

**Universidade do Vale do Paraíba**  
**INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO**

PAULO CESAR DE MATOS

**INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO SOBRE A DUREZA E A TENSÃO  
(STRESS) INTRÍNSECA DOS FILMES FINOS AMORFOS DE  
CARBONO-NITROGÊNIO**

São José dos Campos, SP  
2006

PAULO CESAR DE MATOS

**INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO SOBRE A DUREZA E A TENSÃO  
(STRESS) INTRÍNSECA DOS FILMES FINOS AMORFOS DE  
CARBONO-NITROGÊNIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física e Astronomia da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Johnny Vilcarromero Lopez.

São José dos Campos, SP  
2006

M382i

Matos , Paulo César de

Influência das propriedades estruturais e parâmetros de deposição sobre a dureza e o stress intrínseco dos filmes finos amorfos de carbono-nitrogênio /Paulo César de Matos. São José dos Campos: UniVap, 2006.

130 f.: il.; 31cm.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba.2006.

1.Filmes finos 2. Ligas de carbono 3.Física da matéria condensada I. Lopez, Johnny Vilcarromero, Orient. II. Título

CDU: 538.9

Autorizo , exclusivamente para fins acadêmicos e científicos a reprodução parcial ou total desta dissertação , por processo fotocopiador ou transmissão eletrônica.

Aluno: Paulo Cesar de Matos

Data: 19/OUTUBRO/2006



**“INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO  
SOBRE A DUREZA E STRESS INTRÍNSECO DOS FILMES FINOS AMORFOS DE  
CARBONO-NITROGÊNIO”**

Paulo César de Matos

Banca Examinadora:

Prof. Dr. **PAULO ROXO BARJA** (UNIVAP)



Prof. Dr. **JOHNNY VILCARROMERO LOPEZ** (UNIVAP)



Prof<sup>ª</sup>. Dra. **ELIDIANE CIPRIANO RANGEL** (UNESP)



Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco  
Diretor do IP&D - UniVap

Dedico este trabalho à minha família, cujo apoio e compreensão foram fundamentais durante este curso e, principalmente, nos últimos meses que dediquei à preparação desse trabalho.

## **Agradecimentos**

Ao professor Johnny pela orientação, esclarecimentos e disposição em ajudar.

Aos colegas do curso pela amizade e bons momentos. Em especial, à amiga Eliane, pelo companheirismo e principalmente inestimável trabalho relacionado às deconvoluções dos espectros.

Ao professor Abalde, coordenador do curso de mestrado em Física e Astronomia, pelo pronto e atencioso atendimento ao longo do curso.

Aos funcionários do LAS (Laboratório Associado de Sensores e Materiais) – INPE, doutores Evaldo José Corat e Antônio Fernando Beloto, pelo auxílio na obtenção dos espectros Raman e na medição das espessuras dos filmes.

Ao Doutor Nilson Cristino da Cruz, do Grupo de Plasma e Materiais/Engenharia de Controle e Automação da UNESP de Sorocaba, pelas medições de dureza.

Ao Doutor Marco Alayo, do GNMD (Grupo de Novos Materiais e Desenvolvimento) da Escola Politécnica da USP, pelo auxílio prestado na obtenção dos espectros FTIR, na medição do stress intrínseco e disponibilização dos substratos de silício.

À FUNDESP (Fundo de Desenvolvimento da Educação em São Paulo) pelo auxílio financeiro.

À FAPESP e a UNIVAP pelo suporte da pesquisa.

## Influência das propriedades estruturais e parâmetros de deposição sobre a dureza e a tensão (stress) intrínseca dos filmes finos amorfos de carbono-nitrogênio

### Resumo

Os filmes finos amorfos de carbono-nitrogênio vêm ganhando importância crescente devido a variada gama de aplicações atuais e principalmente ao grande potencial de aplicações futuras. Realmente, a combinação simultânea de propriedades químicas, óticas, magnéticas, elétricas e mecânicas faz destes filmes uma alternativa única como revestimento protetivo de componentes eletromecânicos. Este trabalho utilizou a técnica *rf-magnetron sputtering* para o crescimento de filmes em substratos de silício sob pressão de 0,7 Pa ( $7,0 \times 10^{-3}$  mbar) e temperatura mantida dentro de  $50 \pm 5$  °C. O gás escolhido para o bombardeamento do alvo foi o Argônio. O objetivo do trabalho foi conseguir o melhor balanceamento entre a dureza e o stress intrínseco dos filmes tentando-se simultaneamente maximizar o primeiro e minimizar o segundo e, ainda, relacioná-los com os parâmetros do processo de deposição e propriedades estruturais. Numa primeira etapa, produziram-se amostras com filmes de carbono amorfo obtidas a partir de potências de radiofrequência de 30 a 480 W. Na segunda etapa, os filmes foram gerados introduzindo-se na câmara de deposição, além do argônio, o gás  $N_2$  em fluxos variando de 0 a  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , obtendo-se filmes amorfos de ligas  $CN_x$ . Na terceira e última etapa, geraram-se filmes de ligas amorfas CN hidrogenadas obtidas a partir da introdução na câmara de gás do gás  $H_2$  em fluxos de 0 a  $70 \text{ cm}^3/\text{min}$ . O indicador utilizado em cada etapa para definir o melhor nível do parâmetro que se variou no processo, foi a participação percentual estimada das ligações atômicas do tipo  $sp^3$ . Assim, na primeira etapa, as potências escolhidas foram de 50 e 100 W que apresentaram participação  $sp^3$  em torno de 15%. Na segunda, a faixa para o fluxo de nitrogênio entre 0 e  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  apresentou as mais altas participações das ligações  $sp^3$ , entre 15 e 17%. Na terceira etapa, os filmes a-CN:H produzidos com fluxo de  $H_2$  variando de 0 a  $70 \text{ cm}^3/\text{min}$  e de  $N_2$ , fixo em  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , gerou filmes com até 50% de ligações  $sp^3$  quando o fluxo de hidrogênio foi de  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ . As taxas de deposição foram crescentes quando se elevaram a potência e fluxo de nitrogênio, e decrescentes na terceira etapa, à medida que se aumentou o fluxo de hidrogênio. Este decréscimo teve como causa provável o *resputtering* cujo efeito prático foi a geração de filmes bastante desuniformes e de muito baixa espessura média (em torno de 100 nm). As durezas médias obtidas para os filmes de carbono amorfo atingiram o máximo de 15,5 GPa quando a potência de radiofrequência ficou no mínimo, isto é, 30 W. Na segunda etapa, a introdução de nitrogênio reduziu a dureza para a faixa 7,5 a 8,0 GPa e, na terceira etapa, os filmes a-CN:H chegaram ao máximo de 11,9 GPa quando o fluxo de  $H_2$  ficou em  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ , reduzindo-se à medida que se aumentava o fluxo do gás. Quanto ao stress intrínseco, os filmes a-CN apresentaram valores próximos de 0, com exceção das amostras produzidas com o mais alto fluxo de nitrogênio ( $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Esta amostra apresentou um stress compressivo de 0,150 GPa, mesmo tendo a mais baixa percentagem de ligações  $sp^3$ . Trata-se de um valor interessante, já que filmes compressivos são associados a maior densidade, menor nível de defeitos e mais altas participações de ligações  $sp^3$ . A combinação de durezas numa faixa mediana com o stress compressivo relativamente alto é desejável para aplicações que priorizem nos filmes, baixa fricção e aderência confiável ao substrato, sem perda excessiva de dureza. Quanto aos filmes a-CN:H, à medida que se elevou o fluxo na câmara, o stress médio compressivo reduziu-se de 0,095 GPa até próximo de 0, porém com margens de erro excessivamente altas provocadas provavelmente pela grande desuniformidade dos filmes e espessuras médias muito baixas.

Palavras-chave: carbono amorfo, *sputtering*, filmes finos, dureza, stress intrínseco.

## Influence of the structural properties and deposition parameters on the hardness and intrinsic stress of amorphous carbon-nitrogen thin films

### Abstract

The amorphous thin films of carbon-nitrogen have been increasing importance due to its varied range of present, and mainly, future employments. In fact, the simultaneous association of chemical, optical, magnetic, electrical and mechanical properties makes these films a unique alternative as protective coatings for electromechanical devices. This work used the rf magnetron sputtering technique for the films growing on silicon substrate under pressure around 0,7 Pa ( $7,0 \times 10^{-3}$  mbar and temperature of  $50 \pm 5$  °C. The chosen gas to the target bombardment was Argon. The objective of this work was to reach a good balance between hardness and intrinsic stress of the films, trying simultaneously to maximize the first one, minimize the second one and also, relate them with deposition process parameters and structural properties. In a first stage were produced samples with amorphous carbon films obtained with radiofrequency powers of 30 to 480 W. In the second stage, films were generated by introducing in the deposition chamber, in addition to argon, the gas nitrogen in flows varying from 0 to 100 cm<sup>3</sup>/min, achieving amorphous films of CN<sub>x</sub> alloys. In the third and last stage, were generated hydrogenated amorphous CN<sub>x</sub> films obtained from H<sub>2</sub> introduction in the chamber varying flows from 0 to 70 cm<sup>3</sup>/min. The indicator used in each stage in order to define the best level of the variable parameter in this process, was the estimated sp<sup>3</sup> percentage content for atomic bonds. So, in the first stage, the chosen powers were 50 and 100 W which presented sp<sup>3</sup> content around 15%. In the second stage, the N<sub>2</sub> flow range 10 to 30 cm<sup>3</sup>/min presented the highest sp<sup>3</sup> contents, 15 to 17%. In the third one, a-CN:H films produced with H<sub>2</sub> flows varying from 0 to 70 cm<sup>3</sup>/min and N<sub>2</sub> flow fixed at 20 cm<sup>3</sup>/min, generated films with 50% maximum of sp<sup>3</sup> bonds, when the H<sub>2</sub> flow was 10 cm<sup>3</sup>/min. The deposition rates were crescent when power and N<sub>2</sub> flows were elevated and decrescent in the third stage, as H<sub>2</sub> flow was increased. This reduction might has been caused by the resputtering, whose practical effect was the generation of films with extremely variable and very small thickness (< 100 nm). The hardness obtained to amorphous carbon reached 15,5 GPa maximum, when the power was minimum (30 W). In the second stage, the nitrogen introduction reduced hardness to 7,5 – 8,0 GPa, and in the third one, the a-CN:H films reached 11,9 GPa maximum when the H<sub>2</sub> flow was 10 cm<sup>3</sup>/min, decreasing as the gas flow was elevated. In relation to intrinsic stress, the a-CN films presented values around zero, except for the samples produced with the highest nitrogen flow (100 cm<sup>3</sup>/min). These samples presented compressive stress of 0,150 GPa, even with the lowest sp<sup>3</sup> bonds content. This is an interesting result because in the literature, compressive films are associated to higher densities, lower defect levels, however, to higher sp<sup>3</sup> bonding contents. The simultaneous combination of hardness presenting median values, with median compressive stress is desirable for practical employments in which low friction factor is a priority, reliable adhesion in relation to the substrate, without excessive hardness loss. Regarding to the a-CN:H films, as H<sub>2</sub> flow was increased, the average compressive stress was reduced from 0,095 GPa to a stress around zero, however with range errors extremely high, which were probably caused by very high variation and very low average of the films' thickness.

Keywords: amorphous carbon, sputtering, thin films, hardness, intrinsic stress.

## Lista de figuras

Figura 1 – (a) Estrutura cristalográfica do diamante, (b) Compactação dos átomos de C do diamante.....	6
Figura 2 – (a) Estrutura do grafite; (b) Deslocamento relativo dos planos gráfiticos, (c) Compactação dos átomos de C nos planos basais da estrutura gráfitica.....	6
Figura 3 - Representação esquemática das hibridizações $sp^3$ , $sp^2$ e $sp^1$ (à esquerda); estruturas cristalinas do carbono (centro); estruturas amorfas do carbono (à direita).....	8
Figura 4 - Principais configurações do nitrogênio dentro da matriz de carbono. Cada ponto significa um elétron não parelhado.....	11
Figura 5 - Diagramas de níveis representando a energia dos estados de vibração de uma molécula.....	15
Figura 6 - Espectros Raman de filmes a-C obtidos com diferentes comprimentos de onda.....	16
Figura 7 - Modelo de três estágios mostrando a variação das configurações $sp^2$ para o carbono amorfo.....	19
Figura 8 - Quatro formas de absorção no infravermelho do nitreto de carbono amorfo com suas principais características espectrais.....	21
Figura 9 - Esquema de <i>sputtering</i> convencional.....	24
Figura 10 - Cinética de partículas no <i>magnetron sputtering</i> .....	25
Figura 11 - Ilustração da formação de vazios nos contornos de grão, quando do crescimento do filme.....	27
Figura 12 - Curvas teóricas e pontos relativos a medições feitas em filmes ta-C produzidos por MSIBD.....	29
Figura 13 – Representação esquemática do modelo de subimplantação.....	30
Figura 14 - Stress tensivo - filmes bastante defeituosos.....	33
Figura 15 - Stress compressivo - filmes com poucos defeitos.....	34
Figura 16 - Típica curva carga-deslocamento obtida usando um equipamento de monitoração da profundidade.....	37
Figura 17 - Representação esquemática da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima e após a retirada do indentador.....	38

Figura 18 – Espectros Raman dos filmes a-C sobre titânio, silício e quartzo obtidos durante este trabalho.....	42
Figura 19 - Espectro Raman de um filme a-CN <sub>x</sub> :H, ajustado por duas gaussianas.....	46
Figura 20 - Sistema para espectroscopia micro-Raman <i>Renishaw 2000</i> .....	47
Figura 21 - Espectro FTIR deconvoluído de uma amostra a-CN.....	48
Figura 22 - Sistema de deposição do <i>rf-magnetron sputtering</i> .....	49
Figura 23 - Esquema do conjunto de bombas responsáveis pelo vácuo da câmara de deposição por <i>sputtering</i> .....	50
Figura 24 - Perfilômetro Alpha-Step 500 da Tencor.....	52
Figura 25 - Diagrama esquemático do método ótico utilizado para medida do raio de curvatura dos substrato.....	54
Figura 26 - Curva carga <i>versus</i> deslocamento para carregamento elasto-plástico seguido por descarga elástica.....	57
Figura 27 - <i>Nanoindentador Hysitron Triboindenter</i> .....	58
Figura 28 - Impressão deixada por um indentador como o utilizado nas medições das amostras deste trabalho.....	59
Figura 29 - Intensidade dos picos L, D e G nas amostras dos filmes obtidos através da variação da potência de rádio-freqüência.....	63
Figura 30 – Posição do pico G e razão I <sub>d</sub> /I <sub>g</sub> e como funções da potência de rádio-freqüência.....	64
Figura 31 - Espectros FTIR das amostras obtidas com diversos valores de potência de rádio-freqüência.....	65
Figura 32 - Variação da área da banda de absorção em torno de 1200 cm <sup>-1</sup> como função da potência de rádio-freqüência.....	66
Figura 33 – Área da banda de absorção próxima a 1500 cm <sup>-1</sup> como função da potência de rádio-freqüência.....	66
Figura 34 – Visão da superfície do substrato polido obtida por microscopia de força atômica. A escala é dada em μm.....	68
Figura 35 – Visão da superfície do filme a-C crescido em substrato de titânio não polido, obtida por microscopia de força atômica. A escala é dada em μm.....	68

Figura 36 – Durezas medidas em função da profundidade de indentação obtidas em filmes crescidos sobre lâminas de titânio não polido.....	69
Figura 37 – Dureza dos filmes a-C como função da profundidade de indentação.....	70
Figura 38 - Espectros Raman das amostras a-C:N <sub>x</sub> , para os diferentes fluxos de nitrogênio utilizados.....	73
Figura 39 – Posição do pico G (a) e razão I <sub>d</sub> /I <sub>g</sub> (b) em função do fluxo de nitrogênio (série produzida com potência de 100 W).....	74
Figura 40 – Posição do pico G (a) e razão I <sub>d</sub> /I <sub>g</sub> (b) em função do fluxo de nitrogênio (série produzida com potência de 50 W).....	75
Figura 41 – Espectros FTIR obtidos das amostras com diferentes fluxos de nitrogênio: (a) série produzida com 100 W; (b) série produzida com 50W.....	76
Figura 42 - Áreas da banda de absorção próxima a 1200 cm <sup>-1</sup> em função da variação do fluxo de N <sub>2</sub> .....	77
Figura 43 - Áreas da banda de absorção próxima a 1500 cm <sup>-1</sup> em função da variação do fluxo de N <sub>2</sub> .....	77
Figura 44 – Gráfico de dureza em função da profundidade de indentação.....	78
Figura 45 – Durezas dos filmes a-CN produzidos com potências de 50 e 100 W, em função dos fluxos de nitrogênio experimentados.....	80
Figura 46 – Pontos relativos às medições do stress intrínseco dos filmes a-CN produzidos com 50 W, em função dos fluxos de nitrogênio experimentados.....	81
Figura 47 – Espectros Raman das amostras de filmes a-CN:H obtidos para cada fluxo de hidrogênio.....	83
Figura 48 - Posições do pico G e relações I <sub>d</sub> /I <sub>g</sub> , em função do fluxo de hidrogênio.....	84
Figura 49 – Espectros FTIR das amostras de filmes a-CN:H obtidas para cada fluxo de hidrogênio..	85
Figura 50 – Durezas dos filmes a-CN:H produzidos com 100 W, em função dos fluxos de hidrogênio.....	86
Figura 51 – Durezas dos filmes a-CN:H, produzidos com potência de 100 W, em função dos fluxos de hidrogênio experimentados.....	87
Figura 52 – Stress intrínseco da série de filmes a-CN:H produzidos com potência de 100 W, em função dos vários fluxos de hidrogênio experimentados.....	89

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Incertezas na medição das espessuras dos filmes.....	53
Tabela 2 – Espessuras e taxas de deposição das amostras de a-C.....	62
Tabela 3 – Valores médios de dureza obtidos com as diferentes potências do experimento.....	70
Tabela 4 – Espessura e taxa de deposição das amostras de a-C:N produzidas com potência de 100 W, em função do fluxo de nitrogênio.....	72
Tabela 5 – Espessura e taxa de deposição das amostras a-C:N produzidas com potência de 50 W, em função do fluxo de nitrogênio.....	72
Tabela 6 – Valores médios de dureza obtidos com diferentes fluxos de nitrogênio.....	79
Tabela 7 – Espessuras e taxas de deposição dos filmes a-CN:H, produzidos com 100 W obtidos variando-se os fluxos de hidrogênio.....	82
Tabela 8 – Durezas dos filmes a-CN:H (série produzida com 100 W) obtidas para cada fluxo de hidrogênio.....	87

## Lista de símbolos

a-C – carbono amorfo;

$\mu\text{m}$  – micrometro;

a-CN - liga amorfa carbono-nitrogênio;

a-CN:H - liga amorfa hidrogenada de carbono-nitrogênio;

Ar – Argônio;

Bias – tensão de autopolarização;

$\text{C}_3\text{N}_4$  – nitreto de carbono;

cm – centímetro;

$\text{cm}^3/\text{min}$  – centímetros cúbicos por minuto;

DC – corrente contínua;

DLC – *diamond-like carbon*;

FTIR – *Fourier Transform Infra Red* (espectroscopia de transmissão na região do infravermelho por transformada de Fourier);

Gbit – Gigabit;

GPa - gigapascal;

H – *hardness* (dureza);

$\text{H}_2$  - hidrogênio molecular;

in – *inch* (polegada);

LVDT - *Linear Variable Differential Transformer* (transformada diferencial linear variável);

M – molaridade;

mbar – milibar;

MHz – Megahertz

min – minuto;

mm – milímetro;

MSIBD - *Mass Selected Ion Beam Detector* (detector de massa selecionada num feixe de íons);

N – Newton

N<sub>2</sub> –nitrogênio molecular;

nc-G – grafite nanocristalino;

NH<sub>3</sub> – molécula de amônia;

nm – nanometro;

nN – nanonewton;

°C – Grau Centígrados;

Pa – Pascal;

PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (deposição de vapor químico em plasma assistido);

rf – radiofrequência;

s – segundo;

s/pt – segundos por ponto;

scm - *standard cubic centimeter per minute* (centímetro cúbico por minuto);

SERS – *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (espectroscopia Raman de superfície realçada);

sp – ligação híbrida tripla;

sp<sup>2</sup> - ligação híbrida dupla;

sp<sup>3</sup> – ligação híbrida simples;

ta-C – carbono amorfo tetraédrico;

uma – unidade de massa atômica;

UV – ultravioleta;

V – volt;

W – watt;

p – representação de ligação entre planos;

s – representação de ligação sobre o eixo molecular.

## Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	5
2.1 O Carbono: características e formas em que é encontrado.....	5
2.2 O Carbono Amorfo.....	7
2.3 O nitrogênio e o hidrogênio na matriz de carbono amorfo.....	10
2.4 Efeito Raman/Espectroscopia Raman.....	14
2.4.1 Espectro Raman de sistemas de carbono (e nitreto de carbono).....	16
2.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	20
2.5.1 Espectros no infravermelho para os filmes de carbono amorfo.....	21
2.6 <i>Sputtering</i> .....	22
2.7 <i>Magnetron Sputtering</i> .....	25
2.8 Tensão (stress) em filmes finos.....	26
2.8.1 Stress Tensivo, Stress Compressivo.....	32
2.9 Dureza.....	34
2.9.1 Microdureza, indentação e nanoindentação.....	35
2.9.2 Dureza dos filmes finos de carbono amorfo hidrogenados e/ou nitrogenados.....	39
3. Material e métodos.....	41
3.1 Escolha do substrato.....	41
3.2 Método de preparação das amostras.....	42
3.2.1 Limpeza dos substratos.....	42
3.2.2 Geração das amostras (substratos + filmes).....	43
3.3 Determinação da relação $I_d / I_g$ e posição do pico G.....	46
3.4 Obtenção e utilização dos espectros no infravermelho (FTIR).....	48
3.5 Sistema de deposição do <i>rf magnetron sputtering</i> .....	49
3.6 Medição da espessura dos filmes.....	52
3.7 Medição do stress intrínseco.....	53
3.8 Medição da dureza .....	56
4. Resultados.....	61
4.1 Resultados da primeira etapa: filmes de carbono amorfo.....	61
4.1.1 Taxa de deposição.....	61
4.1.2 Propriedades estruturais.....	62

4.1.2.1 Espectros Raman.....	62
4.1.2.2 Espectros no Infravermelho.....	64
4.1.3 Propriedades mecânicas.....	67
4.1.3.1 Dureza.....	67
4.1.3.2 Stress Intrínseco.....	71
4.2 Resultados da segunda etapa: filmes de ligas amorfas $CN_x$ .....	71
4.2.1 Taxa de Deposição.....	71
4.2.2 Propriedades estruturais.....	72
4.2.2.1 Espectros Raman.....	72
4.2.2.2 Espectros no Infravermelho.....	75
4.2.3 Propriedades Mecânicas.....	78
4.2.3.1 Dureza .....	78
4.2.3.2 Stress Intrínseco.....	80
4.3 Resultados da terceira etapa: filmes de nitreto de carbono amorfo hidrogenados.....	82
4.3.1 Taxa de Deposição.....	82
4.3.2 Propriedades Estruturais.....	83
4.3.2.1 Espectros Raman.....	83
4.3.2.2 Espectros no Infravermelho.....	84
4.3.3 Propriedades Mecânicas.....	85
4.3.3.1 Dureza.....	85
4.3.3.2 Stress Intrínseco.....	88
5. Discussão.....	90
5.1 1ª etapa: Filmes de a-C → Definição da potência de rádio-freqüência.....	90
5.1.1 Taxa de deposição.....	90
5.1.2 Propriedades Estruturais.....	90
5.1.3 Propriedades Mecânicas.....	91
5.2 2ª etapa: Filmes de a-CN → Definição do fluxo de nitrogênio.....	93
5.2.1 Taxa de deposição.....	93
5.2.2 Propriedades Estruturais.....	93
5.2.3 Propriedades Mecânicas.....	94
5.3 3ª etapa: Filmes a-CN:H → definição do fluxo de hidrogênio.....	97
5.3.1 Taxa de Deposição.....	97
5.3.2 Propriedades Estruturais.....	98
5.3.3 Propriedades Mecânicas.....	99

6. Conclusões.....	103
Trabalhos decorrentes.....	106
Referências Bibliográficas.....	107



## 1. Introdução

No grande grupo que compõe a família dos carbonos amorfos há um subgrupo que desde os anos 80, vem ganhando importância e interesse do mundo científico: os *diamond-like carbon*, ou abreviadamente, DLC, uma variedade de carbono amorfo (a-C). Em anos mais recentes se registrou importantes avanços na ciência do carbono, sobretudo no desenvolvimento dos métodos de deposição de filmes finos de carbono amorfo (CASIRAGHI, FERRARI, ROBERTSON; 2005).

Os DLCs têm sido obtidos na forma de filmes finos ( $< 1 \mu\text{m}$ ) crescidos através de vários tipos de técnicas, uma das quais, a de *rf-magnetron sputtering*, utilizada neste trabalho. Crescidos e aderidos a substratos (mais comumente metálicos), os DLCs encontram ampla gama de aplicações.

Atualmente, estes filmes vêm sendo utilizados como revestimentos protetivos em discos óticos e magnéticos de armazenamento de dados, dispositivos biomédicos e dispositivos microeletromecânicos (por exemplo, cabeçotes de leitura). Subjacente à importância tecnológica destes filmes, está uma associação única de propriedades óticas, químicas, mecânicas, magnéticas e baixa rugosidade (pequeno coeficiente de atrito). Entretanto, não há ainda um completo entendimento acerca do seu crescimento e estrutura (MOSELER *et al.*, 2005).

No final dos anos 80, Cohen e Liu previram um hipotético composto; o  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  (fase de estrutura hexagonal) com dureza e módulo elástico comparáveis ao do diamante, material mais duro conhecido. Na tentativa, até hoje mal sucedida, de sintetizar este

composto, tem-se obtido três tipos de microestruturas, nenhuma das quais é a desejada fase cristalina. Algumas são completamente amorfas, outras contêm grãos cristalinos dentro de uma matriz amorfa, ou ainda, constituídos por uma complexa rede de planos basais grafíticos. Além disso, a maioria das evidências relativas à formação de grãos cristalinos é indireta e medições de ordem mecânica não puderam ser feitas devido ao fato de estes grãos serem demasiadamente pequenos (SUNDGREN, 1998). Ainda assim, os filmes de carbono amorfo nitrogenados ( $a\text{-C:N}$ ), como também os hidrogenados ( $a\text{-C:H}$ ) com graus variados de ligações atômicas do tipo  $sp^3$ , obtidos por diversas técnicas de deposição mostraram propriedades muito interessantes, garantindo os aplicativos já citados e intensificando o interesse científico.

Neste trabalho estudou-se os filmes de carbono amorfo, sendo ressaltada a influência dos parâmetros de processo que lhe deram origem, amparando-se na literatura disponível. Os experimentos, cronologicamente, e para fins de apresentação de resultados, estão divididos em três etapas. Cada uma delas tem definida a sua meta explicitamente.

Etapa 1: Filmes  $a\text{-C}$  – Definição da potência de rádio-freqüência.

Etapa 2: Filmes  $a\text{-CN}$  – Definição da vazão de nitrogênio dentro da câmara.

Etapa 3: Filmes  $a\text{-CN:H}$  – Definição da vazão de hidrogênio dentro da câmara.

Cada um destes três parâmetros do processo será variado, servindo os resultados obtidos, após análises das respectivas amostras, de base para a execução da etapa subsequente. O principal indicador que serviu como instrumento de escolha do melhor

nível de cada um dos três parâmetros citados, foi a percentagem estimada de ligações do tipo  $sp^3$ , pois com ela estão relacionados os objetivos deste trabalho. Este indicador, não somente é citado fartamente na literatura como de vital importância para a consecução daqueles objetivos, como também é estimável a partir de equipamento razoavelmente acessível. Isto evitou lentidão excessiva nos processos de aquisição de informações e de decisão quanto ao que deve ser feito na etapa seguinte.

