Pontifícia Universidade Católica
do Rio de Janeiro



Neileth Johanna Stand Figueroa

Síntese e Caracterização Estrutural, Mecânica e Tribológica de Filmes Finos Depositados por PECVD a partir de Organosilícios

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós–graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

Rio de Janeiro
Maio de 2019

Pontifícia Universidade Católica
do Rio de Janeiro



Neileth Johanna Stand Figueroa

Síntese e Caracterização Estrutural, Mecânica e Tribológica de Filmes Finos Depositados por PECVD a partir de Organosilícios

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós–graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa
Orientador
Departamento de Física PUC-Rio

Prof. Fernando Lázaro Freire Junior
Departamento de Física PUC-Rio

Prof. Sergio Alvaro de Souza Camargo Junior
UFRJ

Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho
UFF

Prof. Juan Lucas Nachez
UFF

Rio de Janeiro, 24 de Maio de 2019

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Neileth Johanna Stand Figueroa

Graduou-se em Física na Universidade do Atlántico (Barranquilla, Colômbia) em 2011, e fez mestrado em propriedades estruturais e mecânicas de filmes finos depositados a partir de Hexametildissilazano por PECVD no Departamento de Física na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2014.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Ficha Catalográfica

Stand Figueroa, Neileth Johanna

Síntese e Caracterização Estrutural, Mecânica e Tribológica de Filmes Finos Depositados por PECVD a partir de Organosilícios / Neileth Johanna Stand Figueroa; orientador: Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa. – Rio de janeiro: PUC-Rio, Departamento de Física, 2019.

v., 173 f: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Filmes finos;. 3. HMDS;. 4. HMDSO;. 5. HMDSN;. 6. PECVD;. 7. Propriedades estruturais;. 8. Propriedades Mecânicas;. 9. Propriedades Tribológicas;. I. Huguenin Maia da Costa, Marcelo Eduardo. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por ter me acompanhado e guiado ao longo da minha carreira, por ser minha fortaleza nos momentos de debilidade e por me presentear com uma vida cheia de aprendizagem e experiências, assim como ter me permitido concluir mais uma meta.

Meu agradecimento ao professor Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa pela dedicação e apoio que me brindou durante o desenvolvimento desta tese. Obrigada pela confiança oferecida desde que cheguei ao grupo de Revestimento Protetores do departamento de Física desta universidade.

Eu agradeço aos professores do departamento de Física da PUC-Rio, pelos cursos ministrados desde o mestrado, indispensáveis para minha formação.

Meu mais sincero agradecimento à Dra. Suellen Tozetti pela sua amabilidade, por seu tempo e contribuições.

Agradeço a meus colegas de trabalho que estão, e que passaram pelo Laboratório de Revestimento Protetores, André do Nascimento, Dunieskys Gonzáles, Erika Ochoa, Eric Cardona, Gil Capote, e aos colegas do laboratório de Van de Graaff que ajudaram, com suas conversas, a criar um ambiente agradável para trabalhar.

Aos técnicos e funcionários Carlos Augusto, Nilton, Edson e ao engenheiro Sérgio, que mantêm os equipamentos do laboratório sempre funcionando, e estão sempre dispostos a ajudar, do mesmo modo a secretaria Giza por ser uma pessoa solidária.

Aos meus pais e irmãs pelo seu apoio nos momentos difíceis e conselhos fornecidos durante estes longos anos.

De todo coração agradeço muito a uma pessoa maravilhosa e especial em minha vida que não é só meu marido, mas também meu melhor amigo, meu guia, minha razão para seguir adiante e não desistir nos momentos mais difícil, Cesar Augusto Diaz Mendoza.

E a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Resumo

Stand Figueroa, Neileth Johanna; Huguenin Maia da Costa, Marcelo Eduardo. **Síntese e Caracterização Estrutural, Mecânica e Tribológica de Filmes Finos Depositados por PECVD a partir de Organosilícios**. Rio de Janeiro, 2019. 173p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho estudamos filmes depositados por três organosilícios em forma líquida pelo método de deposição química na fase vapor assistido por plasma (PECVD) sobre chapas de aço inoxidável 316L e lâminas de silício cristalino <100>. Os líquidos empregados foram o Hexametidissilazano (HMDSN), Hexametidissiloxano (HMDSO) e Hexametildissilano (HMDS). Determinamos as propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas dos filmes crescidos, e a viabilidade do seu uso como revestimento protetor. Foram depositados dois conjuntos de amostras para cada líquido, o primeiro a 200^{o}C e o segundo 300^{o}C. Em cada um dos conjuntos, a tensão de autopolarização no crescimento foi variada indo de -150V até -450V. Tentou-se caracterizar filmes crescidos a temperatura ambiente, porém não obtivemos êxito, pois delaminavam. Os filmes foram caracterizados por técnicas de perfilometria, onde determinamos que os filmes crescidos com temperaturas de 200^{o}C tiveram a maior taxa de deposição. Estes filmes para todos os líquidos possuem uma tensão interna entre 1 e 2 GPa. Os filmes foram analisados também por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x (XPS), espectroscopia de absorção no infravermelho e espectroscopia de emissão ótica (GDOES) onde identificamos as concentrações atômicas e as ligações químicas presentes nos filmes. Com a espectroscopia Raman observamos que os filmes têm presença de carbonos com hibridização sp^2. Os filmes sintetizados têm um forte caráter polimérico, e para os crescidos com tensões de autopolarização maiores que -250V, observamos a presença das bandas D e G características de filmes de carbono amorfo. As análises feitas por nanoindentação determinou que os filmes tinham dureza entre 18 e 21 GPa. A microscopia de força atômica evidenciou que os filmes têm uma rugosidade rms em torno de 0,3nm. Medida de tribologia mostraram que os filmes têm um coeficiente de atrito de 0,25. Após as medidas de tribologia, foram feitas imagens de perfilometria para determinar o desgaste. Os filmes se mostraram resistentes, com a menor taxa de 7nm/min quando submetido a uma força de 0,3 Newtons e como contra corpo uma esfera de aço inoxidável (AISI302), e após as medidas os filmes não delaminaram.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Com relação ao envelhecimento do filme, alguns foram sintetizados a mais de 4 anos, e continuam bem aderidos tanto sobre o substrato de aço, como o de silício. Verificamos também a viabilidade do uso do hexametildissílazano (HMDSN) como camada adesiva para a deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado sobre chapas de aço inoxidável com sucesso. Fizemos também a deposição de um filme depositado a partir do hexametildissiloxano (HMDSO) sobre um parafuso de aço inoxidável para verificar a viabilidade para deposições sobre materiais com geometrias diferentes, com sucesso, o filme bem aderido em sua superfície.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Palavras-chave

Filmes finos; HMDS; HMDSO; HMDSN; PECVD; Propriedades estruturais; Propriedades Mecânicas; Propriedades Tribológicas;

Abstract

Stand Figueroa, Neileth Johanna; Huguenin Maia da Costa, Marcelo Eduardo (Advisor). **Synthesis and Structural, Mechanical and Tribological Characterization of Thin Films Deposited by PECVD from Organosilicon**. Rio de Janeiro, 2019. 173p. Tese de doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, we study films deposited by three organosilanes in liquid phase by the plasma deposition method (PECVD) on 316L stainless steel plates and crystalline silicon slides <100>. The liquids employed were Hexamethyldisilazane (HMDSN), Hexamethyldisiloxane (HMDSO) and Hexamethyldisilane (HMDS). We determined the structural, mechanical and tribological properties of grown films, and the feasibility of their use as a protective coating. Two sets of samples were deposited for each liquid, the first at 200^{o}C and the second at 300^{o}C. In each set, the bias at the growth was varied ranging from -150V to -450V. Attempts were made to characterize films grown at room temperature, but we did not succeed because they delaminated. The films were characterized by profilometry techniques, where we determined that the films grown with temperatures of 200^{o}C had the highest deposition rate. The films were also analyzed by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared absorption spectroscopy (FTIR) and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES), where we identified the atomic concentrations and the chemical bonds present in the films. With the Raman spectroscopy we observed that the films have presence of carbons with hybridization sp^2. The films synthesized have a strong polymeric character, and for those grown with bias higher than -250V, we observed the presence of D- and G- bands that are characteristics of amorphous carbon films. Analysis by nanoindentation determined that the films had a hardness between 18 and 21 GPa. Atomic force microscopy showed that the films have a roughness RMS around 0.3nm. Measurement of tribology showed that the films have a coefficient of friction of 0.25. After the tribology measurements, profilometry images were made to determine the wear. The films were resistant, with the lowest rate of 7 nm/min when subjected to a force of 0.3 Newtons and as against a body of stainless steel (AISI302), and after the measurements the films did not delaminate. Regarding the aging of the film, some were synthesized for more than 4 years, and remain well adhered both on the steel substrate and silicon.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

We also verified the feasibility of using hexamethyldisilazane (HMDSN) as an adhesive layer for the deposition of hydrogenated amorphous carbon films on stainless steel substrate successfully. We also deposited a film from the hexamethyldisiloxane (HMDSO) on a stainless steel screw to verify the feasibility for deposition on materials with different geometries, successfully, the film was well adhered on its surface.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Keywords

Thin Films; HMDS; HMDSO; HMDSN; PECVD; Structural Properties; Mechanical Properties; Tribological Properties;

Sumário

1 Introdução **20**

2 Filmes de organosilícios **23**
2.1 Compostos organosilícios 23
2.2 Carbono amorfo 23
2.3 Mecanismos de deposição nos filmes de a-C, a-C:H 26
2.3.1 Mecanismo de subimplantação iônica 26
2.3.2 Mecanismo de camada adsorvida 29
2.4 Estado da arte dos organosilício 30
2.4.1 Filmes de carbono amorfo obtidos a partir do Hexametildissilazano (HMDSN) 30
2.4.2 Filmes de carbono amorfo obtidos a partir do Hexametildissiloxano (HMDSO) 32
2.4.3 Filmes de carbono amorfo obtidos a partir do Hexametildissilano (HMDS) 35

3 Síntese dos filmes de carbono amorfo depositados por vários organosilícios. **37**
3.1 Sistema de deposição 37
3.1.1 Limpeza do sistema de deposição 39
3.2 Preparação do subtrato 41
3.3 Preparação das Amostras 42
3.4 Parâmetros das deposições 42

4 Resultados e discussão dos filmes de HMDSN **43**
4.1 Caracterização estrutural e química dos filmes de HMDSN 43
4.1.1 Taxa de deposição 43
4.1.2 Espectroscopia Raman 44
4.1.3 Espectroscopia Raman em a-CH 47
4.1.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho 53
4.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons induzido por Raios-X 56
4.2 Caracterização morfológica e mecânica dos filmes de HMDSN 67
4.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM) 67
4.2.2 Tensão interna dos filmes de HMDSN 70
4.2.3 Dureza dos filmes de HMDSN 71
4.2.4 Tribologia dos filmes de HMDSN 76
4.3 Deposição de filme de a-C:H sobre o filme de HMDSN/aço 82
4.4 Sumário dos filmes de HMDSN 83

5 Resultados e discussão dos filmes de HMDSO **85**
5.1 Caracterização estrutural e química dos filmes de HMDSO 85
5.1.1 Taxa de deposição 85
5.1.2 Espectroscopia Raman 86
5.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho 91
5.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzido por Raios-X 92

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

5.1.5 Espectroscopia de emissão óptica em descarga luminescente 100
5.2 Caracterização morfológica e mecânica dos filmes de HMDSO 103
5.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM) 103
5.2.2 Tensão interna dos filmes de HMDSO 105
5.2.3 Dureza dos filmes de HMDSO 106
5.2.4 Tribologia dos filmes de HMDSO 108
5.3 Revestimento sobre superfícies com geometria complexa de um parafuso de aço 114
5.4 Sumário dos filmes de HMDSO 114

6 Resultados e discussão dos filmes de HMDS **116**
6.1 Caracterização estrutural e química dos filmes de HMDS 116
6.1.1 Taxa de deposição 116
6.1.2 Espectroscopia Raman 117
6.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho 122
6.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzido por Raios-X 123
6.2 Caracterização morfológica e mecânica dos filmes de HMDS 130
6.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM) 131
6.2.2 Tensão interna dos filmes de HMDS 132
6.2.3 Dureza dos filmes de HMDS 133
6.2.4 Tribologia dos filmes de HMDS 135
6.3 Sumário dos filmes de HMDS 142

7 Semelhanças e diferenças entre os organosilícios **144**

8 Conclusão **146**

Referências bibliográficas **148**

9 Apêndices **156**
9.1 Resultados de XPS dos filmes de HMDSN 156
9.2 Resultados das curvas de nanoindentação dos filmes de HMDSN 160
9.3 Resultados de XPS dos filmes de HMDSO 162
9.4 Resultados das curvas de nanoindentação dos filmes de HMDSO 166
9.5 Resultados de XPS dos filmes de HMDS 168
9.6 Resultados das curvas de nanoindentação dos filmes de HMDS 172

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Lista de figuras

Figura 2.1 Esquema das três formas de ligações do carbono. 24
Figura 2.2 Tipo de estrutura do carbono amorfo. 25
Figura 2.3 Diagrama de fase ternária: mostrando os filmes de carbono amorfo e suas quantidades de ligações sp^3, sp^2 e conteúdo de hidrogênio. 26
Figura 2.4 Esquema do processo de bombardeio iónico. 27
Figura 2.5 Esquema do processo base de subimplantação; penetração direita, penetração por colisão com recuo de um átomo na superfície e relaxamento na região densificada. 28
Figura 2.6 Esquema dos diferentes processos emvolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes de a-C:H. 29
Figura 2.7 Molécula de HMDSN(19) 30
Figura 2.8 Molécula HMDSO(27) 32
Figura 2.9 Molécula de HMDS. 35

Figura 3.1 a) Mostra o resistência que foi feito com un fio de *Kanthal* e o porta-amostra, e b) Mostra o porta-amostra com as conexões de trabalho; as peças brancas são cerâmicas isolantes e preso ao resistor vemos o termopar. 38
Figura 3.2 Sistema onde foram armazenados os organosilícios, onde é mostrado o balão de vidro e suas respectivas conexões para a câmara do sistema. 39
Figura 3.3 Sistema de deposição completo. 40
Figura 3.4 Esquema do sistema de deposição. 40
Figura 3.5 Equipamento para polir e a imagem mostra como foram colados os substratos de aço no cilindro. 41

Figura 4.1 Taxa de deposição dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 44
Figura 4.2 Espalhamento Raman.(a) processo *Stokes*. Um fóton incidente w_L excita um par elétron-buraco (e-h). O par decai em um fônon (Ω) e em outro par elétron-buraco (e-h'). Depois da recombinação emite um fóton (w_{Sc}). (b) processo *anti-Stokes*. Um fônon é absorvido pelo par (e-h). (c) Espalhamento *Rayleigh* e Raman em condições ressonantes e não ressonantes (40). 45
Figura 4.3 Simetrias dos modos D e G. 47
Figura 4.4 Fotografia do espectrômetro Raman instalado no Laboratório de Revestimento Protetores e Materiais Nanoestruturados. 48
Figura 4.5 Espectros Raman das amostras de HMDSN a diferentes tensões de autopolarização e diferentes temperaturas, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C. 49
Figura 4.6 Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDSN a uma temperatura de 200^{o}C e as diferentes tensões de autopolarização: a) -150V (não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V. 50

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Figura 4.7 Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDSN a uma temperatura de 300^{o}C e as diferentes tensões de autopolarização: a) -150V(não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V. 51
Figura 4.8 Razão das intensidades I_D/I_G para os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C. 53
Figura 4.9 Fotografia do espectrômetro de absorção no infravermelho. 55
Figura 4.10 Espectroscopia de absorção no infravermelho dos filmes depositados a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C a diferentes tensões de autopolarização. 56
Figura 4.11 Diagrama para o processo de emissão de XPS (esquerda). Um fóton incidente provoca a ejeção do fotoelétron. Processo secundário de relaxamento (direita), resultando na emissão de um elétron Auger. 57
Figura 4.12 Fotografia da câmara do espectrômetro de fotoelétrons induzido por raios x (XPS). 58
Figura 4.13 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V. 59
Figura 4.14 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V. 60
Figura 4.15 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V. 61
Figura 4.16 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V. 62
Figura 4.17 Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono, b) silício e c) nitrogênio para filmes depositados a 200^{o}C com diferentes tensão de autopolarização. 63
Figura 4.18 Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono, b) silício e c) nitrogênio para filmes depositados a 300^{o}C com diferentes tensões de autopolarização. 65
Figura 4.19 Concentrações atômicas relativas totais dos filmes, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C. 66
Figura 4.20 a)Princípio básico do Microscópio de Força Atômica (AFM), b) dispositivo de suporte do cantiléver e c) a ponta de trabalho. 68
Figura 4.21 Rugosidade dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 69
Figura 4.22 Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depositados a 200^{o}C a a) -150V e b) -450V 69
Figura 4.23 Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depositados a 300^{o}C a a) -150V e b) -450V 70
Figura 4.24 Tensão interna dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 71
Figura 4.25 Representação esquemática da cabeça do nanoindentador. 72

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Figura 4.26 Esquema do método padrão de indentação. 73
Figura 4.27 Típica curva de carga *vs* deslocamento. 73
Figura 4.28 Fotografia do equipamento de nanoindentação. 74
Figura 4.29 Curvas de carga e descarga a diferentes forção (1000 μN, 5000 μN, 10000 μN) sobre os filmes depositados a -350V a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação. 75
Figura 4.30 Dureza em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 76
Figura 4.31 Coeficiente de atrito em função da tensão de autopolarização para os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C, respetivamente. O tempo no eixo x é referente ao tempo em segundo (s) da análise do teste de desgaste (Tribologia). 77
Figura 4.32 Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 200^{o}C a -150V. 78
Figura 4.33 Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 200^{o}C a -450V. 79
Figura 4.34 Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300^{o}C e -150V. 80
Figura 4.35 Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300^{o}C e -450V. 81
Figura 4.36 a) Taxa de desgaste e b) relação Si/C para 200^{o}C e 300^{o}C. 82
Figura 4.37 Imagem de MEV do fime de HMDSN (camada adesiva) mais o filme depositado de a-C:H obtida por PECVD. 83

Figura 5.1 Taxa de deposição dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 86
Figura 5.2 Espectros Raman das amostras de HMDSO a diferentes tensões de autopolarização e diferentes temperaturas, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C. 87
Figura 5.3 Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDSO a uma temperatura de 200^{o}C e a diferentes tensões de autopolarização: a) -150V (não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V. 88
Figura 5.4 Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDSO a uma temperatura de 300^{o}C e a diferentes tensões de autopolarização: a) -150V(não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V. 89
Figura 5.5 Razão das intensidades I_D/I_G para os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C. 91
Figura 5.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos filmes depositados a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C a diferentes tensões de autopolarização. 92
Figura 5.7 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V. 93

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Figura 5.8 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V. 94
Figura 5.9 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V. 95
Figura 5.10 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V. 96
Figura 5.11 Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono e b) silício para filmes depositados a 200^{o}C com diferentes tensões de autopolarização. 97
Figura 5.12 Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono e b) silício para filmes depositados a 300^{o}C com diferentes tensões de autopolarização. 98
Figura 5.13 Concentrações atômicas relativas totais dos filmes, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C. 99
Figura 5.14 Esquema da câmara de análises(54). 100
Figura 5.15 Esquema representativo do espectrômetro (57). 101
Figura 5.16 Análises de GDOES em filmes depositados a 200^{o}C. a) -150V, b) -250V, c) -350V e d) -450V. A linha pontilhada em todos os espectros indica a interface entre o filme (lado esquerdo) e o substrato (lado direito). 102
Figura 5.17 Análises de GDOES em filmes depositados a 300^{o}C. a) -150V, b) -250V, c) -350V e d) -450V. A linha pontilhada em todos os espectros indica a interface entre o filme (lado esquerdo) e o substrato (lado direito). 103
Figura 5.18 Rugosidade dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 104
Figura 5.19 Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depositados a 200^{o}C a a) -150V e b) -450V 104
Figura 5.20 Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depostados a 300^{o}C a a) -150V e b) -450V 105
Figura 5.21 Tensão interna dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 106
Figura 5.22 Dureza em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 107
Figura 5.23 Curvas de carga e descarga a diferentes forção (1000 μN, 5000 μN, 10000 μN) sobre os filmes depositados a -350V a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação. 108
Figura 5.24 Coeficiente de atrito em função da tensão de autopolarização para os filmes depositados a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C. O tempo no eixo x é referente ao tempo em segundo(s) da análise do teste de desgaste (Tribologia). 109
Figura 5.25 Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 200^{o}C a -450V. 110

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Figura 5.26 Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300^{o}C e -150V. 111
Figura 5.27 Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300^{o}C e -450V. 112
Figura 5.28 a) Taxa de desgaste e relação Si/C com porcentagem da ligação C-Si para b) 200^{o}C e c) 300^{o}C. 113
Figura 5.29 Parafuso revestido com filmes obtido com HMDSO a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V. 114

Figura 6.1 Taxa de deposição dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 116
Figura 6.2 Espectros Raman das amostras de HMDS a diferentes tensões de autopolarização e diferentes temperaturas, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C. 118
Figura 6.3 Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDS a uma temperatura de 200^{o}C e a diferentes tensões de autopolarização: a) -150V (não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V. 119
Figura 6.4 Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDS a uma temperatura de 300^{o}C e a diferentes tensões de autopolarização: a) -150V(não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V. 120
Figura 6.5 Razão das intensidades I_D/I_G para os filmes de HMDS depositados a 200^{o}C e 300^{o}C. 122
Figura 6.6 Espectroscopia de absorçãono infravermelho dos filmes depositados a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C a diferentes tensões de autopolarização. 123
Figura 6.7 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silicio, dos filmes de HMDS depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V. 124
Figura 6.8 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silicio, dos filmes de HMDS depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V. 125
Figura 6.9 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDS depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V. 126
Figura 6.10 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silicio, dos filmes de HMDS depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V. 127
Figura 6.11 Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono e b) silício para os filmes depositados a 200^{o}C com diferentes tensão de autopolarização. 128
Figura 6.12 Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono e b) silício para os filmes depositados a 300^{o}C com diferentes tensão de autopolarização. 129
Figura 6.13 Concentrações atômicas relativas totais dos filmes de HMDS, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C. 130

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Figura 6.14 Rugosidade dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 131
Figura 6.15 Imagens topograficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depositados a 200^{o}C a a) -150V e b) -450V 132
Figura 6.16 Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depositados a 300^{o}C a a) -150V e b) -450V 132
Figura 6.17 Tensão interna dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 133
Figura 6.18 Dureza em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C. 134
Figura 6.19 Curvas de carga e descarga a diferentes forção (1000 μN, 5000 μN, 10000 μN) sobre os filmes depositados a -350V a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação. 135
Figura 6.20 Coeficiente de atrito em função da tensão de autopolarização para os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C, respectivamente. O tempo no eixo x é referente ao tempo em segundo (s) do análise do teste de desgaste (Tribologia). 136
Figura 6.21 Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 200^{o}C a -150V. 137
Figura 6.22 Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 200^{o}C a -450V. 138
Figura 6.23 Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300^{o}C e -150V. 139
Figura 6.24 Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300^{o}C e -450V. 140
Figura 6.25 a) Taxa de desgaste e relação Si/C com porcentagem da ligação C-Si para b) 200^{o}C e c) 300^{o}C. 141

Figura 9.1 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -250V. 156
Figura 9.2 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V. 157
Figura 9.3 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -250V. 158
Figura 9.4 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V. 159
Figura 9.5 Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 200^{o}C em função do deslocamneto de indentação. 160

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Figura 9.6 Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação. 161
Figura 9.7 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -250V. 162
Figura 9.8 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V. 163
Figura 9.9 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -250V. 164
Figura 9.10 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V. 165
Figura 9.11 Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 200^{o}C em função do deslocamneto de indentação. 166
Figura 9.12 Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação. 167
Figura 9.13 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDS depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -250V. 168
Figura 9.14 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDS depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V. 169
Figura 9.15 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDS depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -250V. 170
Figura 9.16 Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDS depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V. 171
Figura 9.17 Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 200^{o}C em função do deslocamneto de indentação. 172
Figura 9.18 Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação. 173

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Lista de tabelas

Tabela 4.1 Espessuras dos filmes de HMDSN depositados a 200^{o}C e 300^{o}C. 44
Tabela 4.2 Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 200^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada. 52
Tabela 4.3 Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 300^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada. 52

Tabela 5.1 Espessuras dos filmes de HMDSO depositados a 200^{o}C e 300^{o}C. 86
Tabela 5.2 Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 200^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada. 90
Tabela 5.3 Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 300^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada. 90

Tabela 6.1 Espessuras dos filmes de HMDS depositados a 200^{o}C e 300^{o}C. 117
Tabela 6.2 Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 200^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada. 121
Tabela 6.3 Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 300^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada. 121

Tabela 9.1 Concentrações das ligações químicas dos filmes de HMDSN a 200^{o}C 159
Tabela 9.2 Concentrações das ligações químicas dos filmes de HMDSN a 300^{o}C 160
Tabela 9.3 Concentrações das ligações químicas dos filmes a 200^{o}C 165
Tabela 9.4 Concentrações das ligações químicas dos filmes a 300^{o}C 166

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Tabela 9.5 Concentrações das ligações químicas dos filmes a 200^{o}C 171
Tabela 9.6 Concentrações das ligações químicas dos filmes a 300^{o}C 172

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

1
Introdução

Novos materiais vem constituindo parte importante do nosso dia a dia. Estes materiais promovem aumento da eficiência energética, redução de atrito entre partes móveis, aumento da durabilidade nas mais diversas aplicações, etc. Em muitos casos, estes materiais são constituídos na forma de filmes finos, onde suas propriedades podem ser sintonizadas para a aplicação em particular e a sua espessura também pode ser controlada. Este controle permite o emprego de um ou mais materiais podendo agregar diversas funcionalidades, por exemplo, em discos rígidos de computadores onde é possível ter um filme magnético revestido por um filme duro, ou uma prótese onde uma liga metálica pode ser revestida por um segundo material com menor coeficiente de atrito e maior resistência ao desgaste, entre outras aplicações.

Um dos revestimentos com propriedades que permitem o emprego em inúmeras aplicações é o carbono tipo diamante (DLC, *Diamond like carbon*). Este revestimento tem entre suas propriedades o baixo coeficiente de atrito, elevada dureza, resistência ao desgaste mecânico, opticamente transparente, alta resistividade elétrica e é quimicamente inerte. Por estas propriedades, filmes de DLC são usados para melhorar o desempenho das ferramentas e das seus componentes, promovendo ganhos também no desempenho tribológico e durabilidade, por exemplo, em aplicações na indústria aeroespacial, automobilística, entre outras (1), (2).

No entanto, o revestimento de DLC apresenta problemas na adesão em superfícies metálicas e a tensão interna ajuda na delaminação. A prática comum para a deposição de DLC em superfícies metálicas é o uso de filmes intermediários a partir de elementos químicos como Si, Ti e Cr. A função destes intermediários é aumentar a adesão do filme no metal. Dopar com silício as camadas de carbono tipo diamante (DLC) tem sido um interessante campo porque ele tem um ótimo potencial para resolver o problema. A incorporação de silício nos filmes de DLC reduz o estresse, e incrementa a adesão na superfície de aço, assim como a estabilidade térmica, e por tanto permite a produção de um revestimento mais espesso (3), (4).

Como os filmes de DLC precisam uma camada intermediaria, uma alternativa pode ser o emprego de um filme produzido a partir da decomposição

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

de um organosilício. Este composto é altamente volátil, mas suficientemente seguro e estável durante seu armazenamento, e viável comercialmente. Destes organosilícios têm-se uma variedade usada na literatura. Mas, o mais utilizado segundo nossa revisão bibliográfica é o hexametildissiloxano (HMDSO), enquanto hexametildissilazano (HMDSN) e hexametildissilano (HMDS) são menos utilizados por parte da comunidade científica.

Baseados na nossa revisão bibliográfica podemos dizer que não se tem um estudo amplo sobre estes organosilício, como por exemplo, qual destes líquidos têm as melhores propriedades para ser usado como revestimento protetivo, além disso, em muitos casos, falta um estudo mais aprofundado nas características do próprio filme produzido a partir do organosilício, ademais na literatura se tem trabalhos basicamente sobre a deposição destes filmes a partir de uma atmosfera diluída em Argônio, Oxigênio, metano (CH_4) e acetileno (C_2H_2) (29), (30), (32), (37).

O objetivo deste trabalho é estudar os filmes depositados a partir de três organosilícios pelo método de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) sobre o substrato de aço inoxidável 316L e silício <100>, e também a influência da temperatura do subtrato na deposição sobre as propriedades dos filmes. Nestes filmes foram feitas caracterizações química, estrutural, morfológica, mecânica e tribológicas usando diferentes técnicas que serão descritas ao longo da tese. Este trabalho está estruturado em oito capítulos, as referências bibliográficas e um apêndice. No primeiro capítulo tem-se uma breve introdução sobre os filmes finos, suas propriedades e seu potencial na indústria.

No segundo capítulo será apresentados os conceitos básicos sobre os organosilício, se falará sobre os filmes com propriedades semelhantes aos obtidos nesta tese e se fará um breve resume do estado da arte dos filmes crescidos com organosilícios. No terceiro capítulo serão apresentadas as características do sistema de deposição utilizado, assim como a limpeza do sistema e os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes.

No quarto capítulo será realizada uma descrição das técnicas empregadas para a caracterização dos filmes e serão apresentados os resultados e discussão dos filmes crescidos com hexametildissilazano (HMDSN) e suas considerações finais. No capítulo cinco e seis serão apresentados os resultados e discussão dos filmes crescidos com hexametildissiloxano (HMDSO) e hexametildissilano (HMDS) e suas considerações finais, respectivamente.

No capítulo sete teremos uma breve comparação dos três organosilícios usados nesta tese. No oitavo capítulo apresentaremos a conclusão e as perspectivas futuras. Ao final da tese temos referências bibliográficas e um apêndice

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

que mostra os espectros de XPS dos filmes de organosilício que não foram apresentados no corpo da mesma, além de, tabelas com as porcentagens das ligações. As curvas de nanoindentação para cada filmes também é mostrada.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

2
Filmes de organosilícios

Este capítulo contém uma revisão da literatura a cerca dos filmes depositados a partir de organosilício e filmes com propriedades semelhantes aos obtidos nesta tese, em particular o DLC.

2.1
Compostos organosilícios

Em 1863, dois pesquisadores C.Friedel & J.M.Craft(5) sintetizaram o primeiro composto de silício orgânico denominado tetraetilsilano, $(C_2H_5)_4Si$, este composto surgiu devido à reação do tetracloreto de silício com Dietilzinco. Em 1947 surgiu a aplicação da reação de hidrossililação para geração de silício orgânico e em 1950 teve-se a produção de condensação térmica de monômero de silício orgânico. Os compostos organosilícios referem-se ao silício orgânico, estes compostos contêm ligações de carbono-silício no interior da estrutura molecular, a maioria destes compostos a temperatura ambiente são líquidos transparentes incolores, com uma certa toxicidade e corrosividade de categoria 1,2 e/ou 3, são solúveis em muitos solventes orgânicos e propensos a queimar, produzindo gases tóxicos em casos de incêndio. Os compostos organosilícos podem ser aplicados diretamente na forma de compostos monoméricos, assim como também na forma polimérica podendo ser transformados através da hidrólise e de sua polimerização(6). Os trabalhos de filmes orgânicos são importante na fabricação de superfícies antibacterianas(7), biochips de proteína(8) ou plataformas para imobilização de biomoléculas(9),(10), também são aplicados em capas hidrofóbicas, sensores de umidade(11), recobrimento para materiais biocompatíveis e chegaram a ser estudados como camada dielétrica com baixo K para a microelectrônica,(12). Estes filmes depositados para esta variedade de aplicações podem apresentar propriedades semelhantes ao filmes poliméricos os quais se podem obter a baixas tensões de autopolarização.

2.2
Carbono amorfo

O carbono é um dos elementos mais versáteis devido a se apresentar em diversas formas alotrópicas: Diamante, grafite, grafeno, nanotubos e fullereno.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Isto deve-se à capacidade que tem o carbono de existir em três hibridizações, sp^3, sp^2 e sp^1(Figura 2.1).

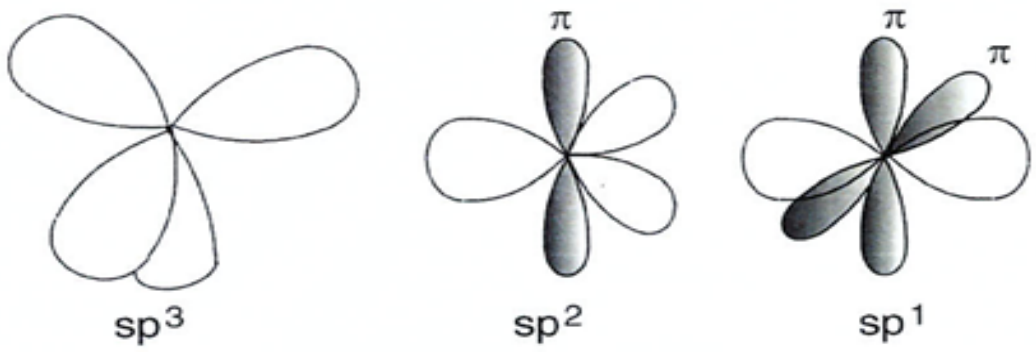


Figura 2.1: Esquema das três formas de ligações do carbono.

A configuração sp^3 presente no diamante tem cada um dos quatro elétrons de valência do carbono fazendo ligações tetragonais altamente direcionadas do tipo σ com cada átomo adjacente. A ligação sp^2 é caracterizada por três dos quatro eléctron de valência estarem trigonalmente direcionados formando ligações σ no plano e o quarto eléctron de valência se encontra no orbital π, que é normal ao plano das ligações σ. Estas ligações insaturadas π formadas com um ou mais orbitais π dos vizinhos são mais fracas que as ligações σ. Além disso, estas ligações π também são responsáveis pelas propriedades eletrônicas enquanto as ligações σ são responsáveis pelas propriedades mecânicas do material. Por último, a configuração sp^1, onde dois elétrons de valência estão em orbitais σ, cada um deste forma ligações σ direcionadas ao longo do mesmo eixo x e os outros dois elétrons são colocados em orbitais π, direcionados nos eixos y e z (13). Diferentemente a estas formas alotrópicas do carbono nomeadas acima temos que o carbono amorfo não é considerado um alótropo de carbono, já que tem um arranjo periódico de curto alcance (não cristalino)(Figura 2.2).

O Carbono amorfo (a-C) e o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) são usualmente depositados como filmes finos sobre diferentes superfícies. Estes dois tipos de materiais são formas metaestáveis com significantes frações de ligações sp^3. Este material pode ter propriedade excepcionais tais como alta dureza, baixo coeficiente de atrito, resistência ao desgaste, quimicamente inerte, opticamente transparente na faixa espectral IR e condutividade elétrica baixa. Por estas propriedades e a combinação delas, o a-C:H e a-C são muito empregado como revestimento protetor em laminas, janelas óticas, discos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

rígidos magnéticos, implantes, próteses médicas, dispositivos eletromecânicos, peças de motor de automóveis e aviões, etc(2).

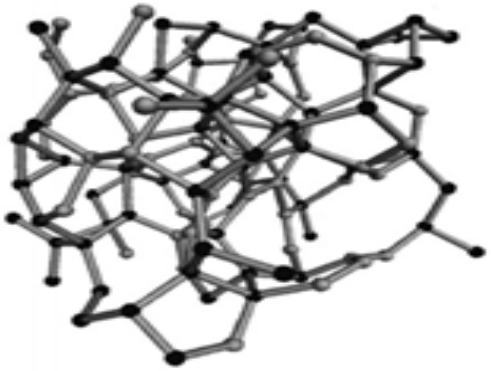


Figura 2.2: Tipo de estrutura do carbono amorfo.

Uma forma de classificar os filmes de carbono amorfo é mediante o diagrama de fases ternárias o qual descreve a estrutura e a composição dos diferentes filmes de hidrocarboneto, os quais podem ser distinguidos pelo conteúdo do carbono sp^3, sp^2 e hidrogênio. Na (Figura 2.3) podemos ver que na parte inferior esquerda onde está a concentração de carbono sp^2, também se encontram os filmes de carbono amorfo (a-C) livre de hidrogênio, que apresentam uma estrutura grafítica desordenada. Acima exatamente na região central do triângulo pode se observar filmes de carbono amorfo hidrogenados (a-C:H), estes filmes têm misturas de hibridizações sp^3, sp^2 e até mesmo sp^1. No entanto, o lado superior esquerdo temos os filmes de carbono amorfo tetraédrico (ta-C) o qual tem uma alta fração de ligações sp^3 e mais para o meio do triângulo temos que estes filmes são de carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H). Na parte inferior direita do triângulo onde está a concentração de hidrogênio (H), estruturas poliméricas e as ligações C-C que não formam filme nenhum. Por último tem-se a parte superior do triângulo onde se encontra a maior concentração de ligações sp^3 (o diamante). Uma variedade de métodos de deposição são usados para a obtenção dos filmes, um destes é o método de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), os filmes que podem ser obtidos por este método são os que se encontram no meio do triângulo (a-C:H e ta-C:H) explicado anteriormente(14).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

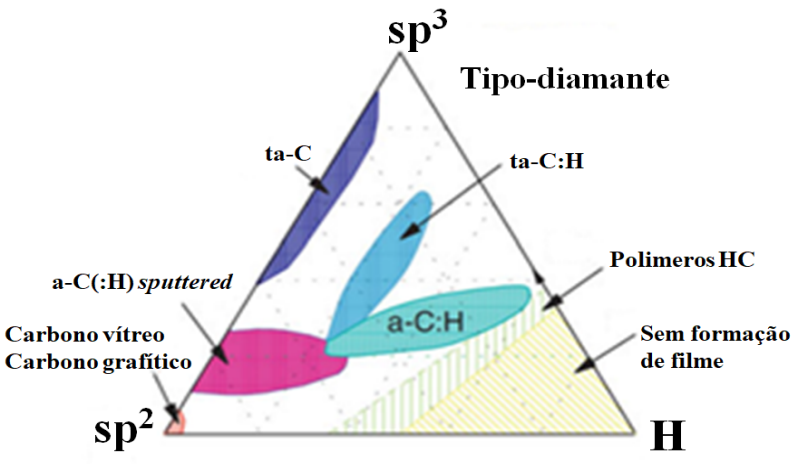


Figura 2.3: Diagrama de fase ternária: mostrando os filmes de carbono amorfo e suas quantidades de ligações sp^3, sp^2 e conteúdo de hidrogênio.

2.3 Mecanismos de deposição nos filmes de a-C, a-C:H

Para a deposição dos filmes a-C e a-C:H por PECVD, existem dois mecanismos de deposição que ocorrem simultaneamente durante a síntese. O primeiro mecanismo é de subimplantação iônica o qual é um processo físico que ocorre devido ao bombardeamento de íons na superfície e se implantando nas primeiras camadas do filme em crescimento. O segundo mecanismo é de camada adsorvida que depende das ligações pendentes na superfície do filme. Uma descrição mais detalhada destes mecanismos fornece indícios do mecanismo de deposição por PECVD dos filmes de organosilício, onde átomos ou radicais se ligam na superfície do filme.

2.3.1 Mecanismo de subimplantação iônica

O processo de bombardamento de íons é um processo físico que promove a densificação local. Temos que se sua energia de penetração é menor à limiar de penetração, então eles não vão conseguir penetrar na superfície. Se a energia dos íons for maior que a energia limiar de penetração, eles podem penetrar na superfície e ficar localizados nos sítios intersticiais da subsuperfície, incrementando a densidade atômica local e favorecendo a formação de ligações sp^3(Figura 2.4).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

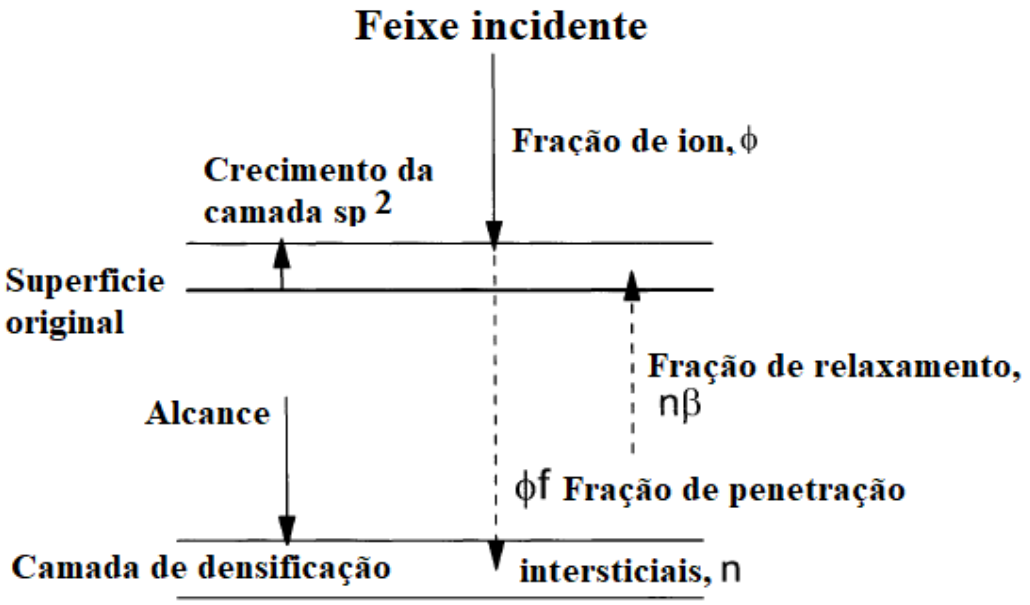


Figura 2.4: Esquema do processo de bombardeio iónico.

Na Figura 2.5 mostra-se esquematicamente o modelo de subimplantação dos íons que penetram a superfície; primeiro no esquema superior esquerdo da figura o íon entra diretamente e se implanta na subsuperfície em um sítio intersticial, no segundo esquema inferior da figura o íon incidente colide e recua deslocando no processo um átomo da superfície para a subsuperfície em um sítio intersticial. A incidência direta ou indireta de um íon ocupando uma vacância pode acabar relaxando também, esquema superior direito da figura (13),(15).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

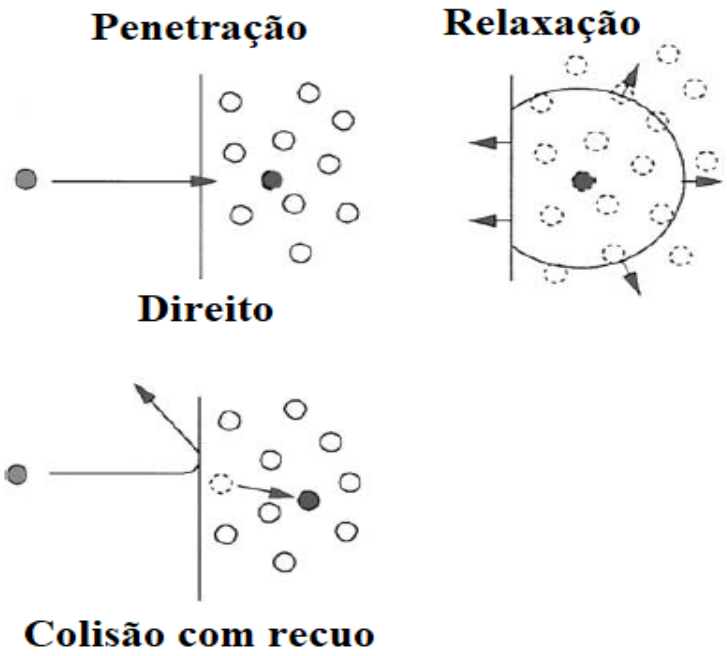


Figura 2.5: Esquema do processo base de subimplantação; penetração direita, penetração por colisão com recuo de um átomo na superfície e relaxamento na região densificada.

Para a deposição dos filmes a-C:H se tem vários processos, como representado na Figura 2.6. Os íons desempenham um papel muito importante na deposição dos filmes de a-C:H. Para uma descrição completa do modelo de crescimento dos filmes de a-C:H é necessário descrever o processo químico das espécies neutras e de desidrogenação, assim como foi descrito no processo físico de subimplantação acima.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

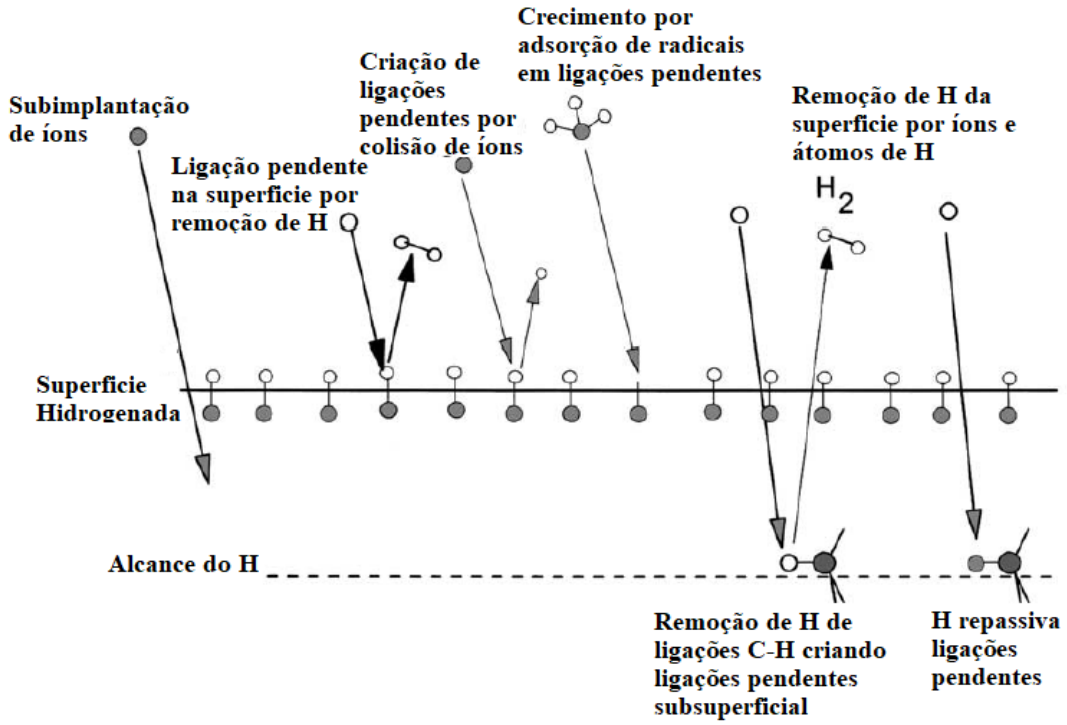


Figura 2.6: Esquema dos diferentes processos emvolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes de a-C:H.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

2.3.2
Mecanismo de camada adsorvida

As contribuições das espécies neutras na taxa de crescimento dependem de seu coeficiente de adesão. A superfície dos filmes a-C:H são essencialmente cobertas com ligações C-H que são quimicamente passivas. As espécies insaturadas podem se ligar diretamente nas ligações pendentes na superfície, as ligações pendentes podem ser criadas pela remoção de um átomo na superfície, isto pode acontecer devido a erosão promovida pelo bombardamento iônico ou por recombinação de átomos na superfície promovendo uma remoção química. As espécies de hidrocarbonetos neutras só podem interagir na superfície sem penetrar no filme (Figura 2.6).

A estrutura dos filmes pode ser descrita como uma matriz inicial de carbonos com hibridização sp^3 formando enlaces entre aglomerados de carbono com hibridização sp^2, anéis grafíticos perfeitos e/ou distorcidos, como pode ser visto na Figura 2.2. Este conteúdo de hibridizações sp^3 seria responsável pela dureza dos filmes, um aumento em relação ao conteúdo de sp^2, geralmente filmes mais duros(13).

2.4
Estado da arte dos organosilício

Nesta seção farei uma breve resenha do que tem-se feito com os organosilícios utilizados nesta tese. Na revisão bibliográfica foi observado que os filmes de organosilício foram obtidos a partir de uma atmosfera diluída em argônio, oxigênio, metano, etc. Estes filmes são depositados normalmente sobre substratos de silício e pouco são os trabalhos que depositam sobre superfícies metálicas segundo nossa revisão(16). Os organosilícios usados nesta tese, em sua forma líquida têm estruturas moleculares semelhantes, um destes compostos tem na sua estrutura a ligação Si-Si, enquanto os outros dois têm no meio das ligação um átomo de oxigênio (Si-O-Si) e o outro tem um átomo nitrogênio ligado e hidrogênio (Si-NH-Si). Um dos líquidos com maior número de trabalhos na literatura é o Hexametildissiloxano (HMDSO) o qual tem um átomo de oxigênio em meio das ligações dos silícios.

2.4.1
Filmes de carbono amorfo obtidos a partir do Hexametildissilazano (HMDSN)

O hexametildissilazano (HMDSN, $C_6H_{19}NSi_2$) é um composto organosilício altamente volátil, seguro, estável durante o armazenamento e comercialmente viável. O vapor do HMDSN a altas pressões torna seu uso em processos de deposição química conveniente, e a presença de vários elementos em sua molécula (silício, nitrogênio e carbono), ver figura 2.7. Os filmes crescidos com HMDSN oferecem uma alta estabilidade química, alta transmissão óptica, alta resistência mecânica, boas propriedades dielétricas, etc.(17),(18)

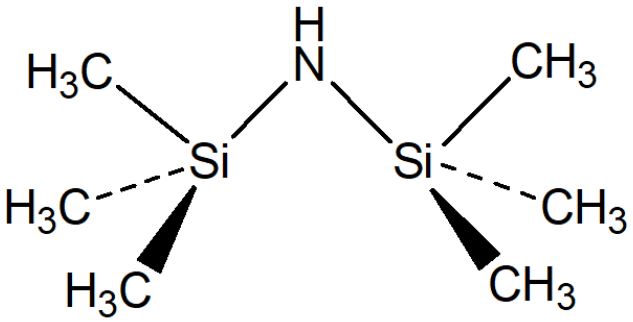


Figura 2.7: Molécula de HMDSN(19)

Liang-Yih e colaboradores (2003) estudaram a tensão superficial sobre os filmes depositados por hexametildissilazano em diferentes tensões de autopolarização e estes filmes foram comparados com um filme de DLC. A deposição

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

foi sobre substratos de silício (100) usando um sistema de plasma indutivamente acoplado (ICP) e uma fonte com potência bipolar pulsada que estava acoplada ao substrato. A caracterização destes filmes foi feita por espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) e Microscopia de elétrons de alta resolução (HRTEM). Os resultados do Raman mostraram os picos correspondente à banda G (1580 cm^{-1}) e banda D (1360 cm^{-1}) características dos filmes de carbono (como o DLC), os filmes depositados a partir de 200V mostraram um incremento tanto na relação de $I(_D)/I(_G)$ como na posição do pico G. Baseados nestes resultados, eles concluíram que a 200 V tem a maior concentração de ligações sp^3. Para as medidas de tensão superficial eles usaram uma mistura de etanol e água, achando uma energia superficial de 33,6mN/m, o qual deveu-se a formação das ligações N-C, mas a incorporação de Si como dopante reduziu a tensão superficial para valores na ordem de 27mN/m, que é comparável com o filme de DLC puro(20).

E. Vassallo e colaboradores (2006) fizeram um estudo das propriedades ópticas e estruturais dos filmes finos de carbono amorfos nitro-hidrogenados com silício (a-Si:C:N:H), estes filmes foram depositados pelo sistema PECVD a diferentes potencias de 100-300W, para a deposição usaram como precursor o hexametildissilazano que foi aquecido a 80^oC durante a deposição, e argônio e os substratos usados foram silício (100) e microslides para medida de microscopia óptica. A composição química e as ligações dos filmes foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS), onde os autores concluíram que a maiores potências, o monômero teve uma forte fragmentação, o resultado da análise identificou uma estrutura diferente do monômero inicial e identificou ligações químicas N-C e Si-H que não estão presentes no monômero. As propriedades ópticas tais como coeficiente de absorção, *band gap* de energia e índice de refração foram investigadas por espectroscopia *UV-Vis-NIR*, os autores observaram que com relação ao incremento da potência o *band gap* de energia diminui e o índice de refração aumenta, este fato foi relacionado com a morfologia dos filmes que foram analisadas por Espectroscopia de Força Atômica (AFM), onde relacionaram o aumento na rugosidade dos filmes ao aumento da potencia. No entanto, o ângulo de contato mostrou que os filmes são hidrofóbicos, com ângulos na ordem de 97-100^o(21).

V. I. Ivashchenko e colaboradores (2014) fizeram uma comparação de seus resultados experimentais com cálculos teóricos dos filmes finos de SiCN, que foram depositados por um sistema de PECVD sobre silício com uma tensão de autopolarização de -200V, o precursor usado foi o hexametildissilazano, a diferentes taxas de fluxo de nitrogênio. O subtrato de silício foi aquecido a

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

450^{o}C e os filmes apresentaram uma espessura entre 400 a 700 nm. As técnicas de caracterização foram AFM, Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia de fotoeléctrons induzido por raios-X (XPS), Difração de raio-X (DRX), fotoluminescência e nanoindentação. Pela análise de DRX, os filmes são amorfos, as medidas de AFM mostraram uma redução da rugosidade quando o fluxo de nitrogênio foi aumentado. A dureza dos filmes depositados com nitrogênio foi de 19-21 GPa enquanto o modulo elástico foi de 130-150 GPa. Os resultados da fotoluminescência dos filmes estabeleceram que a mudança dos picos ocorre com incremento da ligação Si-N(22). Este mesmo grupo publicou em 2017 um trabalho sobre o estudo das propriedades optoeletrônicas e mecânicas dos filmes depositados com hexametildissilazano, com um fluxo constante de nitrogênio e o efeito da temperatura no subtrato, a tensão de autopolarização foi de -250V para a deposição. Estes filmes mostraram ter alta dureza a medida que aumenta-se a temperatura do substrato, além disto, os filmes foram regularmente transparentes na região visível, com uma ampla variação no *band gap* óptico e no índice de refração, os autores concluíram que os filmes podem servir como detectores UV ou diodos eletroluminescentes de luz azul de baixa voltagem(23).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

2.4.2 Filmes de carbono amorfo obtidos a partir do Hexametildissiloxano (HMDSO)

O hexametildissiloxano (HMDSO, $C_6H_{18}OSi_2$) é o monômero frequentemente usado na polarização do plasma devido à sua alta pressão de vapor à temperatura ambiente e seu caráter orgânico além de não ser tóxico e inflamável, ele é de fácil disponibilidade comercialmente, Figura 2.8(24). Os filmes depositados por HMDSO usando RF(Radio Frequência) plasma polimerizado são também usados em aplicações tais como sensores de umidade, recobrimento para materiais biocompatíveis, microelectrônica etc(25),(26).

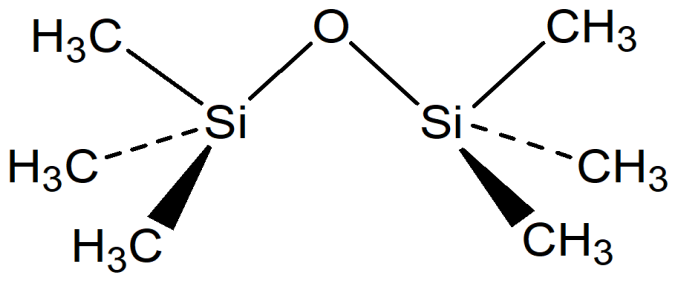


Figura 2.8: Molécula HMDSO(27)

Liang-Yih Chen e colaboradores (2001) depositaram filmes de DLC

usando HMDSO e metano sobre superfícies de Si, *nitretado SKD11* e *Cr-plated SKD11* a técnica usada para a deposição foi plasma acoplado indutivamente e confinado magneticamente, eles variaram a potência do RF de 100W a 400W e a tensão de autopolarização do substrato foi de 100V a 400V. O estudo se baseou na adesão e nas propriedades tribológicas dos filmes a-C:H e a-C:H/SiO_x contendo SiO_2, os quais foram depositados sobre substrato de aço. Primeiramente foram caracterizados os filmes a-C:H/SiO_x sobre Si, observando-se que os espectros Raman foram similares aos filmes de a-C:H, também os autores observaram um pico em 1660cm^{-1} que pode indicar a formação de aglomerados poliméricos, já que os filmes HMDSO tendem a ser poliméricos a baixa tensão de autopolarização e baixa potência. Os resultados de difração de raio X (XRD) e de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) confirmaram que SiO_x está como nanocompósito disperso na matriz de a-C:H, a presença destes nanocompósitos podem ser responsáveis pela redução do estresse residual e da adesão sobre superfícies metálicas. Os filmes de a-C:H/SiO_x depositados sobre aço tiveram um coeficiente de atrito de 0,1 e para os filmes de a-C:H/SiO_x usados como camada intermediária o coeficiente de atrito foi aproximadamente de 0,3. O filme depositado em cima ou sobre camada intermediária teve uma estrutura similar a do DLC(28).

G. Ram Prasad e colaboradores (2005) usaram o sistema de PECVD para depositar filmes HMDSO e em diferentes relações de O_2:HMDSO sobre aço inoxidável 316L. Os filmes foram caracterizados por sua dureza, conteúdo de hidrocarbonetos e molhabilidade. O infravermelho mostrou que a intensidade do pico correspondente ao grupo metil (Si $(C:H_3)_x$ e CH) diminui com o aumento da razão O_2:HMDSO, enquanto o pico Si-O-Si manteve-se constante. O incremento na dureza dos filmes tem um comportamento linear com a potência, os filmes de HMDSO tiveram uma dureza de 1,6 GPa. O ângulo de contato foi de 105,5^o, mas, à medida que eles adicionavam oxigênio os filmes foram menos hidrofóbicos(29).

