

3 Filmes de carbono amorfo tipo-diamante

3.1 Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)

Os filmes de carbono tipo diamante (*“Diamond-Like”; Carbon, DLC*) [1,2], foram descobertos por Haisenberg e Chabot em 1971, utilizando a técnica de deposição por feixe de íons, em substrato à temperatura ambiente [3]. É bem estabelecido que a deposição de filmes à base de carbono utilizando esta técnica produz filmes com características similares ao diamante. Nos últimos anos tem havido um grande interesse no estudo das camadas duras de carbono amorfo hidrogenado, $a-C:H$, que é um dos filmes que podem ser classificados como DLC. Sem dúvida isto deve-se às notáveis propriedades destes filmes, os quais apresentam elevada dureza mecânica (~20 GPa), alta resistência ao ataque químico, baixo coeficiente de atrito, transparência no infravermelho e mesmo no visível, constante elétrica baixa ($K=2-3$), e alta resistividade elétrica. Este notável conjunto de propriedades, aliado às condições pouco agressivas de temperatura e pressão utilizadas na sua deposição, fazem das camadas duras de $a-C:H$ candidatas a um grande número de aplicações que podem ser tão diversas como revestimentos redutores de fricção, revestimentos protetores sobre materiais polímeros e de aplicações biomédicas, revestimentos antirrefletivos sobre janelas de sensores de infravermelho, revestimentos protetores em dispositivos eletrônicos com alta escala de integração, dielétrico em dispositivos eletrônicos à base de Si, “display” de emissão de campo, revestimentos protetores de disco rígido magnético e lâminas de barbear [4]. As extraordinárias propriedades e estruturas descritas acima começaram a ser compreendidas somente na última década.

As propriedades dos filmes de $a-C:H$ são conseqüências de uma grande concentração de átomos de carbono com hibridização sp^3 , o estado de hibridização dos átomos de carbono em diamante [1]. Este tipo de filme contém

até 50% de ligação sp^3 , enquanto que filmes $ta-C$, carbono amorfo tetraédrico, apresentam até 85% ou mais de ligações tipo sp^3 , em uma cadeia amorfa com alto grau de inter-cruzamento, manifestada na elevada densidade apresentada por estas camadas. Estas características estruturais, por sua vez, são consequência do bombardeio da superfície de crescimento dos filmes por partículas energéticas [5], sempre presentes nas técnicas de deposição de filmes de carbono tipo DLC. Paralelamente à sua alta dureza, as camadas de $a-C:H$ tipo DLC apresentam sempre uma elevada tensão interna, a qual impõe severas limitações às suas aplicações, pois impede a obtenção de camadas com grande espessura sem que o filme apresente delaminação. Esta elevada tensão interna tem sido atribuída à presença de ligação sp^3 , o que eleva o número de coordenação média do reticulado amorfo, fazendo-o superior ao número de coordenação médio ideal previsto pelas teorias de rede covalente aleatória [6,7]. O elevado número de ligações covalentes resultantes causaria tensionamento na rede, devido a distorções de ângulo e comprimento de ligação.

Vários tipos de materiais podem ser derivados de filmes $a-C:H$, melhorando, e modificando as suas propriedades. Estes tipos de materiais mostram características estruturais similares à estrutura de DLC. Isso é feito adicionando nitrogênio, silício, flúor ou átomos de metais. A maior parte das modificações de filmes DLC visam reduzir a tensão interna, com incorporação de nitrogênio, silício e metais, ou reduzir o coeficiente de atrito com a incorporação de flúor e silício [4]. Com a incorporação de nitrogênio também é possível modificar as propriedades elétricas, melhorando as propriedades de emissão de campo. No presente trabalho modificamos a superfície dos filmes $a-C:H$ e $a-C:H(N)$ incorporando nitrogênio com tratamento superficial por plasma.

3.2

Técnicas de produção de filmes de a-C:H

Diversas técnicas têm sido utilizadas na deposição de filmes duros de $a-C:H$, como "Sputtering", Feixe de íons, evaporação assistida por Laser, rf ou dc-PECVD, ECR-CVD, e deposição por arco catódico [1-5], sendo que em todas elas ocorre o bombardeamento da superfície de crescimento do filme por

partículas energéticas. Por isto, a deposição de filmes de $a-C:H$ quase sempre envolve a geração de um plasma e a extração dos íons do plasma por um potencial elétrico. Este bombardeio seria o responsável pelas propriedades notáveis dos filmes de $a-C:H$, em consequência das condições extremas de temperatura e pressão causadas pelas transferências de energia e momento às camadas próximas da superfície de crescimento, ou à implantação rasa das partículas incidentes [5]. É mencionada a seguir algumas das técnicas utilizadas na produção de filmes de carbono tipo diamante (DLC).

3.2.1

Deposição química estimulada por plasma (PECVD)

O papel do plasma é produzir espécies quimicamente ativas que posteriormente serão responsáveis pela formação do filme. O fator principal para a utilização de plasmas nos processos de deposição por CVD é que, ao substituir a energia térmica pela energia cinética dos elétrons, se pode evitar o aquecimento em excesso do substrato e sua possível degradação.

Os sistemas de plasma comerciais podem classificar-se fundamentalmente em: reatores de fluxo radial com eletrodos planos e os reatores tubulares que permitem conseguir deposições uniformes de filmes finos em superfícies grandes.

Baixas pressões de gás na câmara são necessárias para gerar uma descarga para produzir plasma frio. O intervalo de pressão na técnica PECVD é tipicamente compreendida entre 0,01 Torr e 10 Torr. O plasma não é denso, sendo a população de radicais livres muito maior do que os íons, e o grau de ionização é menor do que 10^{-3} . Na técnica PECVD o acoplamento capacitivo se dá entre eletrodos que contém o portamostra e as paredes da câmara. Uma fonte de r.f com frequência de 13,56 MHz, ligada a um casador de impedância, é usada como fonte de potência para produzir e manter estável o plasma. Na técnica PECVD, as paredes da câmara fazem o papel de ânodo e a fonte é ligada no eletrodo em que se encontram os substratos, o cátodo.

