

1 Introdução

Uma das técnicas que permitem modificar as propriedades superficiais de um material consiste em aplicar sobre ele um revestimento na forma de filme fino de modo que as propriedades finais resultantes sejam basicamente as deste revestimento.

Os métodos de preparação de revestimentos são numerosos: os processos do tipo físico: evaporação, erosão catódica (“*sputtering*”) e evaporação assistida por laser; e processos de tipo químico, como as numerosas variantes de CVD (“*Chemical Vapor Deposition*”), em que se utilizam uma série de gases precursores, que, mediante a ativação de uma complexa série de reações químicas, dão lugar à formação do revestimento desejado, além de métodos eletroquímicos. Independentemente da técnica usada, o revestimento obtido deve cumprir uma série de requisitos para ser considerado de interesse. Em primeiro lugar, sua aderência ao substrato deve ser boa, de maneira que não se delamine com facilidade, deve resistir às condições de trabalho para as quais está dirigido, que podem incluir temperaturas extremas, atmosferas corrosivas ou desgastes mecânicos elevados. Por último, o revestimento deve contribuir para melhorar determinadas propriedades do material utilizado como substrato.

O desenvolvimento de revestimentos com propriedades mecânicas inovadoras é uma das atividades de pesquisa mais intensa na Física de Materiais atualmente. Em particular, a procura por revestimentos que combinem dureza elevada, com baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste resulta do grande interesse de seu potencial de aplicações tecnológicas. Por exemplo, mais de 40% das ferramentas metálicas de cortes fabricadas na atualidade, estão recobertas por camadas que melhoram sua resistência ao desgaste [1]. Além disso, a utilização de revestimentos de elevada dureza, baixo atrito e alta resistência ao desgaste em maquinarias encarregadas dos processos de fabricação industriais permitirá reduzir o uso dos refrigerantes e lubrificantes líquidos

utilizados atualmente, em geral nocivos para o meio ambiente e cuja reciclagem supõe elevados custos de produção [2].

A escolha do material utilizado como revestimento de alta dureza tem que ser feita levando em conta os três fatores que incrementam a dureza de uma estrutura cristalina: um elevado número de coordenação, um alto grau de covalência nas ligações químicas e pequenas distâncias interatômicas [3]. De acordo com estes critérios, a utilização de compostos baseados na presença de átomos com um raio atômico pequeno, como carbono, boro e nitrogênio, tem gerado um considerável interesse devido à elevada dureza que apresentam algumas das fases. Em particular, o diamante (com valores de dureza Vickers entre 70 e 100 GPa) e o nitreto de boro cúbico (48 GPa) são os materiais conhecidos de dureza mais elevada [1]. Além disso, algumas fases do sistema B-N-C, compostos de metais de transição incluindo B ou C e N, e determinados subóxidos de boro, apresentam também valores de dureza Vickers que podem superar os 40 GPa [1,4]. Entre os carbetos, destacam-se a dureza dos carbetos de Ti, W e Si. Entre os óxidos estáveis, a safira com dureza ao redor de 21 a 40 GPa, é o material mais duro que se conhece [5].

Além dos revestimentos baseados nos materiais mencionados, atualmente se está desenvolvendo uma intensa atividade na preparação e estudo de novos sistemas baseados na formação de nanoestruturas, que podem alcançar valores de dureza muito elevados ao eliminar a presença de deslocamentos e diminuir os deslizamentos nos contornos de grãos. Em concreto, multicamadas de Si_3N_4 amorfo com nanocristais de TiN, com proporções da ordem de 20-80 % mol, têm alcançado dureza até de 105 GPa, similares à do diamante [1].

Para obter-se o revestimento apropriado para ser utilizado em aplicações tribológicas (tribologia: vem do grego “tribos”, é a ciência e tecnologia que estuda o movimento relativo entre duas superfícies em contato, portanto, estuda as causas que originam atrito e desgaste), são três as tendências habitualmente utilizadas:

- a) Preparação de revestimentos duros com elevada resistência ao desgaste.
- b) Preparação de revestimentos com baixo atrito.

- c) Preparação de heteroestruturas compostas de uma camada superior fina com baixo atrito, crescida sobre uma camada grossa de um material duro que atue como suporte.

No primeiro grupo atuam os óxidos, carbetos e nitretos de metais de transição, como Al_2O_3 , ZrO_2 , TiC , WC , TiN , CrN , HfN , etc.. Estes apresentam dureza elevadas e alguns são estáveis até temperaturas superiores a 1000°C , podendo-se utilizá-los para melhorar a eficiência dos processos de cortes de metais. Entretanto, seus coeficientes de atrito contra superfície de aço são demasiadamente altos com valores entre 0,3 e 0,8 [6], o que pode trazer problemas em alguns casos.

No segundo grupo se encontram aqueles materiais que, sem ter uma dureza elevada apresentam baixos coeficientes de atrito. É o caso dos materiais conhecidos como lubrificantes sólidos [7], que incluem o grafite e o MoS_2 . Se trata de compostos com estrutura cristalina hexagonal, que conseguem reduzir o atrito permitindo o deslizamento de dois planos normais à direção $\langle 0001 \rangle$. Com eles se obtém valores de atrito com aço inferiores a 0,1 [8]. O problema que apresentam é que, por terem baixa dureza, quando deslizam frente à superfícies rugosas se desgastam com facilidade, limitando sua vida útil de funcionamento.

