

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE CARBONO-FLÚOR VIA TÉCNICA RF-PECVD A PARTIR DO GÁS TETRAFLUORETANO

Ricardo de Padua Oliveira Sá Nery

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Rio de Janeiro Dezembro de 2017

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE CARBONO-FLÚOR VIA TÉCNICA RF-PECVD A PARTIR DO GÁS TETRAFLUORETANO

Ricardo de Padua Oliveira Sá Nery

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr, D.Sc.

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL DEZEMBRO DE 2017 Nery, Ricardo de Padua Oliveira Sá

Produção e caracterização de recobrimentos de carbono-flúor via técnica rf-PECVD a partir do gás tetrafluoretano / Ricardo de Padua Oliveira Sá Nery. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

IX, 112 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 95-103.

1. Carbono amorfo fluorado do tipo diamante. 2. Polímero depositado por plasma. 3. RF-PCVD. 4. $C_2H_2F_4$. I. Camargo Jr., Sérgio Álvaro de Souza. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus pais, Domingos e Márcia.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr. pelas explicações, pelas conversas, pela atenção e pelos conselhos, ao longo de todos estes anos.

Ao corpo docente e de apoio técnico e administrativo do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE) por todo conhecimento transmitido e ajuda nas mais diversas questões.

A equipe do Laboratório Van de Graaff (PUC-Rio), representado na pessoa do Prof. Marcelo Huguenin Maia da Costa, por viabilizarem a realização da espectroscopia Raman apresentada neste trabalho.

Aos amigos do passado, de hoje e de sempre do Laboratório de Recobrimentos Protetores da COPPE/UFRJ, pela convivência inteligente e bem humorada e pela estimada contribuição a minha formação pessoal e profissional ao longo de tantos anos.

À minha família e à minha noiva Nathalia, pela compreensão, amor e apoio incondicional em todos os momentos.

A todos que, de alguma forma, colaboraram ou possibilitaram que este trabalho se tornasse possível.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RECOBRIMENTOS DE CARBONO-FLÚOR VIA TÉCNICA RF-PECVD A PARTIR DO GÁS TETRAFLUORETANO

Ricardo de Padua Oliveira Sá Nery

Dezembro/2017

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foram produzidos recobrimentos a base de carbono e flúor depositados a plasma por meio da técnica rf-PECVD a partir de um gás precursor de baixo custo, ambientalmente amigável e disponível no mercado nacional (tetrafluoretano, C₂H₂F₄). As características do processo de deposição e as propriedades superficiais, mecânicas, estruturais e tribológicas dos recobrimentos foram estudadas em função dos eletrodos de deposição (anodo e catodo), da pressão de deposição (0,05 -0,2 torr) e da quantidade de energia introduzida no sistema (-150 - -750 V para deposições no catodo e 5 - 60 W para deposições no anodo). O mecanismo de subimplantação iônica associado ao fenômeno de substituição de hidrogênio por flúor produziu no catodo recobrimentos de carbono amorfo fluorado do tipo diamante (DLC-F), com dureza entre 1 – 5,5 GPa, módulo elástico entre 10 – 40 GPa, tensão interna média de 0,55 GPa e coeficiente de atrito médio de 0,35 ± 0,11. O modelo de crescimento ativado relativo à polimerização por plasma contínuo produziu no anodo um polímero conhecido como tipo-teflon (teflon-like), virtualmente sem tensão interna, com dureza entre 0,2 – 1,73 GPa, módulo elástico entre 4,6 – 15,5 GPa e coeficiente de atrito médio de 0,62 \pm 0,16. A elevada taxa de deposição (1800 Å/minuto), a baixa rugosidade dos filmes e a capacidade de controle dos parâmetros de deposição tornam interessantes novas deposições com o gás C₂H₂F₄ via técnica rf-PECVD.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CARBON-FLUORINE COATINGS BY RF-PECVD TECHNIQUE FROM TETRAFLUOROETHANE GAS

Ricardo de Padua Oliveira Sá Nery

December/2017

Advisor: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work carbon-fluorine-based coatings deposited by rf-PECVD technique from the low cost, environmentally friendly and commercially available tetrafluoroethane (C₂H₂F₄) gas were produced. Surface, mechanical, structural and tribological coatings properties were analyzed according to the deposition electrodes (anode and cathode), deposition pressure (0,05 - 0,2 torr) and deposition energy (-150 - 0,2 torr)-750 V to cathode and 5 - 60 W to anode). Subimplantion model associated with substitution of hydrogen by fluorine took part in cathode deposition. Fluorinated amorphous diamond-like carbon coatings with 1 - 5.5 GPa hardness, 10 - 40 GPa elastic modulus, 0.55 GPa mean internal stress and 0.35 \pm 0.11 dynamic friction coefficient were produced in the cathode electrode. Activated growth model associated with plasma polymerization in continuous mode took part in anode deposition. A plasma polymer, probably the well-known teflon-like polymer, with virtually no internal stress, 0.2 - 1.73 GPa hardness, 4.6 - 15.5 GPa elastic modulus and 0.62 ± 0.16 dynamic friction coefficient were produced in the anode electrode. In both electrodes, high deposition rates (1800 Å/minute), low roughness coatings and deposition parameters control ability make interesting new C₂H₂F₄ deposition by rf-PECVD technique.