As propriedades dos filmes depositados por plasma dependem fortemente dos parâmetros do processo de deposição. Portanto, é necessário compreender este mecanismo em detalhe para se obter filmes com as propriedades desejadas. Em geral, o mecanismo de deposição por um processo PECVD pode dividir-se em quatro etapas principais:

1. As reações primárias entre os elétrons e os gases reagentes no plasma para formar uma mistura de íons e radicais livres das espécies reativas.
2. Transporte das espécies reativas desde o plasma até a superfície do substrato, simultaneamente com diferentes reações secundárias inelásticas e elásticas, como por exemplo íons- radical, fóton-moléculas, etc.
3. Reação e absorção das espécies reativas (absorção de radicais e incorporação de íons) na superfície do substrato.
4. Processo de deposição, onde as espécies reativas ou seus produtos de reação se incorporam nos filmes que estão crescendo ou re-emissão desde a superfície até a fase gasosa.

As etapas 1 e 2 acontecem na região do plasma, da descarga luminosa, e nas região de bainha. As etapas 3 e 4 incluem diferentes reações heterogêneas e interações entre íons e radicais com a superfície na região de bainha do plasma. As etapas 3 e 4 geralmente têm um efeito crítico nas propriedades finais dos filmes. Em geral, os mecanismos de formação do filme por plasma, nestas etapas, dividem-se em dois: absorção de radicais neutros e o bombardeio iônico, este último dependendo do tipo das espécies iônicas que interagem com a superfície do sólido durante o processo de deposição [8].

3.2.1.a **O papel dos radicais neutros**

Durante o processo de deposição por plasma, tanto a velocidade de produção como o tempo de vida dos radicais neutros são maiores que dos íons. Estes dois efeitos fazem com que a concentração de radicais seja maior do que a dos íons. Portanto, acredita-se que os radicais neutros são os agentes principais

da deposição. Depois de serem gerados na descarga luminosa e serem absorvidos na superfície do substrato, os radicais têm que difundir até encontrar uma posição estável nos filmes que estão crescendo. A difusão na superfície destes radicais é muito mais lenta que nos processos normais de CVD, devido às baixas temperaturas destes processos. A estas baixas temperaturas, a difusão superficial e a reposição das espécies reativas na superfície do substrato se convertem no processo dominante de formação do filme.

3.2.1.b **O papel dos íons**

Ao mesmo tempo em que é gerado um grande número de radicais no plasma, uma quantidade pequena de elétrons e espécies iônicas estão bombardeando constantemente a superfície. Algumas espécies iônicas reagem com a superfície para torna-se parte dos filmes que estão crescendo e outras refletem na superfície e saem depois de neutralizarem-se. Dependendo da energia das espécies utilizados no processo e do estado da superfície do substrato, pode acontecer a erosão deste. O número de sítios adequados à ligação dos radicais neutros é limitado e assim a taxa de deposição é baixa. Com o bombardeio constante da superfície por íons aumenta-se o número de ligações livres, e, portanto, a densidade de sítios de nucleação. O resultado são filmes mais densos e, se a taxa de erosão for pequena, tem-se um aumento da taxa de deposição do filme.

Em geral ambos os mecanismos ocorrem simultaneamente durante o processo, um mecanismo podendo dominar sobre outro. Por exemplo, o mecanismo iônico, é predominante para potência altas e baixas pressões. Resulta, portanto, que é muito conveniente conhecer o conjunto de parâmetros que dão lugar ao predomínio de um determinado mecanismo e o efeito que tem lugar nas propriedades finais dos filmes. Desta forma se pode estabelecer um modelo que otimize processos. Sem dúvida, é difícil determinar os detalhes das reações entre as espécies reativas e a superfície do substrato apesar de existirem diferentes técnicas de diagnósticos de plasma que ajudam a compreender suas características.

3.2.2 **Erosão catódica (“Sputtering”)**

A erosão catódica foi observada pela primeira vez na metade do século passado [9], ao comprovar-se a erosão gerada em um cátodo exposto a uma descarga gasosa como consequência do impacto de íons energéticos do plasma. Desde então tem sido intensamente utilizada para a preparação de filmes finos de muitos materiais, ao mesmo tempo que tem contribuído ao desenvolvimento de numerosas técnicas de análises, como as baseadas nos perfis em profundidade, a espectroscopia de massas de íons secundários (SIMS), por exemplo, etc.

Quando um reator composto de dois eletrodos planos e paralelos, sendo um deles aterrados e o outro alimentado por potência de r.f. (eletrodo "quente") na frequência de 13,56 MHz, existe uma grande diferença na mobilidade dos íons positivos e elétrons. Os elétrons respondem quase instantaneamente ao campo de radio-freqüência, os íons positivos gastam vários ciclos de r.f. para ir de um eletrodo a outro. Isto gera uma assimetria na distribuição de cargas entre os dois eletrodos, pois há uma concentração de carga positivas nas imediações do eletrodo alimentado a r.f., induzindo neste uma polarização negativa. No estado estacionário, o eletrodo está "autopolarizado" e a corrente total é zero, pois o acoplamento capacitivo da fonte de r.f. com eletrodo impede a fuga de corrente.

Na técnica PECVD o porta-amostra é o eletrodo "quente", enquanto que na técnica de erosão catódica o alvo é que está polarizado.

