



**Neileth Johanna Stand Figueroa**

**Propriedades estruturais e mecânicas de filmes finos depositados a partir de Hexametildissilazano por PECVD**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

Rio de Janeiro  
Setembro de 2014



**Neileth Johanna Stand Figueroa**

**Propriedades estruturais e mecânicas de filmes finos depositados a partir de Hexametildissilazano por PECVD**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre 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

**Doutora. Erika Abigail Ochoa Becerra**  
PUC-Rio

**Prof Carlos Alejandro Figueroa**  
UCS

**Prof José Eugenio Leal**  
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico

Rio de Janeiro, 08 de setembro de 2014.

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

### **Neileth Johanna Stand Figueroa**

Graduou-se em Física pela Universidad del Atlántico (Barranquilla, Colombia–2011). Possui experiência na área farmacêutica-polimorfo e matéria condensada.

#### Ficha Catalográfica

Figueroa, Neileth Johanna Stand

Propriedades estruturais e mecânicas de filmes finos depositados a partir de Hexametildissilazano por PECVD/ Neileth Johanna Stand Figueroa; orientador: Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2014.

v., 100 f : il. ; 29,7 cm

Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2014.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Tese. 2. Filmes Finos; Hexametildissilazano; PECVD; 3. Raman; XPS; FT-IR. I. Maia da Costa, Marcelo Eduardo Huguenin. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

*A minha Família e noivo.*

## Agradecimentos

Gostaria inicialmente agradecer-lhe a Deus por regalar-me cada amanhecer e por dar-me o entendimento para realizar cada reto de minha vida.

A meu orientado Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa pela oportunidade, amizade, e por estar sempre presente em todos os momentos durante o trabalho desta dissertação.

A minha mãe e família por todo apoio que me deram durante estes dois anos fora de casa, assim como, o amor, colaboração e compreensão de meu querido noivo.

Aos colegas de trabalho que estão no laboratório de revestimento protetores, pertencente ao Laboratório Van de Graaff: Cesar Diaz, Cinthya Blois, Duniesky Larrudé, Eric Cardona, Gil Capote, e Stefania Nardecchina.

À doutora Erika Abigail Ochoa Becerra por sua dedicação, paciência e sobretudo a ajuda oferecida na realização deste trabalho.

Aos técnicos e funcionários Carlos Augusto, Edson, Nilton, ao engenheiro Sérgio e a química Cassia.

Aos professores e funcionários do departamento de física.

À CNPq pelo apoio financeiro sem o qual esse trabalho não seria possível.

## Resumo

Stand Figueroa, Neileth Johanna; Maia da Costa, Marcelo Eduardo Huguenin. **Propriedades estruturais e mecânicas de filmes finos depositados a partir de Hexametildissilazano por PECVD**. Rio de Janeiro, 2014. 100p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Esta dissertação teve como objetivo estudar as propriedades estruturais, mecânicas dos filmes de silício carbono nitrogenado amorfo (a-SiC:N) e a viabilidade do seu uso como camada adesiva entre filmes finos de carbono amorfo hidrogenado e aço inoxidável 316L. Os filmes de a-SiC:N foram crescidos pela técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD) utilizando como precursor hexametildissilazano (HMDSN) sobre chapas de aço inoxidável 316L e lâminas de silício cristalino <100>. Para a deposição foram variados os parâmetros de tensão de autopolarização (de -150V até -450V) e a temperatura de deposição (25°C, 200°C e 300°C). Os filmes foram caracterizados por técnicas de perfilometria, onde pudemos obter a taxa de deposição, a tensão interna dos filmes, análises por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x (XPS) e espectroscopia de infravermelho onde identificamos a presença de ligações entre os átomos de silício, carbono e nitrogênio. Com a espectroscopia Raman observamos a presença das bandas D e G com características de filmes de carbono amorfo. As análises de nanoindentação determinaram que a dureza variou entre 8 e 12 GPa. A microscopia de força atômica evidenciou a presença de nanoestruturas sobre a superfície dos filmes. E por fim, obtivemos sucesso na deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado e carbono amorfo fluorado sobre chapas de aço inoxidável empregando filmes finos de a-SiC:N como camada adesiva.

## Palavras-chave

Filmes finos; Hexametildissilazano; PECVD; Propriedades estruturais; Propriedades mecânicas.

## Abstract

Stand Figueroa, Neileth Johanna: Maia da Costa, Marcelo Eduardo Huguenin (Advisor). **Structural and mechanical properties of thin films deposited from Hexamethyldisilazane by PECVD**. Rio de Janeiro, 2014. 100p. MSc Dissertation - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The objective of this dissertation has been to study the structural and mechanical properties of amorphous SiC:N thin films and the viability of their use as adhesive layer between amorphous C:N thin films and 316L stainless steel. The a-SiC:N films were grown via Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), using Hexamethyldisilazane (HMDSN) as precursor on 316L stainless steel and crystalline silicon substrates <100>. For the deposition, the parameters changed were the self-bias (from -150V to -450V) and the deposition temperature (25°C, 200°C and 300°C). The characterization of the films was accomplished by using profilometry techniques, used to obtain the deposition rate and the internal stress of the films, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and infrared spectroscopy used to identify the presence of bonding between the Silicon, Carbon and Nitrogen atoms. The Raman spectroscopy was employed to observe the presence of the D and G bands with characteristics of amorphous carbon films. The nanoindentation analysis determined that the hardness varied between 8 and 12GPa. Atomic force microscopy (AFM) evidenced the presence of nanostructures on the surface of the films. Finally, we were able to perform deposition of hydrogenated amorphous carbon and of fluorinated amorphous carbon thin films on stainless steel substrates using a-SiC:N thin films as adhesive layer.

## Keywords

Thin films; Hexamethyldisilazane; PECVD; Structural properties, Mechanical properties.

## Sumário

1	Introdução .....	16
1.1	Estrutura da tese.....	21
2	Filmes de carbono amorfo depositados a partir de hexametildissilazano (HMDSN) .....	23
2.1	Introdução .....	23
2.2	Sistema de deposição.....	23
2.3	Procedimentos Experimentais.....	26
2.3.1	Substratos utilizados.....	26
2.3.2	Polimento dos substratos de aço inoxidável 306L .....	26
2.3.3	Limpeza das amostras para montagem no sistema de deposição .....	28
2.3.4	Limpeza das tubulações dos gases .....	28
2.3.5	Parâmetros das deposições .....	28
2.3.6	Deposição dos filmes de carbono amorfo e carbono amorfo fluorado.....	30
2.4	Técnicas de caracterização dos filmes .....	31
2.4.1	Espectroscopia Raman.....	31
2.4.1.1	Espectroscopia Raman em a-CH. ....	33
2.4.1.2	Espectrômetro Raman.....	33
2.4.2	Espectroscopia de raios X induzida por fotoelétrons .....	35
2.4.3	Microscopia de Força Atômica, AFM .....	37
2.4.4	Nanoindentador .....	39
2.4.5	Tensão interna .....	43
2.4.6	Espectroscopia de absorção no infravermelho .....	43
3	Caracterização dos filmes de a-SiC:N.....	45
3.1	Introdução .....	45

3.2 Taxa de Deposição .....	45
3.3 Tensão interna .....	46
3.4 Dureza .....	48
3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzido por Raios-X .....	51
3.6 Espectroscopia Raman .....	68
3.7 Espectroscopia de absorção no infravermelho .....	72
3.8 Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	76
3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	82
3.10 Deposição de filmes de a-C:H e a-CF:H sobre aço e filmes de a-CN:H .....	84
4 Conclusões e perspectiva futuras .....	87
Referências Bibliografia .....	89
Anexos .....	93

## Lista de figuras

Figura 1.1: Representação esquemática das três formas de ligação do carbono [2]. .....	17
Figura 1.2: Diagrama de fase ternário de ligações do carbono amorfo [2]. .....	18
Figura 2.1: a) Se mostra a forma do resistor feito com um fio de tungstênio e o porta amostra, e b) Mostra o porta amostra com as conexões de trabalho; conexões brancas são devido ao variac (tensão) e a preta é devido ao termopar.....	25
Figura 2.2: Sistema de deposição completo.....	26
Figura 2.3: Equipamento para polir os substratos de aço e a imagem inserta mostra como foram colados os substrato de aço no cilindro. ....	27
Figura 2.4: Mostra o balão de vidro, onde foi armazenado o HMDSN e suas respectivas conexões para a câmara do sistema.....	29
Figura 2.5: Espalhamento Raman. (a) processo Stokes. Um fóton incidente $\omega_L$ excita um par elétron-buraco ( $e-h$ ). O par decai em um fônon ( $\Omega$ ) e em outro par elétron-buraco ( $e-h$ ). Depois da recombinação emite um fóton ( $\omega_{sc}$ ). (b) processo Anti-Stokes. O fônon é absorvido por o par ( $e-h$ ). (c) Espalhamento Raman e Rayleigh em condições ressonantes e não ressonantes [21]. .....	32
Figura 2.6: Simetrias dos modos D e G. ....	33
Figura 2.7: Fotografia do espectrômetro Raman instalado no laboratório de revestimento protetores e materiais Nanoestructurado.....	34

Figura 2.8: Esquema da montagem experimental utilizada em nosso laboratório, destacando a montagem interna do espectrômetro Raman confocal (configuração Upright) da NT-DMT, NTEGRA SPECTRA [23].....	35
Figura 2.9: 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.....	36
Figura 2.10: Fotografia de câmara do espectrômetro de fotoelétrons induzido por raios x.....	37
Figura 2.11: Princípio básico do microscópio de força atômica (AFM), b) dispositivo de suporte do cantilever e c) a ponta de trabalho. ....	38
Figura 2.12: Representação esquemática da cabeça do nanoindentador. ....	40
Figura 2.13: Esquema do método padrão de indentação.....	41
Figura 2.14: Típica curva de carga vs deslocamento. ....	41
Figura 2.15: Fotografia do equipamento com o qual se fizeram as medições de nanoindentação. ....	42
Figura 2.16: Fotografia do espectrômetro de absorção no infravermelho.....	44
Figura 3.1: Taxa de deposição dos filmes de HMDSN depositados a diferentes tensões de autopolarização.....	46
Figura 3.2: Tensão interna dos filmes de HMDSN em função da tensão de autopolarização. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.....	47

Figura 3.3: Curva de carga e descarga sobre os filmes em função do deslocamento de indentação, imagem obtida da captura de imagem do software do equipamento.....	49
Figura 3.4: Função utilizada para obter a dureza dos filmes.....	49
Figura 3.5: Dureza em função da tensão de autopolarização a 200°C. A linha tracejada é um guia para os olhos.....	50
Figura 3.6: Dureza em função da tensão de autopolarização a 300°C. A linha tracejada é um guia para os olhos.....	51
Figura 3.7: Espectro de XPS exploratório do filme de a-SiC:N depositado a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V.....	53
Figura 3.8: Espectro de XPS do C 1s das amostras depositadas com HMDSN a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V.....	54
Figura 3.9: Espectro de XPS do N1s das amostras depositadas com HMDSN a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V.....	56
Figura 3.10: Espectro de XPS do Si2p das amostras depositadas com HMDSN a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V.....	58
Figura 3.11: Espectro de XPS do C 1s das amostras depositadas com HMDSN a 300°C com uma tensão de autopolarização de -250V.....	60
Figura 3.12: Espectro de XPS do N1s das amostras depositadas com HMDSN a 300°C com uma tensão de autopolarização de -250V.....	62

Figura 3.13: Espectro de XPS do Si2p das amostras depositadas com HMDSN a 300°C. ....	63
Figura 3.14: Concentração atômicas totais a 200°C. ....	65
Figura 3.15: Concentração atômicas totais a 300°C. ....	66
Figura 3.16: Tetraedro primário do carbeto de silício. ....	67
Figura 3.17: Espectro Raman da amostra depositada com HMDSN a 300°C com uma tensão de autopolarização de -150V. ....	68
Figura 3.18: Espectro Raman da amostra depositada com HMDSN a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V. ....	69
Figura 3.19: Espectro Raman da amostra depositada com HMDSN a 300°C com uma tensão de autopolarização de -250V. ....	70
Figura 3.20: Espectroscopia de absorção no infravermelho dos filmes obtidos a 200°C e 300°C a -250V. ....	73
Figura 3.21: Espectroscopia de absorção no infravermelho do filme obtidos a 200°C a -250V. ....	74
Figura 3.22: Espectroscopia de absorção no infravermelho do filme obtidos a 300°C a -250V. ....	74
Figura 3.24: Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 200°C a -250V. ....	76
Figura 3.25: Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 200°C a -450V. ....	77
Figura 3.26: Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 200°C a -450V. ....	78

Figura 3.27: Imagem topográfica em 3D obtida por AFM no filme depositado a 200°C a -450V.....	78
Figura 3.28: Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 300°C a -250V. ....	79
Figura 3.29: Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 300°C a -150V. ....	80
Figura 3.30: Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 300°C a -150V. ....	81
Figura 3.31: Imagem topográfica em 3D obtida por AFM no filme depositado a 300°C a -150V.....	81
Figura 3.32: Imagem obtida por MEV de uma amostra depositada a 200°C com uma tensão de autopolarização de -450V.....	83
Figura 3.33: Imagem obtida por MEV de uma amostra depositada a 300°C com uma tensão de autopolarização de -150V.....	84
Figura 3.34: Filme de HMDSN mais a camada depositada a-C:H.....	85
Figura 3.35: Filme de HMDSN, camada adesiva de a-C:H e filme de a-C:F:H.....	86

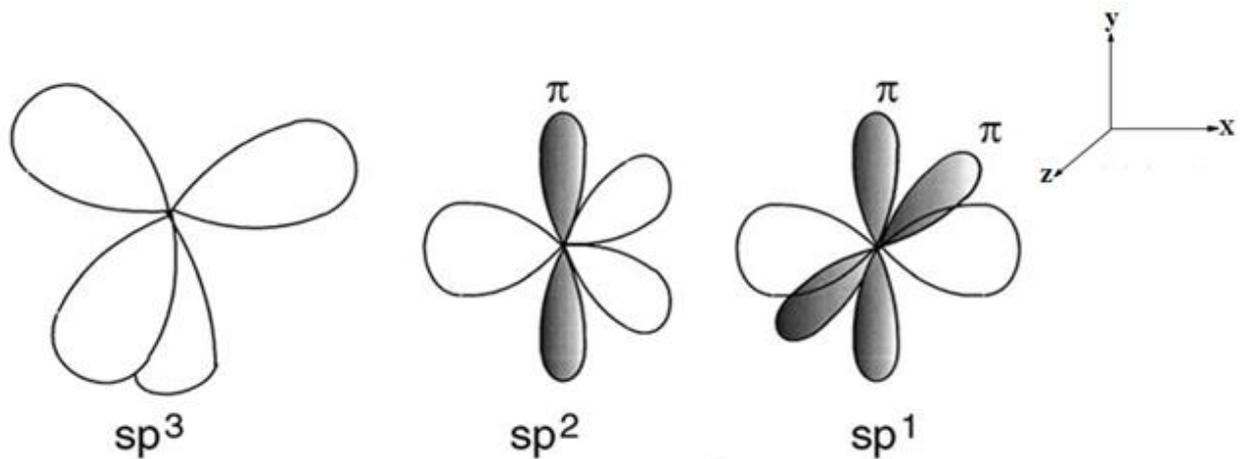
## Lista de tabelas

Tabela 2. 1: Parâmetros das deposições. ....	30
Tabela 3. 1 Concentrações atômicas relativas estimadas às ligações do carbono. ....	55
Tabela 3. 2: Concentrações atômicas relativas estimadas para as ligações do nitrogênio em 200°C.....	57
Tabela 3. 3: Concentrações atômicas relativas estimadas para as ligações químicas na região do silício 2p. ....	59
Tabela 3. 4: Concentrações relativas estimadas aos enlaces do carbono. ....	61
Tabela 3. 5: Concentrações relativas estimadas aos enlaces do nitrogênio.....	63
Tabela 3. 6: Concentrações químicas relativas estimadas para as ligações químicas na região do silício 2p. ....	64
Tabela 3. 7: Dados sobre os espectros Raman para filmes depositados a 200°C e tensão de autopolarização -250V.....	71
Tabela 3. 8: Dados sobre os espectros Raman para filmes depositados a 300°C e tensão de autopolarização -250V.....	72
Tabela 3. 9 Resumos das bandas de absorção por IR. ....	75
Tabela 3. 10: Rugosidade dos filmes obtidas para cada tensão de autopolarização, com uma área de 20x20.....	82

# 1 Introdução

Um dos materiais mais promissórios para usar em aplicações é o diamante o qual é usado para aplicações de menor desgaste e pouca fricção. O revestimento de diamante é depositado em altas temperaturas e não é possível a deposição em todo tipo de substrato. Por outro lado, o carbono amorfo, que pode também ser chamado de carbono tipo diamante (DLC) tem propriedades mecânicas, térmica e óticas que possuem propriedades indo na direção às do diamante. O DLC pode ser depositado a temperatura ambiente, com espessura que permita emprego nas mais diversas aplicações e pode ser depositado em vários substratos a temperatura ambiente [1]. O estudo de DLC começou a ganhar vigor a partir da década de 70. Tentou-se compreender os mecanismos de crescimento, as propriedades do material e o uso em aplicações industriais. Atualmente os filmes de DLC já é um material empregado como revestimento protetor em janelas óticas, discos rígidos magnéticos, implantes, próteses médicas, dispositivos eletromecânicos, peças de motor de automóveis e aviões, lâminas e etc.

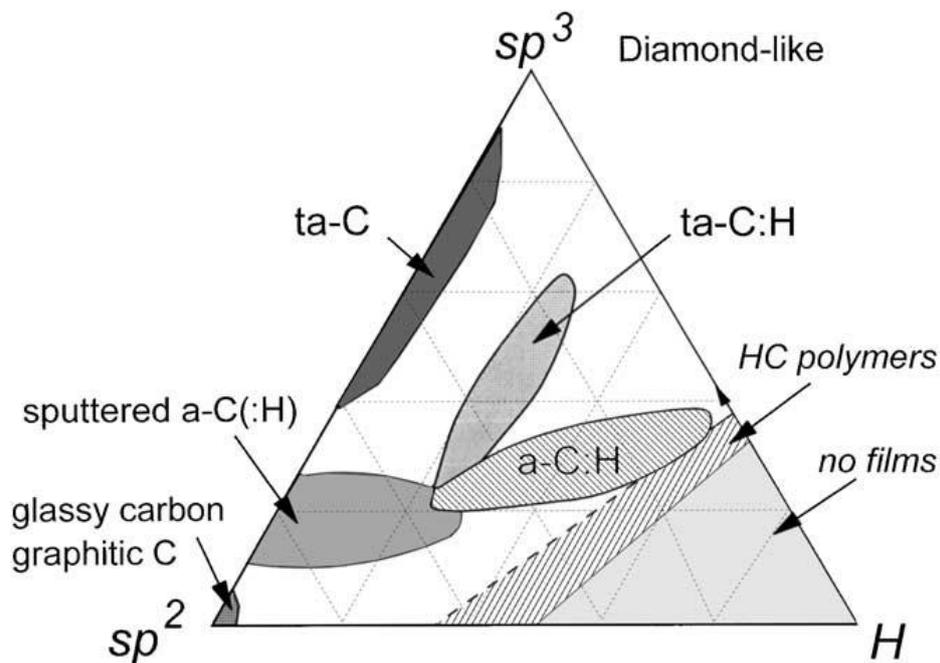
Os compostos com átomos de carbono possuem uma ampla variedade de estruturas. Estas estruturas podem ser tanto cristalinas como desordenada, além disso podem encontrar-se em três diferentes hibridizações,  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ . Na figura 1.1 se mostra uma representação esquemática das três ligações. A configuração  $sp^3$  se encontra no diamante, onde cada um dos quatro elétrons de valência está em orbitais  $sp^3$  tetragonalmente direcionado fazendo ligações forte tipo  $\sigma$  com um átomo adjacente. Enquanto o grafite é formado por ligações  $sp^2$  onde três dos quatro elétrons de valência estão trigonalmente direcionados, formando ligações  $\sigma$  no plano e o quarto elétron de valência se encontra no orbital  $p\pi$ , que é normal ao plano das ligações  $\sigma$ . Estas ligações não saturadas  $\pi$  formadas com um ou mais orbitais  $\pi$  dos vizinhos são mais fracas que as ligações  $\sigma$ . Por último temos a configuração  $sp^1$ , onde dois elétrons de valência estão em orbitais  $\sigma$ , cada um destes forma ligações  $\sigma$  direcionadas ao longo do mesmo eixo x, mas sentido contrário e os outros dois elétrons são colocados em orbitais  $\pi$ , direcionados no eixo y e z.



**Figura 1.1:** Representação esquemática das três formas de ligação do carbono [2].

O carbono amorfo (a-C) e o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) não têm um ordenamento de longo alcance em sua estrutura cristalina, e enquanto a ordem de curto alcance dos átomos de carbono que os compõem a estrutura podem ter uma ou mais de três configurações de ligação:  $sp^3$  (diamante),  $sp^2$  (grafites) e  $sp^1$  como foi referido anteriormente. Entre algumas propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico do carbono amorfo temos: elevada dureza, elevada resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, baixa rugosidade e quimicamente inerte [2]. Podemos ressaltar que a elevada tensão interna e a dificuldade de adesão a algumas superfícies dificultam a utilização dos filmes DLC, em particular com aço inoxidável.

Na figura 1.2 se mostra o diagrama de fase ternaria C-H que foi mostrado pela primeira vez por Jacob e Moller [3]. Neste diagrama podemos ver que na parte inferior esquerda se encontram os filmes de a-C que apresentam estruturas de grafite desordenadas. O ângulo direito do triângulo contém duas estruturas poliméricas, além de ligações C-C que não formam filmes, só moléculas. No vértice superior do triângulo está o diamante.



**Figura 1.2:** Diagrama de fase ternário de ligações do carbono amorfo [2].

Diversos métodos de deposição de DLC foram desenvolvidos para obter filmes com maior conteúdo de hibridação  $sp^3$ . No nosso caso utilizamos o método de deposição química na fase vapor assistido por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD*) podem ser obtidos materiais no centro do triângulo (a-C:H e ta-C:H).

Tem-se demonstrado que a incorporação de outros elementos tales como F, N, O, Si ou Ti podem modificar algumas propriedades dos filmes de DLC, como por exemplo; o aumento ou a diminuição na energia superficial, assim como a resistência à corrosão, atrito, etc. A incorporação de flúor no DLC começou a ser estudado na década de 1980 visando o seu emprego como material com alta constante dielétrica. Posteriormente se iniciou o estudo destes filmes para modificar a energia superficial e o coeficiente de atrito. Têm sido reportados que átomos de hidrogeno na estrutura de DLC são substituídos por átomos de flúor, pelo que a energia livre da superfície do revestimento de DLC é reduzida significativamente [4,5]. Entretanto temos que os filmes de a-C:H com flúor em sua estrutura podem apresentar resistências ao desgaste mecânico aliado a redução

do coeficiente de atrito em comparação aos filmes de a-C:H não dopados (sem incorporação de flúor, neste caso). Além disso, a presença de flúor promove um relaxamento no filme, diminuindo a tensão interna, e aumento na hidrofobicidade [2,6,7-14]. Algumas aplicações podem ser relacionadas: o uso como revestimento em janelas de infravermelho, dispositivos médicos, revestimento de baixo coeficiente de atrito [15].

Entre as aplicações de DLC, podemos relatar o emprego em partes de automóveis tal como a válvula guia ou a engrenagem. Enquanto aos estudos de tribocontatos onde o aço é revestido com DLC para a formação de ferramentas manufaturadas. Cabe denotar que o revestimento de DLC utilizado para este tipo de material (o aço) apresenta problemas de adesão [16]. Referente a este problema de adesão do DLC com o aço, atualmente para sua melhorar se utiliza uma camada intermediária através da deposição de um filme de silício [17]. Para a deposição destes filmes, se faz uso do gás silano ( $\text{SiH}_4$ ). Este composto gasoso é extremamente inflamável em contato com o ar com uma temperatura de ignição de aproximadamente  $18^\circ\text{C}$ . Dado esta propriedade, o exército brasileiro controla a sua aquisição e uso.

O perigo que se pode ter pela implementação de um destes gases no laboratório é muito elevado, se não for feita a manipulação com o devido cuidado. Podemos encontrar referências de tentativas de substituição desta camada adesiva depositada com o uso do silano por outros, materiais. Neste trabalho acreditamos que uma alternativa é o emprego de organossilano para formar esta camada adesiva, e nesta dissertação faremos o emprego do Hexametildissilazano (HMDSN) para esta finalidade.

M.T. Kim e J. Lee [17], em 1997 depositaram filmes SiC:H amorfo sobre substratos de silício em fitas de aço usando HMDSN (previamente aquecido) com sucesso. Os filmes foram produzidos por um plasma polimerizado. As temperaturas de trabalho do substrato foram  $25^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  respectivamente. Caracterizaram com espectroscopia de infravermelho obtivendo as ligações Si- $\text{CH}_3$ , C-H, Si-C, N-H, Si-N-Si e uma nova ligação correspondente a Si-H.

Entretanto o incremento da potência e a temperatura afeta o estresse interno, mas o incremento da potência afeta algumas ligações químicas com o hidrogênio.

No 2006, E. Vassallo e colaboradores [18], fizeram deposição sobre um substrato de silício implementando a técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD), usando HMDSN o qual foi aquecido a uma temperatura cerca a 80°C, este filme foi depositado a diferentes potenciais com uma faixa de 100 - 300W. Os filmes foram caracterizados com ajuda da Espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia de Fotoelétrons induzido por Raio X (XPS). As medidas obtidas com FT-IR e XPS revelaram as ligações químicas, exceto as ligações N-C e Si-N. Com IR poderão evidenciar que a ampliação dos picos dá informação relacionada com a potência, ordenamento e densidade. Assim que a maior potenciais o filme é mais amorfo e mais denso.

No 2006 Nicole J. Wagner e colaboradores [19] implementaram a técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma, mas este sistema permitia ter de forma controlada três fluxos de gases os quais eram: nitrogênio, hidrogênio e hexametildissilazano (HMDSN) a partir desta configuração os autores obtiveram filmes de Si-C-N duro e resistente ao desgaste. O HMDSN foi aquecido e introduzido na câmara, enquanto ao mesmo tempo foi adicionado os fluxos de nitrogênio e hidrogênio, os quais foram variados. Quando o substrato era aquecido a temperaturas abaixo de 1000°C, foi obtido filmes de Si-C-N, enquanto a maior temperatura os autores relataram filmes compostos de cristais de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou/e SiC. Uma maior concentração de hidrogênio e menor de nitrogênio produziu um material menos poroso e mais resistente ao desgaste.

Simon Bulou e colaboradores [20] no 2011 depositaram filmes de a-SiCN implementando a técnica de micro-onda assistido por plasma em um sistema de deposição química na fase vapor, os precursores CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/Ar/HMDSN foram misturados. O filme foi depositado em silício e o HMDSN foi aquecido a temperatura de 30°C em um borbulhador. A concentração de CH<sub>4</sub> foi variado em uma faixa variando de 0 a 9%, com incremento do fluxo de CH<sub>4</sub> também se aumentava a temperatura do substrato. Os filmes foram estudados por

Espectroscopia infravermelho de transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia de Fotoluminescência Raio X (XPS) e Microscopia de Força Atômica (AFM). A sintetização do filme mostrou que para qualquer porcentagem de  $\text{CH}_4$  obtiveram presença de hidrogênio, silício, nitrogênio e menos do 20% de carbono. Mais eles concluíram que a adição de  $\text{CH}_4$  pode ser um bom caminho para a modificação das propriedades óticas e estruturais do filme de silício amorfo carbononitretado sintetizado em  $\text{N}_2/\text{Ar}/\text{HMDSN}$  com micro-onda assistido por plasma.