SUMÁRIO

1. JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO	1
2. OBJETIVO	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Sistema de deposição rf-PECVD e potencial nos eletrodos	5
3.2 Filmes de carbono amorfo (DLC)	10
3.3 Filmes de carbono amorfo fluorado (DLC-F)	14
3.4 Formação e crescimento dos filmes de DLC	21
3.4.1 Mecanismo físico: subimplantação iônica	22
3.4.2 Mecanismo químico: camada adsorvida	24
3.5 Formação e crescimento dos filmes de DLC-F	25
3.5.1 Fenômeno: substituição do hidrogênio pelo flúor	25
3.6 Polimerização por plasma	27
3.7 Filmes poliméricos de fluorcarbono depositados por plasma	31
3.7.1 Técnica de plasma contínuo	34
3.7.2 Técnica de plasma pulsado	35
3.7.3 Filme polimérico de fluorcarbono do tipo-teflon	37
3.8 Formação e crescimento dos filmes poliméricos de fluorcarbono	41
3.8.1 Modelo de crescimento ativado: plasma contínuo	41
3.8.2 Modelo de crescimento ativado: plasma pulsado	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 Preparação e deposição dos filmes	47
4.1.1 Deposição no catodo	49
4.1.2 Deposição no anodo	51
4.2 Perfilometria de contato	53
4.2.1 Espessura	53
4.2.2 Rugosidade	54
4.2.3 Tensão interna	56
4.3 Indentação instrumentada	60
4.3.1 Dureza e módulo elástico	60
4.3.2 Coeficiente de atrito	64
4.4 Espectroscopia Raman	67
5. RESULTADOS	69
5.1 Deposições e características superficiais dos recobrimentos	69
5.1.1 Espessura e taxa de deposição	69
5.1.2 Rugosidade	73
5.2 Análise estrutural	77

5.2.1 Espectroscopia Raman (recobrimento do anodo)	77
5.2.2. Espectroscopia Raman (recobrimentos do catodo)	77
5.3 Propriedades mecânicas	81
5.3.1 Tensão interna	81
5.3.2 Dureza e módulo elástico (recobrimento do anodo)	83
5.3.3 Dureza e módulo elástico (recobrimento do catodo)	87
5.4 Propriedades tribológicas	
5.4.1 Coeficiente de atrito	
6. CONCLUSÃO	
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
APÊNDICE A	104
APÊNDICE B	107

1. JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO

O emprego crescente de recobrimentos nos mais diversos campos da engenharia visa aumentar a durabilidade e o desempenho de componentes, além de contribuir com funcionalidades as quais podem não ser obtidas considerando somente as características individuais de um único material.

Em alguns casos, a redução de custos sobre operação e manutenção ao longo da vida útil de componentes/equipamentos e o controle de propriedades independentes do substrato já justificam por si só a aplicação de um recobrimento. Em outros, a necessidade emerge da exigência de diversificar e aperfeiçoar produtos e processos, de melhorar suas funcionalidades, de obter soluções criativas para problemas específicos ou até mesmo de considerações de cunho ambiental.

Os recobrimentos a base de carbono e flúor (hidrogenados ou não) depositados por técnicas a plasma desenvolveram-se a partir da década de 60, em grande parte pelas demandas advindas da microeletrônica em seu processo de miniaturização de componentes e da busca por materiais com constante dielétrica cada vez menor. Desde então, ajudaram a consolidar a definição de algumas novas famílias de materiais, criadas para acomodar a classificação de recobrimentos cujas propriedades são tão formidáveis que, além de serem manipuláveis, estão presente em conjunto com outras propriedades, numa combinação incomum nos materiais tradicionais.

Com efeito, a modificação da energia associada às espécies ativas de um plasma de carbono e flúor, pode resultar na deposição de recobrimentos tão distintos quanto singularmente interessantes. As deposições a plasma de hidrocarbonetos fluorados com baixo fluxo de energia podem promover a formação de recobrimentos poliméricos com estrutura e propriedades bastante semelhantes aos polímeros convencionais. Ao passo que, aumentos graduais de energia podem resultar em uma nova classe de recobrimentos poliméricos (do tipo-teflon), que possuem estrutura e propriedades distintas dos polímeros convencionais, e que são característicos pela altíssima hidrofobicidade e grande bio(hemato)compatibilidade. Aumentando ainda mais a energia no plasma, há definição de outra nova classe, com a formação de recobrimentos amorfos (do tipo-diamante), conhecidos pela excelente resistência ao desgaste, alta dureza, baixo coeficiente de atrito, biocompatibilidade e estabilidade química em diversos meios e atmosferas [1, 2].