E. R. Petry e colaboradores(2016) fizeram um estudo da estrutura físico química da intercamada de HMDSO entre o substrato de aço e o DLC. Estas deposições foram feitas a diferentes temperaturas, 50 a 500^{o}C, e o DLC foi depositado usando acetileno, C_2H_2, a técnica usada foi DC-PECVD. Os filmes depositados a 50^{o}C foram mais rugosos que os demais. As amostras com intercamada a 100^{o}C delaminaram o DLC espontaneamente ao abrir a câmara de deposição, a 200^{o}C o filme foi delaminado suavemente pelas bordas. De 300 a 500^{o}C, os filmes de DLC não sofreram delaminação. A imagem de MEV mostrou a espessura da intercamada de SiC_x:H a 300^{o}C e concluíram que a espessura decresce em função da temperatura, a dureza para este filme foi

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

de 12,5 ± 0,5 GPa e o modulo elástico foi de 98 ± 6 GPa, este filme teve uma boa adesão, como mostra a análise qualitativa e o teste de *nanoscratch*. A espectroscopia Raman mostrou um espectro similar ao filme de carbono amorfo hidrogenado. As medidas de perfil de profundidade química dos filmes contem relativamente H, O e Si, enquanto o carbono decresce com o aumento da temperatura(30).

D. Batory e colaboradores (2016) fizeram um estudo com o propósito de determinar as propriedades de corrosão dos filmes de a-C:H:SiO_x depositados por RF-PACVD usando uma atmosfera de HMDSO diluída em metano CH_4, a três diferentes taxas de fluxo, além de ser variada a tensão de autopolarização (-400V e -800V). O substrato para a deposição foi o aço(AISI 316L), os filmes obtidos foram comparados com os filmes de DLC que eles depositaram usando *pulsed magnetron sputtering of Ti-*Ti_xC_y *gradient interlayer* com uma atmosfera de metano CH_4. A superfície sintetizada a -400V mostrou a maior rugosidade, comparado a os filmes depositados a -800V, este aumento na rugosidade foi relacionada com a insuficiente dissociação do precursor organosilício e a formação de estrutura SiO_x na superfície, diminuindo as propriedades anticorrosivas. A espectroscopia Raman mostrou que os filmes tinham características de filmes de DLC, eles compararam os espectros com o espectro do filme de DLC(31). Estes mesmos autores (2017) investigaram o comportamento do coeficiente de atrito e o desgaste dos filmes depositados a -600V e -800V usando a mesma técnica e os mesmos parâmetros usados no artigo mencionado acima. Os substratos usados foram cilindros feitos de Ti_6Al_7Nb, este material é usado para implante ortopédico, também usaram aço(AISI 316L) e ZrO_2. Os filmes depositados sobre aço mostraram uma redução do coeficiente de atrito pela presença de SiO_x, enquanto nos filmes depositados sobre uma bola de cerâmica de ZrO_2 foi observado um incremento e uma deterioração geral com o aumento do silício. As melhores propriedades tribológicas foram observadas para os filmes de a-C:H:SiO_x depositados sobre aço a uma tensão de autopolarização de -800V e para os filmes sobre cerâmica foi a -600V(32).

Bih-Show Lou e colaboradores (2018) focaram o estudo na caracterização do plasma e dos filmes de organosilício depositados sobre aço inoxidável 316L, silício e vidro, usando um processo de polimerização do plasma com o precursor HMDSO a diferentes taxas de fluxos N_2. O plasma foi caracterizado por espectroscopia de emissão óptica, observando as longitudes de onda dos espécimes emitidos pelo plasma devido à dissociação e ionização do gás de N_2. As intensidades emitidas pelo plasma estavam relacionadas as espécies de N e radicais CN, as quais aumentaram com o aumento da taxa de fluxo

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

de N_2. Situação similar acontece com a espessura e a taxa de deposição dos filmes. A rugosidade destes filmes sobre aço foram pequenas ao ponto que eles foram considerados lisos, transparentes e livre de buracos. O filme depositado com 5sccm de N_2 teve a menor adesão. Enquanto os filmes depositados sem nitrogênio mostraram a melhor adesão. As deposições com um alto fluxo de N_2 aumentam o ângulo de contato com a água e reduzem a resistência ao desgaste. Os autores usaram células humanas e aderiram na superfície dos filmes para mostrar que tem uma boa biocompatibilidade e uma boa adesão com a célula. O filme depositado com 5sccm de N_2 apresentam os melhores resultados e estes filmes são bons candidatos para aplicação biomédica(33).

2.4.3
Filmes de carbono amorfo obtidos a partir do Hexametildissilano (HMDS)

O hexametildissilano (HMDS, $C_6H_{18}Si_2$) é um composto organosilício, estável quimicamente a temperatura ambiente, ver Figura 2.9(34). Os filmes de HMDS foram depositados sobre materiais plásticos mostrando que estes filmes tem um alto potencial no desenvolvimento de dureza e resistência à irradiação UV(35).

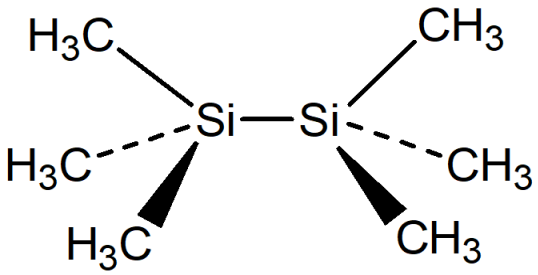


Figura 2.9: Molécula de HMDS.

A. M. Wróbel e colaboradores (2002) depositaram filmes finos de carbono - silício usando a técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma de hidrogênio remoto (RHP-CVD), a fonte usada foi HMDS e os substratos foram: porta objetiva para microscópio óptico, silício cristalino, quartzo e aço, os quais foram aquecidos a diferentes temperaturas (30-400^{o}C). Os autores fizeram um estudo sobre a formação química dos filmes usando cromatografia e um espectrômetro de massa, eles observaram que o composto HMDS converte-se em 1,1-dimetilsilane ($Me_2Si{=}CH_2$). A temperatura de deposição foi um parâmetro chave porque controlou a estrutura, composição e propriedades dos filmes a-Si:C:H. O aumento na temperatura envolve a dehidrogenação do carbosilano Si-CH_2-Si nos filmes, nestes encontraram uma baixa energia de superfície, morfologia homogênea e ausência de contaminante.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

A densidade, adesão, dureza e a resistência à corrosão dos filmes são fortemente influenciáveis pela razão atômica Si/C, que ademais podem estar relacionadas com o controle do índice de refração e o *gap* óptico. Os autores observaram que estes filmes depositados por RHP:CVD podem ser usados como revestimento protetores de materiais para muitas aplicações(36).

Tae Gyu Kim e colaboradores (2010) depositaram filmes de DLC usando HMDS como fonte de silício e argônio (Ar) onde o fluxo foi variado de 0 a 15 sccm. Antes do HMDS ser introduzido na câmara foi borbulhado e aquecido a uma temperatura de 40^oC. Os filmes de DLC foram depositados por CH_4 e argônio mantendo um fluxo constate. O sistema usado para a deposição foi PECVD e o subtrato usado foi aço. Os autores estudaram os efeitos da incorporação de silício nas propriedades microestrutural e mecânica dos filmes de DLC. Na análise de XPS observaram concentrações de silício de 0 a 6,2 % at. Os filmes de DLC-Si mostraram um incremento da relação da ligações sp^3/sp^2 com o conteúdo de silício medido pelo Ramam. A dureza e a adesão crítica aumentou com relação ao conteúdo de silício, os filmes de DLC-Si com maior dureza tiveram 16 GPa e para os filmes de DLC, 8 GPa. A adesão crítica foi de 15N para os filmes de DLC e 32N para os filmes DLC-Si(37).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

3
Síntese dos filmes de carbono amorfo depositados por vários organosilícios.

Neste capítulo faremos uma breve descrição do sistema de deposição e suas partes, assim como a limpeza do sistema, a preparação do substrato e os parâmetros de deposição.

3.1
Sistema de deposição

A técnica usada para a deposição dos filmes de organosilício foi rf-PECVD (Radio frequência-Deposição Química na Fase Vapor Assistida por plasma), que foi usada no laboratório de revestimentos protetores e materiais nanoestruturados do departamento de física da PUC-Rio. Este sistema consiste de dois eletrodos assimétricos, o de menor área é o catodo e se constitui de uma peça cilíndrica de 7,5 cm de diâmetro feita de cobre, no interior desta peça circula água para o resfriamento. Este catodo está ligado a um casador de impedância capacitiva e a uma fonte de radio frequência de 13,56 MHz para a produção do plasma. O outro eletrodo (anodo) é constituído pelo restante da câmara que está aterrada. Esta câmara é feita de aço inoxidável e tem uma forma cilíndrica, com 35cm de altura e com um diâmetro interno de 30cm.

No catodo era acoplada uma peça de aço inoxidável oco, com uma resistência no interior para o aquecimento das amostras. Esta peça era utilizada como porta-amostra. A resistência era feita com fio de *kanthal* com 0,52 mm de diâmetro e 60cm de comprimento. Com estas condições podemos chegar a temperaturas 350^{o}C. A resistência era isolada do porta-amostra por folhas de mica. A ligação elétrica foi feita por um passante elétrico entre o interior da câmara e o exterior. O fio no interior da câmara que fazia a conexão entre o passante e o porta-amostras foi recoberto com anéis cerâmicos próprios para alto vácuo, evitando o contato com as paredes. A câmara era limpa antes de cada deposição pois o filme se depositava em toda a câmara e ocasionava um curto impedindo a ignição do plasma na hora de depositar outro filme. Externamente, utilizamos um Variac ligado em 127V, com a sua saída conectada a um transformador com primário de 127V e secundário de 20V. A corrente elétrica que passava no fio era controlada com um alicate

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

destinado para este fim. Limitamos a corrente em 6,0A para aumentar a vida útil do fio, isso equivalia a uma temperatura de 300°C. Neste porta-amostras, as amostras eram presas com grampo também de aço inoxidável que deixavam uma pequena parte da amostra sem deposição de filme. Neste porta-amostras também acoplamos um termopar para efetuar medidas de temperatura. Este porta-amostras pode ser visto na (Figura 3.1).

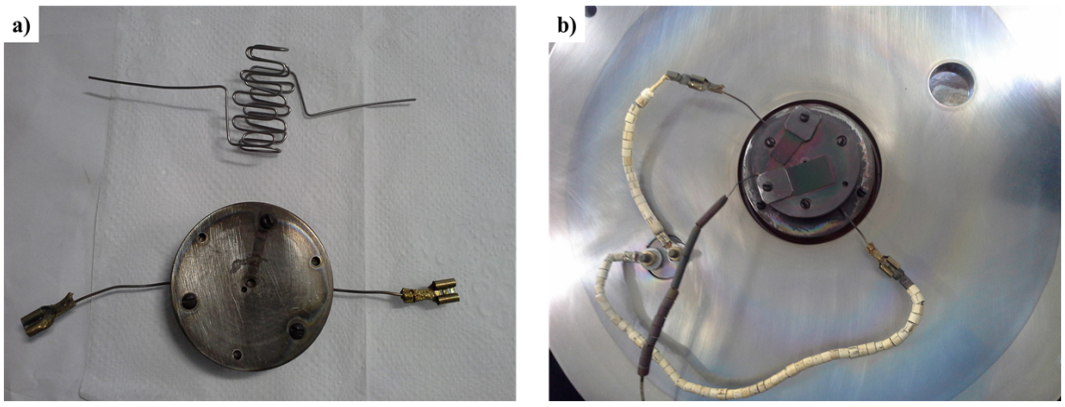


Figura 3.1: a) Mostra o resistência que foi feito com un fio de *Kanthal* e o porta-amostra, e b) Mostra o porta-amostra com as conexões de trabalho; as peças brancas são cerâmicas isolantes e preso ao resistor vemos o termopar.

Para obter o vácuo na câmara e manter a pressão durante a deposição, três bombas de vácuo estão conectadas: Duas bombas mecânicas rotatórias de paletas e uma bomba difusora. Neste sistema de alto vácuo é possível obter pressões de até 10^{-4}Pa. Para introdução dos líquidos precursores, montamos um sistema simples controlado por uma válvula agulha graduada com a qual foi possível fazer a deposição. O líquido foi armazenado em um recipiente erlenmeyer que foi fechado com uma peça de vidro que não permitia o contato com o ar atmosférico, esta peça tinha em seu interior um capilar e em sua parte externa uma válvula. O líquido antes da deposição foi borbulhado com gás de argônio com a finalidade de criar uma atmosfera de argônio no interior do recipiente. Na figura 3.2 pode-se observar duas válvulas agulhas que foram abertas na hora de borbulhar. No caso dos gases, utilizamos um sistema de controle de fluxo por massa da MKS devidamente calibrado para cada gás.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

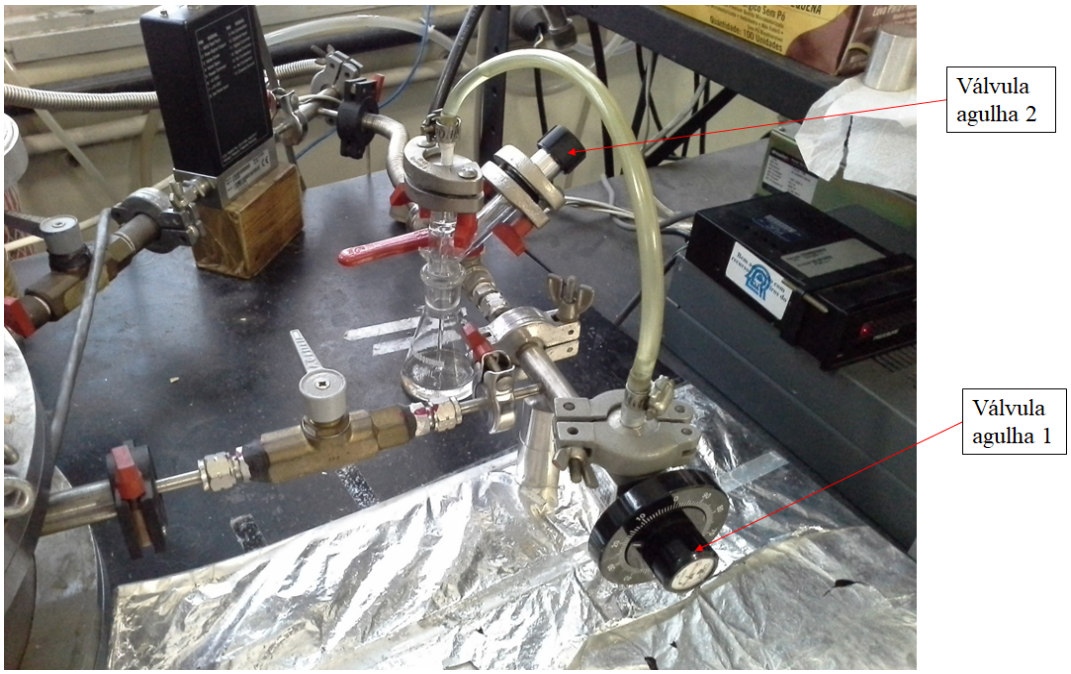


Figura 3.2: Sistema onde foram armazenados os organosilícios, onde é mostrado o balão de vidro e suas respectivas conexões para a câmara do sistema.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

3.1.1
Limpeza do sistema de deposição

A purga foi feita bombeando o sistema com a bomba difusora e deixando a passagem dos gases livres no controlador de fluxo por massa. Esse controlador era monitorado até que não mostrasse a passagem de nenhum fluxo de gás. O sistema continuava sendo evacuado com a difusora até a câmara de deposição atingir uma pressão de base inferior que $4x10^{-4}$ Pa. Para a limpeza da tubulação também foi feito vácuo até a válvula agulha dosadora de inserção de líquido. Após esta purga, enchíamos a tubulação com argônio e abríamos a válvula que se encontrava perto ao balão onde estava o líquido e depois abríamos a válvula agulha devagar para borbulhar o líquido com o argônio durante 5 minutos. Após deste tempo fechávamos a válvula agulha e a válvula no balão de vidro. Este procedimento era feito com o objetivo de tirar impurezas e era feito também quando o sistema ficava parado por mais de 2 dias. A figura 3.3 mostra o sistema de deposição. Na figura 3.4 observa-se o esquema do sistema de deposição.

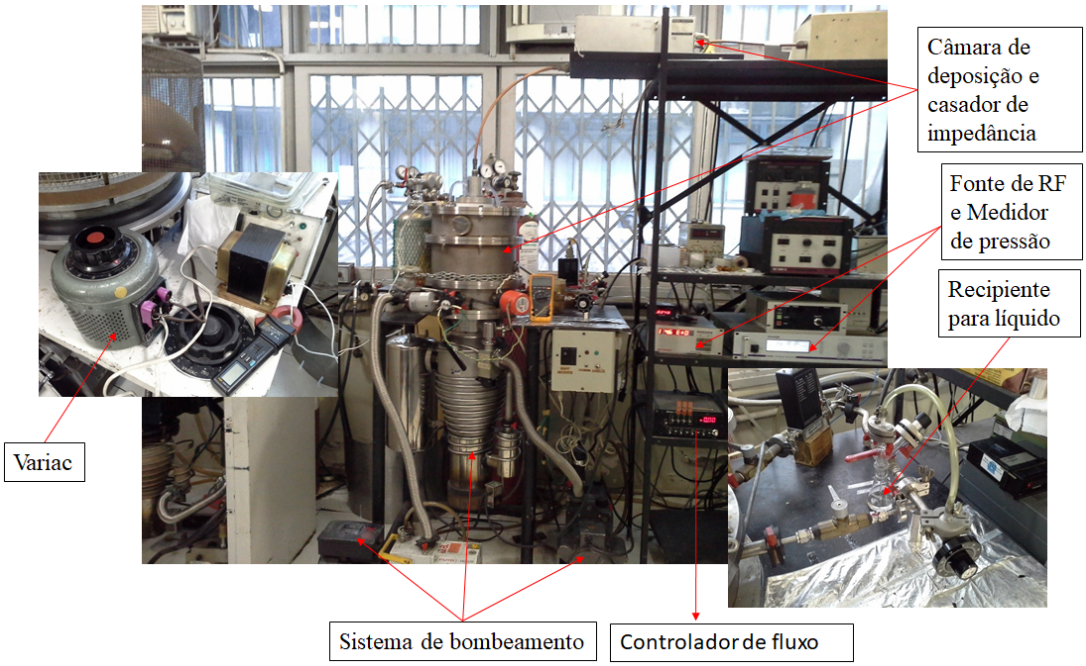


Figura 3.3: Sistema de deposição completo.

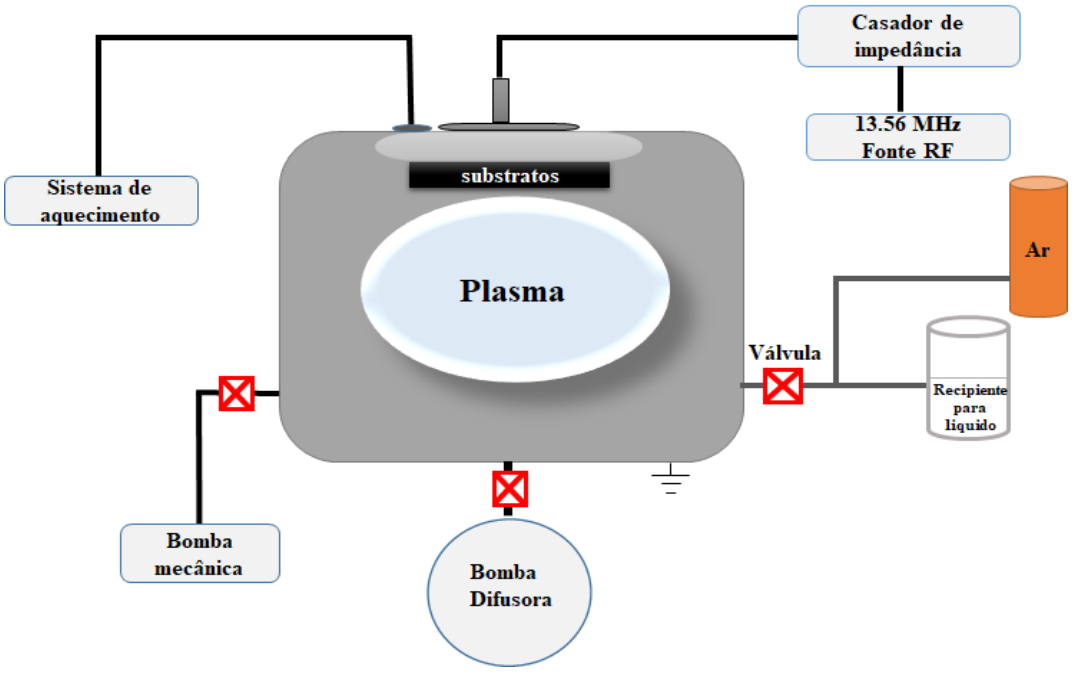


Figura 3.4: Esquema do sistema de deposição.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

3.2
Preparação do subtrato

Os substratos usados para a deposição foram lâminas de silício cristalino <100> clivados em formato retangular com dimensões aproximadas de 2,0cm por 1,5cm e chapas de aço inoxidável 316L, cortados em formato retangular com dimensões de 1,0cm por 2,0cm. As chapas de aço utilizadas foram polidas com um politriz modelo *DP-9ª PANAMBRA*, com velocidade de 300rpm, como é mostrado na (Figura 3.4). Os substratos de aço foram colados com supercola (*Super Bonder*) em um bloco cilíndrico de aço para facilitar a manipulação durante o polimento como pode ser visto na (Figura 3.5).



Figura 3.5: Equipamento para polir e a imagem mostra como foram colados os substratos de aço no cilindro.

Etapas para o polimento:

Primeira etapa: Utilizamos lixas de água de diferentes granulações (a granulação indica o número de grãos por centímetro quadrado, quanto maior a granulação, mais fina é a lixa, propiciando melhor acabamento). Iniciamos pela de menor valor para a de maior valor de grãos e o lubrificante foi a água. A granulação das lixas utilizadas foram: 180, 320, 400, 600, 800, 1200 e 2400.

Segunda etapa: Utilizamos panos para polimento e pasta de diamante com diferentes tamanhos de grão. Iniciamos o polimento com a pasta de maior tamanho de grão para a de menor tamanho. Nesta etapa do polimento foi

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

utilizado um lubrificante próprio (Pantec-Lubrificante DIAPOL). A granulação utilizada dos panos e das pastas foram: 9μm, 6μm, 3μm e 1μm. Depois de terminado o polimento, as amostras de aço coladas foram separadas do cilindro com acetona.

3.3 Preparação das Amostras

As lâminas de silício e as chapas de aço foram sonicadas em banho de ultrassom com acetona por 10 minutos e logo após montadas no porta-amostra. Antes de depositar os filmes fizemos uma purga nas tubulações para garantir a pureza dos gases na deposição.

3.4 Parâmetros das deposições

Os líquidos foram introduzido na câmara por diferença de pressão, devido a pressão de vapor do líquido ser maior do que a pressão no interior da câmara durante as deposições, este líquido passava para a fase vapor. Após a introdução do vapor do organosilício, ajustamos a pressão por meio da válvula agulha até atingir o valor de trabalho de 2,6 Pa. Antes da deposição a câmara e os substratos foram limpos com um plasma de argônio por 10 minutos usando uma tensão de autopolarização de -260V, a pressão de trabalho foi 20 Pa e o fluxo de 10 sccm, este se fez com o fim de garantir que nosso sistema estivesse limpo. Um dos parâmetros utilizados na deposições foi a temperatura, que foi elevada com o uso de um porta-amostras aquecido já descrito anteriormente neste capítulo. As temperaturas que utilizamos neste trabalho foram de 25^{o}C, 200^{o}C e 300^{o}C. A temperatura máxima foi 300^{o}C devido a que a 400^{o}C o subtrato de aço sofre uma transição de fase. No caso da temperatura de 25^{o}C os filmes não aderiram ao substrato. O tempo foi ajustado para os filmes terem uma espessura mínima de 0,5μm e a variação da temperatura foi de mais ou menos 15^{o}C. Para cada temperatura, variamos a tensão de autopolarização de -150V, -250V, -350V e -450V. Após a deposição, deixamos a temperatura das amostras esfriar em vácuo até atingir a temperatura ambiente.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

4
Resultados e discussão dos filmes de HMDSN

Neste capítulo iremos apresentar os resultados e a discussão para os filmes crescidos com Hexametildissilazano (HMDSN). Antes de discutimos os resultados será feita uma breve discussão das técnicas empregadas para a caracterização, a ordem dos resultados não corresponde à metodologia feita durante sua caracterização.

4.1
Caracterização estrutural e química dos filmes de HMDSN

4.1.1
Taxa de deposição

A taxa de deposição dos filmes foi determinada a partir de medidas de perfilometria sobre os substratos de aço. As medidas foram feitas com um perfilômetro *Dektax XT* (*Bruker*) que é constituído basicamente de uma ponta de diamante que se movimenta verticalmente em contato com a amostra e também pode varrer no plano da superfície da amostra para uma distância específica e força, determinando assim a topografia da superfície e a altura do degrau nas amostras depositadas. Os substratos foram cobertos em uma pequena área, para evitar a deposição de filme e assim conseguir uma diferença de altura entre o filme e o substrato (degrau). A razão entre a espessura e o tempo de deposição de cada amostra nos fornece a taxa de deposição.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

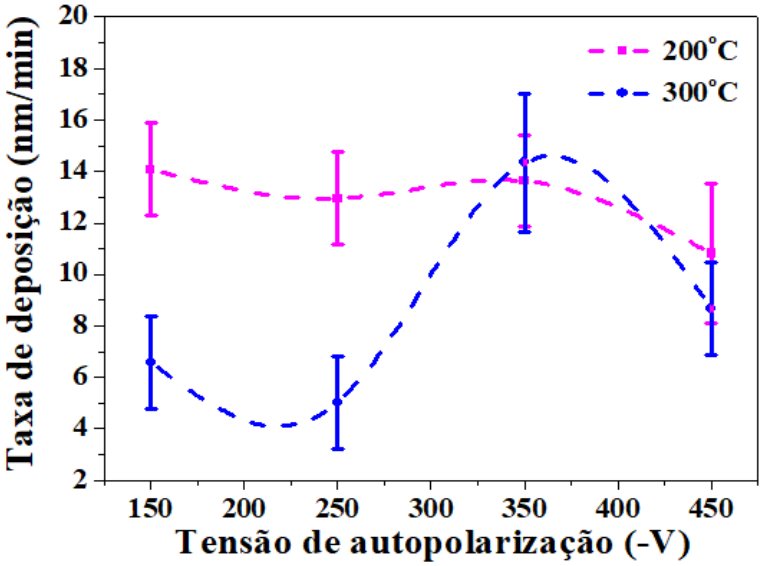


Figura 4.1: Taxa de deposição dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Na figura 4.1 pode ser observada a relação da taxa de deposição com a tensão de autopolarização. Para filmes depositados a 200^{o}C foi observada uma pequena variação na taxa de deposição indo de 14 nm/min a 10 nm/min, enquanto para filmes depositados a 300^{o}C a maior taxa de deposição é a -350V. Na tabela 4.1 se pode observa as espessuras para cada filmes depositados a diferentes temperaturas.

Tabela 4.1: Espessuras dos filmes de HMDSN depositados a 200^{o}C e 300^{o}C.

	Tensão de autopolarização	**Espessuras (nm)**	
H	**(-V)**	**200^{o}C**	**300^{o}C**
M	150	1268	593
D	250	1165	453
S	350	1227	860
N	450	649	781

4.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma das ferramentas mais importantes para a caracterização de filmes e nanoestruturas de carbono. De modo geral, os fótons incidentes sobre uma amostra podem ser espalhados de duas formas:

elasticamente e inelasticamente. O espalhamento elástico ou *Rayleigh* ocorre quando o fóton incidente tem a mesma energia que o fóton que é espalhado, diferenciando-se só na direção de propagação. Isso quer dizer que o sistema retorna a seu estado inicial. No processo Raman um fóton incidente com energia e momento, alcança a amostra e o fóton espalhado sai com uma energia e um momento diferente do incidente(38).

O espalhamento inelástico ou Raman consiste em dois processos conhecidos como: *Stokes* e *anti-Stokes*. Assim, se o fóton incide (w_L) na amostra, pode perder parte de sua energia na interação com a matéria, e o fóton espalhado (w_{Sc}) tem uma energia menor que antes da interação. Como a amostra deve retornar a um estado estacionário, a energia perdida pelo fóton corresponde à de um fônon, $\hbar w_L$-$\hbar w_{Sc} = \hbar\ \Omega$, este é o processo *Stokes*. Por outro lado, o processo *anti-Stokes* ocorre quando o fóton incidente encontra a amostra em um estado vibracional excitado, e depois da interação, a amostra retorna a seu estado fundamental, e o fóton espalhado sai com um incremento de energia igual à diferença de energia entre o fônon do estado vibracional excitado e o estado fundamental, figura 4.2(39).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

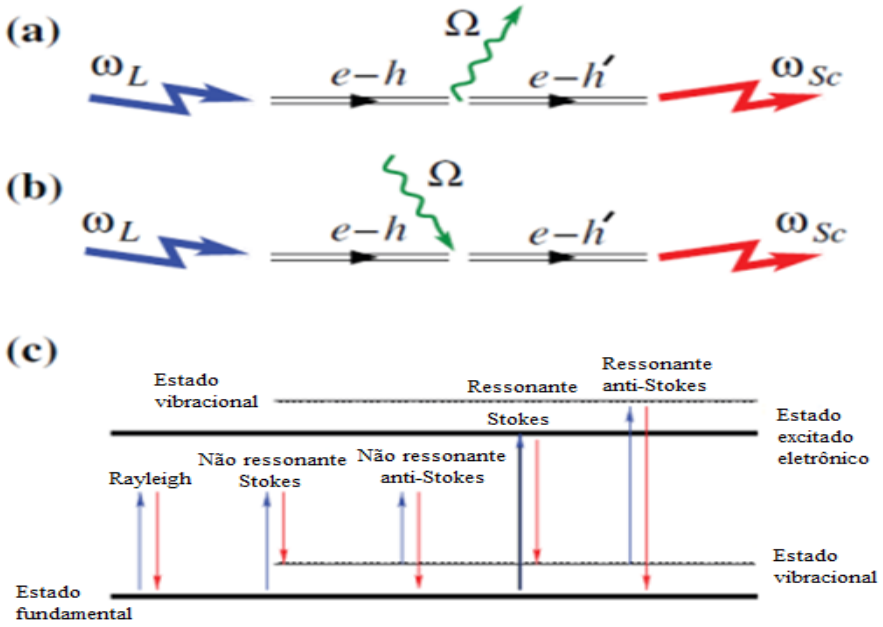


Figura 4.2: Espalhamento Raman.(a) processo *Stokes*. Um fóton incidente w_L excita um par elétron-buraco (*e*-*h*). O par decai em um fônon (Ω) e em outro par elétron-buraco (*e*-*h*'). Depois da recombinação emite um fóton (w_{Sc}). (b) processo *anti-Stokes*. Um fônon é absorvido pelo par (*e*-*h*). (c) Espalhamento *Rayleigh* e Raman em condições ressonantes e não ressonantes (40).

A luz espalhada pode ser explicada simplesmente pela teoria eletromagnética clássica. Quando um campo eléctrico **E** é aplicado em um sólido, a polarização **P** é

$$\mathbf{P} = \overleftrightarrow{\alpha} \cdot \mathbf{E} \tag{4-1}$$

Onde $\overleftrightarrow{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade do átomo no sólido, indicando que a carga positiva se movimenta em uma direção e a carga negativa se movimenta na direção oposta sob a influência do campo aplicado. Usaremos este resultado para obter a descrição clássica do efeito Raman.

Partindo que o campo elétrico da luz espalhada está oscilando com uma frequência w_i

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_o \sin w_i t \tag{4-2}$$

As vibrações da rede no sólido com uma frequência w_q modulam a polarizabilidade dos átomos α, onde

$$\alpha = \alpha_o + \alpha_1 \sin w_q t \tag{4-3}$$

e w_q é modo de frequência normal do sólido que se acopla ao campo óptico de modo que a polarização induzida pela aplicação do campo elétrico se converte em:

$$\mathbf{P} = \mathbf{E}_o \ (\alpha_o + \alpha_1 \sin w_q t) \sin w_i t$$

$$= \mathbf{E}_o[\alpha_o \sin(w_i t) + \frac{1}{2}\alpha_1 \cos(w_i - w_q)t - \frac{1}{2}\alpha_1 \cos(w_i + w_q)t]. \tag{4-4}$$

A equação 3.4 nos mostra que a luz será espalhada elasticamente a uma frequência w_i (*Rayleigh scattering*) e também inelasticamente, neste caso se w_i é mudada para menor energia pela frequência natural de vibração w_q dos átomos (processo *Stokes*) ou mudada para maior energia pela mesma frequência w_q (processo *anti-Stokes*)(38).

Na literatura, os processos *Stokes* e *anti-Stokes* são simétricos em energia, porém a sua intensidade depende do estado inicial do sistema. Quanto mais alta a temperatura, mais estados inicialmente excitados teremos. A maioria dos espectros Raman são medidas do processo *Stokes*, representação grafica da intensidade da luz espalhada em função do deslocamento Raman, que é a diferença entre a energia do fóton incidente e o fóton espalhado. A unidade deste deslocamento é dada em cm^{-1} (1meV = 8,0655447 cm^{-1})(39).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

4.1.3
Espectroscopia Raman em a-CH

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada na caracterização estrutural do carbono amorfo, onde seu espectro Raman típico se caracteriza por ter a presença das bandas D e G, as quais estão em torno de 1350 e 1600cm^{-1}. A banda G sabemos que se deve a domínios grafíticos presente no filme e tem uma simetria do tipo E_{2g} correspondente ao esticamento dos átomos de carbono tanto longitudinal como transversal (ver a Figura 4.3). A banda D entretanto é um bom indicador do nível de desordem grafítico e tem uma simetria do tipo A_{1g} (ver a Figura 4.3), está corresponde aos modos vibrações da respiração do anel hexagonal de átomos de carbono, em torno do ponto K na primeira zona de *Brillouin*. A banda D se origina por defeitos no anel. A maneira mais comum para caracterizar a banda D e G é pela medição da razão entre suas intensidades, I_D/I_G, desta forma podemos inferir sua relação com a área, e o tamanho do domínio grafítico, assim como sua proporção ao número de anéis com respeito às bordas dos domínios grafíticos(13),(40).

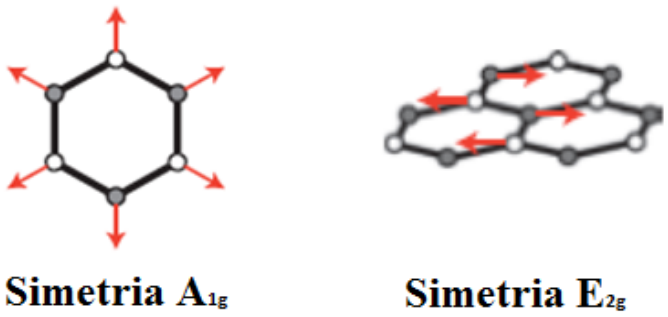


Figura 4.3: Simetrias dos modos D e G.

O sistema utilizado em nosso laboratório para medidas de espectroscopia Raman, foi um Raman confocal acoplado com um microscópio de força atômica (configuração *Upright*) da NT-DMT, NTEGRA SPECTRA (ver Figura 4.4), equipado com um detector CCD (*charge couple device*) e um laser de estado sólido, com comprimento de onda de 473 nm (2,62 eV), tem um sistema de resfriamento termoelétrico baseado no efeito *Peltier* (com temperatura de trabalho de -50^{o}C) e um microscópio ótico. Todas as medidas de espectroscopia Raman desta tese foram feitas a 25^{o}C, intensidade do laser de 0,12 mW e a faixa de análises foi determinada pela grade 600/600 mm/linhas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

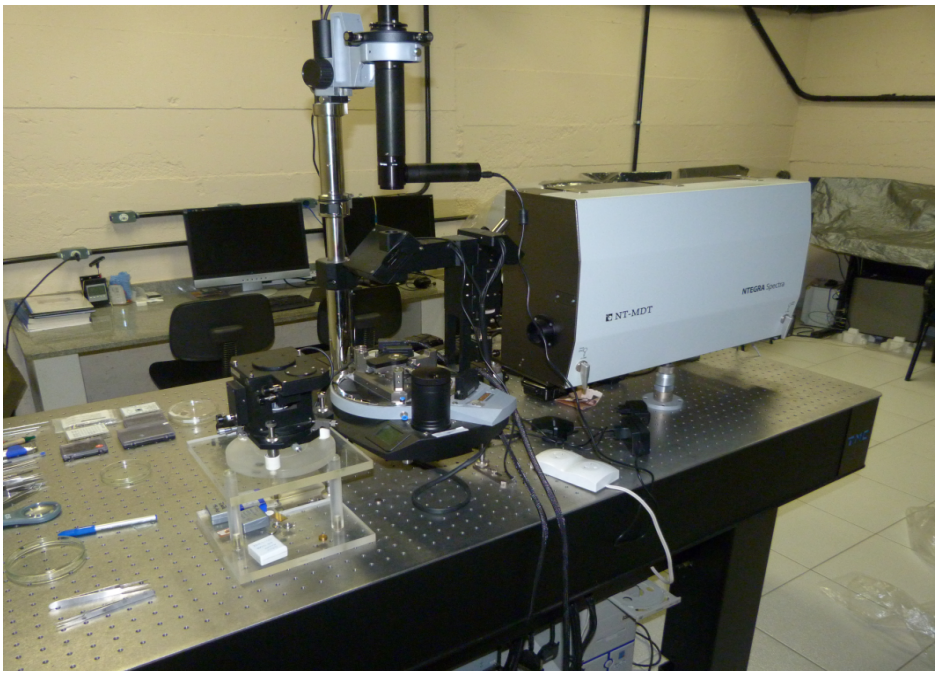


Figura 4.4: Fotografia do espectrômetro Raman instalado no Laboratório de Revestimento Protetores e Materiais Nanoestruturados.

Na figura 4.5 são mostras os espectros Raman das amostras depositadas com HMDSN sobre substratos de aço com diferentes tensão de autopolarização (-150V, -250V, -350V, -450V) e a diferentes temperaturas (25^{o}C, 200^{o}C e 300^{o}C). No caso dos filmes depositados a temperatura ambiente não temos os espectros pois houve delaminação antes de sair da câmara de deposição. Na figura 4.5 temos que para as amostras depositadas a 200^{o}C e 300^{o}C com tensão de autopolarização maior que -150V apresentaram um pico largo correspondente às bandas D e G, e um fundo luminescente característico de filmes de (carbono amorfo hidrogenados) a-C:H poliméricos. Pode ser observado na figura que os picos mostraram uma pequena variação na sua intensidade à medida que a tensão de autopolarização foi aumentando. Devido a este alto fundo luminescente não foi possível fazer a análises dos filmes depositados a -150V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

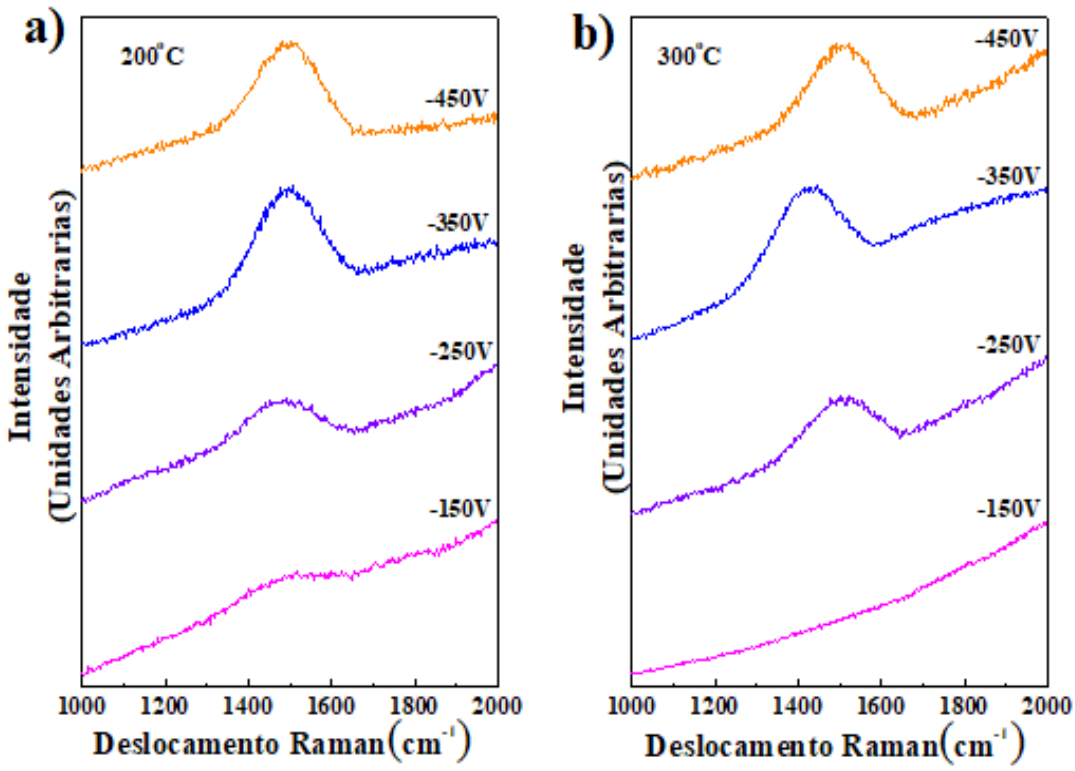


Figura 4.5: Espectros Raman das amostras de HMDSN a diferentes tensões de autopolarização e diferentes temperaturas, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C.

Os espectros Raman para cada amostra foram deconvoluídos em dois picos com forma gaussiana mediante o uso do software CasaXPS. As gaussianas foram atribuídas às bandas D(1349 cm^{-1}) e G(1569 cm^{-1}), onde a banda D está relacionada às deformações presente no anel aromático (nível de desordem) e a banda G aos sítios sp^2. Estas deconvoluções podem ser vistas na figura 4.6 e figura 4.7 para cada filme depositado, aclarando que para -150V não foi possível fazer as análises destas bandas devido à forte luminescência apresentada e a uma provável baixa quantidade de carbonos com hibridização sp^2 que será discutida mais a frente nesta tese.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

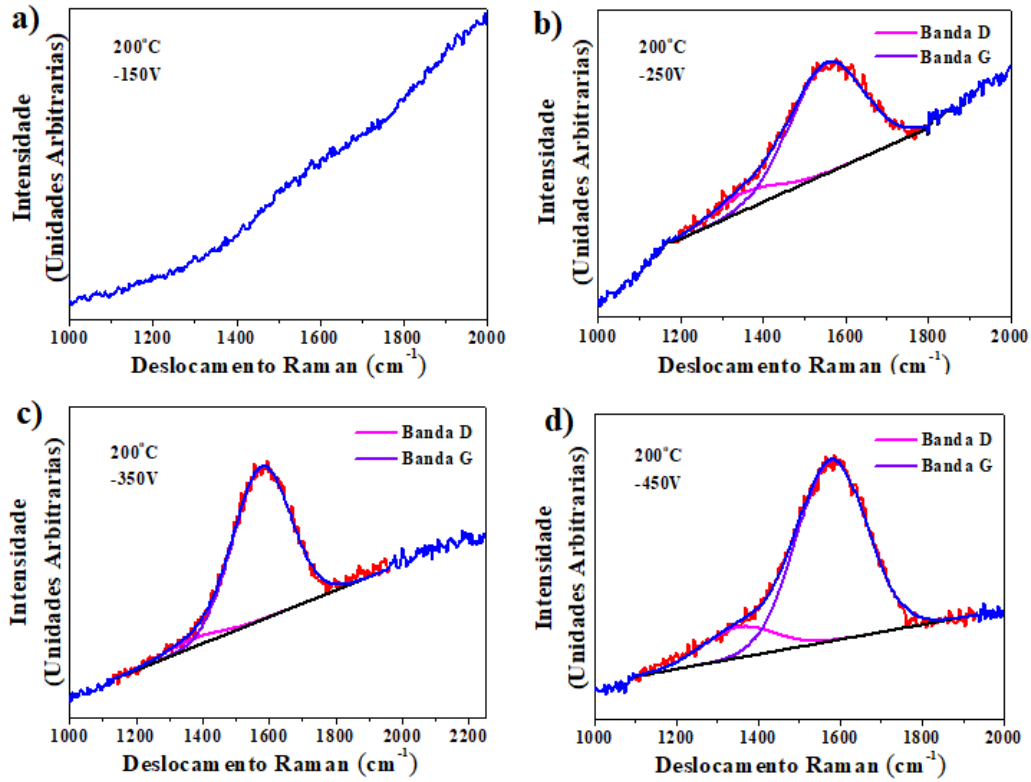


Figura 4.6: Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDSN a uma temperatura de 200^{o}C e as diferentes tensões de autopolarização: a) -150V (não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

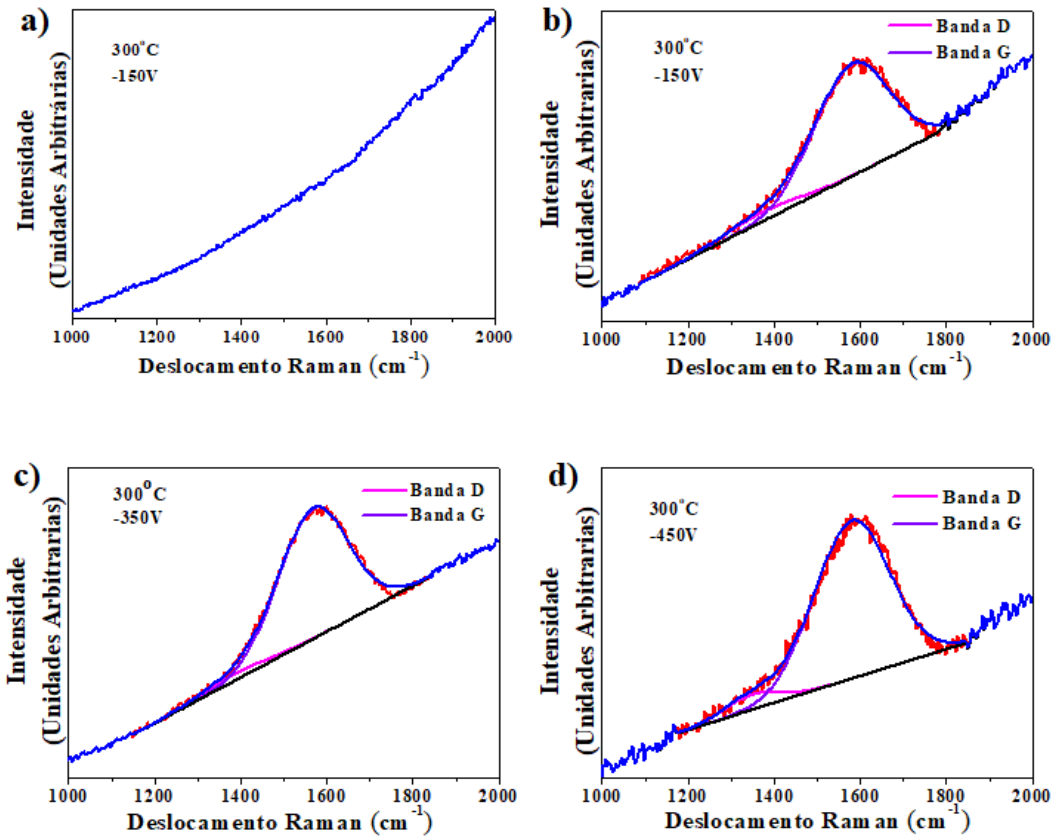


Figura 4.7: Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDSN a uma temperatura de 300^{o}C e as diferentes tensões de autopolarização: a) -150V(não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V.

A largura e a posição dos picos das bandas D e G, junto com a razão I_D/I_G foram obtidas e são apresentados nas tabela 4.2 (filmes depositados a 200^{o}C) e tabela 4.3 (filmes depositados a 300^{o}C). Na tabela 4.2 temos que a posição da banda D sofre um pequeno deslocamento desde 1350 cm^{-1} para 1364 cm^{-1} enquanto suas larguras são praticamente constantes. Para a banda G, sua posição sofre um pequeno deslocamento de 1553 cm^{-1} para 1578 cm^{-1} e suas larguras também são praticamente constantes. A razão I_D/I_G mostra uma diminuição de 0,15 para 0,06, isto pode correr devido à diminuição dos domínios grafíticos. Estas mudanças são visíveis para filmes depositados a -350V e 200^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Tabela 4.2: Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 200^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada.

Tensão de autopolarização (-V)	Banda D		Banda G		I_D/I_G
	Posição D (cm^{-1})	FWHM D (cm^{-1})	Posição G (cm^{-1})	FWHM G (cm^{-1})	
150	—	—	—	—	—
250	1351	196	1554	210	0,15
350	1364	210	1578	204	0,06
450	1350	210	1579	203	0,18

Entretanto para os filmes depositados a 300^{o}C a tabela 4.3 mostra que a posição da banda D sofre uma variação de 1380 cm^{-1} para 1346 cm^{-1}, enquanto a sua largura tem uma variação 210 cm^{-1} para 149 cm^{-1}. Para a banda G, sua posição sofre um deslocamento de 1580 cm^{-1} para 1569 cm^{-1}, suas larguras e razão I_D/I_G são praticamente constantes. Na figura 4.8 pode-se observar a comparação das relações de intensidade I_D/I_G em função da tensão de autopolarização para os filmes depositados a 200^{o}C (curva rosa) e 300^{o}C (curva azul), respectivamente. Estes resultados mostrados nas tabelas e referidos anteriormente, podem ser associados à diminuição dos sítios sp^2 para ambas condições em -350V.

Tabela 4.3: Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 300^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada.

Tensão de autopolarização (-V)	Banda D		Banda G		I_D/I_G
	Posição D (cm^{-1})	FWHM D (cm^{-1})	Posição G (cm^{-1})	FWHM G (cm^{-1})	
150	—	—	—	—	—
250	1368	210	1580	203	0,08
350	1380	190	1569	192	0,06
450	1346	150	1580	207	0,07

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

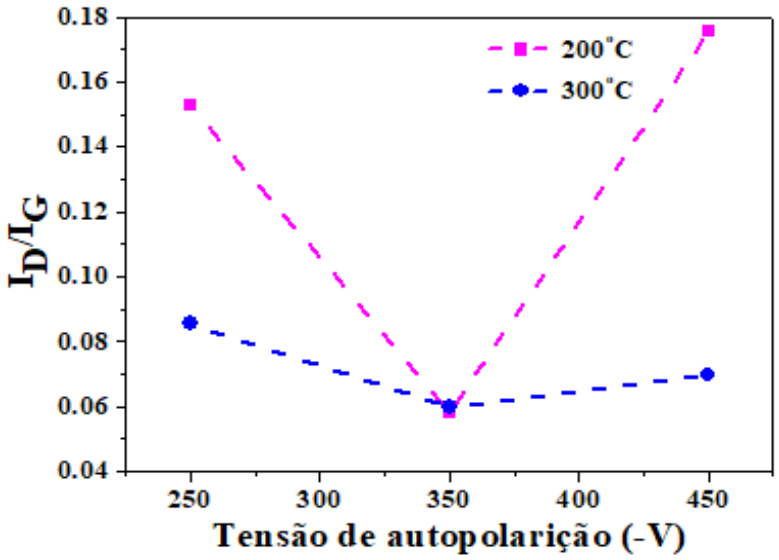


Figura 4.8: Razão das intensidades I_D/I_G para os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

4.1.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho nos permite obter informações sobre as ligações químicas entre os átomos. Esta técnica é muito usada na análise estrutural dos filmes de carbono e consiste de um feixe de radiação eletromagnética na faixa de frequência do infravermelho o qual excita os modos vibracionais em cada ligação química, este fato acontecerá sempre e quando a polarizabilidade da amostra for mudada pela interação com a onda eletromagnética.

Em filmes de a-C:H, a absorção no infravermelho está relacionada a dois modos de vibração: o modo de esticamento (*stretching*) de ligações C-H (41) que se encontra na região entre 2800-3300 cm^{-1}, e o modo de oscilação (*bending*) de ligações C-C e C-H (42) que se encontra na região entre 1300-1500 cm^{-1}. As bandas de oscilação C-H dominam o modo vibracional do C-C.

Os modos vibracionais de estiramento das ligações C-H se dividem em três regiões: os modos sp^1, $\equiv$ C-H, centram-se em 3300 cm^{-1}; os modos sp^2,=CH_n, encontram-se entre 2975 – 3085 cm^{-1}; e os modos sp^3,–C-H_n, situam-se entre 2850 e 2955 cm^{-1}. Esta técnica não é confiável para obter informação da quantidade de átomos de carbono com hibridação sp^3, já que só é sensível ao carbono ligado a átomos de hidrogênio. Da mesma forma, não pode ser usada para quantificar os H apenas pelo fato de ser sensível às ligações de H.

A espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta indispensável para a investigação de organosilício. O grupo Si-CH_3 é facilmente reconhecido por apresentar uma banda forte situada entre 1275-1245 cm^{-1} e uma banda na região 865-750 cm^{-1}. A banda Si-CH_2 encontra-se na região de 1250-1220 cm^{-1} e é muito menos intensa que sua análoga Si-CH_3 em 1260 cm^{-1}. Siloxanos mostram uma ou mais bandas intensas na região de 1130-1000 cm^{-1} do infravermelho. Pode se observar em 455 cm^{-1} uma banda associada a Si-O, o modo *rocking*. O grupo Si-H é facilmente identificado na faixa 2280-2080 cm^{-1}. A banda Si-H na faixa de 2150-2000 cm^{-1} é atribuída ao silício amorfo (a-Si). A tris(trimetilsilil)amina (também chamada de nonametiltrisilazano) tem uma forte banda Si-N-Si em 915cm^{-1} (43).

As medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho foram feitas usando um espectrômetro FT-IR Alpha da Bruker no modo de transmitância, este equipamento pertencente ao Laboratório de Revestimento Protetores e Materiais Nanoestruturados do Departamento de Física – PUC-Rio, ver figura 4.9. Os espectros foram obtidos por transmissão no intervalo de número de onda de 4000-400 cm^{-1}. Antes de fazer as medidas, o espectro do substrato de silício usado nas deposições foi adquirido com o objetivo de retirar sua contribuição nas medidas dos filmes (o fundo). O programa do espectrofotômetro subtrai esse fundo automaticamente durante à obtenção dos espectros. As medidas foram feitas no ar (30% de umidade relativa) e à temperatura ambiente ($\sim 25^oC$).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA



Figura 4.9: Fotografia do espectrômetro de absorção no infravermelho.

Nos espectros de infravermelho na faixa de 400-4000 cm^{-1} foi observada a composição química dos filmes depositados sobre silício a 200^{o}C e 300^{o}C com diferentes tensões de autopolarização (ver figura 4.10). Nos espectros para os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C foi verificado que entre 590-1185 cm^{-1} existem picos asociados às ligações Si-C, Si-O e Si-N (21), (23), em 1241 cm^{-1} há um pico corresponde à ligação Si-$(CH_3)_3$ (44), que foi observada nos espectros obtidos para os filmes a -150V, indicando a não fragmentação da molécula. Em 2140 cm^{-1} tem-se a ligação Si-H, (45) a qual sua intensidade tem uma dependência com a tensão de autopolarização, e em 2887 cm^{-1} tem-se a região característica da ligação C-H,(46), (47) que não é observada a para as amostra a -450V. O filme depositado a 300^{o}C com -450V tem um fundo que não permite uma clara visualização das ligações C-H e Si-H. Entretanto, o filme a -350V mostrou uma variação no pico Si-N e/ou Si-C que foi acompanhada pela possível presença de Si-NH_2 (1544 cm^{-1}) o qual é indicado com uma seta na figura 4.10b (43).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

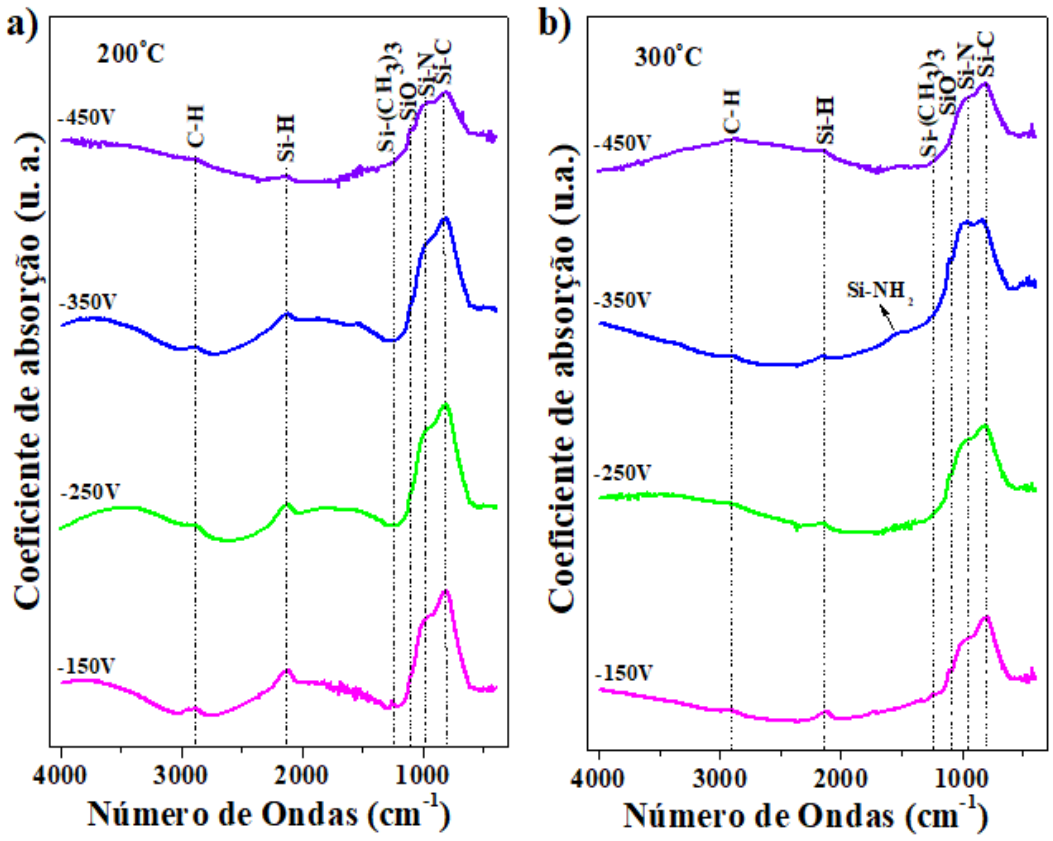


Figura 4.10: Espectroscopia de absorção no infravermelho dos filmes depositados a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C a diferentes tensões de autopolarização.