Neste trabalho nos propusemos a depositar filmes de silício carbono nitrogenado amorfo ( $\text{a-SiC:N}$ ) a partir da técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD) utilizando como precursor hexametildissilazano (HMDSN) em substratos de silício cristalino  $\langle 100 \rangle$  e aço inoxidável 316L. Os filmes depositados foram alvo de estudo por várias técnicas para obter informação sobre a sua estrutura e propriedades mecânicas. A deposição foi realizada em três diferentes temperaturas:  $25^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ . Também variamos a tensões de autopolarização em cada uma das temperaturas de deposição. Buscamos na literatura alguma referência do emprego destes filmes como camada adesiva para a deposição de  $\text{a-C:H}$  sobre filmes de aço e não encontramos nenhum estudo de filmes depositados com metano ( $\text{CH}_4$ ) e/ou tetraflormetano ( $\text{CF}_4$ ). Nesta dissertação comprovamos através da deposição de um filme de carbono amorfo a possibilidade de emprego de filmes depositados a partir de HMDSN como camada adesiva para filmes de DLC.

## 1.1 Estrutura da dissertação

Esta dissertação está dividida em 4 capítulos e um apêndice. O primeiro capítulo que é este que se encerra neste item, onde se fazer uma breve introdução sobre os filmes de carbono amorfo, o problema da adesão no aço inoxidável e os estudos que existem atualmente na literatura envolvendo o HMDSN.

No segundo capítulo apresentamos os parâmetros utilizados na deposição dos filmes. Também são descritas as técnicas empregadas para a caracterização dos filmes.

No terceiro capítulo apresentamos os resultados das caracterizações feitas nos filmes de a-SiC:N depois de ser depositados a 200°C e 300°C. Mostramos também os resultados obtidos da deposição de carbono amorfo e carbono amorfo fluorado sobre o aço empregando o a-SiC:N como camada adesiva.

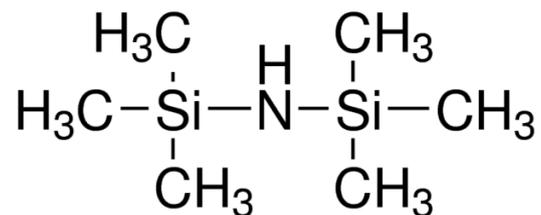
No capítulo quatro tratamos das conclusões deste trabalho e perspectivas futuras de novos trabalhos.

Por fim, no apêndice mostramos os espectros de todas as amostras obtidos por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios x.

## 2 Filmes de carbono amorfo depositados a partir de hexametildissilazano (HMDSN)

### 2.1 Introdução

Nesse capítulo será descrito o sistema de deposição utilizando para a deposição dos filmes, os cuidados experimentais e os parâmetros das deposições dos filmes feitas por hexametildissilazano (HMDSN), ver figura 2.1, e os parâmetros de deposição do  $\text{CF}_4$  e como camada adesiva o  $\text{CH}_4$ . Também faremos uma breve descrição de cada de cada uma das técnicas empregadas para a caracterização dos filmes de a-SiC:N.



**Figura 2.1:** Estrutura química do hexametildissilazano (HMDSN).

### 2.2 Sistema de deposição

Os filmes foram depositados pela técnica de rf-PECVD no laboratório de revestimentos protetores do departamento de Física da PUC-Rio. A câmara utilizada para a deposição consiste de dois eletrodos assimétricos. No eletrodo de menor área (cátodo) constitui de uma peça cilíndrica de 7,5 cm de diâmetro feita de cobre e no seu interior circula água para o resfriamento. Este cátodo está ligado ao casador de impedância capacitiva e a uma fonte de rádio frequência de 13,56 MHz para a produção do plasma. O outro eletrodo (ânodo) é constituído pelo

restante da câmara que está aterrada, esta câmara é feita de aço inoxidável e tem uma forma cilíndrica, com 35 cm de altura e com um diâmetro interno de 30 cm.

Neste catodo foi acoplada uma peça de mesmo diâmetro de aço inoxidável oco, onde no interior foi montada um sistema de aquecimento. Esta peça também foi utilizada como porta-amostras. O sistema de aquecimento utilizado foi um fio de tungstênio resistivo com 0.90 mm de diâmetro e 75.0 cm de comprimento. Nestas condições, podíamos chegar a temperaturas de aproximadamente 350°C no porta-amostras. Este fio era isolado das paredes de aço deste porta-amostras com folhas de mica. Após algumas deposições era necessário refazer a resistência interna, pois ela se partia. A ligação desta resistência foi feita com um passante elétrico colocado na tampa da câmara e o fio no interior da câmara que fazia a conexão entre o passante elétrico e o porta-amostras foi recoberto com anéis cerâmicos próprios para alto vácuo. Externamente, utilizamos um Variac ligado em 100V com saída dc. Externamente, utilizamos um Variac ligado em 127V, com a sua saída conectado a um transformado com primário de 127V e secundário de 20 V. A corrente elétrica que passava pelo fio era monitorada com um alicate destinado para este fim.

Limitamos a corrente em 6,0 A para aumentarmos 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 filmes. Neste porta-amostras também acoplamos um termopar para efetuar medidas de temperatura. Este porta-amostras pode ser visto na figura 2.2.

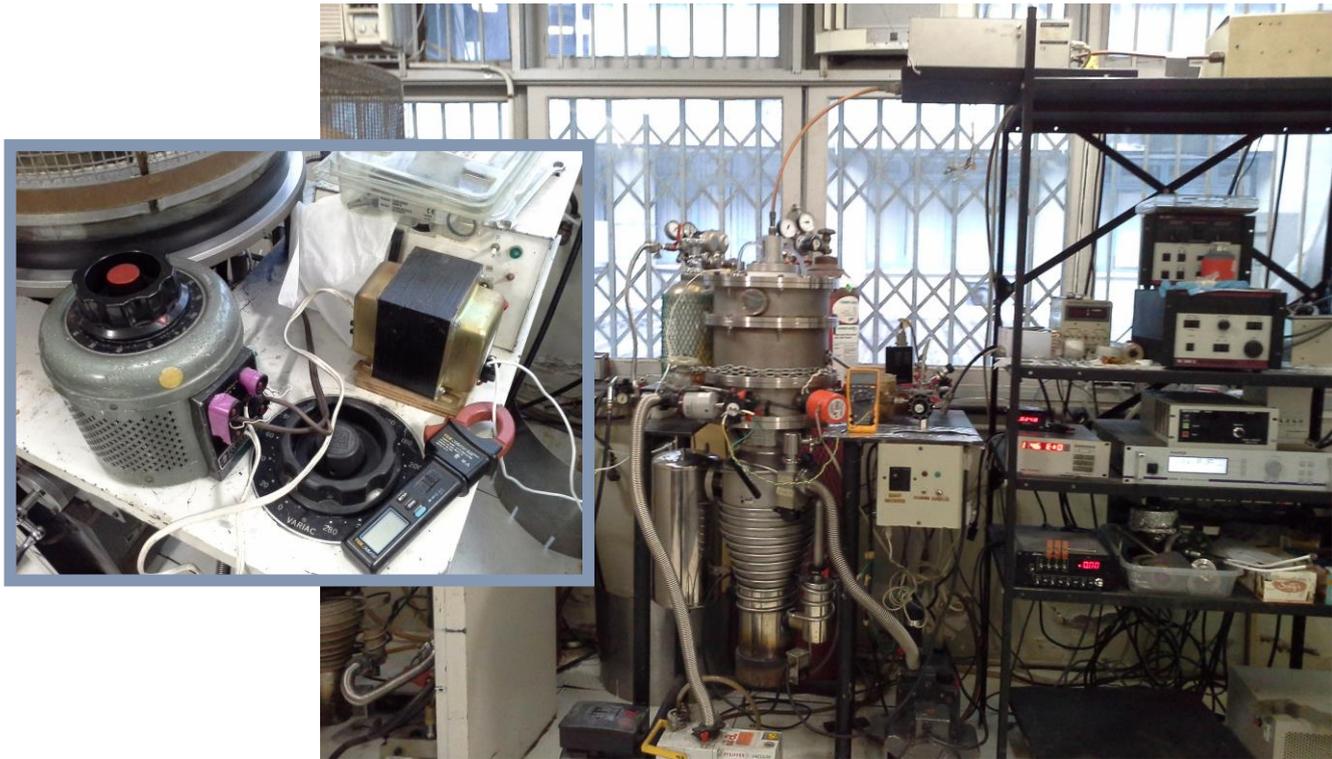


**Figura 2.2:** a) Se mostra a forma do resistor feito com um fio de tungstênio e o porta-amostra, e b) Mostra o porta-amostra com as conexões de trabalho; conexões brancas são devido ao variac (tensão) e a preta é devido ao termopar.

Para se obter vácuo na câmara e manter a pressão durante as deposições, 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 a introdução do líquido precursor hexametildisilazane, montamos um sistema simples controlado por uma válvula agulha graduada, de forma ser possível reproduzir as deposições. O líquido é mantido em um recipiente sem contato com ar atmosférico.

Para a introdução dos gases, utilizamos um sistema de controle de fluxo por massa da MKS devidamente calibrados para cada gás. A figura 2.3 mostra o sistema de deposição.



**Figura 2.3:** Sistema de deposição completo.

## 2.3 Procedimentos Experimentais

### 2.3.1 Substratos utilizados

Os substratos usados para a deposição foram lâminas de silício cristalino <100> clivados em formato retangular com dimensões 2,0cm por 1,5cm e chapas de aço inoxidável 316L, clivadas em formato retangular com dimensões de 1,0cm por 2,0cm e polidos conforme procedimento descrito a seguir.

### 2.3.2 Polimento dos substratos de aço inoxidável 306L

As chapas de aço utilizadas foram polidas com um sistema de polimento utilizando uma politriz modelo DP-9<sup>a</sup> PANAMBRA, com velocidade de 300 rpm, como mostrado na figura 2.4. Os substratos de aços foram colados com supercola (Superbond) em um bloco cilíndrico de aço para facilitar a manipulação durante o polimento como pode ser visto na imagem inserta na figura 2.4.



**Figura 2.4:** Equipamento para polir os substratos de aço e a imagem inserta mostra como foram colados os substratos de aço no cilindro.

As etapas para o polimento foram divididas em duas:

**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) as quais foram usadas iniciando pela de menor valor até a de maior valor e o lubrificante utilizado 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 com o procedimento de polimento neste caso iniciando com a de maior tamanho de grão para a de menor tamanho. Nesta etapa do polimento foi utilizado um lubrificante próprio (Pantec-Lubrificante DIAPOL). A granulação utilizada dos panos e das pastas foram: 9 $\mu$ m, 6 $\mu$ m, 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m.

Depois de terminado o polimento, as amostras de aço coladas foram separadas do cilindro com acetona.

### **2.3.3 Limpeza das amostras para montagem no sistema de deposição**

Tanto as chapas de aço como as laminas de silício foram sonicadas em ultrassom por 10 minutos e logo após montadas na porta-amostras.

### **2.3.4 Limpeza das tubulações dos gases**

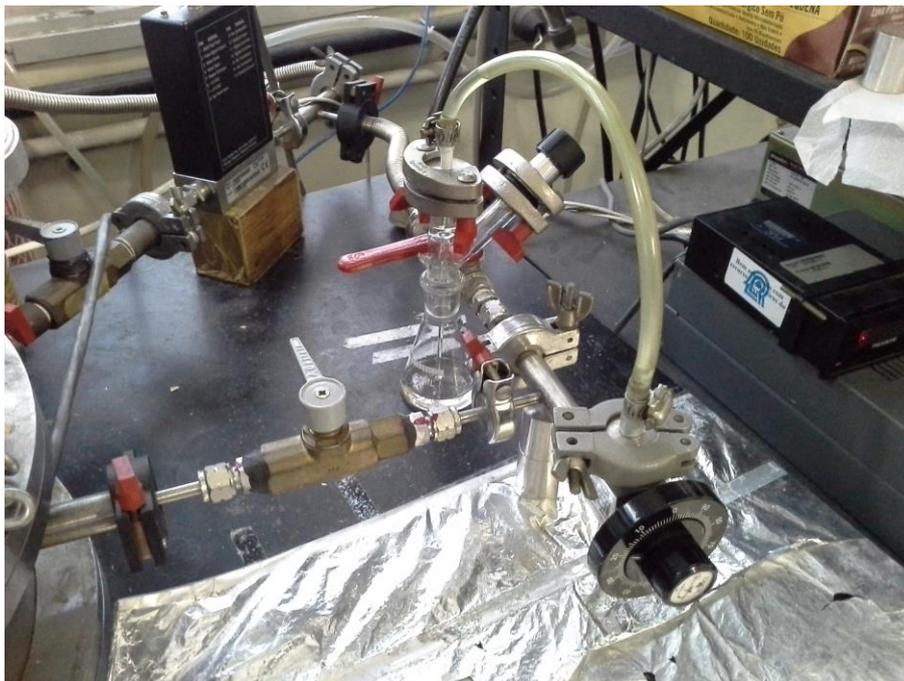
Antes de depositar os filmes, fazíamos uma purga nas tubulações para garantir a pureza dos gases na deposição.

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 mostrasse ausência de fluxo detectável. O sistema continuava sendo evacuado com a difusora até atingir a uma pressão de base menor que  $4 \times 10^{-4}$  Pa.

Para a limpeza da tubulação também foi efetuado vácuo até a válvula agulha dosadora. Após esta purga, enchíamos a tubulação com argônio e abríamos a válvula agulha para poder borbulhar o líquido com argônio por 5 minutos. Após este tempo, fechávamos uma segunda válvula no balão de vidro e a válvula agulha dosadora. Este procedimento era feito sempre que o sistema ficava parado por mais de dois dias.

### **2.3.5 Parâmetros das deposições**

Filmes de silício carbono nitrogenado amorfo (a-SiC:N) foram depositados com hexametildissilazano sobre substratos de silício cristalino <100> e aço inoxidável 316L. O líquido precursor foi armazenado em um balão de vidro que era conectado com a câmara por uma tubulação de aço inoxidável. Na figura 2.5 mostramos o recipiente.



**Figura 2.5:** Mostra o balão de vidro, onde foi armazenado o HMDSN e suas respectivas conexões para a câmara do sistema.

O líquido foi 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 hexametildissilazano, ajustamos a pressão por meio de válvulas até atingir o valor de trabalho de 2,6 Pa.

Um dos parâmetros utilizados nas deposições foi a temperatura, que foi elevada com o uso de um porta-amostras aquecido já descrita anteriormente neste capítulo. As temperaturas que utilizamos neste trabalho se podem olhar na tabela 2.1. No caso da temperatura de 25 °C os filmes não aderiram ao substrato e não pode ser realizada nenhuma outra técnica de análise. O tempo de deposição do filme foi 90 minutos e a variação da temperatura foi de mais ou menos de 15°C. Para cada temperatura, variamos a tensão de autopolarização (ver tabela 2.1).

Após a deposição, deixamos a temperatura das amostras esfriar até atingir a temperatura ambiente em vácuo.

**Tabela 2. 1:** Parâmetros das deposições.

<i>Temperatura</i>	<i>Tensão de autopolarização</i>				<i>Tempo</i>
	<b>-150V</b>	<b>-250V</b>	<b>-350V</b>	<b>-450V</b>	
<b>25°C</b>	X	X	X	X	90 min
<b>200°C</b>	✓	✓	✓	✓	90 min
<b>300°C</b>	✓	✓	✓	✓	90 min

### 2.3.6 Deposição dos filmes de carbono amorfo e carbono amorfo fluorado

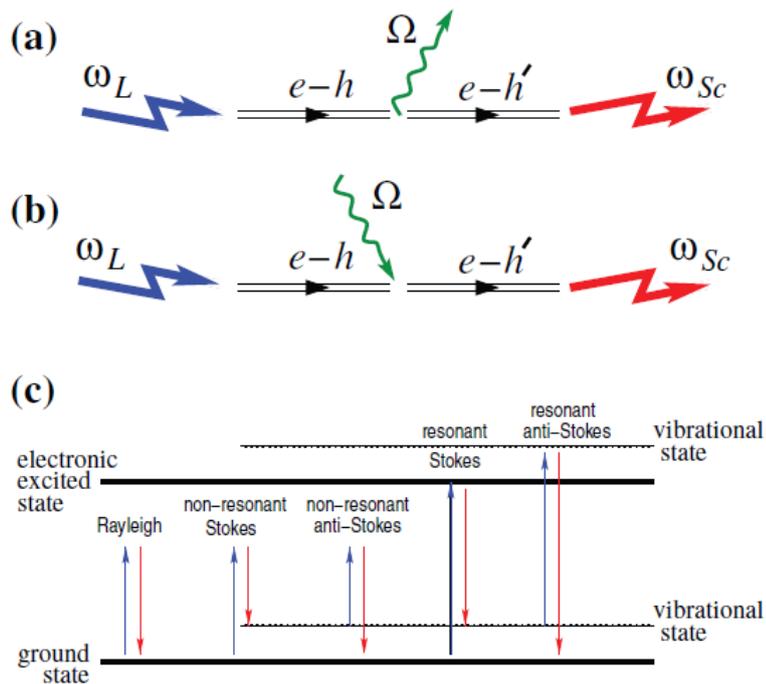
Utilizando este mesmo sistema, fizemos também a deposição de filmes de carbono amorfo (a-C:H) e carbono amorfo fluorado (a-C:F:H) sobre os filmes de a-SiC:N. Fizemos apenas duas deposições, onde neste caso, nosso interesse era o de utilizar o filme de a-SiC:N como camada adesiva. O filme de a-SiC:N foi feito por um tempo menor (10 minutos) e sem a quebra do vácuo, esperamos o filme atingir a temperatura ambiente. Após atingir esta temperatura colocamos metano ou uma mistura de CH+CF<sub>4</sub> na razão de 1:2 para a deposição dos filmes de carbono amorfo. A temperatura de deposição foi ambiente, o fluxo total dos gases foi fixado em 3,0 sccm e a pressão de trabalho foi de 10 Pa.

## 2.4 Técnicas de caracterização dos filmes

### 2.4.1 Espectroscopia Raman

Para entender a espectroscopia Raman precisamos saber os conceitos básicos de espalhamento Raman. Quando temos fótons incidindo sobre uma amostra, estes podem ser espalhados de duas formas: elasticamente e inelásticamente. O espalhamento elástico ou Rayleigh ocorre quando o fóton espalhado tem a mesma energia que o fóton incidente, diferenciando-se só na direção de propagação. Isso quer dizer que o sistema retorna a seu estado inicial.

Por outro lado, o espalhamento inelástico consiste em dois processos conhecidos como: Stokes e anti-Stokes. Assim, se o fóton incide ( $\omega_L$ ) na amostra, ele pode perder parte de sua energia na interação com o sólido, e assim o fóton espalhado ( $\omega_{sc}$ ) tem uma energia mais baixa que antes da interação. Como a amostra deve retornar a um estado estacionário, a energia perdida pelo fóton corresponde à de um fônon,  $\hbar\omega_L - \hbar\omega_{sc} = \hbar\Omega$ , 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 (ver figura 2.6).

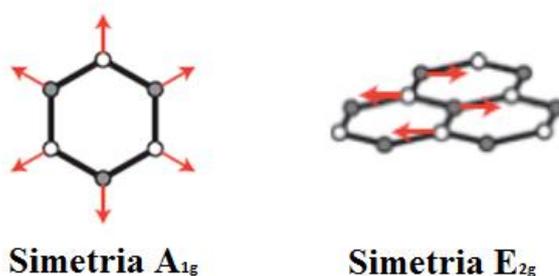


**Figura 2.6:** Espalhamento Raman. (a) processo Stokes. Um fóton incidente  $\omega_L$  excita um par elétron-buraco ( $e-h$ ). O par decai em um fônon ( $\Omega$ ) e em outro par elétron-buraco ( $e-h'$ ). Depois da recombinação emite um fóton ( $\omega_{sc}$ ). (b) processo Anti-Stokes. Um fônon é absorvido pelo par ( $e-h$ ). (c) Espalhamento Raman e Rayleigh em condições ressonantes e não ressonantes [21].

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 diferença de intensidade entre o ramo Stokes e o anti-stokes pode ser utilizada para avaliar a temperatura do sistema. Como, no nosso caso, as medidas foram feitas a temperatura ambiente, as medições que faremos são processos Stokes. O espectro é um gráfico da intensidade da luz espalhada em função da diferença entre a energia do fóton incidente e espalhado (deslocamento Raman). As unidades do deslocamento Raman historicamente são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ [21].

### 2.4.1.1 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 1600  $\text{cm}^{-1}$ . A banda G sabemos que se deve a domínios grafíticos presente no filme e tem uma simetria do tipo  $E_{2g}$  (ver a figura 2.7, parte esquerda). A banda D entretanto é um bom indicador da desordem grafítico e tem uma simetria do tipo  $A_{1g}$  (ver a figura 2.7, parte direita), está corresponde aos modos vibrações da respiração do anel hexagonal de átomos de carbono, em torno do ponto K na primeira zona de Brillouin. Podemos dizer, que a banda D se origina por defeitos no anel. No entanto, 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 [2,22].



**Figura 2.7:** Simetrias dos modos D e G.

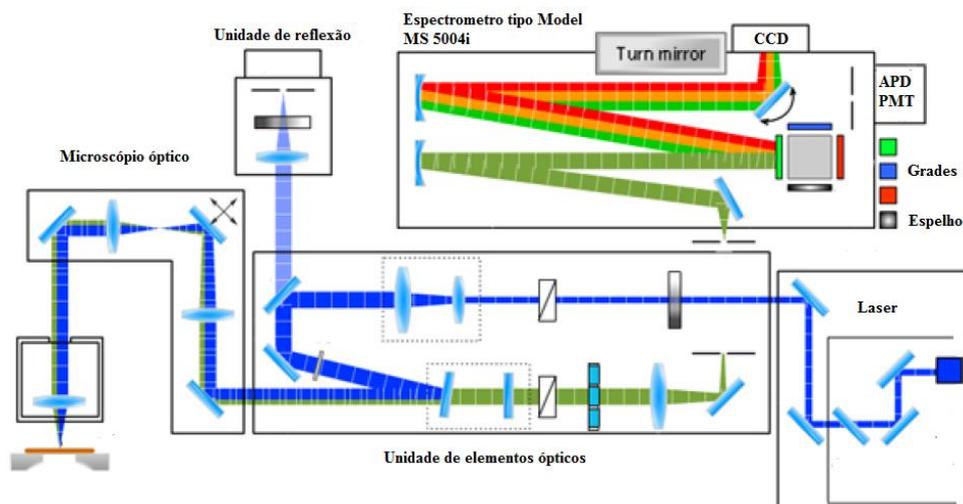
### 2.4.1.2 Espectrôscopia Raman

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 2.8), equipado com um detector CCD (charge couple device) com sistema de resfriamento termoelétrico baseado no efeito Peltier (com temperatura de trabalho de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e um microscópio ótico. Um esquema da montagem experimental está mostrado na figura 2.9.



**Figura 2.8:** Fotografia do espectrômetro Raman instalado no laboratório de Revestimento Protetores e Materiais Nanoestruturado.

O feixe de laser incidente passa por um sistema de lentes e filtros com o objetivo de focalizar, colimar, e modificar a intensidade do feixe, O sistema também contém um filtro na faixa de comprimento de onda do Laser, para que seja possível distinguir os picos Raman do feixe do próprio Laser (que por ser muito mais intenso que o espectro Raman, seria muito difícil observar os picos se não se removesse o sinal do Laser). Próximo da amostra temos uma única lente objetiva de 100x de aumento com um ajuste fino para fazer a focalização do feixe na amostra. A luz retroespalhada pela amostra (a luz espalhada à 180° em relação à luz incidente) é coletada de volta pelo microscópio, passando por um separador de feixes, onde a luz é refletida para a entrada do sistema de detecção. O sistema de detecção do espectrômetro é o Modelo MS 5004i que tem uma distância focal de 520 nm, uma rede de difração de 1020 linhas/mm e uma câmara CCD. Assim o sinal é amplificado, digitalizado e enviado ao computador para obter um espectro Raman.



**Figura 2.9:** Esquema da montagem experimental utilizada em nosso laboratório, destacando a montagem interna do espectrômetro Raman confocal (configuração Upright) da NT-DMT, NTEGRA SPECTRA [23]

O sistema de laser usado para excitar as amostras é composto por um laser azul de comprimento de onda de 473 nm (2,62 eV) e uma potência máxima de 50 mW.

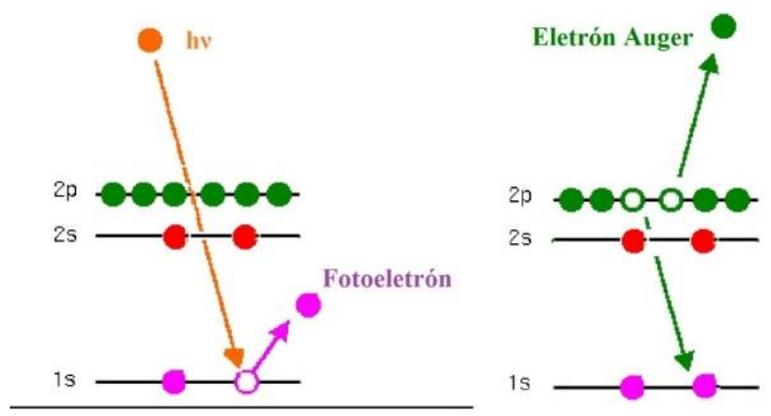
#### 2.4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzido por Raios X

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 de suas energias de ligações. Nesta técnica utiliza-se comumente feixe de raios X de Mg (1253.6 eV) ou Al (1486.6 eV) incidindo sobre amostra. Quando o fóton penetra amostra ele pode excitar o átomo e arrancar um elétron, assim o fotoelétron emitido tem uma energia cinética dada por:

$$E_k = h\nu - E_B - \phi_s$$

Onde  $h\nu$  é a energia do fóton,  $E_B$  é a energia de ligação do orbital atômico no qual o elétron tem a sua origem, e  $\phi_s$  é a função trabalho do espectrômetro. A energia de ligação do elétron é diferente à energia com a que sai o fotoelétron do átomo. [24]

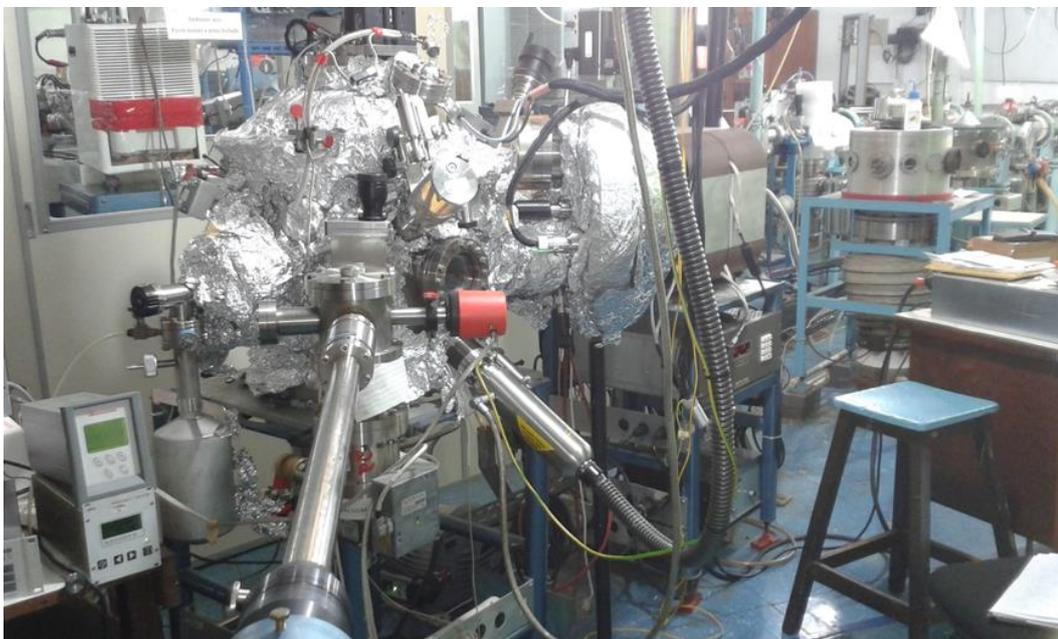
Outro processo que pode ocorrer depois que o fóton arranca o elétron é o efeito Auger. O qual acontece devido à vacância que deixa o fotoelétron arrancado pelo raio X, já que elétrons de níveis de energia mais alto decaem a esta vacância produzindo assim um fóton, que pode brindar a energia suficiente para arrancar outro elétron de um nível de energia superior, ver figura 2.10 [25].