A facilidade de manipulação das propriedades por meio de ajustes nos parâmetros de controle e o potencial para traduzi-los à escala industrial consolidaram a técnica rf-PECVD como a principal técnica de deposição a plasma para fabricação de recobrimentos de fluorcarbono. Apesar de intensamente explorada, o efeito individual e a correlação entre os parâmetros de controle desta técnica (posição do substrato dentro do reator de deposição, quantidade e modo no qual a potência é entregue ao sistema, pressão de trabalho, natureza do gás precursor, etc.) com as propriedades obtidas nos recobrimentos quase sempre foi feita com uma boa dose de empirismo. São relativamente poucos os estudos que se arriscaram em escrutinar a química do plasma em tempo real de tal modo a serem capazes de propor mecanismos que expliquem, de fato, como as combinações entre os parâmetros em sua forma mais geral, levam à obtenção das propriedades desejadas. De modo que, quando se move algum dos parâmetros de deposição para além da fronteira de estudos já realizados, novos estudos acabam sendo necessários.

Há atualmente dificuldade na comercialização em território nacional dos gases a base de carbono e flúor que são os mais tradicionalmente usados no processo de deposição a plasma de recobrimentos de fluorcarbono, dentre os quais o tetrafluormetano (CF_4) e o tetrafluoretileno (C_2F_4), que sequer estão disponíveis para compra. Isto significa maiores obstáculos para a pesquisa e desenvolvimento industrial dos diversos tipos de recobrimentos de fluorcarbono, assim como incertezas quanto à continuidade das linhas de pesquisa existentes no país que trabalham com gases que não estão mais disponíveis.

Visando mitigar os efeitos indesejáveis da venda interna descontinuada destes gases, surgiu a necessidade de produzir recobrimentos de fluorcarbono por meio de um gás disponível no Brasil, porém ainda não estudado na literatura, pesquisando e explorando alguns parâmetros de deposição e caracterizando algumas das propriedades do produto final produzido.

A escolha pelo gás $C_2H_2F_4$ para estudo como precursor para produção de recobrimentos de carbono-flúor por meio da técnica rf-PECVD leva em conta sua disponibilidade no Brasil, dado seu amplo emprego como gás convencional em sistemas de refrigeração, seu baixo custo, atualmente da ordem de R\$450,00 por cilindro de

13,5kg, sua pureza mínima de 99,99% e o fato de ser ambientalmente mais amigável¹, uma vez que não possui efeitos deletérios associados à destruição da camada de ozônio e além de possuir comparativamente baixo impacto no efeito estufa (Tabela 1– Referência [3]).

Designação industrial ou nome comum	Fórmula Ouímica	a Tempo de a vida (anos)	Potencial de	aquecimento glo temporal)	bal (horizonte
	L.		20 anos	100 anos	500 anos
CO ₂	CO ₂	variável	1	1	1
Metano	CH_4	12±3	56	21	6.5
HFC-32	CH_2F_2	5.6	2100	650	200
HFC-134	$C_2H_2F_4$	10.6	2900	1000	310
Perfluormetano	CF_4	50000	4400	6500	10000
Perfluorciclobutano	$c-C_4F_8$	3200	6000	8700	12700

Tabela 1: Potencial de efeito estufa para alguns compostos de carbono, flúor e hidrogênio [3].

¹ A inclusão dos impactos ambientais como critério de avaliação quando da proposta de substituição do gás de fluorcarbono precursor já foi observada em outros trabalhos [75].

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo produzir e caracterizar recobrimentos a base de carbono e flúor depositados a plasma por meio da técnica rf-PECVD a partir de um gás precursor de baixo custo, ambientalmente amigável e disponível no mercado nacional ($C_2H_2F_4$), pretendendo contribuir com a disseminação do uso deste gás para deposições similares.

As características do processo de deposição e as propriedades dos recobrimentos produzidos serão estudadas em função do local (eletrodo) de deposição (anodo ou catodo), da pressão de deposição escolhida (0,05 - 0,2 torr) e da quantidade de energia a ser introduzida no sistema (-150 – -750 V para deposições no catodo e 5 – 60 W para deposições no anodo). Para tanto, caracterizações superficiais (microscopia eletrônica e rugosidade), estruturais (Raman), mecânicas (tensão interna, dureza e módulo elástico) e tribológicas (coeficiente de atrito dinâmico) dos recobrimentos, assim como a medição da taxa de deposição do processo, serão avaliadas, nos filmes depositados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sistema de deposição rf-PECVD e potencial nos eletrodos

Técnicas envolvendo a utilização de plasma estão entre os métodos mais versáteis para modificação de superfície e deposição de recobrimentos [4]. Dentre eles, a técnica de deposição química a vapor assistida por plasma com rádio frequência (conhecida pela sigla rf-PECVD) destaca-se por permitir a deposição de recobrimentos sem que as propriedades do substrato sejam alteradas e também por permitir a modificação e manipulação de forma simples das propriedades dos recobrimentos, por meio do controle dos parâmetros do processo, de forma a torná-los elegíveis para uma grande gama de aplicações [5].