Os objetivos deste trabalho podem ser declarados, como segue: **após adição de nitrogênio e hidrogênio na matriz de carbono amorfo, avaliar a dureza e a tensão intrínseca dos filmes, relacionando as suas propriedades estruturais com os parâmetros do processo de deposição, isto é, entendendo ou formulando hipóteses que visem a relação causa-efeito.**

No que concerne à tensão intrínseca, quando alta, ela é citada como importante obstáculo para o domínio das tecnologias de deposição dos filmes finos de carbono amorfo. Cabe mencionar que o termo **tensão intrínseca**, repetido muitas vezes neste trabalho, é referido na literatura como **stress intrínseco**.

Relativamente à dureza dos filmes, em princípio, quanto mais elevada melhor, já que dos filmes se espera resistência ao desgaste por atrito.

O desafio que se impõe, é o da forte tendência de que os objetivos “alta dureza/baixa tensão” sejam mutuamente exclusivos, isto é, filmes mais duros implicariam maior tensão. Assim, na verdade, sob a declaração dos objetivos está a intenção de conseguir-se informações visando o equilíbrio mais favorável possível entre ambos, tendo em vista os aplicativos práticos reservados a estes filmes.

De forma sintética e seqüencial, as seções que estruturam este trabalho são:

- Revisão bibliográfica – com informações e conceitos obtidos da literatura sobre os vários aspectos abordados;
- Materiais e métodos – informando sobre os equipamentos e procedimentos operacionais utilizados;
- Resultados – apresentando os espectros, gráficos e tabelas obtidos a partir das amostras geradas;
- Discussão – analisando os resultados, tendo em vista sua convergência ou divergência em relação à literatura sobre o assunto em questão;
- Conclusão – resumindo o que é possível extrair como consequência do processo de discussão que confronta resultados e informações bibliográficas.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 O Carbono: características e formas em que é encontrado

O carbono é bastante difundido na natureza, seja em substâncias orgânicas, seja nas inorgânicas. O diamante e o grafite são as suas formas mais puras, onde ele aparece sob a característica cristalina. Sob a forma não cristalina, isto é, amorfa, é encontrado nos carvões.

Por possuir quatro elétrons na sua última camada (camada L), o carbono é tetravalente, embora em alguns casos não se comporte como tal (exemplo: CO, no qual é bivalente). É útil lembrar que a ligação do carbono se faz quase sempre por covalência, isto é, cada traço em torno do carbono simboliza na verdade um elétron compartilhado entre o carbono e o outro elemento.

Pelo fato de possuir quatro elétrons na última camada, o carbono pode combinar-se, tanto com elementos eletropositivos (menos de quatro elétrons na última camada) como o hidrogênio, por exemplo, quanto com os eletronegativos (mais de quatro elétrons na última camada) como o nitrogênio.

As figuras 1(a) e 2(a) mostram como estão dispostos estruturalmente os átomos de carbono quando constituem o diamante e o grafite, respectivamente. Nota-se que no caso do diamante, a sua estrutura lhe confere grande compactação, isto é, densidade atômica, razão pela qual sua dureza e resistência química são excelentes - figura 1(b). A compactação do grafite é também boa, porém apenas nos planos basais - figura 2(c).

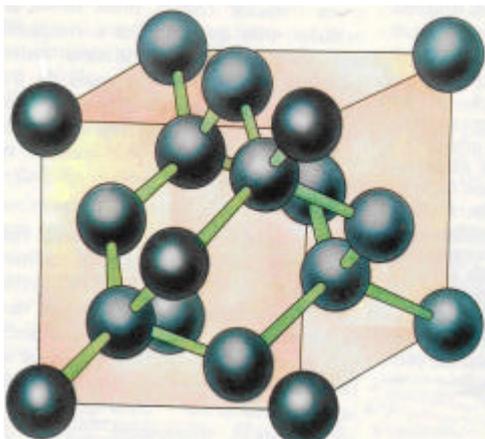
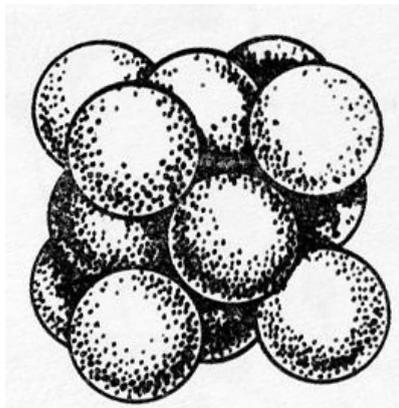


Figura 1 – (a) Estrutura cristalográfica do diamante. (Encyclopaedia Britannica, 1989).



(b) Compactação dos átomos de C do diamante. (LAKHTIN, 1970).

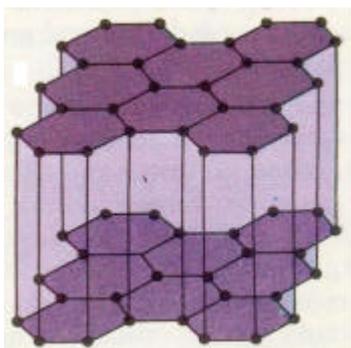
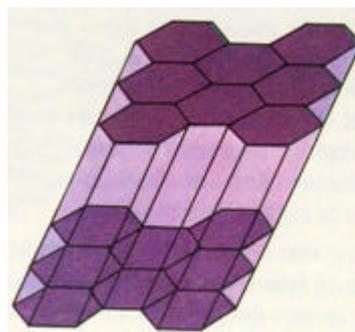
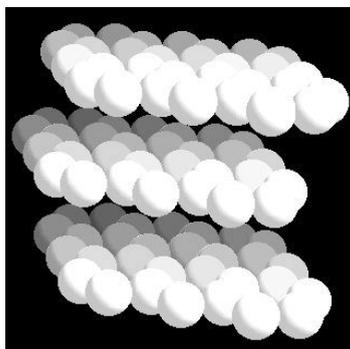


Figura 2 – (a) Estrutura do grafite (Encyclopaedia Britannica, 1989)



(b) Deslocamento relativo dos planos gráficos. (Encyclopaedia Britannica, 1989).



(c) Compactação dos átomos de C nos planos basais da estrutura gráfica. Disponível em: <http://www.webelements.com/webelements/scholar/elements/carbon/structure.html>  
Acesso em 20 jul 2006.

## 2.2 O Carbono Amorfo

O estudo do carbono amorfo é de particular interesse, devido ao fato de que ele pode formar diferentes estruturas, dependendo das condições de deposição, bem como das técnicas utilizados no crescimento de filmes sobre substratos apropriados.

O carbono apresenta três tipos possíveis de hibridizações:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . As duas primeiras apresentam maior interesse por caracterizarem as ligações do diamante ( $sp^3$ ), e do grafite ( $sp^2$ ). As hibridizações  $sp^3$ , também chamadas  $s$ , são constituídas de quatro ligações simples e têm características específicas: são covalentes, com distância interatômica de 0,154 nm, distribuem-se no espaço num modelo tetraédrico segundo um ângulo de  $109,5^\circ$ . Como resultado, o diamante apresenta características únicas: é um material eletricamente isolante, transparente, com alta condutividade térmica para um não-metal, sendo considerado o mais duro dentre os materiais. Já nas hibridizações  $sp^2$ , os átomos de carbono apresentam duas ligações simples ( $s$ ) e uma ligação dupla ( $p$ ), tendo como características: espacialmente, são trigonais planas com ângulo de  $120^\circ$  entre cada ligação, com distância interatômica no plano grafítico de 0,142 nm. Estas ligações ( $\sigma$ ) portanto, são ainda mais fortes que no caso do diamante. Aqui o grafite pode se apresentar formando anéis benzênicos ou aromáticos (tipo folhas), sendo a distância entre as folhas de 0,354 nm e as forças que as unem, do tipo Van der Waals, isto é, fracas. São estas ligações que dão a característica “mole” ao grafite pois os planos deslizam facilmente entre si, gerando as boas propriedades lubrificantes bem conhecidas, ilustradas na figura 2(b) (FARFÁN, 2004). Ainda como resultado daquele tipo de ligação, o grafite é quimicamente mais estável que o diamante (para a maioria dos agentes corrosivos), mostra boa

condutividade térmica, boa resistência a grandes variações de temperatura e boa usinabilidade (CALLISTER, 2002).

A figura 3 ilustra tridimensionalmente as ligações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  bem como as estruturas nas quais se apresenta o carbono.

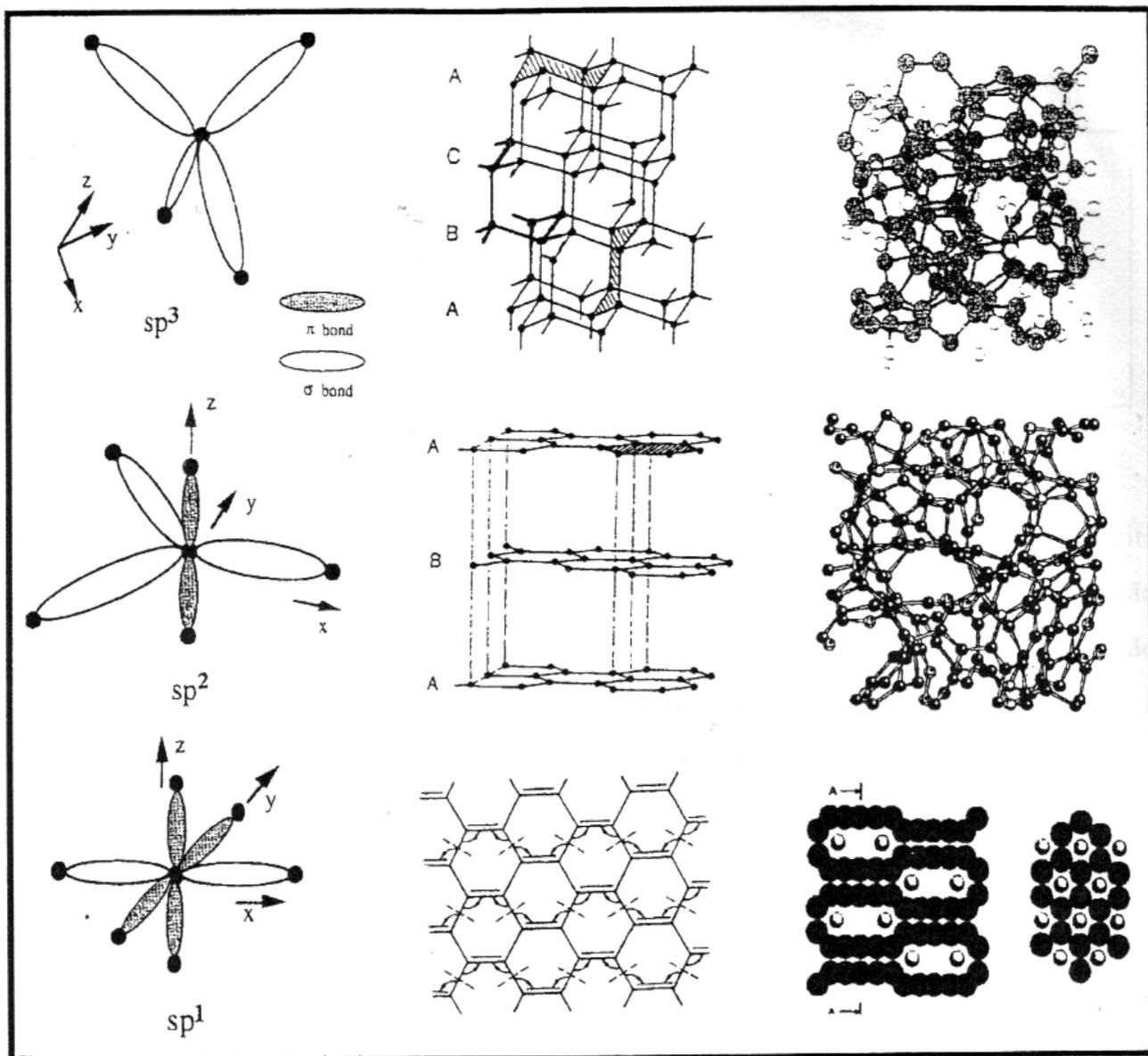


Figura 3 - Representação esquemática das hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  (à esquerda); estruturas cristalinas do carbono (centro); estruturas amorfas do carbono (à direita) (FARFÁN, 2004).

As diferentes estruturas dos compostos de carbono sólido dependem, em última análise, do tipo de hibridização por eles apresentados. Como exemplo pode-se citar: diamante – com 100% de ligações  $sp^3$ , grafite – com 100% de ligações  $sp^2$  e carbono amorfo – mistura das duas anteriores (MOTTA, 2004).

A partir da década de 80, os êxitos na produção de materiais amorfos de alta dureza, conhecidos como DLC (*diamond like carbon*), incentivaram o estudo do carbono amorfo (ANGUS; HAYMAN, 1988). DLC é a denominação atribuída a uma variedade de materiais constituídos de carbono amorfo contendo uma proporção de ligações  $sp^3$  de 0 a 90%. Tal proporção determina, entre outras, a densidade e propriedades mecânicas destes materiais (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005). O termo *ta-C* (carbono amorfo tetraédrico) designa o material que contém uma alta proporção de carbono com ligação  $sp^3$ . Assim o *ta-C* é o DLC com as melhores propriedades mecânicas (ROBERTSON, 2002).

O DLC é um componente chave para a tecnologia de armazenamento de dados na qual o *a-C* tem a função de filme protetivo, contra a corrosão e o desgaste e pode permitir a expansão da capacidade de armazenamento até 100 Gbit/in<sup>2</sup> (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005). Os revestimentos presentemente usados são constituídos de carbono amorfo produzidos por *sputtering*, tipicamente contendo uma significativa fração de nitrogênio (*a-C:N*) e espessuras acima de 3 nm. Revestimentos mais finos não funcionam como protetores contra corrosão e desgaste porque são descontínuos e não suficientemente lisos. Tais características não são ainda hoje plenamente atendidas pelas técnicas *magnetron sputtering*, o que evidencia a necessidade de melhorias relacionadas àquelas

técnicas visando à produção futura dos discos rígidos (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005).

Um outro campo de aplicativos promissores é o de próteses biomédicas devido à não-rejeição dos revestimentos de carbono amorfo pelo corpo humano, além da já citada boa resistência ao ataque de substâncias orgânicas. Em especial, os filmes de ligas amorfas CN podem adicionalmente associar boa dureza ( $\approx 10$  GPa) a baixos coeficientes de atrito, conseqüência de sua superfície pouco rugosa. Tais características permitem vislumbrar aplicações em próteses que revestidas por filmes a-CN apresentem boa resistência ao desgaste mesmo sob altas tensões mecânicas. Um exemplo, seria o de desempenhar uma função envolvendo a articulação da extremidade esférica (“cabeça”) do fêmur e seu respectivo encaixe na cavidade do ílio (um dos ossos da bacia) denominada acetábulo.

### **2.3 O nitrogênio e o hidrogênio na matriz de carbono amorfo**

O nitrogênio é quimicamente inerte. Contudo, em temperaturas elevadas ele pode combinar-se formando nitretos cuja dureza é caracteristicamente elevada.

O nitrogênio tem cinco elétrons de valência os quais formam hibridizações semelhantes às do carbono apresentadas no item 2.1. Ao ser introduzido na matriz de carbono, ele pode formar três tipos de configurações  $sp^3$ , cinco tipos de ligações  $sp^2$  e uma do tipo  $sp^1$ , conforme mostrado na figura 4 (FERRARI; RODIL; ROBERTSON, 2003).

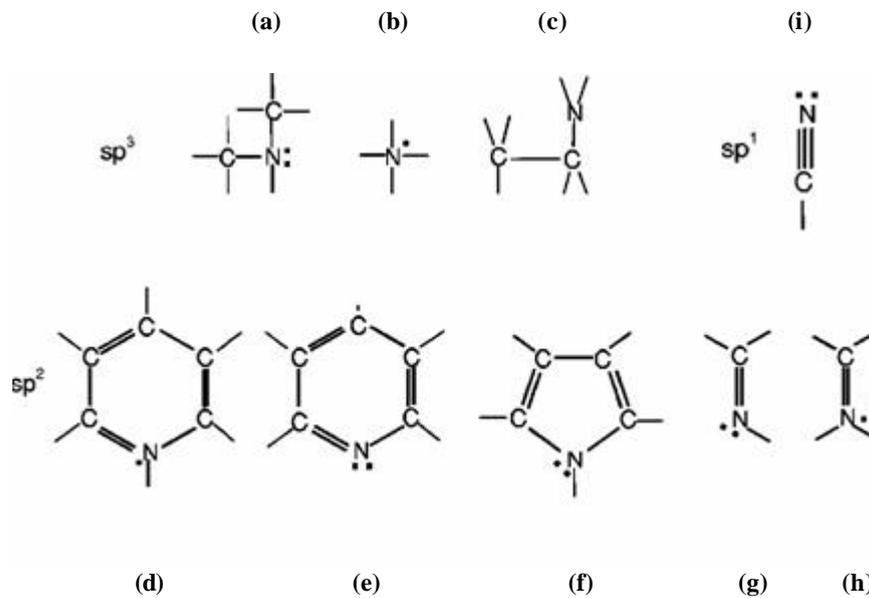


Figura 4 - Principais configurações do nitrogênio dentro da matriz de carbono. Cada ponto significa um elétron não parelhado. (FERRARI, RODIL; ROBERTSON, 2003)

Como se vê, o nitrogênio pode formar um anel, como mostra a figura 4(f), na qual utiliza três elétrons em ligações  $\sigma$  e outros dois usados para completar o sexteto aromático. Estes anéis benzênicos de cinco folhas produzem um entortamento numa camada gráfica.

Na prática, a incorporação de nitrogênio começa com concentração da ordem de 1%. A partir das formas de carbono amorfo, é possível obter quatro tipos de nitretos de carbono amorfo, como segue:

- (1) **a-C:N** – são filmes de nitreto de carbono amorfo com alta concentração de ligações CC  $sp^2$  e podem ser produzidos através de técnicas de *rf magnetron sputtering*. A incorporação de N neste tipo de filmes produz forte entrelaçamento (*crosslinking*) de planos gráficos, o que resulta em aumento da dureza e recuperação elástica. Estes filmes são produzidos com temperaturas

menores que 200 °C e apresentam dureza na faixa de 10 a 20 GPa (HELLGREN *et al.*, 1999; SJOSTROM *et al.*, 1995)

(2) **ta-C:N** – este tipo de filmes é depositado por *mass select ion beam* (MSIBD) (BOYD *et al.*, 1995) ou laser pulsado numa atmosfera de N<sub>2</sub> (SILVA *et al.*, 1997; KLEINSORGE *et al.*, 2000). Os sítios sp<sup>2</sup> formam agrupamentos (*clusters*) para baixos conteúdos de N (1%). Concentrações mais altas (= 50%) podem proporcionar substancial aumento das ligações sp<sup>3</sup> e conseqüente elevação de dureza. As ligações sp<sup>3</sup> caem para concentrações maiores de nitrogênio (VEERSAMY *et al.*, 1993; DAVIS *et al.*, 1994; HELLGREN *et al.*, 2000).

(3) **a-C:N:H** – estes filmes são geralmente crescidos por *plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD). As propriedades dos filmes de a-C:N:H são similares às do a-C:H, devido a baixa incorporação possível do nitrogênio. As melhores condições de deposição correspondem a baixa incorporação de H (RODIL *et al.*, 1999). A dureza dos filmes em a-C:N:H diminui com o nitrogênio, apresentando-se na faixa de 10 a 30 GPa (SILVA *et al.*, 1997; RODIL *et al.*, 2000).

(4) **ta-C:N:H** – este tipo de material é preparado por um *electron cyclotron resonance* (ECR) ou outras fontes (ZHANG *et al.*, 1997). O ta-C:N:H tem muito mais ligações sp<sup>3</sup> (50 a 80%) C–N e C–C em comparação com o a-C:H. Apresentam dureza em torno de 40 GPa (RODIL *et al.*, 2001).

Na verdade, o grande interesse dedicado aos nitretos de carbono (CN<sub>x</sub>) tem sua origem basicamente em dois pontos: 1<sup>o</sup>) conseguiu-se demonstrar que o aumento do

conteúdo de nitrogênio numa matriz de carbono amorfo reduz a tensão intrínseca, produzindo filmes mais estáveis. Entretanto, a plena compreensão acerca desta correlação permanece problemática (DROUHIN; BENLAHSEN, 2004); 2<sup>o</sup>) os nitretos de carbono amorfo apresentam características ainda superiores aos DLC hidrogenados, isto é, maior resistência ao desgaste por apresentar propriedades relacionadas a baixa fricção (NEIDHARDT *et al.*, 2004). Além disso, o mais famoso nitreto de carbono é uma fase cristalina, o  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> predito teoricamente como comparável ou até mesmo mais duro que o diamante (AONO *et al.*, 2000).

Diferentes técnicas têm sido aplicadas com sucesso para depositar variados tipos e fases do referido nitreto, entre elas o *magnetron sputtering*, resultando em materiais amorfos (DROUHIN *et al.*, 2003).

Quanto à introdução de hidrogênio em matrizes de carbono amorfo, pode-se dizer que ela também exerce um papel de destaque. É através da ação dos átomos de hidrogênio que muitos destes semicondutores passam a apresentar características hábeis para aplicações eletrônicas. Na realidade, é a ação combinada da desordem estrutural e da presença do hidrogênio nos semicondutores amorfos que dão origem a propriedades completamente novas em comparação ao caso cristalino (ZANATA, 1995). Os filmes hidrogenados também podem induzir ao aumento da fração das ligações sp<sup>3</sup> ainda que a dureza e a densidade diminuam com continuado aumento da concentração de hidrogênio (MOTTA, 2004).

## 2.4 Efeito Raman/Espectroscopia Raman

Quando uma onda eletromagnética, perceptível ou não pelo olho humano, incide sobre uma molécula, é possível que a energia do fóton seja por ela absorvida, ainda que de forma parcial, fazendo-a vibrar.

Se uma molécula for excitada de um modo apropriado, seus átomos podem adquirir movimentos aparentemente desorganizados. Porém, uma análise atenta mostrará que estes movimentos são na verdade combinações de modos normais de vibração. Como cada modo normal de vibração tem uma energia própria, quando se conhece quais são esses modos e quais são suas energias, é possível saber muito sobre como a molécula interage com os agentes excitadores, isto é, com a onda eletromagnética incidente (EFEITO RAMAN, 2005).

O fóton incidente sobre uma molécula pode ser espalhado, isto é, pode ter a direção do seu movimento modificada.

O tipo de espalhamento mais comum é dito “elástico” e ocorre quando o fóton incidente sobre a molécula conserva praticamente toda a energia inicial que possuía antes do choque. Quando a energia do fóton é menor que a possuída antes do choque, tem-se o espalhamento “inelástico”, o qual é de particular interesse pois, ao colidirem com a molécula, cedem a ela parte de sua energia, excitando-a. O estudo da intensidade da luz espalhada nos choques inelásticos contra as moléculas de um gás, líquido ou sólido, fornece informações importantes sobre suas respectivas estruturas. Assim, este espalhamento inelástico, é na verdade o **espalhamento Raman** (EFEITO RAMAN, 2005).

Para fazer uma molécula vibrar é preciso excitá-la através da interação com um fóton. Basta que este fóton tenha energia  $E_f$  igual a diferença entre os níveis excitado  $E_1$  e o fundamental  $E_0 = 0$  (a molécula antes do choque não está vibrando). Isto é ilustrado na figura 5.

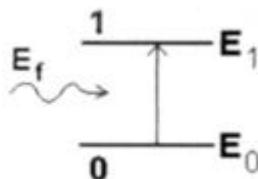


Figura 5 - Diagramas de níveis representando a energia dos estados de vibração de uma molécula. (EFEITO RAMAN, 2006)

No espalhamento Raman, a energia do fóton incidente  $E_f$  é bem maior que a energia  $E_1$  do modo normal de vibração da molécula.

Na prática, um espectro Raman é obtido, fazendo-se a luz monocromática de um laser incidir sobre a amostra que se deseja estudar. A luz espalhada é dispersa por uma rede de difração no espectômetro, e suas componentes, recolhidas em um detector que converte a intensidade da luz em sinais elétricos que são interpretados em um computador, na forma de um espectro Raman (EFEITO RAMAN, 2005).

A figura 6 anexa mostra vários espectros Raman obtidos com amostras de carbono amorfo produzidas a partir da excitação com diferentes comprimentos de onda. O laser utilizado neste trabalho tem comprimento de onda de 514,5 nm.

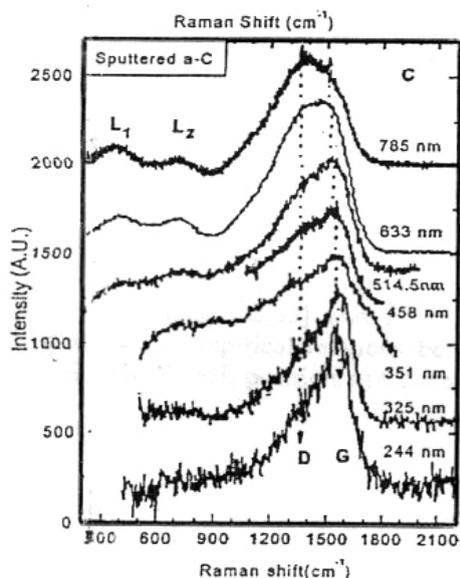


Figura 6 - Espectros Raman de filmes a-C obtidos com diferentes comprimentos de onda. (FERRARI, 2002).

Ainda com referência à figura 6, pode-se ver que as bandas são largas e difusas devido à falta de simetria das estruturas amorfas, ao contrário dos espectros das estruturas cristalinas que mostram picos bem definidos.

#### 2.4.1 Espectro Raman de sistemas de carbono (e nitreto de carbono)

A espectroscopia Raman é um excelente método para a caracterização de materiais de carbono. Além de fornecer informações muito úteis acerca da estrutura destes materiais, trata-se de um método não destrutivo e sobretudo, rápido. O Raman com excitação visível é 50 a 240 vezes mais sensível aos sítios  $sp^2$  que aos sítios  $sp^3$  (FERRARI, 2004), já que os fótons visíveis preferencialmente excitam os seus estados p, mesmo em filmes a-C com alta concentração de ligações  $sp^3$ . Todos os carbonos apresentam características comuns

nos seus espectros Raman na região de 800 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , os assim denominados “picos G e D”. Eles localizam-se próximo de 1560 e 1360  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, quando se é utilizada excitação eletromagnética visível. Há também o “pico T” em torno de 1060  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser detectado quando utilizada excitação UV. O pico G (grafite) é devido às ligações de todos os pares de átomos unidos, tanto por ligações do tipo  $\text{sp}^2$  em anéis quanto em cadeias. O pico D (desordem) é devido aos modos de vibração dos átomos em anéis também unidos por ligações  $\text{sp}^2$ . Finalmente, o pico T é devido às vibrações CC do tipo  $\text{sp}^3$  (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005).

Utilizando-se a SERS – *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, é possível alcançar e superar fatores de amplificação da ordem de  $10^{12}$ . Ela tem sido aplicada para várias finalidades, dentre elas, o estudo de filmes ultrafinos de carbono. É possível obter-se resoluções espaciais ainda menores que  $\lambda/20$ , sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente (FERRARI, 2002). Neste trabalho, o laser utilizado para proporcionar o espalhamento Raman tem  $\lambda = 514,5$  nm, o que significa alcançar uma resolução espacial da ordem de 25 nm.

Com relação ao pico D, situado em torno de 1360  $\text{cm}^{-1}$ , é importante atentar que ao analisar o espectro, não se deve confundí-lo com o pico (fino) do diamante, cuja localização lhe é próxima, mais precisamente em 1332  $\text{cm}^{-1}$ . Este pico caracteriza predominância das ligações  $\text{sp}^3$ , enquanto o pico D é relacionado a um **possível aumento das ligações  $\text{sp}^3$**  na matriz gráfitica (MOTTA, 2004).