3.2.2.a **Erosão física**

A erosão física é um dos fenômenos que podem acontecer com o impacto de íons de energia superior a algumas dezenas de eV na superfície de um sólido [10]:

- a) uma pequena parte dos íons incidentes são retro-espalhados com os choques com átomos da superfície ou das camadas próximas.
- b) a maior parte dos íons incidentes são retidos no interior do sólido após colisões com os átomos e elétrons da rede. A energia transferida ao sólido origina uma

avalanche de colisões que, produzirá a ejeção de alguns átomos para fora do sólido.

c) ao final do processo, os íons podem ficar implantados no sólido, na profundidade que tiverem alcançado, ou difundir-se ao interior ou de volta para a superfície.

d) O impacto dos íons com a superfície também pode produzir excitações que podem dar lugar a emissão de elétrons e fótons.

Devido ao tamanho e intensidade da cascata de colisões originada pelo impacto inicial, podemos falar de três regimes de colisões :

a) O regime de impacto único ("single-knockon"), que tem lugar quando os íons incidentes são leves ou de baixa energia < 1 keV. Neste caso são poucos os átomos afetados pelas cascatas de colisões.

b) O regime de cascata linear originado pelo bombardeio de íons com massas médias ou altas e energias superiores a vários centenas de eV. Nestas condições se podem considerar que todas as colisões são binárias, ou seja, não participam mais que dois átomos. As cascatas geradas envolvem um número considerável de átomos, porém, cada um deles só recebe impactos de outros átomos da cascata quando está em repouso, ou porque ainda não foram atingidos, ou porque pararam após um impacto anterior, de maneira que, as colisões entre átomos em movimento são pouco freqüentes.

c) Quando os íons utilizados são de número atômico elevado e de energia superiores a 100 keV, as cascatas de colisões são muito densas, e cada átomo pode ser atingido várias vezes enquanto ainda se encontram em movimento.

A escala de tempo em que tem lugar estes processos é muito pequena. No regime de cascata linear, o íon incidente gera movimento em um número crescente de átomos que vão se movendo cada vez mais devagar, até que, transcorridos da ordem de 10^{-13} segundos, as energias transmitidas aos átomos da cascata são menores que o limite necessário para gerar seu deslocamento da sua posição na rede (Energia $<$ Energia de deslocamento). Ao redor de 10^{-11} - 10^{-9} segundos depois do impacto, a zona em que foi produzida a cascata dissipa a sua energia, principalmente, mediante processos de excitações de fonons [11]. O limite energético requerido para que se produza a ejeção do átomo do sólido varia

dependendo da energia de ligação superficial dos diferentes materiais, porém se situa próximo a 10 eV para a maioria dos materiais.

Com o objetivo de quantificar os processo de “*sputtering*” define-se uma grandeza denominada rendimento de “*sputtering*” (“*sputtering yield*”), habitualmente definido com a letra Y. O rendimento de “*sputtering*” é o número médio de átomos do alvo emitidos por cada íon incidente. O rendimento de “*sputtering*” varia consideravelmente dependendo da relação de massa dos íons incidentes e dos átomos da matriz, com valores típicos na faixa de 0.5-2.0 átomos/íons incidentes [12]. As figuras 3.1, 3.2, 3.3 mostram algumas destas dependências.

Na figura 3.1 pode-se ver a variação do rendimento de “*sputtering*” com a energia de incidência de íons de distintas massas. Em todos os casos se observa um aumento progressivo até passar por um máximo, seguido de um decaimento gradual até valores perto de zero para energias da ordem de MeV. Para energias inferiores a 1 KeV, a massa dos íons incidentes não afetam muito o rendimento de “*sputtering*”, porém, para energia de vários KeV, a eficiência de “*sputtering*” aumenta com a massa do íon.

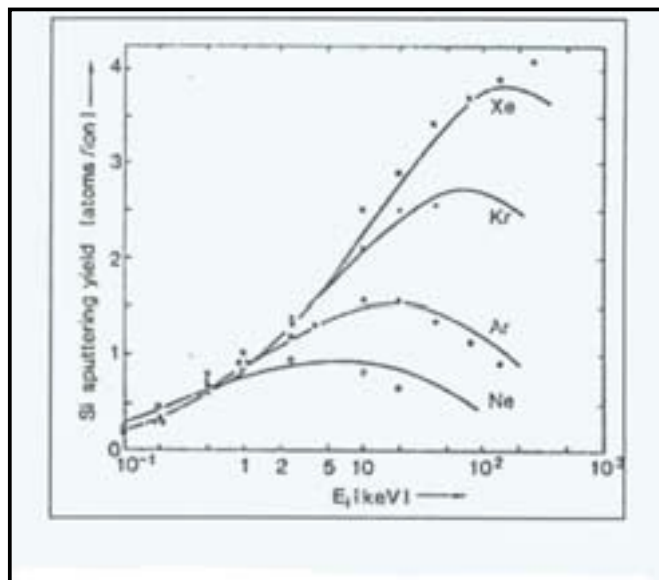


Figura 3.1 Dependência do rendimento de “*sputtering*” do Si com a energia incidente de vários tipos de íons [11].

Na figura 3.2 é mostrada a influência da massa dos átomos do alvo no rendimento de “sputtering”. As variações são consideráveis, sendo patente o baixo rendimento de íons de argônio para arrancar átomos de C. Este comportamento é o mesmo para quase todos os íons leves, inclusive para o nitrogênio, em energias, que são da mesma ordem de grandezas as utilizadas no presente trabalho.