**Figura 2.10:** 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 2.11), este analisador hemisférico constitui de 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. Para fazer uma varredura de todas as energias possíveis dos fotoelétrons, podemos trabalhar de duas formas: a primeira é variando o campo elétrico entre as placas e uma segunda forma é manter a energia de entrada dos elétrons no analisador fixo aplicando um potencial de desaceleração. O equipamento possui uma lente eletrostática com objetivo de focalizar os elétrons

na entrada do analisador. No final de trajetória do analisador existem sete detectores tipo *channeltron* para detectar os elétrons [26-28].



**Figura 2.11:** Fotografia de câmara do espectrômetro de fotoelétrons induzido por raios x.

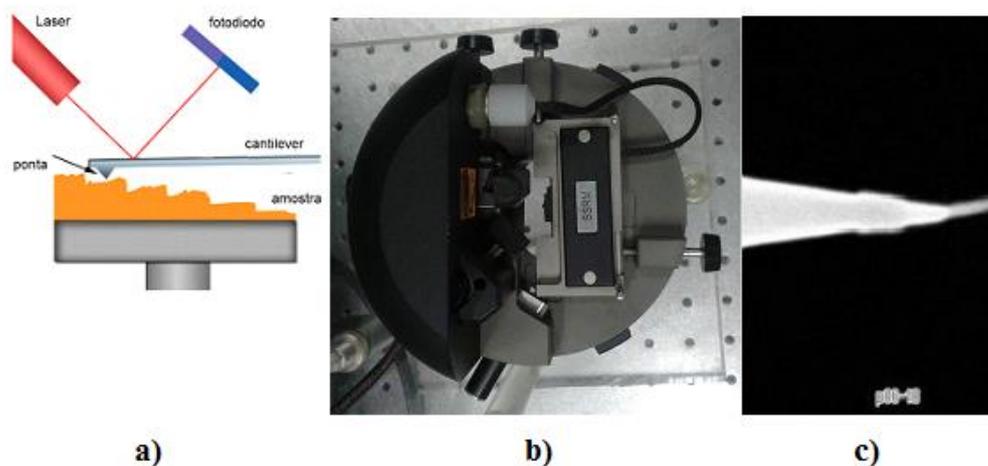
### 2.4.3 Microscopia de Força Atômica, AFM

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. [29] podendo assim analisar a superfície do material com uma alta resolução atômica.

O AFM consiste em uma cabeça que segura um cantilever que tem uma pequena sonda (ponta) que interage com a superfície da amostra, ver figura 2.12. A força de interação entre a ponta e os átomos da superfície da amostra é medida através da deflexão do cantilever. Um laser ilumina a extremidade do cantilever 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 convertem-se esses dados em uma imagem baseada na posição do cantilever. [30]

Outra parte importante para destacar no funcionamento do AFM é a forma como é movida amostra, já que se precisa um controle muito rigoroso sobre o deslocamento. Pelo que componentes piezoelétricos 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.



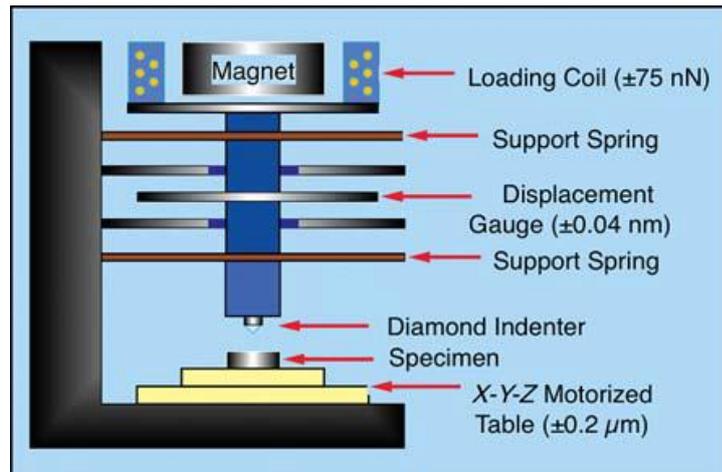
**Figura 2.12:** a) Princípio básico do microscópio de força atômica (AFM), b) dispositivo de suporte do cantilever e c) a ponta de trabalho.

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 cantilever 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 feita nesta dissertação foi o modelo NSC 05 10°, ponta formada pelo cantilever de material de silício.

#### **2.4.4 Nanoindentador**

A técnica de nanoindentação é muito usada para medir as propriedades mecânicas dos materiais. Com esta técnica se pode medir dureza e módulo elástico. O instrumento está constituído de uma cabeça medidora a qual realiza tudo o trabalho para obter os dados necessários. A figura 2.13 mostra o esquema do que contém a cabeça do nanoindentador. Esta cabeça tem uma ponta de diamante, que pode ser de formatos diferentes, no nosso caso, utilizaremos uma ponta tipa berkovich, que é uma ponta piramidal de três lados. Esta ponta indenta o material com uma força conhecida. Durante a indentação fazemos uma curva que relaciona a carga aplicada com a 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 um pedaço de quartzo cristalino), 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 [31]. 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.

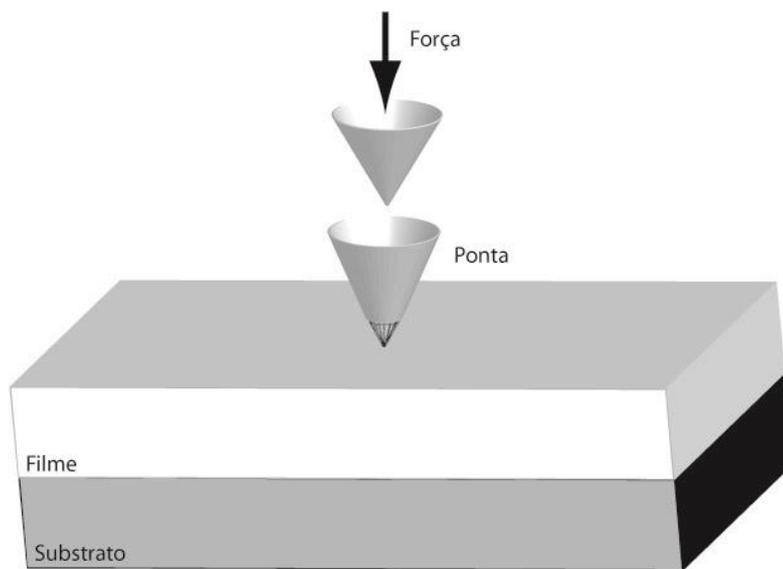


**Figura 2.13:** Representação esquemática da cabeça do nanoindentador.

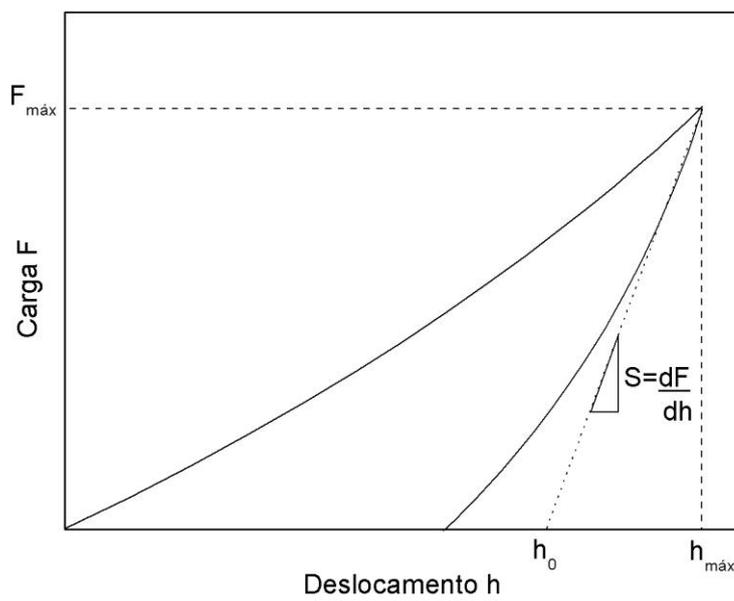
Para determinar a dureza, utilizamos o método proposto por Oliver e Pharr [32,33]. Neste método, durante a carga e a descarga, medimos o deslocamento efetuado pela ponta no interior do filme, ver figura 2.14. A partir destas se obtém um gráfico de carga ( $F$ ) em função do deslocamento ( $h$ ) como mostra a figura 2.15, que foi analisado a partir da equação:

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$$

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



**Figura 2.14:** Esquema do método padrão de indentação.



**Figura 2.15:** Típica curva de carga vs deslocamento.

A dureza  $H$  es definida como a força máxima aplicada pela ponta em relação a área de contato da ponta na mostra [32].

$$H = \frac{F_{\max}}{A}$$

Estas medidas foram realizadas no laboratório de Van de Graaff, departamento de física da Puc-Rio, a qual dispõe de um sistema de nanoindentação, modelo Ubi-Hysitron, trabalhando em uma faixa de forças de  $2\mu\text{N}$  a  $10\text{mN}$ , o que faz dele um sistema adequado para estudo dos filmes finos. Na figura 2.16 mostra uma fotografia do equipamento.



**Figura 2.16:** Fotografia do equipamento com o qual se fizeram as medições de nanoindentação.

### 2.4.5 Tensão interna

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:

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

Onde  $Y$  é o módulo de Young e  $\nu$  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 [34].

As medidas de espessura dos filmes e as medidas de raios de curvatura inicial e final dos substratos foram feitas utilizando um perfilometro Dektak XT do laboratório de van de Graaff – Puc-Rio.

### 2.4.6 Espectroscopia de absorção no infravermelho

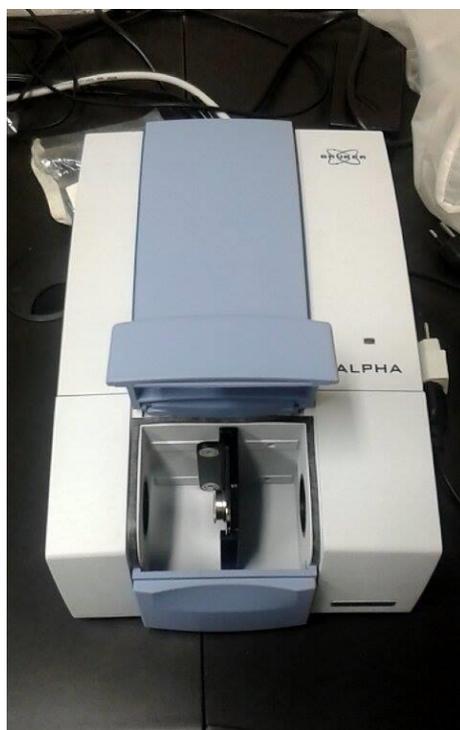
A espectroscopia de absorção no infravermelho nós permite obter informação sobre as ligações químicas entre os átomos. Esta técnica é muito usada na análise estrutural dos filmes de carbono e consiste de um feixe de radiação eletromagnética na faixa de frequência do infravermelho o qual excita os modos vibracionais em cada ligação química.

Em filmes de a-C:H, a absorção no infravermelho está relacionada a dois modos de vibração: o modo de estiramento (stretching) de ligações C-H [35-39] que se encontra na região entre 2800-3300  $\text{cm}^{-1}$ , e o modo de oscilação (bending)

de ligações C-C e C-H [37,38] que se encontra na região entre 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\text{sp}^1 \equiv \text{C-H}$  centram-se em 3300  $\text{cm}^{-1}$ , os modos  $\text{sp}^2 = \text{CH}_n$  encontram-se entre 2975 – 3085  $\text{cm}^{-1}$ , e os modos  $\text{sp}^3 - \text{C-H}_n$  situam-se entre 2850 e 2955  $\text{cm}^{-1}$ . Tem sido aceito deconvoluir as bandas C-H com Gaussianas para obter informação sobre as ligações C-H  $\text{sp}^3$ . Esta técnica não é confiável para obter informação da quantidade de átomos de carbono com hibridação  $\text{sp}^3$ , já que só é sensível ao carbono ligado a H. Da mesma forma não pode ser usada para dosar a quantidade de H só pelo fato de ser sensível às ligações de H.

As medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho foram feitas usando um espectrômetro FT-IR Alpha da Bruker no modo de transmitância, pertencente ao laboratório de van de Graaff – Puc-Rio, ver figura 2.17. Os espectrômetros foram obtidos por transmissão no intervalo de número de onda de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 2.17:** Fotografia do espectrômetro de absorção no infravermelho.

## 3 Caracterização dos filmes de a-SiC:N

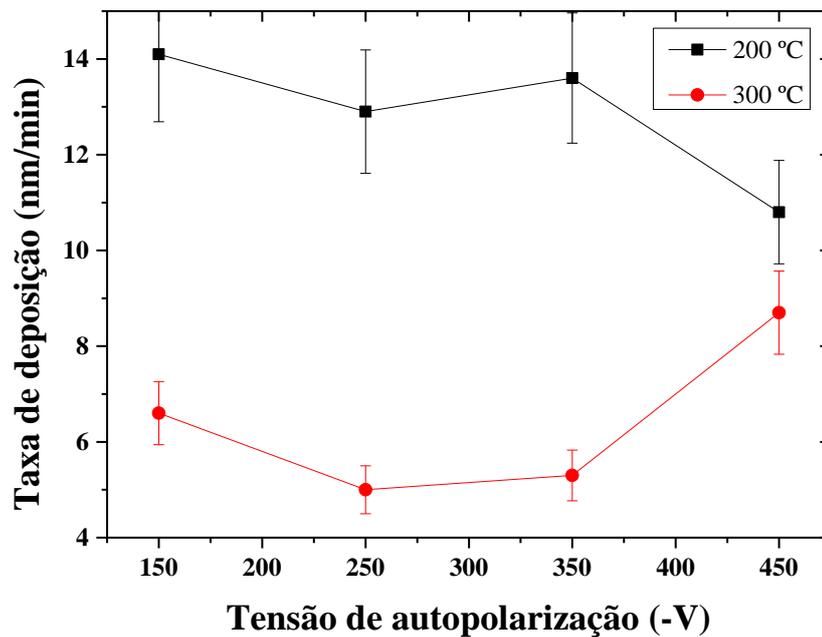
### 3.1 Introdução

Neste capítulo analisaremos as propriedades mecânicas, estruturales e tribológicas dos filmes de silício carbono nitrogenado amorfo (a-SiC:N) depositados pela técnica de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por plasma (PECVD).

### 3.2 Taxa de Deposição

A taxa de deposição dos filmes foi determinada a partir de medidas de perfilometria sobre os substratos de aço. Na deposição, os substratos eram 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). Filme. Com um perfilômetro Dektax XT (Bruker) determinamos a altura do degrau. A razão entre a espessura e o tempo de deposição de cada amostra nos forneceu a taxa de deposição.

Na figura 3.1 fizemos um gráfico que mostra a taxa de deposição dos filmes em função das tensões de autopolarização empregadas nas deposições para as temperaturas de 200°C e 300°C. Tentamos fazer filmes a temperatura ambiente para as mesmas tensões de autopolarização empregadas em 200°C e 300°C, mas não obtivemos sucesso, pois o filme descolava do substrato.

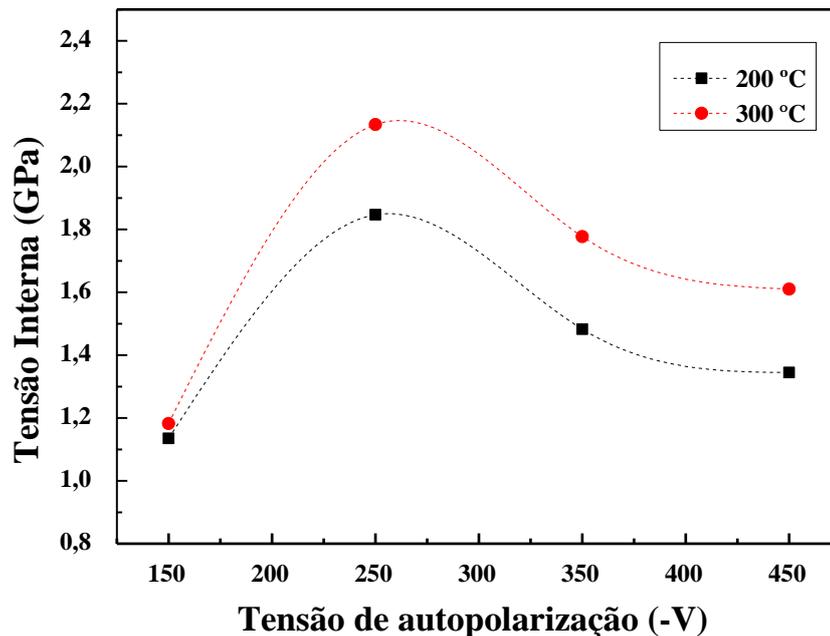


**Figura 3.1:** Taxa de deposição dos filmes de HMDSN depositados a diferentes tensões de autopolarização.

Pode-se notar que as deposições dos filmes a 200°C tem uma taxa de deposição maior que as dos filmes de 300°C, ressaltando que o comportamento entre -150V a -350V foi muito parecido nas duas temperaturas, divergindo em -450V onde o filme a 200°C tem um pequeno decaimento enquanto o de 300°C tem um ligeiro aumento na sua taxa.

### 3.3 Tensão interna

A tensão interna dos filmes (ver figura 3.2) foi obtida a partir da equação de Stoney, [34,40], que já foi descrita no capítulo 2. Os parâmetros importantes para o uso desta equação são: a curvatura inicial e final do substrato, o tipo de substrato utilizado (módulo de Young e razão de Poisson) e a espessura do substrato e do filme. Medimos as curvaturas dos substratos de silício antes e após as deposições, varrendo uma linha de 10000 $\mu$ m nas amostras. Com base nos resultados obtidos, e empregando a equação de Stoney fizemos o gráfico mostrado na figura 3.2.



**Figura 3.2:** Tensão interna dos filmes de HMDSN em função da tensão de autopolarização. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Os resultados da figura 3.2 mostram que a tensão interna para a deposição a 200°C aumenta com a tensão de autopolarização até chegar a um ponto máximo de 1,8 GPa a uma tensão de autopolarização de -250V, para valores maiores ela diminui até 1,34 GPa com para uma tensão de autopolarização de -450V.

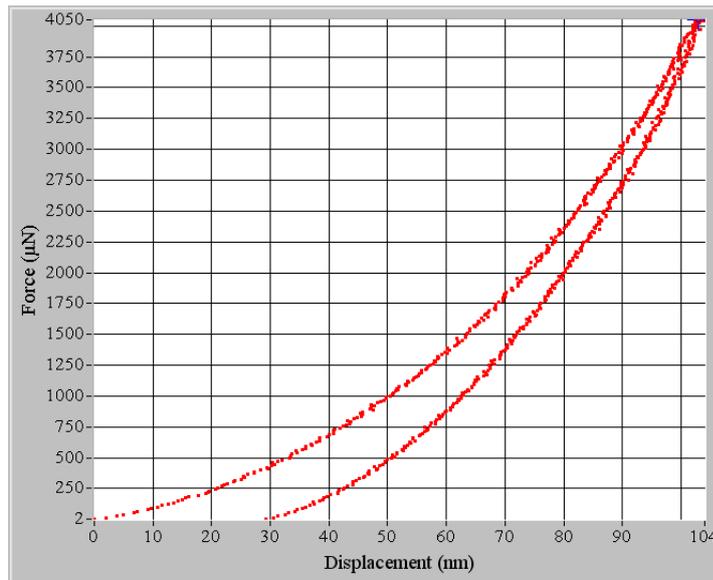
Para os filmes depositados em 300°C, o comportamento é similar, porém o valor máximo obtido foi maior, neste caso, o valor máximo da tensão interna foi de 2,1 GPa na tensão de autopolarização de -250V. A redução de tensão interna nesta temperatura caiu para 1,6 GPa para a deposição realizada com -450V.

Na figura 3.2 pode-se observar que existe uma dependência da tensão interna dos filmes em função da temperatura do substrato. Observando ambas curvas, os filmes depositados a 300°C têm uma tensão interna maior que os filmes depositados a 200°C.

Em trabalhos anteriores realizados no grupo [15,29], os valores encontrados para a tensão interna destes filmes são menores que os filmes de carbono amorfo hidrogenados, porém com estes valores, se não houver uma boa adesão entre os materiais, pode ocorrer o descolamento entre as superfícies. Porém após alguns meses da deposição, os filmes ainda continuam bem aderidos tanto ao substrato de metal como ao substrato de aço inoxidável 316L. Ainda sobre estes valores, a deposição do a-C:H sobre estes filmes de SiC:N pode dificultar a delaminação, pois a tensão interna entre o filme de a-C:H é próxima e além disso esperamos que a adesão entre estes filmes seja muito melhor do que a adesão direta entre o a-C:H e o aço.

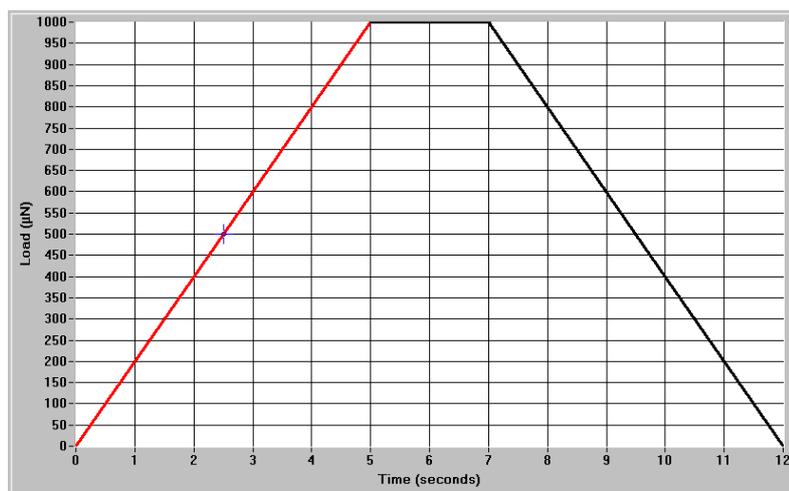
### **3.4 Dureza**

As medidas de dureza foram feitas com utilizando um Nanoindentador com as características descrita na seção 2. Previamente às medidas nos filmes, o equipamento foi calibrado com uma mostra padrão de quartzo e foi utilizada uma ponta de diamante tipo Berkovich. Os filmes foram indentados com cargas variando de 4000 a 10000 $\mu$ N. Em cada amostra fizemos um total de 24 curvas de carga e descarga. Na figura 3.3 mostramos uma curva típica obtida nas medidas realizadas.



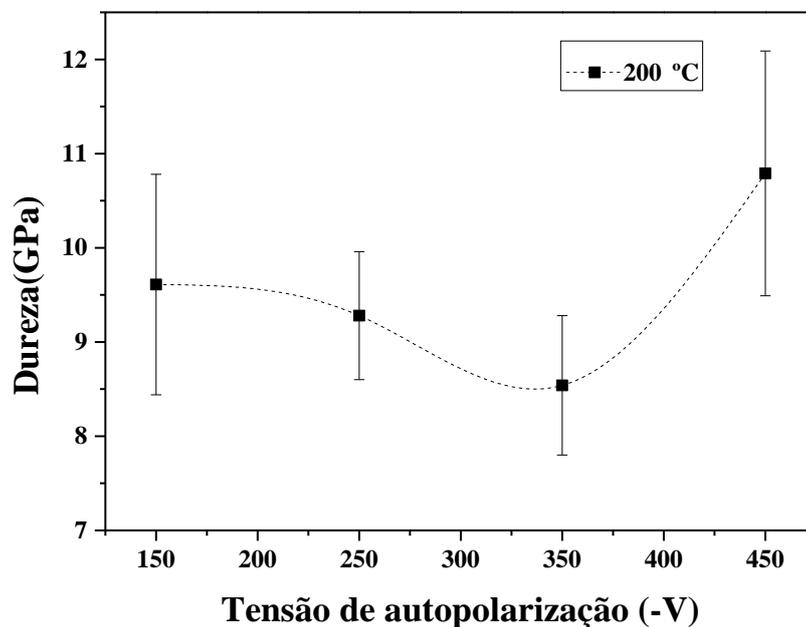
**Figura 3.3:** Curva de carga e descarga sobre os filmes em função do deslocamento de indentação, imagem obtida da captura de imagem do software do equipamento.

A dureza dos filmes foi obtida usando o método de Oliver e Pharr [33]. Na figura 3.4 pode-se observar a função utilizada para obter a dureza dos filmes. As indentações foram feitas aplicando carga até chegar o valor máximo em 5s, a ponta fica com a carga aplicada durante mais dois segundos e depois a descarga foi feita também durante 5 segundos.

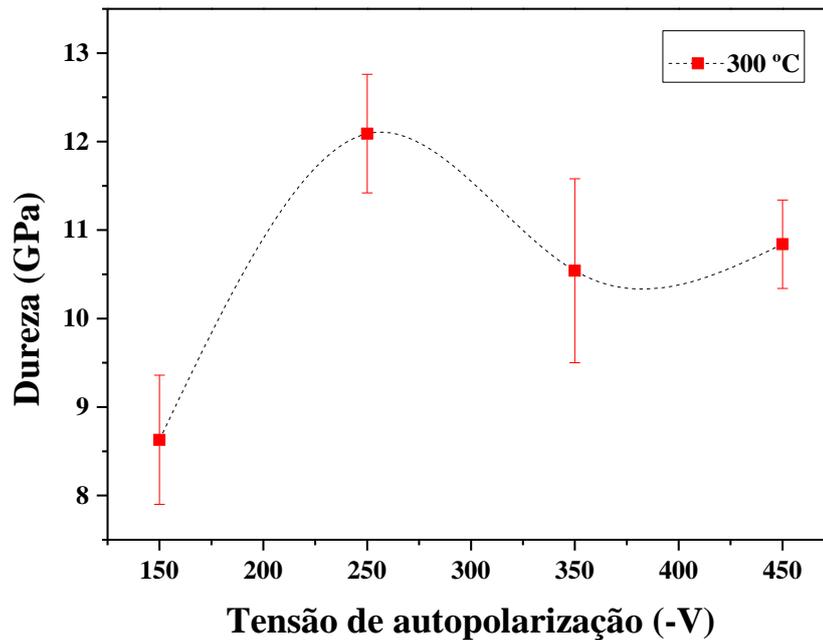


**Figura 3.4:** Função utilizada para obter a dureza dos filmes.

Na figura 3.5 temos os resultados das medidas de dureza em função das tensões de autopolarização. A dureza obtida para 200°C esteve entre 8 e 11 GPa, porém como a barra de erro nas medidas foi ~1 GPa, podemos considerar a dureza uma constante. Entretanto a 300°C como se pode observar na figura 3.6, tem um comportamento um pouco diferente, já que a dureza do filme sintetizado a -150V (tensão de autopolarização) ao comparamos com o filme sintetizado a -250V, teve um aumento até ~ 12 GPa, e esta comparando-lhe com a de -350V e -450V teve uma leve redução para 11 GPa.