Com efeito, é a técnica mais comumente usada nos estudos que envolvem a produção de recobrimentos a base de carbono e flúor, originando desde filmes amorfos de emprego como lubrificantes sólidos, até filmes poliméricos de emprego como revestimentos anti-adesivos. Também, desponta como sendo a de maior potencial para produção em escala industrial destes recobrimentos [6], tanto devido às altas taxas de deposição que podem ser atingidas [7] quanto devido à possibilidade de recobrir grandes superfícies [8].

Sucintamente, a técnica rf-PECVD consiste na geração de um plasma a partir de um dado gás precursor, em um reator a alto vácuo, por meio do auxílio de um campo elétrico alternado, induzido por radiofrequência. A abertura do plasma ocorre através do acionamento da radiofrequência, resultando na ionização das moléculas do gás e propiciando seus movimentos através do campo elétrico alternado entre dois eletrodos. A alternância do campo elétrico garante a não acumulação de carga no caso dos recobrimentos produzidos serem dielétricos, principalmente se estes forem formados no eletrodo negativo (catodo).

Os mecanismos de dissociação por impacto (colisões entre espécies aceleradas entre si ou com outras espécies neutras, resultando em dissociação química com respectiva emissão de energia) e por excitação (de espécies fora do estado fundamental que decaem emitindo energia) são os responsáveis pela manutenção contínua do plasma. Eles dependem da energia cinética associada ao movimento (aceleração) das espécies do plasma por longos caminhos médios. Para tanto, há três fatores primordiais a serem satisfeitos: a permanência do reator em baixas pressões, a garantia de matéria para ionização, realizada por meio do controle de fluxo de gás que entra no reator, e a

5

imposição de uma potência de radiofrequência que assegure uma diferença de potencial adequada. Na referência [9] são apresentados cálculos para que se obtenham valores de radiofrequência suficientes para uma adequada mobilidade das espécies, e, por conseguinte, também mostra o porquê da frequência de 13.56MHz ser a mais utilizada em sistemas rf-PECVD.

O principal componente do sistema de deposição é o local onde as reações ocorrem, ou seja, o reator de deposição. Diversas geometrias de reatores rf-PECVD têm sido propostas e construídas, desde a tubular feita em quartzo com eletrodos posicionados externamente até a configuração mais comum na literatura - uma câmara de aço inoxidável com eletrodos de placas paralelas posicionados internamente [10].

Como o objetivo neste trabalho inclui abordar a dinâmica do processo de deposição, as peculiaridades de cada reator serão substituídas por uma descrição representativa do reator de placas paralelas, sistema rf-PECVD do qual o Laboratório de Recobrimentos Protetores da COPPE/UFRJ é dotado.

No interior da câmara de deposição há duas placas paralelas assimétricas onde o plasma fica confinado, uma maior localizada na parte superior, eletricamente aterrada (e em contato elétrico com as paredes da câmara) denominada de anodo, e uma menor localizada na parte inferior, conectada de modo capacitivo a um gerador de radiofrequência (rf), através de um casador de impedância, denominada de catodo. A função do casador de impedância é evitar a reflexão da potência aplicada. A carcaça do reator também é mantida aterrada. A Figura 1.a representa o circuito elétrico equivalente desta configuração e a Figura 1.b é uma imagem real desta configuração.



Figura 1: Reator de placas paralelas num sistema rf-PECVD. (a) circuito elétrico equivalente (b) imagem real desta configuração.

Assim, quando da abertura do plasma, os elétrons e as espécies ionizadas criadas são acelerados e direcionados aos eletrodos, com velocidade proporcional à diferença de potencial associada a cada um dos eletrodos. O plasma será sempre positivo em relação aos eletrodos, de modo que a diferença de potencial será, para o catodo, a diferença de potencial entre este eletrodo e o potencial da terra (denominada tensão de autopolarização, *self-bias*) ao passo que, para o anodo, será entre este eletrodo e o plasma (denominada tensão de flutuação, *floating potential*) [10]. A distribuição espacial de elétrons e íons é mostrada na Figura 2. A bainha iônica representa o espaço com excesso de cargas positivas (ou déficit de negativas) que possuirá potencial positivo em relação ao potencial de terra [11].



Figura 2: Distribuição de elétrons e íons em um reator rf-PECVD de placas paralelas (modificado de [5]).

A explicação do aparecimento de bainhas iônicas com diferentes densidades e da criação do potencial negativo de autopolarização num dos eletrodos é devido ao fato da mobilidade (velocidade e capacidade de resposta à mudança periódica de campo) dos elétrons ser muito maior que a dos íons e, mesmo assim, o sistema manter-se com corrente total média igual a zero. Quando o sistema é submetido a um ciclo completo de radiofrequência, a corrente média total tenderia a ser diferente de zero, pois durante a

primeira metade do ciclo de radiofrequência o fluxo de elétrons produzido é maior que o fluxo de íons produzido durante a outra metade (Figura 3.a). Isto só não acontece, porque a introdução de um acoplamento capacitivo em um dos eletrodos impede a transferência da carga líquida gerada. Assim, o sistema é forçado a manter uma corrente média total igual a zero por meio de acumulação de elétrons no eletrodo no qual há o acoplamento capacitivo (catodo) (Figura 3.b). Em um estado estacionário, este eletrodo se autopolariza negativamente, criando o perfil de distribuição de potenciais apresentado (Figura 2). No eletrodo sem acoplamento também há criação de uma bainha iônica, mas pelo fato dele permanecer aterrado, não há acúmulo de cargas.