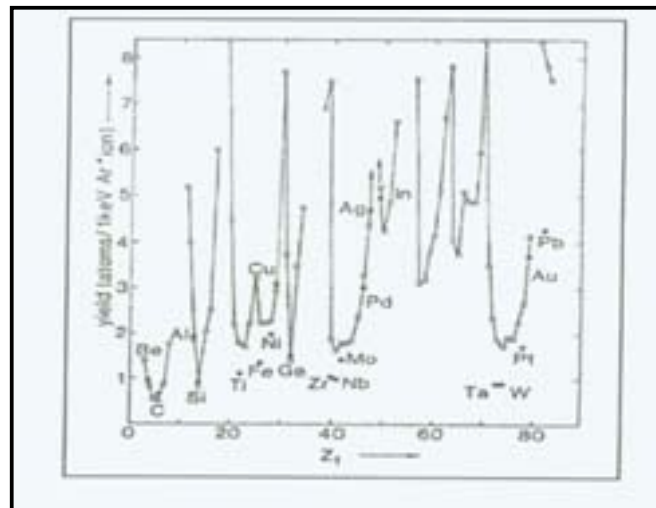


Figura 3.2 Rendimento de “sputtering” em função do elemento do alvo para bombardeio com íons de Ar de 1 KeV [11].

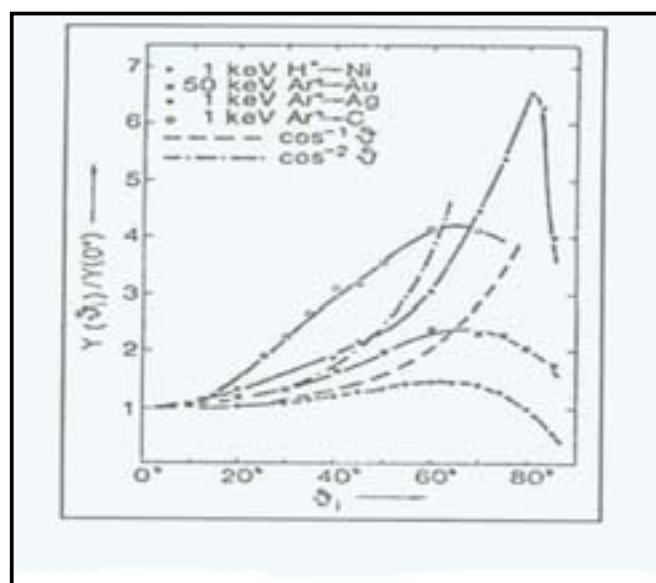


Figura 3.3 Apresenta a Dependência do rendimento de “sputtering”, normalizado ao valor do rendimento a incidência normal, com o ângulo de incidência para diversas condições de bombardeio [11].

A figura 3.3 apresenta a dependência do rendimento de “*sputtering*” com o ângulo de incidência, observando que para incidências do ordem de 60° a 70° grau fora do normal se consegue os maiores rendimentos.

Outra característica de interesse dos processo de “*sputtering*” é a energia das partículas arrancadas do alvo. A distribuição energética destas partículas apresenta valores médios da ordem de vários eV [12], ou seja, é uma ordem de grandeza maior da correspondente a átomos ejetados por evaporação.

Dado que o rendimento de “*sputtering*” varia dependendo das massas atômicas envolvidas, no caso de bombardeio sobre materiais compostos por mais de um elemento, pode-se produzir o fenômeno conhecido como “*sputtering*” preferencial, que dá lugar às modificações na composição superficial do alvo, de maneira que se enriquece o elemento que tem um rendimento de “*sputtering*” menor ao mesmo tempo que diminui a concentração superficial do elemento com maior rendimento de “*sputtering*”, já que este é mais facilmente ejetável. Este fenômeno afeta especialmente as técnicas de análises baseadas na utilização de feixe de íons para obter-se perfis de concentração dos filmes.

No caso de tratamento de superfícies por plasma, os fenômenos aqui descritos também se aplicam, já que são extraídos do plasma íons que podem ter até 1 KeV de energia.

3.2.2.b. Erosão química

Até aqui se tem falado unicamente dos processos conhecidos como “*sputtering*” físico, nos quais a troca de momento entre as partículas incidentes e as do alvo dá lugar a ejeção de átomos do alvo sólido. Existe outro mecanismo adicional de ejeção de partículas do alvo que ocorre quando os íons incidentes facilitam a formação de compostos voláteis que são rapidamente vaporizados da superfície do sólido [11]. Este fenômeno é conhecido como erosão química. Se utilizamos íons reativos que podem interagir quimicamente com o substrato, existem casos em que o “*sputtering*” químico pode converter-se no mecanismo dominante.

3.2.3 Deposição assistida por feixes de íons

O bombardeio dos filmes em crescimento com feixes de íons permite modificar as propriedades dos filmes depositados. O bombardeio simultâneo tem efeitos benéficos sobre a aderência e densidade de filmes crescidos a baixas temperaturas. Além disso, permite modificar a composição, as tensões, a textura, o tamanho de grãos e a morfologia, assim como as propriedades mecânicas. A energia adicional trazida pelos íons de assistência dá lugar ao crescimento de estruturas metaestáveis cujas propriedades podem resultar de maior interesse, como é o caso da fase cúbica do nitreto de boro $c-BN$, esta fase é formada por ligações sp^3 [13]. Um dos meios de se obter filmes de $c-BN$ é aumentar a energia interna do filme por meio de bombardeamento de íons durante o seu crescimento [14]. O mesmo vale para carbono sp^3 se os íons utilizados no bombardeio são reativos, também é facilitada a incorporação de novas espécies nos filmes. Os principais parâmetros que governam os processos de assistência são o tipo de íons utilizados, sua energia e seu fluxo, tanto em valor absoluto como relativo aos átomos procedentes da fonte de evaporação.

Quando os íons utilizados para assistir são gases nobres ou elementos que não podem reagir com o substrato ou o filme em crescimento, o processo de deposição é chamado de assistência não reativa. Roy e Yee [15] têm discutido os diversos mecanismos que ocorrem dependendo dos parâmetros de assistência utilizados. A figura 3.4 mostra um esquema dos diversos regimes de assistência em função da energia dos íons e da razão de fluxos de átomos e íons que chegam ao substrato. As zonas em que a figura está dividida são sete, e correspondem às seguintes características:

A energia e fluxos baixos (zona inferior esquerda do gráfico, denominada ("nenhum efeito")) não tem efeitos apreciáveis.