4.1.5
Espectroscopia de fotoelétrons induzido por Raios-X

A espectroscopia de elétrons é uma técnica muito utilizada para a análise de superfície, já que permite detectar os elementos químicos presentes na amostra a partir das energias de ligações dos elétrons ejetados. Nesta técnica utiliza-se comumente feixe de raios x. Os mais utilizados no laboratório são as linhas K_α do Mg (1253,6 eV) e K_α do Al (1486,6 eV). O feixe incide sobre a amostra e quando o fóton penetra, ele pode excitar o átomo e arrancar elétrons, assim o fotoelétron emitido tem uma energia cinética dada pela equação de Einstein.

$$E_k = h\nu - E_B - \phi_s \tag{4-5}$$

Onde hν é a energia do fóton, E_B é a energia de ligação do orbital atômico no qual o elétron tem a sua origem, e ϕ_s é a função trabalho do espectrômetro (48). Outro processo que pode ocorrer depois que o fóton arranca o elétron é

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

o efeito Auger. Que acontece devido à vacância que o fotoelétron é arrancado pelo raio x. Elétrons de níveis de energia mais alto decaem a esta vacância, liberando uma energia suficiente para arrancar outro elétron de um nível de energia superior, ver figura 4.11(49).

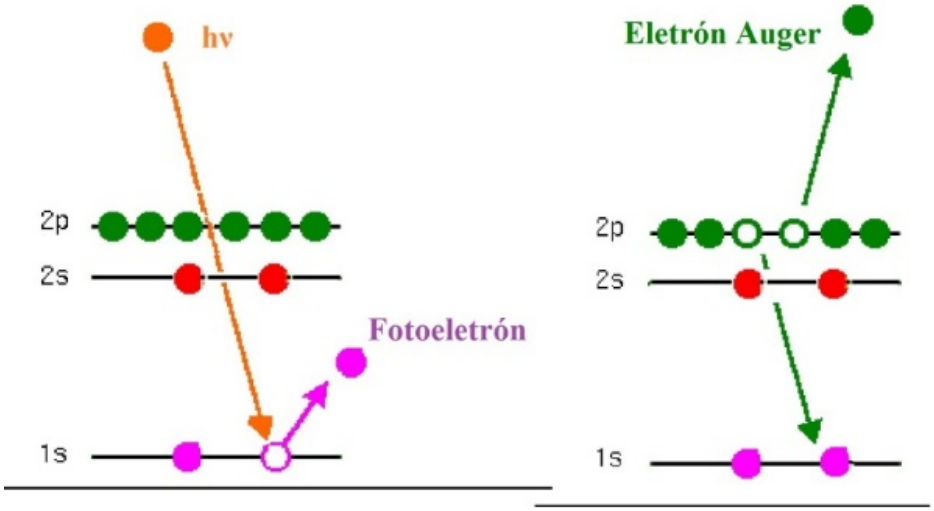


Figura 4.11: Diagrama para o processo de emissão de XPS (esquerda). Um fóton incidente provoca a ejeção do fotoelétron. Processo secundário de relaxamento (direita), resultando na emissão de um elétron Auger.

As medidas de XPS foram realizadas utilizando um analisador hemisférico da *VG Thermo Alpha 110* (ver figura 4.12), este analisador hemisférico é constituído por duas placas paralelas onde é aplicado um campo elétrico entre elas, de forma, que os elétrons com uma energia suficiente atravessem o analisador sem colidir com as placas. O equipamento possui uma lente eletrostática com objetivo de focalizar os elétrons na entrada do analisador. No final da trajetória do analisador existem sete detectores tipo *channeltron* para detectar os elétrons(50), (51), (52).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

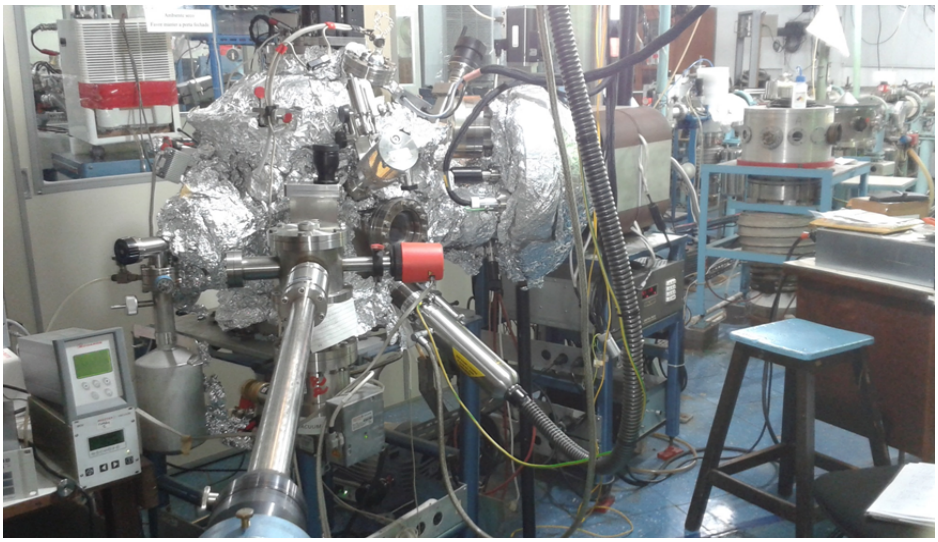


Figura 4.12: Fotografia da câmara do espectrômetro de fotoelétrons induzido por raios x (XPS).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Os filmes de organosilício foram analisados utilizando a espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x para identificar os elementos químicos presentes na superfície e suas respectivas ligações químicas. Para isso, foi utilizada uma fonte de raios-x de magnésio (Kα=1253,6 eV) e a amostra foi colocada com a sua superfície com um ângulo normal em relação ao analisador. Para identificar os elementos presentes nas amostras foram feitos espectros explorativos (*survey*) de baixa resolução em uma faixa de energia entre 0 e 1100 eV para todos os filmes depositados e aderidos. A energia de passagem utilizada para obter estes dados foi de 50 eV.

Na figura 4.13a observa-se o espectro explorativo do filme depositado sobre aço a 200^{o}C com tensão de autopolarização de -150V, neste espectro foram identificados os picos correspondentes ao silício (Si2s e Si2p), carbono (C1s), nitrogênio (N1s) e oxigênio (O1s) nas posições 101 eV (Si2p), 284,5 eV, 398 eV e 533 eV, respectivamente. Em todas as amostras depositadas com HMDSN sobre aço, se encontraram os mesmos elementos químicos. Foram obtidos espectros com alta resolução para cada um dos compostos obtidos nas amostras, cada espectro foi deconvoluído mediante aplicação de uma curva *Voigt* com componente 40% Lorentziana e 60% Gaussiana usando o *software* CasaXPS. O fundo foi calculado usando o método *Shirley* (53). Estes espectros foram obtidos com uma energia de passagem de 20 eV. Na figura 4.13b mostra-se o espectro do pico de carbono deconvoluído em cinco picos correspondentes às ligações C-Si, C-C, C-N, C=O e O=C-O com energias de ligações 283,3±0,2 eV, 284,5±0,2 eV, 285,6±0,2 eV, 287,2±0,2 eV, 288,9±0,2 eV, respectivamente

(21), (22), (54).

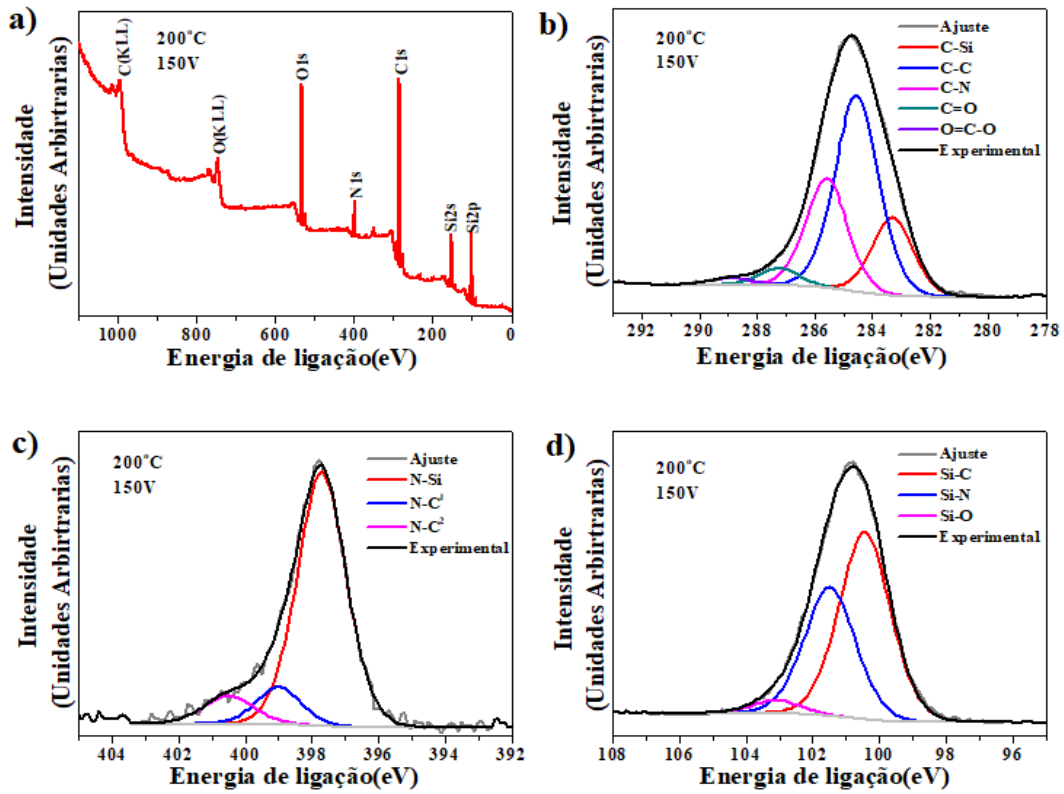


Figura 4.13: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V.

Na figura 4.13c mostra-se o espectro do pico de nitrogênio deconvoluído em três picos correspondentes às ligações N-Si, N-C^1 e N-C^2. De acordo com a literatura, o pico N-C^1 é atribuido ao nitrogênio ligado aos átomos de carbono sp^3 (Urotropina) e o pico N-C^2 refere-se ao nitrogênio substitucional ligado a um átomo de carbono em anéis aromáticos (55),(56). Cada pico tem uma energia de ligação de 397,7eV(N-Si), 399eV(N-C^1) e 400,5eV(N-C^2). Na figura 4.13d mostra-se o pico de silício deconvoluído em três picos correspondentes às ligações Si-C, Si-N, Si-O com energia de ligação 100,4eV, 101,5eV e 103,1eV (21), (22). Para os filmes depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V, o espectro exploratório dos filmes mostrou os mesmo elementos químicos que o filme depositado a -150V, a única diferença apreciável deste filme foi que para -350V o espectro de carbono não mostrou a ligação de O=C-O, ver figura 4.14.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

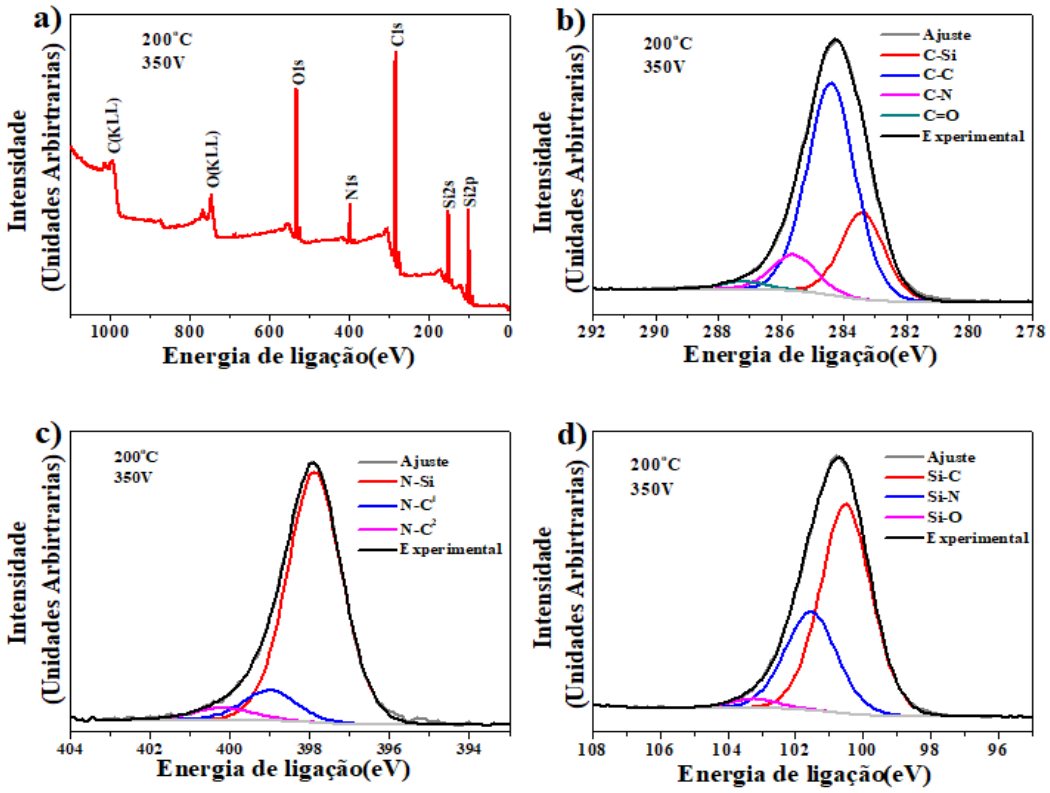


Figura 4.14: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V.

Para os filme depositado a 300^{o}C fez-se uma análise similar à realizada para 200^{o}C. Na figura 4.15a temos o espectro exploratório para -150V, neste espectro foram identificados os picos correspondentes ao silício (Si2s e Si2p), carbono (C1s), nitrogênio (N1s) e oxigênio (O1s) nas posições 101eV (Si2p), 284,5eV, 398eV e 533eV, respectivamente. Na figura 4.15b mostra-se o espectro do pico de carbono deconvoluído em quatro picos correspondentes às ligações C-Si, C-C, C-N e C=O com energias de ligação 283±0,2 eV, 284,4±0,2 eV, 285,9±0,2 eV e 287±0,2 eV, respectivamente. O quinto pico (O=C-O) que se observou no espectro de carbono a 200^{o}C (-150V) não esteve presente nos filmes de 300^{o}C, pode-se inferir que o filme a -150V a 200^{o}C tem mais contaminante de oxigênio quando comparado aos filmes que foram depositados a diferentes tensões de autopolarização e diferentes temperaturas. No Apêndice podem se observados os espectros correspondentes aos filmes depositados e não descritos aqui (para 200^{o}C e 300^{o}C). Nas figuras 4.15(c) e (d) temos os espectros de nitrogênio e silício que mostram as mesmas ligações para os filmes a 200^{o}C com tensão de autopolarização -350V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

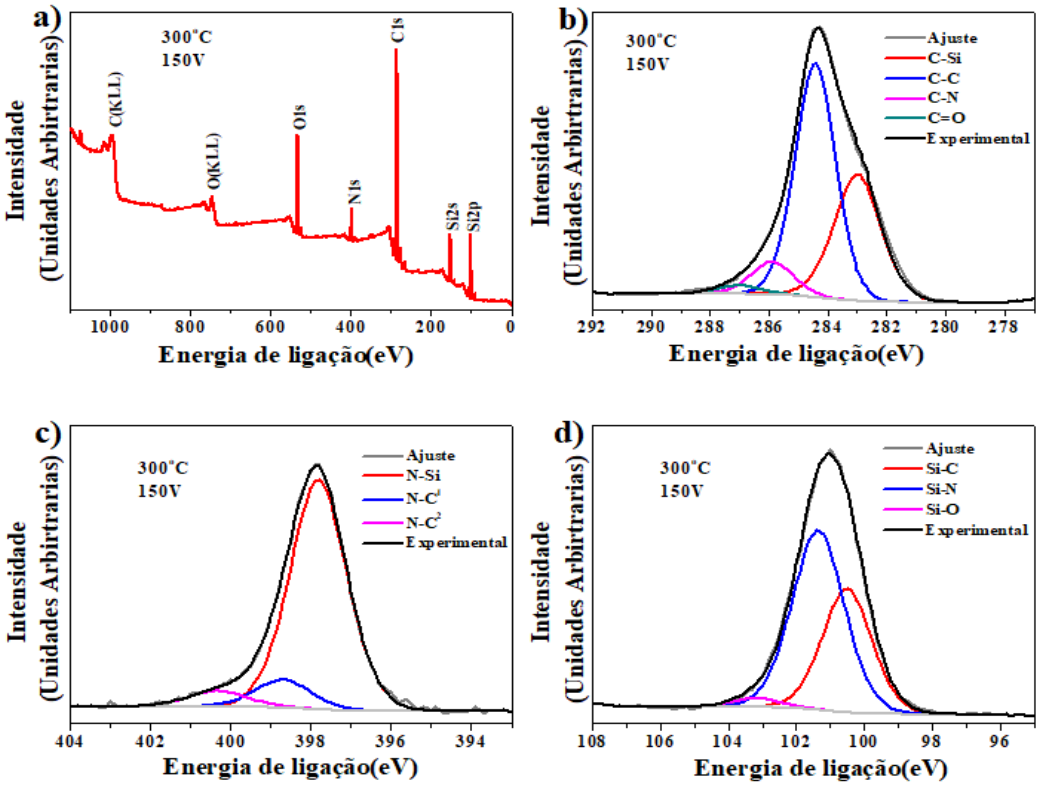


Figura 4.15: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V.

Na figuras 4.16 mostra-se os espectros para cada elemento dos filmes depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V, nela pode-se observar as mesmas ligações que para os outros filmes a maior e menor tensão de autopolarização. As ligações apresentam diferentes porcentagens de concentração para cada filme, que podem ser vistas na figuras 4.17 e na figuras 4.18. Na tabela 9.1 e tabela 9.2, que estão no Apêndice, es mostrado cada valor relativo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

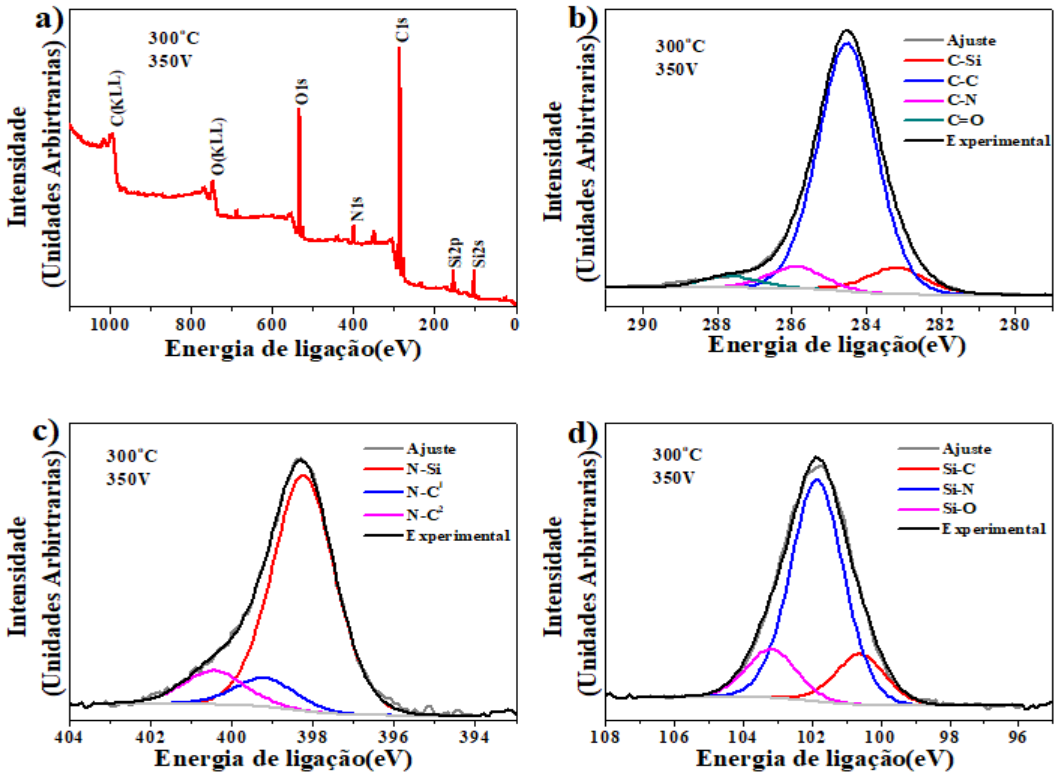


Figura 4.16: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V.

Na figura 4.17a pode ser apreciado que as ligações C-C aumentam com a tensão de autopolarização, mostrando a maior concentração em -450V e a menor concentração de ligações C-Si nesta mesma tensão. Do mesmo modo temos a maior concentração de ligação C-N em -150V e para maiores tensões de autopolarização ela se mantêm praticamente constate, da mesma forma a concentração de C=O se mantêm constante. A ligação Si-C para -450V diminui enquanto as ligações Si-N tem um aumento, embora as ligações Si-O se mantenham quase constantes (ver figuras 4.17b). As ligações, N-Si, N-C^1, N-C^2 podem ser consideradas quase constantes à medida que aumentamos a tensão de autopolarização(ver figuras 4.17c).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

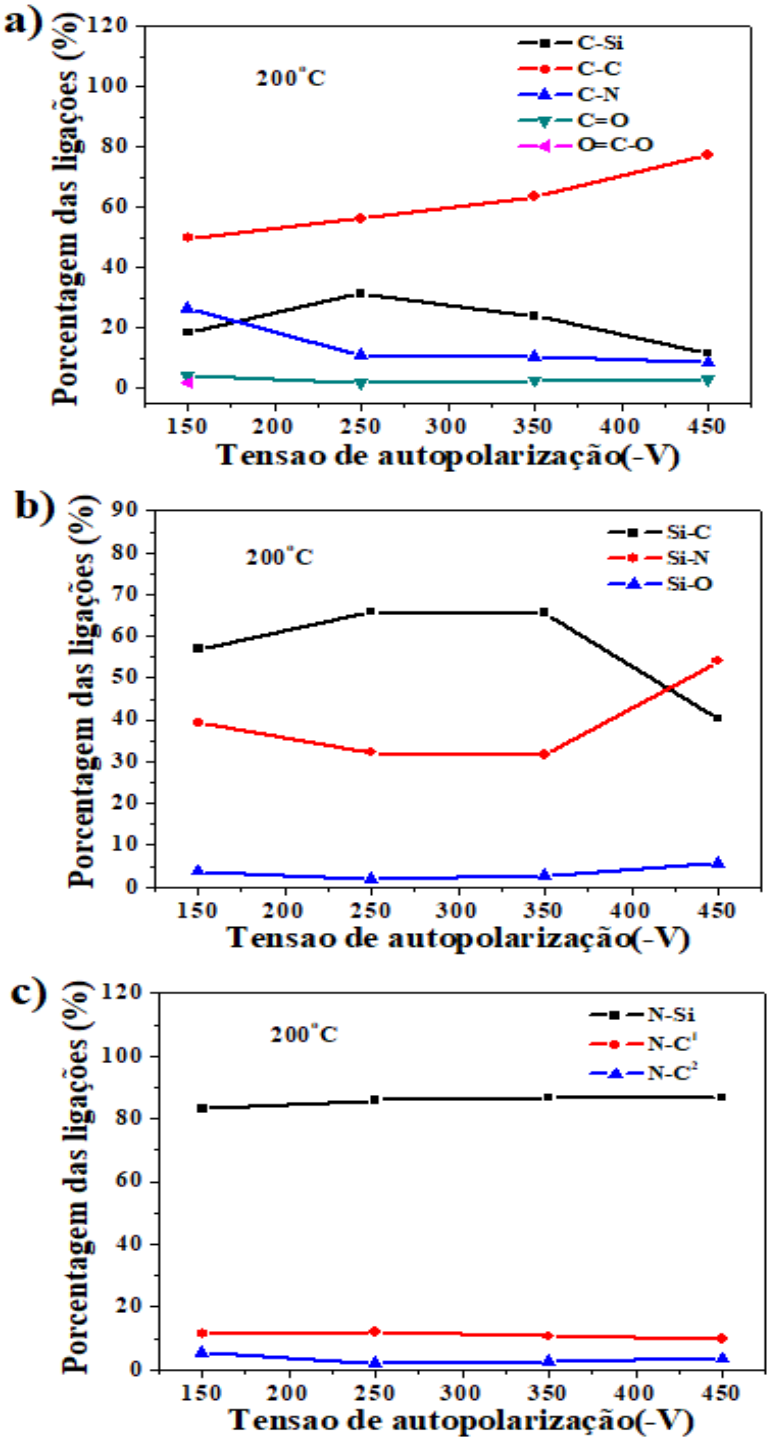


Figura 4.17: Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono, b) silício e c) nitrogênio para filmes depositados a 200°C com diferentes tensão de autopolarização.

As porcentagens das ligações para os filmes de 300°C mostraram um aumento considerável das ligações C-C em -350V e uma diminuição das ligações C-N neste mesmo valor de tensão, enquanto a maior porcentagem para

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

esta ligação foi a -250V. As ligações C-Si foram diminuindo à medida que ia aumentando a tensão de autopolarização, mas em -450V observo-se um aumento na sua porcentagem, e seu menor valor foi em -350V. Diferentemente, as concentrações de C=O se mantiveram quase constates (ver figuras 4.18a). As concentrações de Si-C e Si-O tiveram sua maior concentração em -350V, enquanto para Si-N apresentou um mínimo na sua concentração (ver figuras 4.18b). As ligações com o nitrogênio se mantêm quase constantes à medida que aumenta-se a tensão de autopolarização (ver figuras 4.18c).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

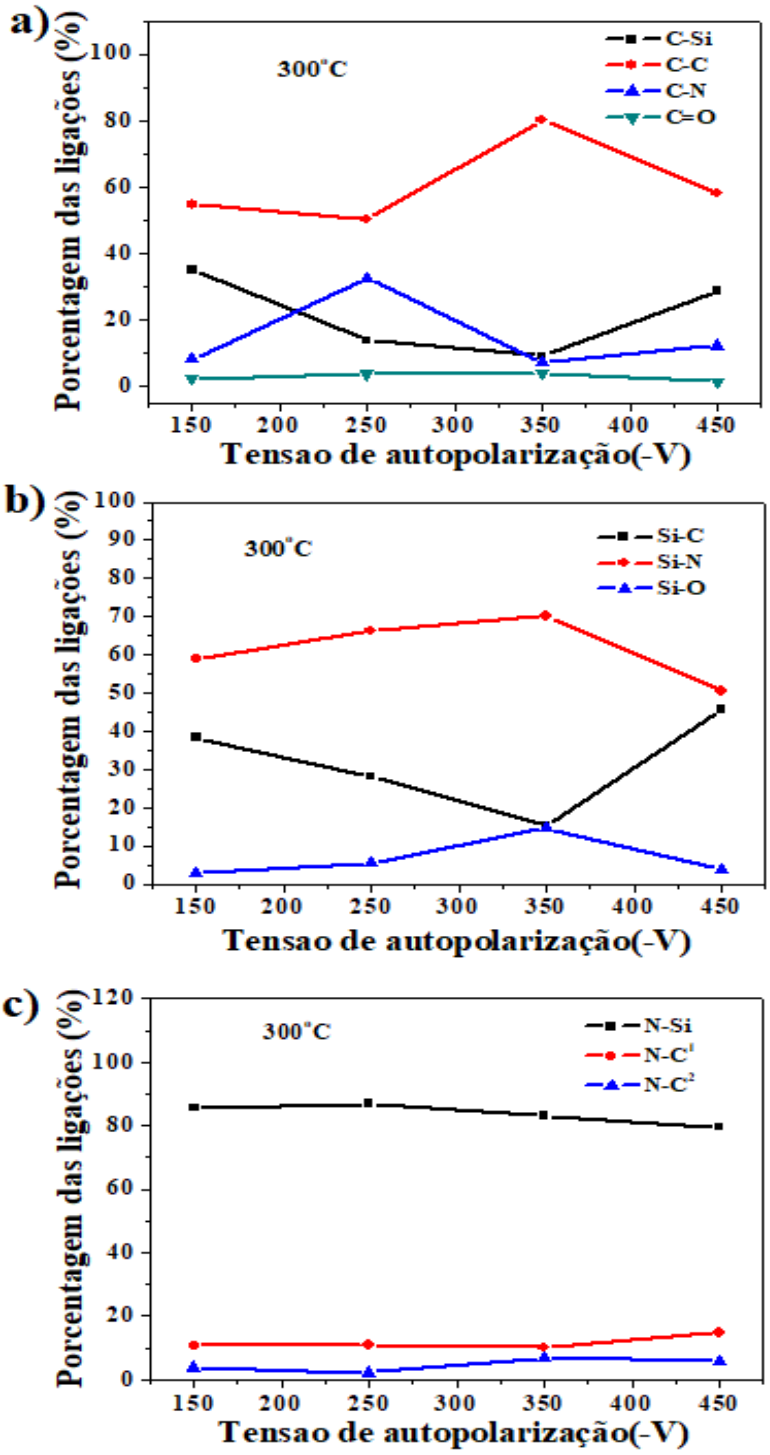


Figura 4.18: Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono, b) silício e c) nitrogênio para filmes depositados a 300^{o}C com diferentes tensões de autopolarização.

Na figura 4.19 observam-se as concentrações atômicas totais relativas para cada elemento que correspondem a cada filme depositado a 200^{o}C e 300^{o}C. A concentração atômica do carbono em função da tensão de autopolarização

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

se mantém quase constante na faixa de 57-60% nos filmes 200^{o}C, embora para -150V o carbono tem a maior concentração e o silício a menor. Enquanto a concentração de nitrogênio e oxigênio se mantêm quase constantes em 7% e 17%, respectivamente. A 300^{o}C com tensão de autopolarização de -250V o carbono teve a menor concentração e o silício a maior, enquanto -350V aconteceu o contrário com estes mesmos elementos. A concentração de nitrogênio (5%) e oxigênio (14%) se mantém quase constante embora o oxigênio tenha um aumento de 14 a 19% em -350V.

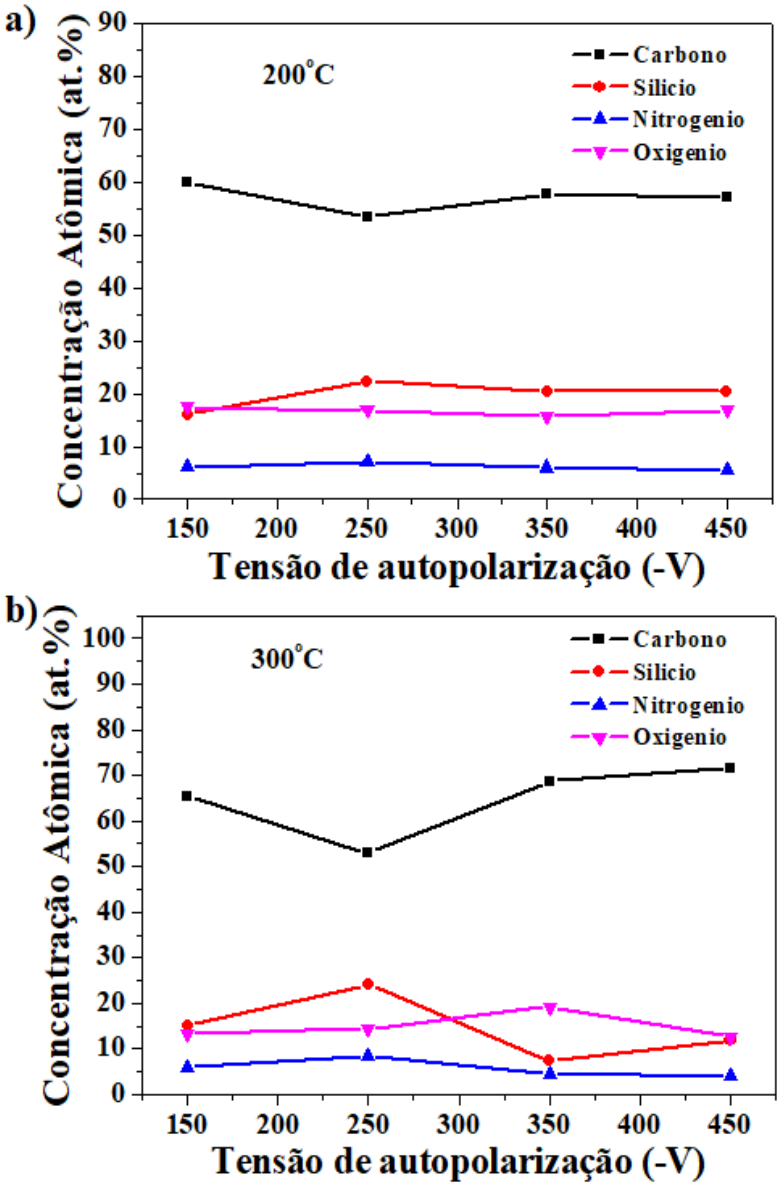


Figura 4.19: Concentrações atômicas relativas totais dos filmes, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C.

A partir dos resultados de XPS podemos notar que algumas ligações presentes na molécula de HDMSN se encontram ainda presentes nos filmes

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

tanto a 200^{o}C como a 300^{o}C. Estas ligações são Si-C e Si-N onde o nitrogênio se liga preferencialmente com o silício. Cabe ressaltar que novas ligações se formaram, tal como C-N (N-C^1, N-C^2), C-C, C=O e Si-O.

4.2
Caracterização morfológica e mecânica dos filmes de HMDSN

4.2.1
Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica está fundamentada na interação entre a superfície da amostra e a ponta. Podemos a partir da interação entre as duas superfícies (que pode ser descrito por um potencial tipo *Lennard-Jones*) obter informação da topografia da superfície na amostra. Baseando-nos no fato que as forças de interação dependem da natureza da amostra e da ponta, da distância entre a ponta e amostra, da geometria da ponta e da contaminação da superfície. Sabemos que a força de interação entre a ponta e a superfície é do tipo *Van der Waals*, e que quando sua separação é muito pequena, os orbitais eletrônicos dos átomos da superfície e da ponta se repelem. De fato, como as forças de interação não dependem da condutividade elétrica da ponta ou da amostra, a Microscopia de Força Atômica pode ser aplicada a materiais isolantes, como são os filmes de a-C:H, podendo assim analisar a superfície do material com uma alta resolução(58). O AFM consiste em uma cabeça que a segura um cantiléver que tem uma pequena sonda (ponta) que interage com a superfície da amostra, ver figura 4.20. A força de interação entre a ponta e os átomos da superfície da amostra é medida através da deflexão do cantiléver. Um laser ilumina a extremidade do cantiléver e um fotodiodo de quatro setores recolhe o sinal refletido nela. Assim as mudanças na posição da ponta são sentidas pelo detector, já que a intensidade muda em cada quadrante (setores). Utilizando um *"software"* do próprio equipamento esses dados são convertidos em uma imagem baseada na posição do cantiléver(59). Outra parte importante para destacar no funcionamento do AFM é a forma como é movida a amostra, já que é preciso um controle muito rigoroso sobre o deslocamento. Os componentes piezoeléctricos são usados para mover a base-suporte da amostra de um lado ao outro. A variação na amplitude do sinal refletido pela ponta está diretamente ligada à variação da superfície da amostra, controle de *feedback*.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

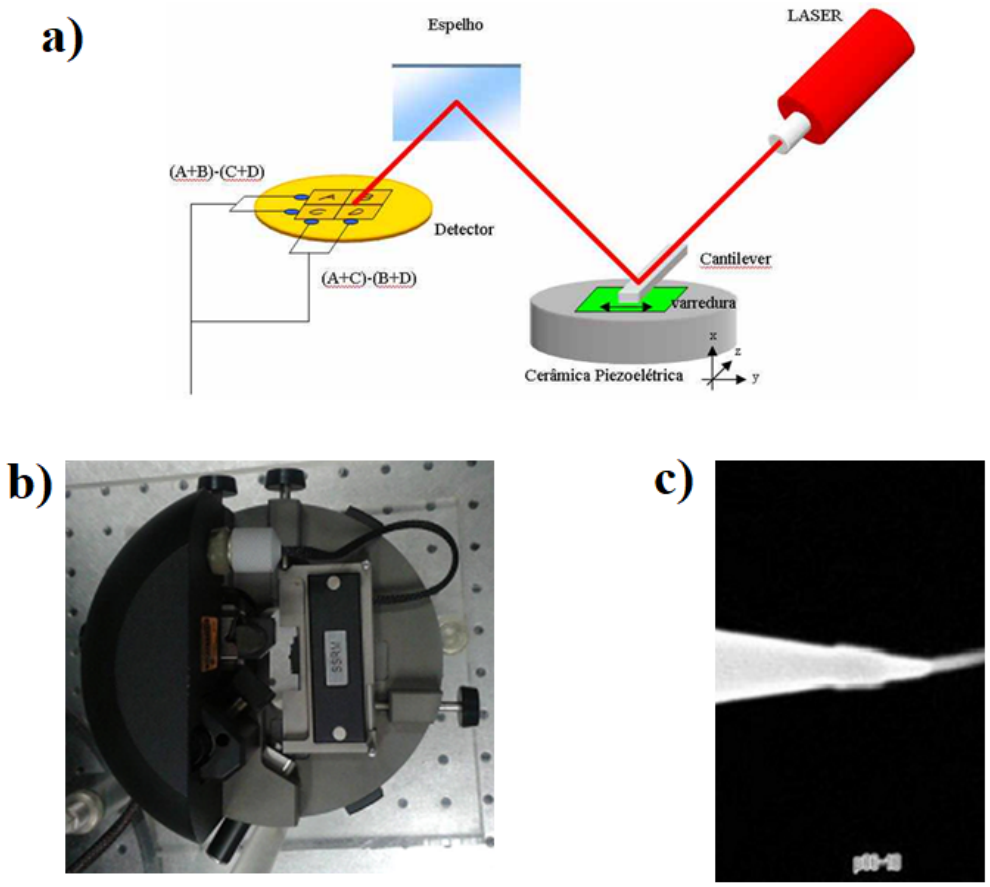


Figura 4.20: a)Princípio básico do Microscópio de Força Atômica (AFM), b) dispositivo de suporte do cantiléver e c) a ponta de trabalho.

O AFM pode ser operado em diferentes modos, dependendo da aplicação. De forma que os possíveis modos de imagem são divididos: no modo estático (contato) e em uma variedade de modos dinâmicos (não-contato ou *"tapping"*) onde o cantiléver é vibrado. O equipamento utilizado para fazer as medições de AFM foi o mesmo utilizado nas medições Raman, descrito anteriormente. A ponta usada nas medidas feitas nesta tese foi o modelo NSC 05 10^o, ponta formada pelo cantiléver de material de silício, ademais o modo de trabalho do AFM para a caracterização das amostras nesta tese foi o modo contato. Para eliminar a inclinação entre a ponta e o microscópio, as imagens topográficas foram processadas com um filtro de primeira ordem no plano.

As amostras analisadas nesta tese por AFM foram sobre o substrato de silício. Na figura 4.21 são mostrado os resultados de rugosidade dos filmes a 200^oC e 300^oC a diferentes tesões de autopolarização. A rugosidade quadrática media (RMS) diminui quase linearmente com o aumento da tensão

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

de autopolarização, de 0,21 nm para aproximadamente 0,12 nm para filmes depositados a 200^{o}C, enquanto para 300^{o}C varia de 0,15 nm para 0,10 nm, mostrando a menor rugosidade. Estes valores de rugosidade mostrados são pequenos correspondendo tipicamente a uma superfície bastante lisa.

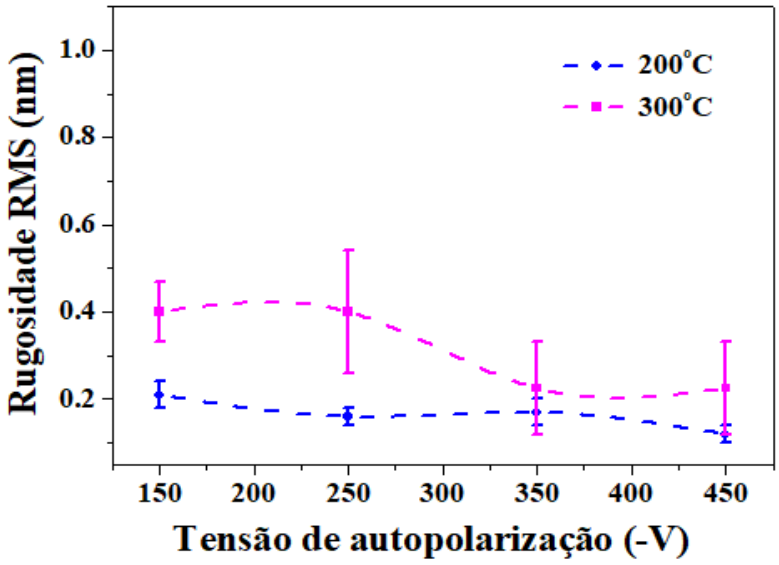


Figura 4.21: Rugosidade dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

Entretanto, a topografia da superfície destes filmes mostraram-se lisos e bastante similares entre si, como pode ser visto nas figura 4.22 e figura 4.23, onde são mostrados como exemplo as superfícies dos filmes depositados a -150V e -450V para cada temperatura de trabalho, respetivamente.

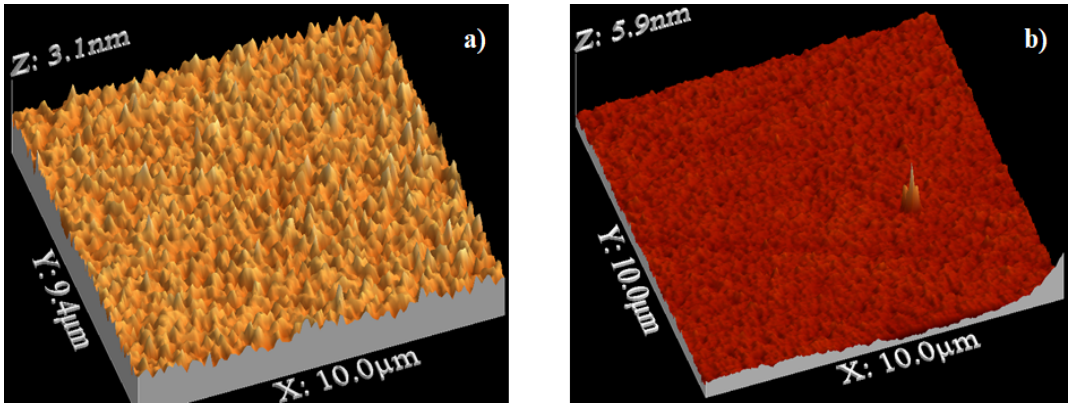


Figura 4.22: Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depositados a 200^{o}C a a) -150V e b) -450V

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

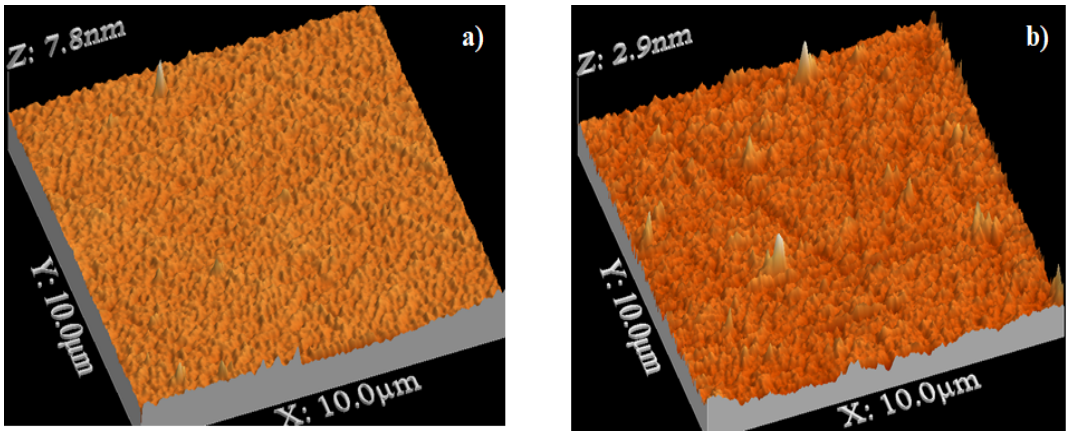


Figura 4.23: Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depositados a 300ºC a a) -150V e b) -450V

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

4.2.2 Tensão interna dos filmes de HMDSN

A tensão interna dos materiais está relacionada com a deformação da rede, essa tensão no filme é formada durante a deposição, a qual pode ser devida à diferença do coeficiente de dilatação térmica entre o substrato e o filme. Já que no filme a tensão interna pode provocar um problema devido à pobre adesão entre o filme e substrato. A tensão interna no filme pode modificar a curvatura do substrato sobre os quais são depositados, a variação dessa curvatura e a espessura do filme com a tensão interna pode relacionar-se com a fórmula de Stoney:

$$\sigma = \left[\frac{Y}{1-\nu}\right] * \left[\frac{h^2}{6t(R_f - R_o)}\right] \tag{4-6}$$

Onde Y é o modulo de Young e ν é a razão de Poisson do substrato, h a espessura do substrato, t a espessura do filme e R_f e R_o são os raios de curvatura inicial do substrato e a curvatura final do substrato depois da deposição do filme (60). As medidas de espessura dos filmes sobre silício e as medidas de raios de curvatura inicial e final dos substratos foram feitas utilizando um perfilômetro *Dektak XT* do Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados do Departamento de Física da PUC-Rio.

A tensão interna dos filmes foi obtida a partir da equação de Stoney, que já foi descrita acima. Os parâmetros importantes para o uso desta equação são: a curvatura inicial e final do substrato, o tipo de substrato utilizado (módulo de Young (112,74 Pa) e razão de Poisson (0,42)) e a espessura do substrato

(330 μm) e do filme. Medimos as curvaturas dos substratos de silício antes e após as deposições, varrendo uma linha de 10000 μm nas amostras. Com base nos resultados obtidos, e empregando a equação de Stoney fizemos o gráfico mostrado na figura 4.24

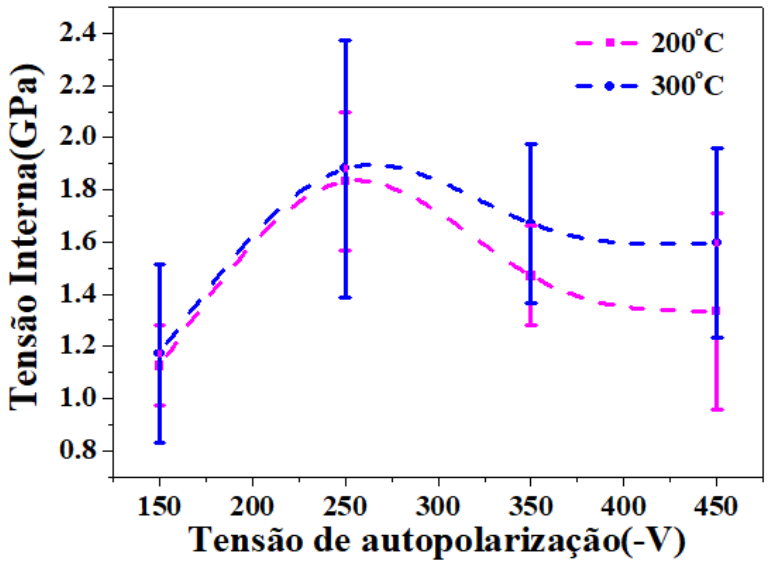


Figura 4.24: Tensão interna dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

Os resultados da figura 4.24 mostraram que a tensão interna para os filmes depositados a 200^{o}C aumenta com a tensão de autopolarização até chegar a um ponto máximo de 1,8 GPa em -250V, para valores maiores de tensão de autopolarização, ela diminui até 1,34 GPa em -450V. Para os filmes depositados a 300^{o}C, o comportamento é similar, o valor máximo obtido foi de 1,9 GPa a -250V. A redução da tensão interna nesta temperatura caiu para 1,6 GPa em -450V. Na figura 4.24 pode-se observar que existe uma dependência da tensão interna dos filmes em função da temperatura do substrato. Observamos que os filmes depositados a 300^{o}C têm uma tensão interna maior que os filmes depositados a 200^{o}C este resultado corrobora que os filmes a maior temperatura tiveram a menor taxa de deposição (mais denso). Os filmes tiveram boa adesão na superfície do substrato, visto que após 5 anos os filmes ainda continuaram bem aderidos ao substrato de aço inoxidável 316L.

4.2.3 Dureza dos filmes de HMDSN

A técnica de nanoindentação é muito usada para medir as propriedades mecânicas dos materiais. Com esta técnica pode-se medir a dureza e módulo

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

elástico. O instrumento está constituído de uma cabeça medidora a qual realiza todo o trabalho para obter os dados necessários. A figura 4.25 mostra o esquema do que contém a cabeça do nanoindentador. Esta cabeça tem uma ponta de diamante, que pode ser de formatos diferentes, no caso, utilizamos uma ponta tipo *berkovich*, que é uma ponta piramidal de três lados. Esta ponta indenta o material com uma força conhecida. Durante a indentação gera-se uma curva que relaciona a carga aplicada à profundidade de penetração. Como a geometria da ponta é fixa, após realizada a calibração da ponta com um material de referência (no nosso caso utilizamos quatzo), se não houver perturbação no sistema e se a ponta permanecer sem modificações, podemos medir a dureza e o módulo elástico dos mais diversos materiais (61). Uma análise posterior das indentações pode ser realizada para verificar se há algum tipo de acúmulo de material nas bordas da indentação ou algum outro tipo de formação. No nosso caso, não realizamos este procedimento.

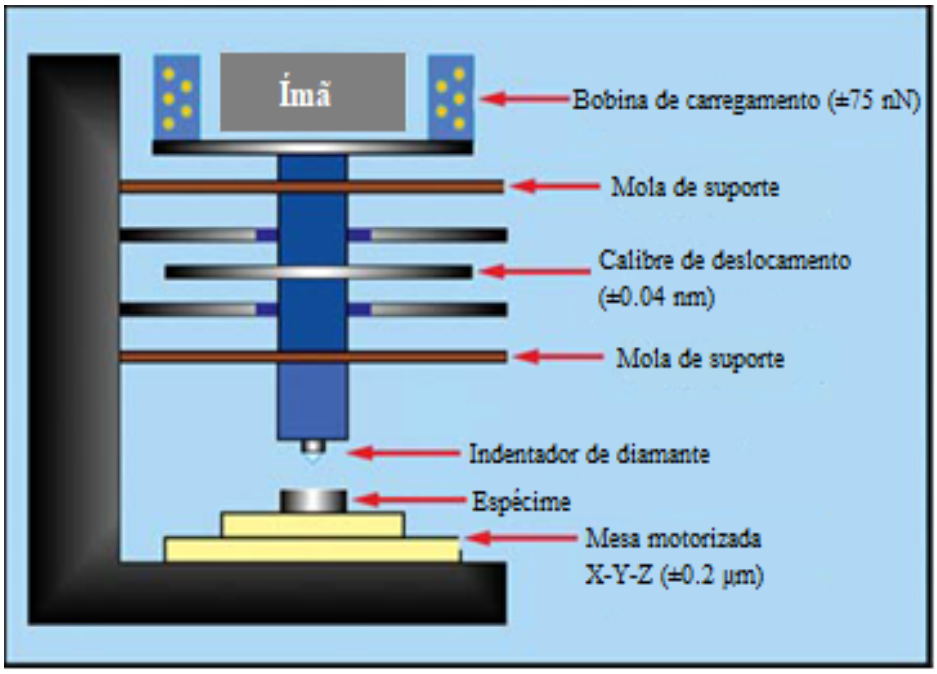


Figura 4.25: Representação esquemática da cabeça do nanoindentador.

Para determinar a dureza, utilizamos o método proposto por Oliver e Pharr (62),(63). Neste método, durante a carga e a descarga, medimos o deslocamento efetuado pela ponta no interior do filme, ver figura 4.26. A partir destas se obtém um gráfico de carga (F) em função do deslocamento (h) como mostra a figura 4.27, que foi analisado a partir da equação:

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \tag{4-7}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Com esta equação $S{=}\frac{dF}{dh}$, pode ser calculada a rigidez do material a partir do trecho mais alto da descarga. Sendo E_r o módulo reduzido de Young e A a área projetada do contato elástico.

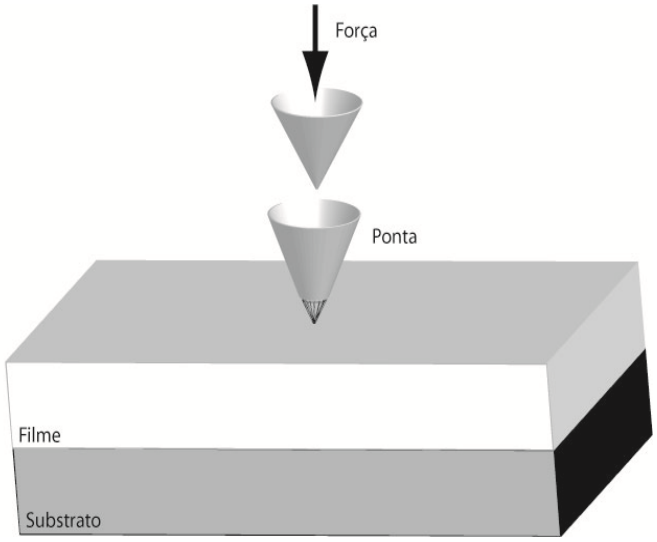


Figura 4.26: Esquema do método padrão de indentação.

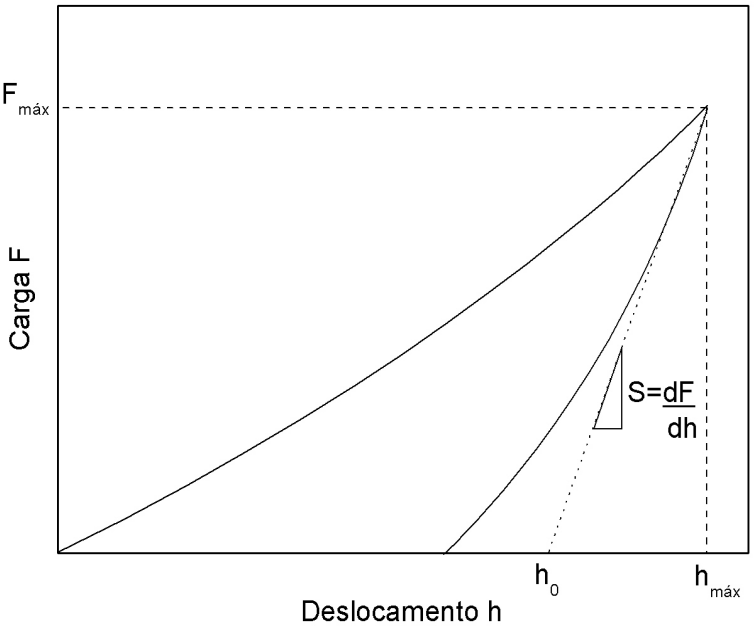


Figura 4.27: Típica curva de carga *vs* deslocamento.

A dureza H é definida como a força máxima aplicada pela ponta em relação a área de contato da ponta na amostra (62).

$$H = \frac{F_max}{A} \tag{4-8}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados do Departamento de Física da PUC-Rio, o qual dispõe de um sistema de nanoindentação, modelo *Ubi-Hysitron*, trabalhando em uma faixa de forças de 2μN a 10mN, o que faz dele um sistema adequado para estudo dos filmes finos. A figura 4.28 mostra uma fotografia do equipamento.



Figura 4.28: Fotografia do equipamento de nanoindentação.

O equipamento foi calibrado com uma amostra padrão de quartzo e foi utilizada uma ponta de diamante tipo *Berkovich*. Os filmes foram indentados com cargas variando de 1000 a 10000 µN. Em cada amostra fizemos um total de 15 curvas de carga e descarga. Somente os dados obtidos das penetrações rasas ($\leq$ 20% da espesura total do filme) foram considerados e analisados de acordo com o método de Oliver e de Pharr (62).