O processo de amorfização, para todos os carbonos e para diferentes lasers de excitação, seguem um “modelo de três estágios” relativo ao crescimento da desordem. Este

modelo considera uma trajetória de amorfização, consistindo de três estágios, do grafite ao **ta-C**:

Estágio 1: grafite cristalino ? grafite nanocristalino (nc-G);

Estágio 2: grafite nanocristalino ? a-C  $sp^2$  ;

Estágio 3: a-C ? ta-C (100%  $sp^3$ , diamante defeituoso).

A nitidez, larguras e alturas dos picos G e D dos espectros Raman dependem de (FERRARI, 2002):

- agrupamentos (*clustering*) da fase  $sp^2$  ;
- desordem da distância e ângulo das ligações;
- presença de anéis e cadeias  $sp^2$  ;
- relação  $sp^2/sp^3$ .

Para excitação visível, ao contrário dos *sites*  $sp^2$ , os do tipo  $sp^3$  não aparecem nos espectros Raman.

A figura 7 apresenta o modelo de três estágios cuja aplicação será descrita mais adiante.

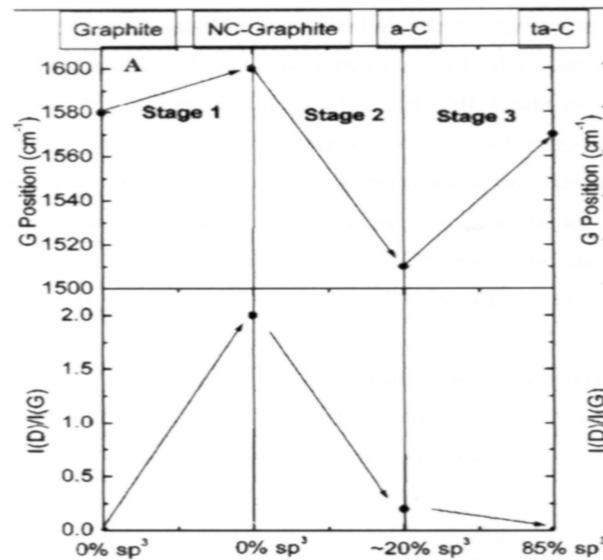


Figura 7 - Modelo de três estágios mostrando a variação das configurações  $sp^2$  para o carbono amorfo (FERRARI, 2002)

As bandas Raman podem ser alteradas com a variação da energia de excitação dos fótons, como se observou na figura 6. Isto permite adquirir mais informações sobre as configurações  $sp^2$ .

A intensidade da banda D é bastante sensível ao tamanho médio dos domínios de grafite. Assim, a razão das intensidades dos picos D e G, isto é,  $I_d/I_g$ , é comumente usada como medida da ordem do sistema (MOTTA, 2004). Em carbonos amorfos, a razão  $I_d/I_g$  fornece o tamanho da fase  $sp^2$ , organizada em anéis (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005).

Como já visto, um dos objetivos deste trabalho é obter filmes de dureza elevada (> 10 GPa) e, para tal, as variáveis do processo de crescimento dos filmes (potência, temperatura do substrato, pressão e fluxo dos gases admitidos na câmara) devem ser ajustadas para conseguir a maior participação possível das ligações interatômicas do tipo

$sp^3$ . Estas ligações podem ser quantitativamente estimadas por meio do modelo de três estágios. Para a utilização do referido modelo é necessário o conhecimento da posição do pico da banda G e a razão entre as intensidades dos picos D e G ( $I_d/I_g$ ). Estes dois parâmetros são obtidos a partir dos espectros Raman após tratá-los pelo processo de deconvolução.

A utilização do modelo de três estágios, que estima o percentual de ligações  $sp^3$  nos filmes de carbono amorfo, é prática e simples: de posse da posição do pico G e da relação  $I_d/I_g$  (ordenada do gráfico anterior) é possível ler no eixo das abscissas os respectivos percentuais  $sp^3$  dos dois pontos que interceptaram as setas-guias de cada gráfico. Tem-se assim, duas leituras próximas da %  $sp^3$ , sendo razoável considerar-se a média de ambas.

## 2.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia do infravermelho é utilizada para complementar qualitativamente o que foi avaliado através dos espectros Raman.

Esta técnica baseia-se na incidência de luz infravermelha sobre o filme, produzindo alterações vibracionais nas moléculas do material.

Na verdade a frequência de um feixe de luz é continuamente variado, absorvendo a molécula, determinadas frequências, o que significa absorção de energia por diferentes ligações atômicas. Evidentemente, o feixe de luz ficará enfraquecido nas regiões de absorção, sendo um registro da intensidade deste feixe, então transmitido como função do número de onda (ou do comprimento de onda) fornecendo-se espectro que mostra as

bandas de absorção (NAKANISHI, 1977). Os resultados dos espectros medidos pelo FTIR são fornecidos, na verdade, por um computador, ligado ao equipamento, o qual, utilizando-se de transformadas de Fourier, permite obter então o espectro de absorção na região do infravermelho (BACK, 1991).

### 2.5.1 Espectros no infravermelho para os filmes de carbono amorfo

A figura 8 mostra os espectros FTIR com as principais características relativas aos filmes de carbono amorfo nitrogenados e/ou hidrogenados.

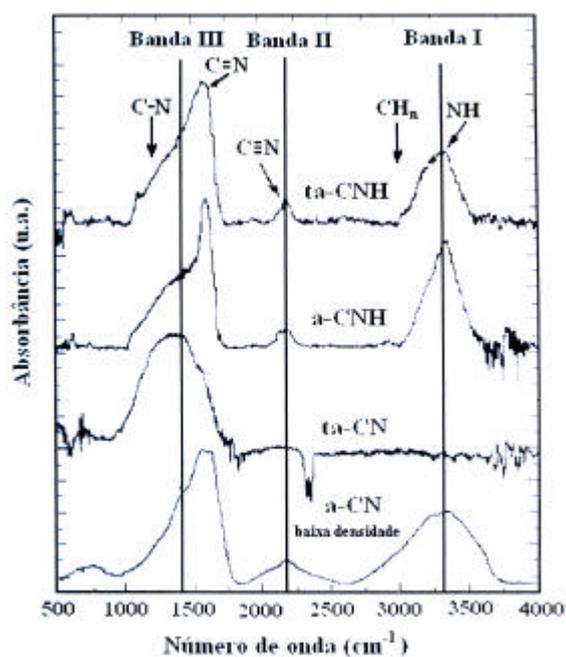


Figura 8 - Quatro formas de absorção no infravermelho do nitrato de carbono amorfo com suas principais características espectrais (RODIL *et al.*, 2002)

Basicamente, pode-se destacar as três bandas de interesse de acordo com os respectivos modos de vibração das moléculas, como segue (RODIL *et al.*, 2002; RODIL; FERRARI; ROBERTSON, 2003):

- Faixa de 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  → grupo C–N (1100 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ ) e C=N (1500 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ );
- Faixa de 2000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$  → grupo C=N;
- Faixa de 2700 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  → grupo  $\text{CH}_n$ ;
- Faixa de 3300 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  → grupo NH.

Na prática, de posse de um espectro FTIR, torna-se possível estimar se há um aumento ou redução de determinada molécula presente no filme (identificada por sua banda de absorção). Variando-se, por exemplo, um parâmetro do processo de crescimento dos filmes em  $n$  valores diferentes, é possível comparar os  $n$  espectros FTIR obtidos a partir das  $n$  amostras, e, então, concluir-se acerca do aumento ou redução de determinada ligação. Para tal, a área da banda deve ser obtida a partir da técnica de deconvolução que é abordada em 3.3.

## 2.6 Sputtering

De forma simplificada, o *sputtering* pode ser descrito da seguinte forma: um íon do plasma é acelerado por um campo elétrico, em direção ao catodo denominado alvo, isto é,

uma superfície sólida. Antes de melhor detalhar o *sputtering* cabe uma breve descrição da natureza do plasma.

Os estados da matéria são sempre apresentados como sólido, líquido e gasoso. O plasma (por vezes referido como o “quarto estado da matéria”) pode ser considerado um gás rarefeito no qual elétrons se libertam dos átomos dando origem a um conjunto formado por elétrons livres e átomos ionizados (positivamente carregados) cuja carga total é nula. Essa liberação dos elétrons e formação de íons ocorre sempre que a substância atinge determinada temperatura (da ordem de centenas ou milhares de graus). Além de conduzir eletricidade o plasma, quando submetido a um campo magnético pode ser delimitado como se estivesse contido num recipiente.

De posse destas informações acerca do plasma é possível agora avançar no entendimento do *sputtering*.

Dependendo da energia do íon e da natureza do alvo, sabe-se que há cinco possibilidades na interação íon-alvo (FONTANA, 1997). Dentre elas, a de particular interesse para o entendimento do *sputtering* é que o íon pode provocar uma colisão em cadeia dos átomos do alvo e possivelmente ejetar alguns destes átomos. **Este processo de ejeção é efetivamente o fenômeno de *sputtering*.**

Concentrando a atenção nesses átomos ejetados do alvo, é possível condensá-los sobre um substrato, obtendo-se um filme, cujas características principais são a boa uniformidade e a possibilidade de boa aderência com o substrato (através do controle de temperatura e pressão).

Convencionalmente, utiliza-se um campo elétrico para se fazer um *sputtering*, sendo o alvo (catodo) devidamente conectado ao pólo negativo de uma fonte de alta tensão. O substrato no qual se deseja depositar o filme é colocado no anodo (aterrado) ou em potencial flutuante, a uma distância determinada do catodo. Os eletrodos se encontram no interior de uma câmara de deposição conectada a um sistema de vácuo responsável por se obter pressões internas de até  $10^{-6}$  Pa. É introduzido gás inerte (argônio por exemplo) no interior da câmara e aplicada uma tensão entre os eletrodos de modo a produzir uma descarga. Os íons positivos  $\text{Ar}^+$  produzidos na descarga são acelerados em direção do alvo e arrancam átomos do material no momento do choque. Os átomos são ejetados em todas as direções, inclusive a direção do substrato, onde se condensam formando o filme do mesmo material do alvo. A figura 9 mostra esquematicamente o *sputtering* descrito.

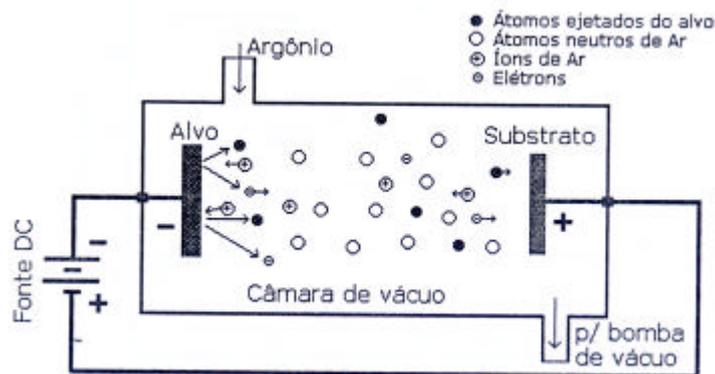


Figura 9- Esquema de *sputtering* convencional (FONTANA, 1997)

## 2.7 Magnetron Sputtering

Este sistema, utilizado para o crescimento dos filmes no presente trabalho, distingue-se do convencional, descrito em 2.6, pela introdução um campo magnético localizado nas proximidades do alvo. O objetivo da introdução do campo é aprisionar os elétrons ejetados do alvo numa região do espaço próxima à superfície do catodo. Disso resulta um aumento significativo da taxa de ionização no plasma e também da quantidade de átomos arrancados do alvo por *sputtering*. Na figura 10 é apresentado esquematicamente o movimento das partículas do sistema do *magnetron sputtering*.

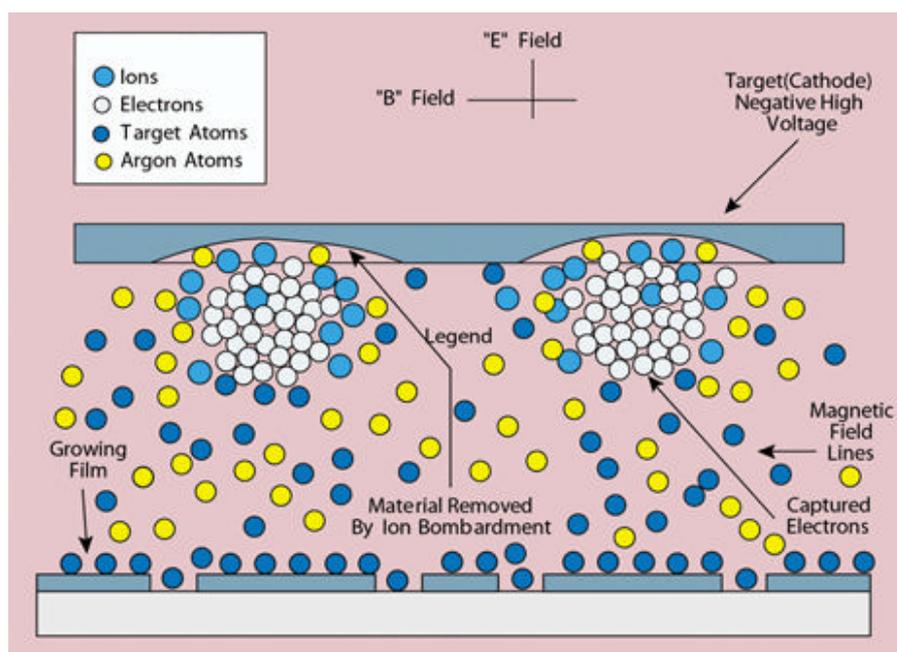


Figura 10 - Cinética de partículas no *magnetron sputtering*. Disponível em: [www.vacgen.com/catalogue/section-16/intro.htm](http://www.vacgen.com/catalogue/section-16/intro.htm). Acesso em 20 de julho de 2006.

A larga utilização deste sistema deve-se também à possibilidade de controle da pressão no interior da câmara e da temperatura do substrato que, em conjunto, permitem influir na estrutura do filme e no seu stress intrínseco.

Visando produzir filmes a-CN, admite-se na câmara o gás  $N_2$ . O crescimento destes filmes torna-se então bastante sensível ao *resputtering*, que é causado pela formação dos voláteis  $C_yN_x$  (principalmente o  $C_2N_2$ ). Isso pode levar a uma taxa de crescimento do filme muito baixa e, até mesmo, uma decapagem (*etching*) do filme já depositado. Este fenómeno pode ocorrer quando a energia cinética dos íons de nitrogênio excede determinado patamar, o qual depende da taxa e temperatura de crescimento do filme (SUNDGREN, 1998).

## **2.8 Tensão (stress) em filmes finos**

O crescimento de filmes de carbono amorfo hidrogenados e/ou nitrogenados, é um fenómeno que se dá sempre sobre uma superfície aqui denominada substrato. Este substrato quase sempre é um metal, liga metálica ou quartzo. Em qualquer circunstância, entretanto, há uma dificuldade a ser superada, ou seja, é inevitável que os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato sejam diferentes. Uma boa aderência entre o filme e o substrato depende, portanto, de um bom casamento entre os respectivos coeficientes de dilatação térmica. Eles não devem ser muito diferentes.

A esta tensão de interface filme – substrato, será adicionada um outro de grande interesse, conhecida como **tensão intrínseca** ou **stress intrínseco**. Durante o processo de deposição, os átomos se distribuem e se reordenam gerando este tipo de tensão.

A figura 11 mostra esquematicamente um momento qualquer do processo de crescimento do filme.

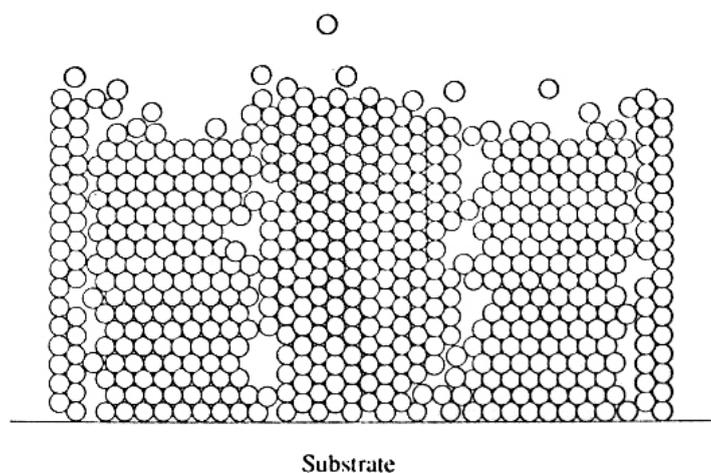


Figura 11 - Ilustração da formação de vazios nos contornos de grão, quando do crescimento do filme (DOERNER; NIX, 1988).

Sabe-se que as condições de deposição tais como: pressão, temperatura, potência de plasma, etc., influem diretamente no valor do stress intrínseco. A literatura apresenta vários modelos que tentam explicar o fenômeno, cuja plena compreensão ainda não foi alcançada em parte porque as espessuras dos filmes são muito baixas ( $< 1\mu\text{m}$ ). Isto dificulta, por exemplo, a realização de ensaios/testes (LIFSHITZ *et al.*, 1990). Alguns destes modelos são a seguir apresentados.

- I) Efeito da Contaminação (DROUHIN; BENLAHSEN, 2004) – Estudos apontam um fenômeno que pode acentuar ou atenuar o stress intrínseco, o

qual seria oriundo da contaminação (pós-deposição) causada por vapor d'água e do oxigênio presentes no ar. Tal ação seria favorecida pelo caráter poroso dos filmes de **a-CN**.

- II) Variação no Volume – Mudanças de fase, transformações polimórficas e variações na estequiometria, alteram o volume atômico, o que certamente tem influência sobre o valor do stress no filme. Contudo, entre os exemplos conhecidos, não são encontrados exemplos fazendo referência aos filmes de carbono amorfo.
- III) Interfaces entre as Camadas – Os óxidos formados entre as interfaces ou sobre a superfície do filme influem no stress intrínseco em filmes metálicos. Os exemplos citados (JACCODINE; SCHLEGEL, 1966) não incluem, entretanto, os filmes de carbono amorfo.
- IV) Subimplantação – Filmes de **a-C** duros e com maiores concentrações de ligações  $sp^3$ , alvo de interesse deste trabalho, somente são obtidos como resultado de um intenso bombardeio (principalmente de íons  $C^+$ ) durante o crescimento do filme. Esse bombardeio é um dos parâmetros mais importantes na preparação dos filmes **a-C**. Para proporcionar a menor resistência possível ao movimento dos íons de carbono, estes filmes geralmente são crescidos sob baixas pressões (1 a 10 Pa) e em temperaturas próximas da ambiente. Daí a necessidade de um fator externo que proporcione aos íons de C, condições ideais para a formação de ligações CC do tipo  $sp^3$ . Variando, por exemplo, a energia de bombardeamento pode ser obtido este aumento nas ligações  $sp^3$ . Isto pode ser visto na figura 12(b) na

qual o aumento no valor absoluto do *Bias Voltage* (energia de bombardeamento) pode proporcionar uma elevação na percentagem das ligações  $sp^3$ . Simultaneamente ao aumento nas ligações  $sp^3$  podemos observar as mesmas tendências quanto ao stress intrínseco, conforme mostrado na figura 12(a) (FALLON, 1993). Na prática, a alteração da energia de bombardeamento pode ser obtida variando-se a potência ou *DC Bias* (tensão de autopolarização).

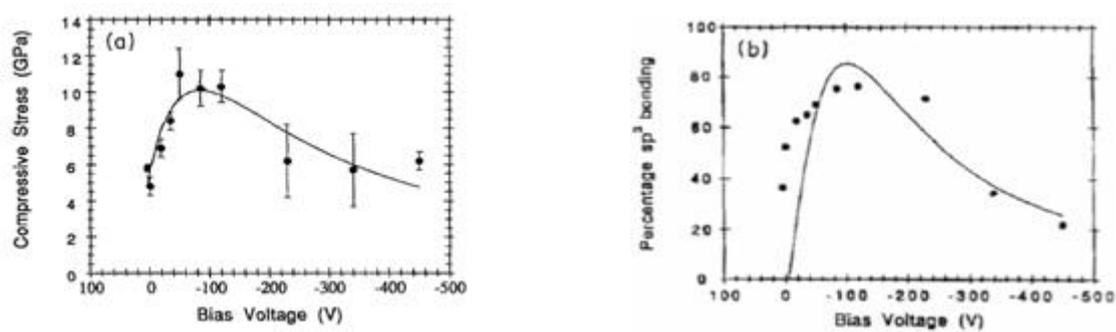


Figura 12 - Curvas teóricas e pontos relativos a medições feitas em filmes ta-C produzidos por MSIBD: (a) stress intrínseco em função do *Bias Voltage* (DAVIS, 1993); (b) concentração das ligações  $sp^3$  em função do *Bias Voltage* (ROBERTSON, 1993).

O conceito de subimplantação (LIFSHTZ *et al.*, 1990) foi introduzido originalmente para explicar o crescimento de diamante a partir dos átomos  $C^+$ . É sugerido neste modelo, que o processo de formação dos filmes duros de a-C (os quais são naturalmente estressados) fosse controlado pela implantação dos átomos  $C^+$  (ANGUS; JANSEN, 1988). Essa implantação abaixo de algumas camadas, juntamente com o aparecimento de um alto stress intrínseco, seriam os dois fatores fundamentais para a formação do filme com alta incidência de ligações  $sp^3$ . Esta subimplantação poderia ocorrer em duas situações: com uma entrada direta dos íons incidentes, conforme figura 13(b) ou quando um íon incidente desloca um íon da superfície para dentro do filme,

conforme figura 13(a). Ainda baseando-se neste modelo, foi formulado um outro adicional que explicasse o processo de formação das ligações  $sp^3$  CC utilizando a densidade dos filmes. Nele, íons com alta energia são implantados em posições intersticiais, aumentando a densidade local, ligando-se ainda na forma  $sp^3$  como na figura 13(c). Este processo de formação aumentaria o volume do filme, podendo vir a gerar o alto stress intrínseco encontrado nos filmes tetraédricos (DAVIS *et al.*, 1994).

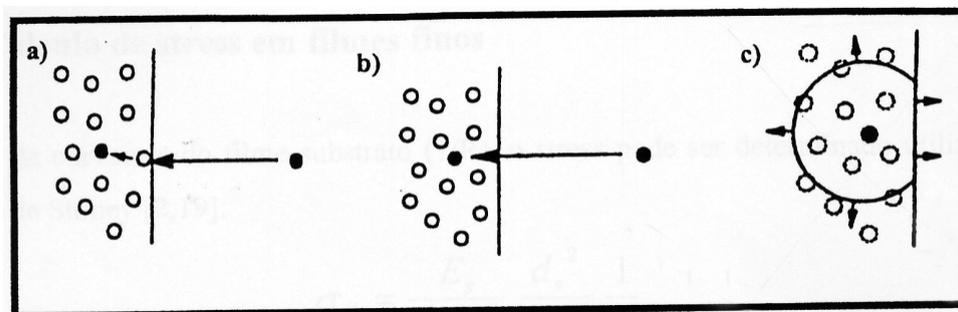


Figura 13 – Representação esquemática do modelo de subimplantação: (a) um íon incidente desloca um íon da superfície para dentro do filme; (b) entrada direta do íon incidente na superfície do filme, (c) íon de alta energia é implantado em posição intersticial, aumentando a densidade local, ligando-se na forma  $sp^3$ .

No caso da incorporação do hidrogênio, pode-se dizer que os valores do stress intrínseco dos filmes **a-C:H** podem atingir valores superiores a 2 GPa (compressivo – ver item 2.8.1, figura 14). Um fator com influência conhecida no stress destes filmes é a voltagem *bias*, quando utilizada a técnica de *rf-magnetron sputtering*. Quando em torno de – 100 a – 200 V, há uma subida do stress intrínseco para cerca de 2,5 GPa. Já quando o *bias* está em – 300 V, ou menor que isso, o stress retorna para a faixa de 1,5 a 0,6 GPa (stress compressivo). A razão desta tendência é que, quando o *bias* diminui, a concentração das ligações  $sp^3$  eleva-se, simultaneamente a uma redução das ligações  $sp^2$ .

Quanto ao nitrogênio, sabe-se que sua progressiva incorporação reduz o stress intrínseco produzindo materiais menos duros através do favorecimento das ligações  $sp^2$  (DROUHIN; BENLAHSEN, 2004).

De fato, a adição do nitrogênio em filmes **a-C:H** é fator determinante de redução do stress intrínseco, isto é, o nitrogênio relaxa a rede do **a-C**, facilitando na proporção de ligações  $sp^2$ . A introdução do nitrogênio em 6% durante a deposição de um filme **a-C:H**, produzido pela técnica de *glow discharge* (descarga luminescente) tem a capacidade de redução do stress intrínseco para cerca de 2 GPa (FARFÁN, 2004).

A literatura registra ampla gama de resultados relativos ao stress intrínseco de filmes de carbono amorfo nitrogenados e/ou hidrogenados. Quando se procura estes resultados introduzindo pré-requisitos que os tornem referenciais mais confiavelmente comparáveis às especificidades deste trabalho, a quantidade dos resultados disponíveis naturalmente diminui. Tais especificidades são: utilização da técnica de *rf-magnetron sputtering* ou similar, alvo de grafite, plasma com gás nitrogênio e/ou hidrogênio, potência na faixa 50 a 100 W ou *DC Bias* em torno de - 200 V, temperatura do substrato não muito distante dos 50 °C e espessura do filme variando de 100 a 850 nm. Estes requisitos foram localizados, total ou parcialmente, e são resumidos a seguir:

- Filmes a-CN → stress intrínseco variando de 0,05 a 0,07 GPa (tensivo); filmes produzidos por *rf-magnetron sputtering*, com potências de 50 e 100 W crescidos em substratos de silício cristalino (100) sob pressão de  $10^{-5}$  Pa (DROUHIN; BENLAHSEN; BOUZERAR, 2003).
- Filmes de a-C:N → stress intrínseco variando de 0,04 a 0,14 GPa (tensivo); filme de caráter poroso com presumida posterior contaminação (devida ao

oxigênio ou vapor d'água), espessura média do filme de 800 nm, *DC Bias* entre - 100 a - 800 V, potência da rádio-frequência entre - 15 e 350 W (DROUHIN; BENLAHSEN, 2004).

- Filmes de a-CN → stress intrínseco compressivo de 0,01 GPa, produzido com temperatura do substrato próxima à ambiente, espessura média do filme de 800 nm (AONO *et al.*, 2000).
- Filmes de a-CN → stress intrínseco de 0,07 e 0,04 GPa (tensivo) para potências *rf* de 50 e 100 W, respectivamente. A análise destes filmes crescidos sobre substratos de silício cristalino polido revelou a presença de significativa porosidade e baixa densidade (DROUHIN *et al.*, 2004).

### 2.8.1 Stress Tensivo, Stress Compressivo

O stress intrínseco dos filmes finos pode ser compressivo ou tensivo, sendo possível determiná-lo através da equação de Storey (HOFFMAN, 1966), dada a seguir:

$$s_f = \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \times \frac{d_s^2}{6d_f} \times \frac{1}{R} \quad \text{eq. 1}$$

onde,

$E_s$  ? módulo de Young do substrato;  $\nu_s$  ? razão de Poisson do substrato;

$[E_s/(1 - \nu_s)]$  ? módulo biaxial;  $d_s$  e  $d_f$  ? espessuras do substrato e do filme, respectivamente;  $R$  ? raio de curvatura da lâmina que serve de substrato, com ou sem o filme.

O termo da equação que fornece a informação sobre a natureza compressiva ou tensiva do stress é o quociente  $(1/R)$ , sendo  $R$  o raio de curvatura devidamente medido a partir da lâmina que serve de substrato antes e depois do crescimento do filme. Caso a diferença do termo  $(1/R)$  calculado antes e depois do crescimento do filme seja positiva ou negativa, o stress intrínseco será classificado tensivo ou compressivo, respectivamente (HOFFMAN, 1966; BRANTLEY, 1973).