Os únicos materiais que têm valores altos de dureza e baixo atrito são o diamante e algumas revestimentos à base de carbono. Os valores típicos do coeficiente de atrito entre filmes de *DLC* - “*diamond-like carbon*”, como os filmes de carbono amorfo hidrogenados $a-C:H$, e diversos tipos de aço é de 0,1. Filmes de carbono nanoestruturados são conhecidos por “*diamond-like*” devido à suas propriedades, alta dureza, baixo coeficiente de atrito, transparência no infravermelho e alta resistência ao desgaste, e têm várias aplicações tecnológicas, como, “display” de emissão de campo, janelas de infravermelho, revestimentos protetores para discos magnéticos, lâminas de barbear, etc [9]. Os valores de atrito, por exemplo, podem reduzir-se ainda mais se ambas superfícies de contato são de tipo diamante, podendo-se chegar a valores da ordem de 0,05 [10]. O inconveniente que se apresenta freqüentemente é a existência de elevadas tensões internas e péssima aderência a substratos de aço, o que limita suas possíveis aplicações.

Finalmente, um dos enfoques mais novos e promissores consiste na utilização de revestimentos baseados em heteroestruturas que combinem propriedades de alta dureza e baixo atrito, melhorando significativamente o comportamento mecânico das superfícies. Em particular, a utilização de multicamadas de Ti, TiN, TiC e filmes de $a-C:H$ tem permitido a obtenção de coeficientes de atrito inferiores a 0,2 frente ao aço, unidos a uma alta resistência ao desgaste e boa aderência aos substratos de aço [11].

Outra área importante para revestimentos são os dispositivos que usam painel de superfície de emissão de campo, empregando pontas agudas de Mo ou Si para emissão de elétrons para excitar a tela fosforescente. As pontas agudas são necessárias para obter um alto campo elétrico, suficiente para poder extrair elétrons, já que esses materiais são caracterizados por uma função trabalho ao redor de 5 eV. Foi mostrado que o limiar de campo para a emissão de elétrons para filmes de $a-C:H$ é muito baixo e que podem ser usados para este tipo de aplicação [12]. De fato, revestimentos de filmes $a-C:H$ sobre pontas de Si com 10 nm de espessura reduzem a tensão de operação em 55%, apesar da corrente de emissão ainda mostrar significativa flutuação. Revestimento de pontas de Mo com $a-C:H$ ou com $a-C:H(N)$ reduzem a tensão de operação em 45% e aumentam a corrente de emissão por um fator de 3 [13]. A corrente de emissão de pontas revestidas é muito mais estável que de pontas não revestidas.

Nos últimos anos têm havido um forte interesse no estudo de filmes de carbono amorfo nitrogenado [14]. Uma das principais razões deste esforço é a intenção de sintetizar o $\beta-C_3N_4$, sólido proposto por Liu e Cohen [15] com propriedades comparáveis ao diamante cristalino. Apesar disto, não existem evidências experimentais claras da formação de $\beta-C_3N_4$ até hoje. Parte importante do esforço desta pesquisa é dedicado ao estudo de filmes carbono amorfo hidrogenado depositado por Deposição Vapor Química Estimulada por Plasmas (PECVD). A incorporação de nitrogênio em filmes de $a-C:H$ modifica a estrutura e as propriedades mecânicas [16] destes filmes, como também as propriedades elétricas e ópticas [17]. Dela resulta um forte decréscimo da quantidade de átomos de carbono em estado de hibridização sp^3 [18]. No

que diz respeito às propriedades mecânicas, uma forte redução da tensão interna é observada com menor mudança na dureza [16]. A melhoria da adesão, como resultado da redução de tensão, permite o uso de filmes $a-C:H(N)$ espessos como revestimentos anti-refletores em sensores IV baseado no Ge [19].

Algumas das aplicações potenciais de filmes $a-C:H(N)$ são criticamente dependentes das propriedades da superfície, desta forma o conhecimento das propriedades tribológicas, por exemplo é exigido.

Um dos modos para modificar propriedades da superfície controladamente é por bombardeamento de íons de baixa energia, o qual pode ser realizado por tratamento de plasmas frios. Sem dúvida, são poucos os estudos a respeito da incorporação de nitrogênio na superfície de filmes de $a-C:H$ ou filmes de $a-C:H(N)$ por tratamento de plasma [20,21]. Neste trabalho, investigamos os efeitos do tratamento de plasmas de nitrogênio em filmes de $a-C:H$ e $a-C:H(N)$ depositados por PECVD. Análises por feixe de íons e Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida pela Absorção de raios-X (XPS) foram usadas para a caracterização das amostras. Foram variados alguns parâmetros do plasma: tempo de tratamento, tensão de auto-polarização e a pressão total da câmara. A caracterização superficial por Microscopia de Força Atômica (AFM), também foi feita.