Na figura 4.29 observa-se as curvas de carga e descargas a 1000 μN, 5000 μN e 10000 μN para o filme depositado sobre subtrato de aço a -350V a 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

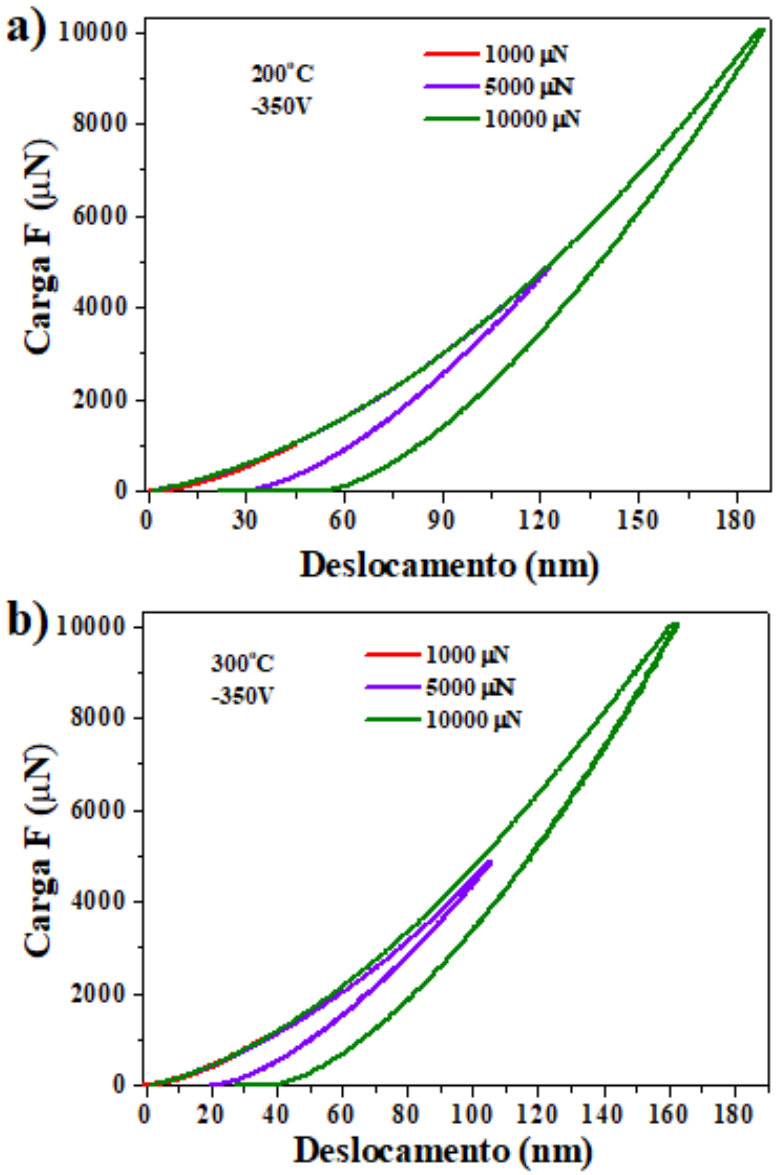


Figura 4.29: Curvas de carga e descarga a diferentes forção (1000 μN, 5000 μN, 10000 μN) sobre os filmes depositados a -350V a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação.

Na figura 4.30 temos os resultados das medidas de dureza em função das tensões de autopolarizações para ambas temperaturas. A dureza obtida para 200^{o}C esteve entre 11,8 e 15,8 GPa. Entretanto, a 300^{o}C tem um comportamento um pouco diferente, já que a dureza do filme sintetizado a -350V teve um aumento de 21,3 GPa e o filme a -150V teve o menor valor de 11,3 GPa.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

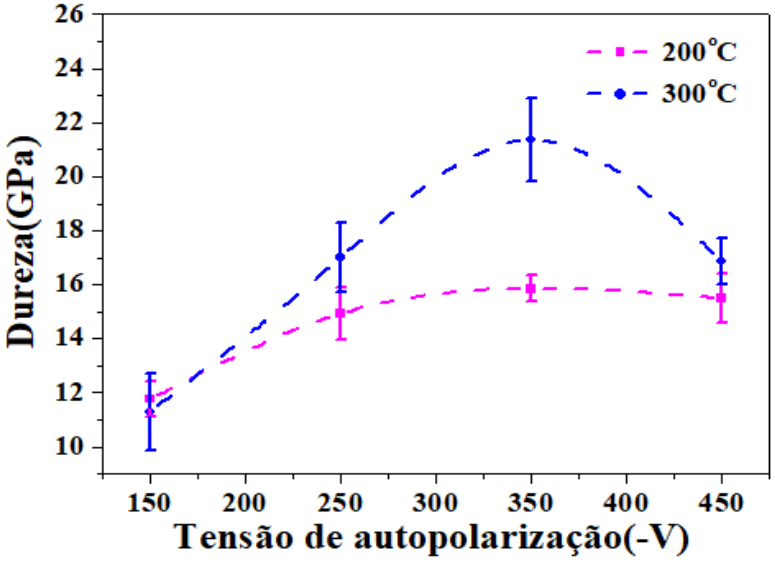


Figura 4.30: Dureza em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Ao compararmos os filmes depositados a 200^{o}C e a 300^{o}C, observamos que a maior temperatura obtemos filmes mais duros e da mesma forma com maior tensão interna. A dureza pode estar associada a formação de carbono amorfo na estrutura dos filmes e/ou a presença da ligação Si-N.

4.2.4 Tribologia dos filmes de HMDSN

O teste de tribologia foi feito usando um microtribometro CTER-UMT usando uma carga linear constante de 0,3 N correspondente a uma pressão constante de *Hertzian* de 398 MPa considerando uma superfície plana, com esta técnica obtemos o coeficiente de atrito. Para a medida foi usada uma esfera de aço inoxidável (AISI302) de 6,35 mm de diâmetro, e dureza de 4,1 GPa. O modo de ensaio foi desgaste pino sobre disco linear reciproco. A velocidade de deslizamento durante o teste foi 10 mm/s e a amplitude de deslizamento foi de 10 mm. As medidas de tribologia foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF) pelo professor Juan Lucas Nachez.

Na Figura 4.31 observa-se o coeficiente de atrito para o aço nu (sem filme) e para as amostras depositadas a 200^{o}C e 300^{o}C a diferentes tensões de autopolarização. O coeficiente de atrito para as amostras a 200^{o}C com relação ao aço mostraram uma redução drástica de 0,8 a uma faixa entre 0,2 - 0,25. Os filmes a 300^{o}C tiveram o mesmo comportamento com uma única diferença

para o filme a -150V, como se observa na figura 4.31b, nela o coeficiente de atrito foi aumentando à medida que o filme era desgastando.

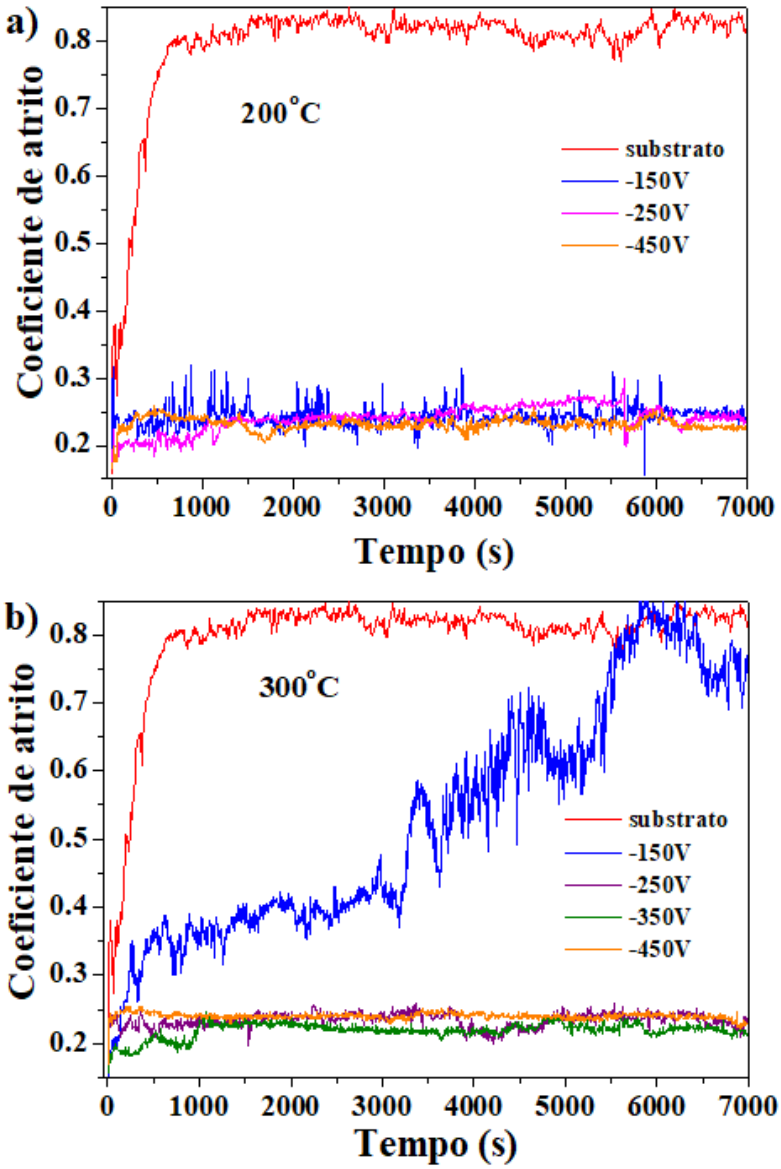


Figura 4.31: Coeficiente de atrito em função da tensão de autopolarização para os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C, respetivamente. O tempo no eixo x é referente ao tempo em segundo (s) da análise do teste de desgaste (Tribologia).

Para cada amostra fez-se um perfil da área usada para o teste de desgaste mediante o perfilómetro para analisar quanto material foi removido pela esfera de aço. Na figuras 4.32 e na figura 4.33 temos os perfis para as amostras depositadas a 200^{o}C com -150V e -450V, respectivamente. Nelas podem-se observar que os filmes não se desgastaram totalmente da superfície e que ainda com o desgaste mecânico o resto do filme se mantêm sobre o substrato de aço

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

de forma estável até hoje. A profundidade do desgaste foi medida com relação à superfície e teve o valor aproximado de 678 nm para -150V e de 458 nm a -450V, estes valores assim como o procedimento podem ser vistos na figura representada para cada filme.

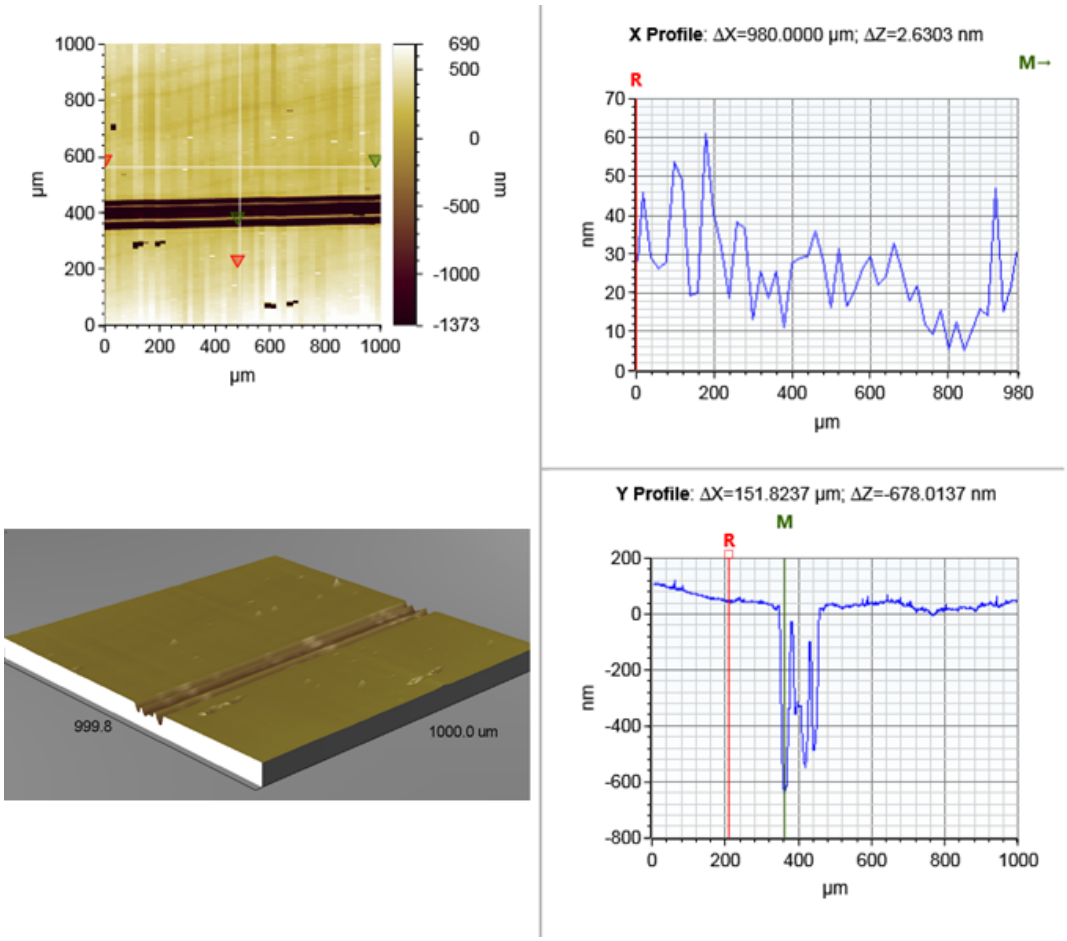


Figura 4.32: Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 200^{o}C a -150V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

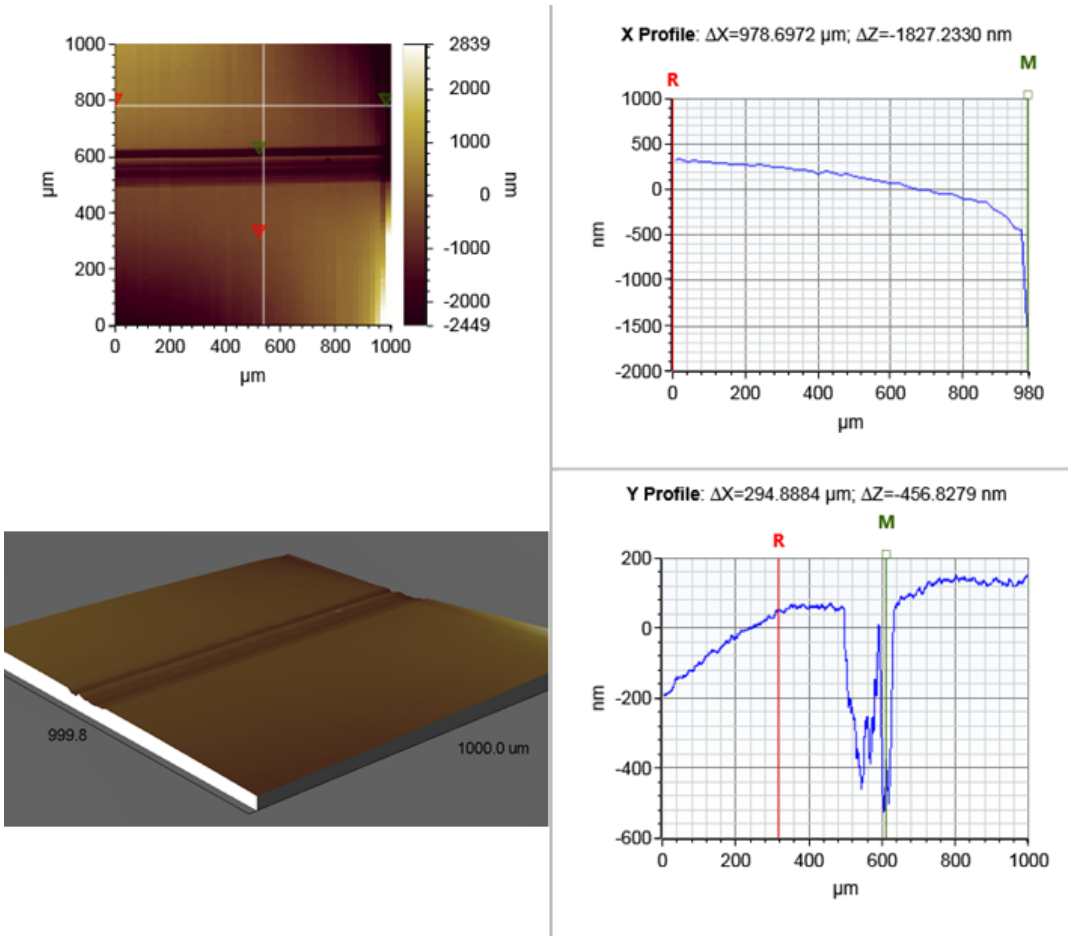


Figura 4.33: Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 200^{o}C a -450V.

O procedimento antes descrito também foi realizado para os filmes depositados a 300^{o}C. Na figura 4.34 e figura 4.35 mostra-se o perfil para as amostras depositadas a 300^{o}C para -150V e -450V, respectivamente. Nelas observamos um comportamento bem similar ao apresentado pelos filmes a 200^{o}C. Os valores de profundidade foram 1008 nm e 988 nm, respectivamente. Estes filmes foram desgastados até chegar ao substrato, embora a -450V não foi observado este efeito no espectro de tribologia. Estes valores assim como o procedimento podem ser vistos na figura representativa para cada filme.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

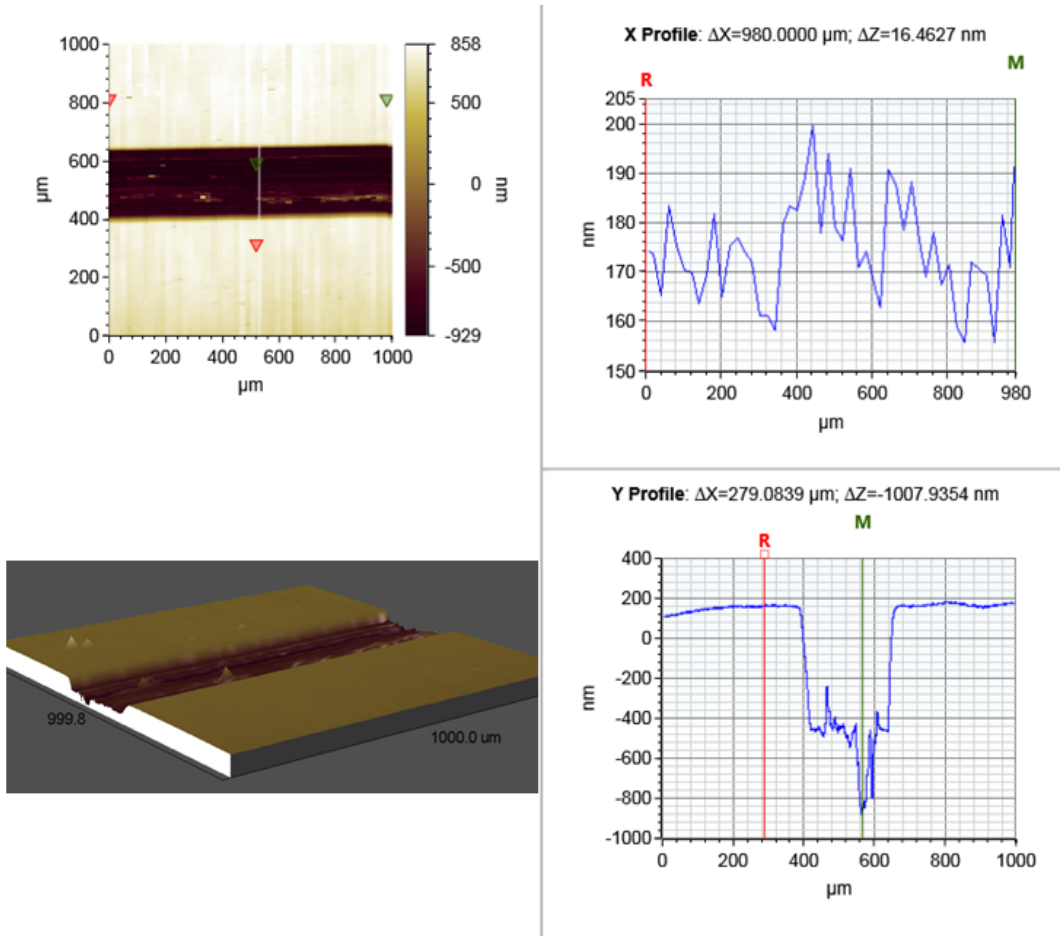


Figura 4.34: Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300°C e -150V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

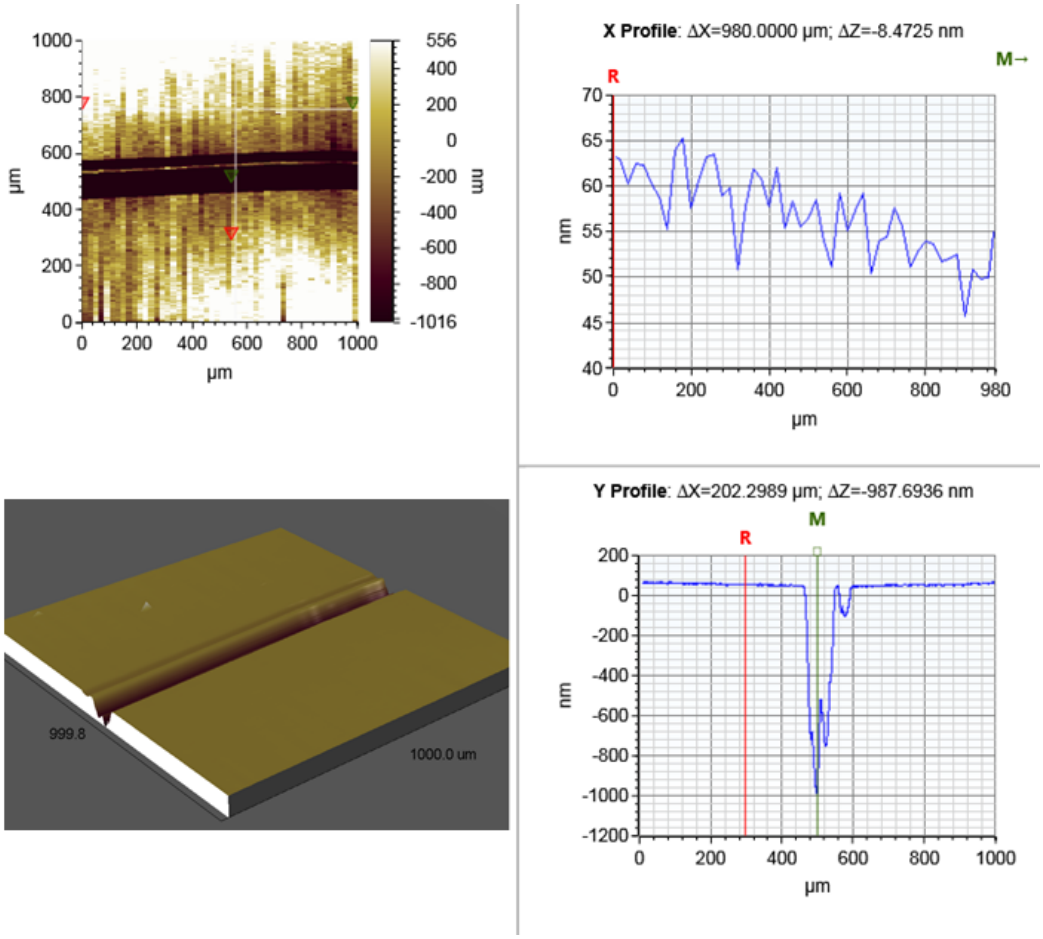


Figura 4.35: Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300^{o}C e -450V.

Na figura 4.36 mostra-se a taxa de desgaste e a relação Si/C para os filmes de HMDSN a diferentes temperaturas e tensões de autopolarização. Observamos uma relação do desgaste e a concentração de silício em relação ao carbono. As amostras com menor concentração de silício mostraram um maior desgaste. Nós não identificamos mudanças apreciáveis no coeficiente de atrito.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

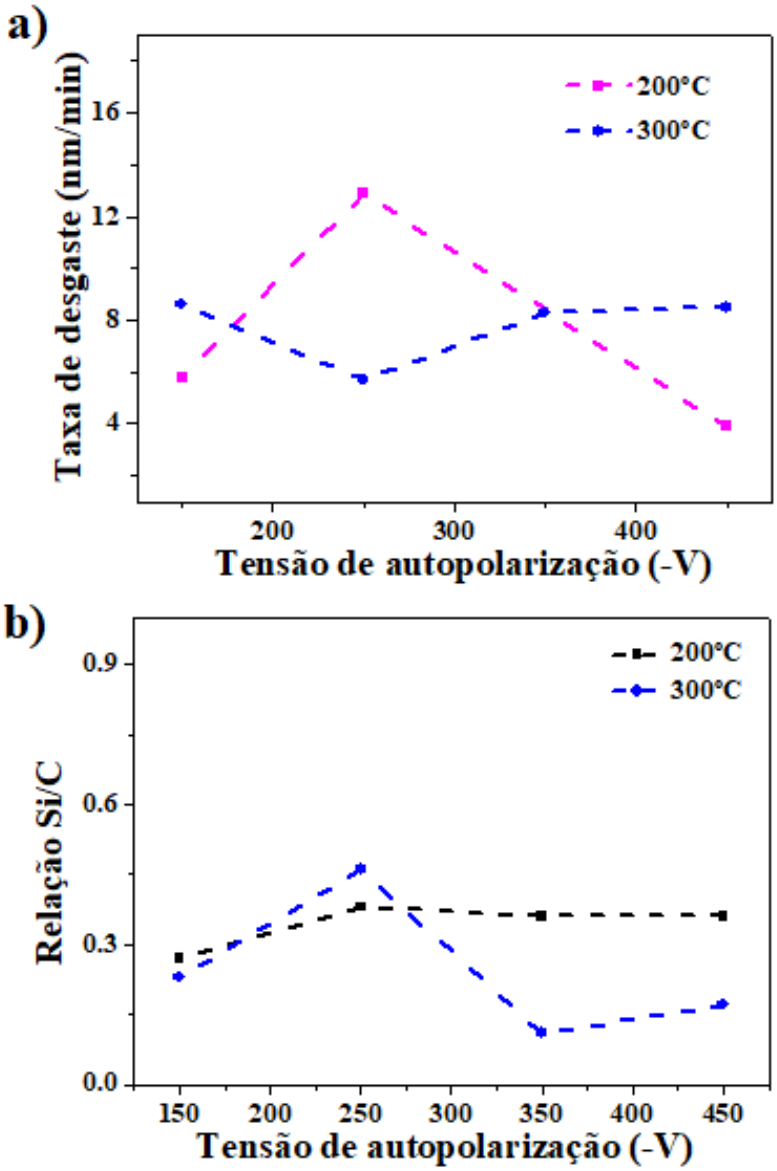


Figura 4.36: a) Taxa de desgaste e b) relação Si/C para 200^{o}C e 300^{o}C.

4.3 Deposição de filme de a-C:H sobre o filme de HMDSN/aço

Após a deposição dos filmes obtidos com o precursor HMDSN, buscamos verificar a adesão de filmes de DLC sobre aço, utilizando o filme de HMDSN como camada adesiva. O filme depositado foi estudado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A medida foi feita com um canhão de elétron por emissão de campo e operado a 1kV. O modelo do microscópio utilizado foi um JEOL JSM 6701F e seu operador foi o Dr. Dunieskys G. Larrude. A amostra foi medida em cima da lâmina de silício clivadas e observada de perfil lateral. O filme usado como camada adesiva foi depositado a 300^{o}C e a tensão

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

de autopolarização foi de -250V. Este filme foi depositado por um tempo mais curto, que o descrito nos resultados para obter uma camada mais fina. Para a deposição do filme de a-C:H escolhemos o metano como gás precursor, e o resultado obtido foi a deposição de um filme que não sofreu delaminação. Uma imagem deste filme depositado pode ser vista na figura 4.37, onde podemos diferenciar três regiões e duas interfaces. A espessura dos filmes de HMDSN foi de 190,6 nm e a camada depositada com metano foi de 421,9 nm, enquanto a espessura total foi de 606,3 nm.

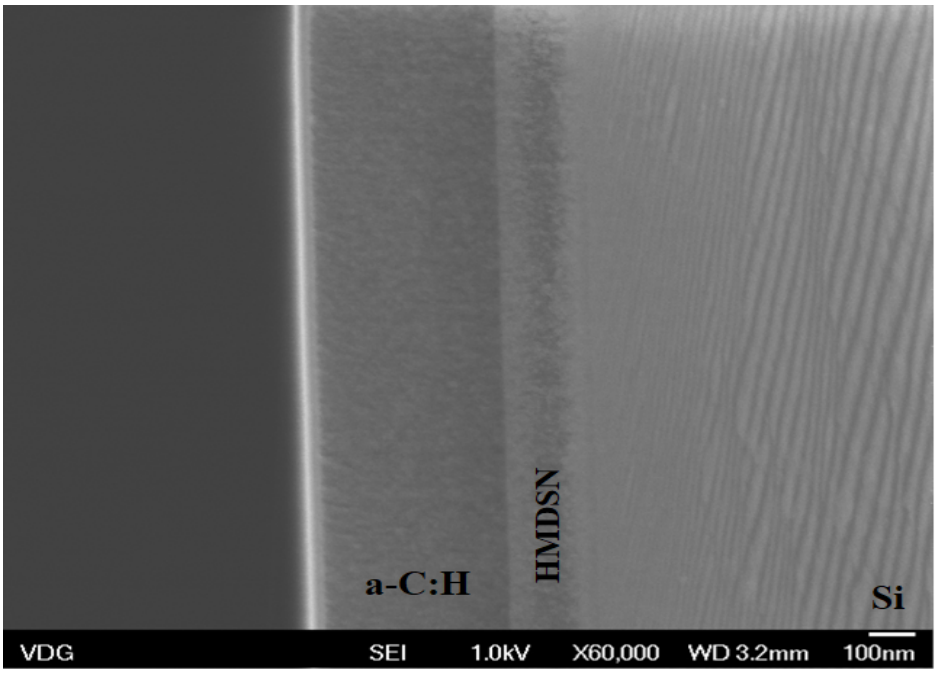


Figura 4.37: Imagem de MEV do fime de HMDSN (camada adesiva) mais o filme depositado de a-C:H obtida por PECVD.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

4.4 Sumário dos filmes de HMDSN

Os resultados principais dos filmes obtidos com HMDSN por PECVD foram resumidos em forma de tópicos nesta seção.

- Os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C mostraram uma boa adesão no substrato de aço, enquanto os filmes a 25^{o}C delaminaram totalmente do substrato. A maior taxa de deposição foi para os filmes depositados a 200^{o}C.
- Os espectros Raman mostraram que os filmes têm carbono com hibridização sp^2. A presença destas ligações no filme pode ser devido à desfragmentação da molécula do HMDSN já que não apresenta a ligação C-C e

recombinação no filme. Além disso todos os filmes mostraram um fundo luminescente e um pico característico de carbono amorfo que foi deconvoluído em duas banda (D e G), onde os filmes depositados a -150V não mostraram a presença do pico devido ao fundo luminescente ou pode ser a pouca quantidade de ligação C-C (sítios sp^2). Este fundo luminescente é a evidência que os filmes tem um carácter polimérico e que a -150V esse carácter é mais polimérico.

- Os espectros de infravermelho mostraram que à medida que aumentava a tensão de autopolarização a ligação C-H diminuía. Em -350V a ligação Si-NH_2 esteve presente no filme a 300^{o}C. Em todos os espectros de infravermelho foram observadas as ligações Si-N e Si-C.
- No espectro de XPS foi observado que o nitrogênio se liga preferencialmente com o silício (Si-N), esta ligação também foi verificada nos espectros de infravermelho. A maior porcentagem foi das ligação C-C, esta ligação está presente nos espectros Raman indicando a contribuição dos sítios sp^2 . Os espectros de XPS mostraram contaminação por oxigênio, que pode ter ocorrido pela exposição do filme ao ambiente na saída da câmara de deposição. Cabe ressaltar que a concentração atômica do nitrogênio é pequena, da ordem de 5%.
- Os filmes mostraram-se bastante lisos com uma rugosidade rms da ordem de 0,2nm e uma topografia bastante homogênea.
- Os filmes menos estressados são os depositados a 200^{o}C e para cada série a -150V. Os filmes a -250V mostraram as maiores tensões internas que estiveram entre 1,8 e 1,4 GPa para ambas temperaturas.
- Os filmes são duros e foram crescidos com uma espessura suficiente para as medidas de dureza não sofrerem a influência do substrato. O filme mais duro foi a -350V a 300^{o}C, o valor de dureza foi de 21,3 GPa.
- O coeficiente de atrito foi da ordem de 0,25, quando comparado ao substrato de aço que foi de 0,8. A maior taxa de desgaste foi 16 nm/min para os filmes depositados a 200^{o}C em -250V e a menor foi 4 nm/min a -450V. A 300^{o}C a taxa de desgaste foi quase contante 8 nm/min com uma variação em -250V de 6nm/min.
- O filmes de HMDSN mostraram ser um boa camada adesiva para o DLC em superfícies de aço.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

5
Resultados e discussão dos filmes de HMDSO

Neste capítulo iremos apresentar as caracterizações estruturais, mecânicas e tribológicas dos filmes de Hexametildissiloxano (HMDSO). As análises foram feitas com os mesmos equipamentos e procedimentos descritos no capitulo anterior.

5.1
Caracterização estrutural e química dos filmes de HMDSO

5.1.1
Taxa de deposição

A taxa de deposição dos filmes foi determinada a partir de medidas de perfilometria sobre os substratos de aço. A razão entre a espessura e o tempo de deposição de cada amostra nos forneceu a taxa de deposição em função da tensão de autopolarização, como pode ser visto na figura 5.1. Para os filmes depositados a 200^{o}C obteve-se a maior taxa de deposição, mostrando uma linha guia curva em forma de parábola crescente indo de 20,3 nm/min a 22 nm/min, enquanto a diferença com os filmes depositados a 300^{o}C apresento o comportamento parabólica decrescente. Os valores para a taxa de deposição dos filmes depositados a -250V e -350V para ambas temperaturas estiveram muito próximos, mas os valores a 200^{o}C foram levemente maiores. Em geral, esta diminuição na taxa de deposição para os filmes a 300^{o}C pode ser devido à maior temperatura.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

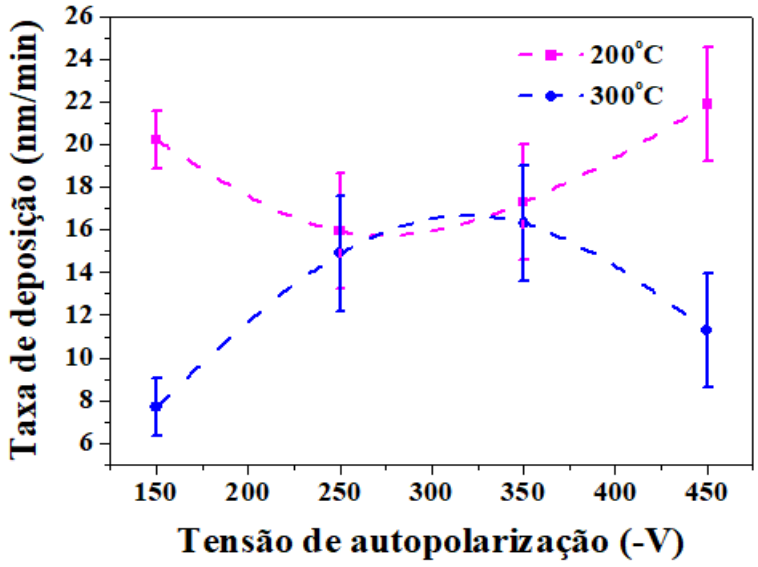


Figura 5.1: Taxa de deposição dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Na tabela 5.1 se pode observa as espessuras para cada filmes depositados a diferentes temperaturas.

Tabela 5.1: Espessuras dos filmes de HMDSO depositados a 200^{o}C e 300^{o}C.

HMDSO	Tensão de autopolarização (-V)	Espessuras (nm)	
		200^{o}C	300^{o}C
	150	2428	923
	250	956	894
	350	1038	977
	450	1313	678

5.1.2 Espectroscopia Raman

O espectro Raman das amostras depositadas sobre o aço a 200^{o}C e 300^{o}C são mostradas na figura 5.2. Os filmes depositados com tensão de autopolarização maior que -250V apresentaram um pico largo correspondente às bandas D e G, e um fundo luminescente característico de filmes de a-C:H poliméricos. Ademais, pode-se observar na figura que os picos mostraram uma pequena variação na sua intensidade com aumentando da tensão de autopolarização, embora para 200^{o}C a intensidade dos picos foram menores

que para os filmes a 300^{o}C. Os filmes depositados a -250V para ambas temperaturas mostraram um pico bem menos intenso. Além disso, a -150V para ambas temperaturas não foi possível fazer a análise, visto que estes filmes apresentaram um fundo luminescente e também podem estar associados à não desfragmentação da molécula ocasionando poucos carbonos ligados a átomos de carbono com hibridização sp^2.

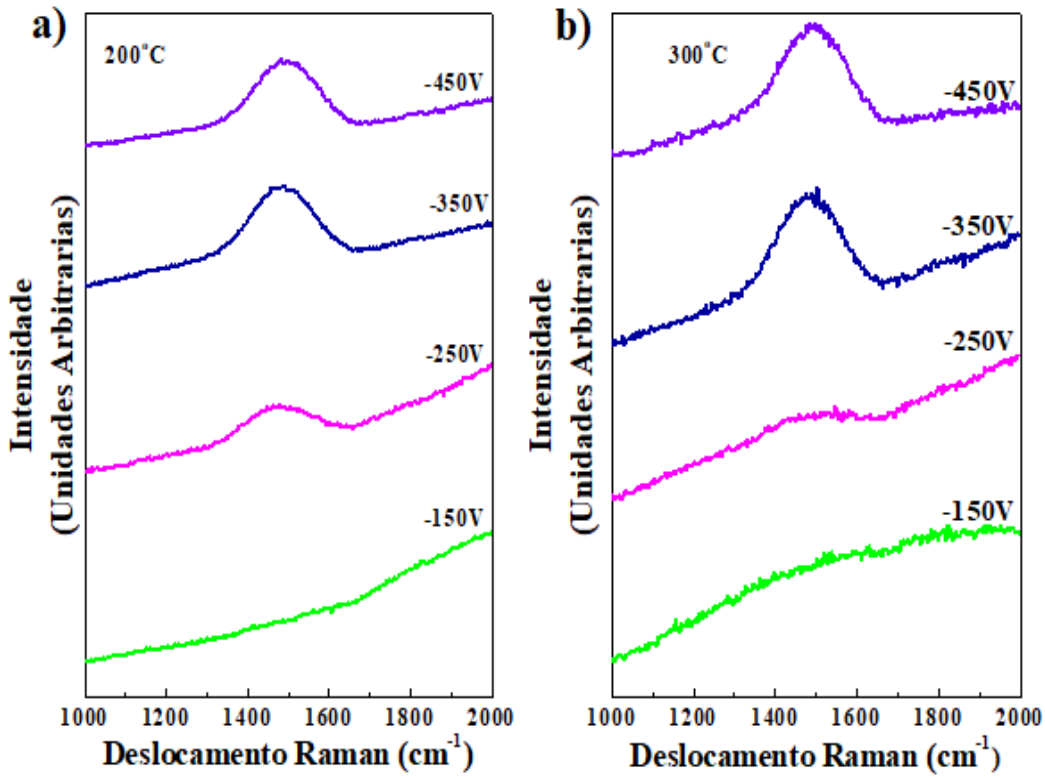


Figura 5.2: Espectros Raman das amostras de HMDSO a diferentes tensões de autopolarização e diferentes temperaturas, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C.

Os espectros Raman para cada amostra foram deconvoluídos em dois picos associados à banda D (1349 cm^{-1}) e banda G (1569 cm^{-1}) como podem ser vistos na figura 5.3 e na figura 5.4 para cada uns dos filmes depositados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

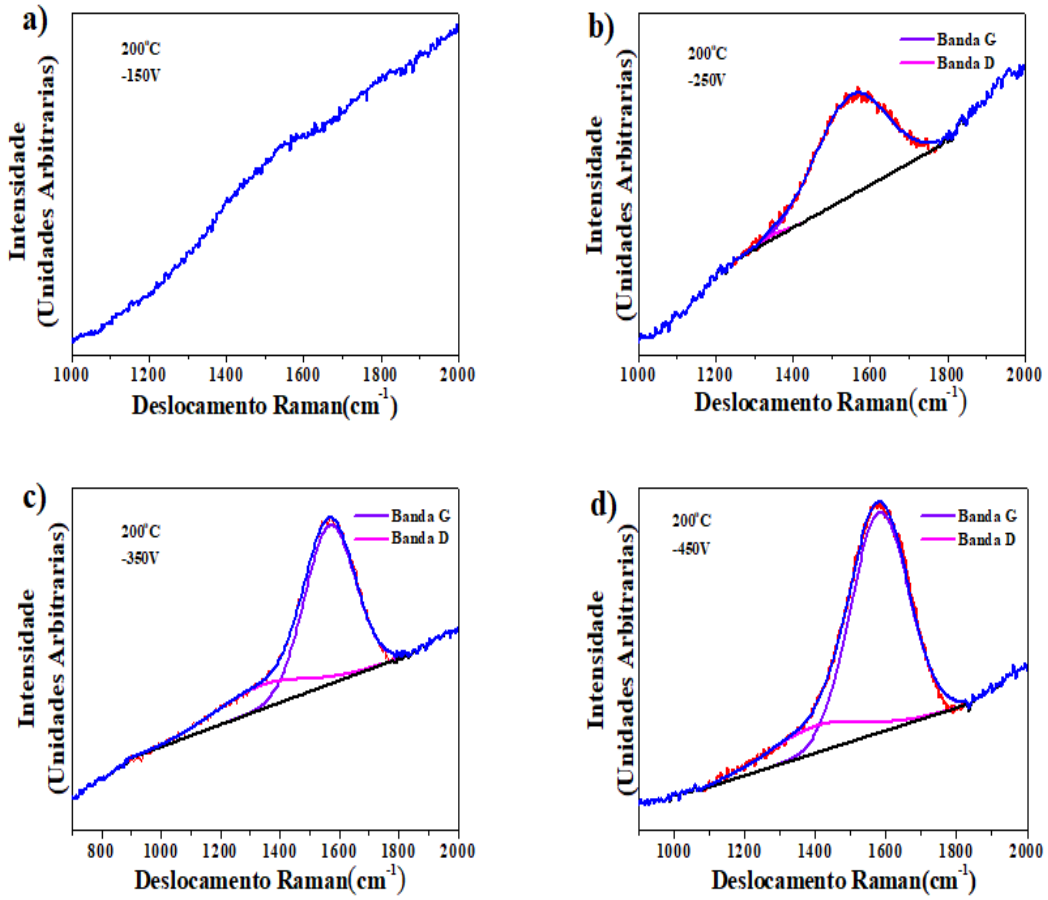


Figura 5.3: Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDSO a uma temperatura de 200°C e a diferentes tensões de autopolarização: a) -150V (não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

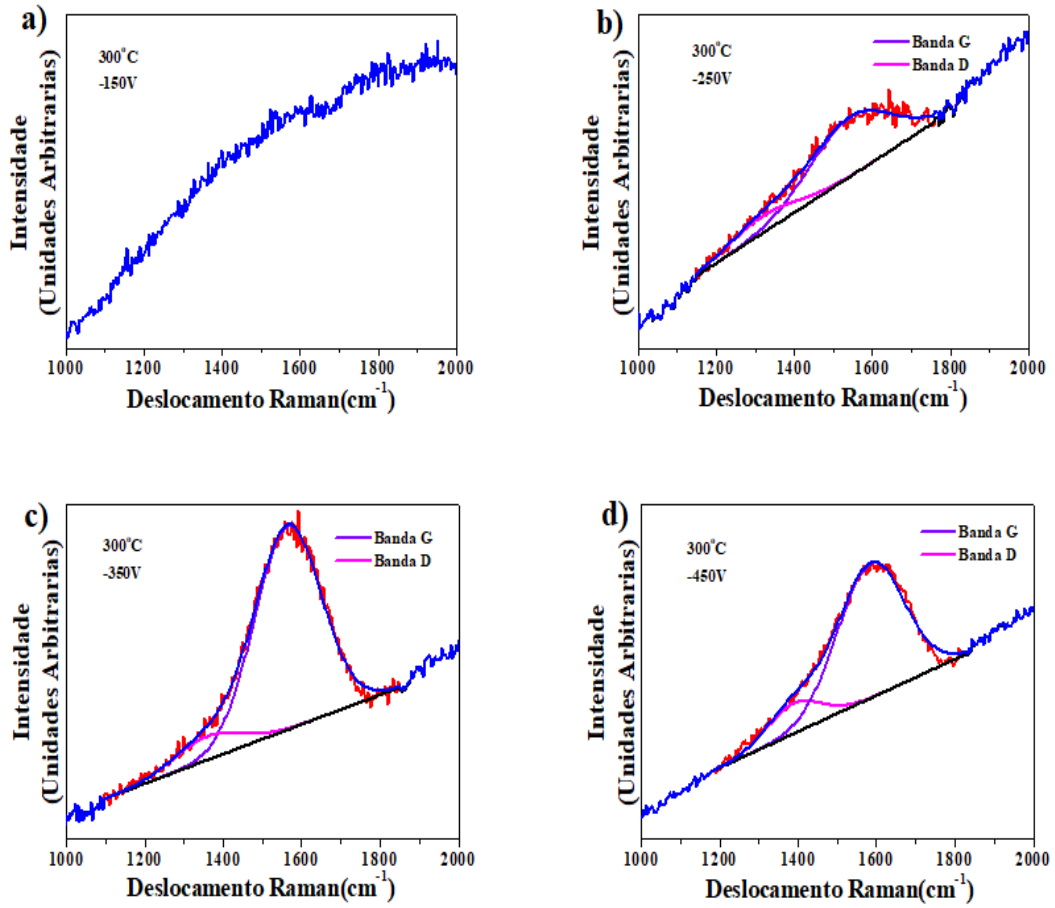


Figura 5.4: Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDSO a uma temperatura de 300^{o}C e a diferentes tensões de autopolarização: a) -150V(não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V.

A largura e a posição dos picos das bandas D e G, junto com a razão I_D/I_G foram obtidas e são apresentadas nas tabela 5.2 (filmes depositados a 200^{o}C) e tabela 5.3 (filmes depositados a 300^{o}C). Na tabela 5.2 temos que a posição da banda D aumenta de 1307 cm^{-1} para 1393 cm^{-1} enquanto suas larguras aumentam de 190 cm^{-1} a 323 cm^{-1}. Para a banda G sua posição sofre um deslocamento de 1550 cm^{-1} para 1582 cm^{-1} e suas larguras são praticamente constantes. A razão I_D/I_G mostra uma pequena diminuição de 0,22 para 0,19. Em geral, o comportamento grafítico destes filmes aumentou em função da tensão de autopolarização. Isto está baseado na posição da banda G.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Tabela 5.2: Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 200^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada.

Tensão de autopolarização (-V)	Banda D		Banda G		I_D/I_G
	Posição D (cm^{-1})	FWHM D (cm^{-1})	Posição G (cm^{-1})	FWHM G (cm^{-1})	
150	—	—	—	—	—
250	1307	190	1550	198	0,22
350	1349	305	1569	200	0,20
450	1393	323	1582	197	0,19

Para os filmes depositados a 300^{o}C, a tabela 5.3 mostra que a posição da banda D sofre uma variação de 1374 cm^{-1} para 1388 cm^{-1} e uma diminuição em -350V de 1358 cm^{-1} com uma largura de 200 cm^{-1}, enquanto a sua largura para -250V e -450V foi de 160 cm^{-1}. Para a banda G, sua posição sofre um deslocamento de 1560 cm^{-1} para 1585 cm^{-1}, suas larguras são constante enquanto a razão I_D/I_G mostra uma diminuição de 0,28 para 0,12 para filmes depositados a -350V, o que pode estar relacionado á diminuição dos domínios grafíticos no filme.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Tabela 5.3: Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 300^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada.

Tensão de autopolarização (-V)	Banda D		Banda G		I_D/I_G
	Posição D (cm^{-1})	FWHM D (cm^{-1})	Posição G (cm^{-1})	FWHM G (cm^{-1})	
150	—	—	—	—	—
250	1374	160	1560	210	0,28
350	1358	200	1565	200	0,12
450	1388	160	1585	200	0,18

Na Figura 5.5 pode-se observar a comparação das relações de intensidade I_D/I_G em função da tensão de autopolarização para os filmes depositados a 200^{o}C (curva rosa) e 300^{o}C (curva azul), respectivamente.

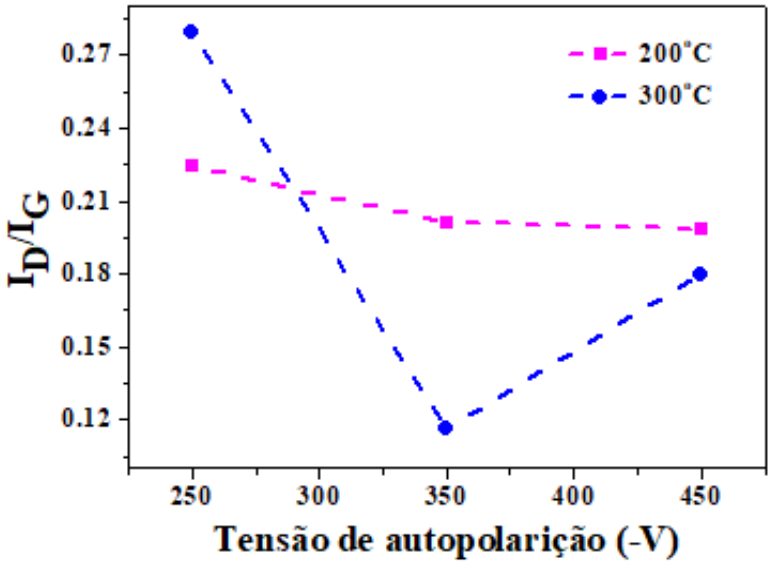


Figura 5.5: Razão das intensidades I_D/I_G para os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

5.1.3
Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de infravermelho dos filmes obtidos por HMDSO foram caracterizados na região de 400-4000cm^{-1}, para ambas temperaturas (200^{o}C e 300^{o}C) e em função das tensões de autopolarização. Nos espectros da figura 5.6 para os filmes depositados sobre silicio a 200^{o}C observa-se que a -150V, entre 500-1195 cm^{-1}, existem duas bandas muito pronunciadas correspondentes às ligações Si-C e Si-O-Si(64),(65),(66), enquanto o pico em 1250 cm^{-1} corresponde à ligação Si-CH_3 (66), e entre 1633-2630 cm^{-1} há ligações Si-H (27),(65) e entre 2630-3640 cm^{-1} temos ligações C-H (29),(65),(66). No espectro dos filmes depositados a maior tensão de autopolarização observa-se que os dois picos na faixa de 500-1195 cm^{-1} são mantidos, tendo uma variação nas suas intensidades. A ligação Si-C aumenta enquanto a ligação Si-O-Si diminui, também observa-se no espectro que o pico de Si-CH_3 desaparece com aumento da tensão de autopolarização. Na faixa de 1350-3796 cm^{-1} ocorreu a sobre posição das bandas na região das ligações C-H e Si-H, podendo inferir uma possível desfragmentação da molécula.

Nos espectros da figura 5.6b para os filmes depositados a 300^{o}C observa-se que em -150V até -350V, as bandas entre 1350-3796 cm^{-1} se sobrepoem, enquanto a -450V não se observou esta sobreposição. Por outra lado, a -350V foi observado uma banda em 1726 cm^{-1} correspondente à ligação C=O (27),(66) que está indicado com uma seta na figura. Para esta mesma tensão

de autopolarização e para -150V foi possível identificar a ligação Si-CH_2-Si (27),(67) em 1353 cm^{-1}.

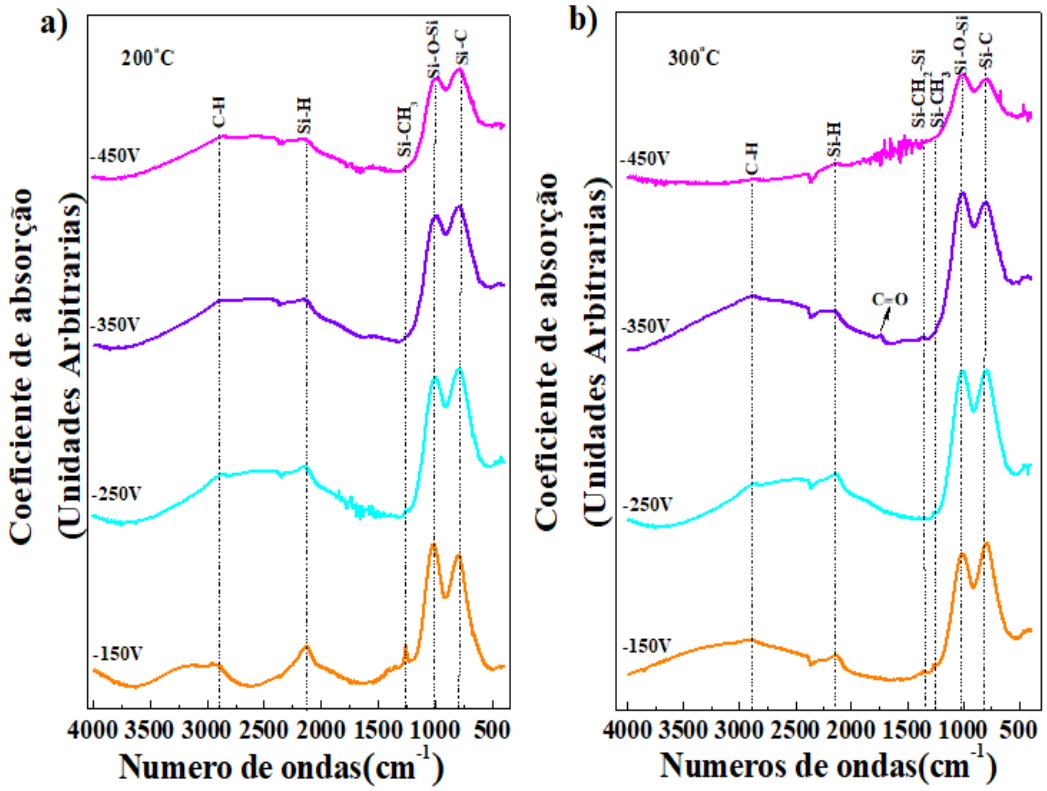


Figura 5.6: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos filmes depositados a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C a diferentes tensões de autopolarização.

Cabe ressaltar que para os filmes depositados a 300^{o}C observou-se a existência duas bandas muito pronunciadas entre 500-1195 cm^{-1} correspondentes às ligações Si-C e Si-O-Si, estas bandas apresentaram uma variação nas suas intensidades, comportamento contrário aos filmes depositados a 200^{o}C. A intensidade da banda referente à ligação Si-C diminuí enquanto a intensidade da ligação Si-O-Si aumenta. No entanto o espectro a -150V, na região entre 1350-3796 cm^{-1}, foi diferente para os filmes depositado a 200^{o}C, esta diferença pode ser vista também em filmes a -450V.

5.1.4
Espectroscopia de fotoelétrons induzido por Raios-X

Os filmes de HMDSO depositados sobre aço foram analisados utilizando a espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x para identificar os elementos químicos presentes na superfície e suas respectivas ligações químicas. Na figura 5.7a se mostra o espectro exploratório do filme depositado a 200^{o}C

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

com uma tensão de autopolarização -150V. Neste espectro foram identificados os picos correspondentes ao silício (Si2s e Si2p), carbono (C1s) e oxigênio (O1s) nas posições 101eV (Si2p), 284,5eV e 533eV, respectivamente. Em todas as amostras depositadas com HMDSO se encontraram os mesmos elementos químicos. Os espectros de cada elemento presente nas amostras foram obtidos com alta resolução. Os espectro foram deconvoluídos aplicando-se a mesma metodologia e critério do capítulo anterior. Na figura 5.7b se mostra o espectro do pico de carbono deconvoluído em três picos correspondentes às ligações C-Si, C-C e C-O com energias de ligação 283,2±0,2 eV, 284,5±0,2 eV, e 286,3±0,2 eV, respectivamente (68), (69).

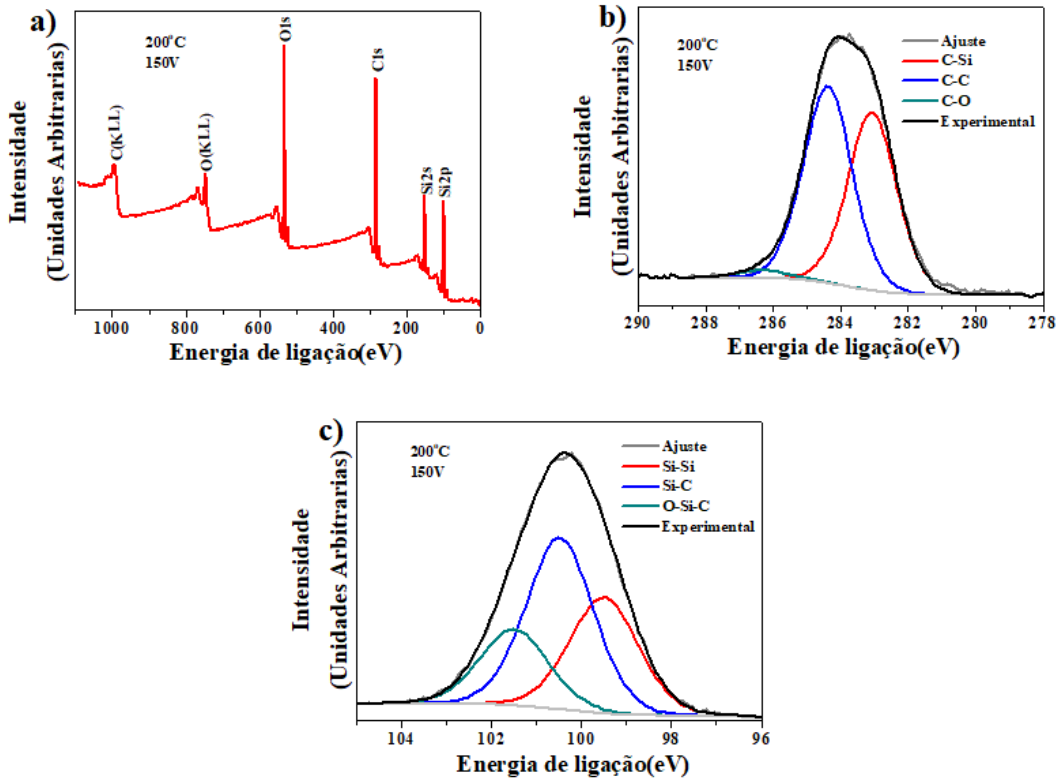


Figura 5.7: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V.