Ao aumentar ambos os parâmetros (zona S) o primeiro efeito observável é a eliminação de contaminantes absorvidos sobre a superfície, cuja energia de ligação típica é da ordem de 1 a 10 eV para os átomos quimicamente absorvidos e de menos que 0,5 eV para os átomos fisicamente absorvidos.

O seguinte processo observável é a densificação do material (zona D), especialmente útil no caso do crescimento de filmes para aplicações como revestimento protetores.

Se a energia de assistência aumenta acima de 1 keV, os fenômenos de implantação começam a ser dominantes (zona I) resultando na densificação do material.

Incrementos adicionais da potência de assistência levam ao surgimento de defeitos nos filmes, acompanhados de incipientes fenômenos de erosão física (zona R) que podem limitar consideravelmente a espessura final alcançável nos filmes.

Finalmente, acima de um determinado limiar de assistência, o crescimento dos filmes é completamente impedido pela elevada intensidade dos processos de erosão (zona "Sem filmes").

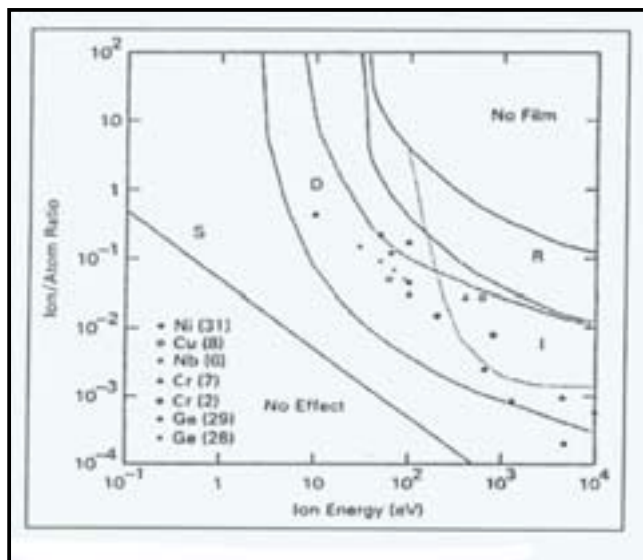


Figura 3.4 : Regimes de assistência em função da energia e a proporção íons / átomos utilizados [15].

No caso de se utilizar na assistência íons capazes de reagir quimicamente com o material em crescimento, temos o processo de assistência reativa. O crescimento de nitretos, carbetos e óxido é um dos campos em que esta técnica é amplamente utilizada. Uma de suas grandes vantagens é o alto grau de controle da composição química dos filmes obtidos.

3.3 Propriedades mecânicas e tribológicas

O interesse no estudo das propriedades mecânicas em filmes finos é focalizado em duas importantes conjecturas. O primeiro, é o interesse da pesquisa básica em determinar a magnitude e a origem da tensão interna e utilizar meios de minimizar ou controlar esta tensão. O segundo, o mais importante, é o interesse pelas propriedades mecânicas, como a dureza e a resistência ao desgaste para variadas aplicações de diferentes tipos de revestimentos. A energia acumulada resultante da tensão dos filmes tende a aumentar com a espessura, limitando assim o crescimento dos filmes de maiores espessuras porque promove sua delaminação.

As propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes de carbono amorfo e carbono amorfo tipo diamante, seu módulo elástico, dureza, atrito e o desgaste, são de grande interesse para seu uso como um revestimento. A resistência e a rigidez do diamante é proveniente do comprimento de suas ligações químicas, de ligações do tipo σ . O módulo de volume da maioria dos sólidos covalentes varia com o comprimento a_0 da ligação como, $B = (19,71 - 2,2\lambda)a_0^{-3,5}$. Cohen [16], propôs esta fórmula semi-empírica para determinar os módulos de elasticidade de volume, B, de diversos compostos dos grupos IV, III-V e II-VI com a estrutura do diamante onde o módulo de volume B se expressa em Mbar, a_0 é o comprimento de ligação em angströms, e λ é um fator que leva em conta o grau de ionização da ligação entre os átomos e vale 0 para os sólidos homopolares do grupo IV, 1 para os sólidos heteropolares dos grupos III-V e 2 para os compostos de tipo II-VI. As predições obtidas com este modelo semi-empírico se aproximam muito aos valores determinados experimentalmente para os compostos, sendo a qualidade das predições comparável a alcançada em cálculos baseados em primeiros princípios, com a vantagem de economizar tempo em cálculos. Desta expressão, portanto, se deduz que o requerido para se obter módulos elevados podem se resumir na obtenção da baixa ionicidade e comprimento de ligação curta, sendo o composto covalente tetragonal de carbono e nitrogênio (C_3N_4) de módulo superior ao diamante, 461 GPa, comparado ao valor de 442 GPa do diamante.

3.3.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes de carbono amorfo hidrogenado dependem principalmente da força de suas ligações químicas. Suas propriedades mecânicas são inferiores ao diamante por causa dos aglomerados sp^2 e da concentração de hidrogênio. Filmes DLC são caracterizados por sua alta dureza e alta tensão interna. Estas propriedades estão diretamente correlacionadas à densidade de sp^3 de carbonos nos filmes. Sua dureza varia entre 10-80 Gpa e a tensão interna entre 0,5 a 7 Gpa [4]. É possível formular um modelo teórico destas propriedades, começando com a elasticidade das ligações individuais e da conectividade ou da coordenação da rede usando o modelo covalente aleatório de Phillips [17] e de Thorpe [18].

Robertson [19], propôs um modelo para explicar a microestrutura destes tipos de filmes. Neste modelo, a microestrutura seria composta por aglomerados de átomos de carbono com um caracter tipo sp^2 , estes aglomerados são compostos por anéis benzênicos que são responsáveis pelas características tipo grafite, os quais seriam ligados por cadeias lineares curtas de caracter predominante sp^3 . Estas cadeias lineares são as responsáveis pela rigidez do material, e devido ao caracter saturado, seriam também responsáveis pela alta resistividade elétrica.