**Figura 3.5:** Dureza em função da tensão de autopolarização a 200°C. A linha tracejada é um guia para os olhos.



**Figura 3.6:** Dureza em função da tensão de autopolarização a 300°C. A linha tracejada é um guia para os olhos

Ao ser comparados filmes depositados a 200°C e a 300°C, observamos que a 300°C obtemos filmes mais duros da mesma forma que a tensão de interna. Comparando as curvas de tensão interna e de dureza percebemos que a 300°C o comportamento é semelhante, porém a 200°C o comportamento não segue a mesma tendência. A diferença na dureza devido a temperatura pode estar relacionada com a densidade atômica dos filmes, porém precisamos de mais evidências para fazer tal afirmação. A dureza pode estar associada a formação de carbono amorfo na estrutura do filme ou ainda a formação de carbeto de silício amorfo.

### 3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzido por Raios-X

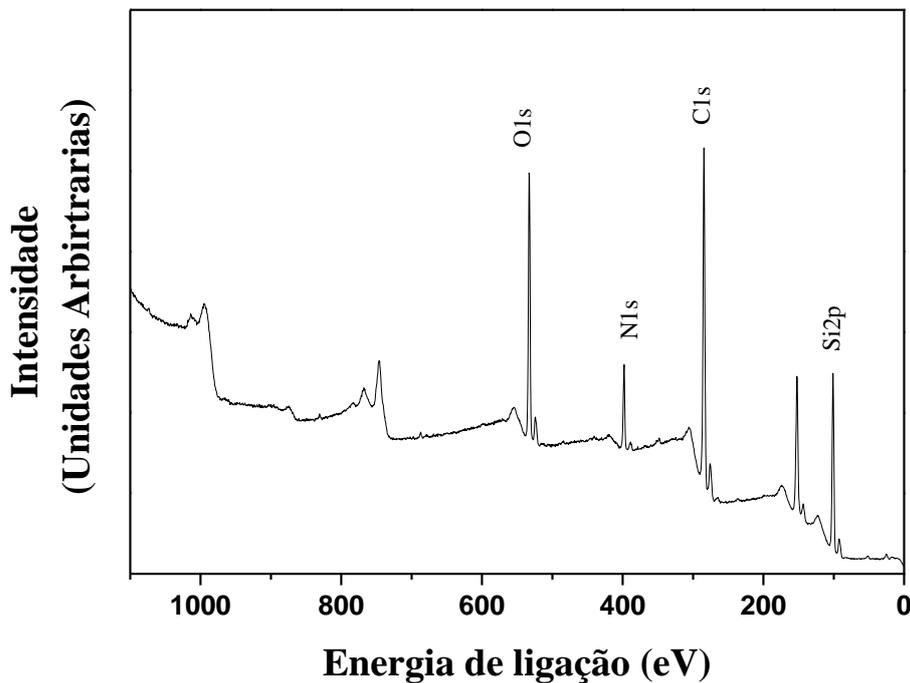
Os filmes de silício carbono nitrogenado amorfo (a-SiC:N) foram analisados utilizando a espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-x para identificar os elementos químicos presentes na superfície e suas respectivas ligações químicas. Para isso, foi utilizada uma fonte de raios-x de magnésio ( $K\alpha=1253,6$

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 exploratórios (survey) de baixa resolução em uma faixa de energia entre 0 e 1100eV para todos os filmes depositados e aderidos. A energia de passagem utilizada para obter estes dados foi de 50eV.

Na figura 3.7 se mostra o espectro exploratório para o filme sintetizado a 200°C com tensão de autopolarização de -250V Neste espectro foi identificado picos correspondentes ao silício (Si 2p), carbono (C1s), nitrogênio (N1s) e oxigênio (O1s), nas posições de 101eV, 284.5eV, 398eV e 533eV, respectivamente. Em todas as amostras encontramos os mesmos elementos presentes.

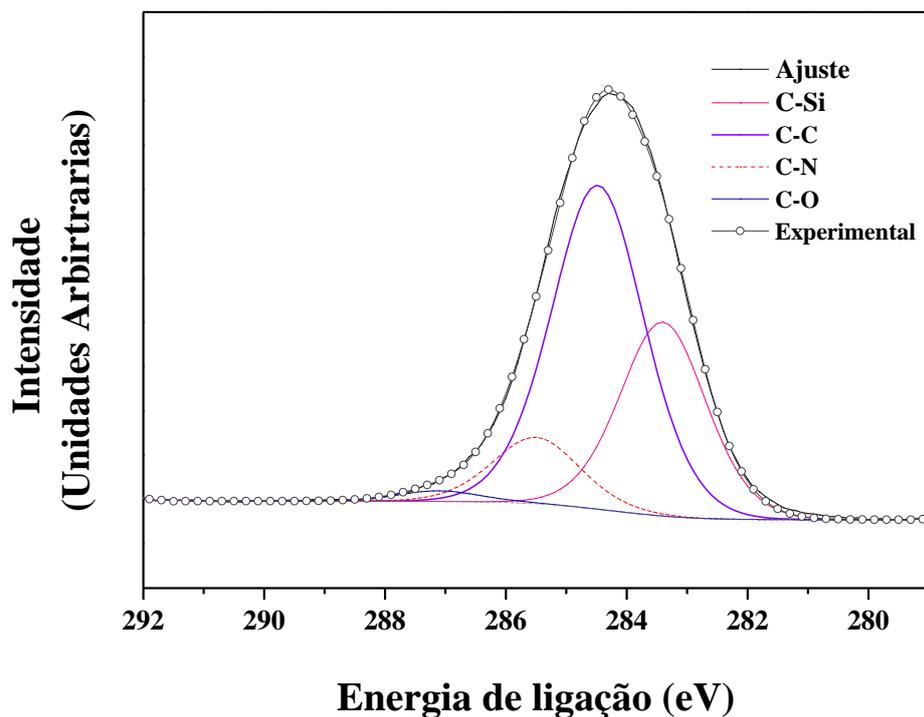
Esperávamos encontrar estes elementos, tendo em vista que no líquido utilizado é constituído de Si, C e N, No caso do oxigênio, provavelmente este elemento é um contaminante superficial pela exposição do filme ao ar atmosférico. É necessário realizar medidas com outras técnicas ou fazer um perfil em profundidade das amostras para avaliar se este oxigênio presente é uma contaminação superficial devido a exposição ou está efetivamente presente ao longo de toda a amostra. Para a nossa análise, não iremos levar em conta o oxigênio (porém faremos a sua quantificação elementar) por acreditarmos não estar presente ao longo de todo o filme.



**Figura 3.7:** Espectro de XPS exploratório do filme de a-SiC:N depositado a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V.

Foram obtidos os espectros com alta resolução para a cada um dos componentes presentes nas amostras. A deconvolução dos espectros foi feita mediante a aplicação de uma curva Voigt com componente 40% Lorentziana e 60% Gaussiana usando o software CasaXPS. O fundo foi calculado usando o método Shirley [41]. Estes espectros foram obtidos com uma energia de passagem de 20eV.

Na figura 3.8 apresentamos o espectro detalhado na região do carbono 1s da amostra a -250V, depositada com temperatura de 200°C. Não mostramos aqui os outros espectros por serem todas semelhantes, porém estes espectros estão no apêndice desta dissertação. Este pico foi deconvolvido em quatro picos correspondentes às ligações C-Si, C-C, C-N e C-O com energias de ligação em 283,4±0,2 eV, 284,5 eV, 285,5±0,2 eV e 287,1±0,2 eV respectivamente [18,42]. Não colocamos erro para a ligação C-C, pois a mesma foi utilizada como referência para pequenas correções de carga nos espectros.



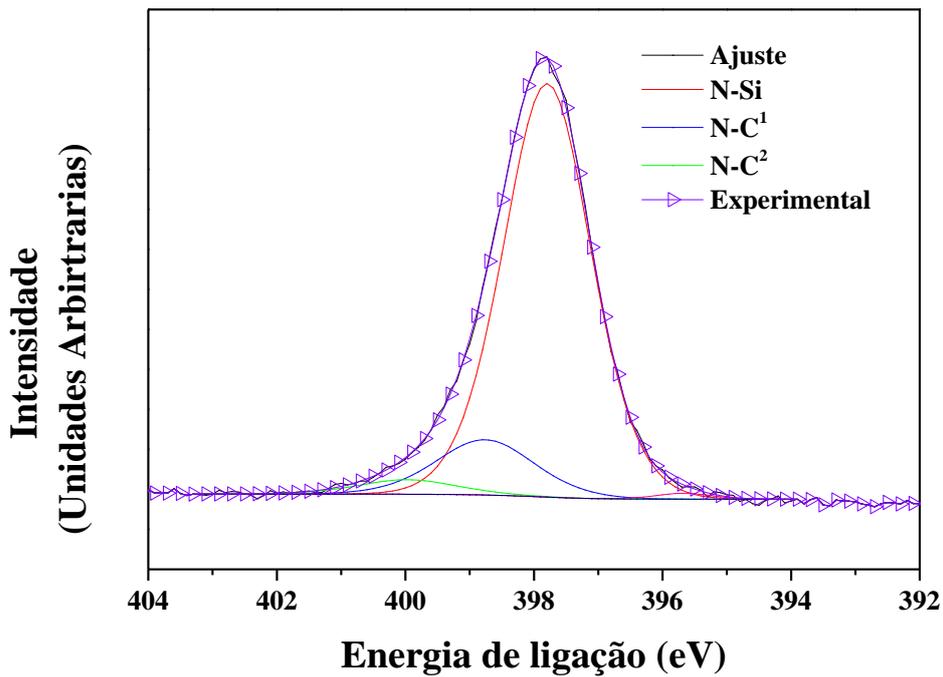
**Figura 3.8:** Espectro de XPS do C 1s das amostras depositadas com HMDSN a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V.

Na tabela 3.1 identificamos as concentrações relativas para as ligações químicas que atribuímos na região do carbono 1s para 200°C. A ligação C-C aumenta com o incremento da tensão de autopolarização, em quanto a ligação C-Si tem um aumento em -250V e para tensões maiores, uma redução na sua fração relativa nos filmes. A ligação C-N sofre redução com o aumento da tensão de autopolarização. Não iremos discutir as ligações C-O por acreditarmos que se tratam de ligações devido a contaminantes na superfície do filme

**Tabela 3. 1** Concentrações atômicas relativas estimadas às ligações do carbono.

<b>Tensão de autopolarização (V)</b>	<b>C-C Relativo at (%)</b>	<b>C-Si Relativo at (%)</b>	<b>C-N Relativo at (%)</b>	<b>C-O Relativo at (%)</b>
<b>-150</b>	49,46	18,36	26,36	3,90
<b>-250</b>	56,16	31,34	10,86	1,63
<b>-350</b>	63,5	23,8	10,32	2,38
<b>-450</b>	75,25	13,18	8,93	2,63

Continuando com a análise, na figura 3.9 vemos os espectros detalhados dos picos na região do nitrogênio 1s da amostra depositada a -250V com temperatura de 200 °C. Novamente aqui mostramos apenas um dos espectros, os outros podem ser consultados no apêndice desta dissertação. Este pico foi deconvolvido em três picos correspondentes às ligações N-Si, N-C<sup>1</sup>, N-C<sup>2</sup>. Os picos identificados foram tomados da literatura onde eles denotam o N-C<sup>1</sup> com nitrogênio ligado a átomos de carbono sp<sup>3</sup> (urotropina) e o N-C<sup>2</sup> com nitrogênio substitucional, ligado a um átomo de carbono em anéis aromáticos [43-45]. Cada um dos picos citados no parágrafo anterior foi relacionado às energia de ligação de 397,80 eV (N-Si), 398,76 eV (N-C<sup>1</sup>), 399,97 eV (N-C<sup>2</sup>).



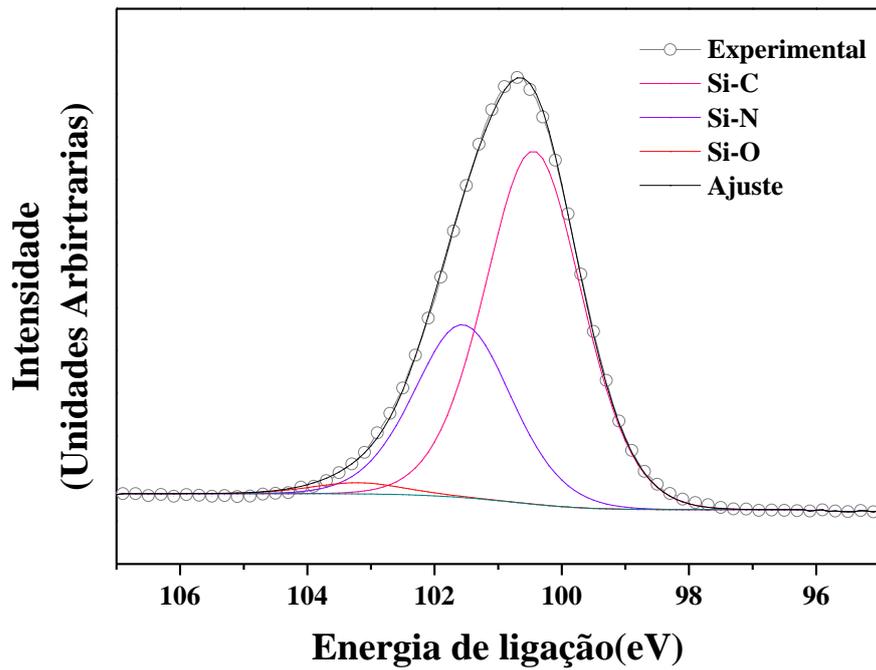
**Figura 3.9:** Espectro de XPS do N1s das amostras depositadas com HMDSN a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V.

Foi construída a tabela 3.2 onde foi feita a análise das ligações químicas pertencentes ao nitrogênio em cada filme sintetizado a 200°C. A ligação N-C<sup>1</sup> tem uma diminuição com respeito ao incremento da tensão de autopolarização, mas em -450V tem um aumento, em quanto a ligação N-C<sup>2</sup> tem uma diminuição muito pronunciada em -250V e na ligação N-Si observa-se um aumento para valores mais elevados da tensão de autopolarização. No espectro observamos que para o filme depositado em -450V ocorre uma pequena diminuição.

**Tabela 3. 2:** Concentrações atômicas relativas estimadas para as ligações do nitrogênio em 200°C.

<b>Tensão de autopolarização (V)</b>	<b>N-C<sup>1</sup> Relativo at (%)</b>	<b>N-C<sup>2</sup> Relativo at (%)</b>	<b>N-Si Relativo at (%)</b>
<b>-150</b>	12,75	5,46	81,8
<b>-250</b>	12,71	1,88	84,98
<b>-350</b>	8,61	3,17	87,6
<b>-450</b>	9,68	3,49	86,84

Prosseguindo com a análise da última região, a figura 3.10 mostra o espectro detalhado dos picos na região do silício 2p. Novamente escolhemos mostrar apenas um dos espectros, e anexaremos os outros no anexo desta dissertação. Esta região foi deconvolvida em três picos correspondentes às ligações Si-C, Si-N e Si-O com energia de ligação de 100,4 eV, 101,6 eV e 103,2 eV respectivamente.



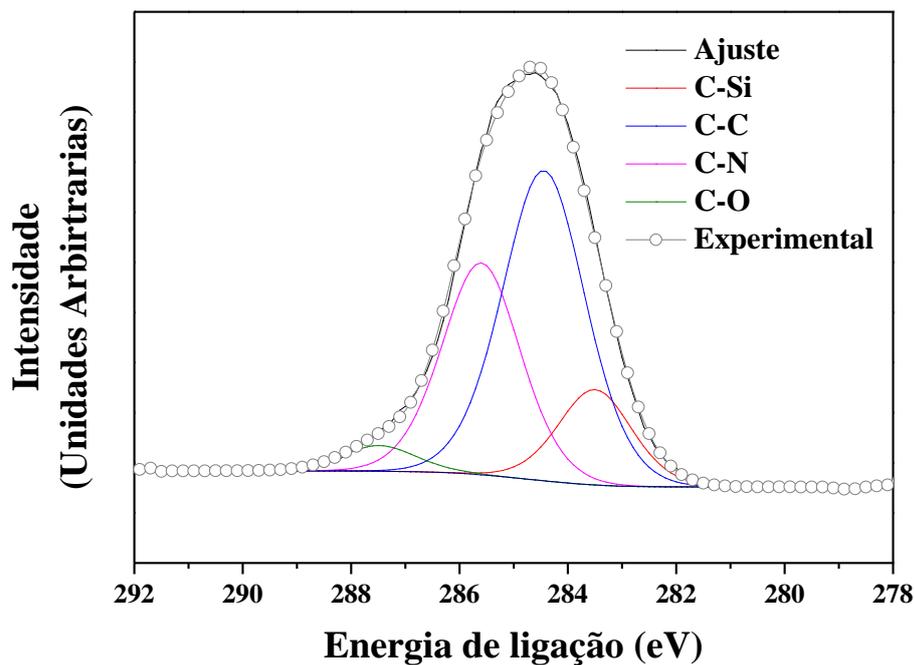
**Figura 3.10:** Espectro de XPS do Si2p das amostras depositadas com HMDSN a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V.

Na tabela 3.3 foi feita a análise das ligações químicas na região do silício 2p de cada filme sintetizado a 200°C. A ligação Si-C tem um aumento ao se aumentar a tensão de autopolarização. Em -450V ocorre uma diminuição, no entanto a ligação Si-N tem uma diminuição com o incremento da tensão de autopolarização e em -450V há um aumento muito pronunciado.

**Tabela 3. 3:** Concentrações atômicas relativas estimadas para as ligações químicas na região do silício 2p.

<b>Tensão de autopolarização (V)</b>	<b>Si-C Relativo at (%)</b>	<b>Si-N Relativo at (%)</b>	<b>Si-O Relativo at (%)</b>
<b>-150</b>	57,84	38,47	3,69
<b>-250</b>	65,79	32,23	1,97
<b>-350</b>	65,62	31,61	2,77
<b>-450</b>	39,99	54,25	5,77

Nesta parte começaremos com a análise dos filmes sintetizados a 300°C. Mostraremos ao longo da descrição das regiões os espectros do filme depositado a -250V, porém novamente deixaremos todos os espectros no anexo. Na figura 3.11 apresentamos os espectros detalhados dos picos na região do carbono 1s. Este pico foi deconvolvido com os mesmos picos, com as mesmas energias associadas relatadas para os filmes depositados a 200 °C.



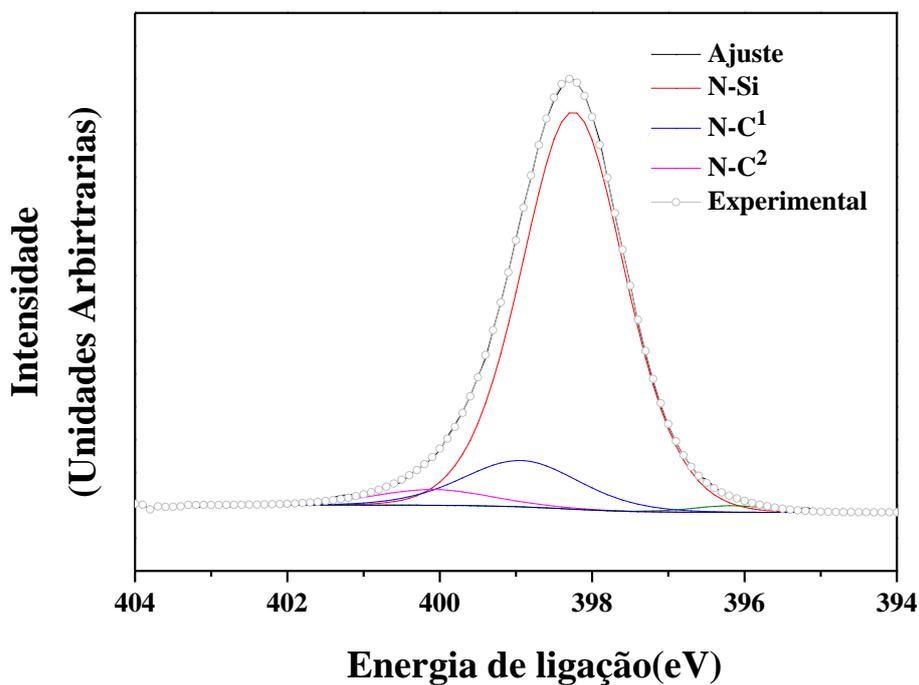
**Figura 3.11:** Espectro de XPS do C 1s das amostras depositadas com HMDSN a 300°C com uma tensão de autopolarização de -250V.

Na tabela 3.4 se pode observar as concentrações relativas para cada ligação química na região do carbono 1s. A amostra depositada com -350V tem um comportamento diferente com respeito às demais tensão de autopolarização, por exemplo, a ligação C-C é muito maior do que o que ocorre com as outras amostras. Como foi feita apenas uma deposição e uma única análise nesta energia, e lembrando que o XPS só mede a superfície (primeiras camadas atômicas da amostra), não sabemos o que pode ter provocado esta mudança abrupta.

**Tabela 3. 4:** Concentrações relativas estimadas aos enlaces do carbono.

<b>Tensão de autopolarização (V)</b>	<b>C-C Relativo at (%)</b>	<b>C-Si Relativo at (%)</b>	<b>C-N Relativo at (%)</b>	<b>C-O Relativo at (%)</b>
<b>-150</b>	54,59	34,97	8,19	2,25
<b>-250</b>	50,20	13,72	32,39	3,69
<b>-350</b>	80,07	9,03	7,07	3,82
<b>-450</b>	58,18	28,49	12,09	1,23

Continuando com a análise, podemos observar na figura 3.12 os espectros detalhados dos picos na região do nitrogênio 1s. Este pico foi deconvoluido em três picos correspondentes às ligações N-Si, N-C<sup>1</sup>, N-C<sup>2</sup> tal qual foi feito para os filmes depositados na temperatura de 200°C.



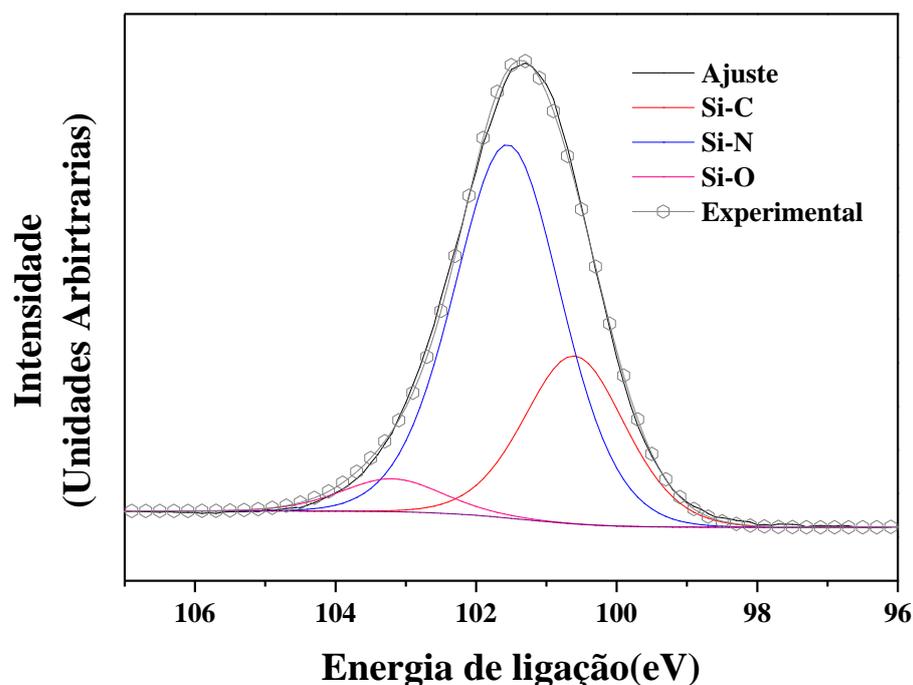
**Figura 3.12:** Espectro de XPS do N1s das amostras depositadas com HMDSN a 300°C com uma tensão de autopolarização de -250V.

A tabela 3.5 mostra as concentrações das ligações pertencentes ao nitrogênio de cada filme sintetizado a 300°C (-150V, -250V, -350V e -450V). A ligação N-C<sup>1</sup> apresenta uma pequena mudança na concentração relativa, em quanto a ligação N-C<sup>2</sup> apresenta muita oscilação na concentração relativa e na ligação N-Si se mantem quase constante.

**Tabela 3. 5:** Concentrações relativas estimadas aos enlaces do nitrogênio.

Tensão de autopolarização (V)	N-C <sup>1</sup> Relativo at (%)	N-C <sup>2</sup> Relativo at (%)	N-Si Relativo at (%)
-150	9,38	3,74	86,88
-250	11,28	2,17	85,95
-350	9,86	7,11	81,72
-450	13,24	4,63	82,13

O último pico mostrado na figura 3.13 referente ao espectro detalhado dos picos na região do silício 2p, o qual foi deconvolvido em três picos correspondentes às ligações Si-C, Si-N e Si-O com energia de ligação de 100.60 eV, 101.55 eV e 103.20 eV respectivamente

**Figura 3.13:** Espectro de XPS do Si2p das amostras depositadas com HMDSN a 300°C.

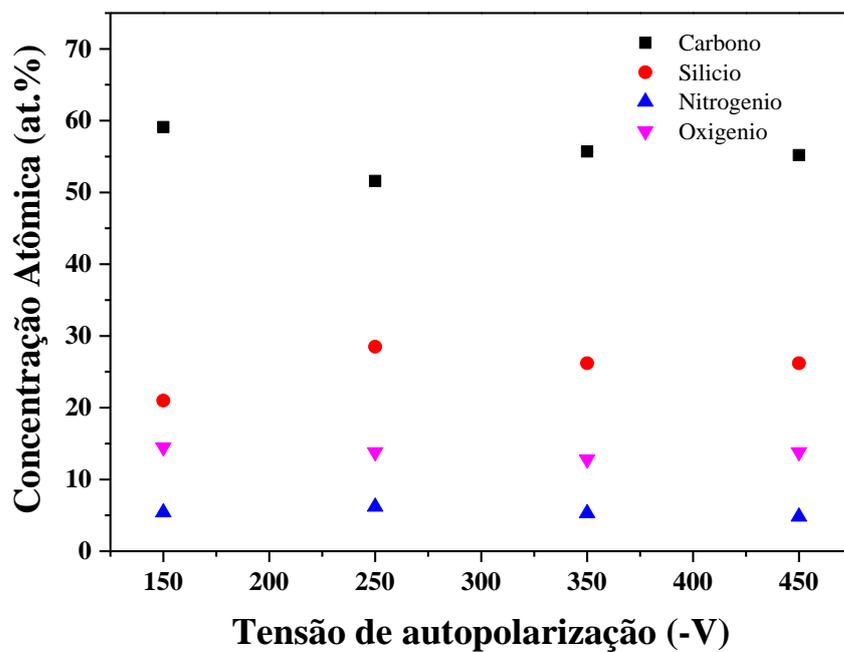
Na tabela 3.6 colocamos a quantificação das ligações químicas determinada na região do silício para cada filme depositado a 300°C. A ligação Si-C mostra uma diminuição com respeito ao aumento na tensão de autopolarização, mas em -450V sofre um aumento. A ligação Si-N tem um aumento com respeito ao aumento na tensão de autopolarização, porém para -450V, esta ligação sofre uma redução.