Na figura 5.7c se mostra o pico de silício deconvoluído em três picos correspondentes às ligações Si-C, Si-Si, O-Si-C com energia de ligação 100,4eV, 99eV e 101,5eV (69), (70).

Para o filme depositado a -350V com 200^{o}C, a figura 5.8a mostra-se o espectro exploratório onde se obtiveram os mesmo elementos químicos que a -150V. Assim como para o análise dos picos de carbono e silício obteve-se as mesmas deconvoluções (ver figura 5.8).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

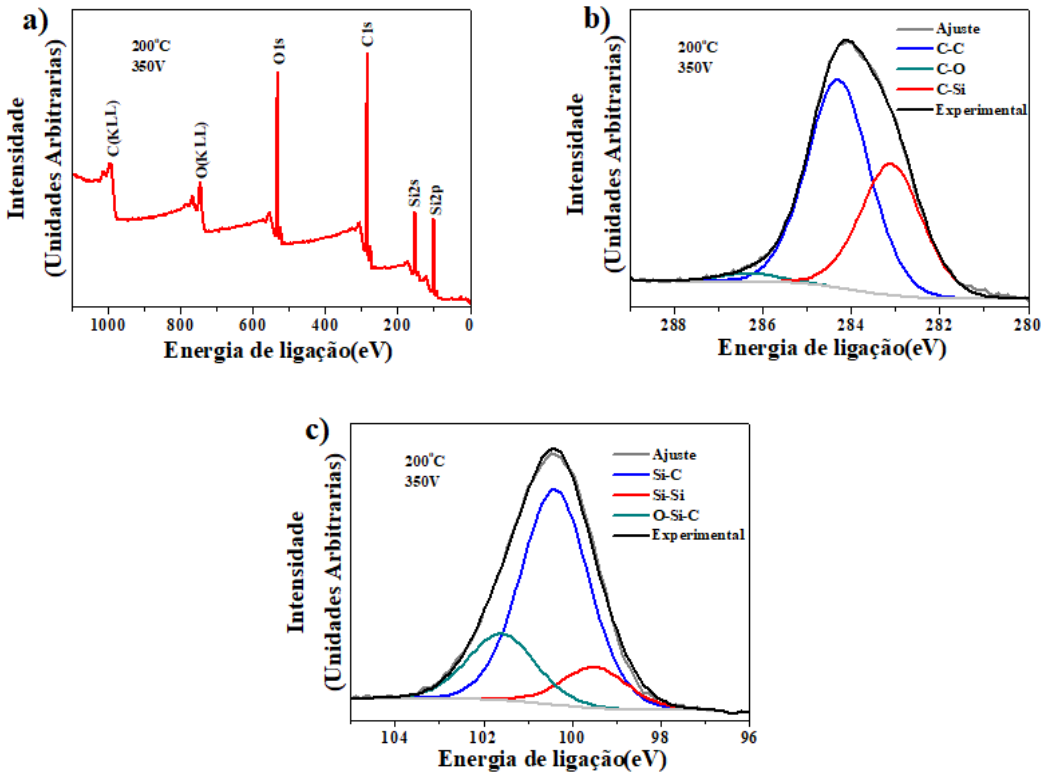


Figura 5.8: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V.

Para os filme depositado a 300^{o}C e fazendo o mesmo tipo de análise que para 200^{o}C, temos o espectro explorativo para -150V, mostrado na figura 5.9a, no qual foram identificados os picos correspondentes ao silício (Si2s e Si2p), carbono (C1s) e oxigênio (O1s) nas posições 101eV (Si2p), 284,5eV e 533eV, respectivamente. Na figura 5.9b é mostrado o espectro do pico de carbono deconvoluído em três picos correspondentes às ligações C-Si, C-C e C-O com energias de ligação 283,2±0,2 eV, 284,5±0,2 eV e 286,3±0,2 eV, respectivamente. No Apêndice se podem apreciados os espectros correspondentes aos filmes depositados não descritos neste capítulo (para 200^{o}C e 300^{o}C). Na figura 5.9c temos o espectro de silício que mostra as mesmas ligação que para os filmes a 200^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

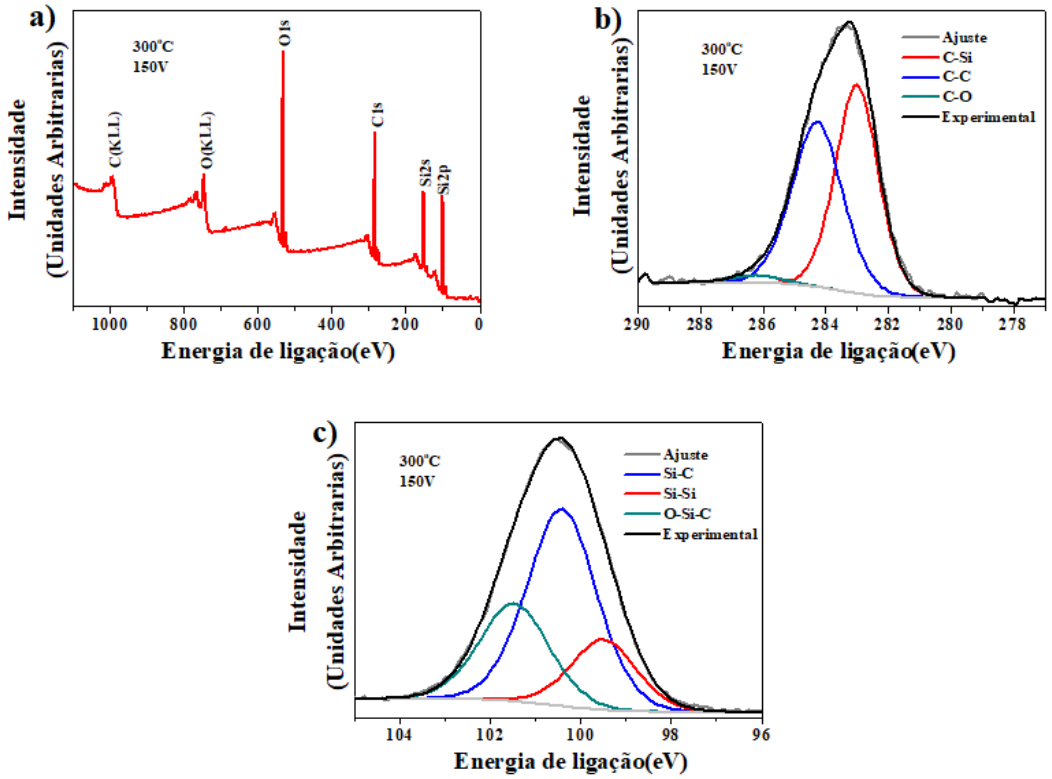


Figura 5.9: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V.

Na figura 5.10 Estão os espectros para cada elemento do filme depositado a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V, observam-se as mesmas ligações que para os outros filmes. As ligações apresentam diferentes porcentagens de concentração para cada filme, que podem ser vistas na figura 5.11 e na figura 5.12. Na tabela 9.3 e tabela 9.4 que estão no apêndice observa-se os valores.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

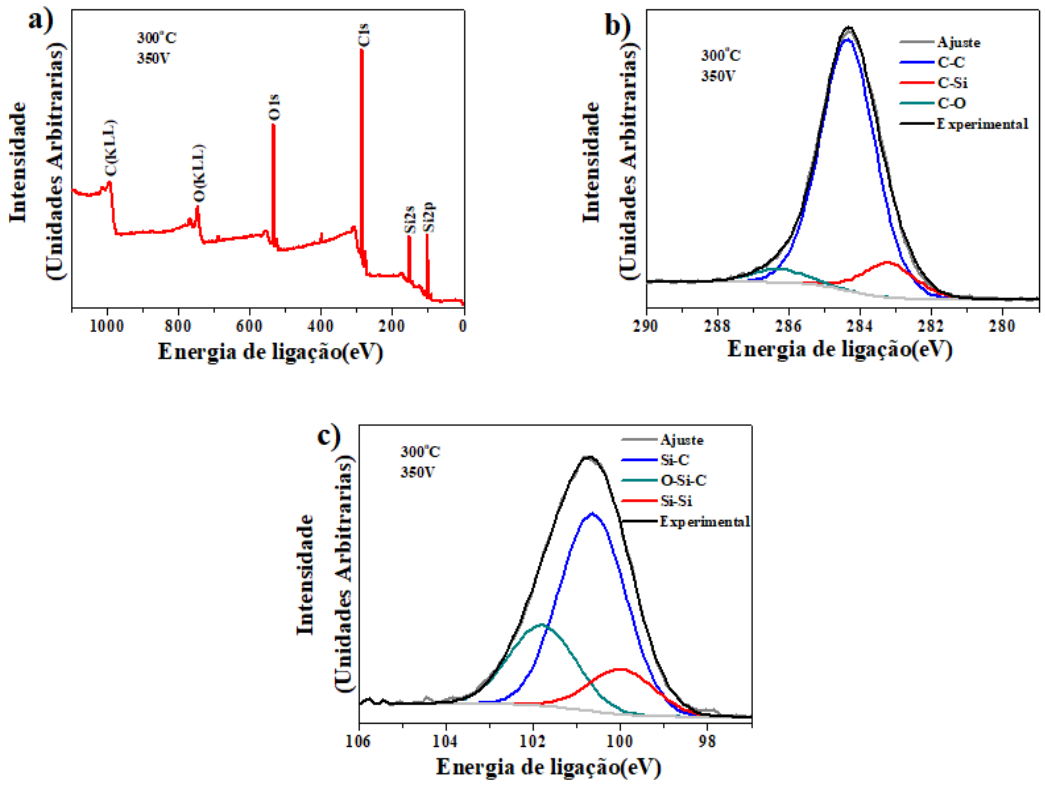


Figura 5.10: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V.

A porcentagem das ligações em função da tensão de autopolarização para os filmes a 200^{o}C são mostrados na figura 5.11a. Nela podemos observar que as ligações C-C tem um aumento com a tensão de autopolarização, mostrando a maior concentração em -450V e a menor concentração de ligações C-Si, entretanto a concentração de C-O se mantém constante. Na figura 5.11b a ligação Si-C aumenta com a tensão de autopolarização mostrando a maior concentração em -450V. A ligação Si-Si apresenta uma queda em -350V e a ligação O-Si-C mostra seu maior valor nesta mesma tensão de autopolarização.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

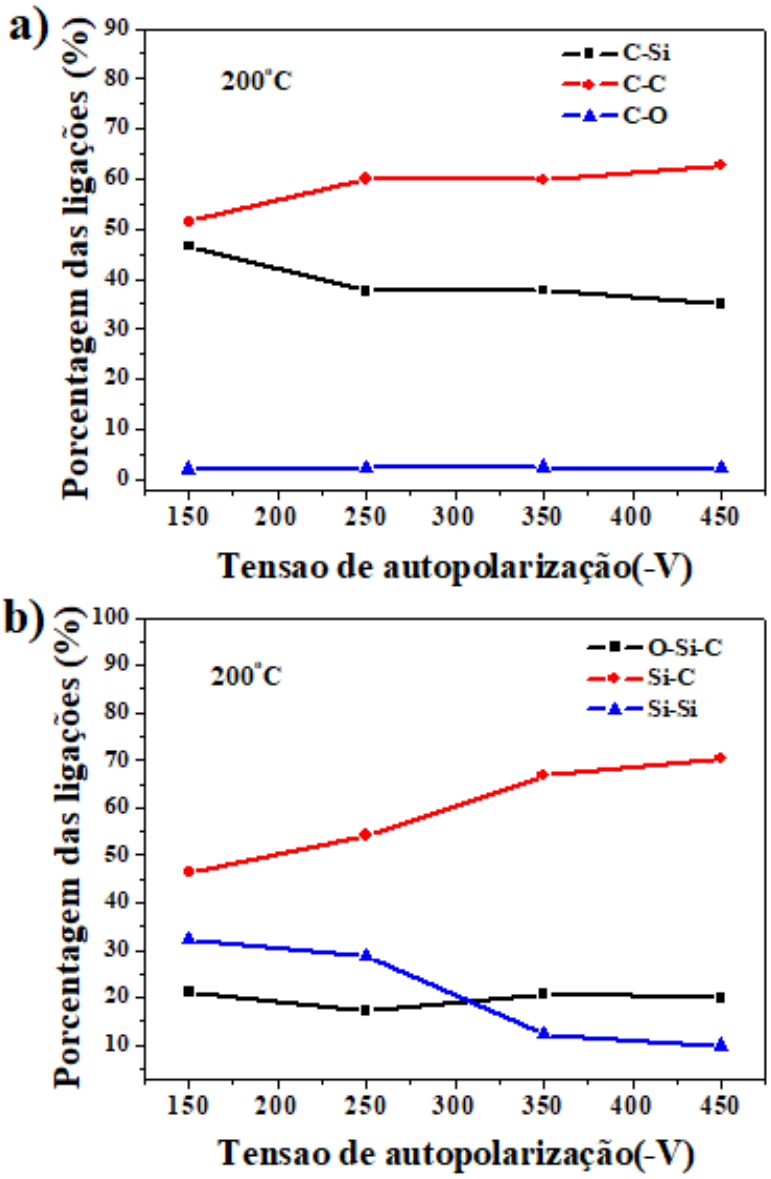


Figura 5.11: Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono e b) silício para filmes depositados a 200^{o}C com diferentes tensões de autopolarização.

Na figura 5.12a são mostradas as porcentagem das ligações em função da tensão de autopolarização para os filmes a 300^{o}C, onde as ligações C-C apresentam uma pequena oscilação crescente em valor desde -150V a -450V, em quanto um comportamento similar é observado para a ligação C-Si mas decrescente em valor. A concentração de C-O se mantêm constante. Por outro lado na figura 5.12b se observa que a ligação Si-C aumenta com relação a tensão de autopolarização mostrando a maior concentração em -450V. A ligação Si-Si tem o mesmo comportamento que a ligação C-C, enquanto a ligação O-Si-C tem uma pequena diminuição em -250V mantendo-se constante para tensões

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

de autopolarização maiores. Apesar de o carbono ser o elemento mais ligado aos átomos de silício, as ligações entre silício e oxigênio estão presentes em concentrações semelhantes.

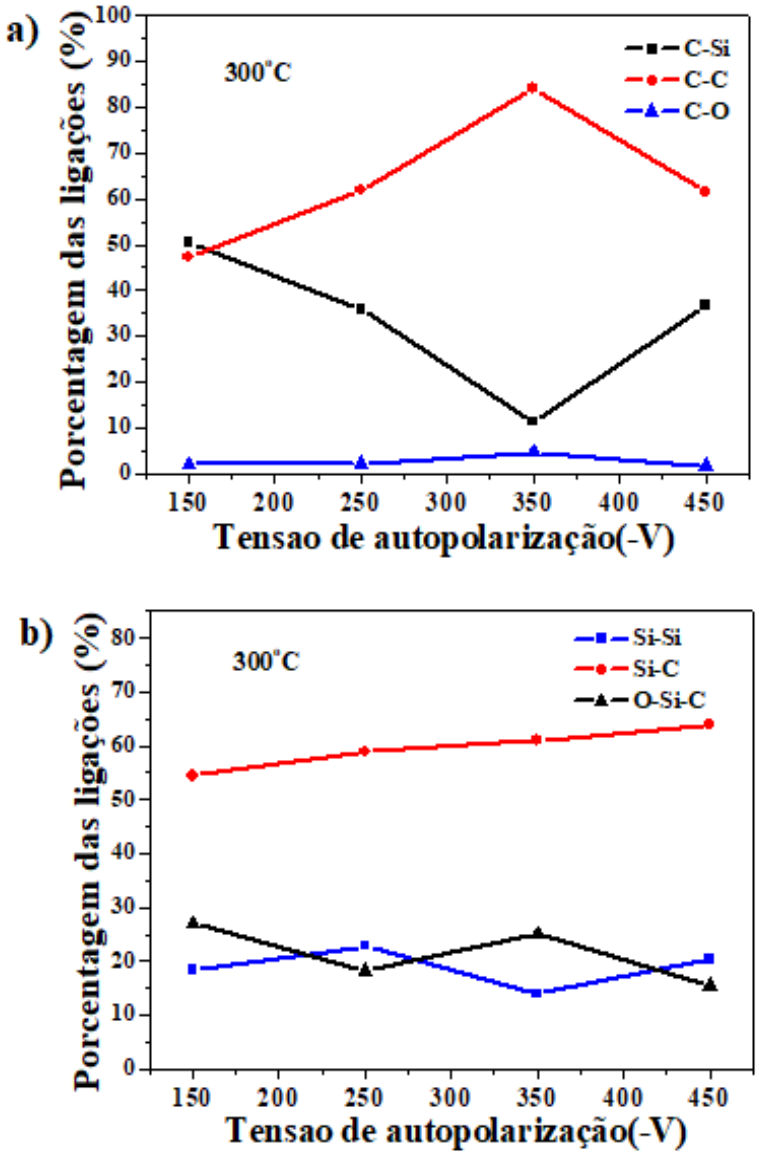


Figura 5.12: Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono e b) silício para filmes depositados a 300^{o}C com diferentes tensões de autopolarização.

As concentrações atômicas totais relativas para cada elemento, correspondente para cada filme depositado a 200^{o}C e 300^{o}C, podem ser vistas na figura 5.13. A concentração atômica relativa do carbono em função da tensão de autopolarização se manteve quase constante na faixa de 52-59% nos filmes a 200^{o}C, embora para -150V o carbono tinha apresentado a menor concentra-

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

ção. Diferentemente, o oxigênio apresentou sua maior concentração, mantendo-se quase constante na faixa de 23-27% para as outras tensões, para o silício observou-se que foi mantido o valor de 19%. Para 300^{o}C com tensão de autopolarização -350V, o carbono tem a maior concentração, embora, o silício e o oxigênio apresentem suas menores concentrações. Tanto para 200^{o}C como 300^{o}C, a concentração inicial de carbono é a mesma e a ligação mais presente é a de C-C, esta ligação aumenta com a tensão de autopolarização.

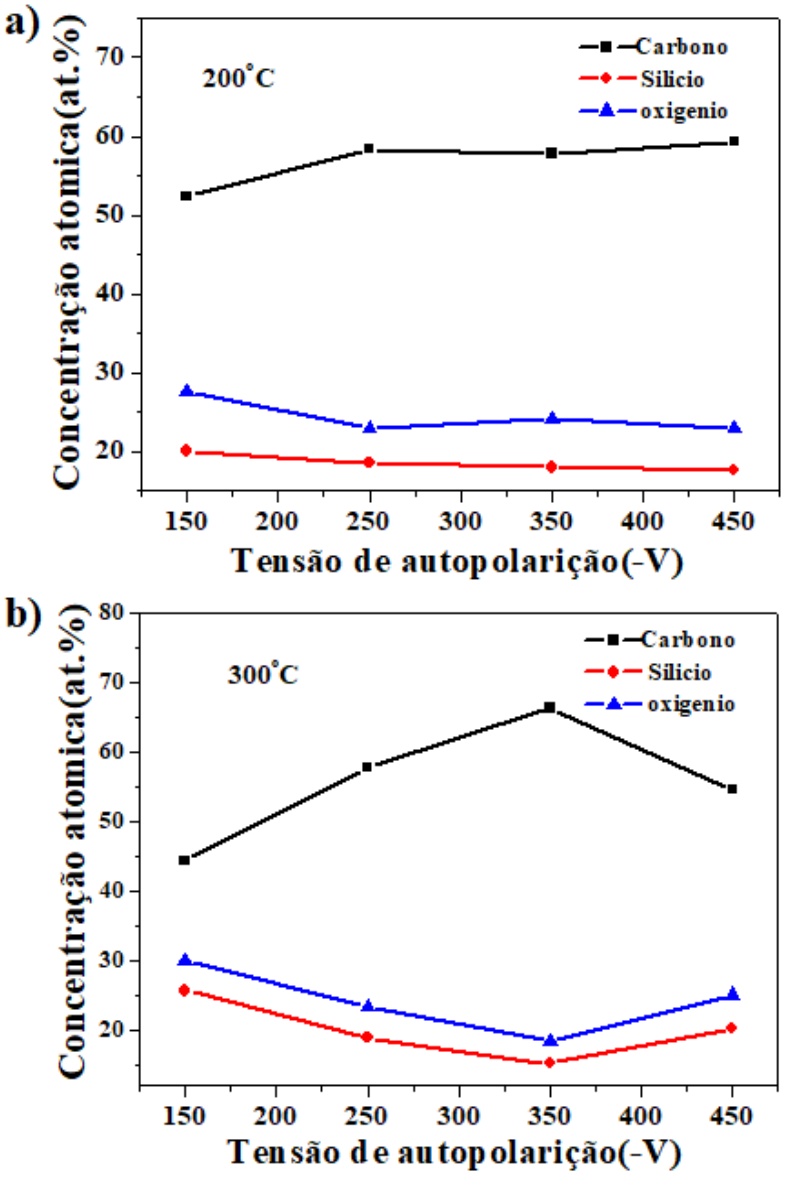


Figura 5.13: Concentrações atômicas relativas totais dos filmes, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

5.1.5
Espectroscopia de emissão óptica em descarga luminescente

GDOES (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) é um método espectroscópico para análise quantitativa e qualitativa de materiais sólidos metálicos e não metálicos. Esta técnica permite a obtenção do perfil de profundidade dos elementos químicos de uma amostra.

A fonte de descarga brilhante é enchida com gás argônio sob baixa pressão (0,5-10 hPa). É aplicado uma alta voltagem direta entre o ânodo e a amostra (catodo). Devido à voltagem DC, elétrons são liberados desde a superfície da amostra e acelerados para o anodo ganhando energia cinética. Por colisão inelástica os elétrons transferem sua energia cinética aos átomos de argônio, que causam a dissociação dos íons de argônio (Ar^+) e mais elétrons. Este efeito de avalancha se desencadeia com incremento na densidade dos portadores de carga tornando o gás argônio de isolante a condutivo. Os íons de argônio (Ar^+) são acelerados para a superfície da amosta porque há um alto potencial negativo. Os átomos que saem da amostra se difundem no plasma onde colidem com elétrons com alta energia. Durante estas colisões, a energia é transferida a estes átomos promovendo-lhes para estados excitados de energia. Quando estes átomos retornam ao estado fundamental, emitem luz com um comprimento de onda característico, ver figura 5.14.

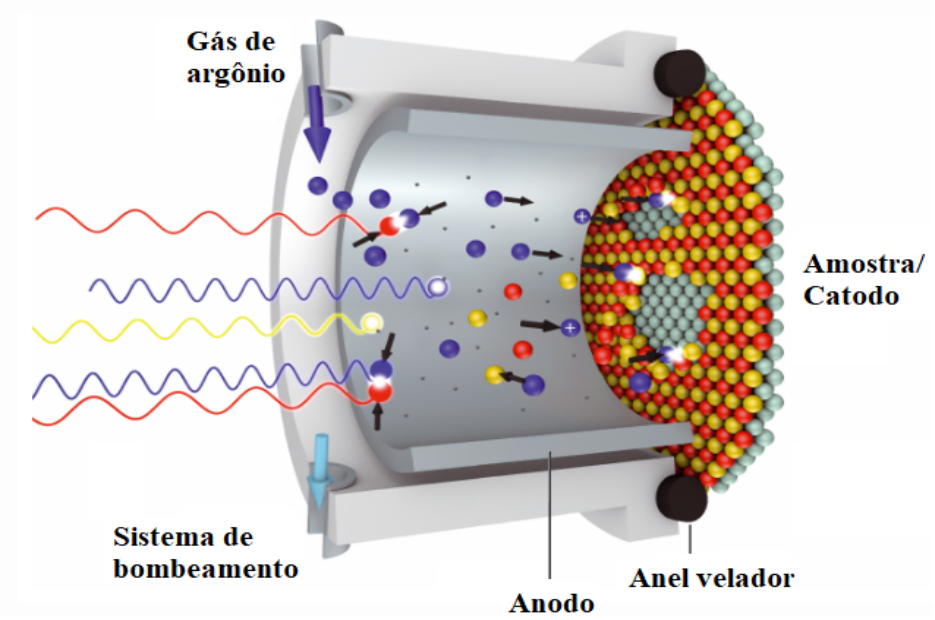


Figura 5.14: Esquema da câmara de análises(54).

A luz passa através de uma fenda óptica batendo em uma grade de difra-

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

ção (de foma côncavo) onde a luz é espalhada em suas componentes espectrais que são detectadas pelo sistema (CCD), ver figura 5.15. A intensidade das linhas é proporcional à concentração dos elementos correspondentes no plasma (57).

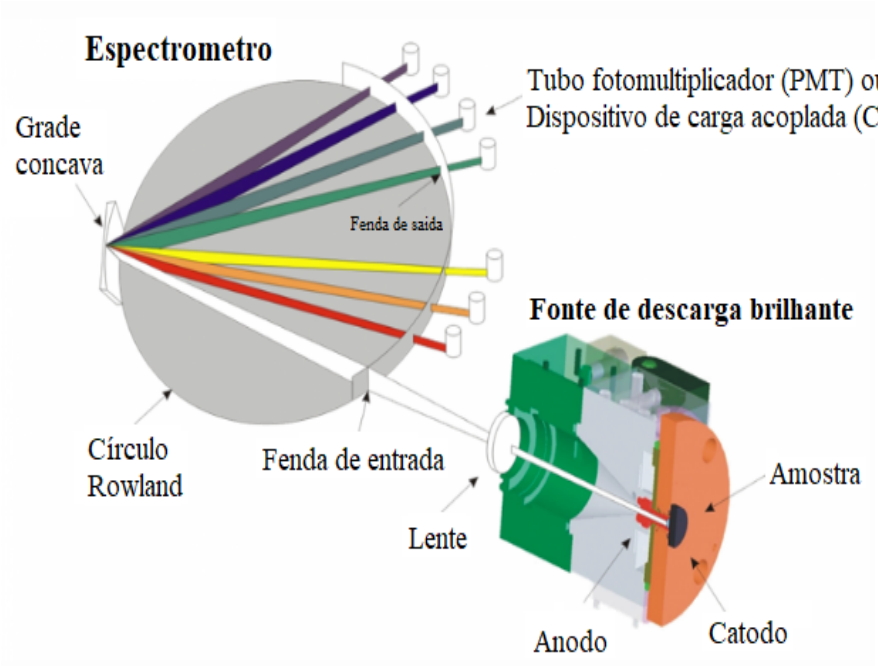


Figura 5.15: Esquema representativo do espectrômetro (57).

As medidas de espectroscopia de emissão óptica em descarga luminescente (GDOES) foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) pelo professor Carlos Figueroa, no equipamento HORIBA GD-*Profiler* 2.

Na figura 5.16 temos as medidas de GDOES para as amostras depositadas sobre silício a 200^{o}C, na qual pode-se observar a intensidade com relação à profundida dos filmes. A linha pontilhada em todos os espectros indica a interface entre o filme (lado esquerdo) e o substrato (lado direito). Os filmes têm em sua composição química, carbono, hidrogênio, silício e oxigênio. Os elementos que apresentam maior intensidade são o carbono e o hidrogênio para filmes depositados em -150V. A medida que aumenta a tensão de autopolarização, a intensidade do hidrogênio diminui, enquanto o carbono se mantém sempre com a maior intensidade. O silício tem a maior intensidade em -150V e a menor para as outras tensões de autopolarização. Em -350V o comportamento é um pouco diferente, já que na superfície do filme temos maior concentração de oxigênio. Para os filmes depositados a 300^{o}C as medidas de GDOES tiveram um comportamento semelhante que a 200^{o}C com a

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

única diferença para o oxigênio que tem a maior intensidade em -450V (ver figura 5.17). Como o hidrogênio diminui com aumento da tensão de autopolarização, resultado corroborado pelo FTIR.

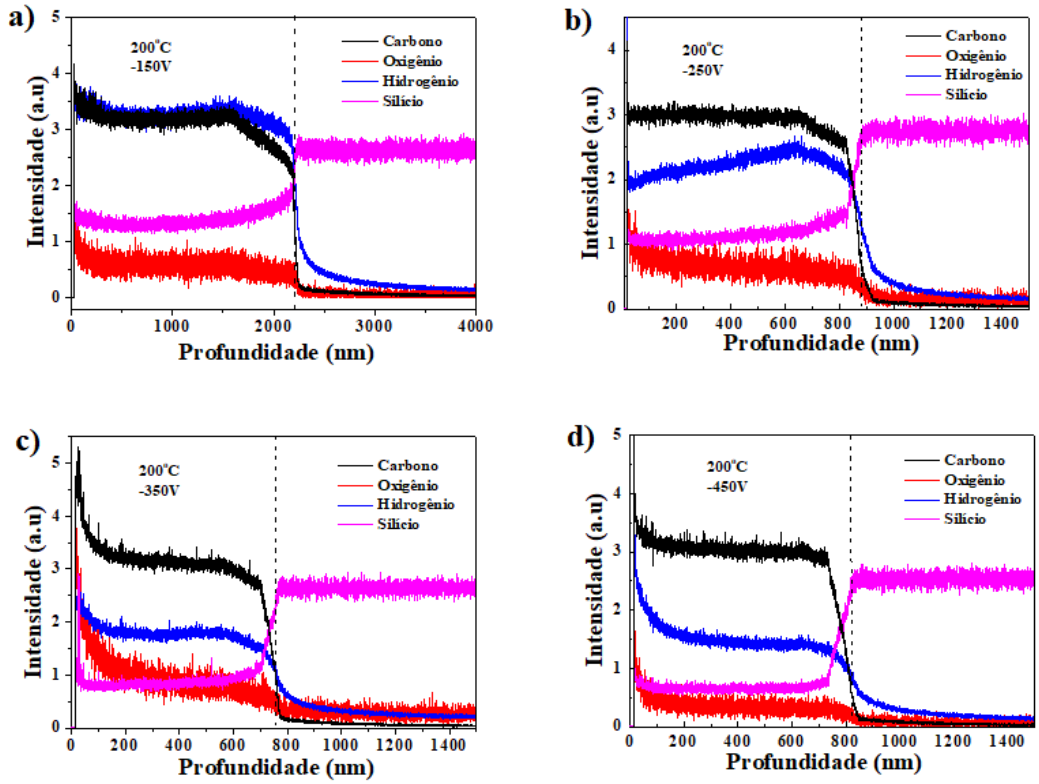


Figura 5.16: Análises de GDOES em filmes depositados a 200^{o}C. a) -150V, b) -250V, c) -350V e d) -450V. A linha pontilhada em todos os espectros indica a interface entre o filme (lado esquerdo) e o substrato (lado direito).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

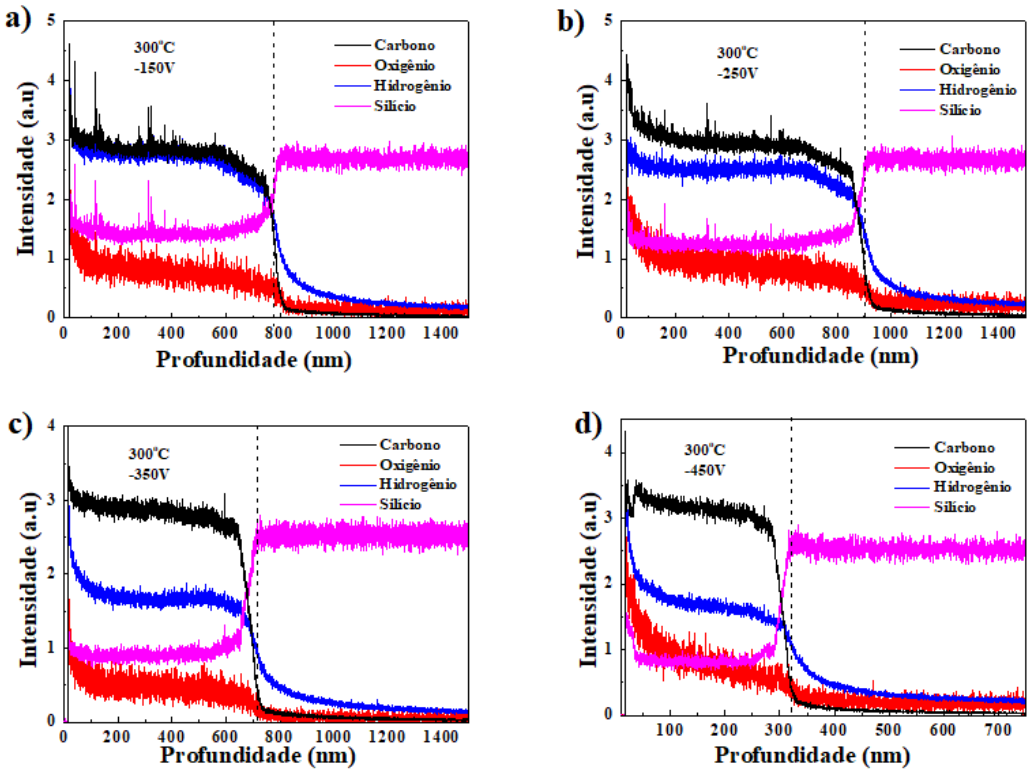


Figura 5.17: Análises de GDOES em filmes depositados a 300^{o}C. a) -150V, b) -250V, c) -350V e d) -450V. A linha pontilhada em todos os espectros indica a interface entre o filme (lado esquerdo) e o substrato (lado direito).

5.2
Caracterização morfológica e mecânica dos filmes de HMDSO

5.2.1
Microscopia de Força Atômica (AFM)

O silício foi utilizado como substrato para o análise de AFM. A figura 5.18 mostra os resultados de rugosidade dos filmes a 200^{o}C e 300^{o}C a diferentes tesões de autopolarização. A rugosidade quadrática média (RMS) apresenta uma oscilação decrescente (0,6-0,1 nm) a 200^{o}C para os valores de -150V a -450V, enquanto para 300^{o}C observou-se um comportamento oscilatório em 0,2-0,1 nm oposto ao apresentado pelos filmes a 200^{o}C, onde o máximo valor de rugosidade foi 0,5 nm em -250V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

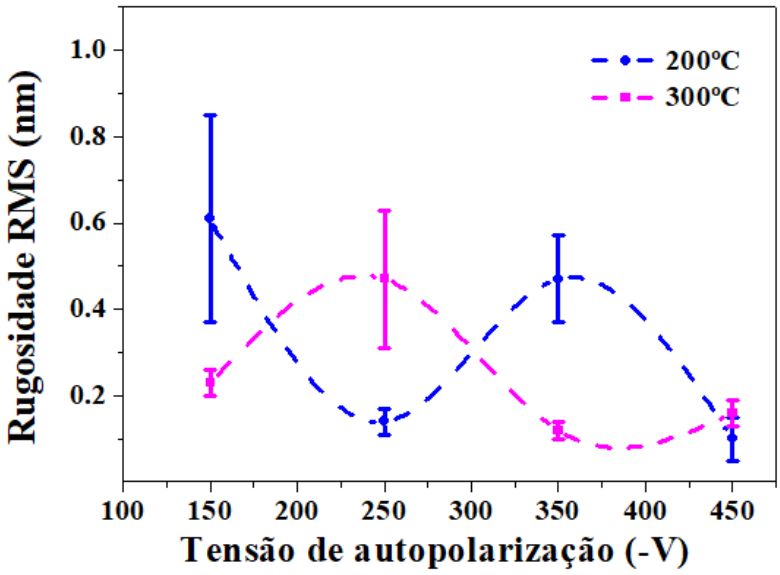


Figura 5.18: Rugosidade dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

A topografia da superfície destes filmes mostraram-se planas. Para os filmes depositados a 200^{o}C é possível ver pequenos artefatos a -150V e a -450V, com uma diferença em suas densidade, ver figura 5.19.

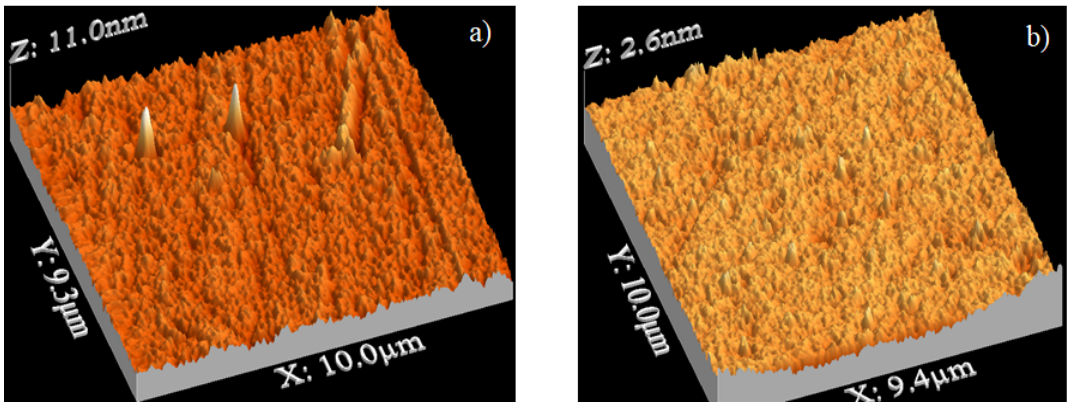


Figura 5.19: Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depositados a 200^{o}C a a) -150V e b) -450V

A figura 5.20 mostra a topografia para os filmes a 300^{o}C. A -150V e -450V continuam sendo observados os artefatos. Estes artefatos não são periódicos em altura, tampouco no plano.

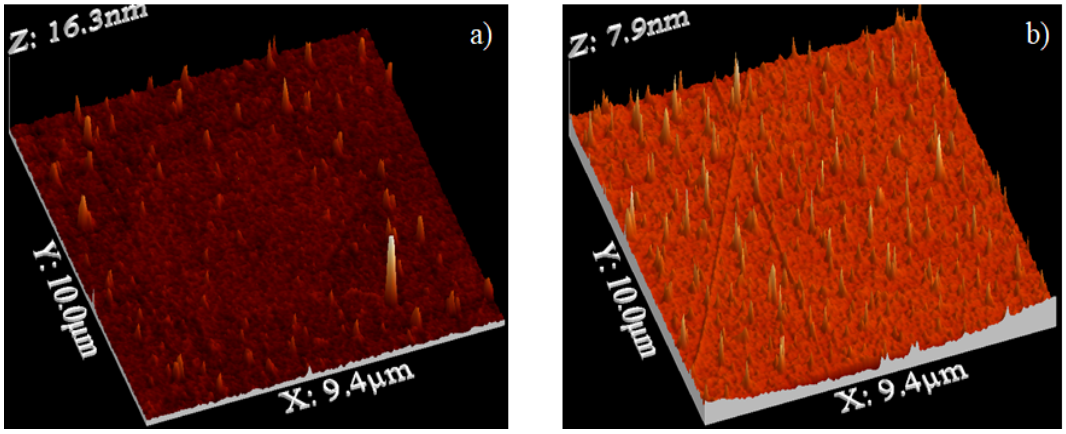


Figura 5.20: Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depostados a 300^{o}C a a) -150V e b) -450V

5.2.2
Tensão interna dos filmes de HMDSO

Os resultados da tensão interna para os filmes depositados sobre silício a 200^{o}C em função da tensão de autopolarização aumentam até chegar ao seu ponto máximo em 1,8 GPa com uma tensão de autopolarização de -350V, diminuindo a 1,2 GPa em -450V. Para os filmes depositados sobre silício a 300^{o}C, o comportamento é similar, o valor máximo obtido foi de 1,6 GPa a -350V. A redução de tensão interna nesta temperatura caiu para 1,4 GPa em -450V, ver figura 5.21. Observando ambas curvas, os filmes depositados a 200^{o}C têm a maior tensão interna em -350V. Os filmes depositados tiveram boa adesão na superfícies do substratos, após 3 anos, os filmes ainda continuaram bem aderidos ao substrato de aço inoxidável 316L.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

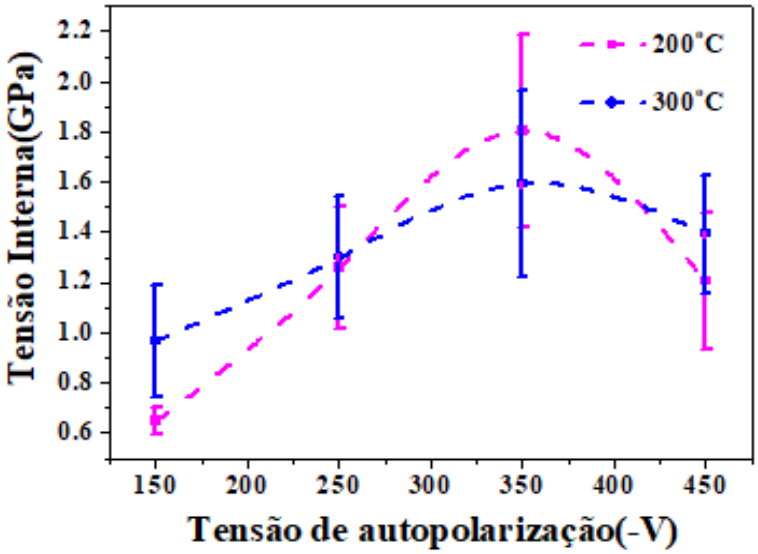


Figura 5.21: Tensão interna dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

5.2.3
Dureza dos filmes de HMDSO

As medidas de dureza em função das tensões de autopolarização para ambas temperaturas são mostradas na figura 5.22. A maior dureza obtida para filmes a 300^{o}C foi de 18 GPa e o menor valor foi 12GPa em -450V. Entretanto, a 200^{o}C o comportamento é um pouco diferente, já que a dureza do filme sintetizado a -450V foi a mais alta (17 GPa) e o filme a -150V teve o menor valor, 7,3 GPa.

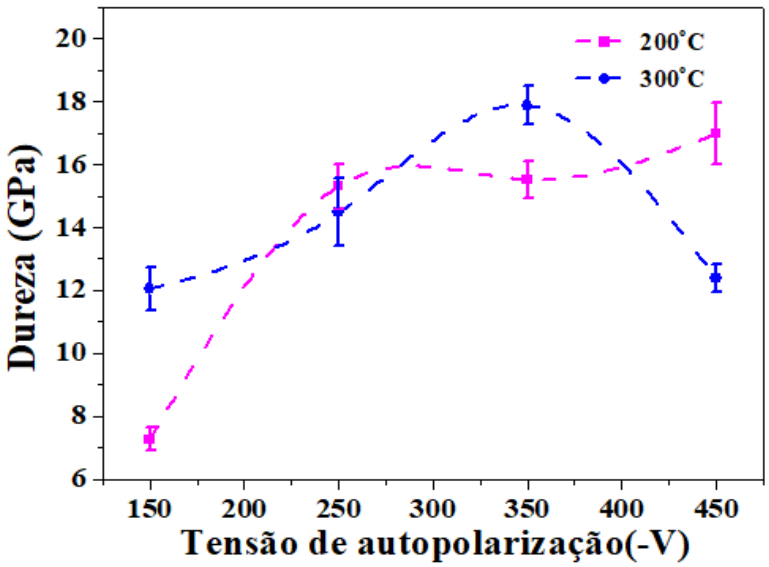


Figura 5.22: Dureza em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

Ao serem comparados os filmes depositados a 200^{o}C e a 300^{o}C, observamos que a maior temperatura levou a filmes mais duros. O comportamento é semelhante à tensão interna.

Na figura 5.23 observa-se as curvas de carga e descargas a 1000 μN, 5000 μN e 10000 μN para o filme depositado sobre subtrato de aço a -350V a 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

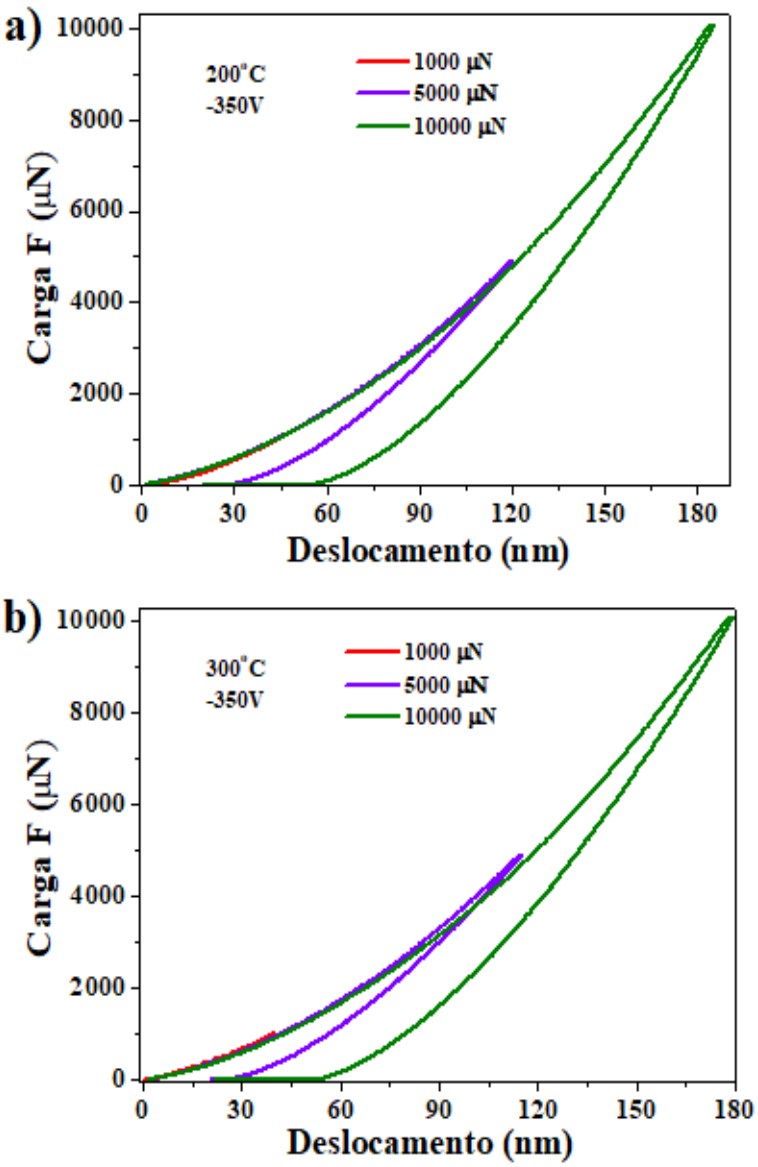


Figura 5.23: Curvas de carga e descarga a diferentes forção (1000 μN, 5000 μN, 10000 μN) sobre os filmes depositados a -350V a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação.

5.2.4
Tribologia dos filmes de HMDSO

Na Figura 5.24 observa-se o coeficiente de atrito para o aço nu (sem filme) e para as amostras depositadas sobre aço a 200^{o}C e 300^{o}C a diferentes tensões de autopolarização. O coeficiente de atrito para as amostras a 200^{o}C e 300^{o}C com relação ao aço apresentaram uma redução drástica de 0,8 a uma faixa entre 0,2 - 0,25, onde os filmes a -150V para 300^{o}C tiveram um coeficiente de atrito igual ao aço só quando o filme era desgastado.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

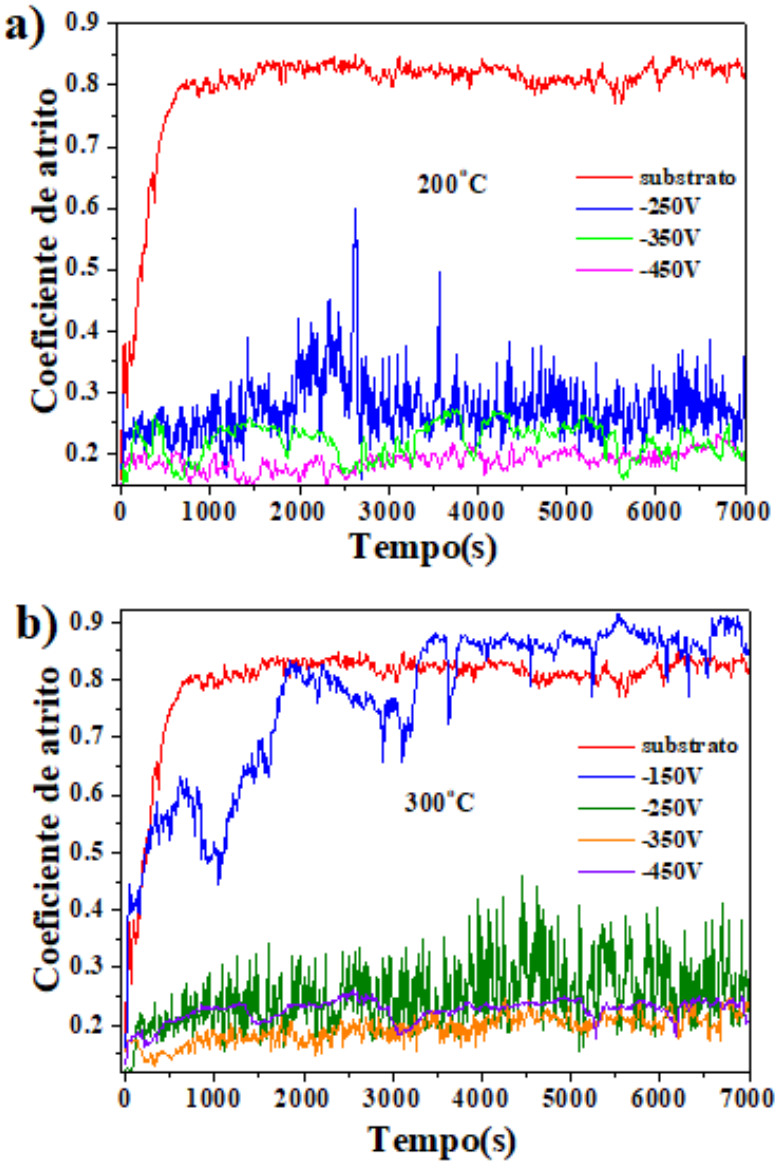


Figura 5.24: Coeficiente de atrito em função da tensão de autopolarização para os filmes depositados a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C. O tempo no eixo x é referente ao tempo em segundo(s) da análise do teste de desgaste (Tribologia).

Para cada amostra fez-se um perfil da área usada para o teste de desgaste mediante o perfilômetro, a fin de, analisar quanto material a esfera de aço removeu. Nas figura 5.25 temo o perfil para a amostra depositada a 200^{o}C a -450V. Pode-se observar que o filme a -450V o desgaste ultrapassou o filme, cuja espessura é 795,8nm. A profundidade do desgaste foi medida em relação à superfície.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

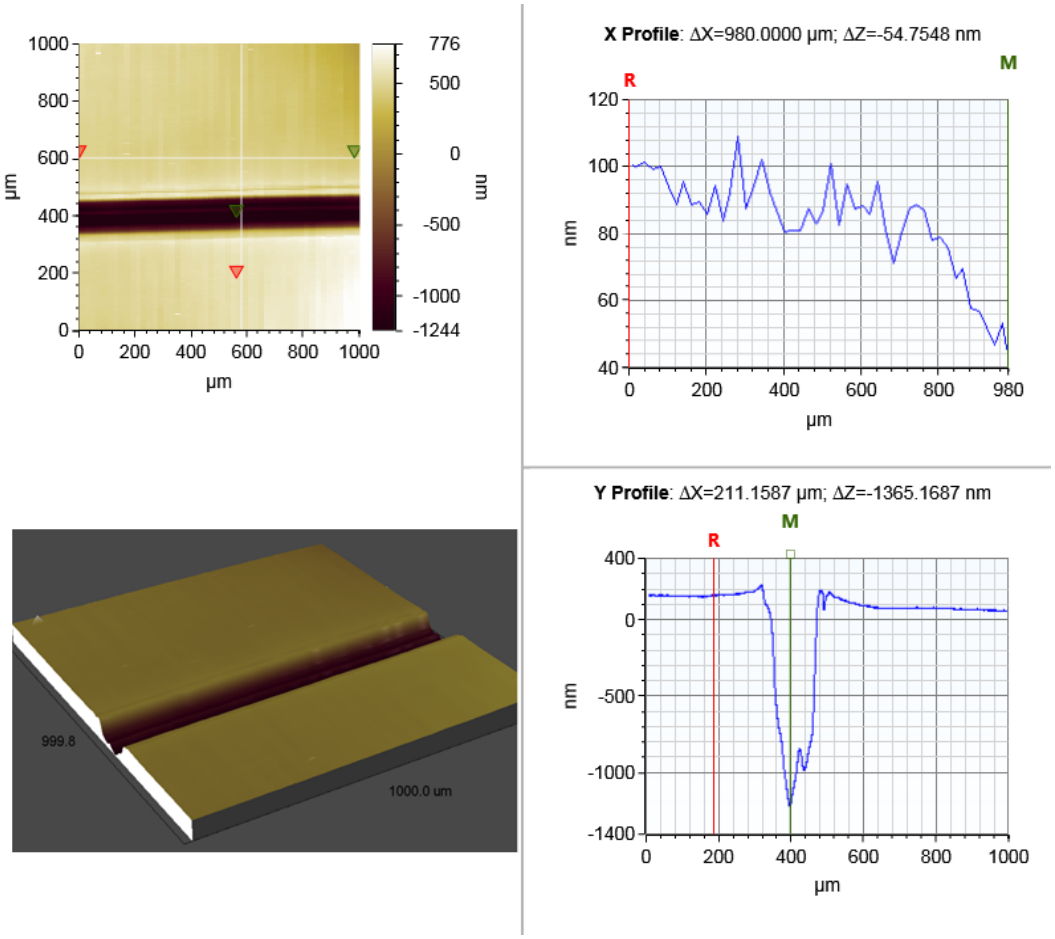


Figura 5.25: Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 200^{o}C a -450V.

O procedimento descrito anteriormente também foi realizado para os filmes depositados a 300^{o}C. Na figura 5.26 e figura 5.27 mostra-se o perfil para as amostras depositadas a 300^{o}C para -150V e -450V. Nelas observamos um comportamento bem similar ao apresentado pelos filmes a 200^{o}C. O valor de profundidade foi 282,3 nm para filme a -150V que não se desgastou, este filme tinha uma espessura de 922,9 nm, enquanto a -450V ocorreu o desgaste ultrapassando o filme, embora o espectro de tribologia não tenha mostrado esse comportamento (aumento do coeficiente de atrito).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

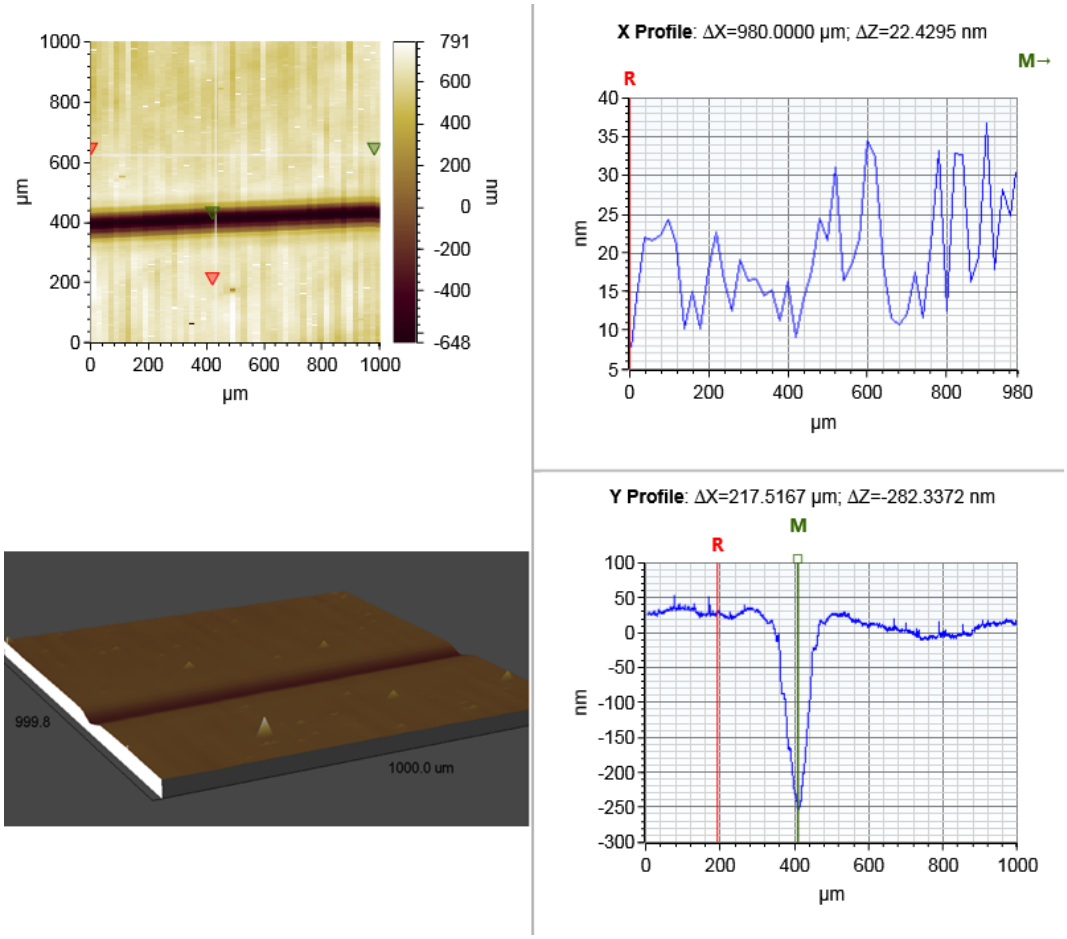


Figura 5.26: Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300°C e -150V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

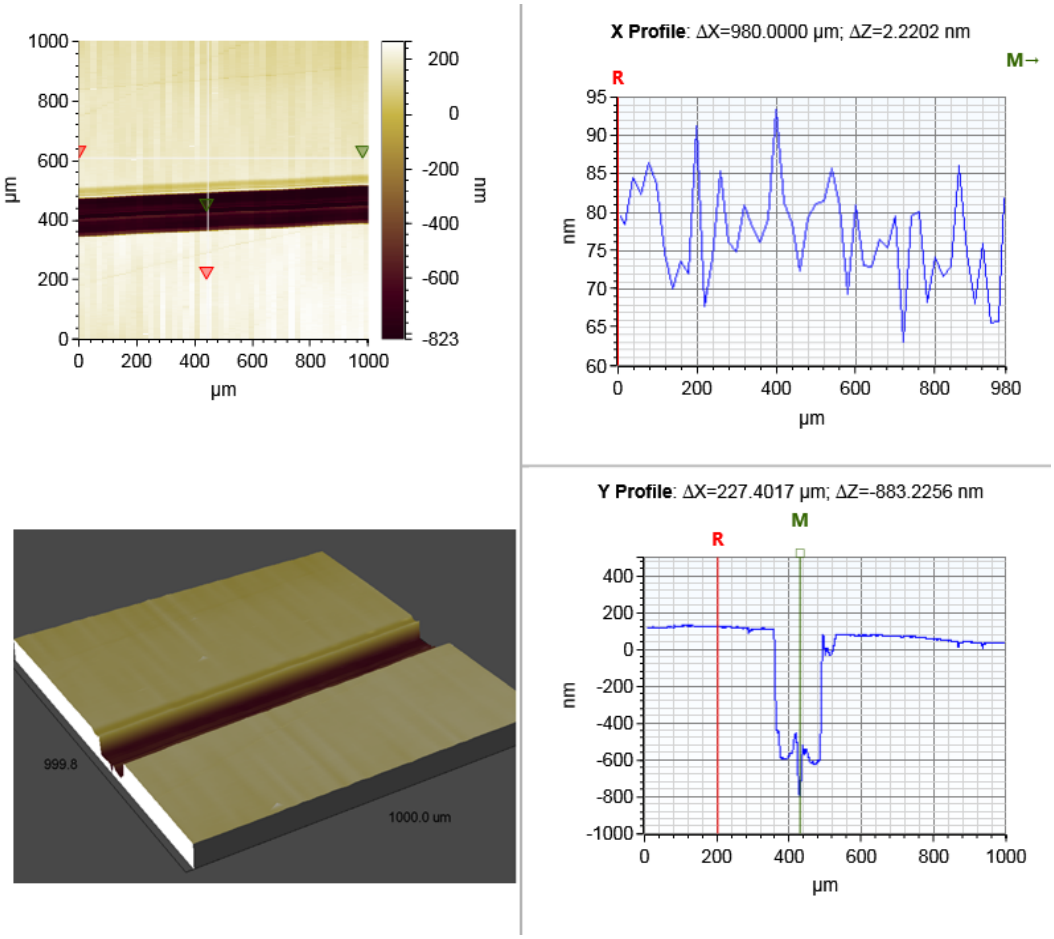


Figura 5.27: Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300^{o}C e -450V.