Figura 3: Tensão de autopolarização em sistemas rf-PECVD. (a) quando a corrente media total é diferente zero e não há autopolarização (b) quando a corrente média total é zero, implicando em autopolarização.

O potencial que cada eletrodo assume é função da assimetria nos seus tamanhos, uma vez que a diferença de potencial dos eletrodos para as bainhas do plasma (aqui genericamente representados por V₁ e V₂) será inversamente proporcional à área dos eletrodos (genericamente representadas por A₁ e A₂), conforme a equação [5]:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 \tag{Eq.1}$$

Como o desenvolvimento de recobrimentos de carbono amorfo produzidos pela técnica rf-PECVD ocorre para as deposições no catodo, tornou-se padrão projetá-lo para ser o eletrodo de menor área, de modo a otimizar a energia que é introduzida no sistema, obtendo como resposta um maior valor de tensão de autopolarização.

O bombardeamento de espécies ativas (como os íons) é um dos principais responsáveis pelas reações plasma-superfície quando se utiliza a técnica rf-PECVD, de modo que a formação e o crescimento dos recobrimentos são funções da energia destas espécies quando elas chegam à superfície da amostra. Estas espécies podem se depositar diretamente ou podem criar sítios ativos, capazes de reagirem com outros radicais, absorvendo-os [12]. Assim, uma das maneiras mais eficazes e simples de aumentar a taxa de deposição é aumentar a densidade e a energia das espécies ativas no plasma, através do aumento da potência da radiofrequência.

Como não é possível medir diretamente a energia das partículas do plasma durante o processo de deposição, a grande importância do potencial de autopolarização na dinâmica de deposição de sistemas rf-PECVD é que é por meio deste potencial que se obtém uma estimativa da energia de bombardeamento iônico. Empiricamente, mostrou-se que um aumento de potência pela radiofrequência implica em um aumento da tensão de autopolarização desenvolvida no catodo, onde, para altas frequências (como por exemplo, 13,56 MHz) a energia dos íons E_i na bainha do plasma está relacionada com a tensão de autopolarização V_b e com a pressão P através da relação:

$$E_i \alpha \frac{V_b}{\sqrt{P}}$$
 (Eq.2)

onde tem-se que, para uma pressão constante, a energia dos íons aumenta com o aumento do potencial de autopolarização [13, 14]. Esta dependência da energia de bombardeamento com o inverso da raiz quadrada da pressão advém da relação quase linear entre a espessura da bainha iônica e o inverso do quadrado da pressão [9].

Os mecanismos de deposição associados ao catodo e ao anodo, bem como a apresentação e descrição dos produtos obtidos quando da alocação de substratos iguais em cada um destes eletrodos serão discutidos nos próximos capítulos.

3.2 Filmes de carbono amorfo (DLC)

O fato do carbono ser um elemento tetravalente não é em princípio óbvio, pois sua configuração eletrônica no estado fundamental, $1s^2 2s^2 2p^2$, faz supor que o mesmo seria divalente, uma vez que haveria apenas 2 elétrons desemparelhados aptos a realizarem ligações. A explicação para o fato de o carbono ser tetravalente e não divalente está na teoria das hibridizações.

A teoria das hibridizações, proposta por Linus Pauling, mostra que por meio de combinações lineares entre os orbitais s e p do carbono (funções de onda) é possível obter ligações mais fortes que as ligações simples que seriam obtidas considerando apenas orbital s e orbitais p separadamente. Desta forma, estas combinações lineares dos orbitais, origem do termo "orbitais híbridos", promoveriam ligações energeticamente mais estáveis e que, portanto, seriam as realizadas na natureza.

O carbono pode se hibridizar de três maneiras distintas, conhecidas como: sp^1 , sp^2 , sp^3 , onde cada uma é responsável por uma geometria molecular diferente.

Na hibridização sp³ há formação de quatro orbitais híbridos, onde cada um realizará uma ligação σ , disposta no espaço de maneira a formar a geometria de um tetraedro. Na hibridização sp² há formação de três orbitais híbridos, ou seja, um orbital p permanece inalterado. Neste caso, os três orbitais híbridos realizarão ligações σ no mesmo plano e o orbital inalterado, localizado perpendicular ao plano dos orbitais híbridos, realizará ligação π na direção de um dos orbitais sp². A geometria molecular resultante será a trigonal plana. Na hibridização sp¹ há formação de apenas dois orbitais híbridos, ou seja, dois orbitais p permanecem inalterados. Neste caso, os dois orbitais híbridos realizarão ligações σ diametralmente opostas, enquanto os dois orbitais inalterados realizarão ligações π , dando origem à geometria molecular linear. A Figura 2 ilustra exatamente esta distribuição espacial dos orbitais, conforme o tipo de hibridização realizada.