- **Características do stress tensivo:**

O sistema filme-substrato apresenta-se curvado em forma côncava quando o filme estiver sob uma tensão provocada pela tensão provocada pela tendência de contrair-se. Quando o valor do stress é positivo, por convenção, ele é considerado tensivo.

Um filme caracteristicamente tensivo tem mais defeitos, vazios, poros e estruturas colunares. Como decorrência do acúmulo destas imperfeições ele apresenta menor densidade e piores propriedades optoeletrônicas (MACKENZIE *et al.*, 1991).

A figura 14 ilustra para fins didáticos um filme tensivo e seu substrato.



Figura 14 - Stress tensivo - filmes bastante defeituosos (MACKENZIE, 1991).

- **Características do stress compressivo:**

O sistema filme-substrato apresenta-se curvado em forma convexa quando o filme estiver sob uma tensão provocada pela tendência de expandir-se paralelamente à superfície.

Quando o valor do stress é negativo, por convenção, ele é considerado compressivo.

Filmes caracteristicamente compressivos, por terem crescido com menos defeitos, são mais densos e tendem a apresentar boas propriedades optoeletrônicas.

A figura 15 ilustra para fins didáticos um filme compressivo e seu substrato.

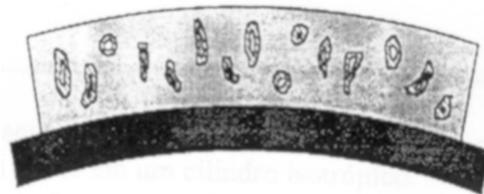


Figura 15 - Stress compressivo - filmes com poucos defeitos (MACKENZIE *et al.*, 1991)

## 2.9 Dureza

Em termos gerais, a medição da dureza de um material relaciona-se com a resistência à deformação por ele oferecida. Considerando os metais, e mesmo no caso dos filmes finos amorfos, como é o caso deste trabalho, pode-se relacionar a dureza com a resistência oferecida pelo material à deformação permanente ou plástica (DIETER, 1976).

O desenvolvimento de técnicas para a medição da dureza em áreas muito pequenas ou em filmes com espessura da ordem de alguns  $\mu\text{m}$  deu origem à padronização dos ensaios de microdureza com uso de cargas inferiores a 1 N.

A proporcionalidade direta entre a dureza e o módulo de elasticidade verificada nas estruturas cristalinas é, ainda que de forma atenuada, verificada nos filmes de a-C, razão pela qual o conhecimento de apenas um deles é suficiente tendo em vista os fins deste trabalho. Como já informado, a dureza foi o parâmetro escolhido.

### **2.9.1 Microdureza, indentação e nanoindentação**

Basicamente, os dois principais processos de medição da microdureza baseiam-se em conceitos similares. São eles: dureza VICKERS e KNOOP. Ambos utilizam indentadores de diamante com forma piramidal, com base quadrada (VICKERS), ou com forma aproximadamente piramidal, mais precisamente com base rômbrica e lados diferentes (KNOOP). O valor da dureza depende em ambos os casos, da área deformada que ficou impressa no material decorrente do avanço do indentador. Para uma carga específica, a dureza será tanto maior quanto menor for a impressão deixada no material.

A menor espessura que permite uma medição confiável da dureza é por vezes fixada na literatura em 200 nm. Porém há fatores que permitem medições com menores espessuras, como a minimização da diferença entre as durezas do substrato e do filme (alvo real do interesse), ou ainda, a dureza elevada do referido filme, caso dos filmes de carbono amorfo (SCAGLIONE; EMILIANI, 1988).

Por ser um diamante de forma piramidal com base retangular (e não quadrada, como no caso VICKERS), o processo de medição KNOOP tende a ser mais utilizado no caso dos filmes finos duros, pois a diagonal maior, presente na impressão deixada no material, é suficientemente grande para reduzir o erro na medição. Outra vantagem do processo de medição KNOOP, principalmente quando a dureza a ser determinada é a de filmes muito finos ( $< 0,3 \mu\text{m}$ ), é que para a mesma carga aplicada no mesmo material, a profundidade de indentação é bem menor relativamente àquela que seria observada na indentação VICKERS (SCAGLIONE; EMILIANI, 1988). Esta é também uma vantagem quando se lida com filmes estressados, com tendência à fratura (proporcional ao volume deformado) (DIETER, 1976). Lembre-se que medida a diagonal deixada pelo indentador, sempre com o auxílio de microscópio, o valor da área impressa no material passa a ser conhecido, assim como, também conhecida se torna a dureza, cuja definição é dada a seguir.

$$\text{KHN} = P / A_p = P / L^2 C \quad \text{eq. 2}$$

onde,

KHN ? número de dureza KNOOP;

$A_p$  ? área de indentação projetada, em  $\text{mm}^2$ ;

L ? comprimento da diagonal longa, em mm,

C ? constante para cada indentador, fornecido pelo fabricante.

A partir dos anos 90, ainda que mantido basicamente o mesmo processo de medição da dureza, foi possível dispensar a medição da diagonal impressa no material e simultaneamente tornar mais confiável a determinação da dureza, já que muito do erro associado àquela medição passou a ser evitado.

A alteração foi possível graças ao contínuo monitoramento da carga e do deslocamento produzido no material, pela indentação. Isto permitiu que as propriedades do filme fino fossem obtidas diretamente dos dados extraídos da indentação (DOERNER; NIX, 1988).

Uma típica curva carga – deslocamento devidamente registrada pelo equipamento de medição é mostrada na figura 16.

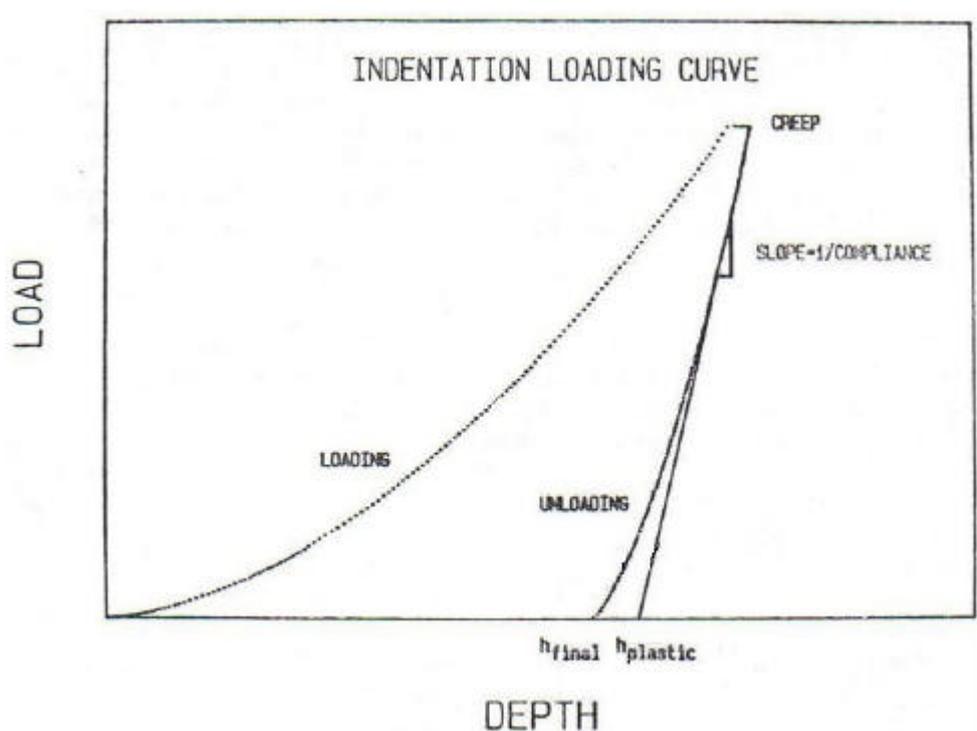


Figura 16 - Típica curva carga-deslocamento obtida usando um equipamento de monitoração da profundidade. (DOERNER; NIX, 1988).

Em caráter complementar, é possível ver na figura 17 uma representação esquemática da seção transversal de uma indentação.

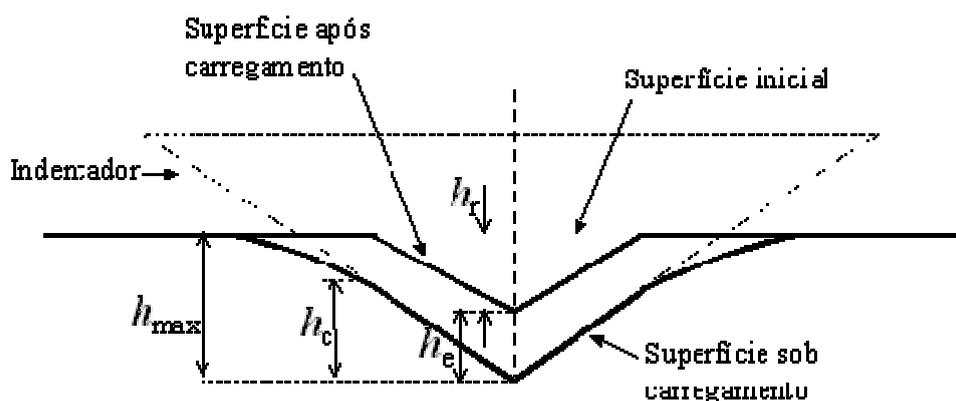


Figura 17 - Representação esquemática da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima e após a retirada do indentador.  $h_c$ ,  $h_{max}$  e  $h_e$  são as profundidades de contato, da superfície original na situação de carga máxima e da impressão residual, respectivamente, e  $h_e$  é o deslocamento elástico durante a descarga (disponível em: <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/indentacao.htm>, acesso em 3 de julho de 2006).

Como os deslocamentos medidos incluem tanto a contribuição plástica quanto a elástica, esta última deve ser removida para obtenção da profundidade plástica. Um método para removê-la consiste na extrapolação do descarregamento inicial até zero, obtendo-se assim a profundidade plástica de indentação.

Como procedimento prático, Doerner e Nix sugeriram que a inclinação (ou *slope*, conforme modelo da figura 16) pode ser considerada a partir de uma tangente ao primeiro terço superior da curva de descarregamento (OLIVER; PHARR, 1992).

A área projetada em contato com o indentador pode ser obtida da profundidade plástica, pois a forma do indentador é conhecida (DOERNER; NIX, 1988).

Nos filmes finos de carbono amorfo, a precisão das medições geralmente exige profundidades de indentação e aplicação de carga da ordem de, respectivamente, nm e  $\mu\text{N}$ . Entra-se aqui no campo da **nanoindentação**. Uma medida de indentação se converte em nanoindentação quando o tamanho da impressão residual é demasiadamente pequeno, inviabilizando o uso dos recursos óticos de um microscópio.

Métodos convencionais de obtenção da dureza baseiam-se na medida ótica da marca residual deixada por um indentador, isto é, uma ponta de diamante com geometria piramidal Berkovich, Vickers ou Knoop. Em se tratando de nanoindentação, o indentador utilizado é do tipo **Berkovich**, com formato de uma pirâmide de base triangular, sendo o ângulo entre o eixo vertical e qualquer das faces,  $65^\circ$  (YOVANOVICH, 2006).

Para aumento na confiabilidade dos resultados da nanoindentação (evitando-se a influência do substrato), adota-se geralmente o máximo de 20% da espessura média do filme, como profundidade de penetração.

Monitorando-se a nanoindentação força – deslocamento é possível obter-se valores relativos à dureza (H).

### **2.9.2 Dureza dos filmes finos de carbono amorfo hidrogenados e/ou nitrogenados**

Desenvolvidos métodos confiáveis de determinação da dureza de filmes, mesmo aqueles inferiores a  $1\ \mu\text{m}$ , a partir dos anos 90, a pesquisa envolvendo os filmes finos de carbono amorfo ganhou importante impulso.

A dureza de um material depende da sua resistência a deformações plásticas, ou seja, da força das ligações atômicas. As deformações plásticas geralmente envolvem o movimento ou propagação de defeitos na rede e/ou microtrincas. Uma forma de minimizar este movimento é desenvolver revestimentos multicamadas compostos por dois materiais duros, com diferentes propriedades elásticas. Entretanto, não apenas a dureza alta interessa mas também, por exemplo, estabilidade química (resistência a solventes orgânicos e ácidos inorgânicos) e térmica (resistência a choques térmicos). Também por estas razões, a síntese de novos materiais como os filmes de carbono amorfo ganhou grande interesse.

Os filmes de que trata este trabalho foram crescidos através da técnica de *rf – magnetron sputtering*. A dureza é sensível às condições nas quais estes filmes foram gerados, como por exemplo, a temperatura em que é mantido o substrato, a pressão dentro da câmara e a energia de bombardeamento do alvo de carbono (potência ou *DC Bias*). Sabe-se que para *DC Bias* da ordem de  $-200$  V e temperaturas inferiores a  $200$  °C, os filmes de carbono amorfo nitrogenados apresentam pequenos agrupamentos (*clusters*) cristalinos (com uma estrutura DLC), os quais podem proporcionar durezas maiores que  $10$  GPa. É possível obter dureza desta ordem em filmes apresentando uma micro-estrutura consistindo de planos gráfiticos curvados e unidos em *crosslinking* (SUNDGREN, 1998).

O nitrogênio adicionado a uma matriz de carbono amorfo, pode atuar de várias formas como visto em 2.3.

A adição de hidrogênio pode induzir à presença de uma alta fração de ligações  $sp^3$  ainda que a dureza e a densidade do filme diminuam com o contínuo aumento da concentração (MOTTA, 2002).

### 3. Material e métodos

#### 3.1 Escolha do substrato

O material escolhido para servir de substratos, sobre os quais cresceram os filmes, foi o silício, mais precisamente, lâminas polidas com espessura de aproximadamente 0,4 mm.

As razões para a escolha foram as seguintes:

- Um procedimento recomendável nos processos de nanoindentação para se determinar a dureza dos filmes finos ( $< 1\mu\text{m}$ ) é que a diferença entre a dureza de ambos (filme e substrato) seja tão pequena quanto possível. Este pré-requisito foi atendido satisfatoriamente visto que a dureza destes substratos fica em torno de 10 GPa, próxima daquela esperada para os filmes.
- A necessidade do polimento decorreu do fato de, a espessura esperada para os filmes ser tão pequena (isto é, 0,1 a 0,9  $\mu\text{m}$ ) que a rugosidade de materiais não polidos poderia dificultar a medição da dureza. Realmente, uma alta rugosidade tornaria inevitável a presença de “degraus” ou descontinuidades abruptas entre regiões vizinhas do filme, elevando a margem de erro na medição da dureza.
- Tendo em vista a necessidade da utilização dos espectros Raman, para caracterização estrutural dos filmes, dos substratos disponíveis, os de silício

foram os que apresentaram melhor relação sinal – ruído como mostra a figura 18. Além disso, o silício, ao contrário dos outros substratos, é transparente à radiação infravermelha, da qual se faria uso também para caracterização estrutural dos filmes.

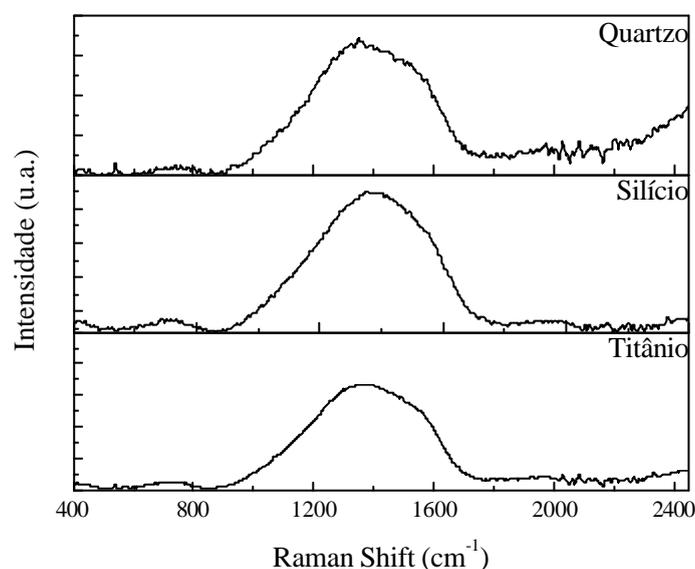


Figura 18– Espectros Raman dos filmes a-C sobre titânio, silício e quartzo obtidos durante este trabalho.

## 3.2 Método de preparação das amostras

### 3.2.1 Limpeza dos substratos

A partir de lâminas de silício, cortadas na forma de quadrados, ou retângulos, com área em torno de 1 cm<sup>2</sup> para fins de medição da dureza e levantamentos espectrográficos, e

ainda na forma de tiras de 25 x 4 mm para fins de medição do stress intrínseco, procedeu-se à seguinte sequência para a limpeza dos substratos:

1. Pré-lavagem com detergente neutro;
2. Enxágüe em água destilada;
3. Imersão por 10 minutos a 50 °C em acetona ( $M = 58,08 \text{ g/mol}$ ), utilizando para isso, um agitador ultra-sônico;
4. Enxágüe em água destilada;
5. Imersão por 10 minutos a 50 °C em etanol absoluto ( $M = 46,07 \text{ g/mol}$ ), utilizando agitador ultra-sônico,
6. Enxágüe em água destilada.

Após repetir este ciclo por três vezes, as amostras foram secas por sopro de  $N_2$ .

### **3.2.2 Geração das amostras (substratos + filmes)**

As amostras foram geradas em etapas numa câmara (*sputter*) a ser descrita mais adiante, tendo em comum dois parâmetros e duas características, respectivamente, mantidos fixos: pressão è 0,7 Pa ( $7,0 \times 10^{-3}$  mbar); temperatura do substrato è  $50 \pm 5$  °C; argônio → gás gerador do plasma para bombardeamento do alvo, com pureza de 99,9999%; alvo de grafite → fonte fornecedora do carbono que compõe os filmes, com pureza próxima de 95%.

A técnica utilizada foi a de *rf magnetron sputtering* sendo os parâmetros baseados na literatura sobre filmes finos (GIOTI *et al.*, 1999; WEI, 2001; 2002; WEI; HING, 2001).

As etapas, já referidas neste item, foram três.

1ª etapa → Filmes a-C: definição da potência de rádio-frequência

- Número de experimentos: 7 (A0 até A6)
- Natureza do filme: carbono amorfo (a-C)
- Gás: argônio
- Parâmetros fixos: temperatura e pressão
- Parâmetro variável: potência de rádio-frequência
- Indicador: participação das ligações  $sp^3$
- Instrumento de avaliação do indicador : modelo dos três estágios

Observações: os valores experimentados para a potência foram: 30, 50, 100, 200, 300, 400 e 480 W; o tempo de deposição foi variado apenas para que as espessuras de camadas ficassem, de preferência, dentro do intervalo de 100 a 700 nm.

2ª etapa → Filmes a-CN: definição da vazão de nitrogênio

- Número de experimentos: 6 (série I ? A7 até a 12) + 14 (série II ? A13 até A26).
- Natureza do filme: ligas de carbono amorfo nitrogenadas (a-C:N)
- Gás: mistura de argônio e nitrogênio
- Parâmetros fixos: temperatura, pressão e potência de *rf* (ver observações)

- Parâmetro variável: fluxo de nitrogênio
- Indicador: máxima participação das ligações  $sp^3$
- Instrumento de avaliação do indicador: modelo dos três estágios

Observações: para que a pressão no interior da câmara se mantivesse a mesma da primeira etapa, a pressão do argônio foi reduzida na medida em que a pressão do nitrogênio aumentou; os valores experimentados para o fluxo de nitrogênio foram: 0, 10, 20, 30, 50 e 80  $\text{cm}^3/\text{min}$  (série I) e 0, 10, 20, 30, 50, 70, 90 e 100  $\text{cm}^3/\text{min}$  (série II); as potências experimentadas foram de 100 W (série I) e 50 W (série II).

3ª etapa → Filmes a-CN:H: definição da vazão de hidrogênio

- Número de experimentos: 5
- Natureza do filme: ligas amorfas de carbono-nitrogênio hidrogenadas (a-CN:H)
- Gás: mistura de argônio, nitrogênio e hidrogênio
- Indicador: máxima participação de ligações  $sp^3$
- Instrumento de avaliação do indicador: modelo dos três estágios

Observações: como na segunda etapa, a pressão de argônio foi reduzida na medida em que a pressão do hidrogênio aumentou; os valores experimentados para o fluxo de hidrogênio foram: 0, 10, 30, 50 e 70  $\text{cm}^3/\text{min}$ . A potência foi fixada em 100 W, já que, com 50 W não se conseguiu deposição do filme (os resultados das propriedades estruturais dos filmes a-CN produzidos na segunda etapa, com 100 e 50 W foram muitos semelhantes).

### 3.3 Determinação da relação $I_d / I_g$ e posição do pico G

A utilização do modelo de três estágios implica o conhecimento de dois valores: a relação  $I_d / I_g$  e a posição do pico G. Ambos foram determinados a partir dos espectros Raman obtidos para cada amostra.

O conhecimento da posição do pico G, a largura da banda G e, ainda, a relação  $I_d / I_g$  dependem do uso da técnica de deconvolução. Esta técnica consiste basicamente em associar-se às regiões dos picos G e D vistas nos espectros, curvas matematicamente definidas como as de Gauss ou de Lorentz. A soma das ordenadas destas curvas devem aproximar-se tanto quanto possível do contorno do espectro. Este ajuste das curvas do espectro é também referido como *fitting*. A figura 19 apresenta o ajuste de um espectro Raman de um filme de carbono amorfo  $a\text{-CN}_x\text{H}$ . O espectro é representado pelos pontos dispersos em torno da curva superior que, por sua vez, é a soma das ordenadas das duas curvas gaussianas que foram a ela associadas.

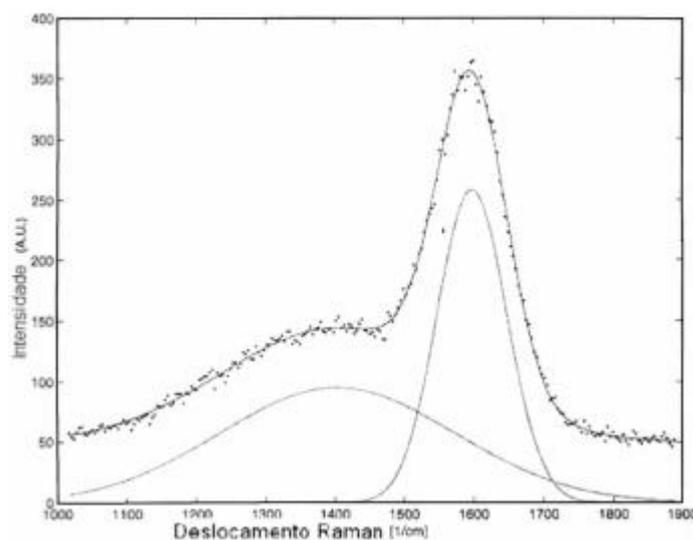


Figura 19 - Espectro Raman de um filme  $a\text{-CN}_x\text{H}$ , ajustado por duas gaussianas (FARFÁN, 2004).

Os espectros obtidos com as amostras produzidas neste trabalho foram gerados através de procedimento e num equipamento *Renishaw Ramanscope* pertencentes ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS / INPE, mostrado na figura 20, cujas características são dadas a seguir.

- Comprimento de onda de excitação: 514,5 nm (laser de argônio)
- Potência máxima de saída do laser: 150 W
- Potência do laser na chegada da amostra: 10 mW
- Ampliação usada na focalização da amostra: 50 X
- Comprimento de varredura utilizado: 400 a 2450  $\text{cm}^{-1}$
- Tempo de exposição escolhido: 60 s/pt
- Resolução: 4  $\text{cm}^{-1}$
- Número de varreduras acumuladas: 5
- Padrão usado para ajuste da frequência de dispersão: diamante

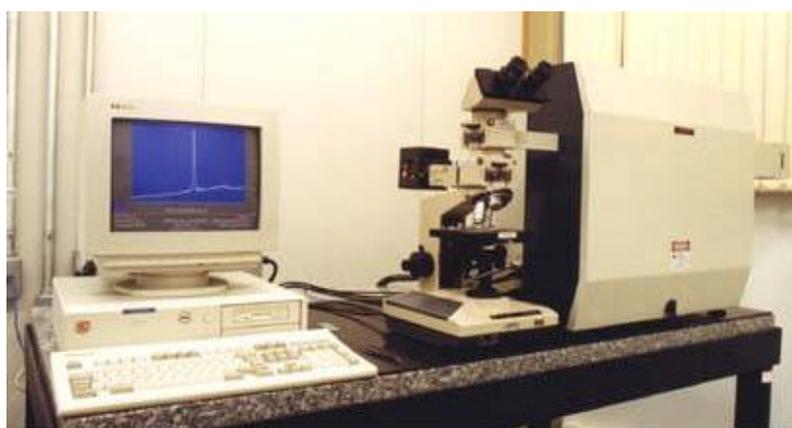


Figura 20 - Sistema para espectroscopia micro-Raman *Renishaw 2000* (Disponível em: <http://www.las.inpe.br/facilidades.htm> .Acesso em 3 de junho de 2006).

### 3.4 Obtenção e utilização dos espectros no infravermelho (FTIR)

A figura 21 apresenta o espectro FTIR de uma das amostras produzidas no presente trabalho. Nela, podem ser vistas as duas curvas de Gauss cujas ordenadas, somadas, aproximam-se bastante dos pontos que compõem o espectro real, na região compreendida entre 850 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ , isto é, o espectro em questão, apresenta-se já devidamente deconvoluído.

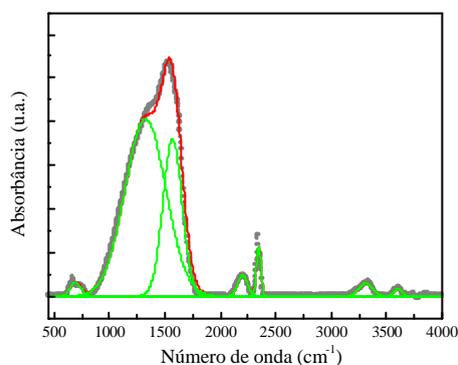


Figura 21 - Espectro FTIR deconvoluído de uma amostra a-CN.

O equipamento utilizado para a obtenção destes dados foi um espectômetro FTIR (*Fourrier Transform Infrared*), modelo FTS-40 BIO-RAD, disponibilizado pelo Grupo de Novos Materiais – GNMD da Universidade de São Paulo – USP.

### 3.5 Sistema de deposição do *rf magnetron sputtering*

O equipamento utilizado para gerar as amostras deste trabalho é composto de 10 partes as quais são descritas a seguir:

- 1<sup>a</sup>) Câmara de deposição (figura 22) → fabricante: Kurl Lesker; modelo: System I; pressão mínima suportada:  $10^{-6}$  Pa (ou  $10^{-8}$  mbar); porta-amostra: 7,5 cm de diâmetro; suporte do alvo: 7,5 cm de diâmetro; informações adicionais: o suporte do alvo é ligado ao gerador de rádio-frequência e a um ímã permanente. Na câmara são adaptados os dispositivos de medida, análise e geração do vácuo.



Figura 22 - Sistema de deposição do *rf-magnetron sputtering* (Laboratório de Biomateriais e Biodispositivos - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP, 2006)

- 2<sup>a</sup>) Bomba de pré-vácuo (figura 23) → fabricante: Edwards; modelo: E2M28; capacidade:  $0.55 \text{ m}^3/\text{min}$ ; pressão mínima alcançada:  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar (2 Pa).

- 3ª) Bomba de alto-vácuo → fabricante: SEIKO SEIKI; capacidade: 1 m<sup>3</sup>/mim; pressão mínima alcançada: 10<sup>-5</sup> Pa (1 x 10<sup>-7</sup> mbar); informações adicionais: esta bomba fica ligada todo o tempo. Uma válvula T comuta a passagem de ar desta bomba para a de pré-vácuo. Com o auxílio de uma válvula de gaveta é possível isolar (total ou parcialmente) a câmara do sistema de bombas.
- 4ª) Válvula de gaveta → fabricante/modelo: Edwards/16 cm; informações adicionais: esta válvula quando fechada, não dá acesso a bomba turbo em relação ao interior da câmara, isto permite abrir a câmara sem a necessidade de desligar a bomba.
- 5ª) Válvula T → fabricante: Edwards; modelo: BRV25 Man; informações adicionais: permite que haja comutação entre as bombas no processo de pré-vácuo e ultra-vácuo. A figura 23 fornece um esquema funcional da válvula T.