Nas figura 5.28 mostra-se a taxa de desgaste, a relação Si/C e a concentração de ligação C-Si, para os filmes de HMDSO a diferentes temperaturas e tensões de autopolarização. Observamos uma relação de desgaste com conteúdo de silício em relação ao carbono. As amostras com maior desgaste são as que tem menor concentração de silício. Nós não identificamos mudanças apreciáveis no coeficiente de atrito.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

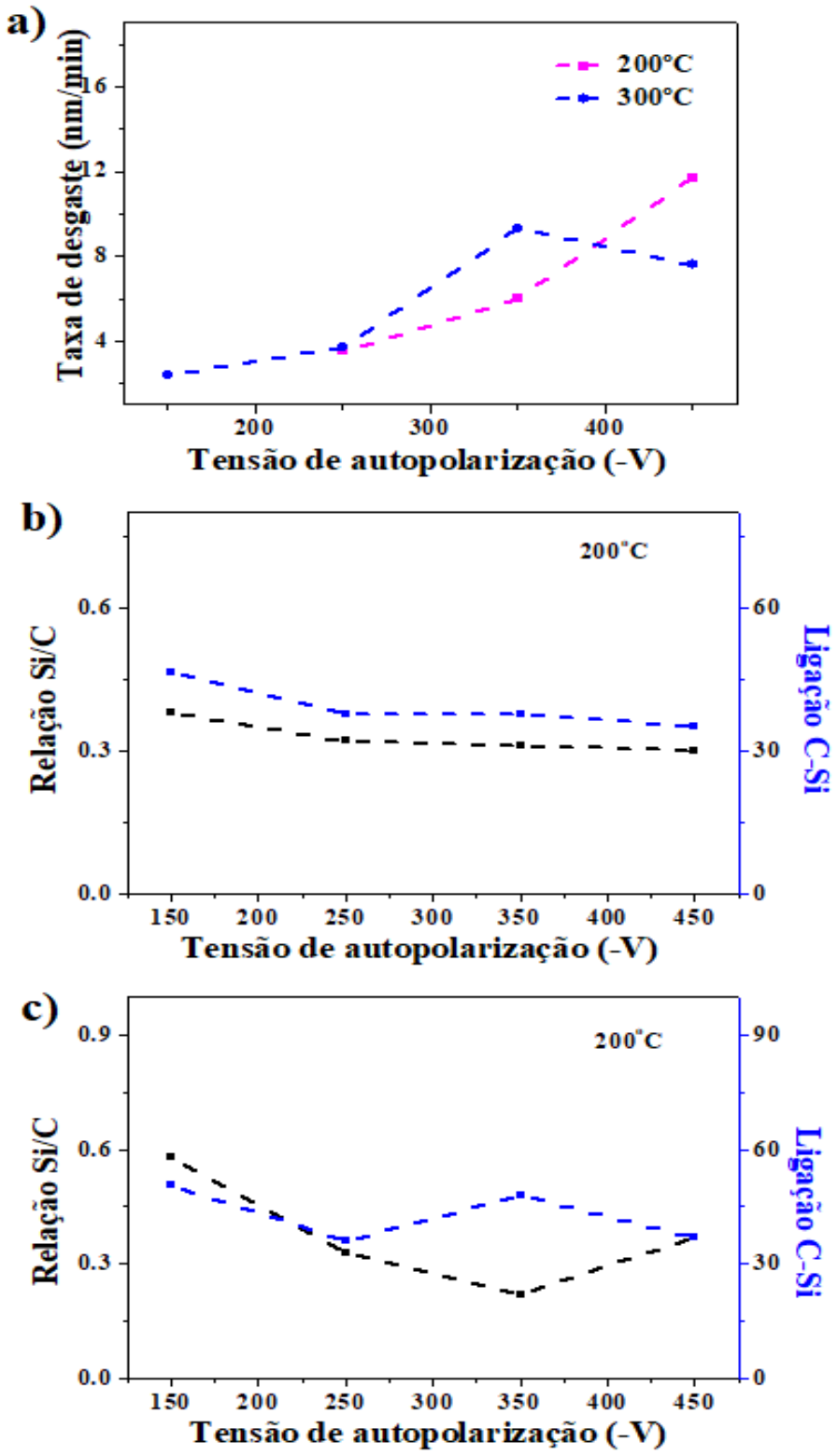


Figura 5.28: a) Taxa de desgaste e relação Si/C com porcentagem da ligação C-Si para b) 200^{o}C e c) 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

5.3
Revestimento sobre superfícies com geometria complexa de um parafuso de aço

O filme de HMDSO foi depositado sobre uma geometria complexa, como o caso de um parafuso de aço inoxidável. As condições de deposição como temperatura e tensão de autopolarização foram de 300^{o}C e de -350V, respetivamente, enquanto o tempo de deposição foi de uma hora. O parafuso foi atarraxado no porta amostra. O resultado obtido foi a deposição de um filme sobre o parafuso que não sofreu delaminação. A imagem deste parafuso pode ser vista na figura 5.29.



Figura 5.29: Parafuso revestido com filmes obtido com HMDSO a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

5.4
Sumário dos filmes de HMDSO

Os resultados principais dos filmes obtidos com HMDSO por PECVD são resumidos em forma de tópicos nesta seção.

- Os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C mostraram uma boa adesão no substrato de aço, enquanto os filmes a 25^{o}C delaminaram totalmente do subtrato. A maior taxa de deposição foi para os filmes depositados a 200^{o}C.
- Os espectros Raman mostraram que os filmes têm carbono com hibridização sp^2. A presença destas ligações no filme pode ocorrer devido à desfragmentação da molécula do HMDSO (já que as ligações C-C não estão presente nela) e recombinação no filme das espécies de carbono.

Além disso, todos os filmes mostraram um fundo luminescente e um pico característico de carbono amorfo que foi deconvoluído em duas banda (D e G), onde os filmes depositados a -150V não mostraram a presença do pico devido ao fundo luminescente, o que pode ser atribuído à pouca quantidade de ligação C-C (sítios sp^2). Este fundo luminescente é a evidência de que os filmes tem um carácter polimérico e que a -150V esse carácter é mais evidente.

- Os espectros de infravermelho mostraram que o aumento da tensão de autopolarização, leva a diminuição da banda da ligação C-H. Em -350V a ligação C=O esteve presente no filme a 300^{o}C. Em todos os espectros de infravermelho se observaram as ligações Si-O-Si e Si-C, estas ligações tiveram uma variação na suas intensidades. A 200^{o}C a ligação Si-O-Si diminuí com a tensão de autopolarização, enquanto a 300^{o}C o comportamento foi contrário.
- No espectro de XPS observou-se maiores porcentagem das ligações C-C e Si-C. A ligação C-C está presente nos espectros Raman indicando a contribuição dos sítios sp^2. Cabe ressaltar que a concentração atômica do silício foi mais baixa que a do oxigênio, na ordem aproximadamente de 27% e 20%, respectivamente.
- Os espectros de GDOES mostraram maior concentração de carbono em todos os filmes, exceto para os filmes depositados a -150V que apresentaram a mesma concentração de carbono e hidrogênio. As primeiras camadas dos filmes de HDMSO (interface com o substrato de aço) não revelou aumento nas concentrações de seus componentes.
- Os filmes mostraram-se bastante lisos com uma rugosidade rms baixa, da ordem de 0,6 nm, e uma topografia bastante homogênea.
- Os filmes menos estressados foram os depositados a -150V. Os filmes a -250V apresentaram as maiores tensões internas, entre 1,8 e 0,8 GPa para ambas temperaturas.
- Os filmes são duros e foram crescidos com espessura suficiente para as medidas de dureza não sofrerem a influência do subtrato. O filme mais duro foi obtida a -350V a 300^{o}C, o valor de dureza foi de 18 GPa.
- O coeficiente de atrito foi da ordem de 0,25. A taxa de desgaste aumenta com a tensão de autopolarização revelando a maior taxa em 12 nm/min em -450V a 200^{o}C, a 300^{o}C a maior taxa de desgaste foi 10 nm/min em -350V.
- O filmes de HMDSO mostraram-se um bom material para recobrimento de superfícies com geometria complexa.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

6
Resultados e discussão dos filmes de HMDS

Neste capítulo iremos apresentar as caracterizações estruturais, mecânicas e tribológicas dos filmes de Hexametildissilano (HMDS). As análises foram feitas com os mesmos equipamentos e procedimentos descritos no capítulo 4.

6.1
Caracterização estrutural e química dos filmes de HMDS

6.1.1
Taxa de deposição

A taxa de deposição dos filmes depositados sobre substratos de aço estão apresentadas na figura 6.1, onde pode-se observar a relação da taxa de deposição com a tensão de autopolarização. Para filmes depositados a 200^{o}C tem-se uma variação na taxa de deposição de 10 nm/min a 17 nm/min que tem um comportamento quase linear. Os filmes a 300^{o}C tiveram a menor taxa de deposição, enquanto para o filme depositado a -250V teve-se o maior valor. Para filmes depositados a 300^{o}C com tensões de autopolarização maiores que -250V a taxa de deposição diminuiu ate o valor de 11 nm/min.

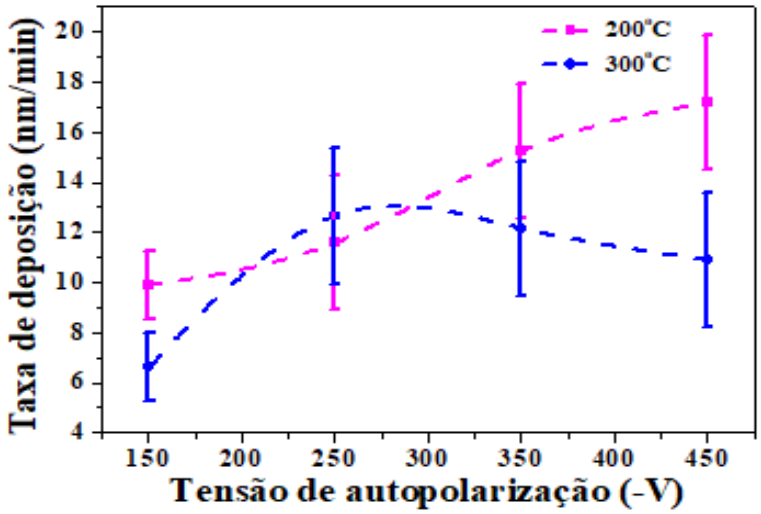


Figura 6.1: Taxa de deposição dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Na tabela 6.1 se pode observa as espessuras para cada filmes depositados a diferentes temperaturas.

Tabela 6.1: Espessuras dos filmes de HMDS depositados a 200^{o}C e 300^{o}C.

	Tensão de autopolarização	**Espessuras (nm)**	
H	**(-V)**	**200^{o}C**	**300^{o}C**
M	150	1187	797
D	250	696	760
S	350	916	730
	450	1030	653

6.1.2 Espectroscopia Raman

O espectro Raman das amostras depositadas sobre aço a 200^{o}C e 300^{o}C são apresentados na figura 6.2. Para filmes depositados com tensão de autopolarização a -150V a 300^{o}C não foi possível realizar a análise, isso por causa do fundo luminescente, o que também pode estar associado a não desfragmentação da molécula. Para 200^{o}C observou-se uma banda G com pouca intensidade. As outras tensões de autopolarização apresentaram um pico largo e um fundo luminescente característico de filmes de (carbono amorfo hidrogenados) a-C:H poliméricos. Na figura pode-se observar que os picos mostraram uma pequena variação na sua intensidade à medida que a tensão de autopolarização foi aumentando. Para 200^{o}C a -350V e -450V observa-se que o fundo luminescente diminui acompanhado de um aumento nas intensidades nos picos embora, para 300^{o}C esse comportamento tenha sido observado em -350V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

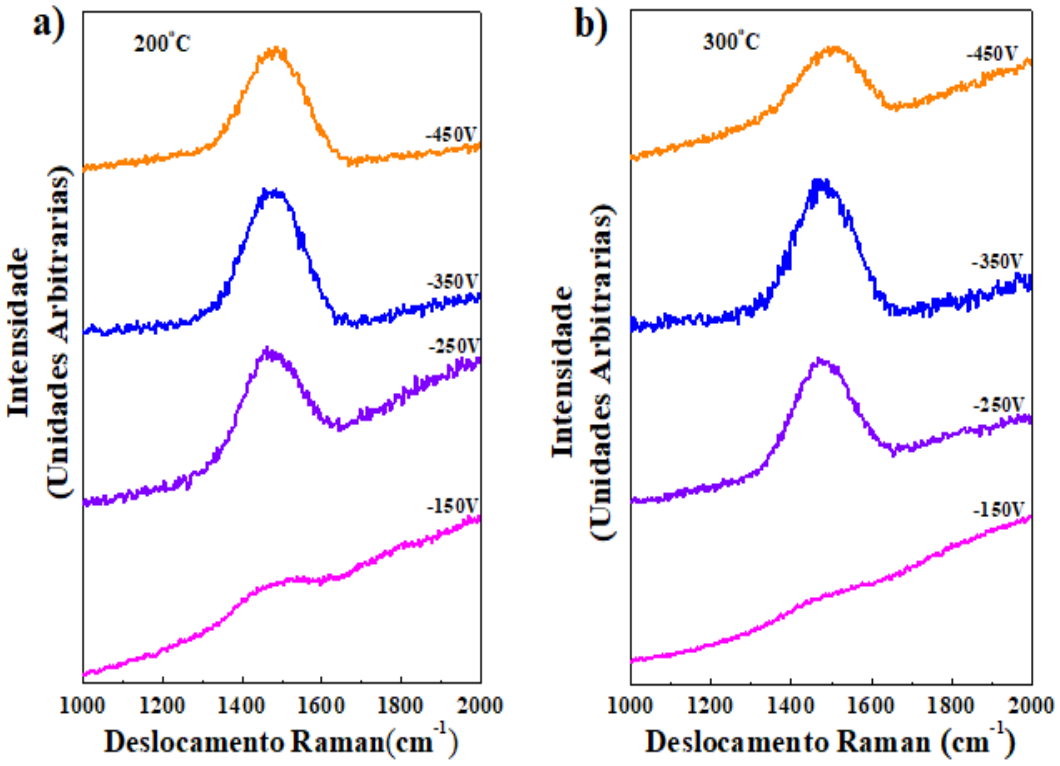


Figura 6.2: Espectros Raman das amostras de HMDS a diferentes tensões de autopolarização e diferentes temperaturas, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C.

Os espectros Raman foram deconvoluídos em dois picos associados à banda D (1349cm^{-1}) e banda G (1569cm^{-1}) como podem ser vistos na figura 6.3 e figura 6.4 para cada filme depositado. Para o filme depositado a 200^{o}C em -150V se observou unicamente a banda G, enquanto para filmes a 300^{o}C não foi possível fazer o análise desta banda devido a forte luminescência. A 300^{o}C com tensão de autopolarização -250V não foi observada a banda D.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

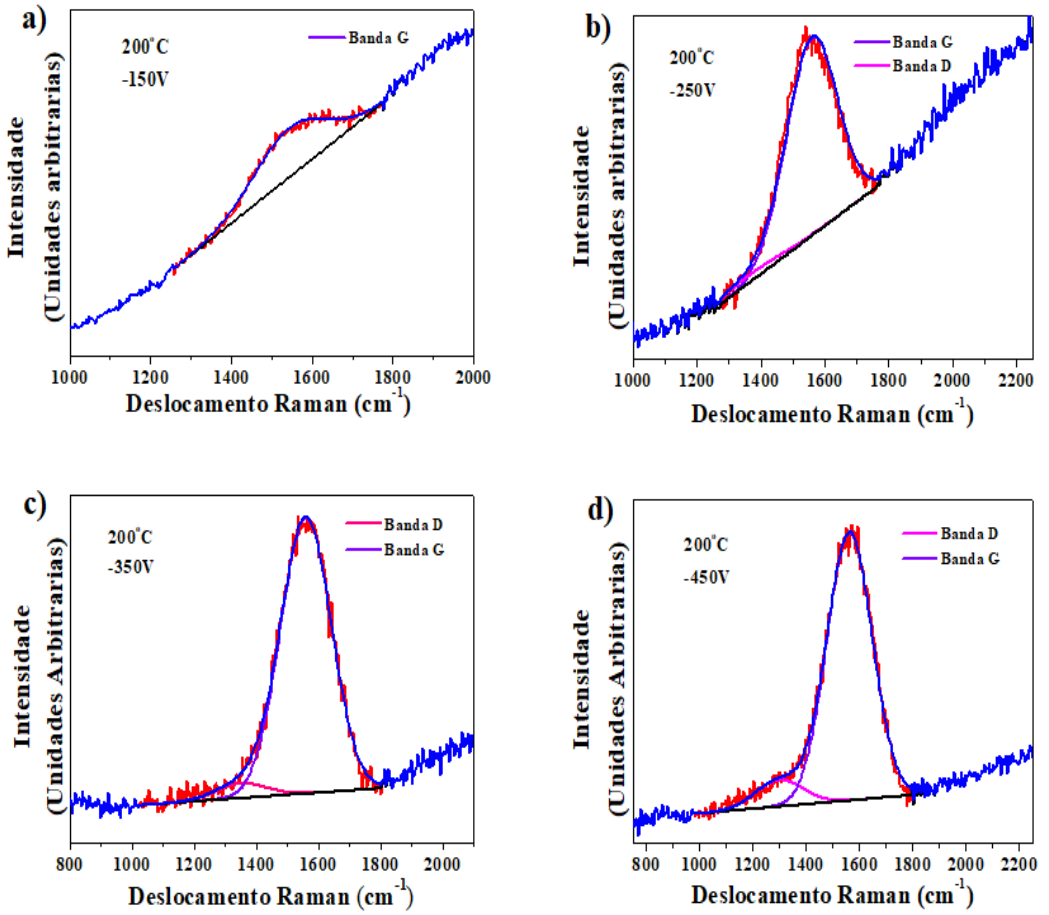


Figura 6.3: Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDS a uma temperatura de 200^{o}C e a diferentes tensões de autopolarização: a) -150V (não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

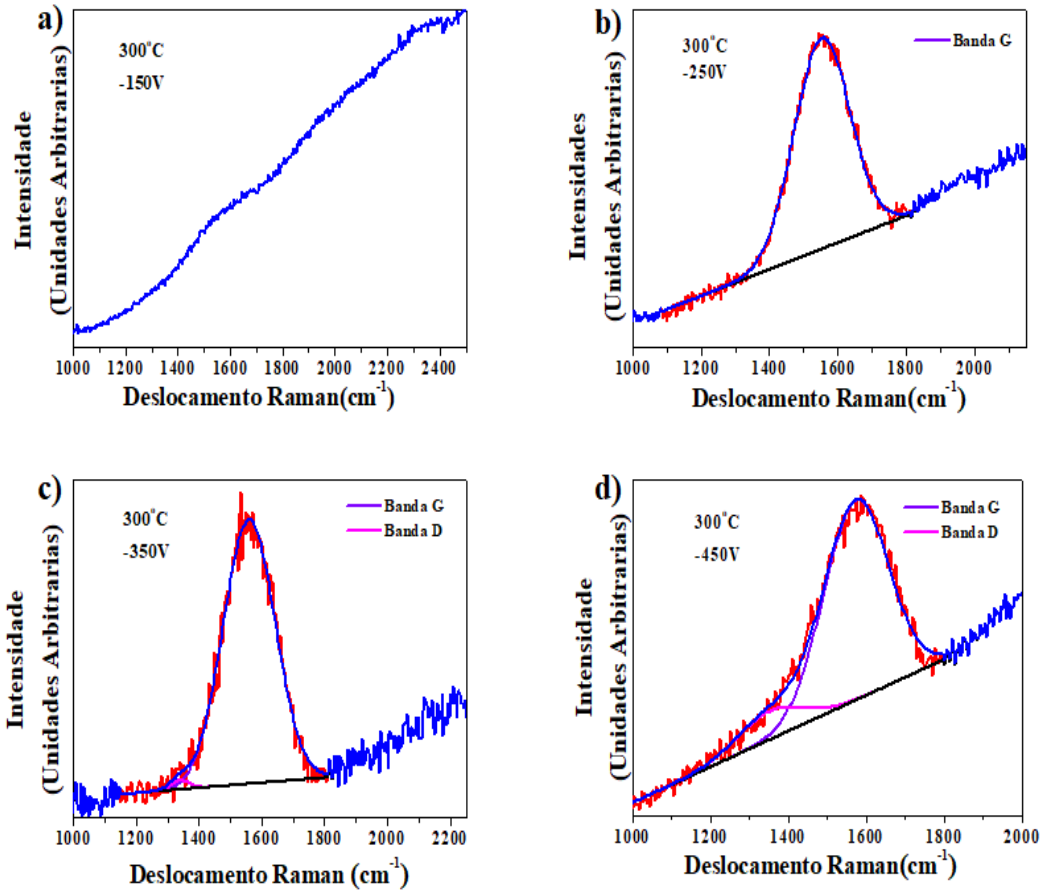


Figura 6.4: Espectros Raman deconvoluídos das amostras depositadas com HMDS a uma temperatura de 300^{o}C e a diferentes tensões de autopolarização: a) -150V(não deconvoluído), b) -250V, c) -350V e d) -450V.

A largura e a posição dos picos das bandas D e G, junto com a razão I_D/I_G foram obtidas e são apresentadas nas tabela 6.2 (filmes depositados a 200^{o}C) e tabela 6.3 (filmes depositados a 300^{o}C). Na tabela 6.2 temos que a posição da banda D diminuí de 1350 cm^{-1} para 1298 cm^{-1} e suas larguras também diminuem de 250 cm^{-1} a 210 cm^{-1}. Para a banda G sua posição sofre um pequeno deslocamento de 1543 cm^{-1} para 1563 cm^{-1} e suas larguras diminuem de 207 cm^{-1} a 201 cm^{-1}. Entretanto a razão I_D/I_G mostram um aumento de 0,05 para 0,10.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Tabela 6.2: Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 200^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada.

Tensão de autopolarização (-V)	Banda D		Banda G		I_D/I_G
	Posição D (cm^{-1})	FWHM D (cm^{-1})	Posição G (cm^{-1})	FWHM G (cm^{-1})	
150	—	—	1543	207	—
250	1350	250	1560	186	0,05
350	1350	195	1560	193	0,05
450	1298	210	1563	201	0,10

Para os filmes depositados a 300^{o}C, a tabela 6.3 mostra que a posição da banda D sofre uma variação de 1339 cm^{-1} para 1351 cm^{-1}. Na tabela pode-se observar que em -150V e -250V não foi observada a banda D, mas suas largura variaram de 72 cm^{-1} a 195 cm^{-1}. Para a banda G a posição sofre um aumento de 1553 cm^{-1} para 1574 cm^{-1}, enquanto suas larguras são quase constantes e a razão I_D/I_G mostra uma diminuição de 0,14 para 0,01 para filmes depositados a -350V a 300^{o}C, que pode estar relacionada á diminuição dos domínios grafíticos no filme. Os filmes que apresentaram um comportamento mais grafítico foram os depositados a -450V em ambas temperaturas. Isto está baseado tanto na posição da banda G e a razão I_D/I_G.

Tabela 6.3: Informação referente aos espectros Raman: posição do pico, largura do pico (FWHM) e razão das intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para os filmes a 300^{o}C. A incerteza associados aos dados são referente a 4cm^{-1} devido a resolução da grade usada.

Tensão de autopolarização (-V)	Banda D		Banda G		I_D/I_G
	Posição D (cm^{-1})	FWHM D (cm^{-1})	Posição G (cm^{-1})	FWHM G (cm^{-1})	
150	—	—	—	—	—
250	—	—	1553	192	—
350	1339	72	1560	195	0,01
450	1350	195	1574	195	0,14

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Na Figura 6.5 pode-se observar a comparação das relações de intensidade I_D/I_G em função da tensão de autopolarização para os filmes depositados a 200^{o}C (cuva azul) e 300^{o}C (curva rosa).

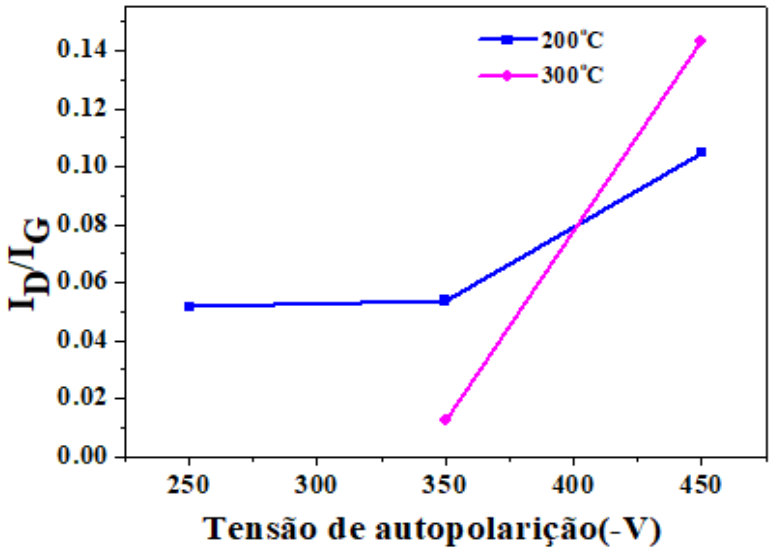


Figura 6.5: Razão das intensidades I_D/I_G para os filmes de HMDS depositados a 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

6.1.3
Espectroscopia de absorção no infravermelho

Nos espetros de infravermelho dos filmes obtidos por HMDS depositados sobre substratos de aço, foram caracterizados na região de 400-4000cm^{-1}, para ambas temperaturas (200^{o}C e 300^{o}C) e em função das tensões de autopolarização. Nos espectros da Figura 6.6 para os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C observa-se que entre 500-1195 cm^{-1} existem duas bandas correspondentes às ligações Si-C e Si-CH_2-Si (36), onde a banda de Si-C é mais intensa que a outra banda, embora a -450V a 300^{o}C as duas bandas tenham a mesma intensidade. Em 1039 cm^{-1} temos a banda corresponde à ligação Si-O (36). Os espectros de infravermelho para -150V a 200^{o}C e 300^{o}C tem uma banda em 1244 cm^{-1} correspondente à ligação Si-$(CH_3)_3$. Nos espectros de infravermelho entre 1981-2251 cm^{-1} temos a ligação Si-H (71) e entre 2251-3640 cm^{-1} temos ligações C-H (36). No espectro dos filmes depositados à maior tensão de autopolarização, observa-se que o pico de Si-$(CH_3)_3$ desaparece como aumento da mesma. Na faixa de 1350-3796 cm^{-1} ocorreu a sobreposição das bandas na região das ligações C-H e Si-H, podendo inferir uma possível desfragmentação da molécula, embora que para -150V a

200^{o}C não tenha ocorrido a sobreposição. A -450V a 300^{o}C não se consegue observar esta banda.

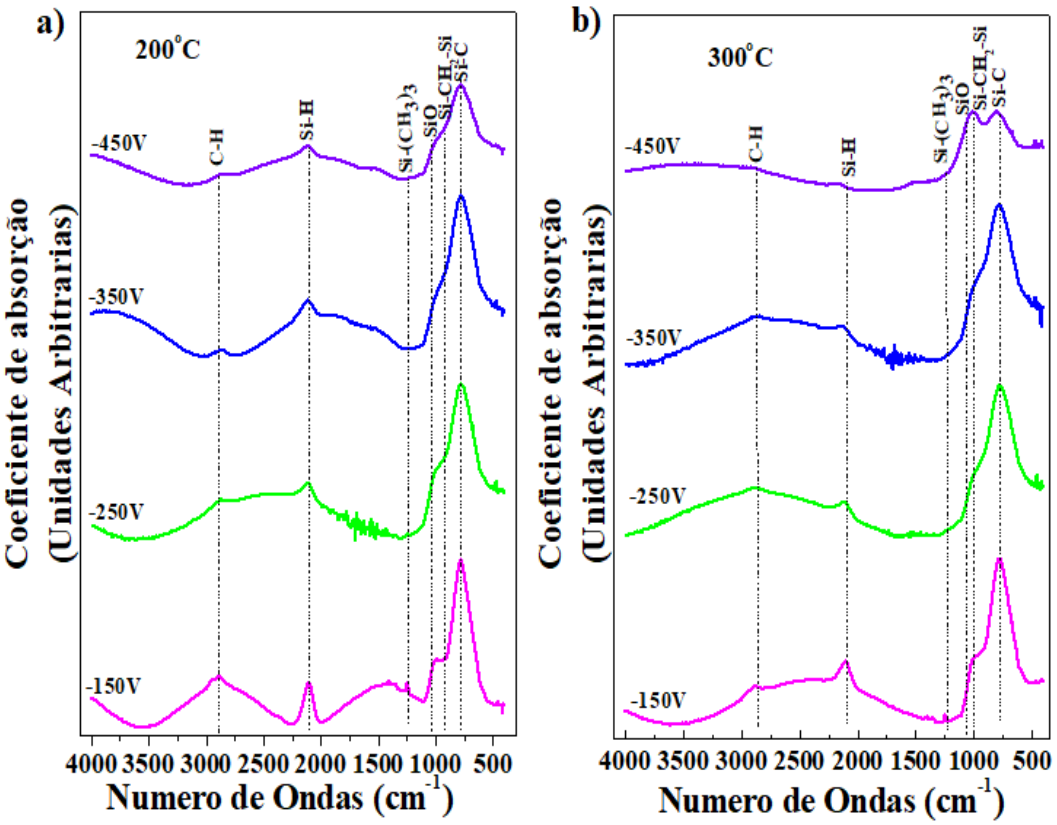


Figura 6.6: Espectroscopia de absorçãono infravermelho dos filmes depositados a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C a diferentes tensões de autopolarização.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

6.1.4
Espectroscopia de fotoelétrons induzido por Raios-X

Os elementos químicos e suas respectivas ligações químicas, presentes na superfície dos filmes de HMDS depositados sobre substratos de aço, foram analisadas utilizando a espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x (XPS). Na figura 6.7a e figura 6.8a mostram-se os espectros exploratívos dos filmes depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V e -350V. Nestes espectros foram identificados os picos correspondentes ao silício (Si2s e Si2p), carbono (C1s) e oxigênio (O1s) nas posições 101eV (Si2p), 284,5eV e 533eV, respectivamente. Em todas as amostras depositadas com HMDS encontraram-se os mesmos elementos. Espectros de cada elemento presente foram obtidos com alta resolução para cada uma das amostras. Cada espectro foi deconvoluído aplicando a mesma metodologia e critério do capítulo

4. Na figura 6.7b e figura 6.8b são apresentadas os espectros do pico de carbono deconvoluído em três picos correspondentes às ligações C-Si, C-C e C-O com energias de ligação 283,2±0,2 eV, 284,5±0,2 eV, e 286,3±0,2 eV, respectivamente (37).

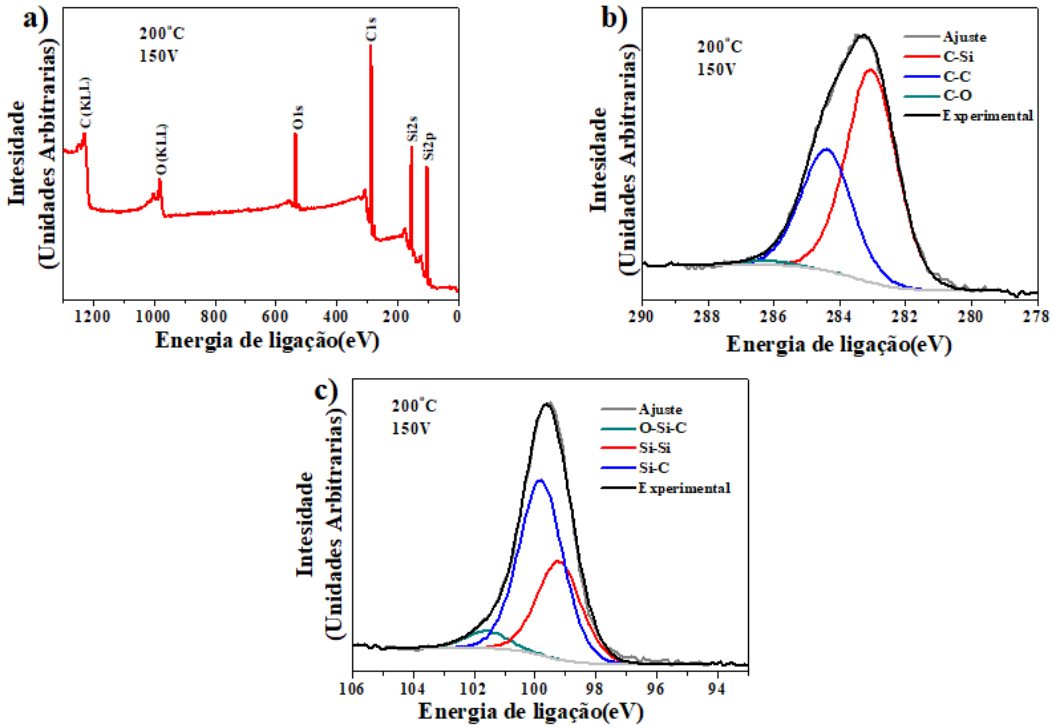


Figura 6.7: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silicio, dos filmes de HMDS depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V.

Nas figura 6.7c e figura 6.8c pode ser apresiado o pico de silício deconvoluído em três picos correspondentes às ligações Si-C, Si-Si, O-Si-C com energia de ligação 100,4eV, 99eV e 101,5eV (37), (71).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

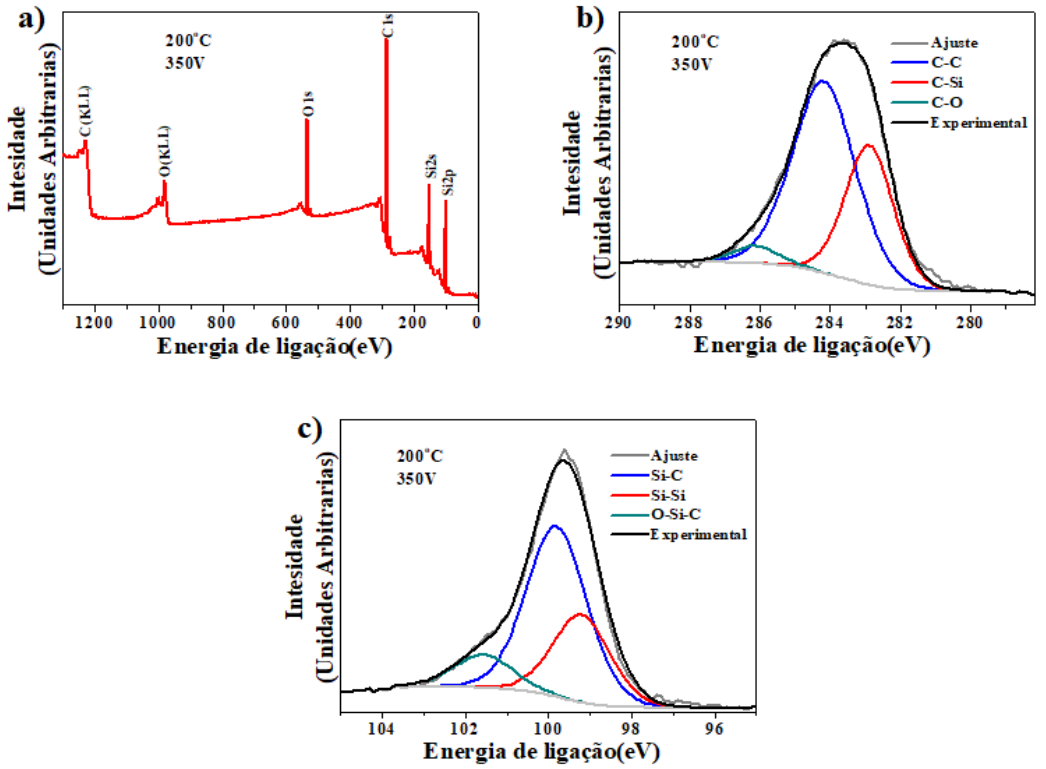


Figura 6.8: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silicio, dos filmes de HMDS depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V.

Comparando-se os filmes depositados a 300^{o}C e os depositados a 200^{o}C, a figura 6.9a e figura 6.10a apresenta os espectros explorativos para -150V e -350V, desde os quais foram identificados os picos correspondentes ao silício (Si2s e Si2p), carbono (C1s) e oxigênio (O1s) nas posições 101eV (Si2p), 284,5eV e 533eV, respectivamente. Na figura 6.9b e na figura 6.10b mostram-se os espectros do pico de carbono deconvoluído em três picos correspondentes às ligações C-Si, C-C e C-O com energias de ligação 283,2±0,2 eV, 284,5±0,2 eV e 286,3±0,2 eV, respectivamente. No Apêndice podem ser observados os espectros correspondentes aos filmes depositados não descritos neste capitulo (para 200^{o}C e 300^{o}C). Entretanto, nas figuras 6.9c e figura 6.10c temos o espectro de silício que apresentam as mesmas ligação que os filmes a 200^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

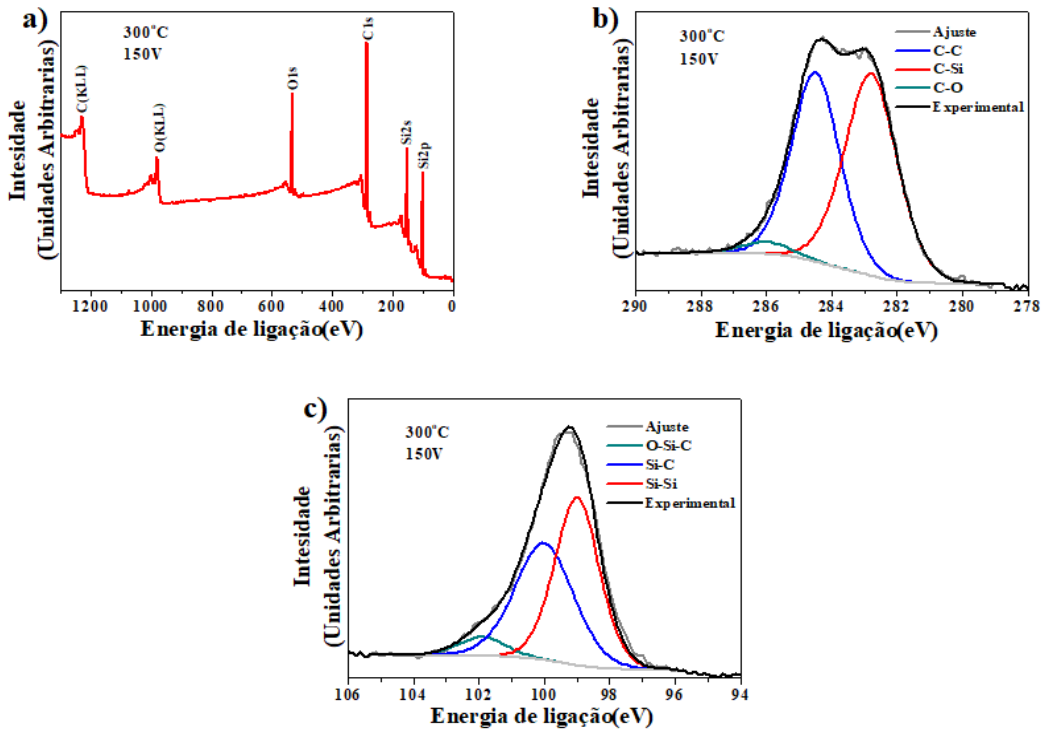


Figura 6.9: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDS depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V.

As ligações apresentam diferentes porcentagens de concentração para cada filme, que podem ser vistas nas tabela 9.5 e tabela 9.6 que estão no Apêndice e mostram cada valor relativo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

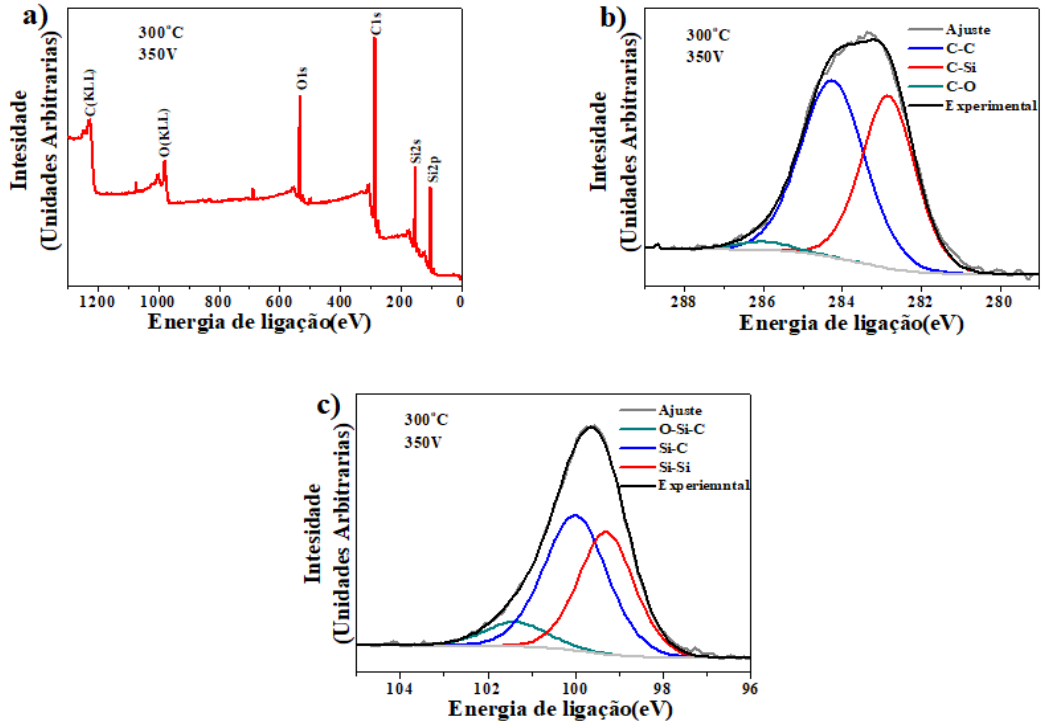


Figura 6.10: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silicio, dos filmes de HMDS depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V.

A porcentagem das ligações em função da tensão de autopolarização para os filmes a 200^{o}C são mostrados na figura 6.11a. Nela podemos observar que as ligações C-C tem um aumento em -250V e para as ligações C-Si tem uma diminuição, mantendo-se constante para maiores tensões de autopolarização, entretanto a concentração de C-O é constante. Para filmes a -150V observam-se mais ligações C-Si e menos C-C, que pode ocorrer devido à não desfragmentação da molécula. Na figura 6.11b a ligação Si-C se mantém constante até -350V e em -450V tem a maior concentração, nesta mesma tensão não há ligações Si-Si, enquanto a ligação O-Si-C mostra seu maior valor em -250V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

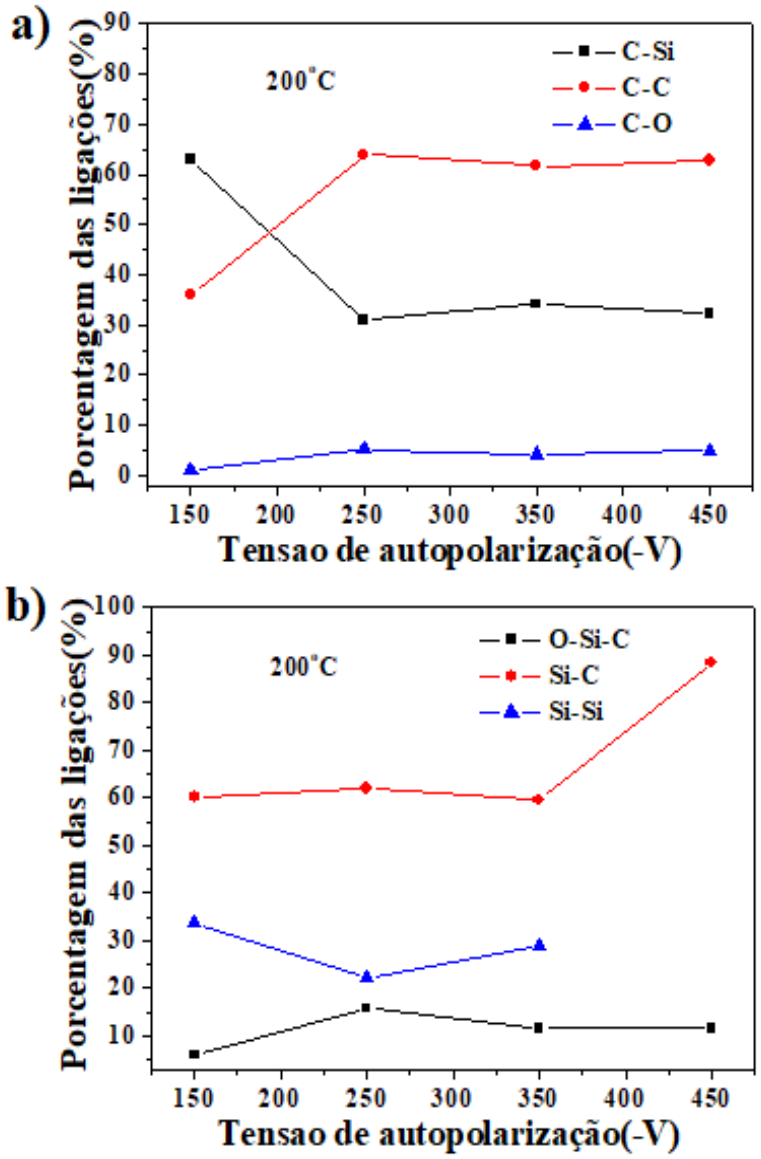


Figura 6.11: Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono e b) silício para os filmes depositados a 200^{o}C com diferentes tensão de autopolarização.

Na figura 6.12a podem ser visualizadas as porcentagens das ligações em função da tensão de autopolarização para os filmes a 300^{o}C, onde as ligações C-C apresentam uma pequena oscilação crescente em valor de -150V a -450V, enquanto um comportamento similar decrescente é observado para a ligação C-Si . A concentração de C-O se mantém constante. Na figura 6.12b observa-se que a ligação Si-C aumenta em -250V e tem uma pequena diminuição com relação a tensão de autopolarização. A ligação Si-Si tem o mesmo comportamento que a ligação C-Si até -350V, em -450V esta ligação não é observada. A ligação O-Si-C tem um pequeno aumento em -250V e mostra a

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

maior concentração em -450V, onde temos a presença da ligação SiO_2.

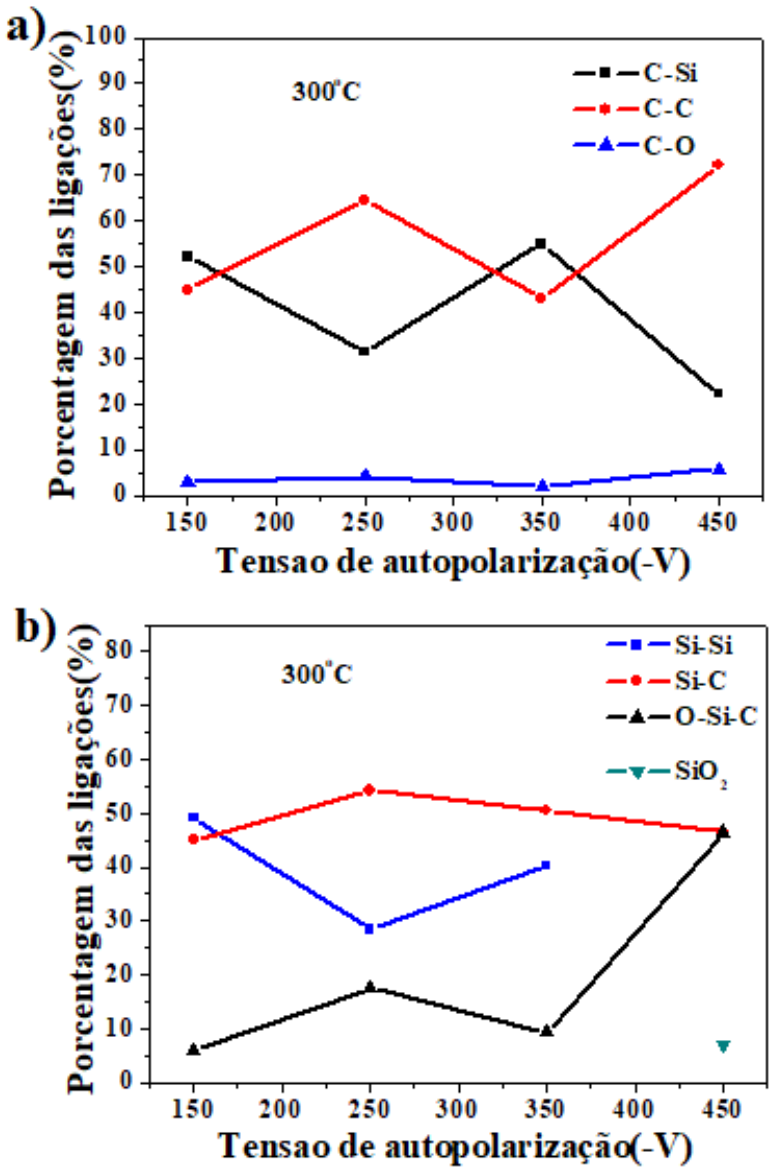


Figura 6.12: Concentrações relativas estimadas das ligações do a) carbono e b) silício para os filmes depositados a 300^{o}C com diferentes tensão de autopolarização.

As concentrações atômicas totais relativas para cada elemento, correspondente para os filmes depositado a 200^{o}C e 300^o podem ser vistas na figura 6.13. A concentração atômica relativa do carbono em função da tensão de autopolarização se mantém quase constante na faixa de 61-68% nos filmes a 200^{o}C, o oxigênio se mantém constante em 13%, e para o silício observa-se uma diminuição a -350V, mantendo-se em uma faixa entre 27-19%. Para 300^{o}C a concentração atômica relativa do carbono em função da tensão de autopola-

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

rização se mantém quase constante entre 61-57%, tendo a maior concentração em -350V, o silício tem uma diminuição em -450V e o oxigênio aumenta nesta mesma tensão, o que leva o silício a se ligar ao oxigênio e não a silício ou carbono. Por isso, não tem ligação Si-Si e no espectro de carbono tem uma forte redução da ligação C-Si. A redução em -250V e aumento em -350V também pode ser explicado pela ligação O-Si-C que aumenta e diminui.

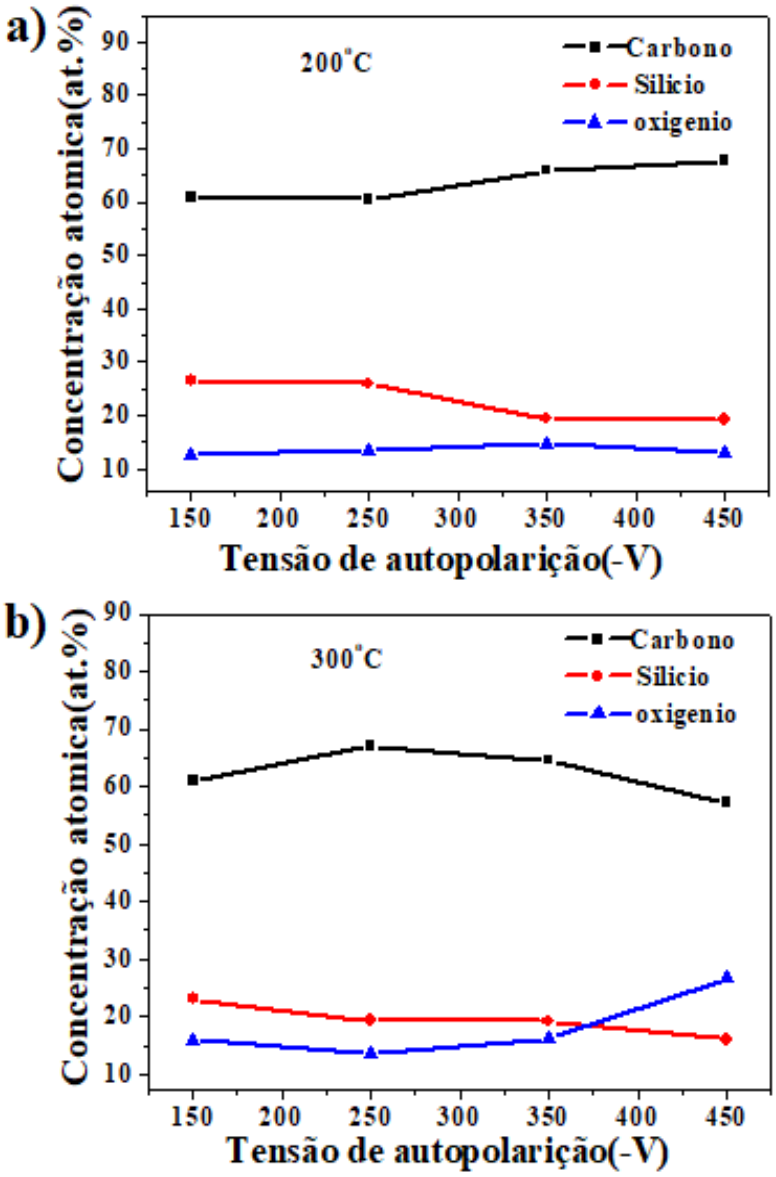


Figura 6.13: Concentrações atômicas relativas totais dos filmes de HMDS, a) 200^{o}C e b) 300^{o}C.

6.2
Caracterização morfológica e mecânica dos filmes de HMDS

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

6.2.1
Microscopia de Força Atômica (AFM)

O substrato empregado nas análises de AFM foi o silício. Na figura 6.14 são mostrados os resultados de rugosidade dos filmes a 200^{o}C e 300^{o}C a diferentes tesões de autopolarização. A rugosidade quadrática media (RMS) diminui com o aumento da tensão de autopolarização, de 0,3 nm para aproximadamente 0,14 nm para filmes depositados a -450V aumentando em 0,46 nm para filmes a 200^{o}C, enquanto para 300^{o}C observou-se o mesmo comportamento que a 200^{o}C, variando de 0,47 nm para 0,38 nm.