Angus e Jansen [11] propuseram para os filmes de $a-C:H$ um modelo baseado nas teorias de rede covalente aleatórias de Philips [17] e Thorpe [18]. Uma rede covalente aleatória é dita totalmente vinculada quando o número de vínculos por átomos é igual ao número de graus de liberdade mecânicos por átomos. Partindo dos números de vínculos característicos e da concentração (coordenação 4-carbono sp^3 , coordenação 3-carbono sp^2 e coordenação 1-carbono sp^1 e átomos de hidrogênio), e fixando-se o número de vínculos, Angus e Jansen obtiveram as relações entre a fração atômica de hidrogênio X_H e o número de coordenação médio (m), e entre X_H e a razão entre as ligações sp^3 e sp^2 da rede ou relação sp^3/sp^2 ótima para cada concentração de hidrogênio. Filmes com fração atômica de hidrogênio entre 0,5 e 0,6 possuiriam estruturas com número médio de coordenação próximo ao valor teórico (2,28-2,17) no

qual estão equilibrados os efeitos de estabilização devido as ligações atômicas e os efeitos de desestabilização devido as energias de tensão (causada pelas vibrações e pelas distorções angulares das ligações). Este número de coordenação é alcançado pela incorporação de hidrogênio e pela presença de carbono ligado trigonalmente (sp^3) na rede de carbono. A teoria prediz um intervalo da fração atômica de hidrogênio ($0,167 < X_H < 0,615$), fora do qual, uma rede de hidrocarbonetos aleatórios completamente vinculada não pode existir, pois se $X_H < 0,167$ a rede será supervinculada, e se $X_H > 0,615$ a rede será subvinculada.

A figura 3.5 mostra o diagrama das fases ternárias para a composição e microestrutura de filmes de $a-C:H$. A região achurada é a região onde os filmes não podem ser depositados. Os símbolos sólidos representam medidas da composição de filmes de carbono e hidrogênio [20].

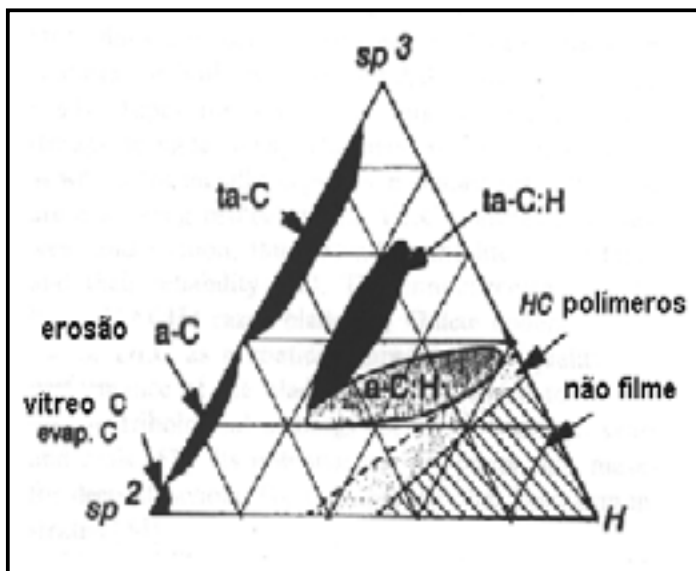


Figura 3.5. Diagrama de fase ternária de carbono e hidrogênio composto de coordenadas sp^3 e sp^2 de átomos de um sistema de carbono e hidrogênio [20].

3.3.1.a Módulo elástico

Todos os objetos são deformáveis. Por isso é possível mudar sua forma e tamanho, ou ambos, aplicando forças externas. Ainda que estas mudanças sejam observadas como deformações em grande escala, as forças internas que resistem à

deformação são devidas às forças de curto alcance entre átomos. A tensão é uma quantidade proporcional à força de deformação ou à força externa por área de seção transversal que atua em um objeto. Portanto, para tensões muito pequenas, a tensão é proporcional ao esforço que é uma medida do grau de deformação. A constante de proporcionalidade depende muito do material que se está deformando e da natureza da deformação. Esta constante é chamada módulo elástico. Quando forças são aplicadas na superfície de um corpo, elas atuam diretamente nos átomos da superfície. As forças são transmitidas indiretamente aos átomos internos da rede que é, portanto, distorcida pela tensão aplicada.

No modelo de duas fases da rede, que consiste de aglomerados de ligações tipo π dispersos em uma segunda fase cuja maioria de ligações é de fase sp^3 altamente inter-cruzadas. O baixo módulo elástico de filmes $a-C:H$ comparado ao do diamante serve para enfatizar que a coordenação de $C-C$ de $a-C:H$ é ainda relativamente baixa. Este material tem a maioria de átomos de carbono em hibridização sp^2 , cerca de 50% de sp^3 e hidrogênio. Sua rigidez origina-se principalmente pelos seus sítios sp^2 . Uma rede puramente de fase sp^2 com comprimento de ligação 1,42 Å tem um módulo elástico, cujo valor equiivale a 30% do diamante, cujo valor é 300 GPa. O módulo máximo observado é 45% deste valor.

3.3.1.b **Dureza**

A dureza é um parâmetro de alta relevância para aplicações tecnológicas de filmes finos. A dureza pode estar relacionada a altas energias de coesão, comprimentos curtos de ligações químicas e a um alto grau de ligações covalente. A dureza de um filme não é somente determinada pela magnitude das forças de interação, mas também pelos mecanismos de formação. Portanto, o valor da dureza pode variar também com a microestrutura e com outros constituintes estruturais como impurezas, defeitos e poros. A medida da dureza, que é uma grandeza macroscópica, é feita com um teste de indentação. Este permite medir a resistência do material a deformações mecânicas através de sua superfície. Para filmes finos, a dureza pode ser medida corretamente somente depois de ter sido

levado em conta os efeitos da profundidade da indentação. Para eliminar os efeitos do substrato na medida da dureza, a razão entre a profundidade de indentação e a espessura da amostra é limitada ao valor crítico de 0,2.