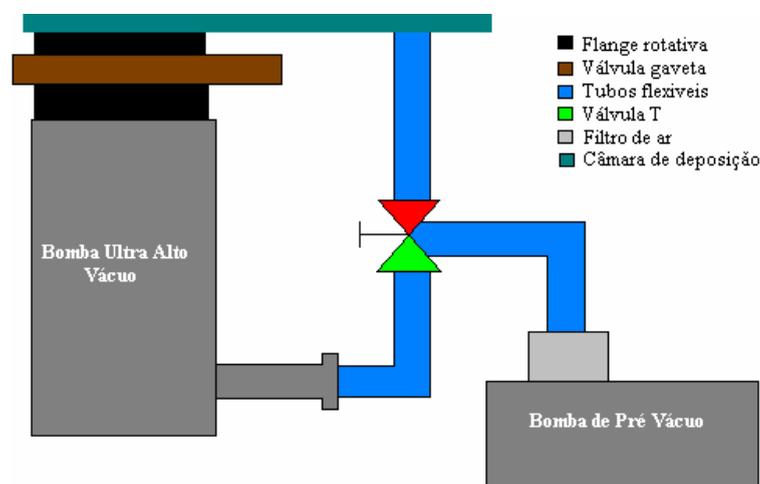


Figura 23 - Esquema do conjunto de bombas responsáveis pelo vácuo da câmara de deposição por *sputtering* (Laboratório de Biomateriais e Biodispositivos - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP, 2006)

- 6<sup>a</sup>) Analisador de gases residuais (*Residual Gas Analyser* – RGA) → fabricante: Acquad; modelo: ECU 9313; capacidade: mede de 1 a 200 uma (unidade de massa atômica); informações adicionais: este dispositivo permite uma análise qualitativa e quantitativa da atmosfera no interior da câmara. Um *software* ligado ao RGA gera um gráfico através do qual é possível avaliar cada um dos gases residuais. Isto inclui, entre outros, a água (principal gás no interior da câmara, em torno de 60%), o nitrogênio e o oxigênio.
- 7<sup>a</sup>) Medidor de pressão → fabricante: Edwards; modelo: Active Gauge Controller; informações adicionais: indica a pressão interna da câmara de deposição, utilizando-se de um dispositivo *pirani* de aquisição de dados.
- 8<sup>a</sup>) Medidor de pressão e controlador do fluxo de gases → fabricante: Edwards; modelo: 1501; informações adicionais: controla através de atuadores e sensores externos o fluxo de gás admitido na câmara, bem como a pressão total em seu interior.
- 9<sup>a</sup>) Medidor e controlador de temperatura do porta-amostras → fabricante: Neocera; informações adicionais: possibilita controlar-se a temperatura no porta-amostras, podendo variar da temperatura ambiente até 800 °C, com erro aproximado de 1 °C.
- 10<sup>a</sup>) Gerador e controlador de rádio-freqüência → fabricante: Advanced Energy; modelo: RFX-600; capacidade: até 600 W, informações adicionais: possui um controlador (ATX-600) destinado a criação do campo elétrico com um gerador de alta freqüência que trabalha em 13 MHz. Possui ainda o sistema casador de impedância destinado a estabilizar o sistema, variando uma bobina

interna, capacitores e resistência (circuito RLC). Disso resulta um plasma sem oscilações e a manutenção do DC *bias* durante o processo de deposição.

### 3.6 Medição da espessura dos filmes

As espessuras dos filmes produzidos neste trabalho foram determinadas pelo perfilômetro *Tencor 500*, modelo *Alpha Step* apresentado na figura 24, pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS / INPE.



Figura 24-Perfilômetro Alpha-Step 500 da Tencor (Disponível em <http://www.las.inpe.br/facilidades.htm>. Acesso em 3 de junho 2006).

Trata-se de um instrumento eletromecânico que mede as variações de perfil de superfícies através do movimento horizontal de uma agulha de contato, a qual está mecanicamente acoplada ao núcleo de um transformador diferencial linearmente variável

(*Linear Variable Differential Transformer*, LVDT). A agulha caminha sobre a superfície da amostra detectando as variações, medidas na direção vertical (sempre perpendicularmente à superfície). Estes pequenos deslocamentos verticais da agulha provocam mudanças na posição do núcleo do LVDT, produzindo um sinal proporcional àqueles deslocamentos, o qual é armazenado para subsequente visualização.

As incertezas relativas às medições de espessura dos filmes são dadas a seguir:

Tabela 1 – Incertezas na medição das espessuras dos filmes

Espessura (nm)	Incerteza (%)
50 a 100	5,0
101 a 200	3,5
201 a 500	2,5
>500	2,0

### 3.7 Medição do stress intrínseco

A medida do stress dos filmes produzidos neste trabalho utilizou uma técnica baseada em métodos óticos que detectam a variação nas curvaturas das amostras (lâminas geometricamente padronizadas). Estas amostras são, na verdade, as lâminas de silício sobre as quais cresceram os filmes de carbono amorfo.

O sistema cujo diagrama esquemático é mostrado na figura 25 possui um laser “L” de *He-Ne* com comprimento de onda de 632,8 nm, sendo o feixe incidente redirecionado à lâmina de silício através do espelho  $M_1$ . O feixe refletido no substrato é novamente redirecionado sucessivamente pelos espelhos  $M_2$  e  $M_3$ , alongando o percurso do feixe de

laser e tornando mais preciso o método de medição. Este percurso é completado quando o laser encontra uma superfície (“tela”) perpendicular ao último segmento de reta percorrido pelo feixe.

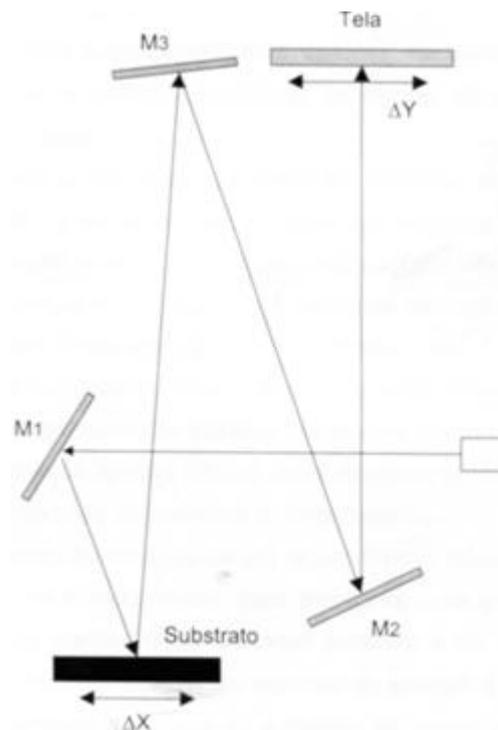


Figura 25 - Diagrama esquemático do método óptico utilizado para medição do raio de curvatura dos substratos ( $\Delta x$  e  $\Delta y$  são paralelos).

A medição da curvatura é feita transladando a lâmina de silício a uma distância conhecida  $\Delta x$ , ao longo da direção cristalina (100) perpendicular ao feixe incidente e medindo na tela o deslocamento  $\Delta y$  produzido no feixe refletido. O raio de curvatura (R) da estrutura pode ser calculado como:

$$R = 2l \frac{\Delta x}{\Delta y} \quad \text{eq. 3}$$

onde, “ $l$ ” é a distância percorrida pelo feixe após a reflexão na superfície da lâmina de silício. De posse do valor das curvaturas medidas antes e depois da deposição do filme, o stress mecânico total é calculado pela equação de Stoney apresentada no item 2.9.1, reescrita abaixo.

$$\mathbf{s} = \frac{E_s}{6(1-\mathbf{n})} \frac{D^2}{d} \left( \frac{1}{R_{sf}} - \frac{1}{R_s} \right) \quad \text{eq. 4}$$

onde,

$s$  → stress intrínseco do filme

$E_s$  → módulo de Young do substrato de silício

$\mathbf{n}$  → relação de Poisson do substrato de silício

$D$  → espessura do substrato de silício

$d$  → espessura do filme

$R_{sf}$  → raio de curvatura da lâmina de silício após a deposição do filme

$R_s$  → raio da curvatura da lâmina de silício antes da deposição do filme

A constante elástica biaxial [ $E_s/(1-\nu)$ ] para o silício com orientação (100) é 180,5 GPa. Por convenção, a tensão mecânica total é negativa para amostras convexas – filmes compressivos, e positiva para amostras côncavas – tensão do filme, tensiva (HOFFMAN, 1966; BRANTLEY, 1973). Para o dispositivo utilizado na medição do stress intrínseco das amostras produzidas neste trabalho, os valores que entram nas equações 3 e 4 são dados a seguir.

$$x = 20 \text{ mm (a lâmina de silício tem } 25 \times 3 \text{ mm)}$$

$$l = 7,8 \text{ m}$$

$$E_s/(1-\nu) = 180,5 \text{ GPa: é o valor da constante elástica biaxial do silício}$$

$$D = 0,4 \text{ mm}$$

O método e dispositivo referidos neste item são pertencentes ao GNMD (Grupo de Novos Materiais e Desenvolvimento) da Escola Politécnica/USP.

As medições do stress intrínseco foram realizadas sempre em dupla para que se possa estimar a sua incerteza.

### **3.8 Medição da dureza**

Para as amostras produzidas neste trabalho, a determinação da dureza foi feita por nanoindentação, técnica abordada em 2.9.1. De forma resumida, um nanoindentador (ponta de diamante com formato piramidal) penetra no filme pela ação de uma força  $P$ . Quando cessa esta força, a deformação plástica (isto é, permanente) que fica impressa no material

indica a resistência apresentada pelo filme à penetração do nanoindentador. Tanto maior é a dureza quando menor for a área  $A$  da impressão e/ou a profundidade residual  $h_r$  deixada.

A figura 26 mostra a curva da carga em função do deslocamento do nanoindentador já vista em 2.9.1. Para um melhor entendimento acerca deste gráfico, deve ser consultada a figura 17.

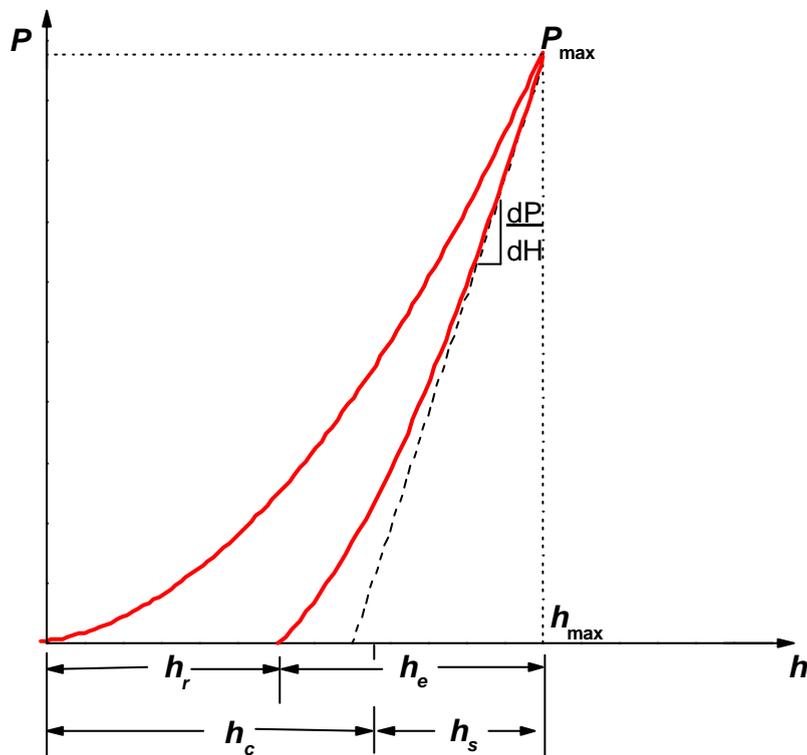


Figura 26 - Curva carga *versus* deslocamento para carregamento elasto-plástico seguido por descarga elástica. (disponível em: <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/indentacao.htm>, acesso em 3 de junho de 2006)

A dureza ( $H$ ) é definida por

$$H = P_{\max}/A \quad \text{eq. 5}$$

Para o equipamento que realizou as medições de dureza nas amostras deste trabalho,

$$A = 24,5 h_e^2 \quad \text{eq. 6}$$

sendo  $h_e$ , o deslocamento elástico durante o descarregamento.

Como visto em 2.9.1, a análise dos resultados obtidos com o nanoindentador é feita usando o método desenvolvido por Oliver e Pharr, que teve sua origem em um modelo inicialmente desenvolvido por Doerner e Nix.

A figura 27 apresenta o equipamento em que foram realizadas as medidas da dureza cujos valores podem ser vistos no item 4.



Figura 27 - Nanoindentador Hysitron Triboindenter (disponível em <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/Estrutura.htm>, acesso em 3 de junho de 2006)

Seguem as principais características desse equipamento:

- Fabricante → Hysitron
- Modelo → Triboindenter Nanomechanical Test Instrument
- Tipo do nanoindentador → Berkovich
- Imageamento da superfície → por microscopia de força atômica (AFM)
- Recursos óticos → ampliação: 500 a 3500 x; campo de visão 80 x60  $\mu\text{m}$  até 560 x420  $\mu\text{m}$
- Aspecto da impressão → conforme figura 28
- Carga → mínima: 100 nN; resolução: < 1 nN
- Deslocamento → velocidade: < 0,05 nm/s; resolução: 0,0002 nm

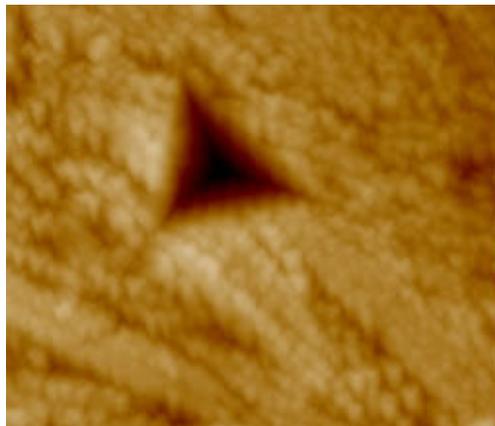


Figura 28 - Impressão deixada por um indetador como o utilizado nas medições das amostras deste trabalho (disponível em: <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/indentacao.htm> , acesso em 3 de junho de 2006).

O método e equipamento utilizados nas medições de dureza deste trabalho pertencem ao Grupo de Plasma e Materiais/Engenharia de Automação e Controle da Unesp de Sorocaba.

Cada medição plotada nos gráficos Dureza x Profundidade tem a sua incerteza traçada sobre o respectivo ponto.

## 4. Resultados

Os resultados deste trabalho são apresentados na seqüência das três etapas. Dentro de cada etapa eles são apresentados como segue :

Taxa de deposição;

Propriedades Estruturais;

- Espectroscopia Raman
- Espectroscopia no Infravermelho

Propriedades Mecânicas;

- Dureza
- Stress Intrínseco

### 4.1 Resultados da primeira etapa: filmes de carbono amorfo

#### 4.1.1 Taxa de deposição

A tabela 2 mostra os valores médios de espessura nos filmes das amostras produzidas em cada experimento no qual se variou a potência de rádio-freqüência. A última linha apresenta as respectivas taxas de deposição obtidas dividindo-se a espessura média dos filmes pelo tempo gasto na sua deposição. A falta de resultados das amostras produzidas com 30 e 200 W se deve à impossibilidade da medição devido ao descolamento

total do filme em relação ao substrato, no caso da amostra produzida com 200 W, e camada excessivamente baixa no caso da amostra produzida com 30 W.

Tabela 2 – espessuras e taxas de deposição das amostras de a-C.

Amostras	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Potência (W)	30	50	100	200	300	400	480
Espessura (nm)	-----	79	150	-----	930	611	522
Taxa de deposição (nm/s)	-----	0,013	0,036	-----	0,172	0,169	0,290

Quanto à taxa de deposição, é evidente a tendência de aumento à medida que se eleva a potência de rádio-freqüência.

## 4.1.2 Propriedades estruturais

### 4.1.2.1 Espectros Raman

Como nesta primeira etapa procedeu-se à variação da potência de rádio-freqüência, é apresentada como ponto de partida a figura 29, que registra os espectros Raman obtidos com os filmes crescidos com potências variáveis, de 30 até 480 W.

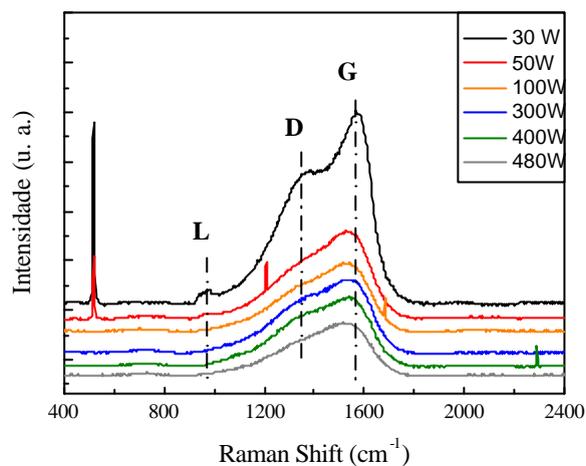


Figura 29- Intensidade dos picos L, D e G nas amostras dos filmes obtidos através da variação da potência de rádio-freqüência.

Pode-se destacar em todos os espectros, o pico G, em torno de  $1530 \text{ cm}^{-1}$ . Com destaque menor, porém com definição crescente, à medida que decresce a potência é possível observar nos espectros, o pico D próximo a  $1330 \text{ cm}^{-1}$ . A banda L apenas visível nos espectros relativos às potências de 30 e 50 W, é bem menor que os anteriores, como se pode ver.

Conforme abordado no item 2.4, os dois indicadores principais que se deve extrair dos espectros Raman são: a posição do pico G e a razão  $I_d/I_g$ . Estes indicadores, ambos em função da potência de rádio-freqüência, são mostrados após as respectivas deconvoluções dos espectros, na figura 30.

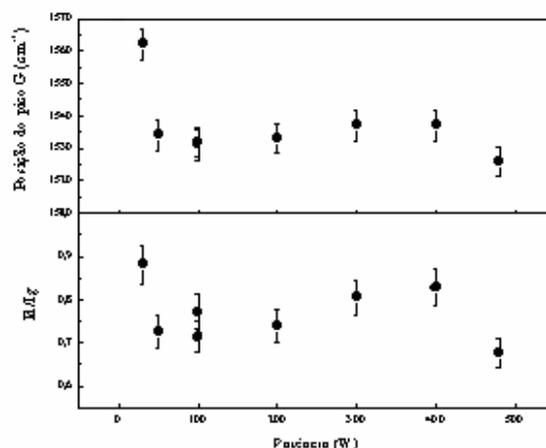


Figura 30 – Posição do pico G e razão  $I_d/I_g$  e como funções da potência de rádio-freqüência.

Os dois gráficos parecem mostrar três regiões distintas como explicitado a seguir.

[30, 100 W] – redução sensível dos valores do pico G e de  $I_d/I_g$

(100, 350 W) – subida discreta na posição do pico G e da relação  $I_d/I_g$

(350, 480 W) – retomada das tendências relativas ao intervalo [30, 100 W].

Baseando-se nestas análises, as potências de 50 e 100 W apresentaram as amostras de melhores (e semelhantes) resultados.

#### 4.1.2.2 Espectros no Infravermelho

Analogamente ao tratamento dado em relação aos espectros Raman, também para os espectros FTIR, o ponto de partida é a apresentação destes vários espectros em função do parâmetro do processo cujo melhor valor se quer conhecer. Portanto, na figura 31 são apresentados os espectros FTIR obtidos a partir das amostras produzidas com as potências de rádio-freqüência de 30 até 480 W.

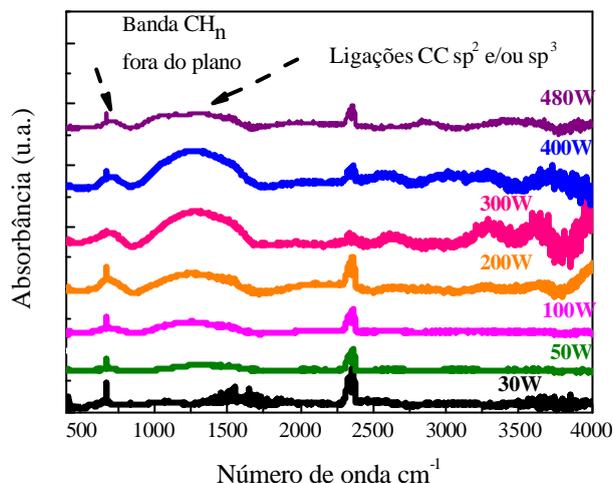


Figura 31 - Espectros FTIR das amostras obtidas com diversos valores de potência de rádio-freqüência.

Como visto em 2.5, os espectros FTIR para os filmes a-C apresentam duas regiões que interessam mais aos fins deste trabalho (maximização das ligações simples ou  $sp^3$ ). Entretanto, deve-se atentar para o fato da literatura atribuir informações de ordem estrutural em torno ou próximas a determinadas bandas. Isso decorre de características de deposição e contaminação, que podem-se somar ainda à simples variação dos aparelhos que registram os espectros.

Assim sendo, podemos destacar nos espectros FTIR dos filmes a-C, apresentados:

- em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  → esta banda, ainda que pequena, está presente em todos os espectros desde a potência de 30 W até a de 480 W, o que significa estabilidade em função da potência. Ela aparece devido à banda L observada nos espectros Raman a qual é atribuída a alguma forma de desordem.
- dentro da grande banda 900 a  $1700\text{ cm}^{-1}$  → tanto em  $1200\text{ cm}^{-1}$  quanto em  $1500\text{ cm}^{-1}$ , há informações que interessam aos fins deste trabalho, qual

sejam: a banda de  $1200\text{ cm}^{-1}$  está relacionada às ligações simples CC ( $\text{sp}^3$ ), e em  $1500\text{ cm}^{-1}$ , às ligações duplas CC.

As figuras 32 e 33 mostram as áreas sob as bandas de  $1200$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , calculadas e plotadas em função das várias potências empregadas.

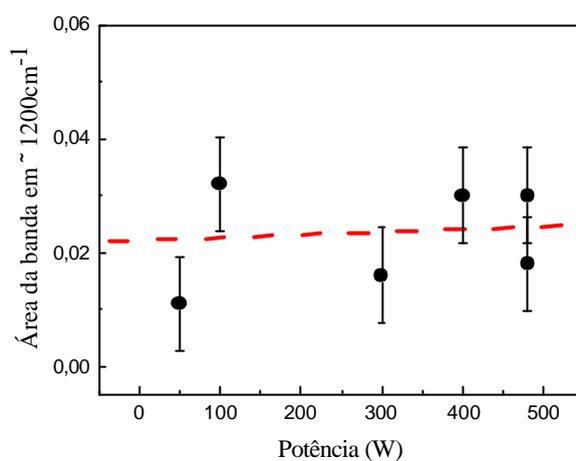


Figura 32 - Variação da área da banda de absorção em torno de  $1200\text{ cm}^{-1}$  como função da potência de rádio-freqüência.

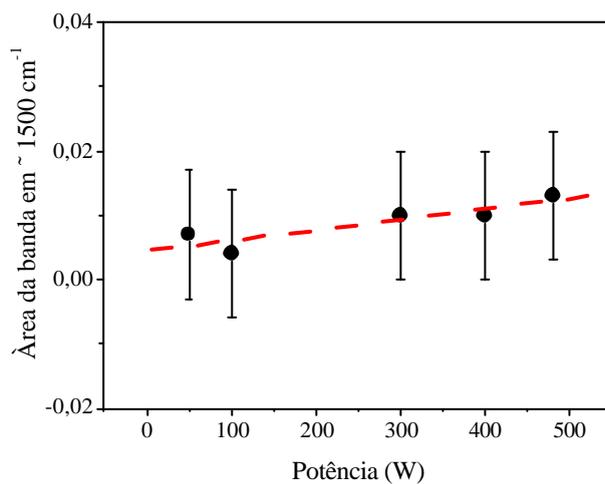


Figura 33 – Área da banda de absorção próxima a  $1500\text{ cm}^{-1}$  como função da potência de rádio-freqüência.

Nas bandas em 1200 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , pode-se observar para a primeira, estabilidade e, para a segunda, tendência ascendente das áreas à medida que crescem as potências.

### **4.1.3 Propriedades mecânicas**

#### **4.1.3.1 Dureza**

Devido à falta de aderência dos filmes a-C em relação aos substratos de silício polido, em alguns casos, passadas menos de 12 horas após a conclusão do processo de deposição, enviou-se para determinação da dureza, amostras crescidas em substratos de titânio não polido, já que nestas, os filmes aderiram de forma estável. Esta aderência superior foi certamente possível devido a melhor ancoragem do filme numa superfície muito mais rugosa. Entretanto, foi justamente esta rugosidade que tornou completamente imprecisas as medições, tornando-as sem utilidade. Para se ter uma idéia da diferença entre a superfície polida e a do filme crescido sobre o substrato de titânio nas amostras destinadas à medição de dureza, são apresentadas ambas, para fins comparativos, nas figuras 34 e 35.

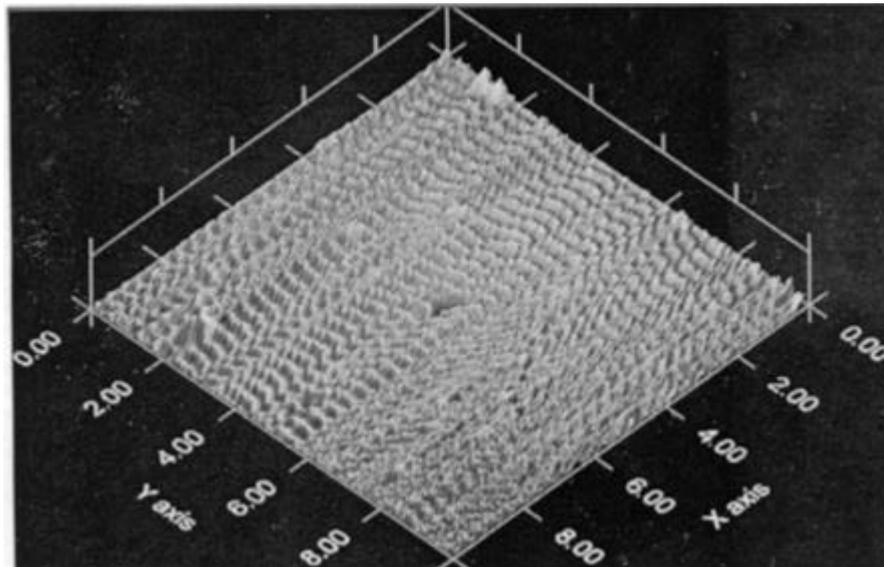


Figura 34– Visão da superfície do substrato polido obtida por microscopia de força atômica. A escala é dada em  $\mu\text{m}$ .