**Tabela 3. 6:** Concentrações químicas relativas estimadas para as ligações químicas na região do silício 2p.

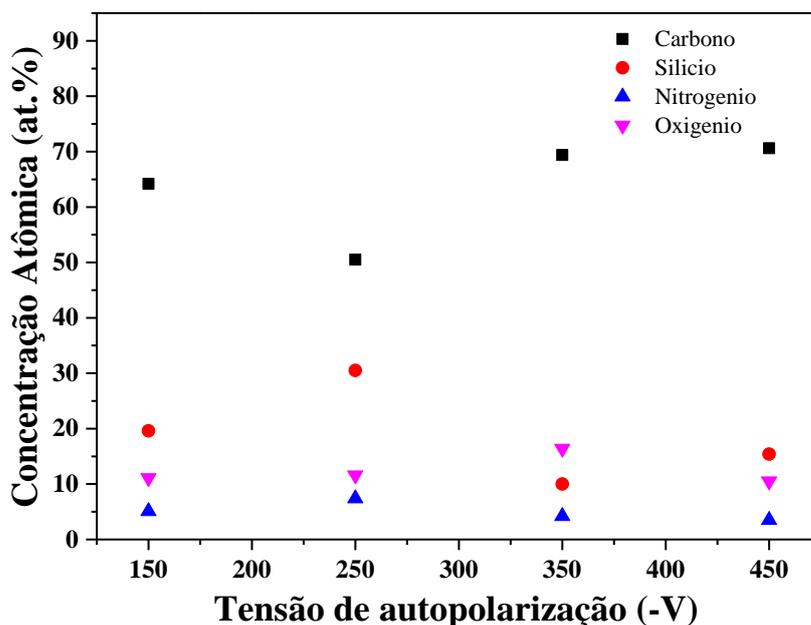
<b>Tensão de autopolarização (V)</b>	<b>Si-C Relativo at (%)</b>	<b>Si-N Relativo at (%)</b>	<b>Si-O Relativo at (%)</b>
<b>-150</b>	40,88	57,17	1,95
<b>-250</b>	28,16	66,32	5,52
<b>-350</b>	15,24	70,16	14,60
<b>-450</b>	39,3	57,26	3,44

Depois de analisar as ligações para cada elemento na figura 3.14 e figura 3.15 se observam as concentrações atômicas totais para cada elemento que corresponde a cada filme depositado a 200°C e 300°C. A concentração atômica do carbono em função da tensão de autopolarização se mantém quase constante na faixa de 50-60% nos filmes 200°C, em quanto aos de 300°C se mantém quase constante em uma faixa de 60-70%. Para o silício a 200°C a concentração atômica se mantém constante a 30% mas para -150V se mantém em uma faixa de 20-30%, enquanto para o silício a 300°C tem uma oscilação de uma faixa de 10-30%. Em quanto à nitrogênio e oxigênio se mantém constante 200°C, o nitrogênio pelo tanto se mantém em 15% e o oxigênio em 5%, a 300°C o oxigênio se mantém

constante em 10% mas em -350V se mante em uma faixa de 10-15% e o nitrogênio se mantem constatem em 5%.



**Figura 3.14:** Concentração atômicas totais a 200°C.



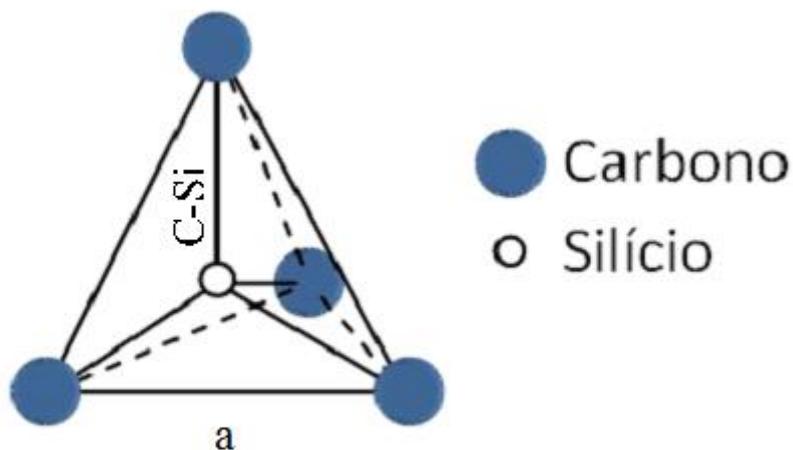
**Figura 3.15:** Concentração atômicas totais a 300°C.

Notamos no XPS que o carbono foi o elemento mais abundante na superfície em todas as amostras, e ainda que a ligação C-C foi de maior concentração relativa. Acreditamos que estes átomos podem estar se ligando formando hidridizações  $sp^3$  e  $sp^2$ . Desta forma, pode ser que estes átomos de carbono estejam unidos em uma matriz de carbono com hibridização  $sp^3$ , ou ainda, o silício pode estar fazendo esta ligação. Mas se o que o xps mostra na superfície se estender para o volume, percebemos que o C-C se liga principalmente a outros átomos de carbono.

O silício se liga tanto ao nitrogênio como ao carbono, na temperatura 300°C, o silício se liga principalmente ao nitrogênio, mas uma grande parte de seus átomos estão ligados ao carbono (porém não podemos dizer se de maneira substitucional nos anéis ou servindo como ligação entre anéis, assumindo o lugar de carbonos com hibridização  $sp^3$ ). Convém, lembrar que o número de ligações possíveis para o átomo de silício é o mesmo que o átomo de carbono, eles se encontram no mesmo grupo na tabela periódica, porém o átomo de silício tem um tamanho maior. Se ele se depositar em substituição ao carbono em anéis, isso

deve levar a um aumento nos defeitos nas ligações químicas nos anéis. A estrutura cristalina do carbeto de silício possui vários polimorfos. A sua estrutura fundamental é de um átomo de silício ligado a 4 átomos de carbono fazendo um tetraedro [46], conforme a figura 3.16, cada átomo de carbono está rodeado por átomos de silício. Outras estruturas podem ser observadas, sendo estas cúbicas, hexagonais e romboédricas [46], nas estruturas hexagonais, o mais comum de se observar são estruturas com agrupamento compacto. Sendo assim, é possível que o silício possa estar incorporado na rede substituindo um átomo de carbono em um anel ou servindo de ligação para aglomerados de carbono com hibridização  $sp^2$ .

O resultado do XPS mostra que o nitrogênio se incorpora também em substituição a um átomo de carbono piridínico (no anel aromático) e o silício e o nitrogênio preferencialmente ligam-se entre si. Aproximadamente um terço dos átomos de carbono estão formando ligação com o silício. Para verificarmos se estamos formando alguma estrutura cristalina e qual o tipo, seria importante fazer uma futura investigação das amostras usando difração de raios x.

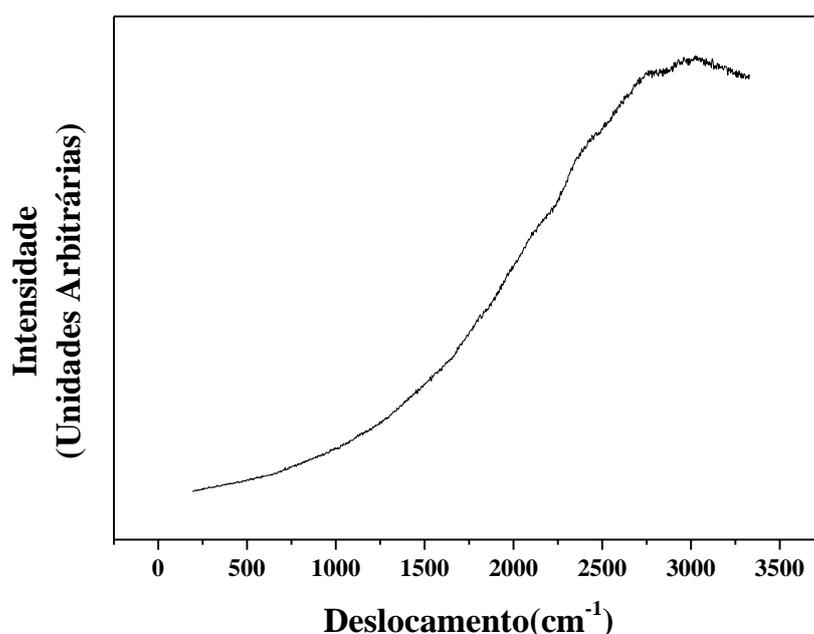


**Figura 3.16:** Tetraedro primário do carbeto de silício.

### 3.6 Espectroscopia Raman

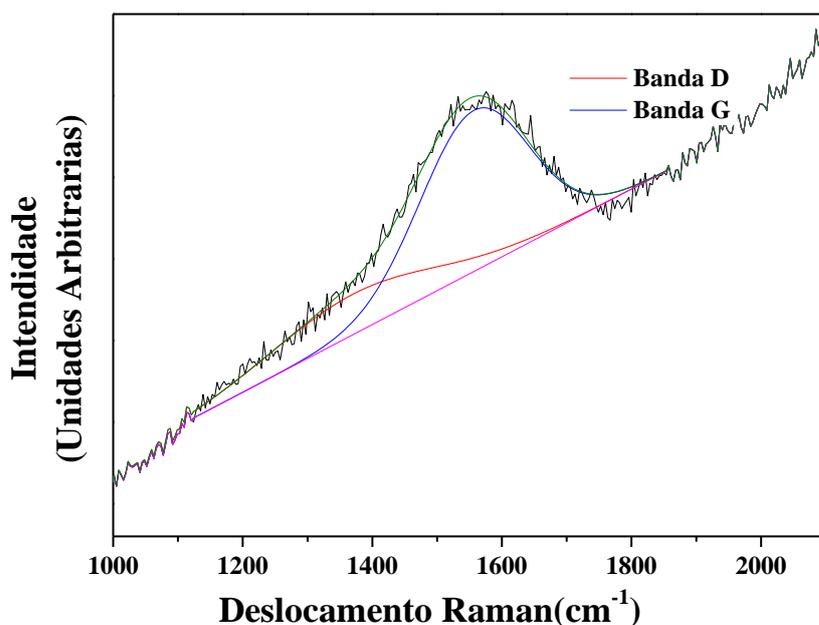
Os estudos estruturais dos filmes foram levados a cabo mediante as medidas de espectrometria Raman, onde foi usando um laser azul de 473 nm de comprimento de onda. O sensor utilizado foi uma CCD com 1024 canais e utilizamos uma grade de difração de 600/600, as medidas foram feitas em no ar e a temperatura ambiente.

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas para todos os filmes de 200°C e 300°C a diferentes tensões de autopolarização. Na figura 3.17 observa-se o espectro para o filme obtido a 300°C e com uma tensão de autopolarização de -150V. Neste espectro se pode observar um intenso fundo de luminescência, devido a este fundo, não foi possível identificar as bandas D e G. Este fundo de luminescência pode estar associado a filmes poliméricos [47,48] ou a uma estrutura formada a partir da ligação dos compostos com silício, carbono e nitrogênio. Em todas as amostras este fundo é observado, porém, para as amostras crescidas com tensões de -250 V, - 350V e - 450V foi possível observar as bandas D e G com aparência características a de formação de carbono amorfo.

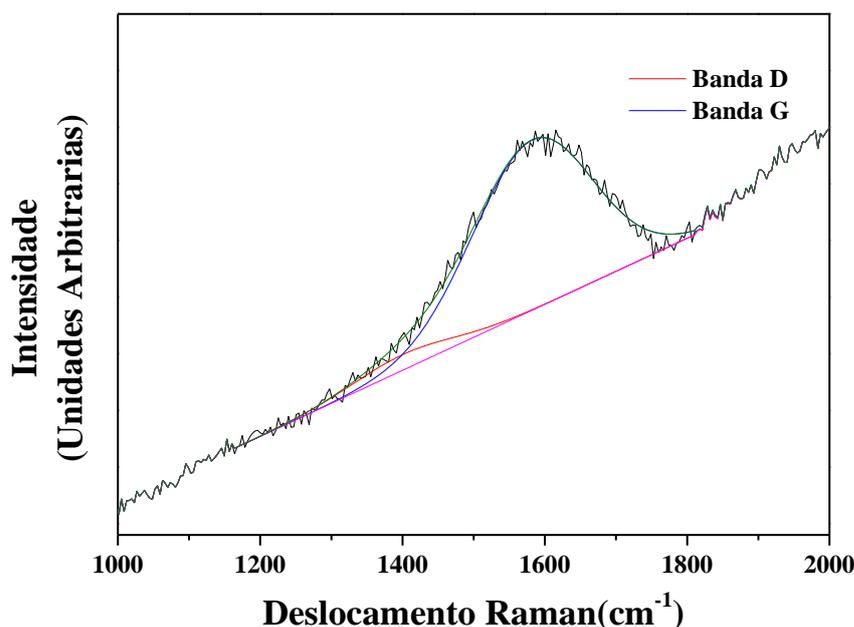


**Figura 3.17:** Espectro Raman da amostra depositada com HMDSN a 300°C com uma tensão de autopolarização de -150V.

Este fundo de luminescência esteve presente em todos os espectros dos filmes depositados. Foi possível identificar as bandas D e G, (com exceção dos filmes depositados com tensão de -150V). Na figura 3.18 e figura 3.19 temos o espectro do filme depositado a 200°C e 300°C, com uma tensão de autopolarização de -250V. Estes espectros foram deconvoluidos em curvas Gaussianas usando o software CasaXPS. Foi removido um fundo linear nos espectros. Não é o melhor método para a remoção destes fundos, porém ele foi adotado de forma sistemática e assim podemos comparar os diferentes espectros obtidos para as amostras deste estudo. As gaussianas estão associadas às bandas D e G características do carbono amorfo e os dados de posição, largura e razão entre as intensidades podem ser vistas na tabela 3.7 e tabela 3.8, respectivamente.



**Figura 3.18:** Espectro Raman da amostra depositada com HMDSN a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V.



**Figura 3.19:** Espectro Raman da amostra depositada com HMDSN a 300°C com uma tensão de autopolarização de -250V.

A tabela 3.7 mostra os resultados para os filmes depositados a 200°C. Nesta tabela vemos que as posições nas bandas D e G sofrem um deslocamento em -250V e a largura na banda D tem uma diminuição em -350V, de 317,8  $\text{cm}^{-1}$  para 306,3  $\text{cm}^{-1}$ , mas na banda G tem um aumento de 199,0. A razão nas intensidades,  $I_D/I_G$  em -350V tem uma diminuição 0,12. Cabe denotar que quando ocorre uma diminuição na razão  $I_D/I_G$  pode ser devida a redução no número e/ou o tamanho dos domínios grafíticos quando se trata de estruturar apenas com carbono. No nosso caso, a estrutura possui outros elementos químicos, que torna a análise um pouco mais complicada, e o valor desta razão  $I_D/I_G$  é pequena comparado com valores obtidos para filmes de a-C e mostra um filme com poucos defeitos, o pode não ser a realidade no nosso caso. Uma discussão que pode ser feita, pode ser a formação de domínios grafíticos pequenos, mas podemos dizer que a assinatura dos espectros é característica da evidencia de formação de carbono amorfo, mesmo que seja uma mistura com outras possíveis formações amorfas ou

micro/nanocristalinas. Neste caso, análises por difração de raios-x podem fornecer valiosas informações sobre a estrutura dos filmes depositados.

**Tabela 3. 7:** Dados sobre os espectros Raman para filmes depositados a 200°C e tensão de autopolarização -250V.

Tensão de autopolarização (-V)	Banda D		Banda G		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	Posição de D (cm <sup>-1</sup> )	ΓD (cm <sup>-1</sup> )	Posição de G (cm <sup>-1</sup> )	ΓG (cm <sup>-1</sup> )	
150	—	—	—	—	—
250	1369,4	300,1	1557,1	196,9	0,38
350	1398,3	317,8	1579,1	199,0	0,12
450	1396,4	306,3	1584,4	197,5	0,30

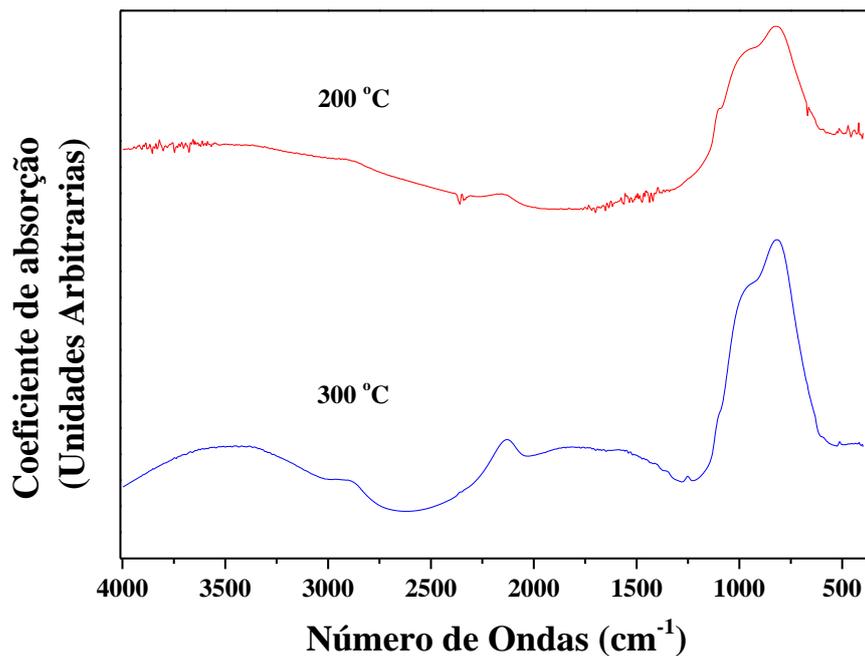
Na tabela 3.8 para filmes depositados a 300°C as posições na banda D mostra um aumento em -450V e banda G tem um deslocamento em -350V e as larguras na banda D aumenta com respeito à tensão de autopolarização, mas a banda G tem uma diminuição em -450V. A razão das intensidades I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> aumenta com respeito a tensão de autopolarização. Para filmes de a-C, isso seria característica de um piora estrutural com a tensão de autopolarização ou um aumento no tamanho ou número de domínios grafíticos, porém lembramos que nosso filme não é apenas a-C. Neste caso, o papel do silício e do nitrogênio devem ser investigados e observados o que eles provocam na evolução do espectro Raman. A discussão neste caso é semelhante à feita nos filmes de 200°C.

**Tabela 3. 8:** Dados sobre os espectros Raman para filmes depositados a 300°C e tensão de autopolarização -250V.

Tensão de autopolarização (-V)	Banda D		Banda G		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	Posição de D (cm <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>-1</sup> )	Posição de G (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	
150	—	—	—	—	—
250	1400	205,7	1586,4	187,6	0,13
350	1399,2	301,8	1566,8	202,6	0,24
450	1414,4	323,8	1591,5	190,2	0,32

### 3.7 Espectroscopia de absorção no infravermelho

As ligações químicas envolvidas nos filmes de silício carbono nitrogenado amorfo (a-SiC:N) foram investigadas usando a espectroscopia de absorção no infravermelho entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Na figura 3.20 se mostram espectros dos filmes depositados a -250V a uma temperatura de 200°C e 300°C. O pico se observa entre 1400-650 cm<sup>-1</sup> foi deconvoluido em curvas Gaussiana usando o software CasaXPS. O fundo foi calculado usando o método linear.



**Figura 3.20:** Espectroscopia de absorção no infravermelho dos filmes obtidos a 200°C e 300°C a -250V.

Na figura 3.21 e figura 3.22 mostra a deconvoluções dos filmes depositados a 200°C e 300°C a -250V. Os picos gaussianos concordam com o reportado na literatura [18].

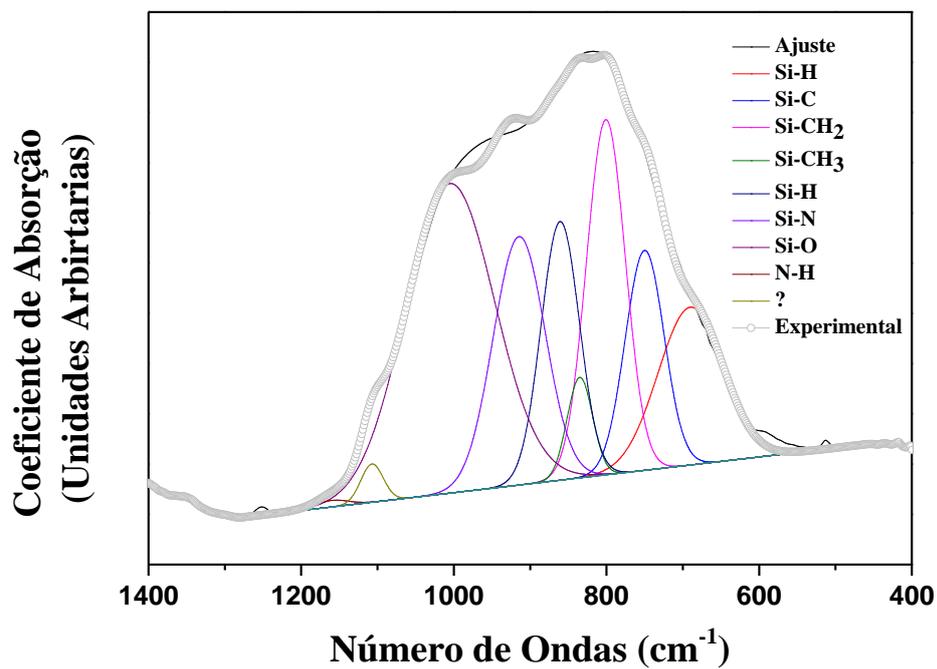


Figura 3.21: Espectroscopia de absorção no infravermelho do filme obtidos a 200°C a - 250V.

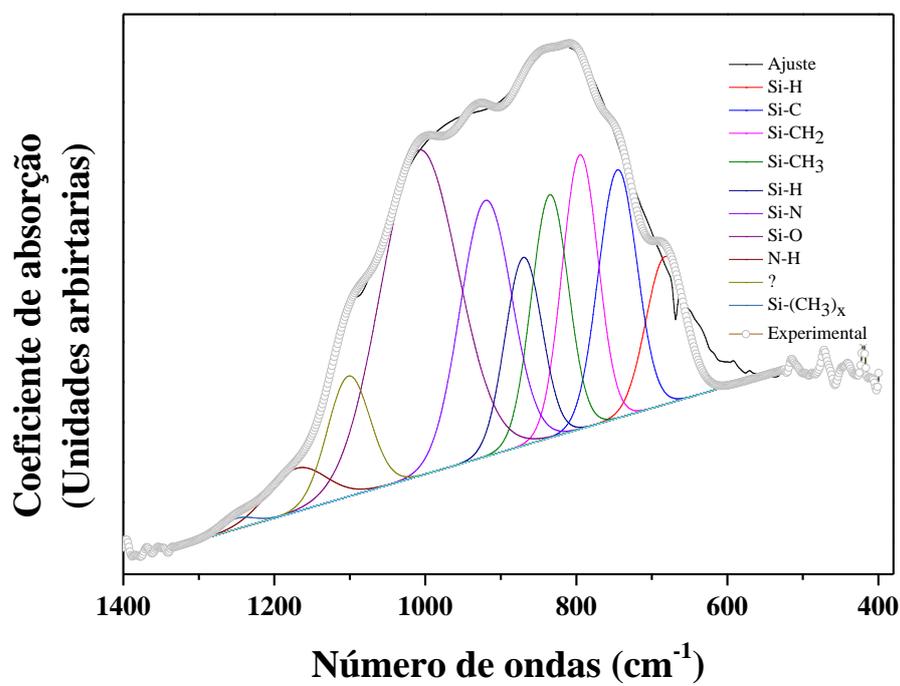


Figura 3.22: Espectroscopia de absorção no infravermelho do filme obtidos a 300°C a - 250V.

Na tabela 3.9 temos os valores determinados para as posições das bandas que correspondem às figuras 3.21 e 3.22 estes valores obtidos a 200°C e 300°C são parecidos a aos obtidos com as outras tensões de autopolarização. Os picos encontrados a 690  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à ligação Si-H com modo de vibração wagging, 750  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo a ligação Si-C com modo de vibração stretching, 801  $\text{cm}^{-1}$  é devido a ligação Si-CH<sub>2</sub> com modo de vibração stretching, a posição em 835  $\text{cm}^{-1}$  pertence a ligação Si-CH<sub>3</sub> com modo de vibração rocking, 861  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a ligação Si-H com modo de vibração bending, 915  $\text{cm}^{-1}$  se deve a ligação Si-N com modo de vibração stretching assimétrico, 1005  $\text{cm}^{-1}$  se atribui a ligação Si-O com modo de vibração stretching assimétrico, 1160  $\text{cm}^{-1}$  se deve a ligação N-H com modo de vibração bending, em quanto a 1107  $\text{cm}^{-1}$  não foi possível identificar em base a revisão bibliográfica feita, e a 1396  $\text{cm}^{-1}$  pertence a ligação Si- (CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>.

As amostras todas mostraram comportamentos semelhantes nos seus espectros de IR onde pudemos ver picos de todas as ligações descritas no anteriormente.

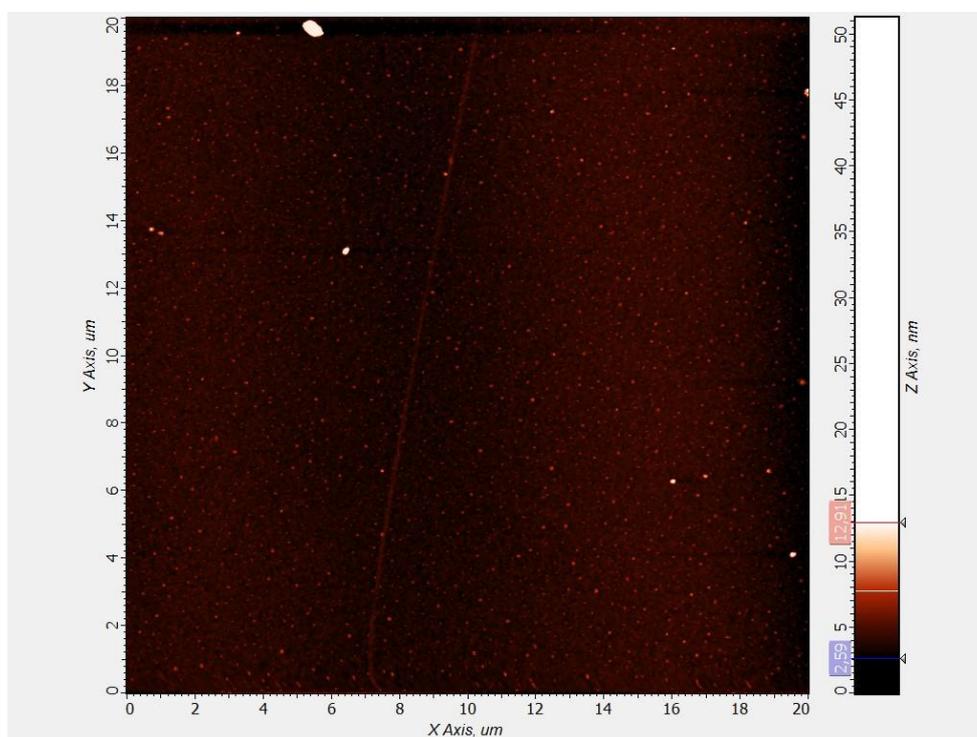
**Tabela 3. 9** Resumos das bandas de absorção por IR.