Figura 4: Esquema dos três tipos de hibridizações possíveis para o carbono [5].

A principal consequência da hibridização do carbono é a capacidade deste elemento em formar substâncias multiatômicas simples, com configurações moleculares diferentes umas das outras. Esta consequência é conhecida como alotropia e explica a ocorrência do grafite e do diamante, materiais formados somente por átomos de carbono e que apresentam propriedades tão distintas um do outro. A diferença do grafite e do diamante está exatamente no tipo de hibridização realizada pelo carbono, respectivamente sp² e sp³, resultando em arranjos espaciais diferentes.

Com os avanços tecnológicos das últimas décadas, novas formas alotrópicas ordenadas de carbono foram sintetizadas, como é o caso do fulereno, do grafeno e dos nanotubos de carbono. Outras formas alotrópicas sintetizadas não são cristalinas, mas sim estruturas amorfas. Estruturas amorfas são, por definição, aquelas que, não apresentação ordenação espacial de longo alcance de seus constituintes (átomos, íons ou moléculas) [15].

Em relação ao carbono amorfo, existe um subconjunto de estruturas amorfas (a-C) que possuem ao menos alguma de suas propriedades semelhantes ao diamante natural, sejam elas de natureza estrutural, mecânica, elétrica, óptica, química e/ou acústica. Isto se deve essencialmente a significativas frações de hibridização sp³ na sua estrutura. São a estas estruturas amorfas, de natureza metaestável, que se relaciona o termo carbono do tipo diamante, ou no inglês *diamond like carbon* – DLC [16].

As propriedades e as formas de classificação do DLC estão esquematizadas nas Figura 5 e Figura 6, respectivamente. Estas diferenças são obtidas conforme a concentração relativa das hibridizações e conforme a existência ou não de elementos introduzidos, que não o carbono, durante a deposição. Uma vez que é comum o uso de compostos hidrogenados para dar origem ao DLC (como o metano e acetileno nas técnicas CVD), o DLC muitas vezes possui teores de hidrogênio associado a sua estrutura, sendo esta denominada a-C:H.



Figura 5: Propriedades dos filmes de DLC e potenciais aplicações [16].



Figura 6: Classificação dos carbonos amorfos de acordo com diagrama ternário relativo aos tipos de ligações (sp² e sp³) e à concentração de hidrogênio [17].

Em um trabalho de revisão, após observar as inconsistências apresentadas por outros modelos no que tange o gap entre os estados de condução e valência, foi proposto que a estrutura de a-C:H consistiria de pequenos aglomerados de carbonos com hibridizações sp², envoltos a uma matriz de átomos de carbono com hibridização sp^3 (Figura 7). Este modelo é atualmente o mais aceito quando se trata de filmes de DLC [5].



Figura 7: Esquema do modelo proposto para a estrutura a-C:H [5].

Em função e a despeito de todas das potencialidades relativas aos recobrimentos de carbono amorfo mencionadas, os DLC enquanto recobrimentos compostos apenas de carbono (com ou sem hidrogênio), possuem ainda alguns notórios pontos fracos. A baixa estabilidade térmica (grafitização a partir de 250°C) [18], a tensão interna associada a sua formação (comprometendo a sua adesão [19]) e a sensibilidade tribológica, tanto do a-C quanto do a-C:H, as condições do meio expostos [20] são algumas delas. Como exemplo, enquanto a-C:H possui baixo coeficiente de fricção em ambientes de vácuo ou ausência de umidade (coeficiente tão baixo quanto 0,001), em ambientes úmidos este coeficiente de fricção aumenta algumas ordens de grandeza (tipicamente valores como 0,1), como resultado da interação/absorção do C-H com as moléculas de água, criando uma camada viscosa e forças de capilaridade que restringem o movimento cisalhante relativo das superfícies [2].

Desta forma, ao longo da sua consolidação enquanto material de engenharia, propôs-se a incorporação de diversos elementos à estrutura do DLC de modo a mitigar suas deficiências e otimizar suas vantagens. Dentre eles, o flúor é dos mais estudados [2].

3.3 Filmes de carbono amorfo fluorado (DLC-F)

O flúor é um elemento monovalente e, portanto, realiza apenas ligações simples com o carbono. Sua incorporação na estrutura do DLC ocorre por meio das espécies C-F ou C-CF (para pequenas concentrações de flúor no plasma) e de forma mais limitada das espécies C-CF_x (para maiores concentrações de flúor no plasma, onde 2 < x < 3), dando origem a materiais conhecidos por a-C:F ou DLC-F, os quais podem ser hidrogenados ou não.