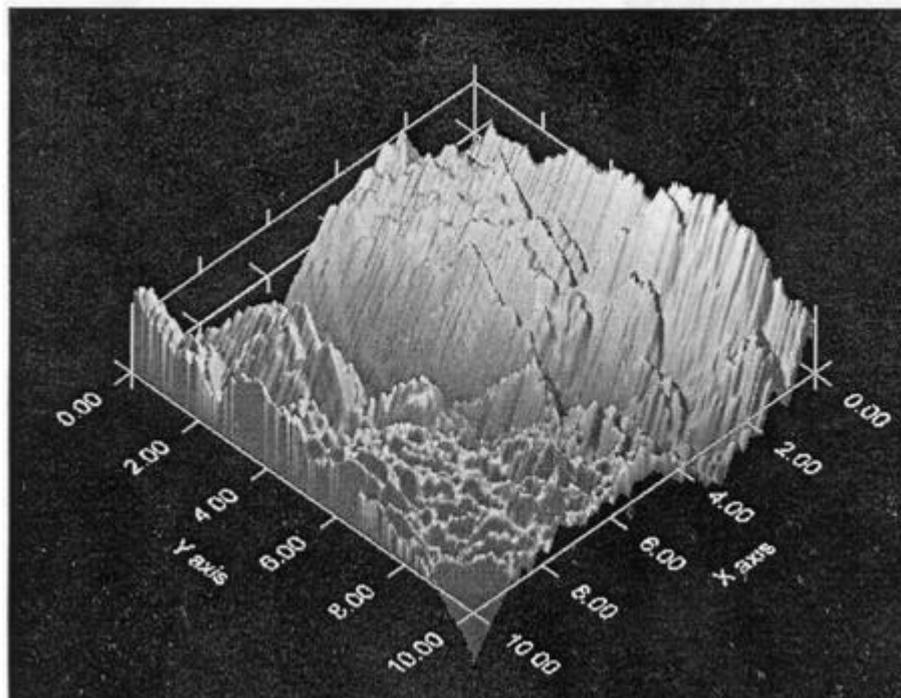


Figura 35– Visão da superfície do filme a-C crescido em substrato de titânio não polido, obtida por microscopia de força atômica. A escala é dada em  $\mu\text{m}$ .

Objetivamente, a impossibilidade veio do fato de que a rugosidade apresentou ordem de grandeza duas vezes maior que a da espessura do filme. De qualquer forma, é

mostrado o gráfico obtido para a dureza na figura 36. É possível constatar que os intervalos reservados para os erros são quase sempre maiores do que os valores da dureza, propriamente ditos.

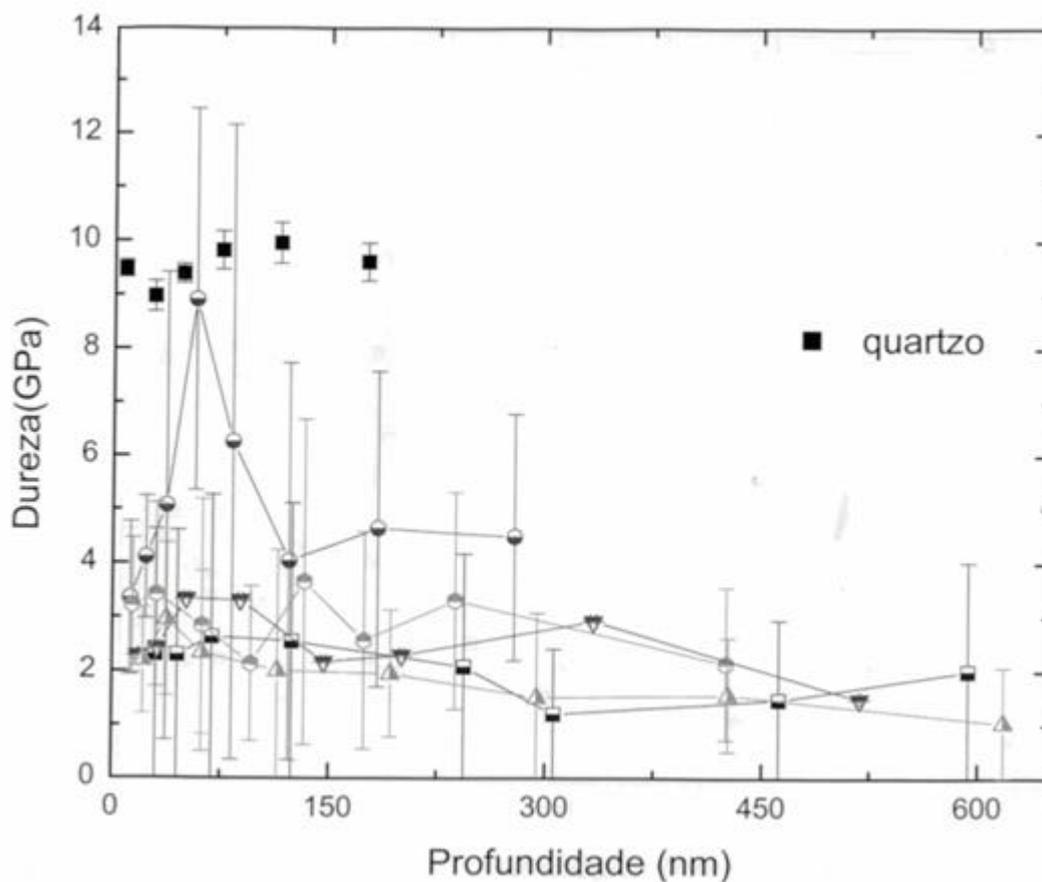


Figura 36– Durezas medidas em função da profundidade de indentação obtidas em filmes crescidos sobre lâminas de titânio não polido. Ao contrário dos valores medidos na amostra (sem filme) de quartzo, todos os outros valores mostram margem de erro tão grande que tornaram completamente não confiáveis as medições.

Foram feitos novos filmes com as potências de 30, 50, 100 e 200 W, tomando-se desta vez dois cuidados adicionais: diminuir a espessura dos filmes para prolongar o período de aderência com o substrato e proceder à indentação imediatamente após a

deposição dos filmes. O gráfico da figura 37 apresenta os pontos de dureza relativos às potências de 100 e 200 W, medidos em diferentes profundidades de indentação.

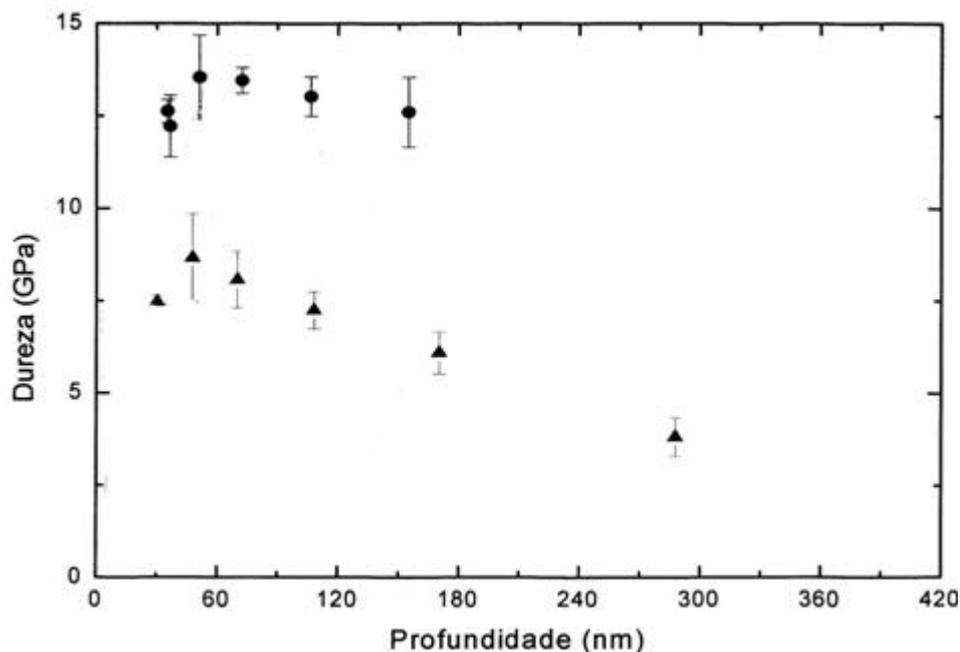


Figura 37 – Dureza dos filmes a-C como função da profundidade de indentação, onde:  $\bullet$  corresponde à potência de 100 W (amostra A2) e  $\blacktriangle$  corresponde à potência de 200 W (amostra A3).

Para facilitar a compreensão dos itens abordados mais adiante que tratarão da discussão e das conclusões deste trabalho, a tabela 3 fornece para cada potência, os valores médios que melhor representam a dureza dos filmes a-C. Procurou-se limitar estes valores às indentações com profundidade entre 10 a 20 % da espessura média dos filmes visando obter as medidas mais representativas.

Tabela 3 – Valores médios de dureza obtidos com as diferentes potências do experimento

Potência (W)	Dureza (GPa)
30	15,5
50	12,3
100	13,2
200	8,1

#### **4.1.3.2 Stress Intrínseco**

Nesta primeira etapa, apenas uma amostra teve seu stress intrínseco medido, devido ao fato de que para todas as outras, os filmes mostravam-se completamente descolados dos substratos. Porém, mesmo o valor medido para esta amostra deve ser colocado com certa reserva já que a espessura do filme considerada para o cálculo do stress (média de 22 nm) ter margem de erro elevada.

O valor do stress intrínseco para a amostra  $A_0$  (potência de 30 W) foi de 0,19 GPa, compressivo.

### **4.2 Resultados da segunda etapa: filmes de ligas amorfas $CN_x$**

#### **4.2.1 Taxa de Deposição**

As tabelas 4 e 5 apresentam para cada valor de fluxo de nitrogênio (parâmetro do processo que se deseja variar), as espessuras medidas em cada amostra e suas respectivas taxas de deposição, para as potências de 100 e 50 W, respectivamente. Há duas séries produzidas com potência de 50 W devido a que apenas na segunda, estarem disponíveis os substratos apropriados para a geração das amostras a serem submetidas aos testes de stress intrínseco. Observa-se uma tendência de aumento da taxa de deposição em ambas as tabelas, à medida que cresce o fluxo de  $N_2$ . As taxas médias de deposição para os fluxos 0 e  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , registram um aumento em torno de seis vezes, tanto para os experimentos que utilizaram potência de 100 quanto os que utilizaram potência de 50 W. A unidade de fluxo

$\text{cm}^3/\text{min}$  é também conhecida pela notação **sccm**, iniciais em inglês de *standard cubic centimeter per minute*.

Tabela 4 – Espessura e taxa de deposição das amostras de a-C:N produzidas com potência de 100 W, em função do fluxo de nitrogênio

Amostras	A7	A8	A9	A10	A11	A12
Fluxo de $\text{N}_2$ ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	0	10	20	30	50	80
Espessura (nm)	409	288	784	725	757	1957
Taxa de deposição (nm/s)	0,031	0,033	0,097	0,076	0,097	0,172

Tabela 5 – Espessura e taxa de deposição das amostras a-C:N produzidas com potência de 50 W, em função do fluxo de nitrogênio.

Amostras	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19
Fluxo $\text{N}_2$ ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	0	10	30	50	70	90	100
Espessura (nm)	64	184	252	158	227	230	407
Taxa de deposição(nm/s)	0,012	0,034	0,047	0,029	0,042	0,043	0,075
Amostras	A20	A21	A22	A23	A24	A25	A26
Fluxo $\text{N}_2$ ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	0	10	20	30	50	70	100
Espessura (nm)	92	167	209	237	399	306	578
Taxa de deposição(nm/s)	0,013	0,023	0,029	0,033	0,056	0,042	0,080

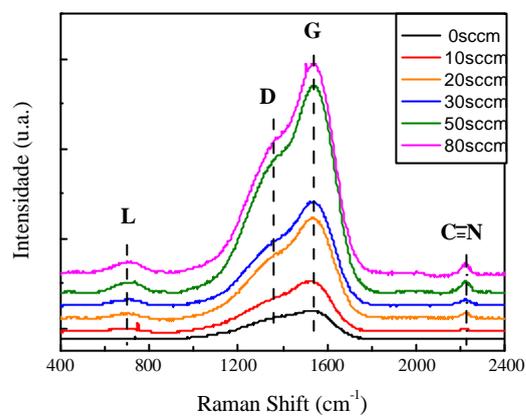
## 4.2.2 Propriedades estruturais

### 4.2.2.1 Espectros Raman

Os espectros Raman desta etapa são mostrados nas figuras 38 (a) e (b). Têm aspecto não significativamente diferente daqueles da primeira etapa (filmes a-C). O significado dos picos L, D e G permanecem os mesmos daqueles mencionados na primeira etapa, ainda que suas posições estejam, nos três casos, um pouco mais à esquerda. A novidade deste

espectro está na banda de  $2200\text{ cm}^{-1}$  associada às ligações  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Para ambas as figuras, esta banda, assim como a L, torna-se mais definida para fluxos de nitrogênio =  $50\text{ cm}^3/\text{min}$ . Os espectros relativos às vazões =  $50\text{ cm}^3/\text{min}$  mostram também, maior definição e tamanho na banda de  $2200\text{ cm}^{-1}$ .

(a)



(b)

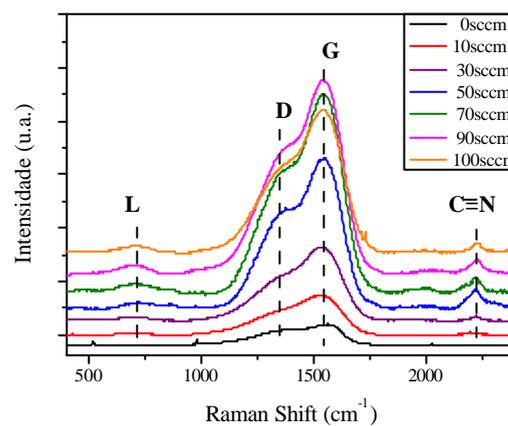


Figura 38- Espectros Raman das amostras a-C:N<sub>x</sub>, para os diferentes fluxos de nitrogênio utilizados. (a) filmes produzidos com 100 W; (b) filmes produzidos com 50 W.

Quanto à banda D, é possível constatar-se que se torna mais bem definida para os espectros = 50 cm<sup>3</sup>/min.

Nas figuras 39 e 40, podem ser vistos os gráficos relativos à posição do pico G e da relação  $I_d/I_g$  das séries de 100 e 50 W, respectivamente, em função dos fluxos de N<sub>2</sub>. No que concerne a ambos os gráficos produzidos com potência de 100 W, há uma elevação do pico G até o fluxo 50 cm<sup>3</sup>/min de nitrogênio e subsequente aparente estabilização. Quanto à relação  $I_d/I_g$  há uma acentuada queda quando o fluxo de nitrogênio vai de 0 a 10 cm<sup>3</sup>/min e subsequente estabilização neste patamar mínimo até a potência de 50 cm<sup>3</sup>/min. Acima deste fluxo parece haver uma ligeira elevação do  $I_d/I_g$ .

Relativamente às amostras produzidas com potência de 50 W, para o pico G a tendência é de aumento quando o fluxo de nitrogênio vai de 0 a 20 cm<sup>3</sup>/min. Uma subsequente estabilização se verifica desde 50 até 100 cm<sup>3</sup>/min. Já no gráfico do  $I_d/I_g$ , há uma queda da relação quando o fluxo de nitrogênio varia de 0 a 30 cm<sup>3</sup>/min, alcançando seu valor mínimo quando o fluxo está na faixa de 10 a 30 cm<sup>3</sup>/min. A partir de 50 cm<sup>3</sup>/min há uma certa estabilidade (ou suave declínio) da razão  $I_d/I_g$ .

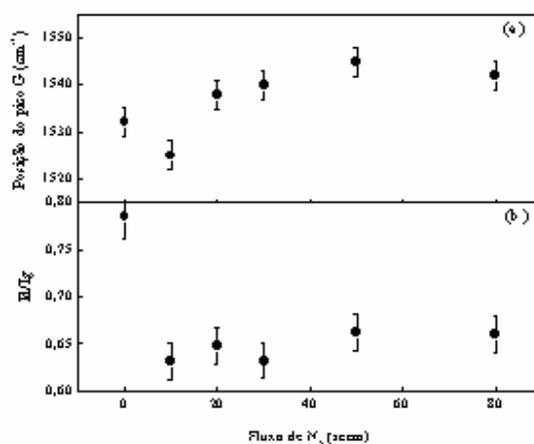


Figura 39 – Posição do pico G (a) e razão  $I_d/I_g$  (b) em função do fluxo de nitrogênio (série produzida com potência de 100 W).

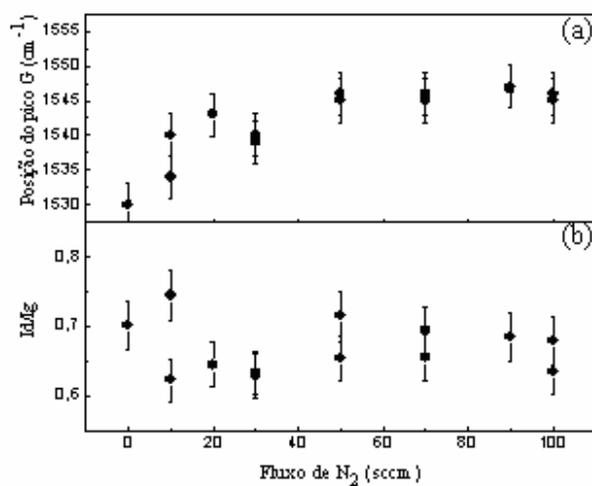


Figura 40 – Posição do pico G (a) e razão  $I_d/I_g$  (b) em função do fluxo de nitrogênio (série produzida com potência de 50 W).

#### 4.2.2.2 Espectros no Infravermelho

Complementando esta análise, com a intenção de obter informações acerca da estrutura dos filmes a-CN<sub>x</sub>, as figuras 41 (a) e (b) apresentam os espectros no infravermelho para as amostras produzidas com os fluxos de nitrogênio desde 0 até 100 cm<sup>3</sup>/min, para as potências de 100 e 50 W, respectivamente.

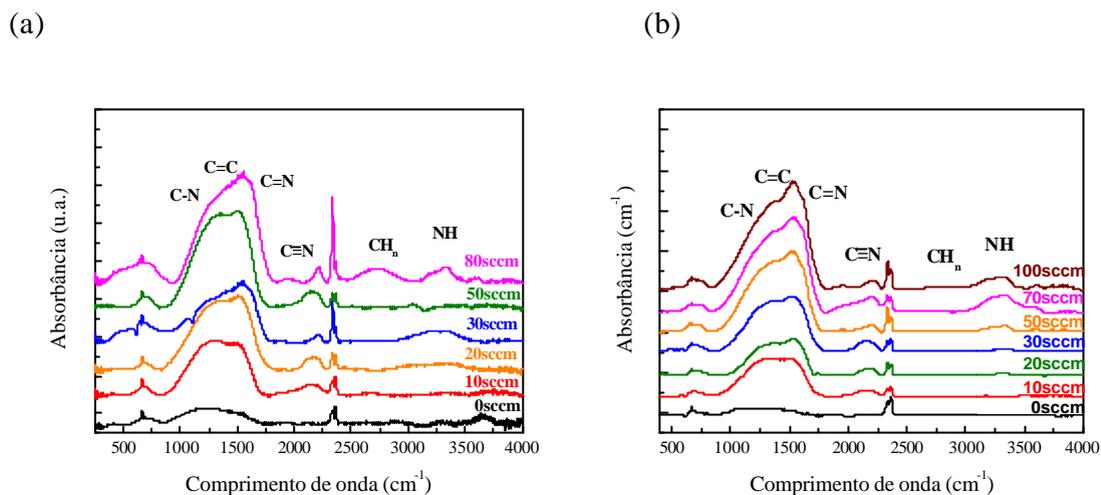
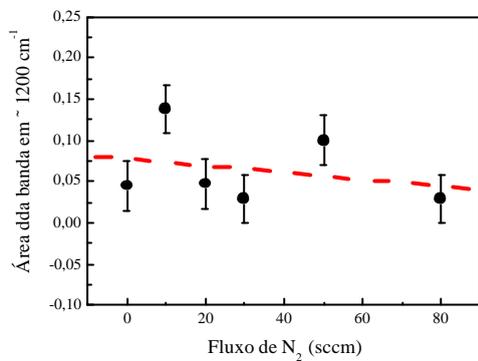


Figura 41 – Espectros FTIR obtidos das amostras com diferentes fluxos de nitrogênio: (a) série produzida com 100 W; (b) série produzida com 50 W.

Como se vê, ambos os espectros apresentam aspectos semelhantes destacando-se a grande banda entre  $900$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Como são muitas as bandas, a análise das áreas em função do fluxo de nitrogênio serão feitas para as duas de principal interesse para os fins deste trabalho, isto é,  $1200\text{ cm}^{-1}$  (relativa às ligações simples) e  $1500\text{ cm}^{-1}$  (relativa às ligações duplas).

Banda de  $1200\text{ cm}^{-1}$  → (a) nota-se um declínio contínuo e suave desde o fluxo 0 até  $80\text{ cm}^3/\text{min}$ ; (b) uma tendência ascendente é observada no gráfico da banda  $1200\text{ cm}^{-1}$  de forma mais nítida, desde 0 até  $90\text{ cm}^3/\text{min}$ , como mostra a figura 42 (b). Portanto, pode-se dizer que houve um aumento nas ligações simples carbono-nitrogênio no intervalo de fluxo referido. Para o fluxo de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  há uma forte queda.

(a)



(b)

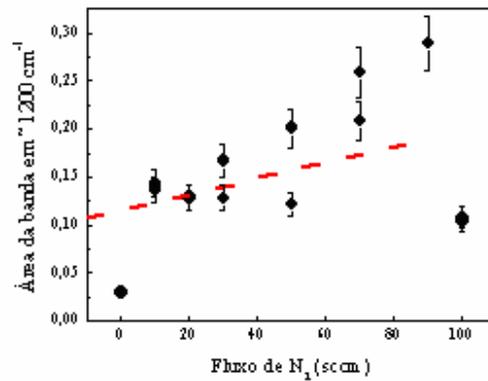
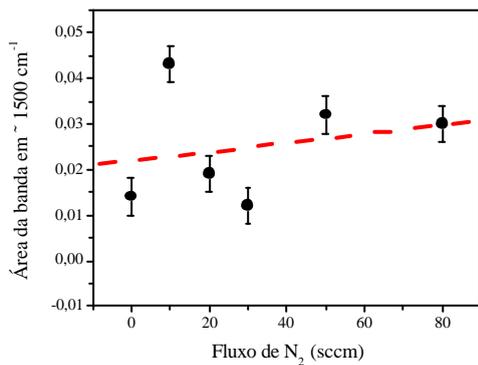


Figura 42 - Áreas da banda de absorção próxima a  $1200\text{ cm}^{-1}$  em função da variação do fluxo de  $\text{N}_2$ :  
(a) série produzida com 100 W ; (b) série produzida com 50 W.

Banda de  $1500\text{ cm}^{-1}$  → (a) ao contrário da banda em  $1200\text{ cm}^{-1}$ , há agora um suave aclave das áreas quando o fluxo de nitrogênio vai de 0 a  $80\text{ cm}^3/\text{min}$ ; (b) é possível verificar uma tendência ascendente da área quando o fluxo do  $\text{N}_2$  vai de 0 a  $90\text{ cm}^3/\text{min}$ .

(a)



(b)

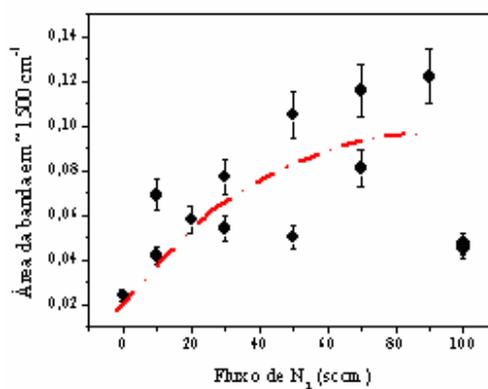


Figura 43 - Áreas da banda de absorção próxima a  $1500\text{ cm}^{-1}$  em função da variação do fluxo de  $\text{N}_2$ .  
(a) série produzida com 100 W; (b) série produzida com 50 W.

### 4.2.3 Propriedades Mecânicas

#### 4.2.3.1 Dureza

Visando possibilitar a maior representatividade possível dos processos de indentação que forneceram as informações sobre a dureza (H) dos filmes gerados neste trabalho, e de acordo com o que foi visto na revisão bibliográfica, os valores considerados, foram aqueles que ficaram aproximadamente dentro da faixa de 10 a 20% das espessuras médias verificadas em cada grupo de amostras. Neste grupo da segunda etapa (filmes a-CN), procede-se de forma similar à primeira etapa. Assim, foram geradas novas amostras, as quais para evitar a perda de aderência dos filmes, foram submetidas sem demora ao processo de indentação.

Como o aspecto dos gráficos da dureza tende a repetir-se, é apresentada a seguir a seqüência de pontos referentes à dureza de uma amostra da série de 50 W e outra da série de 100 W, sempre em função da profundidade de penetração.

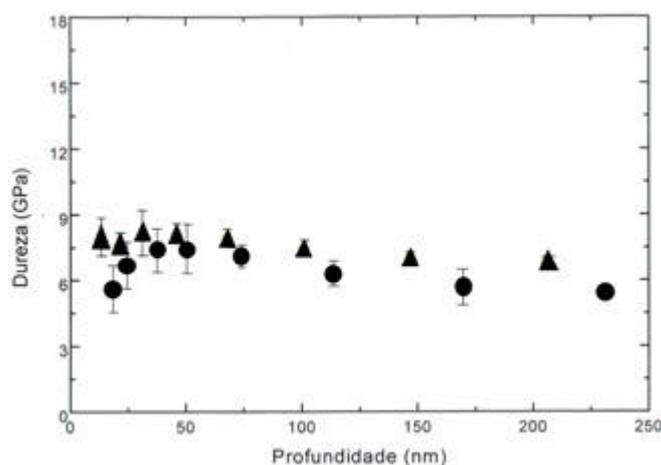


Figura 44– Gráfico de dureza em função da profundidade de indentação:  
? amostra equivalente a A23 ou A15 - fluxo de  $N_2 = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$ , potência = 50 W;  
? amostra equivalente a A10 - fluxo de  $N_2 = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$ , potência = 100 W.

Tal como procedeu-se na primeira etapa, é fornecida a seguir a tabela 6 com os valores médios para as séries produzidas com 50 W e 100 W, em função do fluxo de nitrogênio.

Tabela 6 – Valores médios de dureza obtidos com diferentes fluxos de nitrogênio.

Potência (W)	Fluxo de N <sub>2</sub> ( cm <sup>3</sup> /min )	Dureza (GPa)
100	20	7,5
	30	7,7
	50	7,9
50	20	7,6
	30	7,9

O gráfico da figura 45 apresenta os valores da dureza correspondentes às profundidades de indentação que ficaram dentro do intervalo correspondente à faixa de 10 a 20% da espessura média dos filmes. Os valores da dureza são referentes às potências de rádio-freqüência 50 e 100 W. As duas séries mostram valores semelhantes, ocorrendo o mesmo com a dispersão. Também em ambas, verifica-se discreta tendência de crescimento da dureza à medida que se aumenta o fluxo de nitrogênio no interior da câmara.

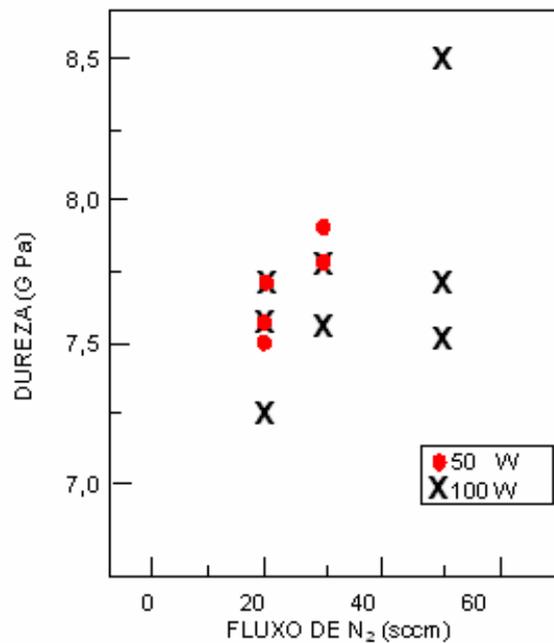


Figura 45 – Durezas dos filmes a–CN produzidos com potências de 50 e 100 W, em função dos fluxos de nitrogênio experimentados.