Ligações químicas	Picos de posição ( $\text{cm}^{-1}$ ) a 200°C	Picos de posição ( $\text{cm}^{-1}$ ) a 300°C	Referencias
Si-H	690	682	[18,51]
Si-C	750	745	[18]
Si-CH <sub>2</sub>	801	795	[18,49,51]
Si-CH <sub>3</sub>	835	835	[17,18,49,51]
Si-H	861	870	[17,18,50]
Si-N	915	920	[17,18,20,50,51]
Si-O	1005	1008	[18,50]
N-H	1160	1170	[17,18,20,50,51]
-----	1107	1101	?
Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> X=1, 2, 3	-----	1250	[17,18, 20.49,50,51]

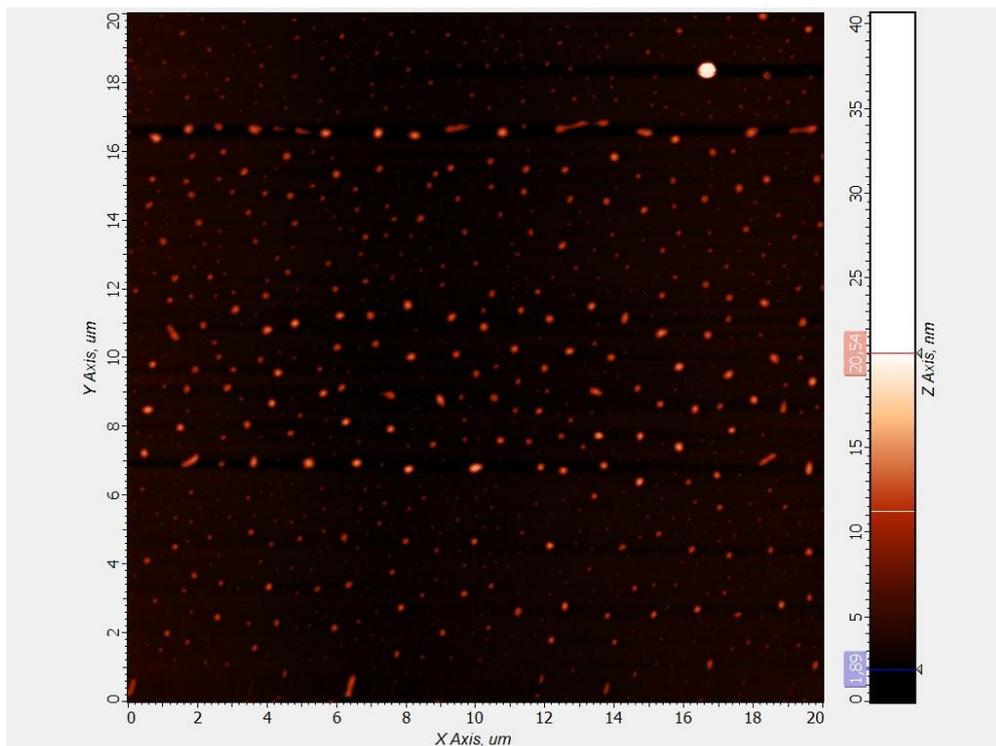
### 3.8 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O resultado da rugosidade para as amostras depositadas a 200°C e a diferentes tensões de autopolarização

A rugosidade RMS dos filmes foi estudada por microscopia de força atômica. Serão mostradas a seguir. Na figura 3.23 e 3.24, se tem uma imagem obtida para as amostras depositadas a -250V e -450V respectivamente, se pode observar pequenos grãos formados. Na área varrida de 20x20  $\mu\text{m}$  vemos os tamanhos de grãos tem dimensão de décimos de microns para a amostra a -250V, enquanto na -450V os tamanhos de grãos são maiores.

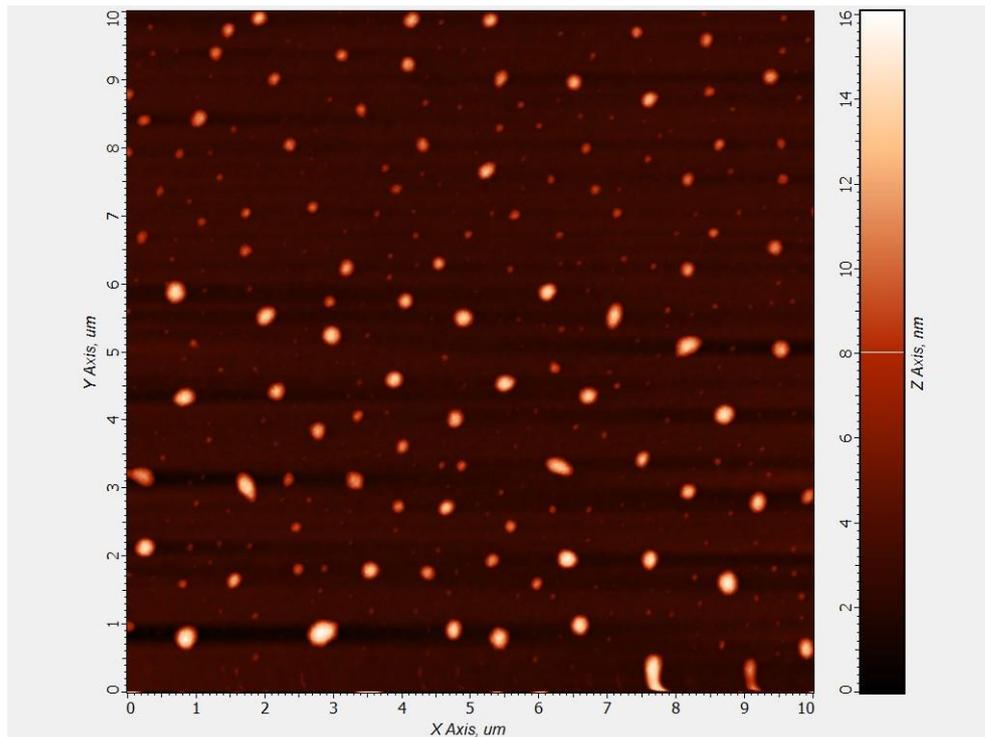


**Figura 3.23:** Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 200°C a -250V.

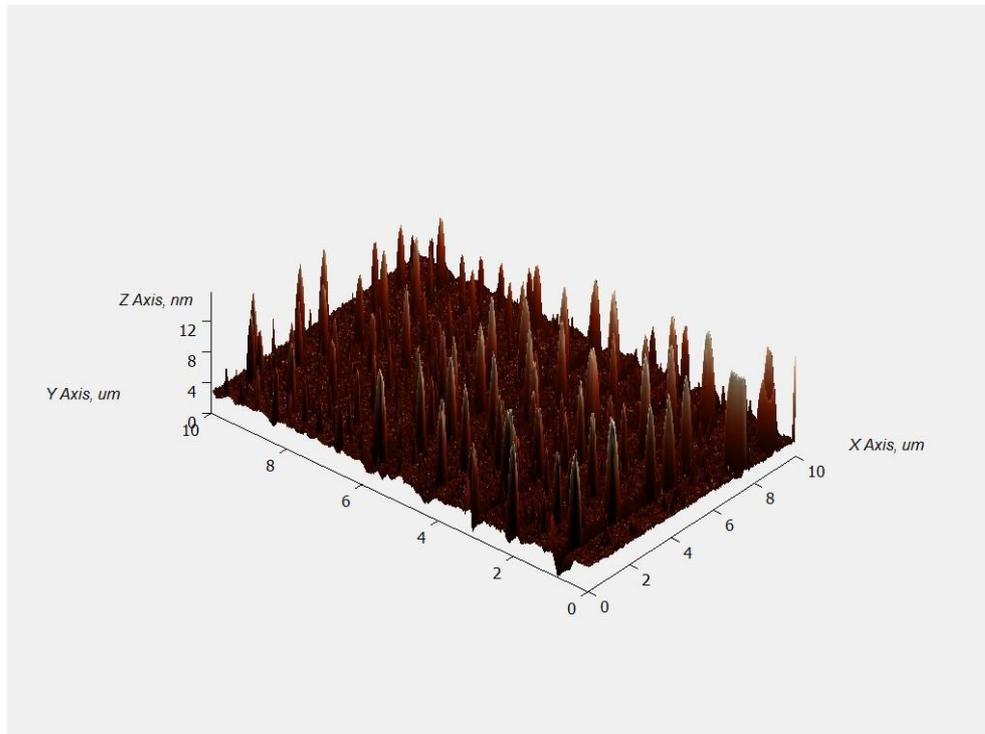


**Figura 3.24:** Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 200°C a -450V.

Fazendo um análise em uma área de 10x10  $\mu\text{m}$  na mesma amostra de -450V, como se mostra na figura 3.25, se pode observar melhor a distribuição e o tamanho dos grãos, diferenciando que apresenta grãos mais grandes que outros. A figura 3.26 mostra a mesma imagem só que em 3D.

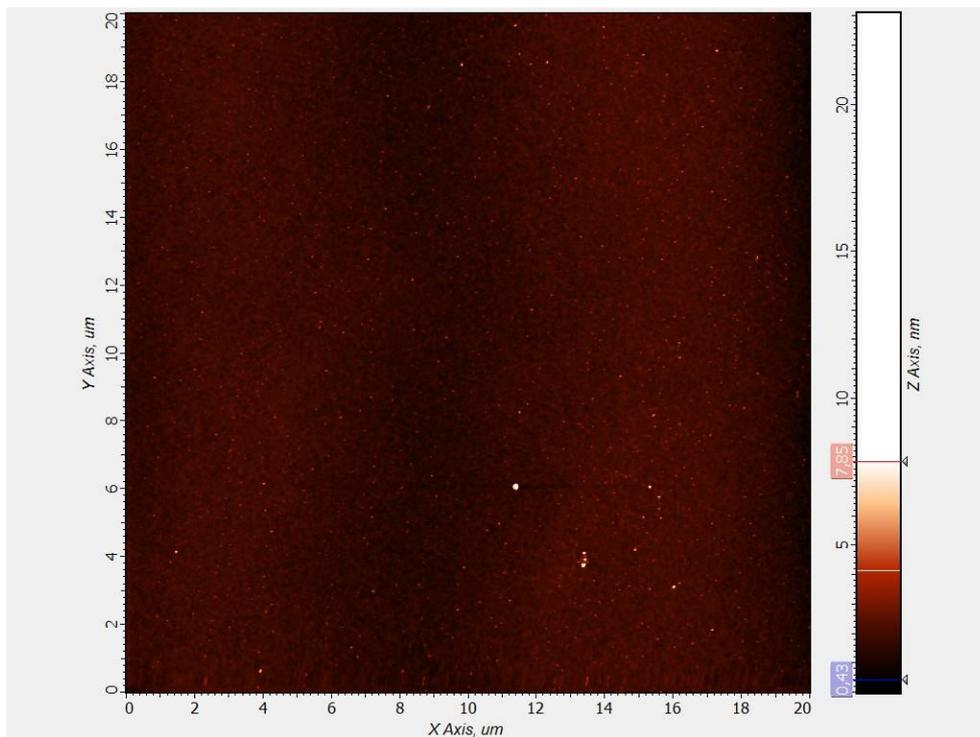


**Figura 3.25:** Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 200°C a -450V.

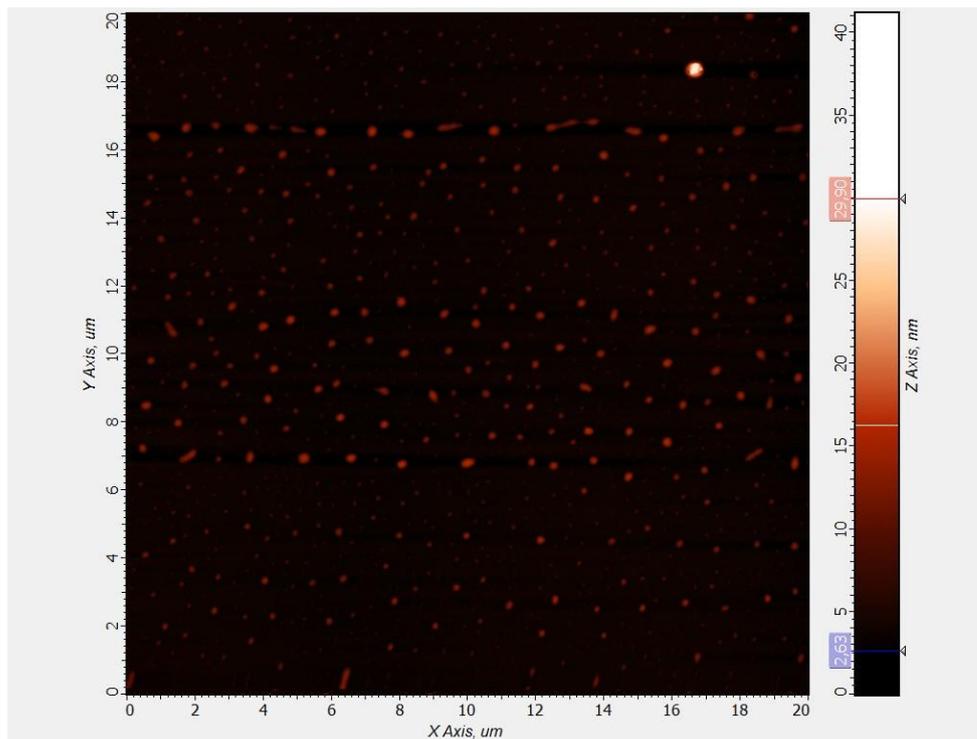


**Figura 3.26:** Imagem topográfica em 3D obtida por AFM no filme depositado a 200°C a -450V.

Os resultados da rugosidade para as amostras depositadas a 300°C e a diferentes tensões de autopolarização serão mostradas a seguir. Mas figuras 3.27 e 3.28, se tem as amostras depositadas a -250V e -150V respectivamente, se pode observar que para uma área de 20x20  $\mu\text{m}$ , os tamanhos de grãos são muito pequenos para a amostra a -250V, enquanto na -150V os tamanhos de grãos são maiores.

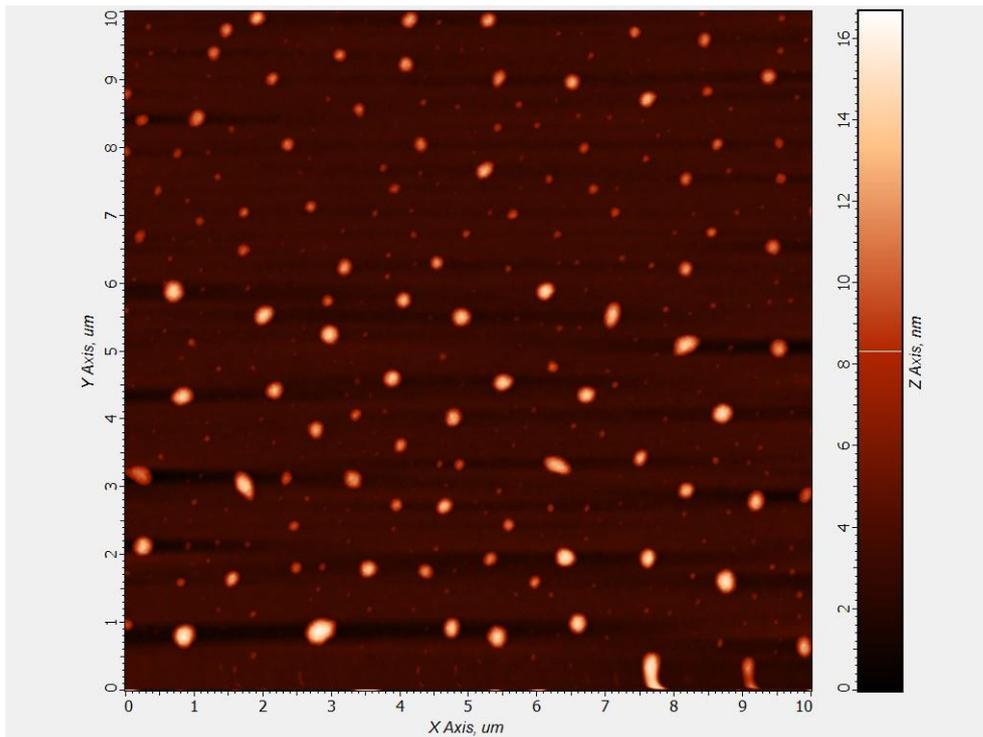


**Figura 3.27:** Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 300°C a -250V.

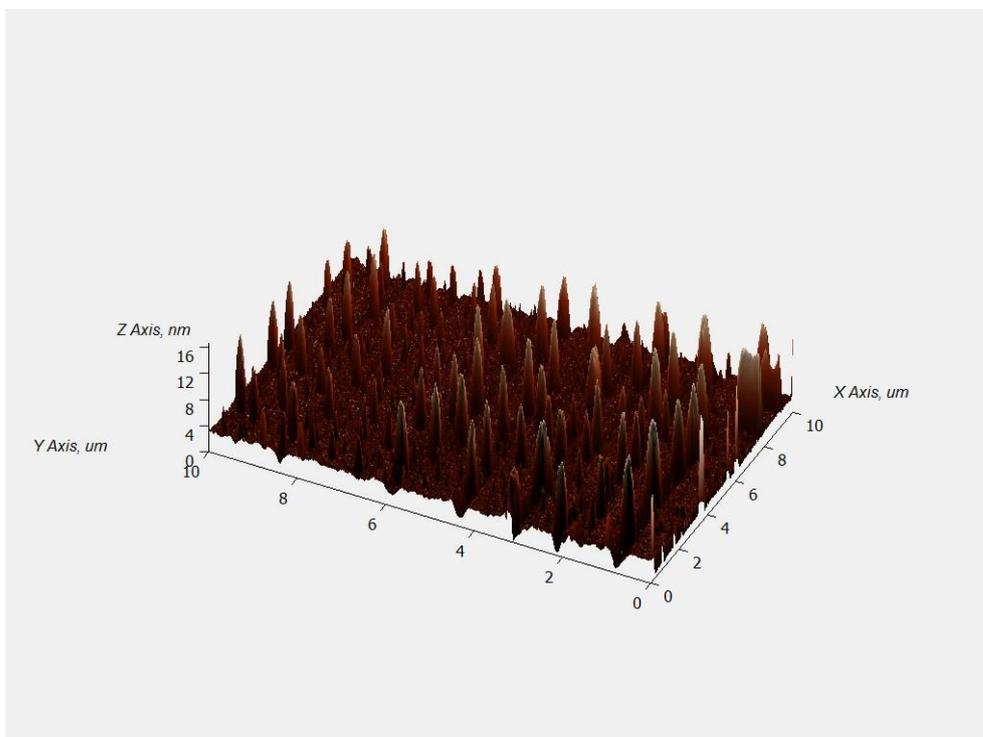


**Figura 3.28:** Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 300°C a -150V.

Fazendo um análise em uma área de 10x10  $\mu\text{m}$  na mesma amostra de -150V, como se mostra na figura 3.29, se pode observar melhor a distribuição e o tamanho dos grãos, diferenciando que apresenta grãos mais grandes que outros. No entanto a figura 3.30 mostra a mesma imagem só que em 3D.



**Figura 3.29:** Imagem topográfica obtida por AFM no filme depositado a 300°C a -150V.



**Figura 3.30:** Imagem topográfica em 3D obtida por AFM no filme depositado a 300°C a -150V.

Na tabela 3.10 podemos observar o valor da rugosidade a diferentes tensões de autopolarização tanto para as amostras depositadas de 200°C como para 300°C. A rugosidade a 200°C mostra um aumento com respeito ao incremento da tensão de autopolarização, a -350V o comportamento foi diferente, obtendo como maior valor de rugosidade de 1,384 nm a -450V. Entre tanto a 300°C o comportamento da rugosidade foi o contrário que 200°C, tendo como máxima rugosidade o valor de 1,328 nm a -150V. Não identificamos que tipo de formação propiciou estas nanoestruturas, isso seria um próximo passo a ser tomado na pesquisa.

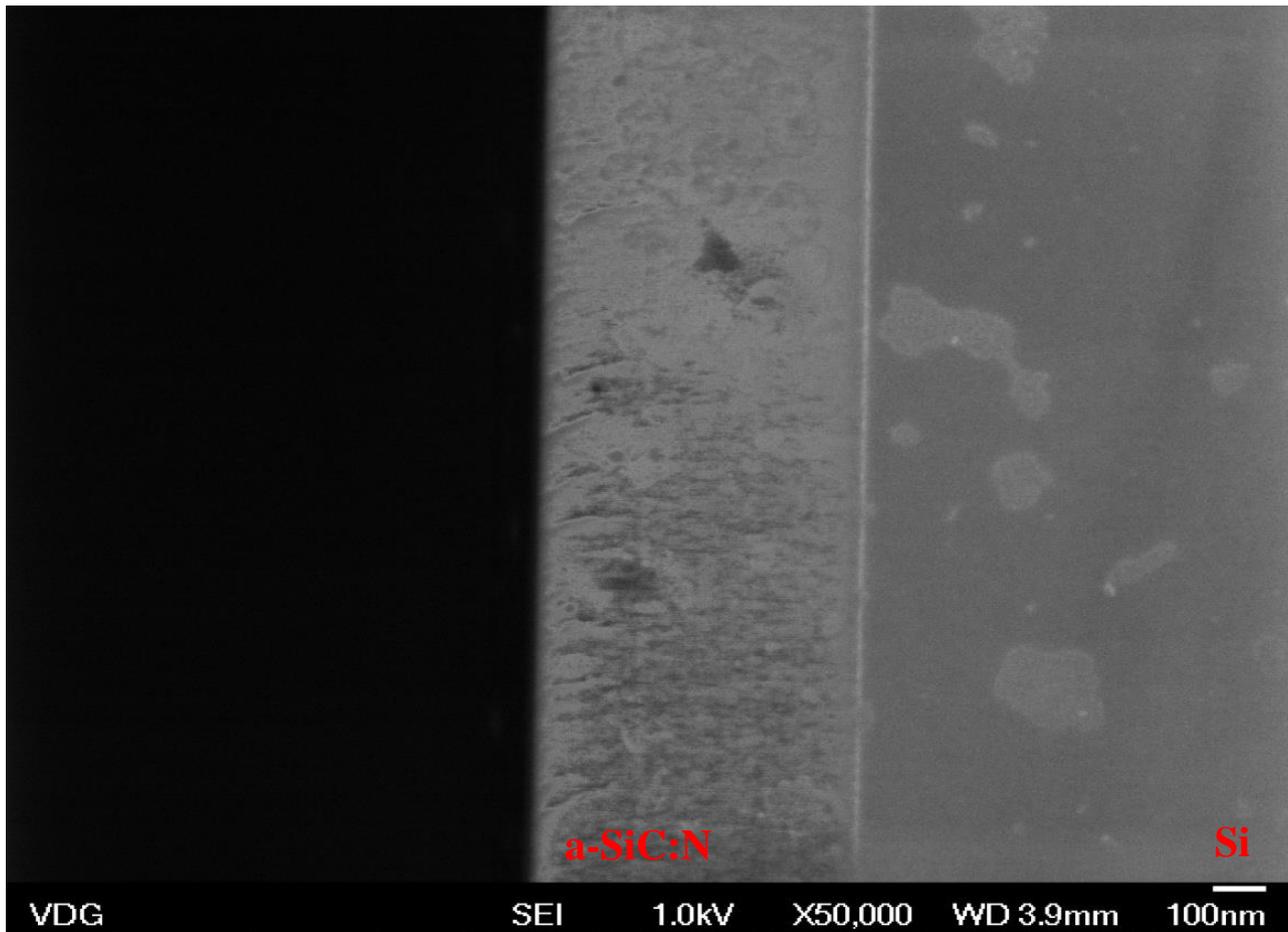
**Tabela 3. 10:** Rugosidade dos filmes obtidas para cada tensão de autopolarização, com uma área de 20x20.

<b>Tensão de autopolarização (-V)</b>	<b>Rugosidade do filme depositado a 200°C (nm)</b>	<b>Rugosidade do filme depositado a 300°C (nm)</b>
150	0,474	1,328
250	0,973	0,417
350	0,412	0,393
450	1,384	0,398

### **3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

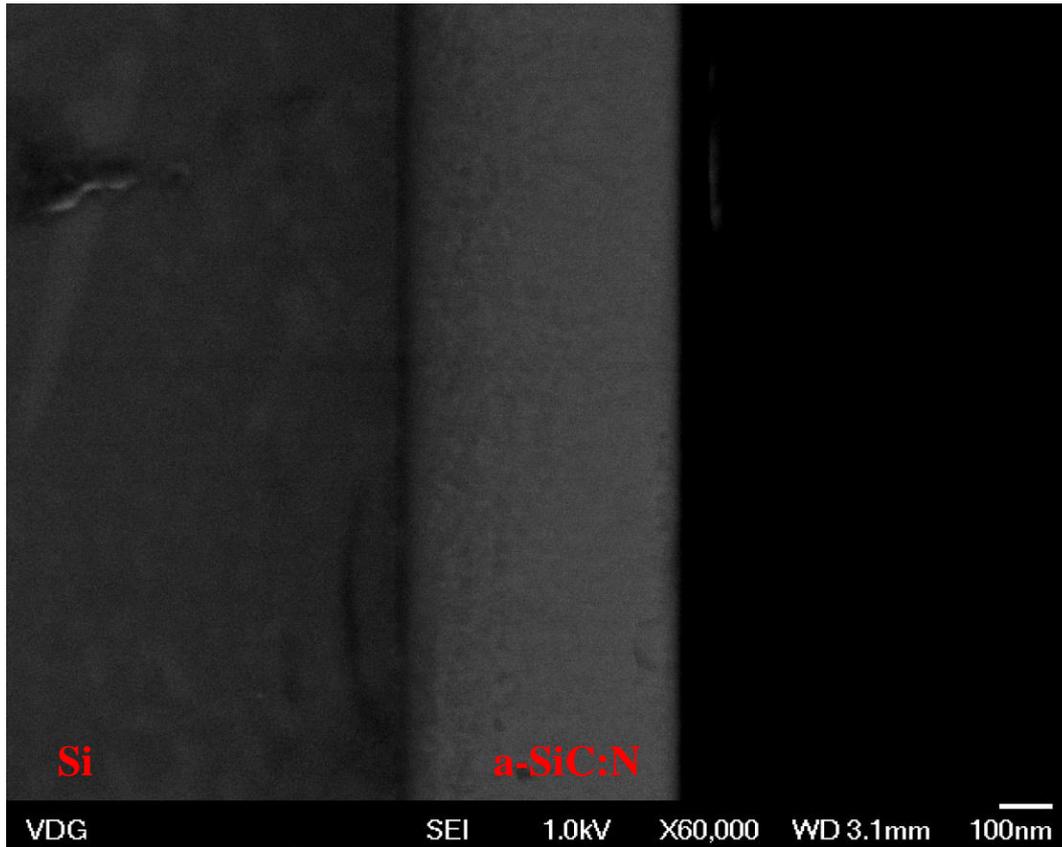
Cada um dos filmes depositados também foi estudado por microscopia eletrônica de varredura. Para as medidas o equipamento era equipado com um canhão de elétron por emissão de campo e operado a 1kV. O modelo do microscópio utilizado foi um JEOL JSM 6701F. As amostras foram medidas em cima de laminas de silício clivadas e observadas de perfil.

Na figura 3.31 se observa a imagem de uma amostra obtida a 200°C com uma tensão de autopolarização de -450V, onde se pode observar claramente duas regiões distintas: uma pertencente ao filme e outra devido ao silício, mas em meio das duas regiões existe uma interfase (faixa branca). O filme teve uma espessura de 592,5 nm, e uma estrutura devido ao corte da amostra para a realização da medida.



**Figura 3.31:** Imagem obtida por MEV de uma amostra depositada a 200°C com uma tensão de autopolarização de -450V.

Por outra parte na figura 3.32 se observa a imagem de uma amostra depositada a 300°C com uma tensão de autopolarização de -150V, nesta amostra se tem a mesmas duas regiões devidas ao silício (substrato) e o filme depositado, mas diferindo só na interfase entre as duas regiões a qual teve uma aparência de faixa preta. O filme apresentou uma espessura de 506,3 nm e uma estrutura devido ao corte da amostra para poder realizar a medida.

