O. Caride, D.F. Franceschini, F.L. Freire Jr., *J. Vac. Sci. Tech. A* 14 (1996) 2351.
- [55] Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc, New York (1992).
- [56] R. Prioli, L.G. Jacobsohn, M.E.H. Maia da Costa, F.L. Freire Jr., *Tribol. Lett.* (aceito para publicação).