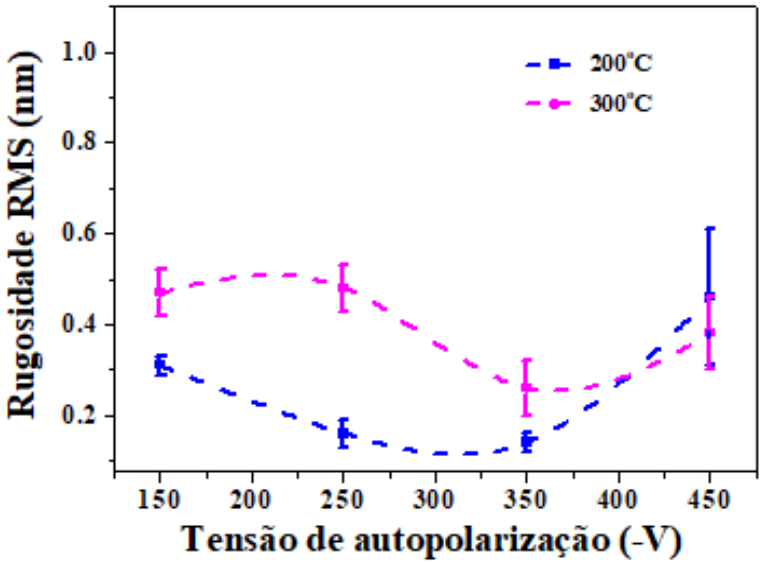


Figura 6.14: Rugosidade dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

A topografia da superfície dos filmes a 200^{o}C mostrou-se plana para -150V, enquanto a -450V se observaram linhas, ver figura 6.15. Para filmes a 300^{o}C depositados a -150V e -450V mostrou-se plana como pode ser visto na figura 6.16.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

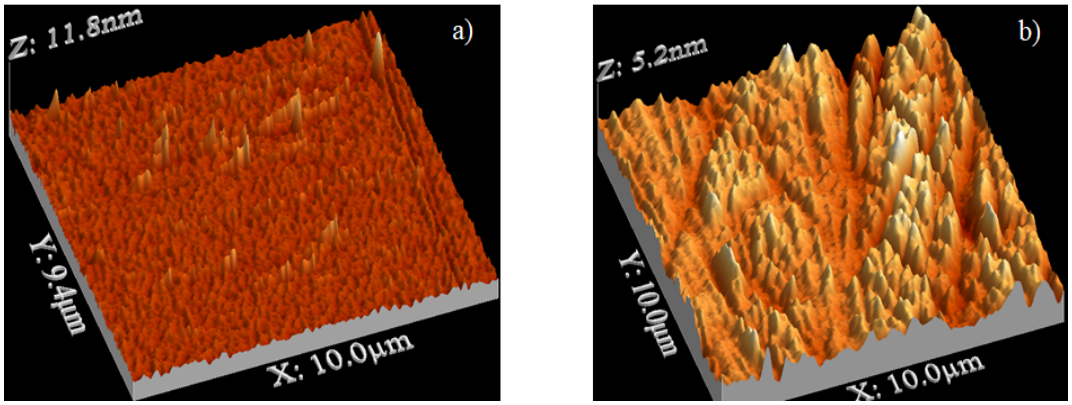


Figura 6.15: Imagens topograficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depositados a 200^{o}C a a) -150V e b) -450V

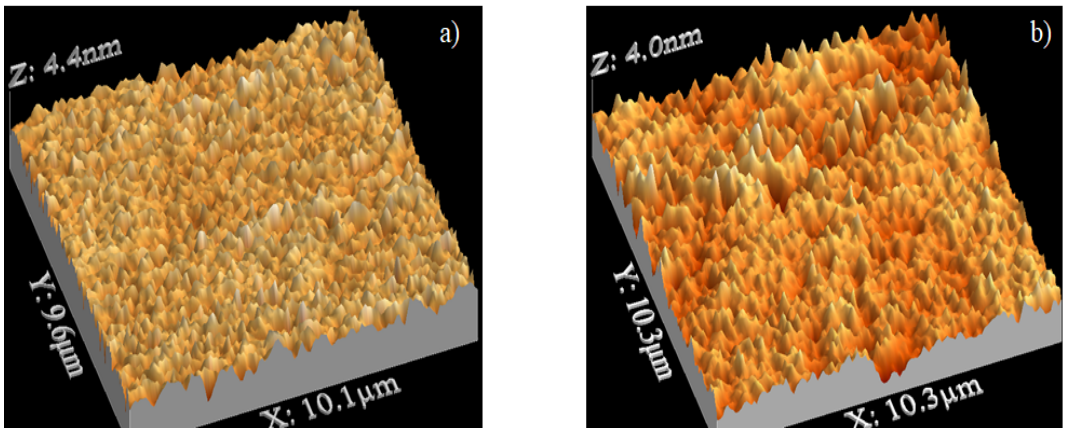


Figura 6.16: Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície dos filmes depositados a 300^{o}C a a) -150V e b) -450V

6.2.2
Tensão interna dos filmes de HMDS

Os resultados da tensão interna para os filmes de HMDS depositados sobre silício a 200^{o}C mostraram um aumento com a tensão de autopolarização em -350V (1,6 GPa), diminuindo em -450V (1,4 GPa). Para os filmes depositados sobre silício a 300^{o}C, o comportamento é similar, o valor máximo obtido foi de 1,65 GPa a -350V. A redução da tensão interna nesta temperatura caiu para 1,08 GPa em -450V, ver figura 6.17. Comparando os resultados das duas temperaturas observamos que os filmes a 300^{o}C são mais estressados, com ex-

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

ceção a -450V. Os filmes tiveram boa adesão nas superfície do substrato de aço inoxidável 316L.

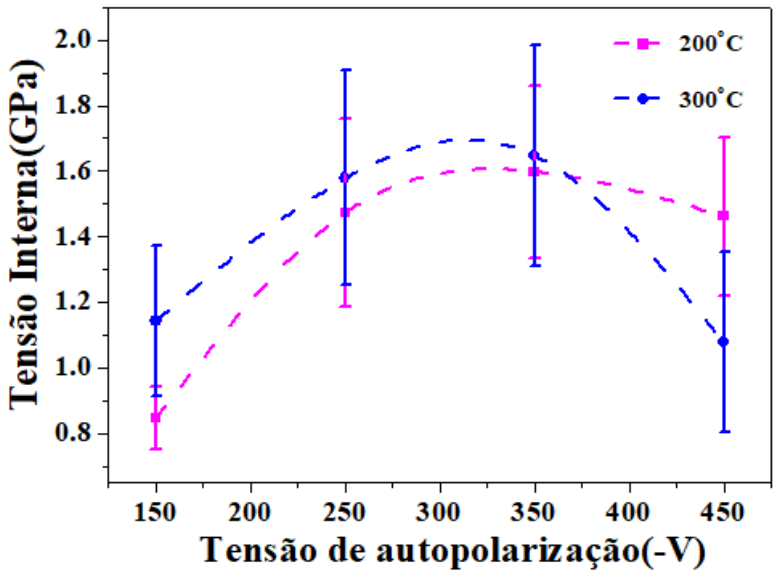


Figura 6.17: Tensão interna dos filmes em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

6.2.3 Dureza dos filmes de HMDS

Os resultados das medidas de dureza em função das tensões de autopolarização para ambas temperaturas podem ser observadas na figura 5.18, onde a dureza obtida para os filmes a 200^{o}C esteve entre 11 e 17,3 GPa, mantendo-se constante entre -350V e -450V. Os filmes obtidos a 300^{o}C tiveram um comportamento um pouco diferente, já que a dureza do filme sintetizado a -350V teve um aumento de 19,7 GPa e os filmes a -150V e -450V tiveram o menor valor de 14,2 e 15,1 GPa, respectivamente. Os filmes mais duros foram obtidos a 300^{o}C, mas a -450V foi obtido o menor valor de dureza. Estes são filmes com mais ligações de C-C e a menos ligação de C-H indicado pelo FTIR.

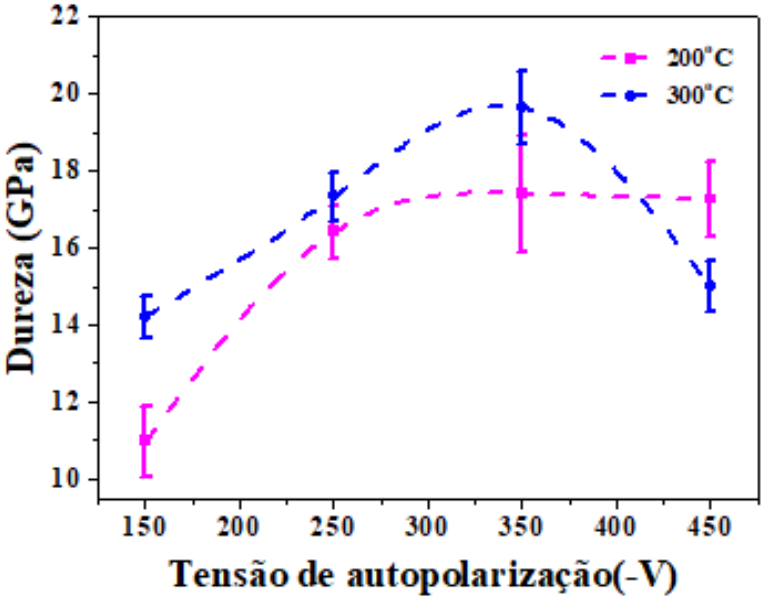


Figura 6.18: Dureza em função da tensão de autopolarização para 200^{o}C e 300^{o}C.

Na figura 6.19 observa-se as curvas de carga e descargas a 1000 μN, 5000 μN e 10000 μN para o filme depositado sobre subtrato de aço a -350V a 200^{o}C e 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

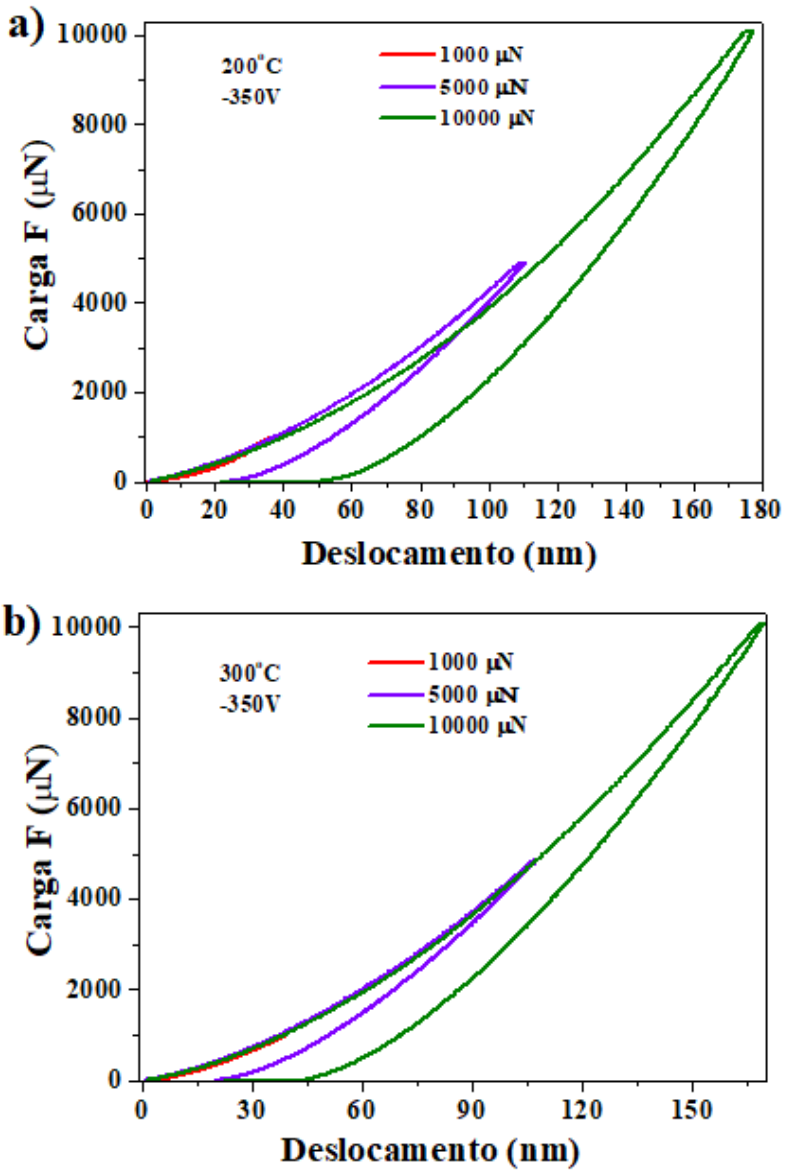


Figura 6.19: Curvas de carga e descarga a diferentes forção (1000 μN, 5000 μN, 10000 μN) sobre os filmes depositados a -350V a a) 200^{o}C e b) 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação.

6.2.4 Tribologia dos filmes de HMDS

Os resultados de coeficiente de atrito podem ser apresentados na figura 6.20 para o aço nu (sem filme) e para as amostras depositadas sobre aço a 200^{o}C e 300^{o}C a diferentes tensão de autopolarização. O coeficiente de atrito para as amostras a 200^{o}C com relação ao aço mostraram uma redução drástica de 0,8 a uma faixa entre 0,2 - 0,25. Os filmes a 300^{o}C tiveram o mesmo comportamento exceto para o filme a -150V que revelou um coeficiente

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

de atrito maior, na faixa de 0,2 a 0,4, como se observa na figura 6.20b.

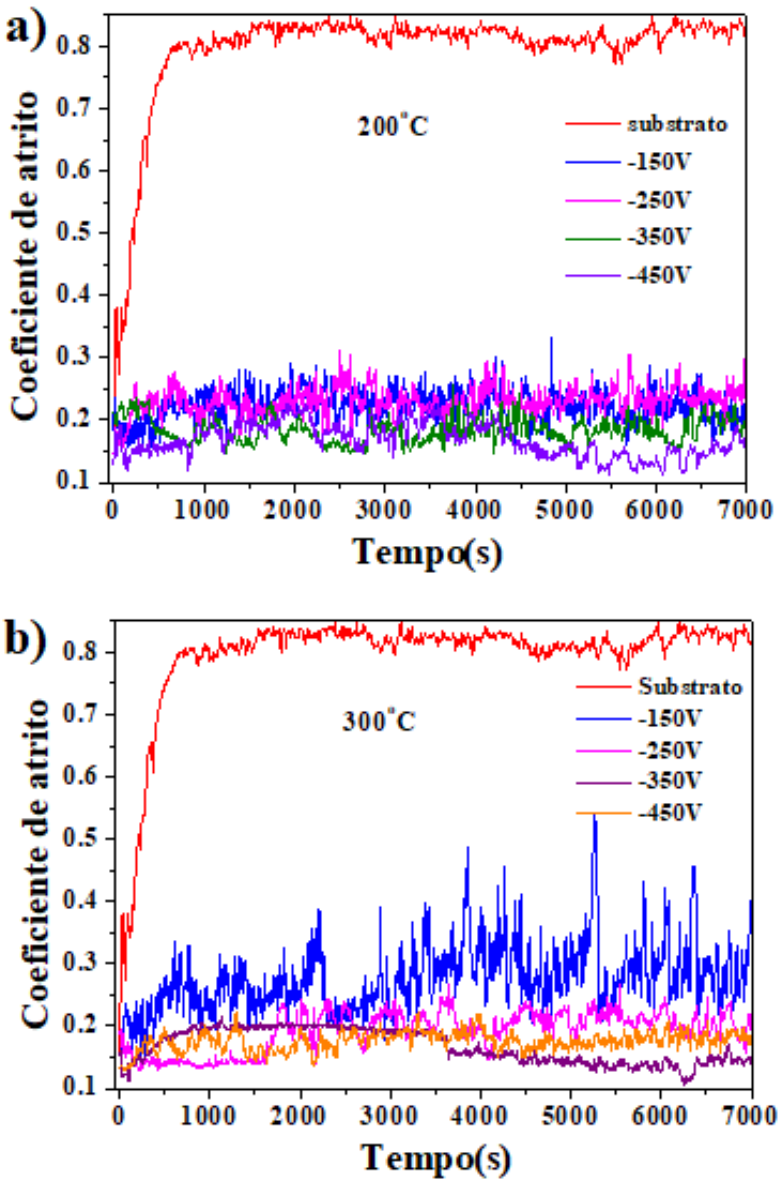


Figura 6.20: Coeficiente de atrito em função da tensão de autopolarização para os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C, respectivamente. O tempo no eixo x é referente ao tempo em segundo (s) do análise do teste de desgaste (Tribologia).

Nas figuras 6.21 e figura 6.22 temos os perfis das amostras depositadas a 200^{o}C com -150V e -450V, respectivamente. Nelas pode-se observar que os filmes não se desgastaram totalmente da superfície já que seu valor de espessura foi de 1187,40 nm e 1030,3 9nm, respectivamente. A profundidade do desgaste foi medida com relação à superfície. Estes valores assim como o procedimento podem ser vistos na figura representativa para cada filme.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

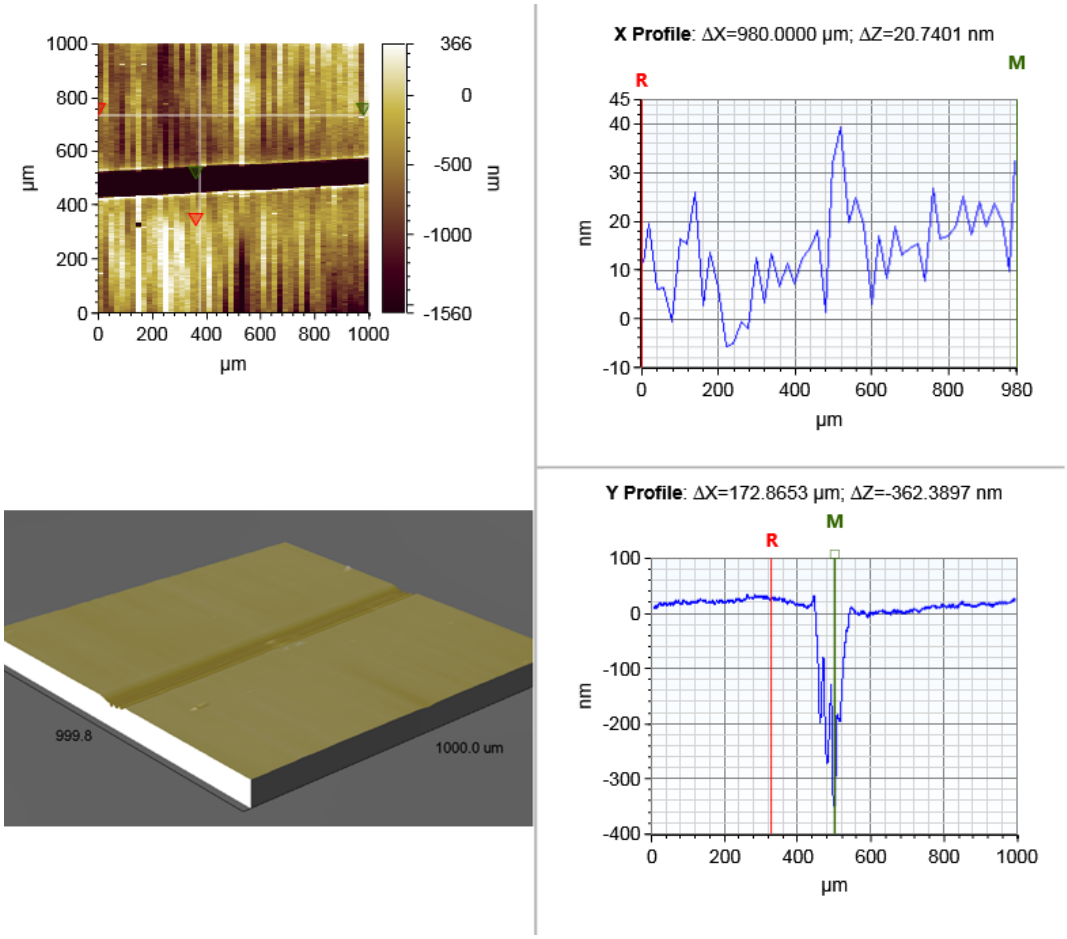


Figura 6.21: Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 200^{o}C a -150V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

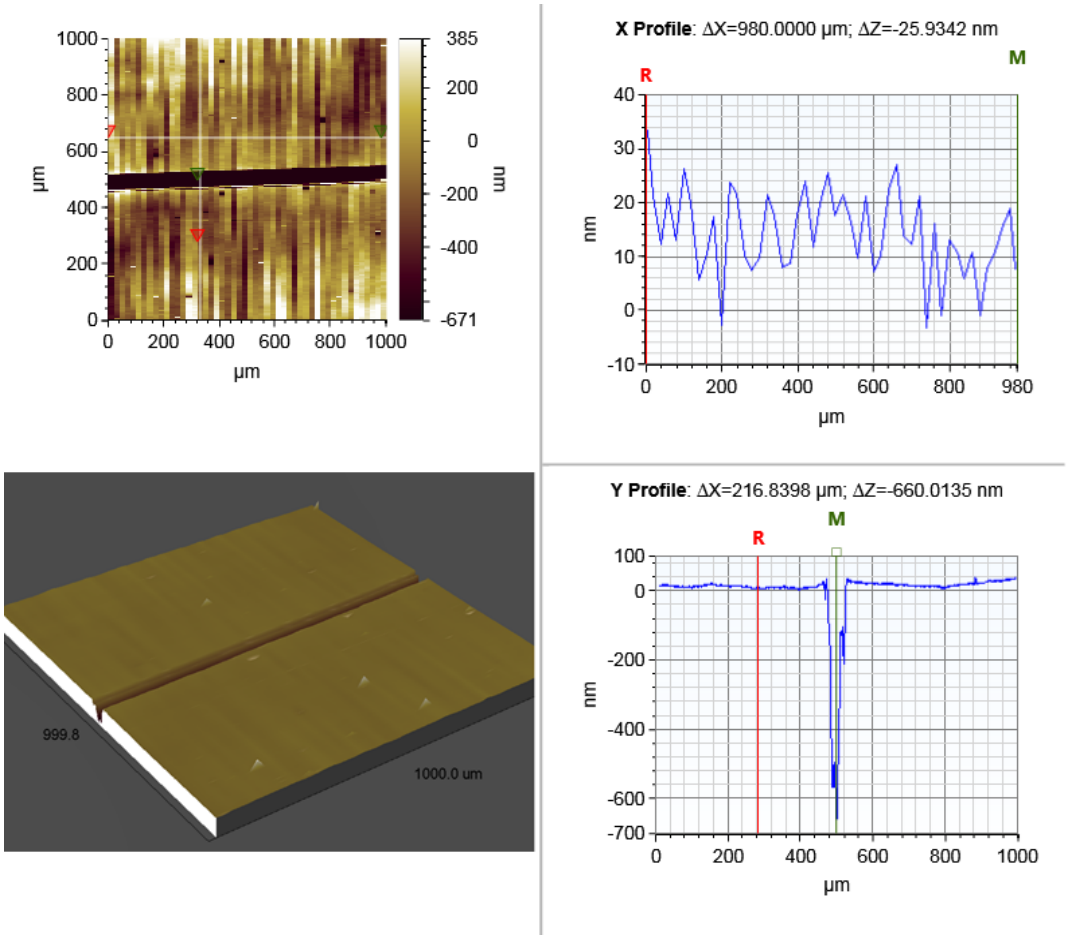


Figura 6.22: Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 200^{o}C a -450V.

A figura 6.23 e figura6.24 mostram o perfil para as amostras depositadas a 300^{o}C para -150V e para -450V . Nelas observamos um comportamento bem similar ao presentado pelos filmes a 200^{o}C. O valore de profundidade foi 314,6 nm para o filme a -150V que não se desgastou, este filme tinha uma espessura de 797,31nm, enquanto a -450V ocorreu o desgaste ultrapassando o filme(espessura 652,76nm), embora o espectro de tribologia não tenha mostrado esse comportamento.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

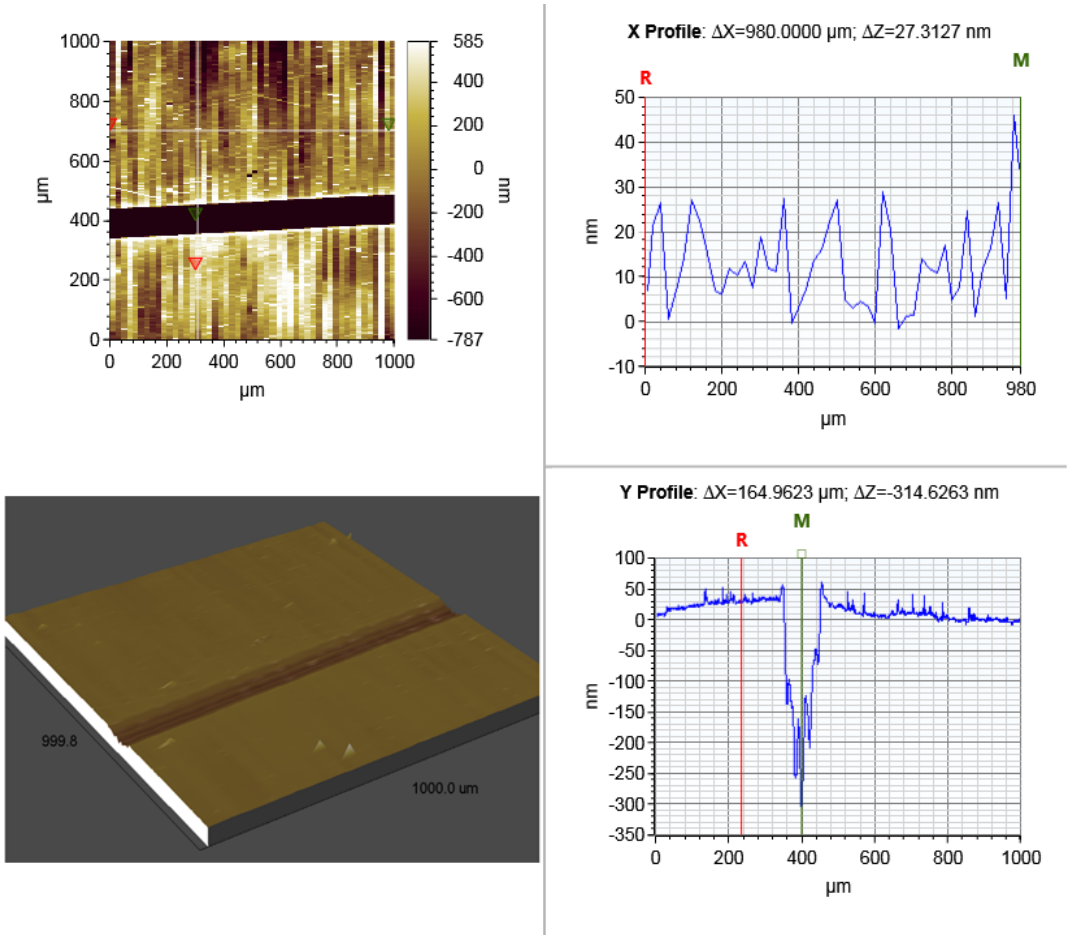


Figura 6.23: Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300ºC e -150V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

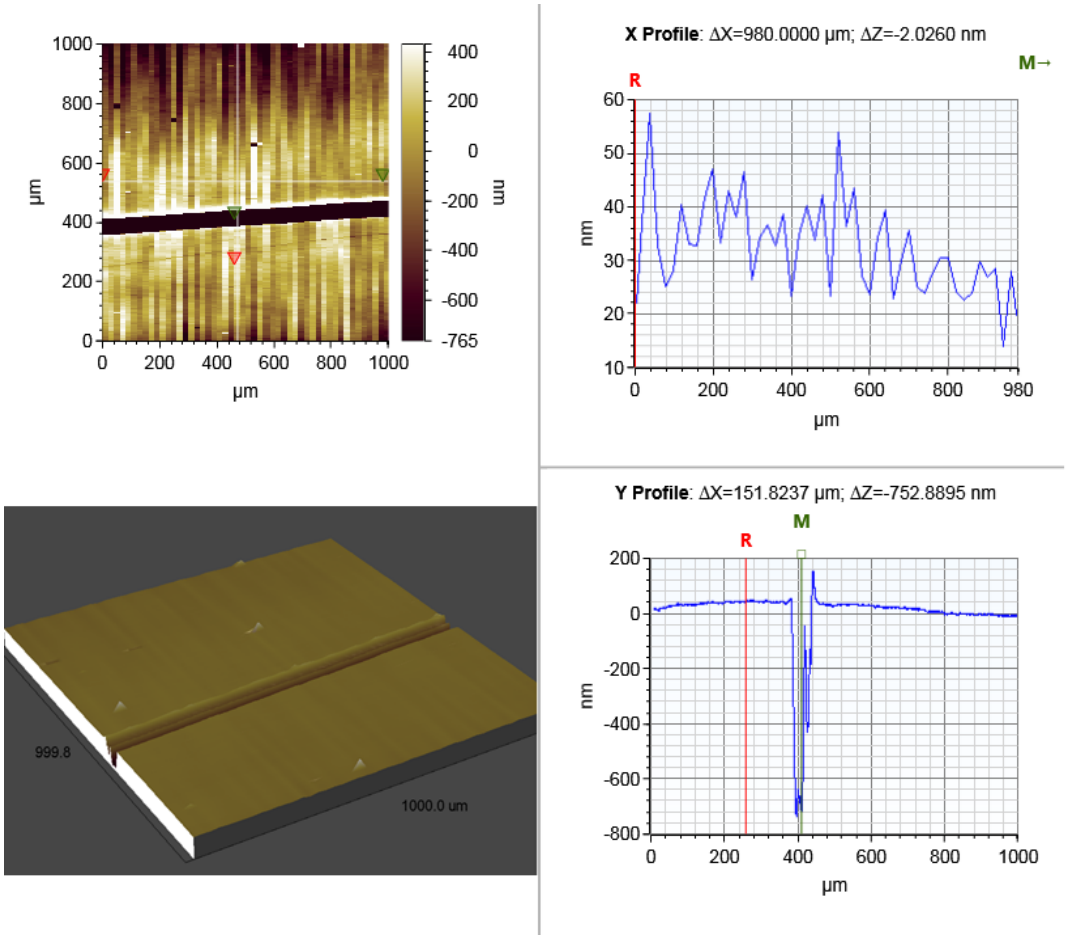


Figura 6.24: Topografia e procedimento feito por perfilometria para determinar o perfil de profundidade da superfície devido ao desgaste mecânico para o filme depositado a 300^{o}C e -450V.

Na figura 6.25 mostra-se a taxa de desgaste, a relação Si/C e a concentração de ligação C-Si, para os filmes de HMDS a diferentes temperaturas e tensões de autopolarização. Observamos uma relação de desgaste do conteúdo de silício em relação ao carbono. As amostras mostraram um maior desgaste em menor concentração de silício. Nós não identificamos mudanças apreciáveis no coeficiente de atrito.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

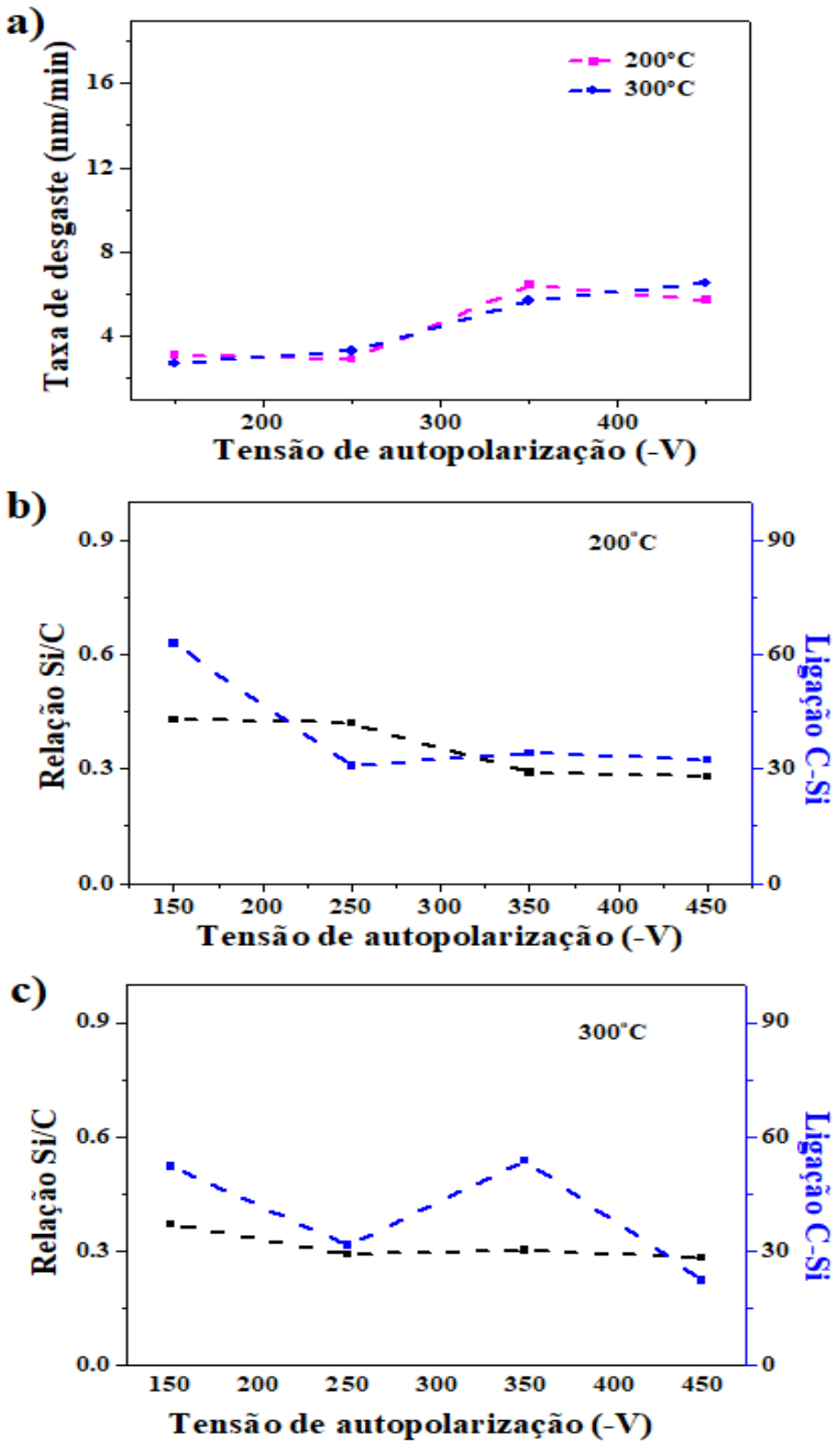


Figura 6.25: a) Taxa de desgaste e relação Si/C com porcentagem da ligação C-Si para b) 200^{o}C e c) 300^{o}C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

6.3 Sumário dos filmes de HMDS

Os resultados principais dos filmes obtidos com HMDS por PECVD são resumidos em forma de tópicos nesta seção.

- Os filmes depositados a 200^{o}C e 300^{o}C mostraram uma boa adesão no substrato de aço, mas os filmes a 25^{o}C delaminaram totalmente do subtrato. A maior taxa de deposição ocorreu para os filmes depositados a 200^{o}C.
- Os espectros Raman mostraram que os filmes tem carbono com hibridização sp^2. A presença destas ligações no filme pode ser devido à desfragmentação da molécula do HMDS (já que não apresenta a ligação C-C) e a recombinação no filme das espécies de carbono. Além disso, todos os filmes mostraram um fundo luminescente, que para maiores tensões de autopolarição diminuiu, e um pico característico de carbono amorfo que foi deconvoluído em duas banda (D e G), onde os filmes depositados a -150V a 200^{o}C e a 300^{o}C em -250V mostraram unicamente a banda G. Enquanto a 300^{o}C a -150V não foi evidenciada a presença do pico, o que pode ter ocorrido devido ao fundo luminescente ou também pela pouca quantidade de ligação C-C (sítios sp^2). Este fundo luminescente é a evidência que os filmes tem um carácter polimérico.
- Os espectros de infravermelho mostraram que o aumento da tensão de autopolarização leva à diminuição da ligação C-H. Em todos os espectros de infravermelho observaram-se as ligações Si-CH_2-Si e Si-C, esta ultima apresentou banda de maior intensidade nos espectros. A 300^{o}C em -450V a ligação Si-CH_2-Si e Si-C mostraram a mesma intensidade.
- No espectro de XPS observou-se maiores porcentagens das ligações C-C e Si-C. A ligação C-C está presente nos espectros Raman indicando a contribuição dos sítios sp^2 . Os espectros de XPS mostram contaminação por oxigênio, o que pode ter ocorrido pelo ambiente, já que ao sair da câmara de deposição os filmes foram expostos às condições ambientes do laboratório. Cabe ressaltar que a concentração atômica do oxigênio foi mais baixa que a do silício, da ordem aproximadamente de 15% e 24%, respectivamente.
- Os filmes mostraram ser bastantes lisos, com uma rugosidade rms baixa, da ordem de 0,5 nm e uma topografia bastante homogênea.
- Os filmes menos estressados são os depositados a -150V. Os filmes a -250V mostraram as maiores tensões internas, entre 1,65 e 1,1 GPa para ambas temperaturas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

- O filme com a maior dureza foi depositado em -350V a 300^{o}C, e seu valor foi de 19,7 GPa.
- O coeficiente de atrito foi da ordem de 0,25, em a comparação com o subtrato de aço que foi de 0,8. A taxa de desgaste aumentou com a tensão de autopolarização mostrando a maior taxa de 7 nm/min em -450V a 300^{o}C,no entanto, a 200^{o}C a maior taxa de desgaste foi 7 nm/min em -350V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

7
Semelhanças e diferenças entre os organosilícios

Observando a estrutura dos organosilícios usados nesta tese, a estrutura do HMDS (-C-Si-Si-C-), se difere das demais pela introdução de um heteroátomo entre a ligação Si-Si, sendo o nitrogênio para o HMDSN e o oxigênio para o HMDSO. Todos os filmes depositados com organosilício a temperaturas de 200^{o}C e 300^{o}C mostraram uma boa adesão ao substrato de aço. Não foi possível caracterizar os filmes depositados a 25^{o}C, pois delaminaram totalmente do substrato de aço. Comparando as taxas de deposição em função das temperaturas, observamos que a 200^{o}C os valores são maiores que a 300^{o}C. Os filmes depositados a partir de HMDSO tiveram a maior taxa de deposição no sistema, em torno de 22 nm/min. Todos os espectros Raman mostraram um fundo de luminescência, isto indica um carácter polimérico. Para tensões de autopolarização maiores que -250V os espectros mostraram um pico caraterístico de carbono amorfo, este pico foi deconvoluído em dois picos gaussianos correspondentes às banda D e G, os filmes com maior caráter polimérico foram obtidos a -150V. Os filmes depositados com HMDSN e HMDSO a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -350V mostraram ser os menos grafíticos devido relação I_D/I_G e à posição da banda G, enquanto os filmes depositados com HMDS a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -150V e a -250V com uma temperatura de 300^{o}C mostraram unicamente a banda G. A ausência da banda D para estes filmes pode ser devido ao intenso fundo de luminescência que impediria a deconvolução da banda D.

A análise de FTIR indicaram a presença das ligações Si-O, Si-CH_3, Si-H e Si-C. A ligação Si-CH_2-Si só foi observada para os filmes de HMDS. A ligação Si-CH_3 apenas esta presente nos filmes de organosilicios depositados a -150V, o que pode estar relacionado à molécula original não ter sofrido uma completa fragmentação. A ligação C-H diminuiu em todos os casos com o aumento da tensão de autopolarização. A temperatura de 300^{o}C e -350V, para os filmes depositados com HMDSO foi observada a ligação C=O. Para os filmes com HMDSN a ligação Si-NH_2 estava presente no espectro de FTIR, assim como, a ligação Si-N. As análises de FTIR e do XPS evidenciaram que o nitrogênio se liga preferencialmente com o silício.

Todos os filmes de organosilício mostraram a existência de ligação C-C

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

com hibridização sp^2 que foi evidente na análise por espectroscopia Raman. Os filmes de HMDSO e HMDS mostraram a ligação Si-Si, esta ligação não esteve presente para os filmes depositados com HMDSN e nem com HMDS a -450V com uma temperatura de 300^{o}C. Os filmes de organosilício mostraram em sua superfície elementos como o carbono, silício, hidrogênio e oxigênio, enquanto para o HMDSN tivemos também nitrogênio com uma porcentagem do 5%. A partir da análise feita sobre os resultados de GDOES para os filmes HMDSO pode-se dizer que o elemento com maior porcentagem em todos os filmes de organosilício foi o carbono e o hidrogênio, as ligações presente nos filmes com hidrogênio foram mostradas no FTIR. Os filmes de organosilício mostraram uma baixa rugosidade RMS da ordem de 0,3 nm e uma topografia bem similar entre si (homogênea e lisa). Por outro lado os filmes mais estressados e duros foram a 300^{o}C e todo os filmes apresentaram durezas acima de 7 GPa. O filme depositado com HMDSN teve a maior dureza em -350V com um valor de 21,3 GPa. Os filmes tiveram um coeficiente de atrito de 0,25, em um ensaio com força de 0,3 N e contra corpo de aço inoxidável (AISI302), a comparação com o aço (0,8). Os filmes depositados com HMDSO a -150V mostraram ter um coeficiente de atrito parecido com o aço. Os filmes com maior resistência ao desgaste foram os depositados com HMDS através da análise das imagens do desgaste provocado pelo ensaio de tribologia. Observamos uma relação entre a concentração de silício e a concentração de carbono para el desgastes. As amostras com a maior concentração de silício com relação ao carbono apresentam o menor desgaste.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

8
Conclusão

Nesta tese obtivemos filmes duros, resistentes ao desgaste e bem aderidos a substrato de aço inoxidável 316L e silício cristalino <100>. Na pesquisa bibliográfica realizada encontramos pouco sobre as propriedades mecânicas e tribológicas destes filmes para o uso como revestimento protetor. Acreditamos que com as propriedades observadas a partir da caracterização dos filmes crescidos no sistema de deposição por PECVD do laboratório de revestimentos protetores da PUC-Rio que é viável o emprego destes materiais seja como camada adesiva para a deposição de um filme de DLC, bem como o emprego direto do filme como revestimento.

Entre as propriedades que observamos, destacamos filmes com dureza entre 7,0 e 18 GPa, rugosidade rms medida sobre substrato de silício com valores menores que 1,0 nm, excelente adesão, tendo em vista que temos filmes com espessura maiores de 1 μm e depositados a mais de 4 anos que continuam bem aderidos. Alguns destes filmes sofreram ensaios de desgaste e apesar dos prováveis pontos que poderiam provocar uma delaminação completa do filme sobre o substrato de aço, os filmes continuam bem aderidos.

As medidas de espectroscopia Raman também identificaram o aparecimento das bandas D e G característica de filmes de carbono amorfo, identificando que as moléculas iniciais de HMDS, HMDSO e HDMSN foram fragmentadas pelo plasma RF e depositaram sobre o substrato formando ligações C-C com hibridização sp^2 quando sintetizadas com tensões de auto-polarização maiores que -250V. Acreditamos pela dureza do filme apresentado que exista carbonos com hibridização sp^3 nesta estrutura bem como evidenciado pelo XPS a presença de ligações Si-C. Os filmes apresentam poucas ligações Si-Si e Si-O. As medidas de GDOES e infravermelho mostraram que a medida que aumentamos o Bias ocorre a redução de átomos de hidrogênio no filme, e isso reforça a redução de ligação de C-H e formação de ligações C-C.

Com relação aos ensaios tribológicos, os filmes mostraram um coeficiente de atrito em torno de 0,25 entre uma esfera de aço AISI302 e os filmes. Convém destacar que os ensaios foram realizados com uma força de 0,3 N e após os 700 ciclos, vários dos filmes não foram completamente desgastados, com destaque particular neste caso para os filmes crescidos com HMDS.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Verificamos que é possível a deposição destes materiais em superfícies com geometria complexa, como o caso de um parafuso, onde o filme depositado ficou bem aderido.

Tendo em vista todos estes resultados, podemos concluir que existe um enorme potencial no emprego destes filmes na indústria, em particular, pois são relativamente baratos, seguros, e com as propriedades destacadas ao longo desta tese.

Entre perspectivas futuras deste trabalho, temos a verificação a estabilidade térmica destes filmes, além disso, podemos fazer testes de corrosão para aplicação como camada anticorrosiva e estudar as propriedades com deposições a temperatura mais elevadas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Referências bibliográficas

[1] WANG, P.; WANG, X.; XU, T.; LIU, W. ; ZHANG, J.. **Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure**. Thin Solid Films, 515(17):6899–6903, 2007.

[2] BEWILOGUA, K.; HOFMANN, D.. **History of diamond-like carbon films—from first experiments to worldwide applications**. Surface and Coatings Technology, 242:214–225, 2014.

[3] OWENS, A. G.; BRÜHL, S.; SIMISON, S.; FORSICH, C. ; HEIM, D.. **Comparison of tribological properties of stainless steel with hard and soft dlc coatings**. Procedia Materials Science, 9:246–253, 2015.

[4] WEI, C.; CHEN, C.-H.. **The effect of thermal and plastic mismatch on stress distribution in diamond like carbon film under different interlayer/substrate system**. Diamond and Related Materials, 17(7-10):1534–1540, 2008.

[5] WISNIAK, J.. **Charles friedel**. Educación química, 20(4):447–455, 2009.

[6] SHEET, P. D.. **5280-68-2—http://www. chemicalbook. com**. Technical report, CASEN_5280-68-2. html—Mar. 28, 2014.

[7] VASILEV, K.; COOK, J. ; GRIESSER, H. J.. **Antibacterial surfaces for biomedical devices**. Expert review of medical devices, 6(5):553–567, 2009.

[8] JONKHEIJM, P.; WEINRICH, D.; SCHRÖDER, H.; NIEMEYER, C. M. ; WALDMANN, H.. **Chemical strategies for generating protein biochips**. Angewandte Chemie International Edition, 47(50):9618–9647, 2008.

[9] SMITH, E. A.; WANAT, M. J.; CHENG, Y.; BARREIRA, S. V.; FRUTOS, A. G. ; CORN, R. M.. **Formation, spectroscopic characterization, and application of sulfhydryl-terminated alkanethiol monolayers for the chemical attachment of dna onto gold surfaces**. Langmuir, 17(8):2502–2507, 2001.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

[10] MISRA, A.; DWIVEDI, P.. **Immobilization of oligonucleotides on glass surface using an efficient heterobifunctional reagent through maleimide–thiol combination chemistry**. Analytical biochemistry, 369(2):248–255, 2007.

[11] GUERMATA, N.; BELLELB, A.; SAHLIC, S.; SEGUID, Y. ; RAYNAUDD, P.. **Humidity sensing and electrical properties of hmdso plasma thin film**. Group, 3(4):800, 2012.

[12] BORVON, G.; GOULLET, A.; GRANIER, A. ; TURBAN, G.. **Analysis of low-k organosilicon and low-density silica films deposited in hmdso plasmas**. Plasmas and polymers, 7(4):341–352, 2002.

[13] ROBERTSON, J.. **Diamond-like amorphous carbon**. Materials science and engineering: R: Reports, 37(4-6):129–281, 2002.

[14] JACOB, W.; MÖLLER, W.. **On the structure of thin hydrocarbon films**. Applied Physics Letters, 63(13):1771–1773, 1993.

[15] ROBERTSON, J.. **The deposition mechanism of diamond-like a-c and a-c:h**. Diamond and Related Materials, 3(4-6):361–368, 1994.

[16] HOFFMANN, P.; FAINER, N.; KOSINOVA, M.; BAAKE, O. ; ENSINGER, W.. **Compilation on synthesis, characterization and properties of silicon and boron carbonitride films**. In: SILICON CARBIDE-MATERIALS, PROCESSING AND APPLICATIONS IN ELECTRONIC DEVICES. IntechOpen, 2011.

[17] FAINER, N. I.; RUMYANTSEV, Y. M. ; KOSINOVA, M. L.. **Functional nanocrystalline films of silicon carbonitride**. Chemistry for Sustainable Development, 9:31–36, 2001.

[18] FAINER, N.; KOSINOVA, M.; YURJEV, G.; MAXIMOVSKI, E.; RUMYANTSEV, Y. M. ; ASANOV, I.. **The structure study of thin boron and silicon carbonitride films by diffraction of synchrotron radiation**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 448(1-2):294–298, 2000.

[19] LU, H.; CHENG, J.. **Hexamethyldisilazane-mediated controlled polymerization of α-amino acid n-carboxyanhydrides**. Journal of the American Chemical Society, 129(46):14114–14115, 2007.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

[20] CHEN, L.-Y.; HONG, F. C.-N.. **Surface tension studies of (si, n)-containing diamond-like carbon films deposited by hexamethyldisilazane**. Diamond and related materials, 12(3-7):968–973, 2003.

[21] VASSALLO, E.; CREMONA, A.; GHEZZI, F.; DELLERA, F.; LAGUARDIA, L.; AMBROSONE, G. ; COSCIA, U.. **Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by pecvd**. Applied surface science, 252(22):7993–8000, 2006.

[22] IVASHCHENKO, V.; KOZAK, A.; PORADA, O.; IVASHCHENKO, L.; SINELNICHENKO, O.; LYTVYN, O.; TOMILA, T. ; MALAKHOV, V.. **Characterization of sicn thin films: Experimental and theoretical investigations**. Thin Solid Films, 569:57–63, 2014.

[23] KOZAK, A.; IVASCHENKO, V.; PORADA, O. ; IVASHCHENKO, L.. **Effect of substrate temperature on the optoelectronic properties of si-cn: H films**. In: NANOMATERIALS: APPLICATION & PROPERTIES (NAP), 2017 IEEE 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE, p. 01PCSI27–1. IEEE, 2017.

[24] MORENT, R.; DE GEYTER, N.; VAN VLIERBERGHE, S.; DUBRUEL, P.; LEYS, C. ; SCHACHT, E.. **Organic–inorganic behaviour of hmdso films plasma-polymerized at atmospheric pressure**. Surface and Coatings Technology, 203(10-11):1366–1372, 2009.

[25] GUERMAT, N.; BELLEL, A.; SAHLI, S.; SEGUI, Y. ; RAYNAUD, P.. **Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane and tetraethoxysilane thin films for humidity sensing application**. In: DEFECT AND DIFFUSION FORUM, volumen 354, p. 41–47. Trans Tech Publ, 2014.

[26] CHOUDHURY, A. J.; CHUTIA, J.; KAKATI, H.; BARVE, S. A.; PAL, A. R.; SARMA, N. S.; CHOWDHURY, D. ; PATIL, D. S.. **Studies of radiofrequency plasma deposition of hexamethyldisiloxane films and their thermal stability and corrosion resistance behavior**. Vacuum, 84(11):1327–1333, 2010.

[27] VAUTRIN-UL, C.; BOISSE-LAPORTE, C.; BENISSAD, N.; CHAUSSE, A.; LEPRINCE, P. ; MESSINA, R.. **Plasma-polymerized coatings using hmdso precursor for iron protection**. Progress in Organic Coatings, 38(1):9–15, 2000.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

[28] CHEN, L.-Y.; HONG, F. C.-N.. **Effects of siox-incorporation hydrocarbons on the tibological properties of dlc films**. Diamond and related materials, 10(3-7):1058–1062, 2001.

[29] PRASAD, G. R.; DANIELS, S.; CAMERON, D.; MCNAMARA, B.; TULLY, E. ; O'KENNEDY, R.. **Pecvd of biocompatible coatings on 316l stainless steel**. Surface and Coatings Technology, 200(1-4):1031–1035, 2005.

[30] PETRY, E.; BOEIRA, C.; CEMIN, F.; LEIDENS, L.; BIM, L.; LARRUDE, D.; MAIA DA COSTA, M. ; FIGUEROA, C.. **Physicochemical structure of sic x: H to improve dlc adhesion on steel**. Surface Engineering, 32(10):779–785, 2016.

[31] BATORY, D.; JEDRZEJCZAK, A.; KACZOROWSKI, W.; KOLODZIEJCZYK, L. ; BURNAT, B.. **The effect of si incorporation on the corrosion resistance of ac: H: Siox coatings**. Diamond and Related Materials, 67:1–7, 2016.

[32] JEDRZEJCZAK, A.; KOLODZIEJCZYK, L.; SZYMANSKI, W.; PIWONSKI, I.; CICHOMSKI, M.; KISIELEWSKA, A.; DUDEK, M. ; BATORY, D.. **Friction and wear of ac: H: Siox coatings in combination with aisi 316l and zro2 counterbodies**. Tribology International, 112:155–162, 2017.

[33] LOU, B.-S.; WANG, S.-B.; HUNG, S.-B.; WANG, C.-J. ; LEE, J.-W.. **Characterization of plasma polymerized organosilicon thin films deposited on 316l stainless steel**. Thin Solid Films, 2018.

[34] SONG, B. J.; SONG, W. J.; HAN, J. H.; KIM, K. R.; YOON, S. J.; KIM, T. G.; CHO, H.; KIM, G.-H.; HWANG, D. Y.; KIM, H. S. ; OTHERS. **Microstructure and properties of silicon-incorporated dlc film fabricated using hmds gas and rf-pecvd process**. Journal of nanoscience and nanotechnology, 14(12):9124–9130, 2014.

[35] HATANAKA, Y.; SANO, K.; AOKI, T. ; WROBEL, A.. **Experiments and analyses of sic thin film deposition from organo-silicon by a remote plasma method**. Thin Solid Films, 368(2):287–291, 2000.

[36] WROBEL, A.; WALKIEWICZ-PIETRZYKOWSKA, A.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.; HATANAKA, Y.; AOKI, T. ; NAKANISHI, Y.. **Remote hydrogen plasma chemical vapor deposition of silicon–carbon**

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

thin-film materials from a hexamethyldisilane source: Characterization of the process and the deposits. Journal of applied polymer science, 86(6):1445–1458, 2002.

[37] KIM, T. G.; OH, J. S.; YOON, H. K. ; KIM, H. S.. **Characteristics of dlc films incorporated hmds by rf pecvd**. International Journal of Modern Physics B, 24(15n16):2999–3004, 2010.

[38] JORIO, A.; DRESSELHAUS, M.; SAITO, R. ; DRESSELHAUS, G.. **Raman spectroscopy in graphene related systems. 2011**. ed: John Wiley & Sons.

[39] FERRARI, A. C.; BASKO, D. M.. **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene**. Nature nanotechnology, 8(4):235, 2013.

[40] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.. **Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon**. Physical review B, 61(20):14095, 2000.

[41] DISCHLER, B.; BUBENZER, A. ; KOIDL, P.. **Bonding in hydrogenated hard carbon studied by optical spectroscopy**. Solid State Communications, 48(2):105–108, 1983.

[42] ADAMOPOULOS, G.; GODET, C.; ZORBA, T.; PARASKEVOPOULOS, K. ; BALLUTAUD, D.. **Electron cyclotron resonance deposition, structure, and properties of oxygen incorporated hydrogenated diamondlike amorphous carbon films**. Journal of applied physics, 96(10):5456–5461, 2004.

[43] LAUNER, P.; ARKLES, B.. **Reprinted from silicon compounds: Silanes & silicones; gelest**. Inc.: Morrisville, PA, USA, 2013.

[44] SAHLI, S.; REBIAI, S.; RAYNAUD, P.; SEGUI, Y.; ZENASNI, A. ; MOUISSAT, S.. **Deposition of sio 2-like films by hmdsn/o 2 plasmas at low pressure in a mmp-decr reactor**. Plasmas and polymers, 7(4):327–340, 2002.

[45] RUMYANTSEV, Y. M.; CHAGIN, M.; KOSINOVA, M. ; KUZNETSOV, F.. **Synthesis of thin silicon carbonitride films from hexamethyldisilazane in an inductively coupled plasma reactor**. Inorganic Materials, 51(9):897–902, 2015.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

[46] KODAIRA, F.; MOTA, R. P.; HILLS, V.; HONDA, R.; KAYAMA, M.; KOSTOV, K. ; ALGATTI, M.. **Thin films generated by plasma immersion ion implantation and deposition of hexamethyldisilazane mixed with nitrogen in different proportions**. In: JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES, volumen 370, p. 012028. IOP Publishing, 2012.

[47] KOLIPAKA, K.; BRUESER, V.; SCHLUETER, R.; QUADE, A.; SCHAEFER, J.; WULFF, H.; STRUNSKUS, T. ; FAUPEL, F.. **Simple method of hybrid pvd/pecvd to prepare well-dispersed cobalt–plasma polymerized hexamethyldisilazane nanocomposites**. Surface and Coatings Technology, 207:565–570, 2012.

[48] HINOJOSA, P. A. A.. **Efeitos de fonte precursora no controle da dopagem e ambiente quımico em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio**. PhD thesis, PUC–Rio, 2007.

[49] MASTRAPA, G. C.. **Estudo da incorporação de fósforo em grafeno crescido por cvd usando trifenilfosfina como precursor**. Master's thesis, PUC-Rio, 2014.

[50] WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J.. **An introduction to surface analysis by xps and aes**. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, by John F. Watts, John Wolstenholme, pp. 224. ISBN 0-470-84713-1. Wiley-VCH, May 2003., p. 224, 2003.

[51] CASTLE, J.. **Practical surface analysis by auger and x-ray photoelectron spectroscopy. d. briggs and mp seah (editors). john wiley and sons ltd, chichester, 1983, 533 pp.,£ 44.50**. Surface and Interface Analysis, 6(6):302–302, 1984.

[52] OHRING, M.. **Materials science of thin films**. Applied Optics, 31(34):7162, 1992.

[53] SHIRLEY, D. A.. **High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold**. Physical Review B, 5(12):4709, 1972.

[54] ROUXHET, P. G.; GENET, M. J.. **Xps analysis of bio-organic systems**. Surface and Interface Analysis, 43(12):1453–1470, 2011.