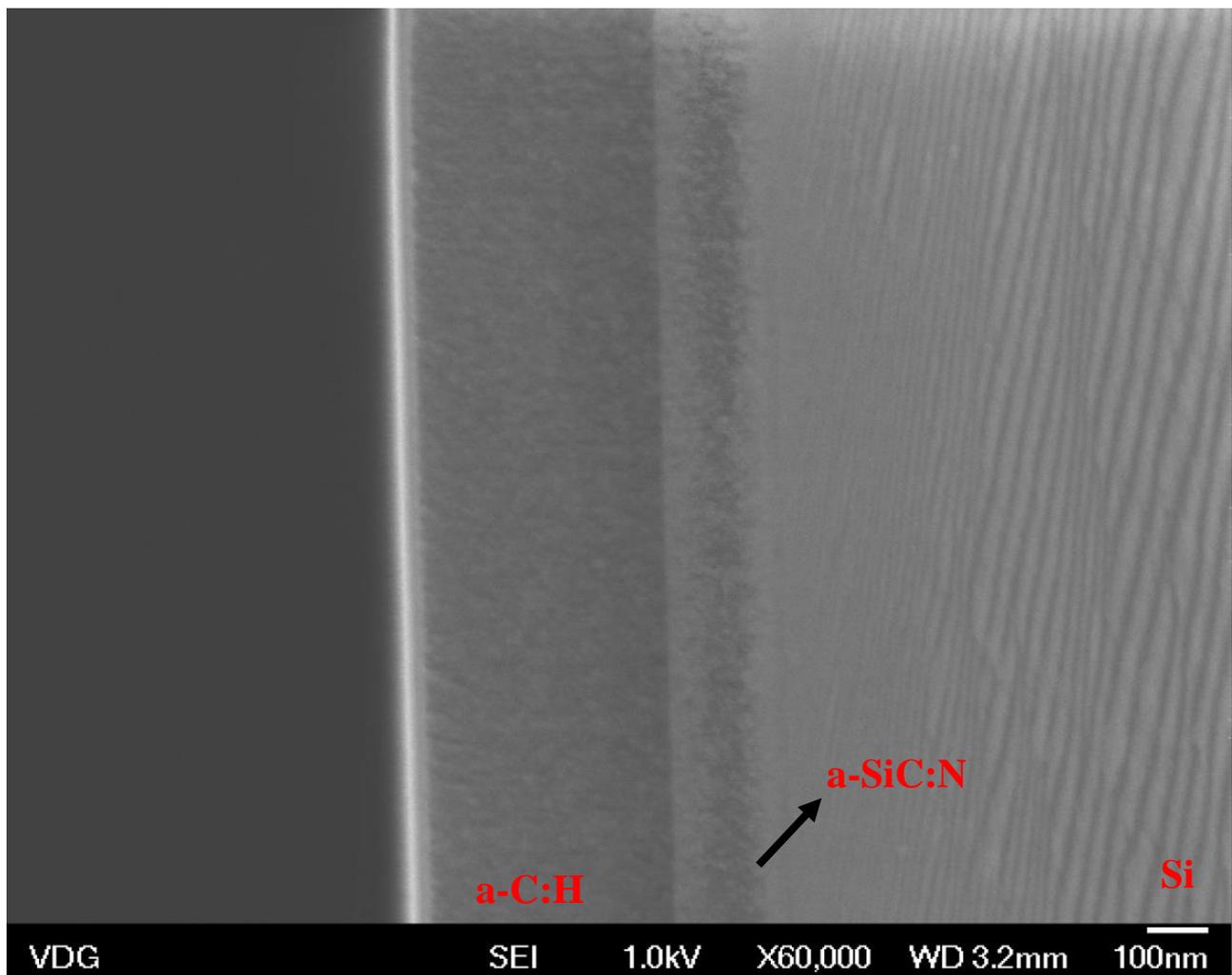


**Figura 3.32:** Imagem obtida por MEV de uma amostra depositada a 300° com uma tensão de autopolarização de -150V.

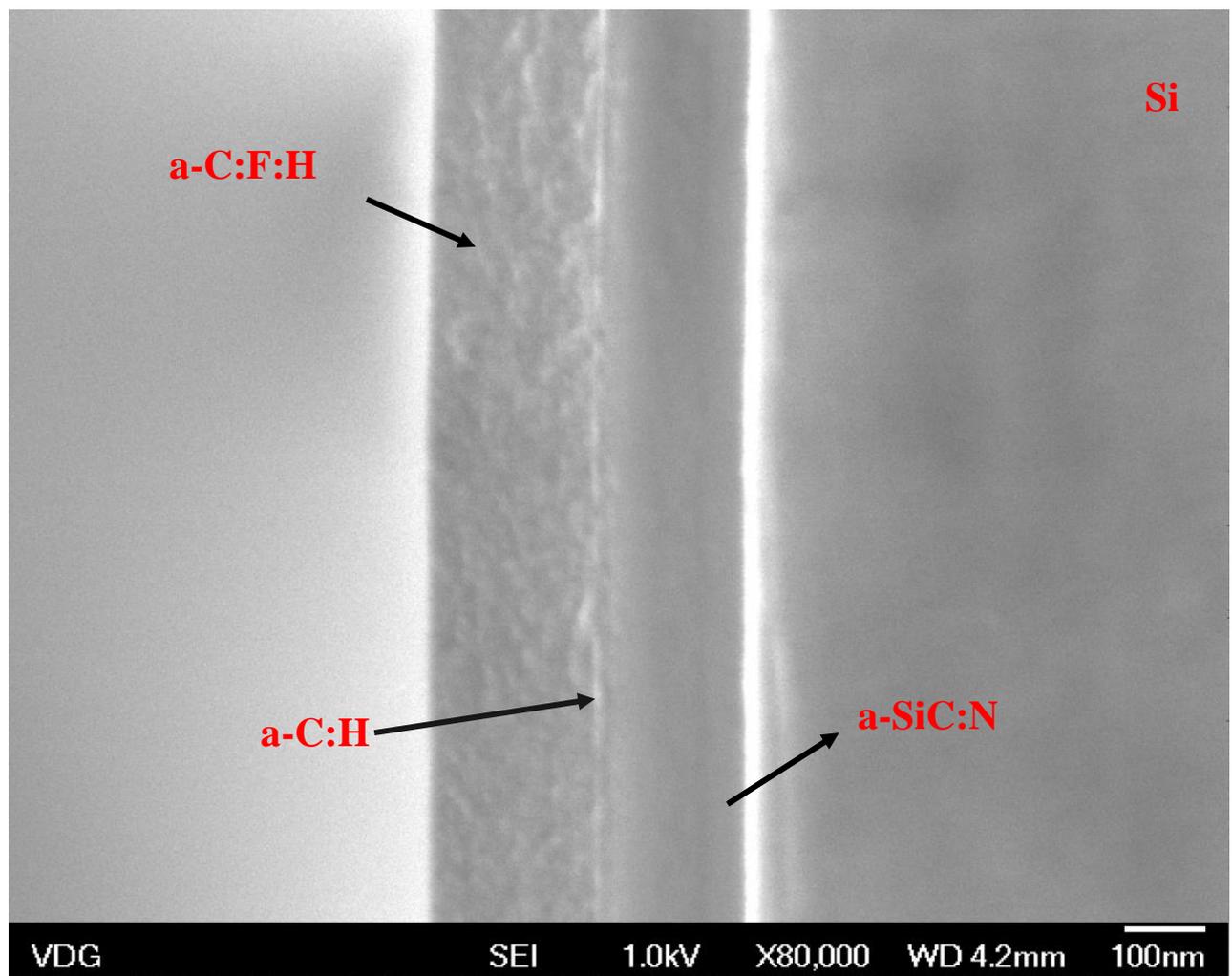
### 3.10 Deposições de filmes de a-C:H e a-CF:H sobre aço e filmes de a-SiC:N

Após a deposição de filmes depositados com o precursor HMDSN, buscamos verificar a adesão de filmes de DLC sobre aço, utilizando o filme de HMDSN como camada adesiva. Escolhemos o filme depositado a temperatura de 300°C e tensão de autopolarização de -250V para utilizar como camada adesiva. Este filme foi depositado por um tempo mais curto, para servir apenas como camada adesiva. 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 até o presente momento. Uma imagem deste filme depositado pode ser vista na figura 3.33, 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.

Fizemos também a deposição de um filme de a-C:F utilizando como gases precursores uma mistura de CH<sub>4</sub> e CF<sub>4</sub> na razão 1:2. Para este filme, além da camada adesiva de HMDSN, fizemos uma segunda camada com um filme de a-C:H bastante fino, não foi possível observar esta pequena camada nas imagens de MEV. Na figura 3.34 observamos os filmes depositados e se notou a presença de 4 regiões: silício, HMDSN, camada de metano e a mistura de fluoro metano com metano. Uma boa adesão foi um destaque e o filme de HMDSN e por este trabalho preliminar, podemos dizer que os filmes depositados a partir de HMDSN depositados sobre aço 316L podem ser utilizadas como camada adesiva para a deposição de a-C:H e a-C:F:H.



**Figura 3.33:** Filme de HMDSN mais a camada depositada a-C:H.



**Figura 3.34:** Filme de HMDSN, camada adesiva de a-C:H e filme de a-C:F:H.

## 4 Conclusões e perspectivas futuras

Neste trabalho fizemos a deposição de filmes finos sobre substrato de silício e aço inoxidável 316L a partir do organosilano hexametildissilazano (HMDSN) por PECVD com sucesso. Os filmes foram crescidos com diferentes temperaturas e diferentes tensões de autopolarização. Os filmes depositados a temperatura ambiente (25°C) descolavam do substrato, ou seja, não conseguimos obter filmes nesta temperatura. Os obtidos nas temperaturas de 200°C e 300°C se mantiveram bem aderidos tanto sobre o aço como sobre o silício.

Os filmes depositados a 200°C tiveram uma taxa de deposição maior do que os filmes depositados a 300°C. Com relação a tensão interna, ambos são bastante estressados, com tensão atingindo um máximo em torno de 2GPa, sendo que os filmes crescidos a 300°C se mostraram mais tensos do que os crescidos a 200°C.

Os resultados de dureza obtidos por nanoindentação com ponta tipo Berkovich, mostraram que a dureza dos filmes crescidos a 200°C variou entre 8 a 11 GPa com um erro de ~ 1GPa e o valor máximo obtido foi com uma tensão de autopolarização de -450V. A 300°C os filmes são mais duros do que os crescidos a 200°C. O valor máximo da dureza neste caso foi de aproximadamente 12 GPa, também com tensão interna de -250V. Neste caso, a tensão de autopolarização em torno de -250V maximiza a dureza nos filmes crescidos com HMDSN no sistema utilizado.

Com as medidas realizadas de XPS, foi possível comprovar a incorporação de carbono, silício e nitrogênio na superfície filmes de a-SiC:N. O elemento mais abundante observado nas amostras foi o carbono, onde a 200°C mostrou uma concentração atômica na faixa de 50-60% e nos filmes depositados a 300°C mostrou uma concentração atômica entre 60-70%. Analisando a região do carbono 1s, a ligação C-C foi a predominante. Nas amostras crescidas a 200°C, o silício mantém uma concentração atômica constante em torno de 30%, enquanto o silício a 300°C tem a concentração atômica numa faixa entre 10-30%. O nitrogênio para ambas temperaturas tem uma concentração atômica constante em torno de 5%. O silício se liga com o nitrogênio e o com o carbono, esta ligação pode ser a evidência do crescimento de estruturas de carbetos de silício. Verificar se temos

uma estrutura cristalina é uma proposta de continuidade da investigação pesquisa, inclusive propomos que seja feita medidas de difração de raios x a baixo ângulo.

Com os resultados de espectroscopia Raman identificamos as bandas D e G características de filmes de carbono nas amostras, mas não foi possível identificar as bandas da amostra depositada a -150V devido a um intenso fundo de luminescência.

Dos resultados na morfologia dos filmes se pode observar pequenos grãos os quais não foi possível identificar que classe de nanoestrutura foi formada e se é um defeito cristalino.

Por fim, conseguimos depositar filmes de carbono amorfo e carbono amorfo fluorado sobre os filmes de a-SiC:N. Esta camada mostrou possuir boa adesão com o aço e com o a-C, podendo ser um possível material para promover a substituição do emprego de silano para formar uma camada adesiva entre o aço e filmes de a-C. Estes filmes continuam aderidos após alguns meses da deposição tanto no silício como no substrato de aço inoxidável 316L.

Propomos continuar a investigação mais cuidadosa destes filmes, fazendo análises da composição química ao longo do seu volume por medidas de feixe de íons, analisar espectros cristalinos com difração de raios x, e ainda fazer testes diluindo gases como metano durante o crescimento do filme de a-SiC:N para incorporar mais carbono na estrutura, e além disso, comparar as propriedades com filmes crescidos utilizando outros organosilanos (Hexametildisilano, etc).

## Referências Bibliografia

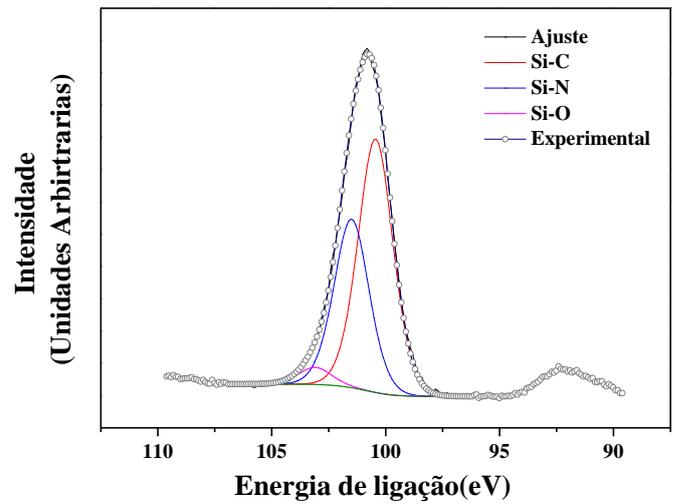
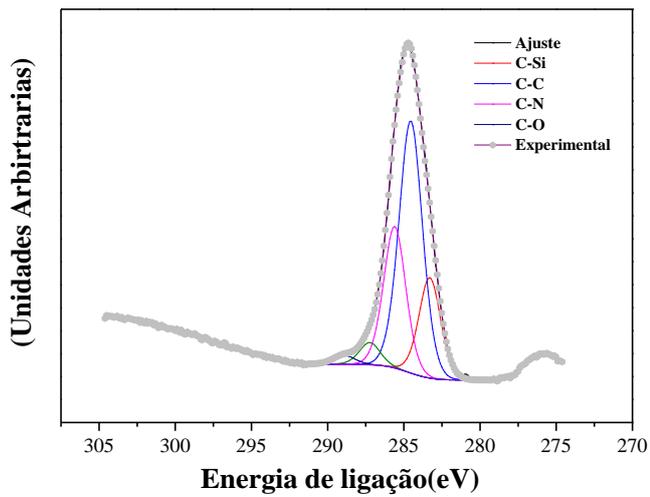
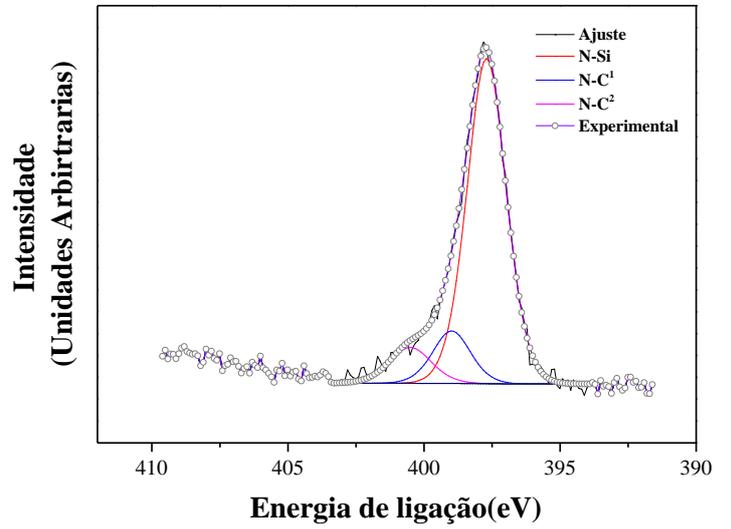
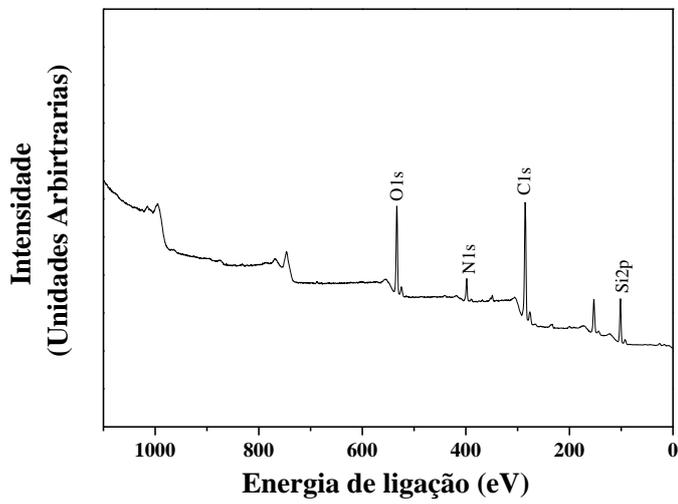
- [1]. Bharat Bhushan - Editor. **Springer Handbook of Nanotechnology**. Second edition: 1338- 1339, 2007.
- [2]. Robertson, J.. **Diamond-like amorphous carbon**. Materials Science and Engineering R, 37:129-281,2002.
- [3]. Jacob, W.: Moller, W.. **On the structure of thin hydrocarbon film**. Applied Physics Letters, 63:1771,1993.
- [4]. K. Trojan, M. Gischke, H. Dimigen.. **Network Modification of DLC Coatings to Adjust a Defined Surface Energy**. Phys. Status Solidi, A 145 (2) (1994) 575.
- [5]. R. S Butter, D. R. Waterman, A. H. Lettington, R. T. Ramos, E. J. Fordham. **Production and wetting properties of fluorinated diamond-like carbon coatings**. Thin Solid Films, 311 (1-2) (1997) 107.
- [6]. Maeng S. L., et al..**Diamond and Related Materials**, vol. 9, 805-810, 2000.
- [7]. L. G. Jacobsohn, et al., J. Vac. Sci. Technol. A: 2230-2238, 2000.
- [8]. L. G. Jacobsohn, et al..**Diamond and Materials**. 12, 2037-2041, 2003.
- [9]. F. L. Freire JR., et al.. **Diamond and Related Materials**. Vol. 10, 125-131, 20001.
- [10]. Trippe S. C., et al.. Thin Solid Films. Vol. 446, 85-90, 2004
- [11]. Valentini L. V., et al.. Diamond and Related Materials. 1100-1105, 2002.
- [12]. X. J. Su, et al.. Surface and Coatings technology. 204, 2454-2458,2010.
- [13]. James C. Sung, et al.. Int. Journal of refractory metals and hard materials, 27, 421-426, 2009.
- [14]. X. Wang, et al.. Journal applied physics. Vol. 87, 621-623, 2000.
- [15]. M. E. H. Maia da costa.. **Propriedades Estruturais, Mecânicas, Tribológicas e Estabilidade Térmica de Filmes de Carbono Amorfo Fluorado Depositado por PECVD**. Tese doutoral, 21, Puc-rio 2005.
- [16]. J. R. Gomes, et al.. **Tribological properties of silicone nitride ceramics coated with DLC and DLC-Si against 316L Stainless steel**. Vacuum, vol. 81, 1448-1452, 2007.

- [17]. M. T. Kim, J. Lee.. **Characterization of amorphous SiC:H films deposited from hexamethyldisilazane**. Thin Solid films, vol. 303, 173-179, 1997.
- [18]. E. Vassallo, et al..**Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD**. Applied Surface Science, vol 252, 7993-8000, 2006.
- [19]. Nicole J. Wagner, et al.. **Thermal plasma chemical vapor deposition of wear-resistant, hard Si-C-N coatings**. Surface and coatings technology, vol. 201, 4168-4173, 2006.
- [20]. Simon Bulou, et al..**The influence of CH<sub>4</sub> addition on composition, structure and optical characteristics of SiCN thin films deposited in a CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/Ar/ hexamethyldisilazane microwave plasma**. Thin Solid Films, vol. 520, 245-250, 2011.
- [21]. Andrea C. Ferrari.; and Denis M. Basko.. **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene**. Nature Nanotechnology. 8: 235, 2013.
- [22]. Andrea C. Ferrari, J. Robertson. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. Physical Review B, 61(20): 14095, 2000.
- [23]. NT-MDT. NTEGRA Spectra. Probe NanoLaboratory **Instruction Manual**. Nov. 9, 2007.
- [24]. P. A. Ayala.. **Efeitos de fonte precursora no controle de dopagem e ambiente químico em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio**. Tese doutoral, Puc-Rio, 2007.
- [25]. G. C. Mastrapa. **Estudo da incorporação de fósforo em grafeno crescido por CVD usando trifenilfosfina como precursor**. Dissertação de mestrado, Puc-Rio, 2014.
- [26]. J. F. Watts.; J. Wolstenholme.. **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [27]. D. Briggs.; M. P. Seah.. **Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy**. John Wiley & Sons Ltd, 1982.
- [28]. M. Ohring.. **Materials Science of Thin Films – Deposition and Structure**. Academic Press, second edition, 2002.

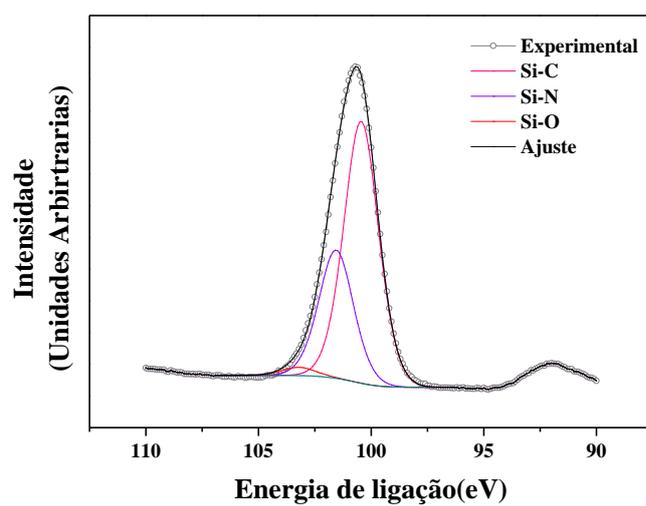
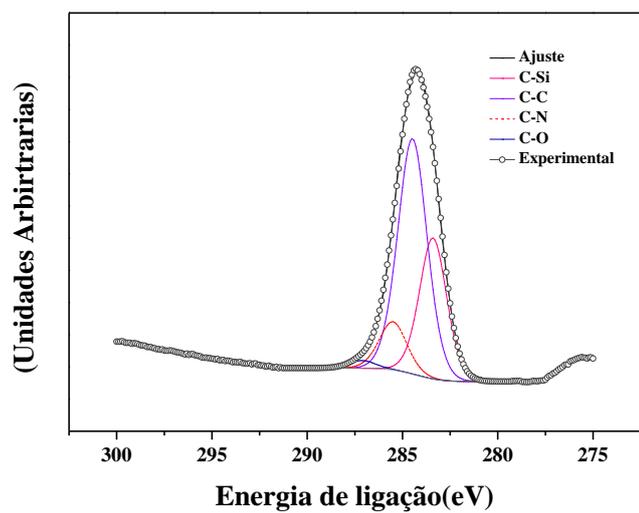
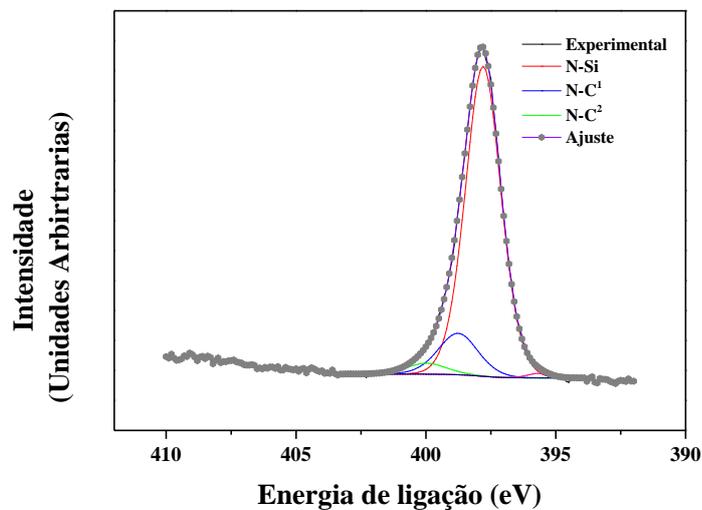
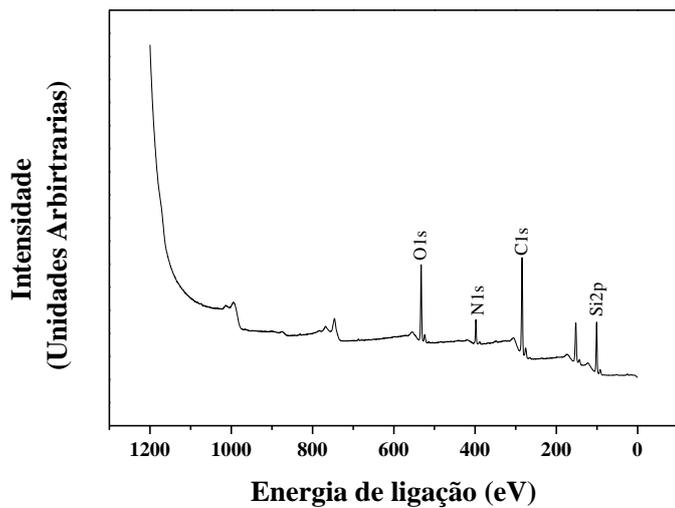
- [29]. G. C. Rodríguez. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres.** Tese doutoral, Puc-Rio, 2003.
- [30]. R. Prioli. Tese de doutoral, CBPF, Rio de Janeiro, 1998.
- [31]. Warren C. Oliver and George M. Pharr. **Nanoindentation in materials research: Past, presente, and future.** MRS BULLETIN, vol. 35, 897-907, 2010.
- [32]. Warren C. Oliver and George M. Pharr. **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.** J. Mater. Res., Vol 7, No. 6, June 1992.
- [33]. 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.
- [34]. Stoney G. G.. Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 82: 172,1909.
- [35]. B Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl. Solid State commun. 48, 105, 1983.
- [36]. J. W. A. M. Gielen, et al.. J. Appl. Phys. 80, 5986, 1996.
- [37]. J. Ristein, et al.. J. Appl. Phys. 84, 3836, 1998
- [38]. T. Heitz, et al.. Physical Review B, 58, 13957, 1998.
- [39]. M. Veres, et al.. Diamond and Related Materials, 11, 1110, 2002.
- [40]. L. G. Jacobsohn, F. L. Freire Jr., J. Vac. Sci. Technol. A 17, 2841, 1999.
- [41]. Shirley D. A.. **High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold.** Phys. Rev. B. 5 (12): 7728-34. 1972.
- [42]. Liang-Yih Chen, et al.. , Diamond and Related Materials 12 (2003) 968-973.
- [43]. J. C. Sánchez-López, C. Donnet, F. Lefèbvre, C. Fernández-Ramos, and A. Fernández. **Bonding structure in amorphous carbon nitride: A spectroscopic and nuclear magnetic resonance study.** Journal of Applied Physics **90**, 675 (2001).
- [44]. Y. Awad, M. A. El Khakani, M. Scarlete, C. Aktik, R. Smirani, N. Camiré, M. Lessard, and J. Mouine. **Structural analysis of silicon carbon nitride films prepared by vapor transport-chemical vapor deposition.** Journal of Applied Physics **107**, 033517 (2010).