Tradicionalmente estudos envolvendo DLC-F se desenvolveram pela necessidade de diminuir a constante dielétrica para além dos valores obtidos pela dopagem com silício (motivados pela biomedicina e pelo aumento da frequência em dispositivos eletrônicos) [7, 21]. Porém, rapidamente observou-se que era possível aprimorar as propriedades óticas (índice de refração inferior a n=1.7 [8]), anticorrosivas (aumento de resistência à polarização [22]), superficiais (diminuição da energia de superfície criando superfícies hidrofóbicas [13]), de estabilidade térmica [21] e tribológicas (diminuição do coeficiente de atrito dinâmico e sua sensibilidade ao meio exposto [23]) dos recobrimentos de carbono amorfo por meio da incorporação controlada de pequenas quantidades de flúor. Como estas melhorias estavam inexoravelmente acompanhadas de uma redução nas propriedades mecânicas de dureza e módulo elástico, o desafio passou a ser associar as propriedades anteriores a valores de dureza ainda compatíveis com o emprego tecnológico dos DLC [2].

Todo o entendimento sobre a influência de flúor nas propriedades dos recobrimentos de carbono amorfo passa por compreender as mudanças estruturais que advém desta incorporação. Mesmo um pequeno aumento na concentração de flúor já é responsável por uma considerável e gradativa mudança estrutural nos recobrimentos, de uma estrutura de carbono amorfo DLC para uma estrutura de caráter grafítico, representado pelo aumento da quantidade e do tamanho dos domínios grafíticos (extensão das cadeias e dos anéis sp²) [2]. Alguns autores consideram que este comportamento é mais pronunciado para teores de flúor incorporados ao recobrimento a partir de 20 at.%, outros já o observam para adições menores. Entretanto, para todos os casos, esta mudança estrutural é bem descrita pela técnica de Raman em razão do deslocamento do pico G para maiores comprimentos de onda, do aumento na razão entre intensidades do pico D e G [24, 25], e do aumento de fotoluminescência (este último pronunciado em casos de polimerização) (Figura 8) [7, 21].

Com a incorporação de flúor ao recobrimento, a interconectividade da rede deixa de ser realizada pela matriz sp³ e passa a ser realizada pelos grupos C- F_x , os quais atuam como terminadores de cadeia, promovendo uma menor densidade e uma maior relaxação estrutural. Estas mudanças estruturais estão relacionadas ao mecanismo de substituição do flúor pelo hidrogênio, que será abordado mais adiante (Seção: Formação e crescimento de recobrimentos DLC-F).



Figura 8: Deslocamento do pico G para maiores energias e aumento na razão entre intensidades do pico D e G em função da incorporação de flúor em recobrimentos (modificado de [13]).

Em recobrimentos DLC, é bem conhecido que as propriedades mecânicas de dureza e módulo elástico são linearmente proporcionais à fração de sp³ na estrutura, ou dito de forma mais genérica, proporcionais à razão de sp³/sp² [5]. Como a incorporação de flúor mesmo em pequenas quantidades já é o suficiente para promover uma transformação da rede sp³ de alta densidade de ligações cruzadas em uma rede mais aberta de hibridização sp², observa-se como regra que a incorporação de flúor é deletéria para estas grandezas quando comparáveis ao recobrimento análogo sem flúor (Figura 10). Apesar disto, é possível obter pela técnica PECVD filmes DLC-F com dureza superior a 20 GPa para teores de flúor incorporados inferiores a 19 at.% [26].



Figura 9: Redução da dureza e do módulo elástico em função do aumento de precursor fluorado [27].

Neste ponto é importante destacar que ainda não há na literatura um modelo que preveja um comportamento adequado entre propriedades mecânicas e a quantidade de flúor incorporado, devido tanto à diversidade de variáveis e complexidade do plasma, como também como reflexo da dificuldade em se interpretar os dados da literatura, nos quais muitas vezes analisam as propriedades em função da razão entre gases precursores (exemplo: $CF_4/CH_4:CF_4$) ao invés da desejável análise via composição química do filme.

Em relação à tensão interna (um dos limitantes da adesão e do crescimento dos recobrimentos de carbono amorfo), a incorporação de flúor é benéfica, por reduzi-la². Há três fenômenos que atuam em conjunto e que explicam a redução da tensão interna em função da adição de flúor. O primeiro é consequência do mecanismo de substituição do flúor pelo hidrogênio, cuja criação do composto volátil HF diminui a quantidade de hidrogênio não-ligado retido pelo material, e, por conseguinte, o volume por ele criado [13]. O segundo decorre da já mencionada transição estrutural para uma rede mais grafítica, aberta e com terminações de radicais C-F_x. O terceiro é consequência da distribuição da energia do plasma pelas espécies formadas: as espécies constituídas apenas por carbono e hidrogênio possuem seu respectivo átomo de carbono com maior energia (por conta da assimetria de massa entre carbono e hidrogênio) quando comparado ao átomo de carbono das espécies constituídas de carbono e flúor (por consequência da melhor distribuição da energia por cada átomo em função destes elementos possuírem massas similares). Como será abordado na *Seção 3.4.1 Mecanismo físico: subimplantação iônica* o bombardeio iônico é o principal responsável pela

² A energia de bombardeamento das espécies (representada pela tensão de autopolarização) tem mais influência que o teor de flúor para a redução da tensão interna [19, 20].

criação de tensão interna no DLC e, portanto, quanto melhor a distribuição da energia pelos átomos das espécies menor será a intensidade energética do bombardeamento, o que reduz a tensão interna produzida [2, 21].