#### 4.2.3.2 Stress Intrínseco

A figura 46 apresenta os valores do stress obtidos com as amostras cujos filmes a–CN foram produzidos com potência de rádio-freqüência igual a 50 W. Com exceção da amostra correspondente ao fluxo de nitrogênio 50 cm<sup>3</sup>/min que possibilitou a medição do stress em apenas um corpo de prova (o segundo foi quebrado no manuseio), para cada um dos demais fluxos, houve duas amostras testadas como se pode ver. A grande diferença entre a amostra com fluxo zero de nitrogênio e as demais, se deve ao fato de que esta é representativa de um filme a–C. Apenas a amostra cujo fluxo foi de 30 cm<sup>3</sup>/min apresentou stress tensivo, e mesmo assim muito próximo de zero, isto é, 0,07 GPa (média). Dentre os

filmes a-CN, o stress máximo (0,14 GPa, compressivo) foi obtido com o maior fluxo de nitrogênio, isto é, 100 cm<sup>3</sup>/min.

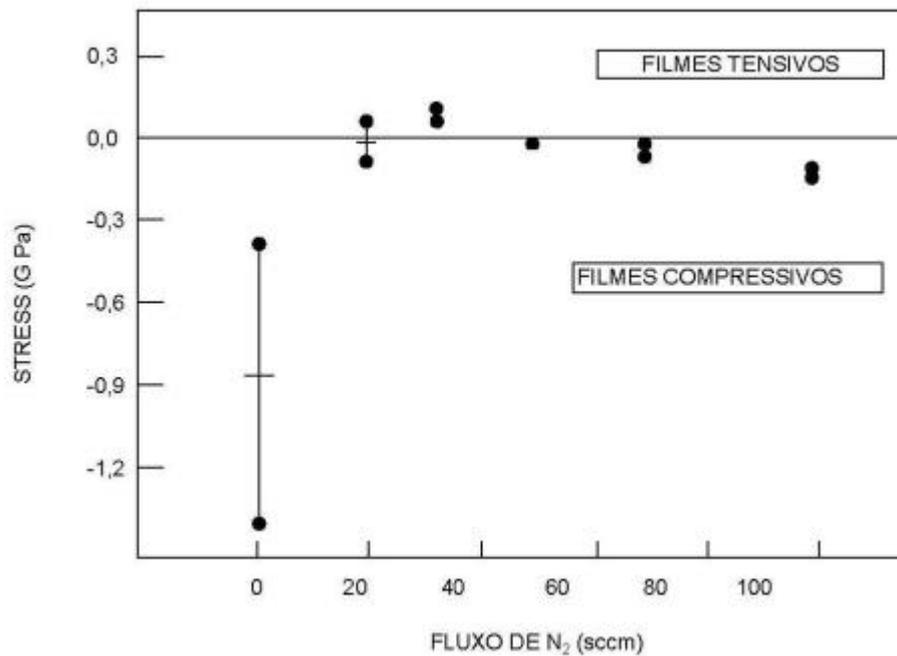


Figura 46 – Pontos relativos às medições do stress intrínseco dos filmes a-CN produzidos com 50W, em função dos fluxos de nitrogênio experimentados.

O mais evidente efeito observado neste gráfico é o da forte redução do stress quando da incorporação do nitrogênio na matriz de carbono amorfo. De um nível de stress médio compressivo próximo a 0,9 GPa quando o nitrogênio inexistente no filme, o gráfico registra valores muito mais baixos quando o nitrogênio combina-se com o carbono formando os nitretos de carbono amorfos.

### 4.3 Resultados da terceira etapa: filmes de nitreto de carbono amorfo hidrogenados

#### 4.3.1 Taxa de Deposição

Os valores da taxa de deposição mostraram-se extremamente variáveis em qualquer das amostras produzidas com mistura de gases na qual esteve presente o hidrogênio. Realmente, a espessura da camada variou enormemente nestes filmes **a-CN:H**, ao contrário dos anteriores (**a-C** e **a-CN**), tendo sido encontrados inclusive pontos com camada zero. Assim, a extrema variação da taxa de deposição é apenas a consequência da grande desuniformidade da espessura da camada.

A tabela 7 apresenta os valores da espessura dos filmes e da taxa de deposição encontradas para os diferentes fluxos de hidrogênio experimentados.

Tabela 7 – Espessuras e taxas de deposição dos filmes a-CN:H produzidos com 100 W, obtidos variando-se os fluxos de hidrogênio.

Amostras	A27	A28	A29	A30	A31
Fluxo de H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	0	10	30	50	70
Espessura (nm)	1365	1445	741	10	204
		67	68	46	69
		124	27	557	
Taxa de deposição (nm/s)	0,076	0,080	0,041	0,001	0,011
		0,004	0,004	0,002	0,004
		0,007	0,001	0,031	

De qualquer forma, considerando-se apenas as taxas médias de deposição das amostras com filmes **a-CN:H**, verifica-se que há uma queda contínua desde a amostra A28 (0,03 nm/s) até a amostra A31 (0,007 nm/s). Mesmo a maior taxa verificada na amostra

A28, é menos da metade daquela produzida sem hidrogênio, isto é, a amostra A27 (com filme a-CN) que apresenta 0,076 nm/s.

## 4.3.2 Propriedades Estruturais

### 4.3.2.1 Espectros Raman

Os espectros Raman dos filmes de a-CN<sub>x</sub>:H são mostrados na figura 47 em função do fluxo de H<sub>2</sub>. Como se pode ver, o perfil do espectro da amostra com fluxo zero de hidrogênio apresenta o formato já conhecido com as bandas G e D definidas. Próximos destas bandas, os espectros relativos aos fluxos de 10 e 50 cm<sup>3</sup>/min são os únicos a partir dos quais se pode tirar conclusões acerca das propriedades estruturais nesta terceira etapa. Mesmo assim, o que se pode ver é uma pequena banda situada no intervalo 1400 – 1650 cm<sup>-1</sup>.

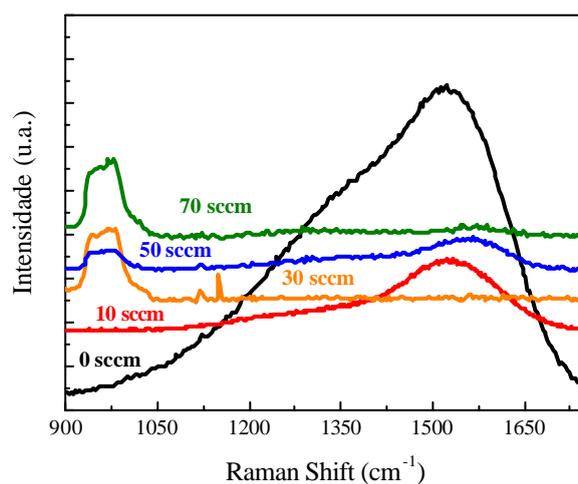


Figura 47 – Espectros Raman das amostras de filmes a-CN:H obtidos para cada fluxo de hidrogênio.

A posição do pico G e a relação  $I_d/I_g$  são mostradas na figura 48 em função do fluxo de hidrogênio.

Ambas apresentam um aspecto semelhante, isto é, o traçado que sugere o de uma parábola, ainda que impreciso devido a que foram possíveis de se obter apenas três pontos. Há uma queda em ambos os gráficos quando o fluxo de  $H_2$  variou de 0 a  $10\text{ cm}^3/\text{min}$ . Já a posição do pico G sobe até  $1560\text{ cm}^{-1}$  e a relação  $I_d/I_g$  permanece baixa (próxima de 0,4), para o fluxo de  $H_2$  igual a zero. Os mínimos de ambos os gráficos (considerados apenas os três pontos) coincidem significativamente no fluxo de  $10\text{ cm}^3/\text{min}$ , isto é, para a amostra A28.

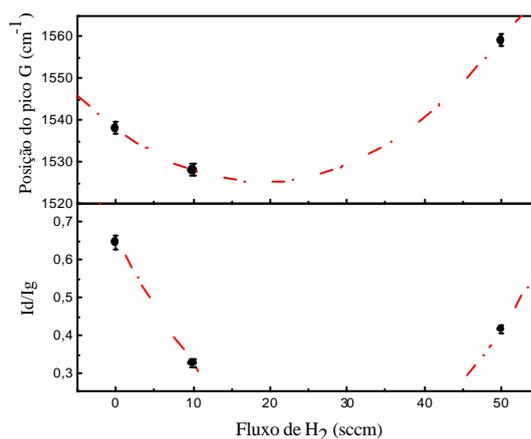


Figura 48 - Posições do pico G e relações  $I_d/I_g$ , em função do fluxo de hidrogênio.

#### 4.3.2.2 Espectros no Infravermelho

A figura 49 exibe os cinco espectros obtidos quando o fluxo de hidrogênio foi regulado para 0, 10, 30, 50 e  $70\text{ cm}^3/\text{min}$ . O espectro relativo à amostra A28 (traçado em vermelho, vazão de  $10\text{ cm}^3/\text{min}$ ) é o único a apresentar uma banda entre  $1500$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

Esta banda relaciona-se às ligações CC do tipo  $sp^2$  (FARFÁN, 2004). Em  $3300\text{ cm}^{-1}$  situam-se as ligações NH.

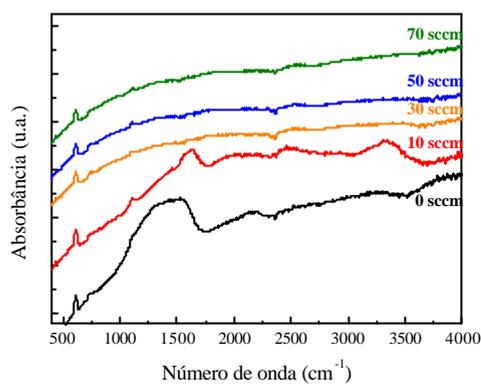


Figura 49 – Espectros FTIR das amostras de filmes a-CN:H obtidas para cada fluxo de hidrogênio.

### 4.3.3 Propriedades Mecânicas

#### 4.3.3.1 Dureza

Os filmes a-CN:H produzidos nesta etapa foram submetidos à nanoindentação, sendo estes resultados relativos às amostras produzidas com fluxos 10 e  $30\text{ cm}^3/\text{min}$  (A28 e 29, respectivamente) exibidos na figura 50. A disposição dos pontos referentes à dureza destas duas amostras seguem o perfil esperado: início, meio e final da indentação, correspondendo respectivamente à: rápida ascensão, máximo e, finalmente, lenta queda da curva de dureza.

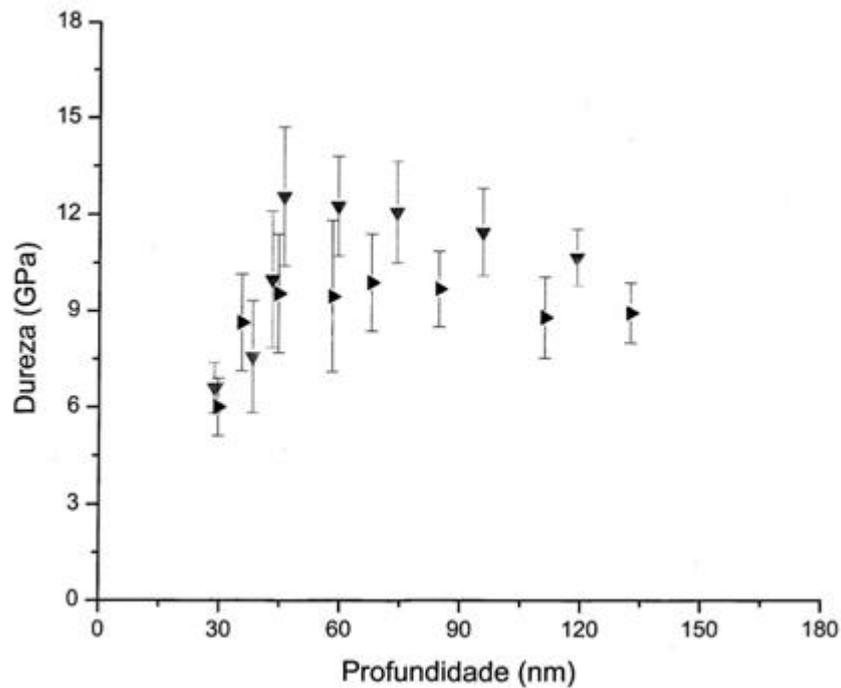


Figura 50 – Durezas dos filmes a-CN:H produzidos com 100W, em função dos fluxos de hidrogênio: 10 cm<sup>3</sup>/min ( ? ) e 30 cm<sup>3</sup>/min ( ? ).

Os valores que melhor representam a dureza das amostras, isto é, aqueles cuja profundidade de indentação tenha se situado na faixa de 10 a 20% relativa à espessura média dos filmes, são mostrados na figura 51, em função do fluxo de H<sub>2</sub>. Neste gráfico pode-se destacar:

- uma queda contínua da dureza desde o fluxo de H<sub>2</sub> de 10 até 70 cm<sup>3</sup>/min, sendo o máximo portanto, associado ao fluxo de 10 cm<sup>3</sup>/min (amostra A28);
- a média da dureza dos filmes a-CN:H depositados com fluxos de até 50 cm<sup>3</sup>/min, é significativamente superior à dos filmes a-CN (fluxo zero do H<sub>2</sub>),

- a dispersão dos pontos para cada fluxo é baixa, significando que a faixa de profundidade de indentação escolhida capta com boa representatividade a dureza dos filmes.

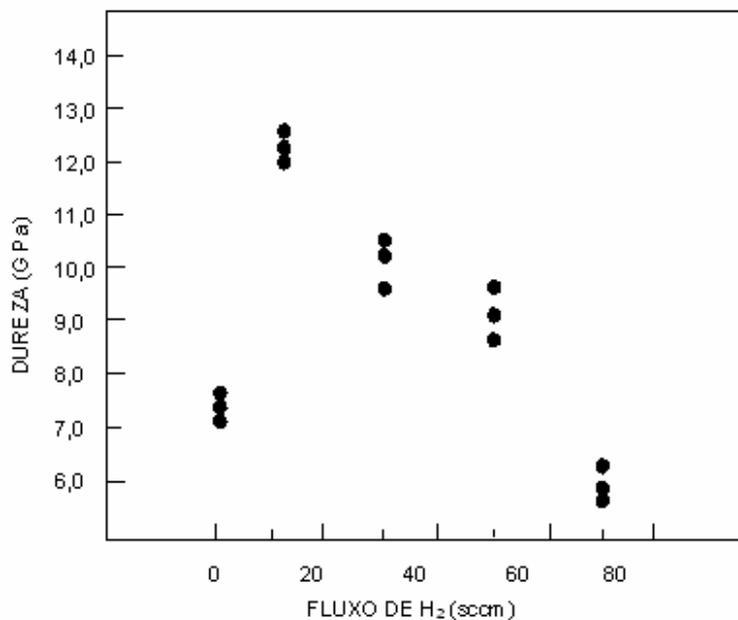


Figura 51 – Durezas dos filmes a-CN:H, produzidos com potência de 100 W, em função dos fluxos de hidrogênio experimentados.

Tal como procedeu-se nas etapas anteriores, os valores médios dos pontos mais representativos dos gráficos de indentação são relacionados em função do fluxo de gás (neste caso, H<sub>2</sub>). Estas médias são mostradas na tabela 8.

Tabela 8 – Durezas dos filmes a-CN:H (série produzida com 100W) obtidas para cada fluxo de hidrogênio.

Fluxo de H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Dureza (GPa)
0	7,5
10	11,9
30	9,8
50	9,3
70	6,2

#### 4.3.3.2 Stress Intrínseco

A figura 52 apresenta o stress de cada par de amostras produzidas com fluxos de hidrogênio de 10 até 70 cm<sup>3</sup>/min. O traço intermediário de cada segmento que une os dois pontos representa a média do stress para cada fluxo. A seguir são comentados os aspectos principais deste gráfico.

- A menor dispersão dos resultados é a da amostra cujo fluxo de H<sub>2</sub> é zero, isto é, naquela em que o filme é o **a-CN**;
- Das amostras com filmes **a-CN:H** se percebe uma contínua tendência ascendente dos pontos médios, à medida em que o fluxo variou de 10 até 70 cm<sup>3</sup>/min. Na verdade, como estes pontos traduzem tensões compressivas (sinal negativo), o que ocorre realmente é uma redução deste tipo de stress com o aumento do fluxo de H<sub>2</sub>;
- O filme mais tensionado é o relativo à amostra produzida com fluxo de 10 cm<sup>3</sup>/min.

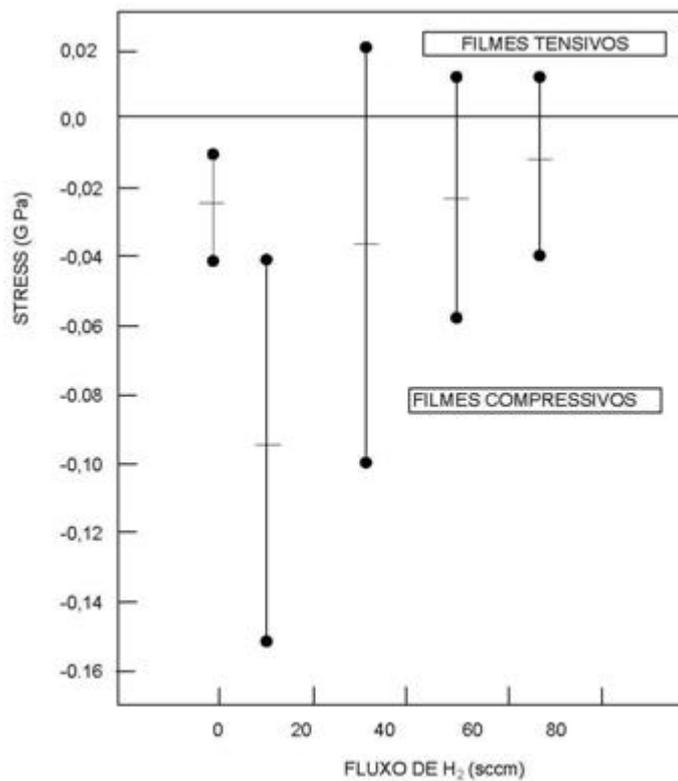


Figura 52– Stress intrínseco da série de filmes a-CN:H produzidos com potência de 100 W, em função dos vários fluxos de hidrogênio experimentados.

## 5. Discussão

### 5.1 1ª etapa: Filmes de a-C → Definição da potência de rádio-freqüência

#### 5.1.1 Taxa de deposição

O aumento da taxa de deposição quando se elevou a potência de rádio-freqüência já era esperado. Afinal, quanto maior a potência, maior o bombardeio do alvo de grafite, seguindo-se a maior disponibilidade de íons de carbono viajando em direção ao substrato. Apenas se confirmou o princípio de funcionamento do *rf magnetron sputtering*, técnica utilizada neste trabalho para o crescimento dos filmes, conforme visto no item 2.11.

#### 5.1.2 Propriedades Estruturais

Os filmes a-C gerados neste trabalho apresentam a maior parte das ligações do tipo  $sp^2$ , como mostram os espectros Raman relativos às várias potências experimentadas na figura 29 (item 4.1.2.1). Realmente, há uma boa definição dos picos D e G nos referidos espectros.

A desordem dos filmes é tanto maior quanto menores são as potências, como demonstram os espectros relativos às potências de 30 e 50 W, pois em ambos há melhor nitidez dos espectros nas bandas L e D cujas aparições têm causa comum (RODIL *et al.*, 2001). Deve-se lembrar que o aumento da desordem pode significar uma participação maior das ligações  $sp^3$  ainda que numa matriz gráfitica (MOTTA, 2004).

Menores valores da relação  $I_d/I_g$  e maiores afastamentos dos picos G em relação a faixa nominal  $1560 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ , favorecem o aumento da participação  $sp^3$  desde que ambos ocorram simultaneamente. Estas condições, implícitas no modelo de três estágios, visto em 2.9.1, são atendidas pelas amostras produzidas com potências de 50 e 100 W como mostra a figura 30. As amostras de ambas as potências apresentaram cerca de 15% de ligações  $sp^3$ .

Levados em conta simultaneamente os indicadores posição do pico G e razão  $I_d/I_g$ , é possível distinguir as potências de 50 e/ou 100 W como as escolhidas para as etapas subsequentes, por melhor favorecerem quantitativamente a presença das ligações  $sp^3$ .

Quanto aos espectros FTIR pode-se dizer que estão de acordo com a literatura (FERRARI; RODIL; ROBERTSON, 2003). Partindo-se deles, é possível destacar dentre os gráficos que apresentam as áreas em cada uma das bandas de interesse que na região entre  $800$  a  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , a banda em torno de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (figura 33) não apresenta provavelmente um aumento na medida em que a potência de rádio-freqüência assume valores crescentes. Entretanto, um aumento ocorre para a banda de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  (figura 34). Ambas as bandas relacionam-se com as ligações CC, sendo a de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , ligações simples ( $sp^3$ ) e a de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , ligações duplas (THEYE; PARET; SADKI, 2001; RODIL *et al.*, 2002).

### 5.1.3 Propriedades Mecânicas

Na tabela 2 os valores médios da dureza relativos às potências de 50 e 100 W apresentam valores próximos, isto é, 12,3 e 13,2 GPa respectivamente.

A potência de rádio-freqüência assim como o *DC Bias* são parâmetros inter-relacionados, diretamente proporcionais à energia de bombardeamento. Como já observado,

a escolha das potências mais baixas são aquelas que melhor favorecem a presença das ligações  $sp^3$ , e por extensão, aos valores de durezas mais altas.

Mesmo quando se utilizam técnicas de deposição parcialmente diferentes da deste trabalho (*rf magnetron sputtering*), tanto a percentagem das ligações  $sp^3$  quanto a dureza mostram máximos entre  $-100$  e  $-200$  V caindo continuamente para maiores absolutos (ROBERTSON, 2004; LACERDA; MARQUES, 1998). Lembre-se, por exemplo, que a *DC Bias* correspondente à potência de rádio-frequência de 50 W, registrou nesta etapa do trabalho, o valor de  $-218$  V. Portanto, as maiores durezas estão associadas às menores potências, e estas, às %  $sp^3$  mais altas.

Comparativamente aos valores de dureza relatados na literatura para os filmes **a-C**, produzidos pela mesma técnica utilizada neste trabalho, a faixa obtida pode ser considerada normal, mesmo porque há uma ampla faixa de variação esperada (10 a 20 GPa).

Quanto ao stress intrínseco, apesar de haver apenas uma amostra medida e devido à camada muito baixa, o valor encontrado de 0,19 GPa (compressivo) não ter a confiabilidade desejada, ele pode ser considerado coerente. Isto porque, quando se compara este valor com os vários apresentados na etapa 2, é clara a redução da tensão devida à introdução do nitrogênio na matriz **a-C**, efeito este previsto na literatura (DROUHIN; BENLAHSEN, 2004).

## 5.2 2ª etapa: Filmes de a-CN → Definição do fluxo de nitrogênio

### 5.2.1 Taxa de deposição

Tanto para a primeira série, produzida com potência de 100 W, quanto para a segunda, produzida com 50 W, a taxa de deposição foi multiplicada aproximadamente por seis, quando se tomam os fluxos de nitrogênio mínimo e máximo (0 e 100 cm<sup>3</sup>/min). Isto pode ser provavelmente explicado pelo fato de que, junto com os átomos de carbono depositados, passou também a ser incorporadas aos filmes, moléculas CN<sub>x</sub>, produzindo-se assim, mais espessura por unidade de tempo.

### 5.2.2 Propriedades Estruturais

Comparando-se os espectros Raman da série de amostras **a-CN** (figura 38) em relação aos obtidos com os filmes **a-C**, mais precisamente aos dois cujas potências de rádio-freqüência foram de 50 e 100 W, percebe-se que a definição dos picos D, G e L (principais características dos espectros dos carbonos amorfos) é melhor nos filmes **a-CN** do que para os filmes **a-C**. Pode-se dizer, portanto, que pelo menos em princípio, a incorporação do nitrogênio na matriz de carbono amorfo privilegiou o aumento das ligações sp<sup>2</sup>. Afinal, os espectros Raman obtidos com excitação de luz visível, que é o caso deste trabalho, caracterizam-se por detectar precisamente as ligações do tipo sp<sup>2</sup> tanto em anéis quanto em cadeias – pico G, quanto apenas em anéis – pico D (CASIRAGHI; FERRARI; ROBERTSON, 2005).

As variações de ambos os picos observadas nos espectros dos filmes **a-C** e **a-CN**, em torno de  $20 \text{ cm}^{-1}$ , também são suficientemente pequenas para afirmar-se que a ampla predominância das ligações  $\text{sp}^2$  foi mantida ou até mesmo aumentada.

Realmente, a incorporação do nitrogênio numa matriz **a-C** eleva a participação das ligações  $\text{sp}^2$  (SJOSTRÖM *et al*, 1995; HELLGREN *et al*, 1999).

Também através da análise da banda de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , obtida a partir dos espectros FTIR, a qual é associada às ligações simples CC ou CN, pode-se constatar na figura 42, a redução dessas ligações, o que implica o aumento dos outros tipos, associáveis às ligações  $\text{sp}^2$  (ver figura 4).

Utilizando o modelo dos três estágios, escolheu-se como a vazão de nitrogênio que melhor reuniu condições para o favorecimento das ligações  $\text{sp}^3$ , aquela de  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Realmente, analisando as figuras 39 e 40, a faixa de fluxo 10 a  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  conjuga tanto os maiores afastamentos do pico G (em relação aos  $1560 \text{ cm}^{-1}$ ), quanto as menores razões  $I_d/I_g$ . Todas as amostras com os mais altos percentuais estimados de ligações  $\text{sp}^3$ , consideradas as duas séries (50 e 100 W), não por coincidência foram produzidas com fluxos situados dentro do referido intervalo. Estes percentuais máximos estimados para ambas as séries e pertencentes a amostras com fluxos entre 10 e  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ , ficaram entre 13 a 17%.

### 5.2.3 Propriedades Mecânicas

Analisando os valores médios de dureza obtidos a partir das amostras produzidas com fluxo de nitrogênio de 20, 30 e  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ , como se observa na tabela 6, há uma certa incoerência com os resultados da análise estrutural que definiu como  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  o fluxo de

nitrogênio com melhor probabilidade de gerar maior proporção de ligações  $sp^3$ . Esta maior proporção deveria apresentar como consequência, uma maior dureza. De fato, a tabela 6 registra uma tendência, ainda que discreta, de dureza ascendente, quando o fluxo de nitrogênio cresce na câmara. É evidente que a dureza está aumentando quando ao filme se incorpora mais nitrogênio. Apesar do crescimento discreto da dureza, ele é contínuo e comum, tanto à série produzida com 100 W, como à produzida com 50 W. Inclusive, para o fluxo de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  de nitrogênio, chegou-se a uma medição da dureza correspondente a 8,5 GPa, como se vê na figura 45, ou,  $850 \text{ kgf/mm}^2$ . Para que se possa ter uma idéia acerca deste nível de dureza, pode-se lembrar que a do tungstênio fica em torno de 6 GPa e a do aço estrutural oscila abaixo deste nível.

Quando se analisa por sua vez, o que ocorreu com o stress intrínseco destes filmes **a-CN**, a mesma inesperada tendência é verificada, isto é, tensões maiores (compressivas) se verificaram com os maiores fluxos de nitrogênio como mostra a figura 46. Ao contrário do ocorrido com a dureza, a tendência de aumento do stress não pode ser classificada como discreta, embora o gráfico sugira esta falsa impressão. Na verdade, o stress relativo ao fluxo  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  aparenta proximidade com o eixo das abscissas, simplesmente porque a escala adotada para o eixo das ordenadas foi definida tendo em vista a necessidade de abrigar num mesmo gráfico os valores obtidos também, das duas medições realizadas com o filme **a-C** (fluxo de  $\text{N}_2 = 0$ ). O papel de redutor do stress desempenhado pelo nitrogênio, quando incorporado em matrizes de carbono amorfo é bem conhecido (DROUHIN, BENLAHSEN, 2004) já há mais de uma década. A ordem de grandeza da redução do stress observada neste trabalho do filme **a-C** para o **a-CN** foi em torno de 80%, resultado percebido também em outros trabalhos (FARFÁN, 2004). Entretanto, a questão que está sendo destacada aqui é que houve acentuado aumento no stress compressivo dos filmes **a-CN**

quando a vazão variou de 20 para 100 cm<sup>3</sup>/min. Neste intervalo, o stress foi de - 0, 015 para - 0,145 GPa (uma ordem de grandeza), isto é, registrou-se um aumento de quase dez vezes. E esse aumento ocorreu mesmo **contra** o fato de que o filme produzido com fluxo de 100 cm<sup>3</sup>/min de N<sub>2</sub> possui uma participação das ligações sp<sup>3</sup> significativamente menor que o filme produzido com fluxo de 20 cm<sup>3</sup>/min.