- [45]. J.T. Titantah, D. Lamoen. **Carbon and nitrogen 1s energy levels in amorphous carbon nitride systems: XPS interpretation using first-principles.** Diamond and Related Materials, Volume 16, Issue 3, March 2007, Pages 581–588.
- [46]. M. G. dos Santos Pereira. **Sinterização e comportamento do carvão de silício em meio ácido e básico.** Dissertação de mestrado, COPPE-UFRJ-Rio de Janeiro, 112, 2010.
- [47]. Dagostino R. et al. **Fluorinated diamondlike carbon films deposited from radio-frequency glow discharge in a triode reactor.** Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 12(2):308-313, 1994.
- [48]. L.G. Jacobsohn et al. **Hard amorphous carbon–fluorine films deposited by PECVD using C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>–CF<sub>4</sub> gas mixtures as precursor atmospheres.** Diamond and Related Materials. Vol. 12, 2037–2041, 2003.
- [49]. F. Kraus et al. **Plasmopolymerized silicone organic thin films from HDMSN for capacitive mild sensors.** Sensor and Actuators B 88(2003) 300-311.
- [50]. K.L. Kolipaka et al. **Simple method of hybrid PVD/PECVD to prepare well-dispersed cobalt-plasma polymerized hexamethyldisilazane nanocomposites.** Surface & Coating Technology 207 (2012) 565-570.
- [51]. B.C. Trasferetti et al. **Infrared studies on films of carbosilazane and siloxazane networks.** Chem. Mater. 2005, 17, 4685-4692.

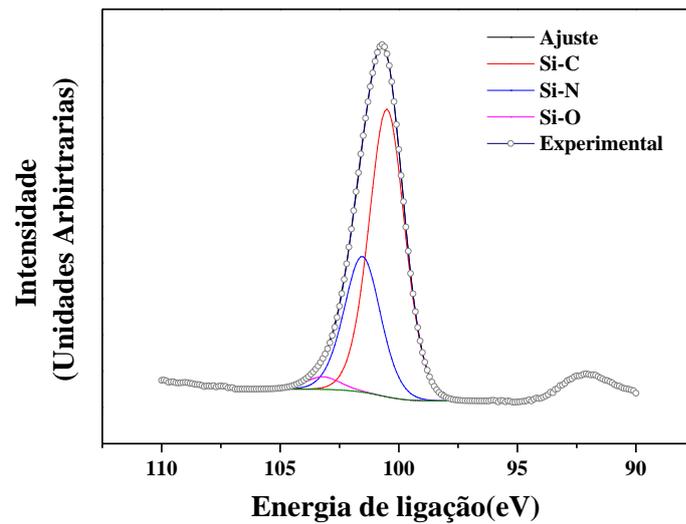
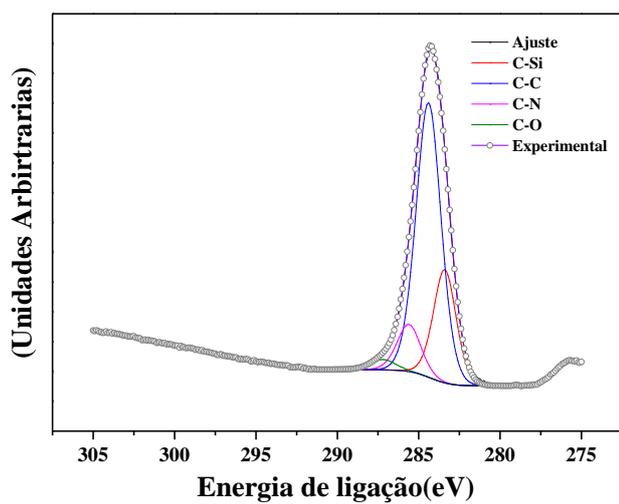
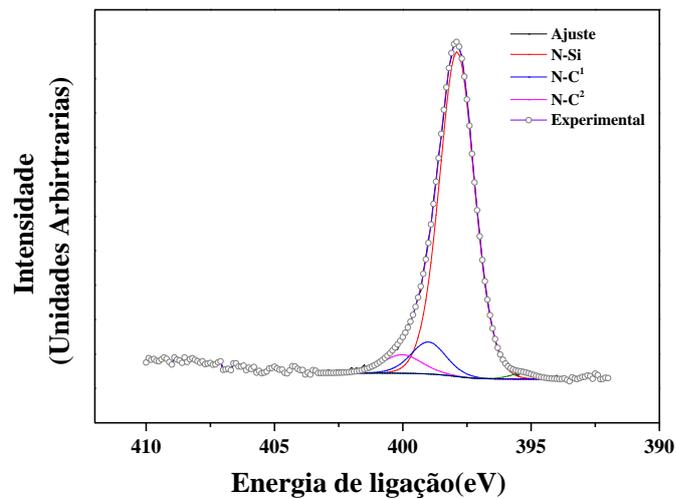
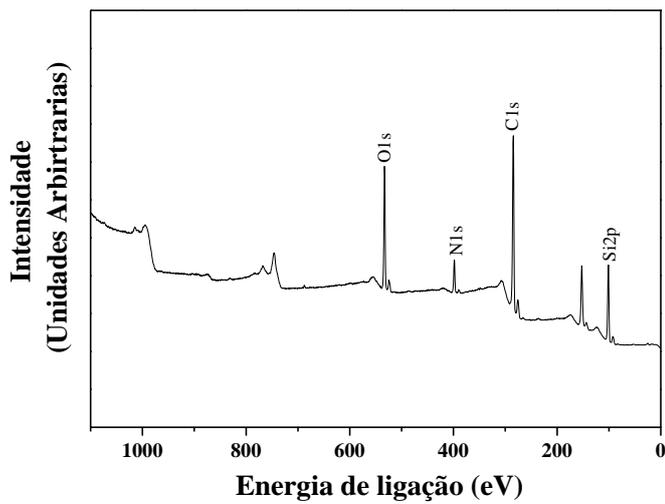
## Anexos



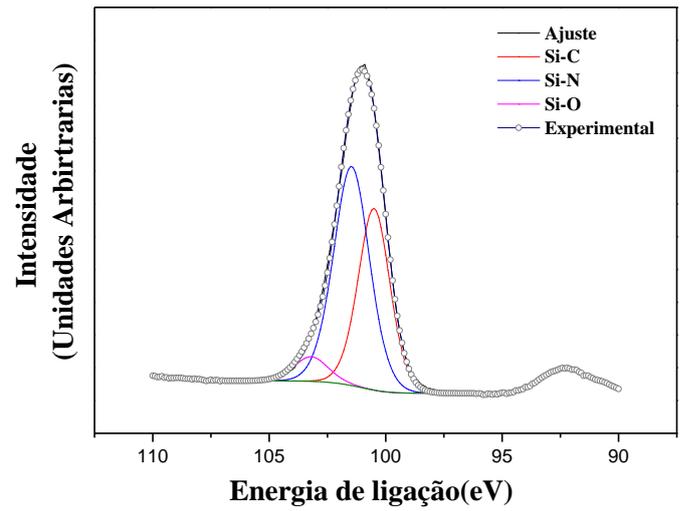
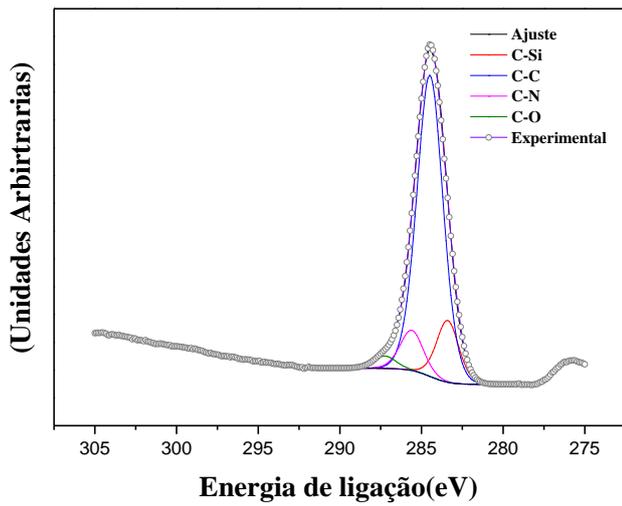
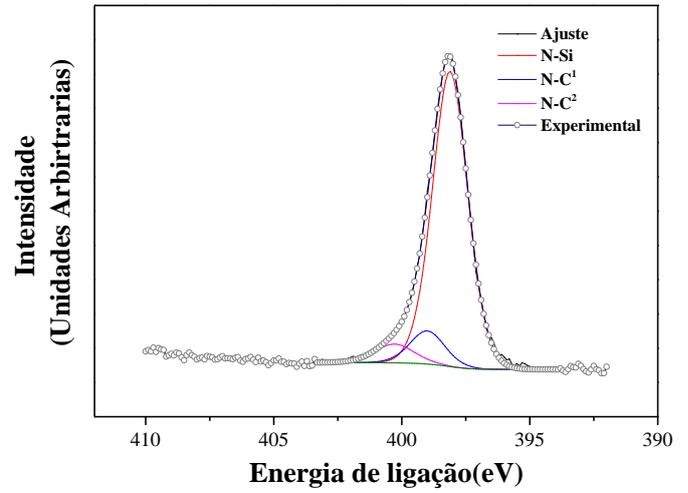
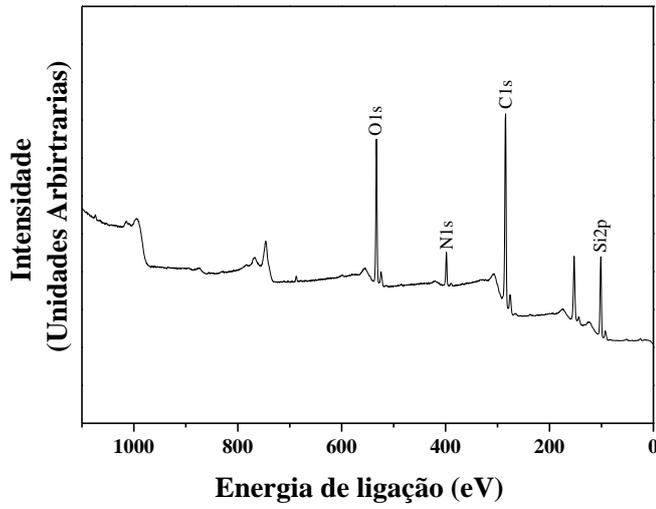
Figuras das amostras depositadas a 200°C com uma tensão de autopolarização de -150V



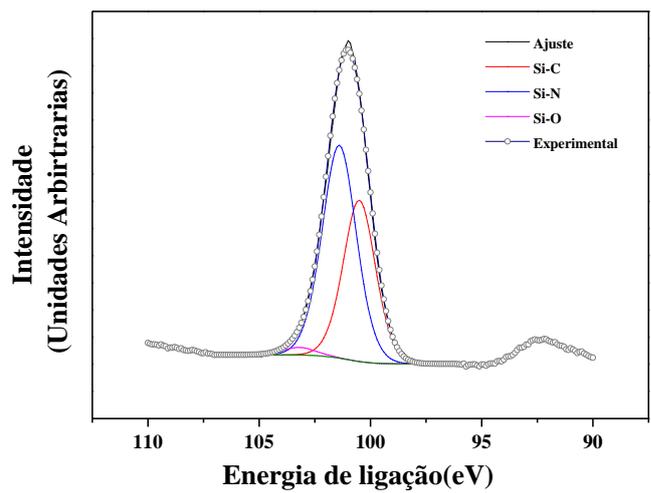
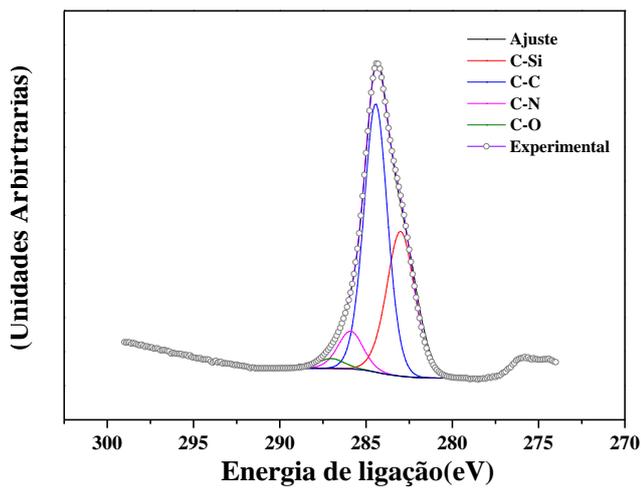
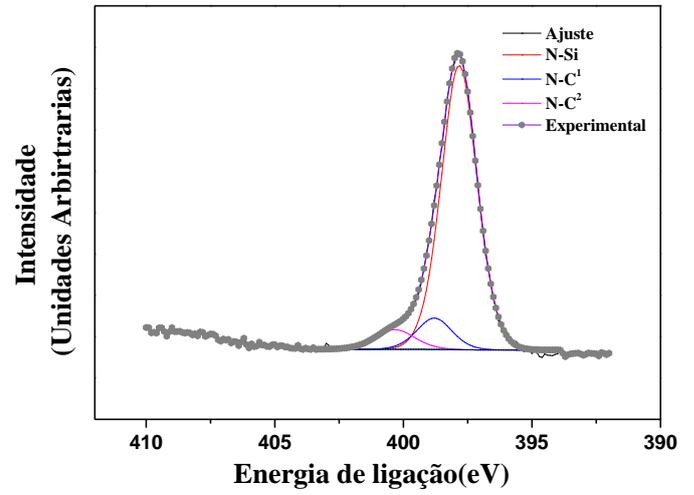
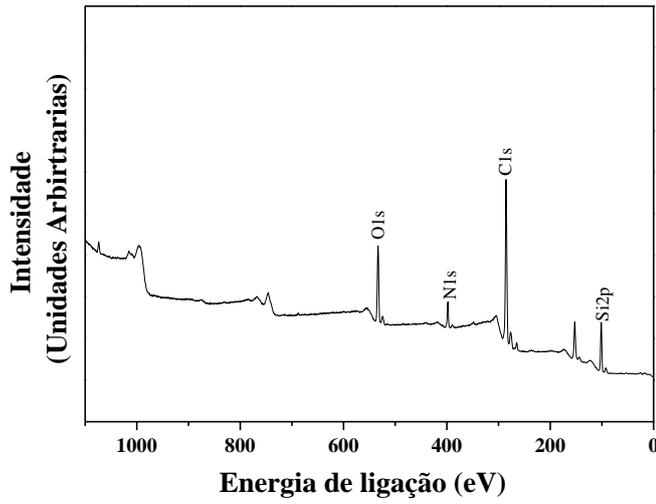
Figuras das amostras depositadas a 200°C com uma tensão de autopolarização de -250V



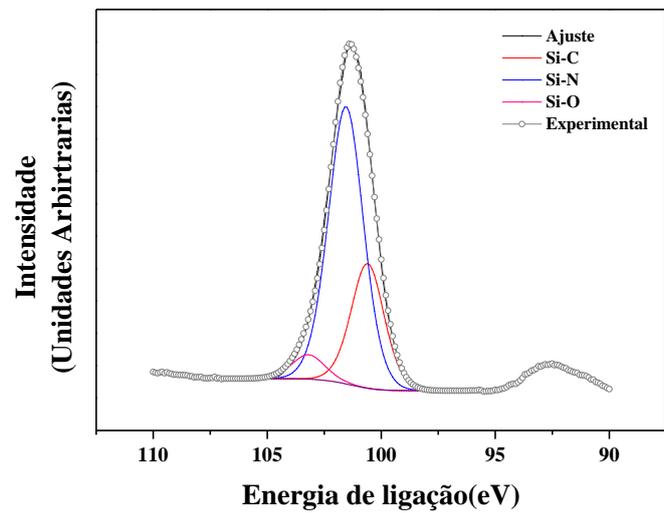
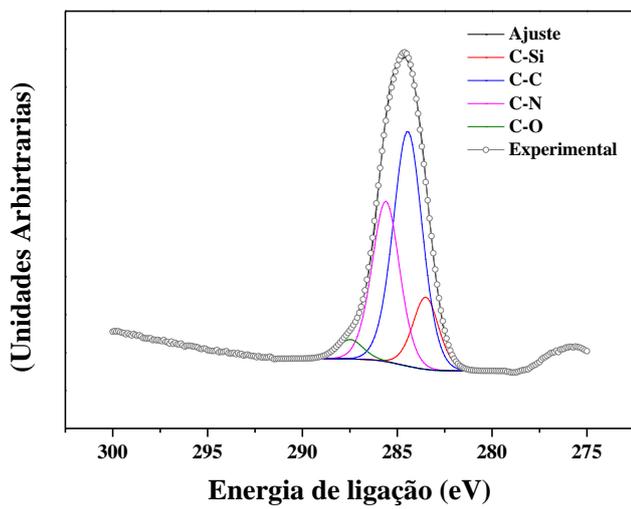
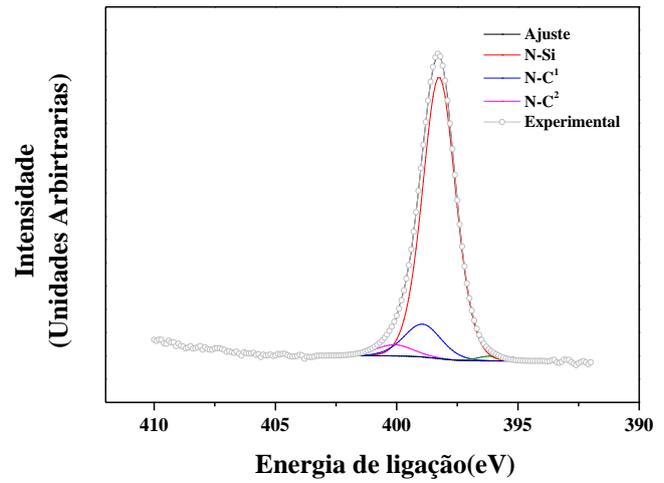
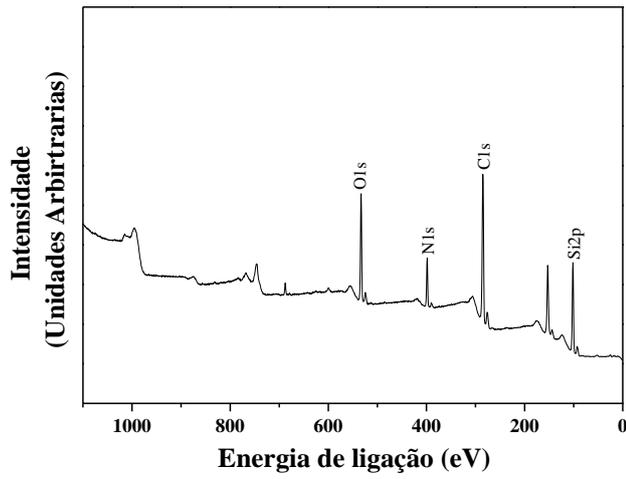
Figuras das amostras depositadas a 200°C com uma tensão de autopolarização de -350V



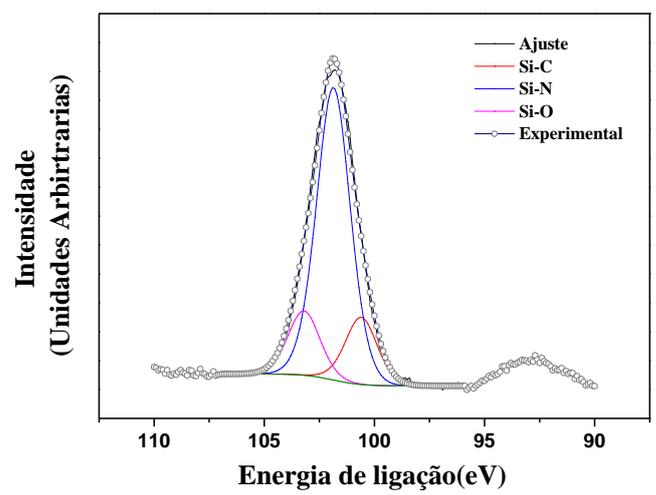
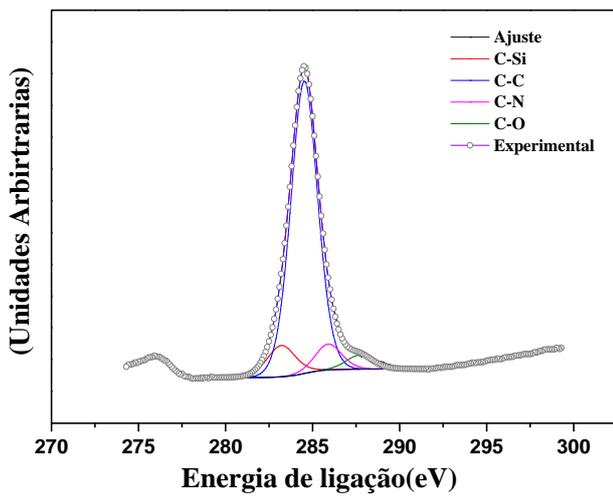
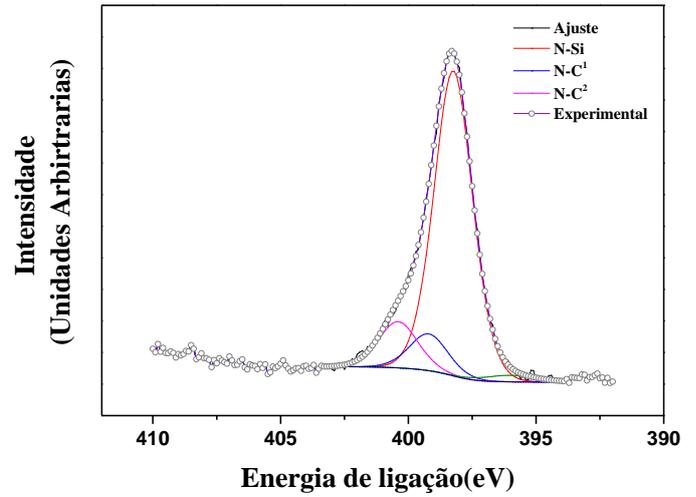
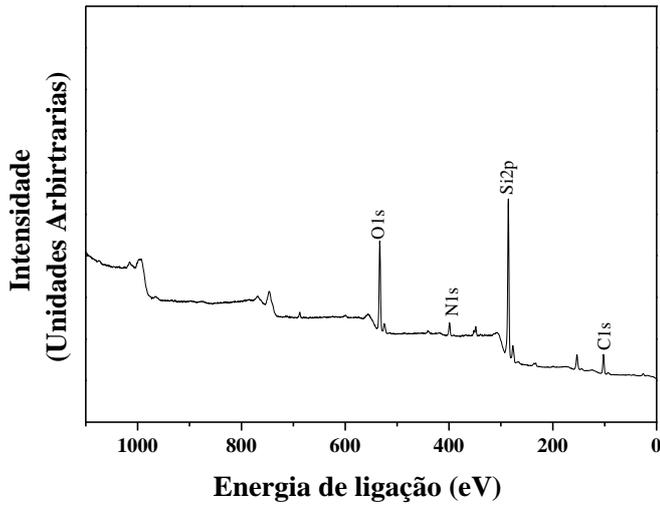
Figuras das amostras depositadas a 200°C com uma tensão de autopolarização de -450V



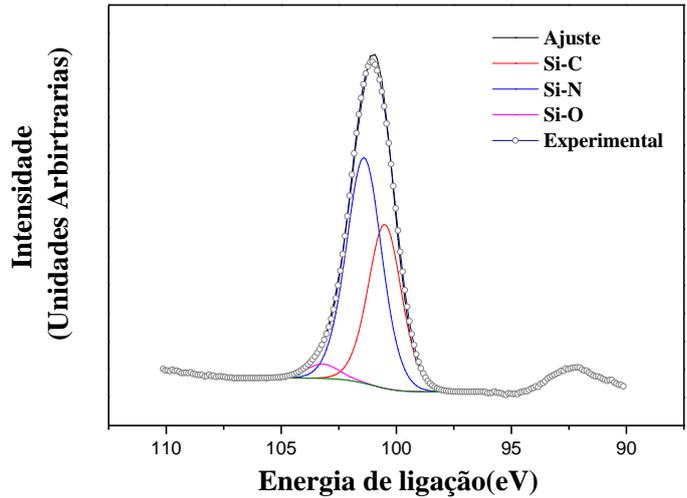
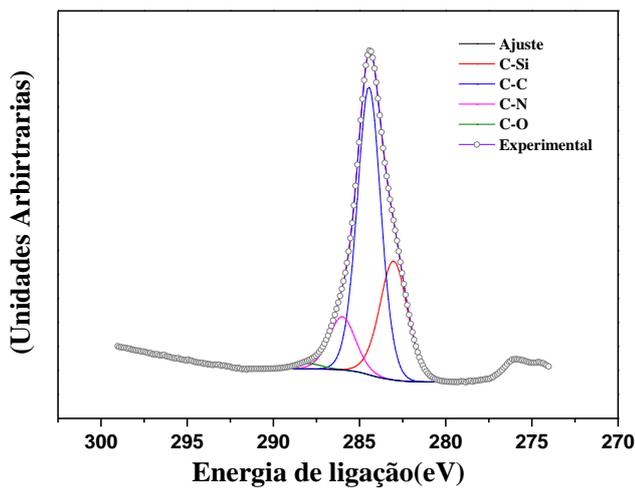
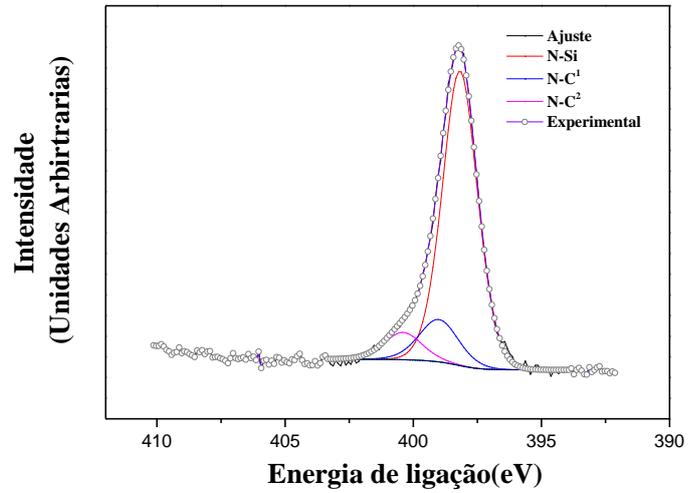
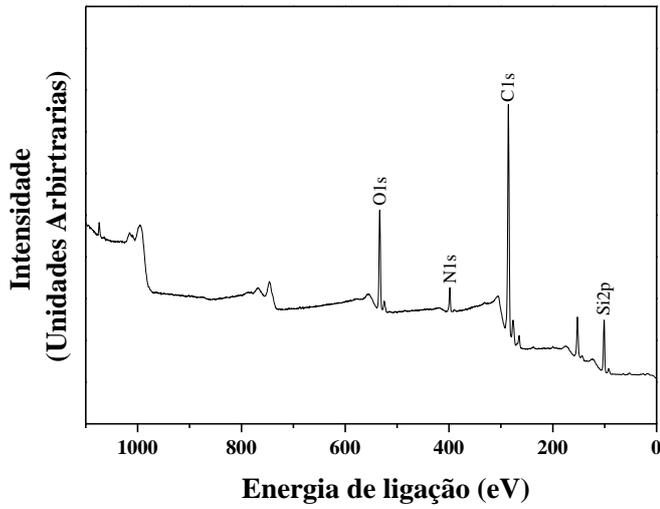
Figuras das amostras depositadas a 300°C com uma tensão de autopolarização de -150V



Figuras das amostras depositadas a 300°C com uma tensão de autopolarização de -250V



Figuras das amostras depositadas a 300°C com uma tensão de autopolarização de -350V



Figuras das amostras depositadas a 300°C com uma tensão de autopolarização de -450V