A dureza em filmes $a-C:H$ é de apenas 15% a 20% da dureza do diamante, porque apresenta entre 20% a 50% da fase sp^2 e 20% a 60% de átomos de hidrogênio.

A medida da dureza em filmes de $a-C:H$ deve assegurar que a profundidade da indentação não exceda 20% da espessura do filme e deve permitir a recuperação elástica. O limite na profundidade de indentação é necessário porque o substrato tem freqüentemente uma dureza mais baixa do que a do filme. Por outro lado, se a penetração for demasiado pequena, algum erro aparece por causa da deformação da ponta do indentador. O exemplo extremo é da borracha que tem aparentemente a dureza elevada porque a indentação nela se recupera totalmente. Muitas medidas da dureza em filmes $a-C:H$ contém este erro, dando valores de até 60 GPa para este tipo de filmes. A dureza verdadeira é encontrada estimando a área na condição de carga contra a profundidade do recorte na linha central do deslocamento. A recuperação elástica é significativa em alguns sólidos covalentes. Os valores corrigidos da dureza são tipicamente 30% dos valores não corrigidos. A razão entre a dureza H e o módulo elástico é aproximadamente: $H/E \cong 0,1$. Esta escala pode variar de acordo com as mudanças das ligas que ocorrem nos filmes $a-C:H$ e as mudanças da relação de Poisson.

Na figura 3.6 observamos a dureza versus a tensão de auto-polarização para os filmes de $a-C:H$ obtidos por PECVD a partir do metano por Jiang e colaboradores [21] e os filmes obtidos a partir de benzeno por Koidl e colaboradores [22]. A dureza é muito baixa para $V_b = 0$ V, são filmes $a-C:H$ poliméricos. Então aumenta e passa por um máximo ao redor de 200 V para os filmes do metano visto que aumenta continuamente para as filmes do benzeno. Os dados de Weissmantel [23] sugerem que a dureza diminui novamente para tensão de auto-polarização acima de 1-1,5 kV para filmes depositados a partir do benzeno. Neste caso, os filmes têm um caracter grafitico.

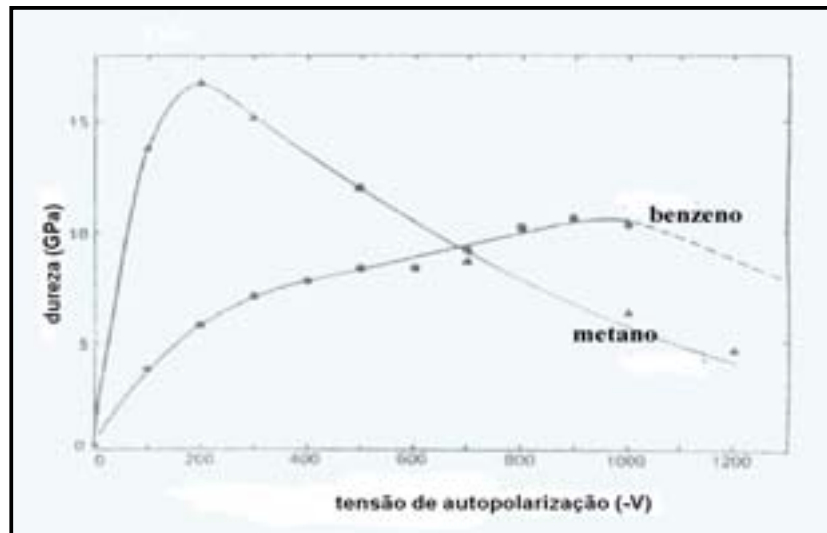


Figura 3.6. Dureza em função da tensão de auto-polarização para filmes $a-C:H$ depositados a partir de metano [21] e benzeno [22].

3.3.1.c Tensão interna

Durante a deposição de filmes existem duas manifestações de tensão interna, que podem ser compressiva ou tensiva. Para determinar estes tipos de tensões em filmes utilizamos a fórmula de Stoney [24]:

$$\sigma = \frac{Eh^2}{6(1-\nu)t} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (3.1)$$

Onde, E é o módulo de Young do Si (equivalente a 112,4 GPa) [25], ν é a razão de Poisson do Si (0,42), t é a espessura do filme, R_i e R_f são os raios de curvatura inicial e final do substrato respectivamente e h é a espessura do substrato. Esta fórmula tem validade só quando a tensão no filme não excede o limite plástico.

Durante o crescimento de filmes desenvolve-se tensão interna, seja por causa da expansão térmica, ou tensões intrínsecas devido a presença de impurezas, de um ordenamento ou reordenamento estrutural, qualquer mecanismo que tenha rearranjo atômico permite o desenvolvimento de tensões internas elevadas. A tensão interna não é função da espessura do filme e pode ser medida pela técnica

de deflexão do substrato ou por medidas de difração de Raio-X, este último no caso de amostras cristalinas ou policristalinas.

O problema principal dos filmes de $a-C:H$ é que eles geralmente têm uma substancial tensão intrínseca. Isto limita a aderência dos filmes mais espessos em alguns substratos onde não é formado uma camada adesiva, como no caso do silício, em que é formada uma camada de SiC na interface. O problema de aderência adesiva de filmes finos acontece quando a tensão interna excede a um valor crítico. A aderência é uma medida empírica no teste de ranhura com uma ponta de agulha através de aumento contínuo de força normal até que o filme começa a descolar para uma dada carga, chamada de carga crítica.