[55] AWAD, Y.; EL KHAKANI, M.; SCARLETE, M.; AKTIK, C.; SMIRANI, R.; CAMIRÉ, N.; LESSARD, M. ; MOUINE, J.. **Structural analysis of silicon carbon nitride films prepared by vapor transport-chemical vapor deposition**. Journal of Applied Physics, 107(3):033517, 2010.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

[56] SANCHEZ-LOPEZ, J.; DONNET, C.; LEFEBVRE, F.; FERNANDEZ-RAMOS, C. ; FERNANDEZ, A.. **Bonding structure in amorphous carbon nitride: A spectroscopic and nuclear magnetic resonance study**. Journal of Applied Physics, 90(2):675–681, 2001.

[57] SPECTRUMA ANALYTIK GMBH. **https://www.spectruma.de/en/gdoes-theory.html**. Technical report.

[58] RODRÍGUEZ, G. C.. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres**. PhD thesis, PUC-Rio, 2003.

[59] MEYER, E.; HUG, H. J. ; BENNEWITZ, R.. **Scanning probe microscopy: the lab on a tip**. Springer Science & Business Media, 2013.

[60] STONEY, G. G.. **The tension of metallic films deposited by electrolysis**. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 82(553):172–175, 1909.

[61] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M.. **Nanoindentation in materials research: Past, present, and future**. Mrs Bulletin, 35(11):897–907, 2010.

[62] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M.. **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments**. Journal of materials research, 7(6):1564–1583, 1992.

[63] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M.. **Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology**. Journal of materials research, 19(1):3–20, 2004.

[64] KIM, M. T.. **Deposition behavior of hexamethydisiloxane films based on the ftir analysis of si–o–si and si–ch3 bonds**. Thin Solid Films, 311(1-2):157–163, 1997.

[65] KUPCÍK, J.; BASTL, Z.; SUBRT, J.; POLA, J.; PAPADIMITRIOU, V. C.; PROSMITIS, A. V. ; PAPAGIANNAKOPOULOS, P.. **Ir laser-induced decomposition of hexamethyldisiloxane for chemical vapour deposition of nano-structured hydrido (methyl) silicone powders**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 57(1):109–118, 2001.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

[66] WANG, Y.; ZHANG, J. ; SHEN, X.. **Surface structures tailoring of hexamethyldisiloxane films by pulse rf plasma polymerization**. Materials chemistry and physics, 96(2-3):498–505, 2006.

[67] VAUTRIN-UL, C.; ROUX, F.; BOISSE-LAPORTE, C.; PASTOL, J. L. ; CHAUSSE, A.. **Hexamethyldisiloxane (hmdso)-plasma-polymerised coatings as primer for iron corrosion protection: influence of rf bias**. Journal of Materials Chemistry, 12(8):2318–2324, 2002.

[68] BATORY, D.; JEDRZEJCZAK, A.; KACZOROWSKI, W.; SZYMANSKI, W.; KOLODZIEJCZYK, L.; CLAPA, M. ; NIEDZIELSKI, P.. **Influence of the process parameters on the characteristics of silicon-incorporated ac: H: Siox coatings**. Surface and Coatings Technology, 271:112–118, 2015.

[69] BARVE, S.; CHOPADE, S.; KAR, R.; CHAND, N.; DEO, M.; BISWAS, A.; PATEL, N.; RAO, G.; PATIL, D. ; SINHA, S.. **Siox containing diamond like carbon coatings: Effect of substrate bias during deposition**. Diamond and Related Materials, 71:63–72, 2017.

[70] ITO, H.; OGAKI, T.; KUMAKURA, M.; SAEKI, S.; SUZUKI, T.; AKASAKA, H. ; SAITOH, H.. **Changes of chemical structure of hydrogenated amorphous silicon carbide films with the application of radio-frequency bias voltages during chemical vapor deposition**. Diamond and Related Materials, 66:1–9, 2016.

[71] SHIRTCLIFFE, N.; THIEMANN, P.; STRATMANN, M. ; GRUNDMEIER, G.. **Chemical structure and morphology of thin, organo-silicon plasma-polymer films as a function of process parameters**. Surface and coatings technology, 142:1121–1128, 2001.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

9
Apêndices

9.1
Resultados de XPS dos filmes de HMDSN

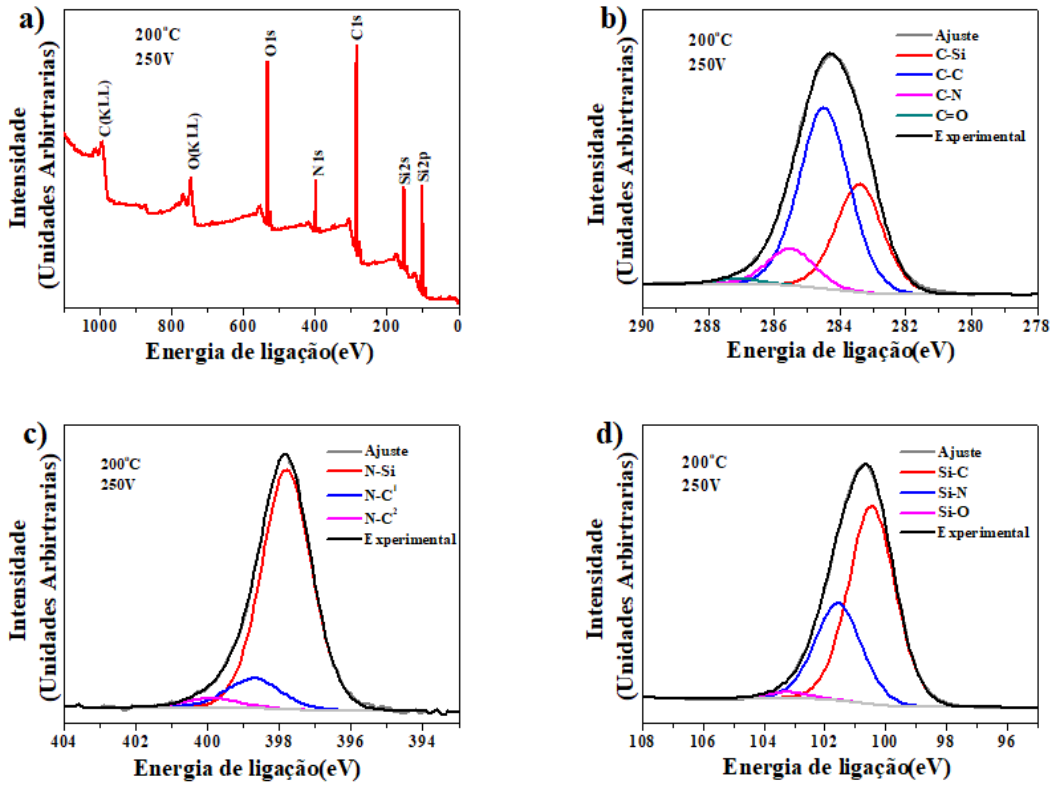


Figura 9.1: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

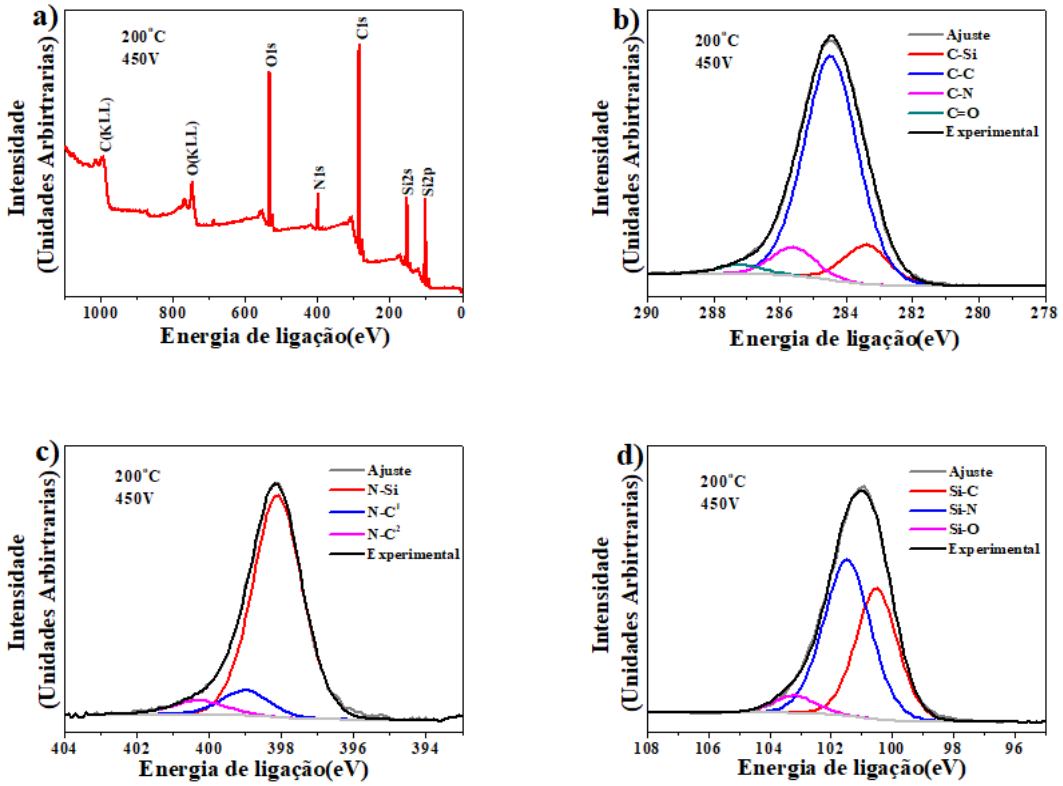


Figura 9.2: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

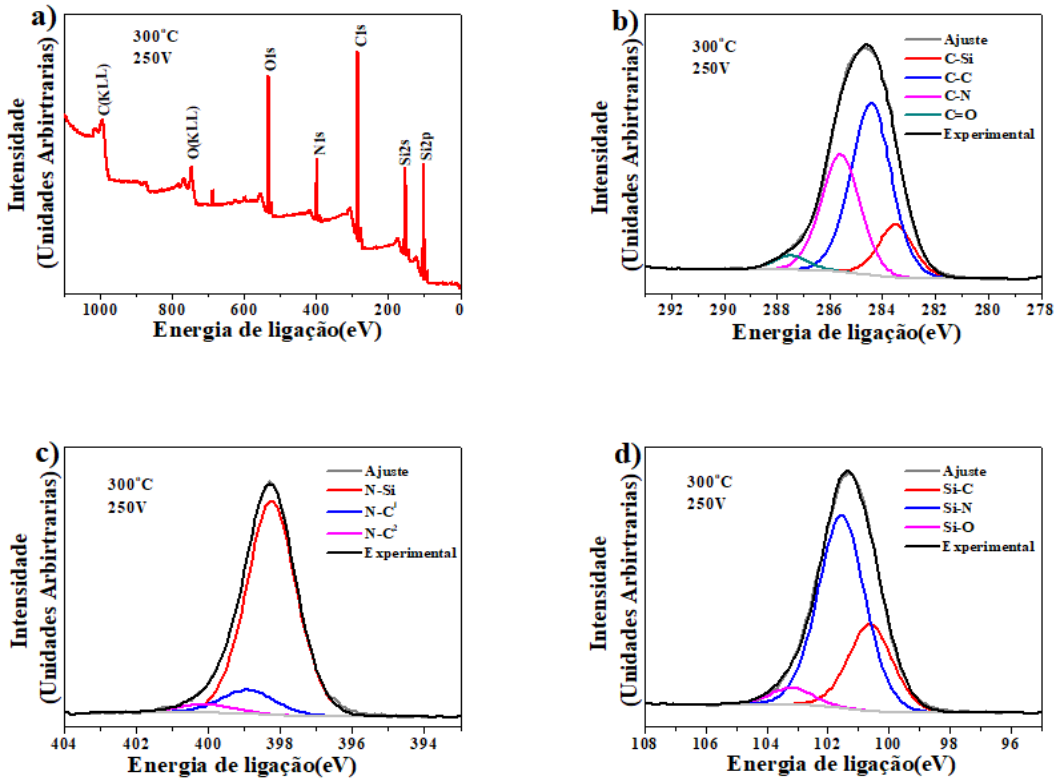


Figura 9.3: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -250V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

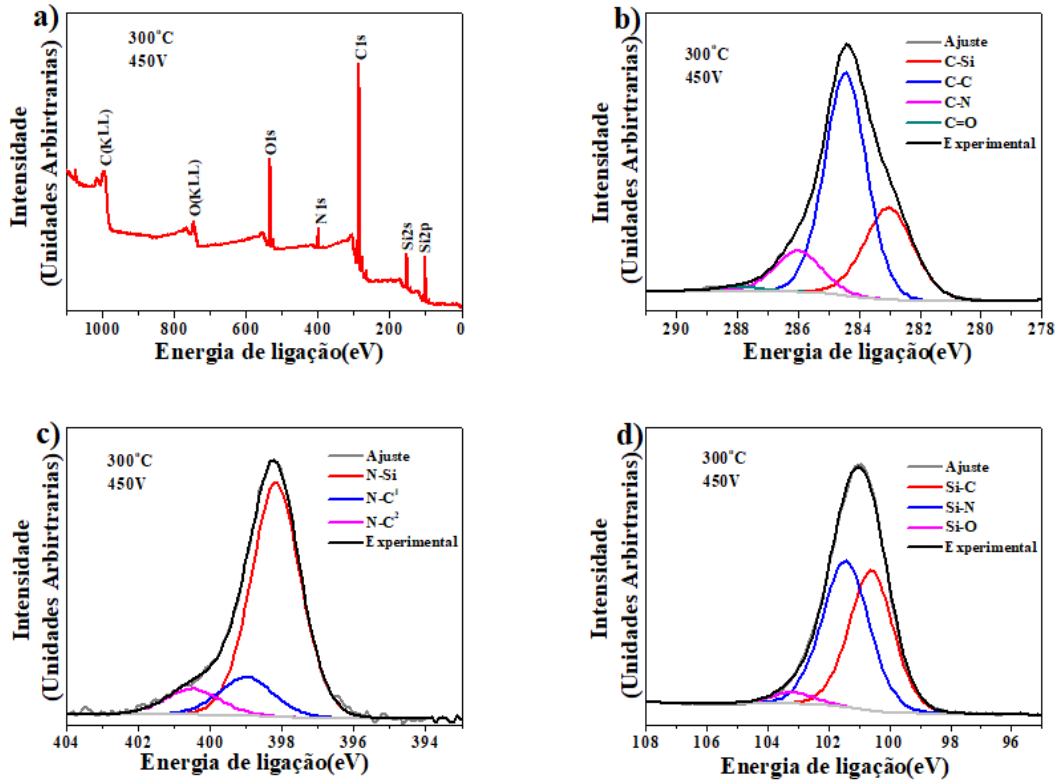


Figura 9.4: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) nitrogênio, d) silício, dos filmes de HMDSN depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V.

Tabela 9.1: Concentrações das ligações químicas dos filmes de HMDSN a 200^{o}C

Resultados dos picos deconvoluídos[%]												
H	Bias	C-Si	C-C	C-N	C=O	O=C-O	N-Si	N-C^1	N-C^2	Si-C	Si-N	Si-O
M	-150	18,35	49,8	26,32	3,9	1,64	83,07	11,44	5,49	57	39,22	3,78
D	-250	31,34	56,16	10,86	1,69	—	85,94	11,92	2,14	65,79	32,23	1,97
S	-350	23,79	63,5	10,33	2,37	—	86,78	10,58	2,64	65,62	31,61	2,77
N	-450	11,51	77,39	8,31	2,79	—	86,74	9,81	3,45	40,23	54,1	5,67

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Tabela 9.2: Concentrações das ligações químicas dos filmes de HMDSN a 300^{o}C

Resultados dos picos deconvoluídos[%]											
H	Bias	C-Si	C-C	C-N	C=O	N-Si	N-C^1	N-C^2	Si-C	Si-N	Si-O
M	-150	34,97	54,59	8,19	2,25	85,67	10,66	3,67	38,33	58,88	2,79
D	-250	13,72	50,2	32,39	3,69	87,03	10,77	2,2	28,16	66,32	5,52
S	-350	9,03	80,07	7,07	3,82	83,12	10,1	6,79	15,24	70,16	14,6
N	-450	28,49	58,18	12,09	1,23	79,63	14,75	5,63	45,72	50,56	3,72

9.2
Resultados das curvas de nanoindentação dos filmes de HMDSN

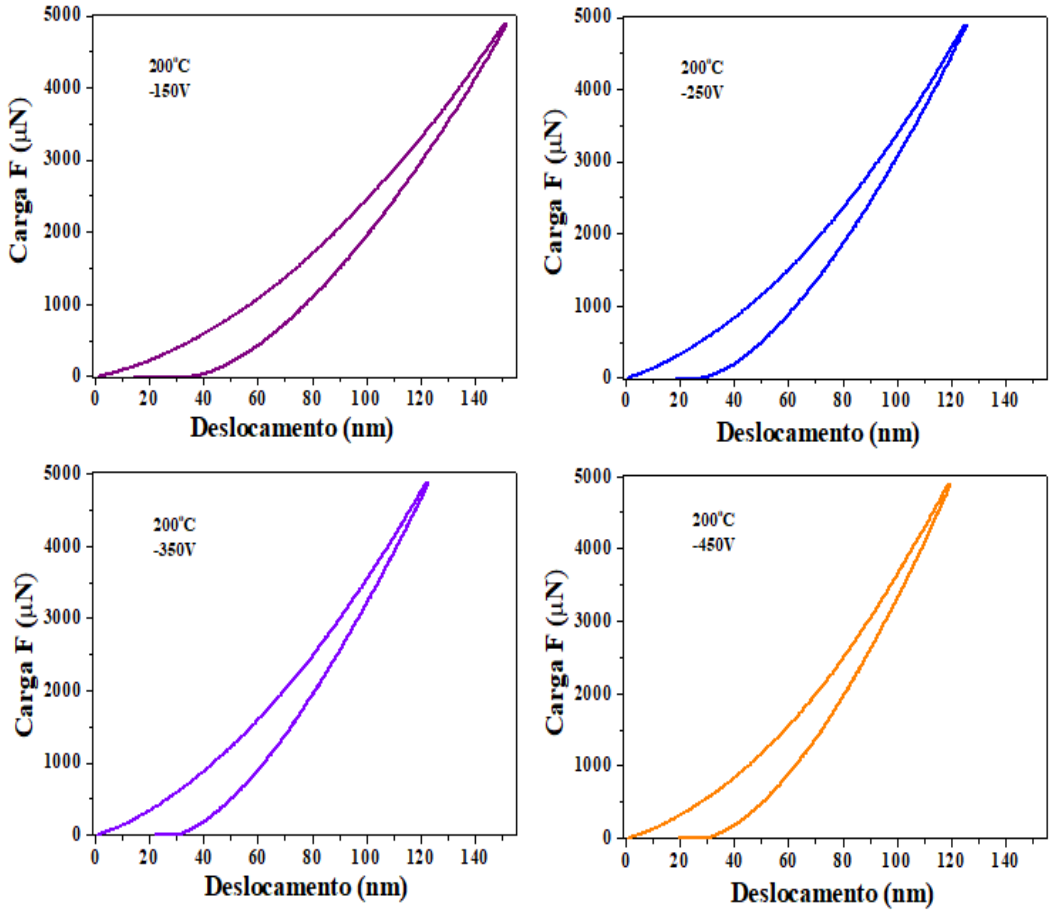


Figura 9.5: Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 200^{o}C em função do deslocamneto de indentação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

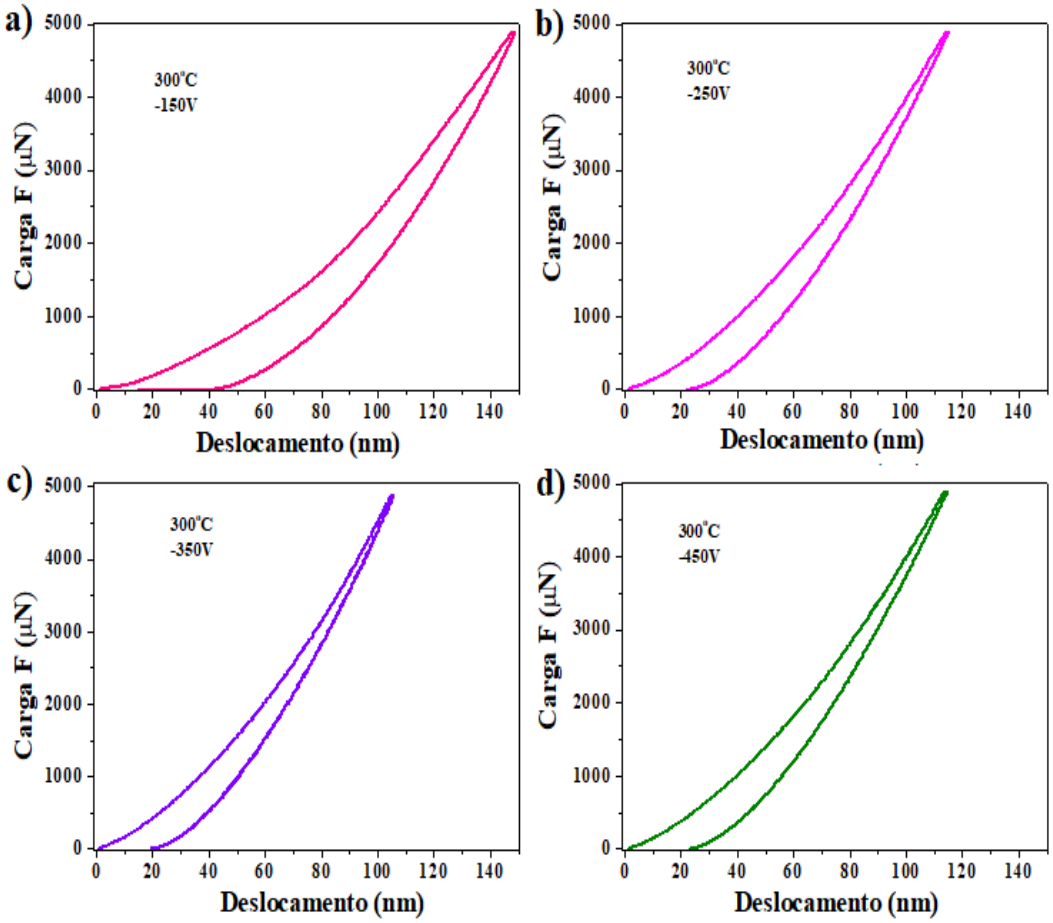


Figura 9.6: Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

9.3
Resultados de XPS dos filmes de HMDSO

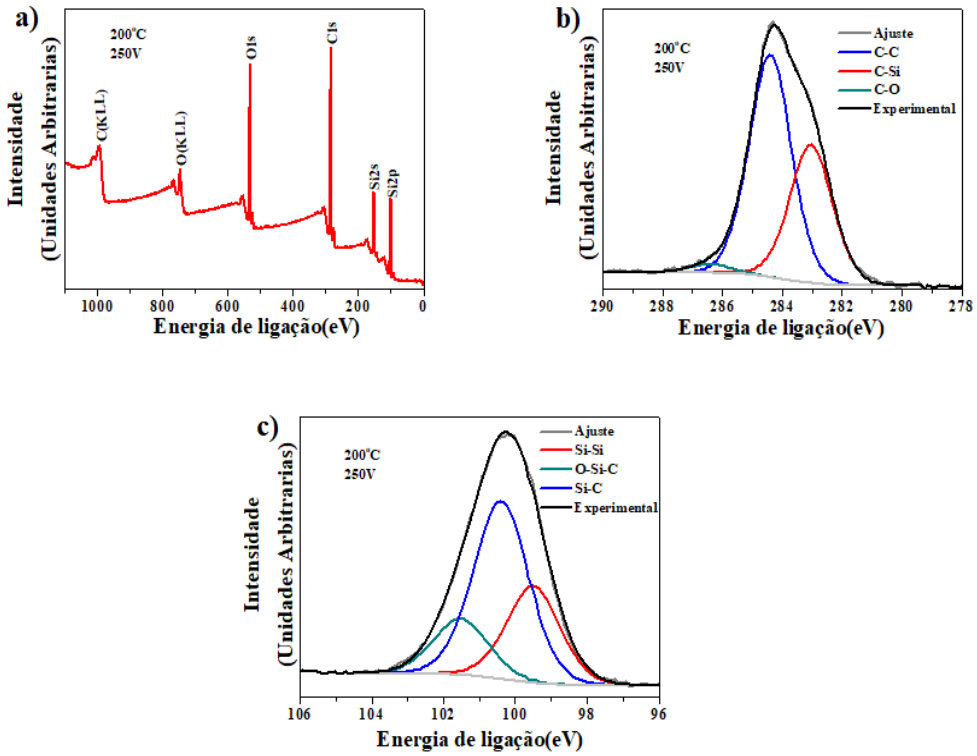


Figura 9.7: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -250V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

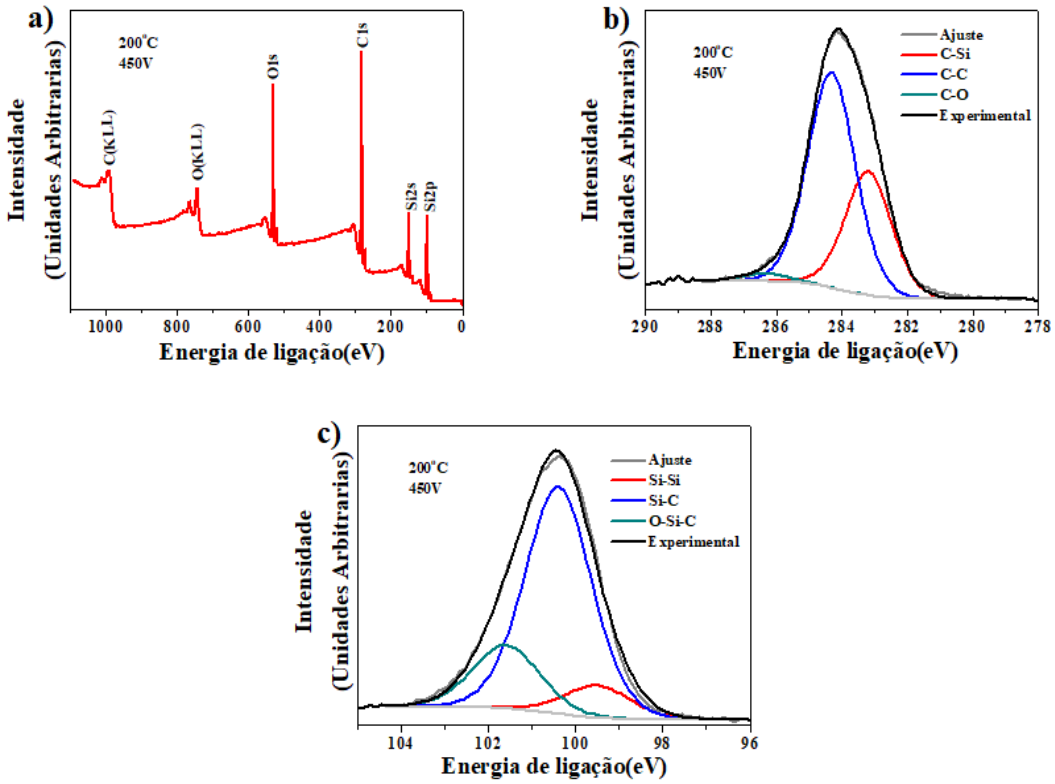


Figura 9.8: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

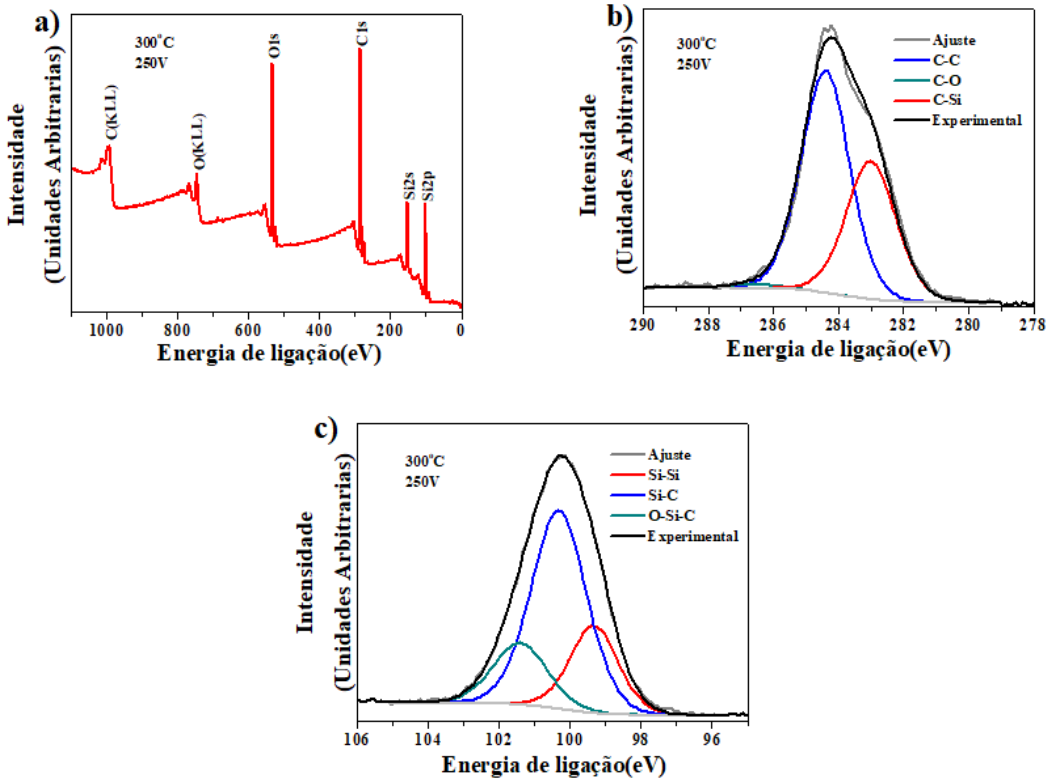


Figura 9.9: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -250V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

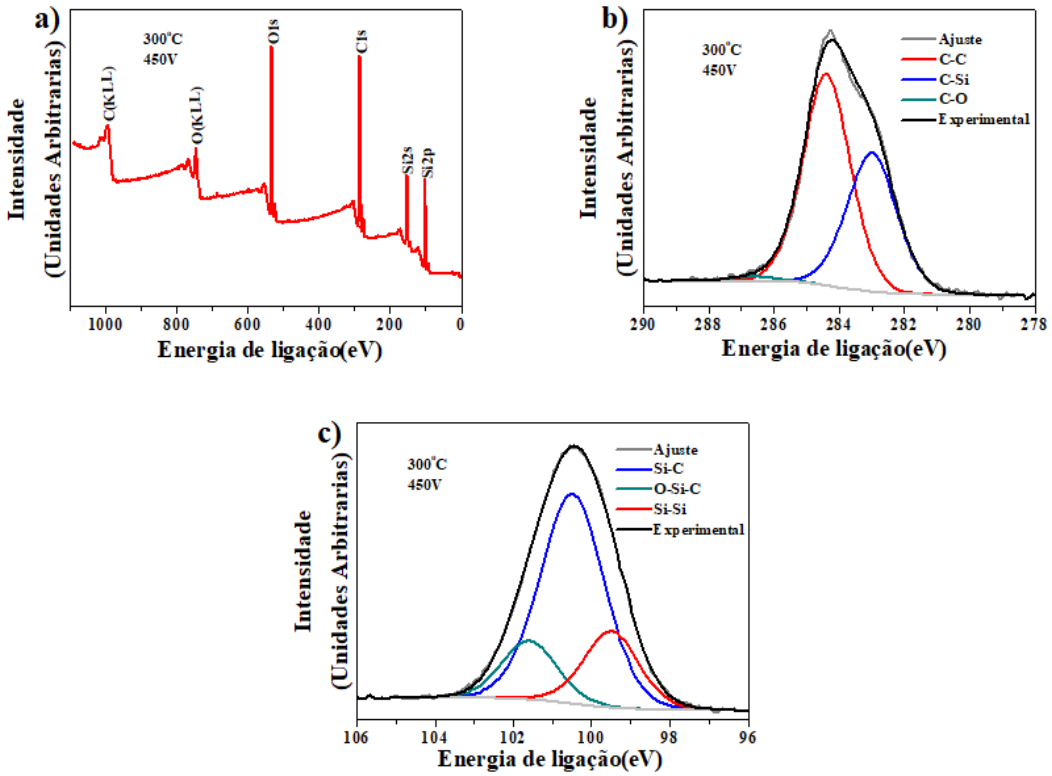


Figura 9.10: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDSO depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V.

Tabela 9.3: Concentrações das ligações químicas dos filmes a 200^{o}C

Resultados dos picos deconvoluídos[%]							
H	Bias	C-Si	C-C	C-O	Si-Si	Si-C	O-Si-C
M	-150	46,49	51,46	2,05	32,3	46,45	21,27
D	-250	37,6	60,03	2,38	28,8	54,16	17,08
S	-350	37,72	59,87	2,41	12,4	66,79	20,8
O	-450	35,01	62,82	2,17	9,89	70,32	19,79

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Tabela 9.4: Concentrações das ligações químicas dos filmes a 300°C

Resultados dos picos deconvoluídos[%]							
H	Bias	C-Si	C-C	C-O	Si-Si	Si-C	O-Si-C
M	-150	50,58	47,41	2,01	18,45	56,52	27,03
D	-250	35,85	61,96	2,19	22,81	58,95	18,24
S	-350	47,93	49,04	3,03	13,93	61,05	13,93
O	-450	36,75	61,5	1,78	20,5	63,94	15,58

9.4
Resultados das curvas de nanoindentação dos filmes de HMDSO

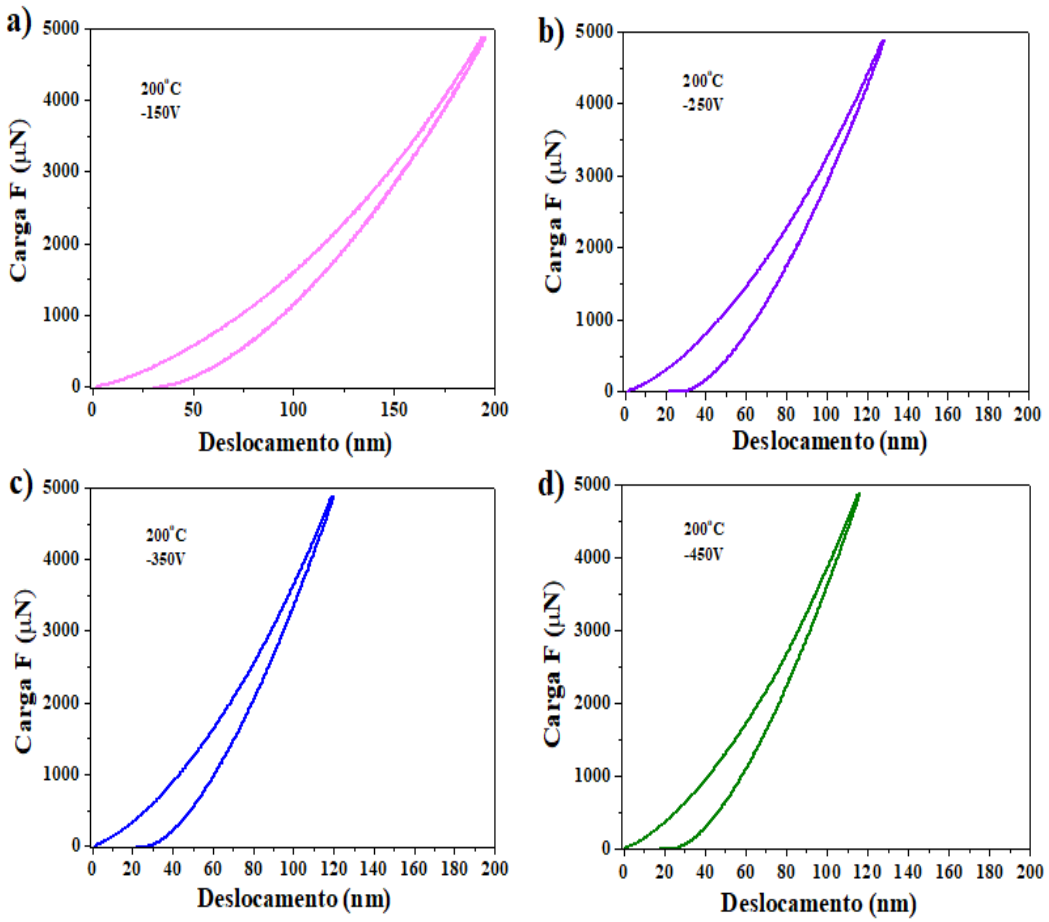


Figura 9.11: Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 200°C em função do deslocamneto de indentação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

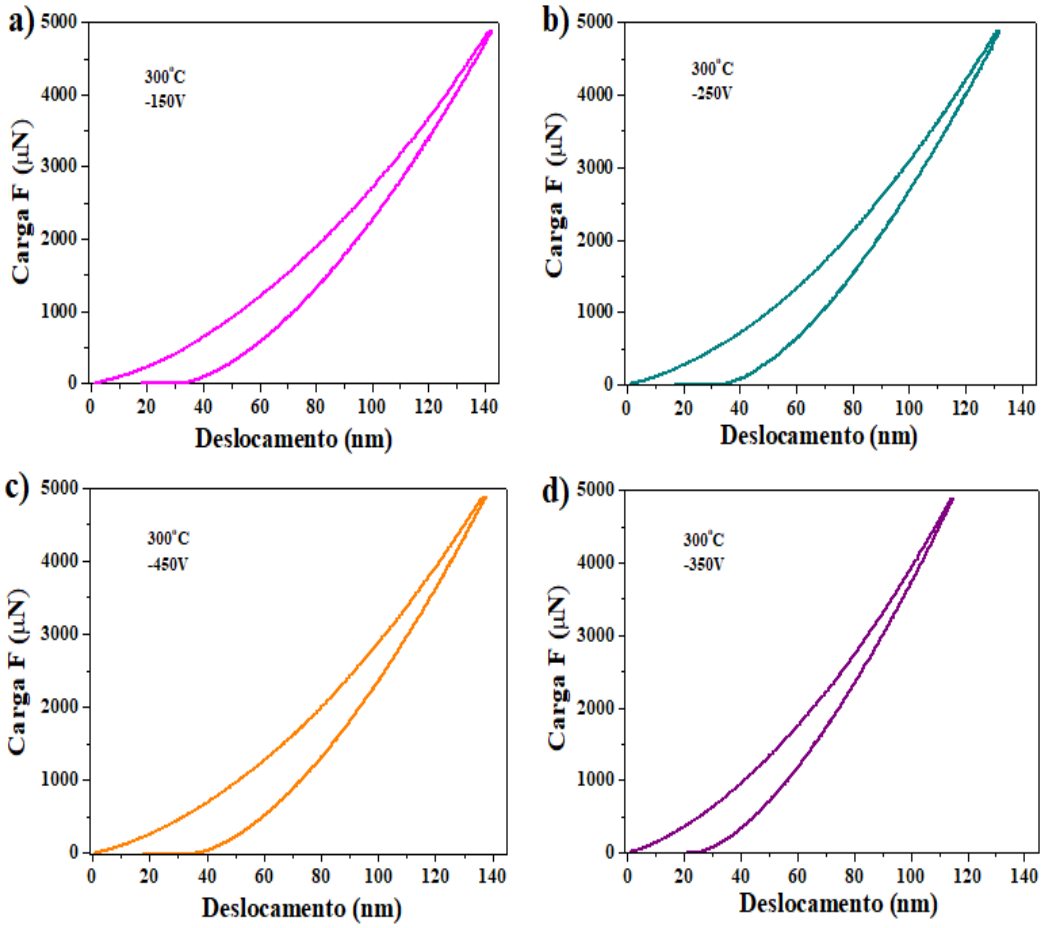


Figura 9.12: Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

9.5
Resultados de XPS dos filmes de HMDS

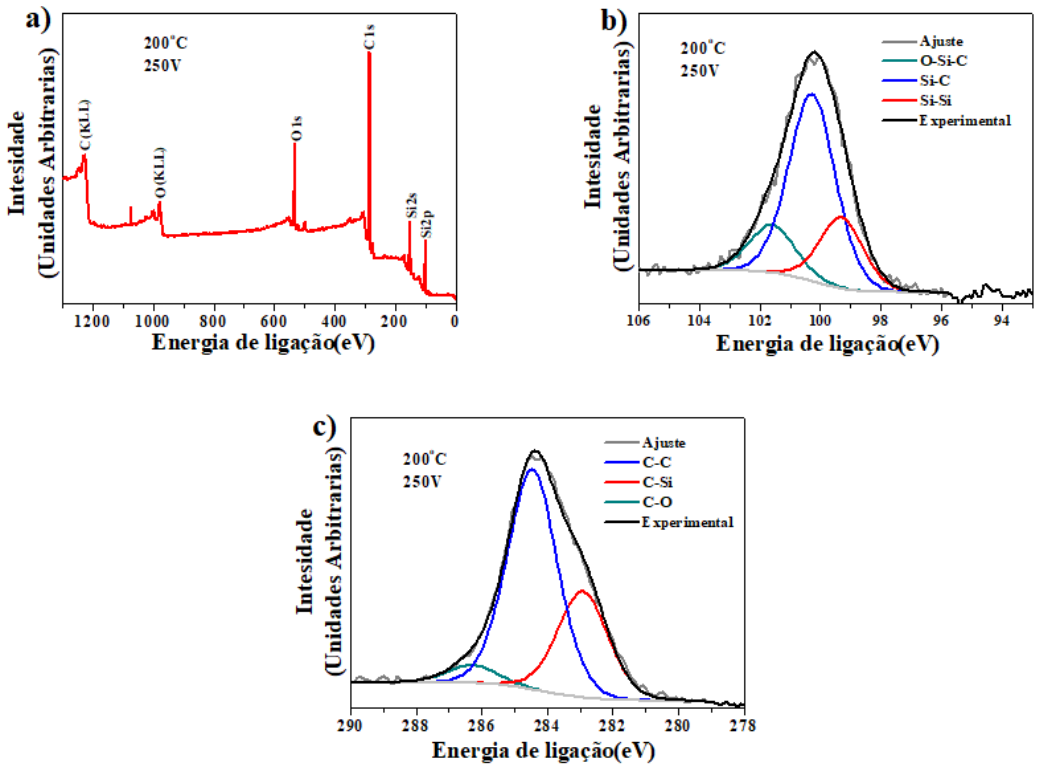


Figura 9.13: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDS depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -250V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

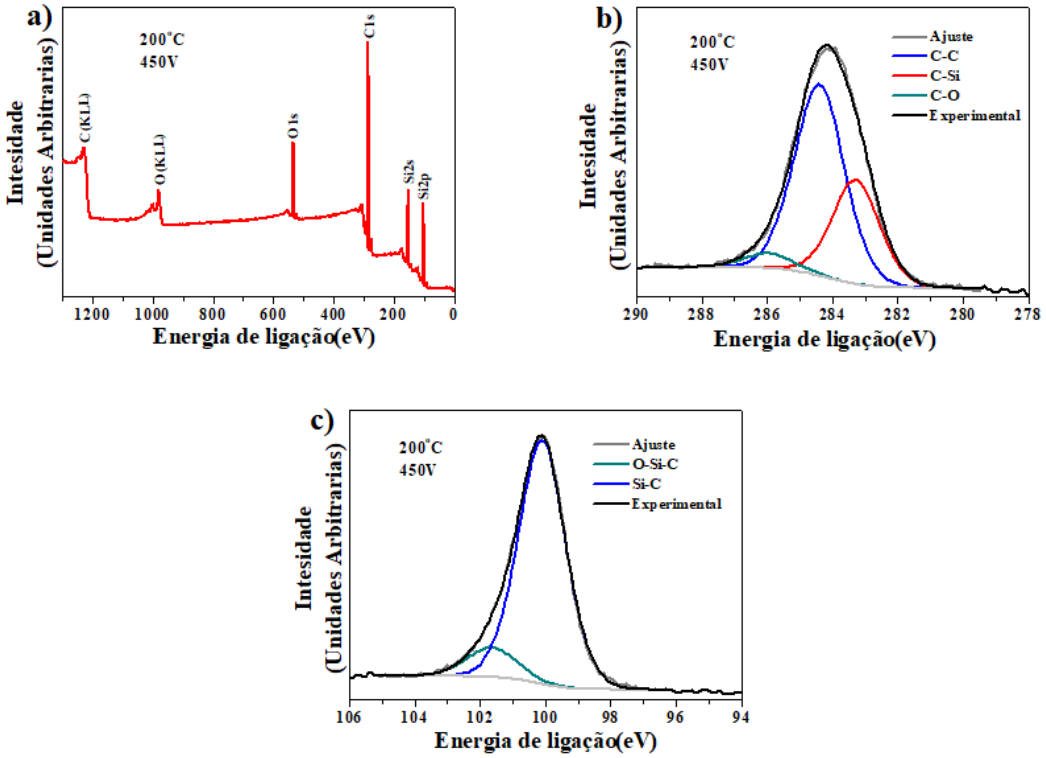


Figura 9.14: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDS depositados a 200^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

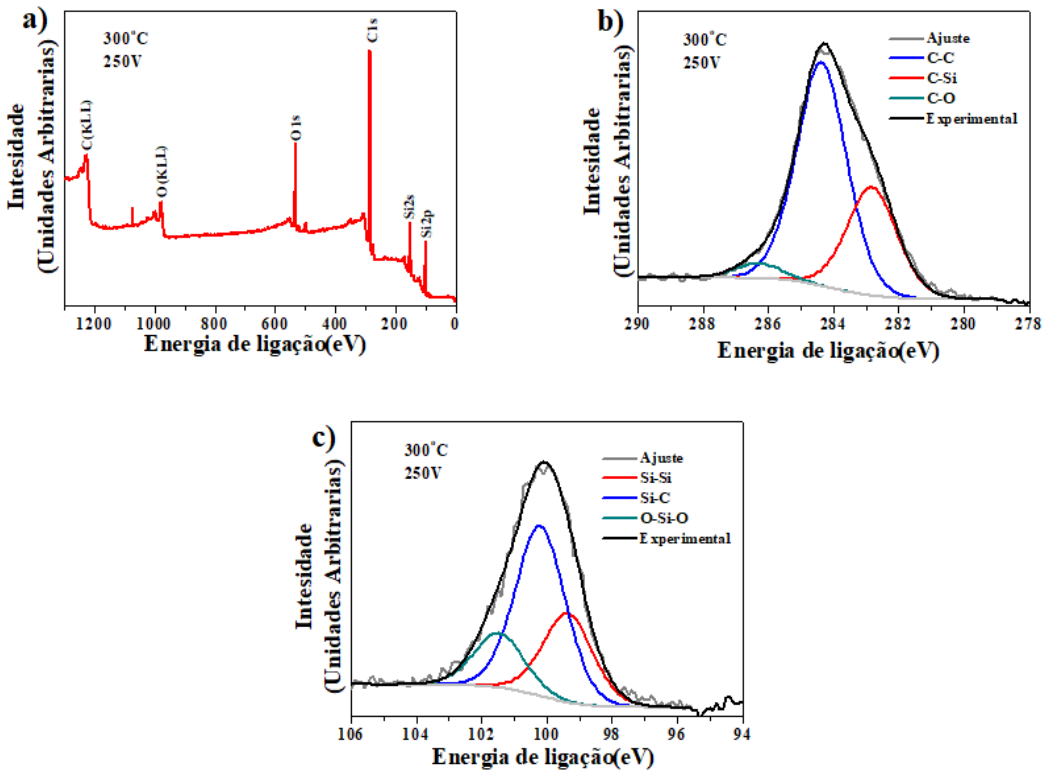


Figura 9.15: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDS depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -250V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

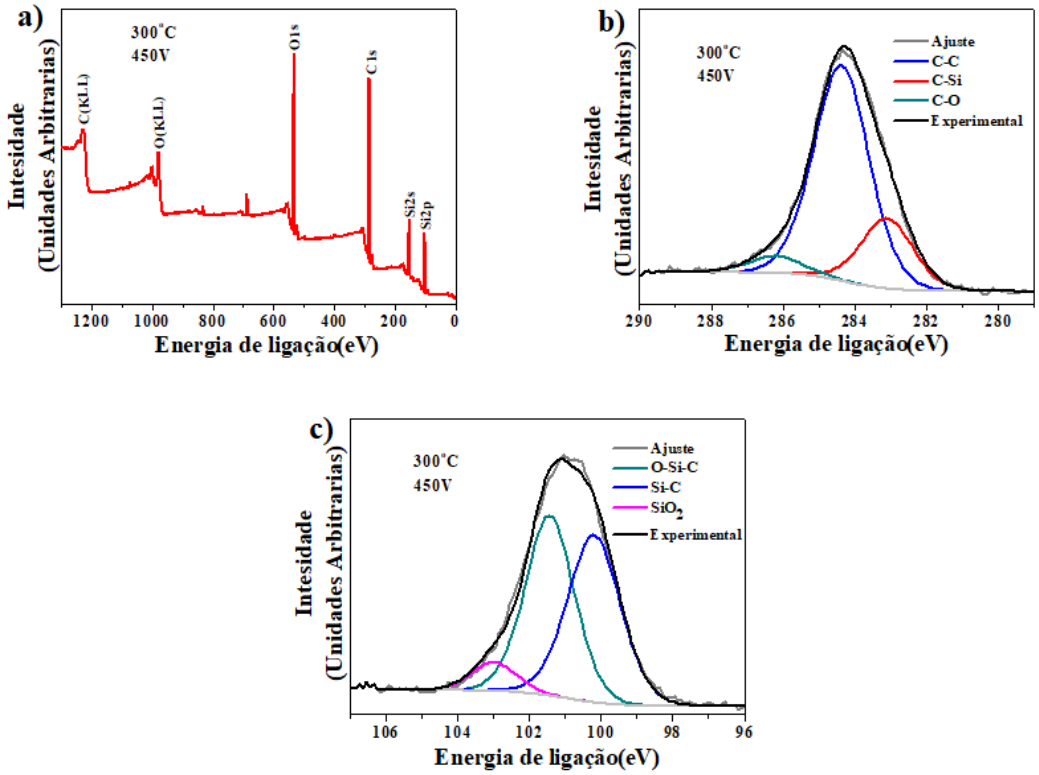


Figura 9.16: Espectro de XPS, a) exploratório, b) carbono, c) silício, dos filmes de HMDS depositados a 300^{o}C com uma tensão de autopolarização de -450V.

Tabela 9.5: Concentrações das ligações químicas dos filmes a 200^{o}C

Resultados dos picos deconvoluídos[%]							
H	Bias	C-Si	C-C	C-O	O-Si-C	Si-C	Si-Si
M	-150	62,89	35,95	1,17	6,0	60,21	33,79
D	-250	30,83	63,92	5,25	15,82	61,92	22,27
S	-350	51,5	42,63	5,86	13,46	52,47	34,08
	-450	32,29	62,8	4,91	11,55	88,45	—

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

Tabela 9.6: Concentrações das ligações químicas dos filmes a 300°C

Resultados dos picos deconvoluídos[%]								
H	Bias	C-Si	C-C	C-O	Si-Si	Si-C	O-Si-C	SiO_2
M	-150	52,16	44,9	2,94	49,09	44,98	5,93	—
D	-250	31,36	64,47	4,17	28,41	54,14	17,45	—
S	-350	53,71	44,01	2,28	40,21	50,51	9,29	—
	-450	22,16	72,18	5,66	—	46,72	46,4	6,89

9.6
Resultados das curvas de nanoindentação dos filmes de HMDS

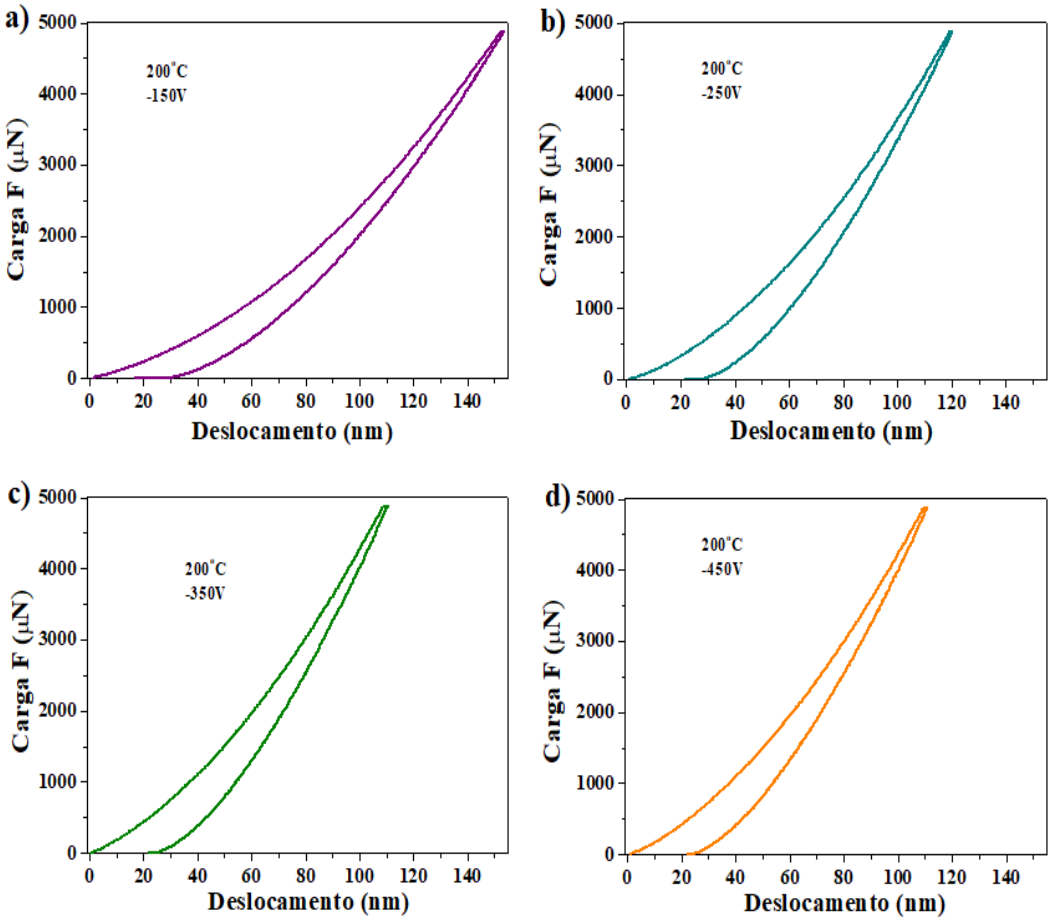


Figura 9.17: Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 200°C em função do deslocamneto de indentação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA

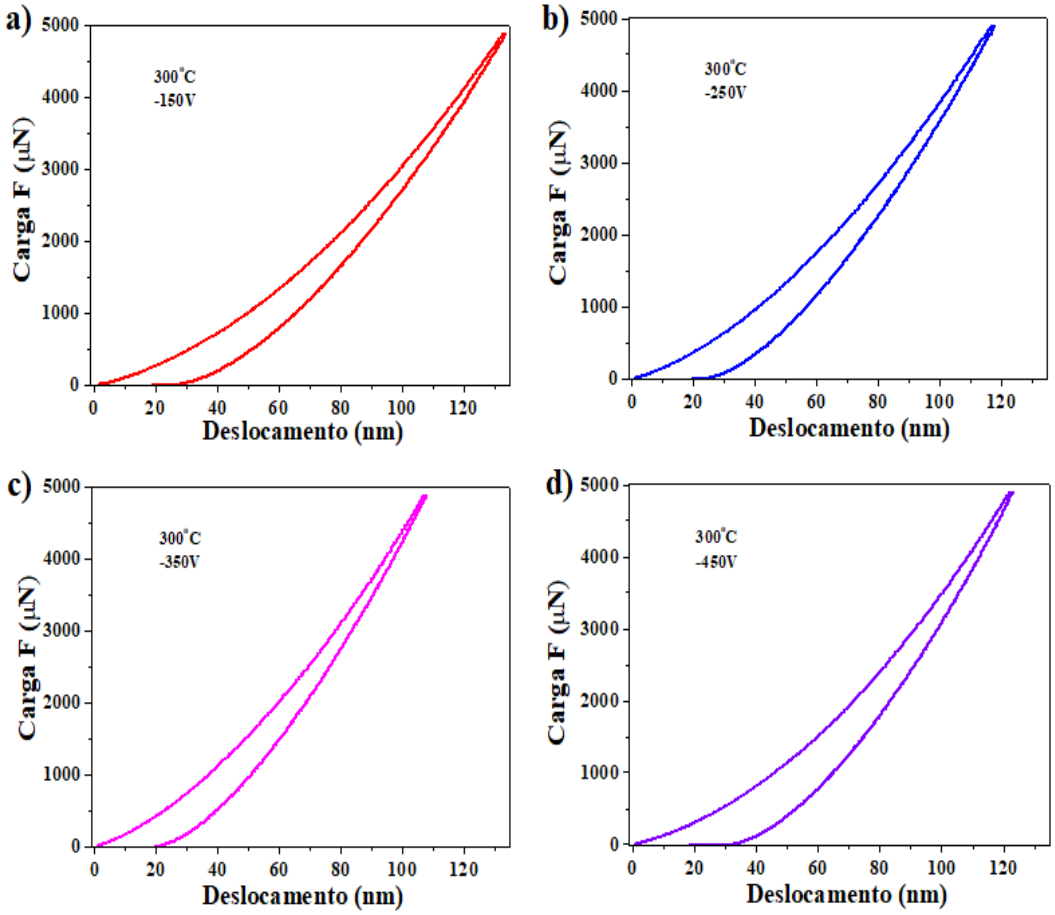


Figura 9.18: Curvas de carga e descarga a 5000 μN sobre os filmes depositados a diferentes tensões de aupolarização a 300^{o}C em função do deslocamneto de indentação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421551/CA