A literatura associa o aumento das ligações sp<sup>3</sup> à dureza e stress mais altos (FALLON *et al.*, 1993; ROBERTSON, 1994; RODIL *et al.*, 2001; VEERSAMY *et al.*, 1993). Porém, o aumento da dureza pode ser também promovido por um forte entrelaçamento (*crosslinking*) dos planos grafíticos, resultando em aumento da dureza, quando se incorpora nitrogênio numa matriz de carbono amorfo (HELLGREN *et al.*, 1999; 2000; SJOSTRÖM *et al.*, 1995). Este entrelaçamento produziu um endurecimento modesto dos filmes a-CN quando o fluxo de nitrogênio aumentou, ainda de acordo com a literatura. Entretanto, o que sugerem os resultados é que o papel desempenhado por este entrelaçamento em relação ao stress, é bastante mais forte que o da redução do nível das ligações sp<sup>3</sup>, ao ponto de mantê-lo significativamente compressivo **mesmo quando a percentagem de ligações sp<sup>3</sup> é inferior a 13%**. É útil lembrar que dos exemplos de resultados relativos ao stress intrínseco colhidos e mencionados ao final do item 2.9, apenas um dos quatro casos registra stress compressivo e ainda assim, de apenas 0,01 GPa (AONO *et al.*, 2000). Outro ponto que reforça o presumido forte efeito do entrelaçamento de planos grafíticos em relação ao stress intrínseco (compressivo) dos filmes a-CN, vem do fato que a nitidez da banda em torno de 3400 cm<sup>-1</sup> nos espectros FTIR (figura 41 b) é boa quando o fluxo de nitrogênio justamente supera os 50 cm<sup>3</sup>/min. A menção colhida é que ela aparece em filmes a-CN devido às ligações NH mesmo quando não há hidrogênio durante a deposição e, sendo os filmes a-CN mais porosos, a água é principalmente incorporada

através de ligações de hidrogênio (MUHL; MENDEZ, 1999; FERRARI; RODIL; ROBERTSON, 2003). Assim, é possível que o aumento do stress seja explicável pela ação de contenção promovida pelos planos grafíticos entrelaçados, contra o crescimento quantitativo das ligações NH, à medida que o nitrogênio se torna mais abundante na câmara.

### 5.3 3ª etapa: Filmes a-CN:H → definição do fluxo de hidrogênio

#### 5.3.1 Taxa de Deposição

Como se observou no item 4.3.1, precisamente na tabela 7, a espessura destes filmes apresentou extrema variação, inclusive com pontos de espessura zero. A literatura pesquisada oferece parcialmente, explicação quando se refere ao fenômeno do *resputtering*. Este fenômeno é em síntese, uma espécie de corrosão (*etching*) localizada na superfície do filme em crescimento, devido à formação de moléculas voláteis  $C_yN_x$  (principalmente o  $C_2N_2$ ). Disso resulta taxas de crescimento do filme extremamente baixas, e até mesmo a corrosão ou decapagem do filme já depositado. A causa raiz deste fenômeno está na energia apresentada pelos íons de nitrogênio que não devem atingir um determinado nível, o qual por sua vez é função da temperatura em que cresce o filme (SUNDGREN, 1998). Entretanto, deve ser lembrado que o *resputtering* não ocorreu em nenhuma das amostras produzidas anteriormente, cujos filmes cresceram sem a introdução do gás  $H_2$  no interior da câmara e sob as mesmas condições do processo de deposição. Outro fato interessante que pode estar relacionado à compreensão deste fenômeno é que, calculando-se as espessuras médias dos filmes, tem-se para os fluxos crescentes de  $H_2$  (10

até 70 cm<sup>3</sup>/min) médias de espessura com reduções contínuas, totalizando neste intervalo 75%. Parece estar sugerido aqui, é que a introdução do H<sub>2</sub> na mistura de gases N<sub>2</sub> + Ar, sob as condições de temperatura e pressão utilizadas nesta etapa, favorecem a formação das moléculas voláteis que causam o *resputtering*. Tanto maior o fluxo de H<sub>2</sub> (único gás cujo fluxo foi variado nesta série), maior a corrosão do filme. Investigando os parâmetros de produção dos filmes deste trabalho o único que difere dos referenciados na literatura é a pressão no interior da câmara. A utilizada foi de 0,7 Pa e a citada como mínima normalmente adotada é de 1 Pa (FARFÁN, 2004). É possível que esta pressão mais baixa tenha favorecido o aumento da energia cinética dos íons N<sup>+</sup> citados como causa raiz do fenômeno.

### 5.3.2 Propriedades Estruturais

A análise destas propriedades foi certamente prejudicada pela extrema variação nas espessuras dos filmes. Relativamente aos espectros Raman, com exceção daquele obtido com fluxo zero de hidrogênio, os demais apresentam aspecto não familiar considerando a literatura disponível. Para serem utilizados na análise estrutural, restaram os espectros associados às amostras produzidas com fluxos de H<sub>2</sub> iguais 10 e 50 cm<sup>3</sup>/min, os quais apresentam bandas no intervalo 1400 a 1650 cm<sup>-1</sup>. Considerando que o principal indicador das análises deste trabalho são as ligações sp<sup>3</sup>, que tanto quanto possível devem ser maximizadas, os gráficos da figura 48 trazem boas informações.

Considerando o modelo de três estágios como instrumento através do qual se pode estimar a proporção das ligações sp<sup>3</sup> no filme, é fácil ver que a amostra A28/fluxo = 10 cm<sup>3</sup>/min conjuga a maior distância em relação ao pico G “padrão” (~ 1560 cm<sup>-1</sup>, conforme

revisão bibliográfica) com menor  $I_d/I_g$ . Ambos considerados, tem-se como 50% a proporção de ligações  $sp^3$  para esta amostra, a maior encontrada no trabalho. Mesmo a amostra A30/fluxo = 50  $cm^3/min$ , apresenta percentual de ligações  $sp^3$ , bem superior às aquelas encontradas para os filmes **a-CN** (nestes, sempre inferiores a 20%). Este resultado não deve ser considerado inesperado, pois a introdução do hidrogênio numa matriz de carbono amorfo é reconhecida como favorável ao aumento das ligações  $sp^3$  (MOTTA, 2004).

Em relação aos espectros FTIR, vistos na figura 49, novamente o espectro do qual se pode retirar informações é o da amostra A28/10  $cm^3/min$ , mais precisamente no intervalo de banda 1400 a 1700  $cm^{-1}$ , provavelmente devido as ligações duplas e simples CC e CN. Como já visto, as ligações NH estão associadas à banda próxima a 3400  $cm^{-1}$  (RODIL *et al*, 2002) que no espectro relativo à amostra A28 tem tamanho igual ou maior que a do intervalo 1400 a 1700  $cm^{-1}$ . Isso pode indicar que as ligações NH foram privilegiadas em detrimento das ligações CC e/ou CN. Isto estaria em sintonia com a literatura sobre o assunto que informa sobre o desfavorecimento da formação das ligações CN (em especial da fase cristalina  $\beta-C_3N_4$ ) devido ao aumento das ligações CH e NH, quando se introduz o hidrogênio em matrizes **a-CN** produzidas pela técnica de *rf-sputtering*, em baixas temperaturas como a empregada neste trabalho (SOUTO; ALVAREZ, 1997; HAMMER; VICTORIA; ALVAREZ, 1998).

### 5.3.3 Propriedades Mecânicas

A tabela 8 revelou de forma muito significativa um decréscimo contínuo da dureza desde o fluxo de hidrogênio de 10 até 70  $cm^3/min$ . Já foi informado que a dureza

representada nesta tabela é a média dos pontos nos quais havia camada suficiente para se fazer a nanoindentação. De qualquer forma, trata-se de resultado compatível com a revisão bibliográfica que menciona no final do item 2.3 a contínua redução da dureza quando eleva-se a concentração de hidrogênio nas matrizes de carbono amorfo (MOTTA, 2004). Entretanto, neste mesmo item 2.3 é informado que, para os filmes **a-CN:H**, é esperada dureza não inferior a 10 GPa, ainda que tal referência diga respeito à técnica de deposição PECVD. Realmente, entre 10 e 50 cm<sup>3</sup>/min de hidrogênio, a tabela 7 registra durezas médias entre 9,3 e 11,9 GPa. A explicação provável para estas durezas um pouco mais baixas do que a prevista na literatura deve-se, não ao efeito da introdução do hidrogênio nos filmes **a-CN**, mas das durezas mais baixas já trazidas por estes últimos filmes da etapa 2 na qual a dureza foi aparentemente sustentada como viu-se no item 5.2.3, mais pelo forte entrelaçamento (*crosslinking*) dos planos grafíticos e menos pela proporção de ligações sp<sup>3</sup> obtidas (em torno de 15% para o fluxo 20 cm<sup>3</sup>/min de nitrogênio). A introdução do hidrogênio favoreceu o forte aumento das ligações sp<sup>3</sup> nos filmes **a-CN:H**, mas desfavoreceu o entrelaçamento de planos grafíticos presente nos filmes **a-CN**.

Quanto ao stress intrínseco, confirma-se a lógica verificada para as medições de dureza, isto é, o stress compressivo mais elevado foi registrado para a amostra A28/fluxo de 10 cm<sup>3</sup>/min que apresentou a maior participação das ligações sp<sup>3</sup> (50% aproximadamente) e o menor stress, praticamente zero, para a amostra A31/fluxo de 70 cm<sup>3</sup>/min, cuja proporção presumida de ligações sp<sup>3</sup> é significativamente menor. A relação causa-efeito entre % sp<sup>3</sup> e stress intrínseco é conhecida, podendo ser percebida quando analisa-se ambos os gráficos da figura 12. Maior % sp<sup>3</sup> acarretará maior stress (ROBERTSON, 1994). Estas figuras, ainda que se refiram a filmes produzidos por técnica

diferente do *rf magnetron sputtering* são válidas para outras técnicas de crescimento dos filmes de carbono amorfo. Aumento da densidade do filme, aumento das ligações  $sp^3$  e aumento do stress estão sempre ligados (MACKENZIE *et al.*, 1991).

Quanto aos valores do stress, como um todo, eles podem ser considerados como bons, pois variam entre o levemente (A29 a A31) ao moderadamente compressivo (A28), o que favorece a estabilidade física dos filmes sobre os substratos, sem perda excessiva da dureza que, como se viu, ficou próxima a 10 GPa. O stress intrínseco é fortemente influenciado pelas condições do processo de crescimento dos filmes, dentre estes, destaca-se a energia de bombardeamento expressa pela potência de rádio-freqüência ou pelo *DC Bias* (ROBERTSON, 1994). Os filmes **a-CN:H** produzidos nesta última etapa do trabalho foram produzidos com potência de 100 W (*DC Bias* próximo de - 370 V) pois com a potência de 50 W a desuniformidade de camada foi de tal magnitude que inviabilizaria qualquer análise ou medição que se desejasse fazer. Filmes **a-C:H** crescidos pela técnica de *glow discharge* (descarga luminiscente) proporciona uma participação de ligações  $sp^3$  bastante alta e, por extensão, apresentam stress compressivo da ordem de 1,4 GPa para um *Bias* de - 370 V (LACERDA; MARQUES, 1998). Considerando que a introdução do nitrogênio em matrizes **a-C:H** podem reduzir o stress em torno de 80% (FARFÁN, 2004), tem-se finalmente um stress esperado para os filmes **a-CN:H** semelhantes ao deste trabalho próximo de 0,28 GPa (compressivo), não muito acima dos obtidos nesta etapa; a amostra A28/fluxo = 10  $cm^3/min$  chegou a registrar quase - 0,16 GPa, como mostra a figura 52.

Outra questão que merece menção é a da variação dos valores do stress intrínseco para um mesmo fluxo de hidrogênio que pode ser constatada na figura 52. Deve ser

informado que para cada fluxo, dois corpos de prova foram produzidos (simultaneamente e distantes um do outro não mais que 2 mm). A grande separação para cada par de pontos do stress então, só pode ser explicada pela extrema variação da espessura dos filmes **a-CN:H** já abordada em 5.3.1. Ocorre que o cálculo do stress é feito através da equação de Stoney (ver item 3.7) que considera a notação “d” como representativa da espessura do filme do corpo de prova. Como a incerteza da medição desta espessura para os filmes **a-CN:H** foi elevada, esta incerteza foi simplesmente transportada para o stress. Teria havido variação ainda maior se o valor de “d” não fosse considerado como a média das espessuras das amostras produzidas simultaneamente no mesmo experimento. Este procedimento foi usado tanto no cálculo do stress quanto para os valores de dureza mais representativo extraídos dos gráficos profundidade x dureza.

## 6. Conclusões

Esta dissertação buscou compreender as relações entre parâmetros do processo de preparação, propriedades estruturais com a dureza e a tensão (stress) intrínseca de filmes de carbono amorfo (1<sup>a</sup> etapa), carbono amorfo nitrogenado (2<sup>a</sup> etapa) e ligas amorfas de nitretos de carbono hidrogenadas (3<sup>a</sup> etapa) crescidos pela técnica de *rf magnetron sputtering*.

As principais conclusões deste trabalho são relacionadas a seguir.

- a) As taxas de deposição pareceram mostrar-se tanto maiores quando se aumentou a energia de bombardeamento (1<sup>a</sup> etapa/filmes **a-C**) e o fluxo de nitrogênio introduzido na câmara de deposição (2<sup>a</sup> etapa/filmes **a-CN**). Entretanto, mostraram-se inversamente proporcionais quando à mistura de gases Ar + N<sub>2</sub> se acrescentou H<sub>2</sub> (3<sup>a</sup> etapa/filmes **a-CN:H**). Nas duas primeiras etapas a aparente proporcionalidade direta seria consequência do maior bombardeamento do alvo (catodo) e consequente maior taxa de captura dos íons C<sup>+</sup> e N<sup>+</sup> pelo substrato (anodo) no qual são condensados. No caso dos filmes **a-CN** houve em adição à condensação, a incorporação de moléculas CN, razão pela qual a taxa de deposição foi aproximadamente seis vezes maior que a dos filmes **a-C** (considerados apenas os fluxos de N<sub>2</sub>, mínimo e máximo). Quanto aos filmes **a-CN:H**, a admissão do gás hidrogênio, ao que tudo indica, parece ter favorecido o *resputtering*, corroendo o filme recém-depositado e consequentemente reduzindo drasticamente a taxa de deposição, além de deixar os filmes com espessuras bastante desuniformes. Uma

pressão levemente mais alta no interior da câmara talvez tivesse reduzido o *resputtering*.

- b) Em relação aos filmes **a-CN**, houve a constatação que o aumento da dureza não tem apenas na maximização das ligações  $sp^3$  um meio eficaz para ser alcançado. Embora limitado, o efeito de um forte entrelaçamento (*crosslinking*) de planos grafíticos conseguiu durezas de até 7,9 GPa quando o fluxo de nitrogênio (e consequentemente sua participação nos filmes) subiu significativamente. Pela tendência dos resultados, a continuidade do aumento do fluxo do nitrogênio para  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  tem potencial claro de fazer a dureza dos filmes **a-CN** aproximar-se de 9 GPa. Este resultado para a dureza, é compatível com um percentual de ligações  $sp^3$  da ordem de 12% e aparenta ser demasiadamente modesto se considerado desacompanhado do stress intrínseco. Entretanto, observou-se que a esta faixa de dureza para os filmes **a-CN** (proporcionada pelo referido *crosslinking*) associou-se um stress compressivo próximo a 0,15 GPa, nível que pode ainda proporcionar estabilidade aos filmes, aspecto importante para qualquer aplicativo relacionado à tecnologia de obtenção dos filmes. Assim, filmes **a-CN** com durezas da ordem de 9 GPa com stress em torno de 0,15 GPa (compressivo) como se obteve na segunda etapa deste trabalho, mostram uma combinação favorável, tendo em vista alguns aplicativos práticos específicos para estes filmes. O que ficou implicitamente sugerido, é que o endurecimento dos filmes **a-CN** promovido por mais altas participações de ligações  $sp^3$ , embora mais eficaz que o do entrelaçamento dos planos grafíticos, tendem a “cobrar um preço alto” em termos de aumento do stress intrínseco (podendo chegar a  $-2,5 \text{ GPa}$  para %  $sp^3$

maior que 50%). Esta conclusão reforça ainda uma das teorias vigentes que explica a formação das ligações  $sp^3$  como resultado do aumento da densidade e do stress – modelo de subimplantação de Davis e Robertson. Quanto ao stress bem mais elevado quando o  $N_2$  se tornou mais abundante na câmara ( $> 50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), uma provável explicação é que os planos grafíticos entrelaçados promovam uma ação de contenção contra o aumento quantitativo das ligações NH.

- c) Em relação aos filmes **a-CN:H**, alcançou-se um nível esperado de ligações  $sp^3$  (máximo de 50%) quando foi baixa a incorporação de hidrogênio. Repetiu-se aqui o ocorrido com os filmes **a-CN**, isto é, a dureza atingida ficou na faixa de 9,8 a 11,9 GPa, valores também modestos se não considerados em conjunto com o stress intrínseco. Levando em conta as amostras com baixas incorporações de hidrogênio aos filmes (fluxos de  $H_2 = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) as médias do stress compressivo ficaram entre 0,038 e 0,095 GPa. Considerando agora ambos os valores e suas influências recíprocas, pode-se dizer que trata-se de um resultado mais pobre que aquele obtido com os filmes **a-CN**, pois para estes últimos, a aplicabilidade passa a ser não tão prioritariamente pelas propriedades mecânicas, mas por suas características de baixa fricção.

Como possível caminho que dê continuidade a este trabalho, parece interessante para aplicações dos filmes **a-CN** que considerem suficientemente altas durezas da ordem de 8 GPa, dar menos ênfase à maximização das ligações  $sp^3$  e mais, aos fatores que favoreçam a aparição do entrelaçamento dos planos grafíticos. Afinal, um stress compressivo variando entre 0,1 e 0,3 GPa aponta para filmes com menor nível de defeitos internos, aliado a maior estabilidade (mais longa permanência aderido ao substrato).

## **Trabalhos decorrentes**

**Influência do Nitrogênio nas Propriedades do Carbono Amorfo.** SANTOS, E. S.; MATOS, P. C.; LOPEZ J.V. IX Encontro Latino de Iniciação Científica e V Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2005.

**Nitrogen influences on the structural and mechanical properties of amorphous Carbon thin films.** SANTOS, E. S.; MATOS, P. C.; LOPEZ J.V. Submetido ao Brazilian Journal of Physics, maio/2006.

**Raman and infrared spectra of amorphous carbon films prepared by rf magnetron sputtering.** SANTOS, E. S.; MATOS, P. C.; LOPEZ J.V. Submetido ao Applied Physics Journal-A, maio/2006.

## Referências Bibliográficas

- ANGUS, J. C.; HAYMAN, C. C. Low-pressure, metastable growth of diamond and diamondlike phases. **Science**, v.241, p.913, 1988.
- ANGUS, J. C.; JANSEN, E. F. Dense diamondlike hydrocarbons as random covalent networks. **J. Vac. Sci. Technol.**, v.A6, p.1778, 1988.
- AONO, M.; NITTA, S.; KATSUNO; IUCHI, T. Internal stress of sputtered amorphous carbon nitride films. **J. Vac. Sci. Technol.**, v. B18, p.1773, 2000.
- BOYD, K. J. et al. Formation of c-n thin-films by ion-beam deposition. **J. Vac. Sci. Technol.**, v.A13, p.2110, 1995.
- BRANTLEY, W. A. Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices. **J. Appl. Phys.**, v.44, p.534, 1973.
- CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5.ed, Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589p.
- CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **J. Phys. Rev.**, v.B72, p.085401, 2005.
- CUESTA, A. et al. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. **J. Mater. Chem.**, v.8, p.2975, 1998.
- DAVIS, C. A. et al. Substitutional nitrogen doping of tetrahedral amorphous-carbon. **Philosophical Magazine**, v.B69, p.1133-1140, 1994.
- DAVIS, C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. **Thin Solid Films**, v.226, p.30, 1993.
- DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. International Student edition, Kogakusha: McGraw-Hill, 1976. p.389.
- DOERNER, M. F.; NIX, W. D. Stresses and deformation processes in thin films on substrates. **CRC Critical Reviews in solid state and materials sciences**, v.14, p.3, 1988.
- DROUHIN, O. D. et al. Deposition mechanism of sputtered amorphous carbon nitride thin films. **Applied Surface Science**, v.223, p.269-274, 2004.
- DROUHIN, O. D.; BENLAHSEN, M. Internal stress of sputtered amorphous carbon nitride thin films. **Solid State Communications**, v.131, p.425-429, 2004.
- EFEITO RAMAN**. Disponível em: <http://www.ufpa.br/fisica/gfma/raman.html>. Acesso em 27 dez. 2005.

**ENCYCLOPAEDIA Britannica**, v.6. p.3011, 1989.

FALLON, P. J. et al. Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy. **J. Phys. Rev.**, v.B48, p.4777–4782, 1993.

FARFÁN, A. M. C. **Estudo das Propriedades Termomecânicas e Estruturais dos filmes finos amorfos de Carbono e Nitretos de Carbono**. 2004. 125f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física “*Gleb Wataghin*”, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2004.

FERRARI, A. C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v.11, n.3, p.1053-1061, 2002.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of amorphous carbon. **New diamond and frontier carbon technology**, v.14 , n.2, p.87-108, 2004.

FERRARI, A.C.; RODIL, S. E.; ROBERTSON, J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. **J. Phys. Rev.**, v.B67, p.155306, 2003.

FONTANA, L. C. **Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e de desenvolvimento do sistema modificado Triodo-Magnetron-Sputtering**. 1997. 61f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.

GIOTI, M. et al. Composition, chemical bonding and mechanical properties of magnetron sputtered CN<sub>x</sub> thin films at different substrate bias. **Vacuum**, v.53. p. 53-56, 1999.

HAMMER, P.; VICTORIA, N. M.; ALVAREZ, F. Eletronic stucture of hydrogenated carbon nitride films. **J. Vac. Sci. Technol.**, v.A16, p.2941, 1998.

HELLGREN, N. et al. Influence of plasma parameters on the growth and properties of magnetron sputtering CN<sub>x</sub> thin films. **J. Appl. Phys.**, v.88, p.524, 2000.

HELLGREN, N. et al. Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN thin films by reactive magnetron sputtering. **J. Phys. Rev.**, v.B59, p.5162-5169, 1999.

HOFFMAN, R.W. **Physics of thin films** . v.3. New York: Academics Press Inc., 1966. p.211.

JACCODINE, R.J.; SCHLEGEL, W. A. Measurement of Strains at Si-SiO<sub>2</sub> Interface. **J. Appl. Phys.**, v.37, p.2429, 1966.

KLEINSORGE, B. et al. Bonding regimes of nitrogen in amorphous carbon. **Diamond and Related Materials**, v.9, p.643-648, 2000.

LACERDA, R.G.; MARQUES, F.C. Hard hydrogenated carbon films with low stress, **J. Appl. Phys. Lett.**, v.73, n.5, p.617, 1998.

- LAKHTIN, Y. **Engineering Physical Metallurgy**. Moscou : Mir Publishers, 1970. p. 11
- LIFSHITZ, Y. et al. Subplantation model for film growth from hyperthermal species. **J. Phys. Rev.**, v.B41, p.10468, 1990.
- MACKENZIE, D.R.; MULLER, D.; PAILTHOPE, B.A. **J. Phys. Rev. Lett.**, v.58, p.773, 1991.
- MOSELER, M. et al. The ultrasoothness of Diamond-like Carbon Surfaces. **Science**, v.309, p.1545 - 1548, 2005.
- MOTTA, E.F. **Obtenção e caracterização de filmes finos de nitreto de carbono**. 2004. 86f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Departamento de Sistemas Eletrônicos, Laboratório de Microeletrônica, Escola Politécnica – USP, 2004.
- MUHL, S.; MÉNDEZ, J.M. A review of the preparation of carbon nitride films. **Diamond and Related Materials**, v.8, p.1809-1830, 1999.
- NAKANISHI, K.; SOLOMON, P.H. **Infrared Absorption Spectroscopy**. 2ed, 1977.
- NEIDHART, et al. Structural, mechanical and tribological behavior of fullerene-like and amorphous carbon nitride coatings. **Diamond and Related Materials**, v.13, p.1882-1888, 2004.
- OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **J. Mater. Res.**, v.7, p.1564-1583, 1992.
- ROBERTSON, J. Diamond-like carbon. **Pure & Appl. Chem.**, v.66, p.1789, 1994.
- RODIL, S.E. et al. Infrared spectra of carbon nitride films. **Thin Solid Films**, v.420-421, p.122-131, 2002.
- RODIL, S.E. et al. Maximized  $sp^3$  bonding in carbon nitride phases. **J. Appl. Phys. Lett.**, v.77, p.1458, 2000.
- RODIL, S.E. et al. Raman and infrared modes of hydrogenated amorphous carbon nitride. **J. Appl. Phys.**, v.89, p.5425, 2001.
- SCAGLIONE, S.; EMILIANI, G. Mechanical properties (hardness and adhesion) of  $a-C:H$  thin films produced by dual ion beam sputtering. **J. Vac. Sci. Technol.**, v.A7, p. 2303-2306, 1989.
- SILVA, S.R. et al. Nitrogen modification of hydrogenated amorphous carbon films. **J. Appl. Phys.**, v.81, p.2626, 1997.

- SJOSTRÖM, H. et al. Superhard and Elastic nitride carbon thin films having fullerenlike microstructure. **J. Phys. Rev. Lett.**, v.75, p.1336-1339, 1995.
- SOUTO, S.; ALVAREZ, F. The role of hydrogen in nitrogen-containing diamondlike films studied by photoelectron spectroscopy. **J. Appl. Phys. Lett.**, v.70, p.1539, 1997.
- SUNDGREN, J.E. Superhard Coatings. **Thin Solid Films**, v.128, p.21, 1985.
- THEYE, M.L.; PARET, V.; SADKI, A. Relations between the deposition conditions, the microstructure and the defects in PECVD hydrogenated amorphous carbon films; influence on the electronic density of states. **Diamond Relat. Mater.**, v.10, p.182-190, 2001.
- VEERSAMY, V.S. et al. Nitrogen doping of highly tetrahedral amorphous carbon. **J. Phys. Rev.**, v.B48, p.17954, 1993.
- WEI, J. Formation of hydrogenated carbon nitride films by reactive sputtering. **J. Appl. Phys.**, v.92, n.11, 2002.
- WEI, J. Formation of  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crystals at low temperature. **J. Appl. Phys.**, v.89, n. 7, 2001.
- WEI, J.; HING, P. Optical behavior of reactive sputtered carbon nitride films. **J. Appl. Phys.**, v.91, n. 5, 2001.
- YOVANOVICH, M.M. **Micro and Macro Hardness Measurements**. Disponível em: <http://www.mhtl.waterloo.ca/presentations.html>. Acesso em 2 jul. 2006.
- ZANATA, A.R. **Nitrogênio em Semicondutores Amorfo**. 1995. 117f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 1995.
- ZHANG, M. et al. Carbon nitride films produced using electron cyclotron resonance nitrogen plasmas. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.36, p.4897, 1997.