3.3.2 **Propriedades tribológicas**

A tribologia consiste no estudo da adesão, atrito, desgastes, erosão, lubrificação, etc. Para a engenharia existem três pontos importantes que relacionam o comportamento tribológico de materiais que pode ser distinguido baseado nas magnitudes relativas de atrito e desgastes:

- a) Quando o atrito e desgaste são ambos baixos, como ocorre em aplicações em engrenagens, eixos, etc.
- b) Para o atrito elevado e o desgaste baixo, esta combinação de propriedades é utilizada para transmitir potência, como na embreagem.
- c) Atrito é baixo e o desgaste alto, este caso é a situação que prevalece durante o processo de remover o material tais como mecanismos, de corte e de trituração.

3.3.2.a **Atrito**

O estudo da engenharia de superfície caracteriza os materiais por sua rugosidade e pela densidade de picos ou asperezas com uma dada distribuição das alturas. A superfície pode ser caracterizada pelos contatos dos picos da aspereza, ou a soma total destes tipos de contato de áreas localizadas, o qual representa a real área de contato entre as superfícies. O maior contato entre as superfícies

gera um aumento do atrito por causa do desgaste abrasivo, corrosão da superfície, devido ao aumento de contato entre duas superfícies. As superfícies de materiais podem ser gases, fluidos (óleo), ou camada de sólido lubrificantes como o grafite, metais, revestimentos de cerâmicas, etc. O atrito é originado por contatos entre as superfícies de dois corpos, ao ser aplicado uma força tangencial na superfície de contato. Elas estão governadas, em escala macroscópica por leis empíricas, chamadas de leis de Amonton. Este fenômeno é muito complicado e dependem fortemente do estado da superfície em contato, como o grau de polimento, oxidação, lubrificantes e umidade.

Uma importante série de aplicações envolve a lubrificação seca de partes em movimentos onde a lubrificação por fluidos não é possível, isto é, a altas e baixas temperaturas ou pressões. Filmes finos com atrito baixo, compostos de calcogênitos, óxidos, fluorados, ou carbono são usados, como por exemplo o MoS_2 , que é um lubrificante sólido e pode ser depositado, por exemplo, pela técnica de erosão catódica com alvo de MoS_2 em um ambiente que ou não conter H_2S . Há basicamente três regimes de atrito, sempre em escala macroscópica. Em cargas baixas, o atrito ocorre pelo mecanismo da adesão, o contato é elástico e não deixa nenhuma ranhura permanente. Em cargas moderadas, a deformação da superfície por ranhuras é permanente. Para cargas elevadas, se produz uma total ruptura e deformações na superfície. O diamante, propriamente dito, tem um coeficiente de atrito baixo, devido a uma combinação de seu módulo elástico elevado e de sua baixa adesão. A adesão baixa é devida à passivação de sua superfície com ligações estáveis $\text{C}-\text{H}$. Filmes $a-\text{C}$ e $a-\text{C}:\text{H}$ devem ter o comportamento de atrito similar ao diamante, mas coeficientes de atrito absolutos mais elevados, porque têm a adesão baixa, e pequeno módulo elástico embora superfícies passivadas. O atrito baixo de $a-\text{C}:\text{H}$ em circunstâncias secas é consistente com este comportamento, mas é difícil esclarecer a dependência com a umidade [26].

Prioli e colaboradores [27] estudaram a rugosidade e o atrito de filmes $a-\text{C}:\text{H}$. Ao incorporar-se nitrogênio na microestrutura destes filmes, tem-se como resultado que a rugosidade aumenta. O coeficiente de atrito é medido por Microscopia de Força Atômica, é constante ao variar a incorporação de nitrogênio

de 0 a 11 at. %. Em ambos os casos, o resultado é proporcional a fração de ligações de carbono sp^2 .

As propriedades de atrito em filmes $a-C:H$ depositados a partir de etileno foram estudadas por Enke e colaboradores [28]. O coeficiente de atrito aumenta fortemente com a umidade atmosférica, de valores de 0,001 em ultra-alto vácuo para 0,30 na umidade relativa de 100% [29]. Existe também uma dependência do coeficiente de atrito em filmes $a-C:H$ com a caracterização de hidrogênio.

3.3.3.b Desgaste

O desgaste é definido como a progressiva remoção do material durante o movimento relativo. Vários mecanismos podem ser identificados para caracterizar o desgaste das superfícies, tais como a adesão, a abrasão e o triboquímico. O desgaste adesivo ocorre pelo contato adesivo com a aspereza e com o aumento da tensão localizada das duas superfícies em contato. Se a ligação for fraca, não ocorre nenhum tipo de desgaste. Se a ligação de contato for forte, ocorrem ranhuras no material mais fraco, transferindo o material à superfície mais resistente. O desgaste abrasivo ocorre em contatos entre materiais de dureza diferentes. Ocorrem sulcos, pela micro ruptura ou pela deformação plástica local da superfície mais macia. A taxa do desgaste é dada a extensão de ranhura. O desgaste adesivo e as taxas abrasivas do desgaste de uma superfície variam inversamente com sua dureza. O desgaste triboquímico é a forma de desgaste principal no diamante no meio ambiente. Ocorre em velocidades elevadas com aumento gradual no coeficiente de atrito que aquece o local de contato, convertendo o diamante em grafite e o oxida formando CO_2 , principalmente em contato com o aço onde o ferro age como catalisador desta transformação. Um grande número de testes de desgaste foram realizados em carbono amorfo hidrogenados. O abrasivo desgaste foi observado em filmes $a-C:H$, quando a taxa de desgaste variou inversamente com sua dureza. A taxa do desgaste abrasiva de filmes $a-C:H$ aumenta por um fator de quase 10 enquanto a dureza cai com

a concentração de hidrogênio variando de 0 a 60%, o que é consistente com as expectativas [30].