Figura 10: Diminuição da dureza e da tensão interna em função da incorporação de flúor em recobrimentos de carbono amorfo [13].

A adição de flúor também contribui para uma diminuição total da energia de superfície, podendo elevar o ângulo de contato³ do carbono amorfo dos seus valores na ordem de 65° para valores próximos a 100° [28]. Entretanto, a influência provocada por esta adição ocorre de forma diferente em cada componente desta energia, aumentando para a parcela polar e diminuindo para a parcela dispersiva (Figura 11). A componente polar é ditada pelas interações de curto alcance para forças intermoleculares (dipolos permanentes, induzidos e ligações de hidrogênio) e a adição de flúor induz o aumento desta componente pelo aumento na hibridização sp² e na quantidade de ligações superficiais insaturadas. A componente dispersiva, por sua vez, é ditada pelas interações de London) e a adição de flúor induz a redução desta componente pela transformação dos radicais terminais de C–CF para C-F_x [13].

³ No caso dos recobrimentos DLC-F, a estrutura química parece influenciar mais no ângulo de contato que a morfologia da superfície (rugosidade) [72].



Figura 11: Influência do teor de flúor na energia de superfície dos recobrimentos de carbono amorfo [13].

Considerando apenas o aspecto de interação química (sem pormenorizar as interações de caráter mecânico), a adição de flúor provoca a diminuição do coeficiente de atrito dinâmico (em estado estacionário), o qual pode chegar até valores de 0,04 [26]. Esta diminuição pode ser compreendida por meio de dois comportamentos: a formação de uma camada passiva (passivação) e a ação de uma força de repulsão [2]. A passivação está essencialmente relacionada à capacidade do flúor (e seus radicais) de serem terminadores de cadeia, completando as ligações insaturadas dos sítios ativos superficiais em carbono, reduzindo assim a energia de superfície. Esta passivação evita o desenvolvimento de ligações adesivas (covalentes) entre as superfícies durante o movimento relativo [23]. A força repulsiva, por sua vez, está associada à interação eletrostática entre a superfície fluorada do DLC-F e uma tribocamada contendo flúor que é formada/transferida para a outra superfície em questão (contraparte) após um dado período de tempo do início da fricção. O maior tamanho atômico e a maior eletronegatividade do flúor em relação ao hidrogênio são responsáveis por esta repulsão superficial, reduzindo a tensão cisalhante do contato, e, por conseguinte, o coeficiente de atrito. A referência [29] apresenta um minucioso estudo sobre como estes mecanismos foram observados para uma interface entre alumínio e DLC-F.



Figura 12: Modelo da evolução do coeficiente de atrito (COF) para uma superfície de DLC-F contra alumínio. (a) contato inicial. (b) quebra das ligações superficiais do DLC-F. (c) formação da tribocamada no alumínio e ação da força repulsa diminuindo COF [29].

De modo geral, a adição de pequenos teores de flúor (como 3,5 at.% [30] ou 6,5 at.% [26]) também atua na diminuição da taxa de desgaste quando comparados ao DLC sem dopante (atingindo valores tão baixos quanto 3.10⁻⁸ mm/N.m para 100000 rotações, em ensaios a temperatura ambiente e ambiente sem umidade [26]). A partir de adições da ordem 20 at.%, a resistência ao desgaste dos recobrimentos DLC-F torna-se similar ao DLC análogo [31] (na ordem de 1.10⁻⁷ mm/N.m [30]), enquanto para teores ainda maiores, quando o recobrimento começa a se tornar mais macio, torna-se significativamente pior [20]. Vale destacar ainda que, em ensaios tribológicos que simulam as condições de contato de mídias magnéticas (pressões hertzianas entre 320 MPa a 1100 MPa), os recobrimentos de DLC-F obtiveram taxas de desgastes inferiores a 1 Å/1000 rotações, o que os torna adequados a este tipo de aplicação [31].

A incorporação de flúor também diminui a sensibilidade que as propriedades tribológicas do DLC possuem quanto ao meio exposto. Para uma faixa de umidade relativa entre 20%-60%, para diversos teores de flúor adicionados, a razão entre o maior e menor valor para o coeficiente de atrito é de apenas duas vezes [32]. Comportamento semelhante foi observado para umidade relativa entre 5%-85% [30]. Isto ocorre pela diminuição da energia superficial, nomeadamente pela redução da componente dispersiva desta energia, que reduz as forças intermoleculares responsáveis pela absorção de moléculas de água e oxigênio do meio [2, 23].

Em relação à estabilidade térmica, enquanto as estruturas DLC degradam-se a partir da faixa de temperaturas entre 250-350°C, as estruturas de DLC-F tendem a não

apresentar mudanças estruturais significativas até 500°C, devido a ligação C-F (102 kcal/mol) ser mais forte que a ligação C-H (99 kcal/mol) [2].

A alta energia da ligação C-F também contribui no aumento da inércia química dos recobrimentos DLC-F, e, por conseguinte, nas suas propriedades anticorrosivas [2]. De modo geral, o recobrimento DLC-F funciona como um filme passivo protetor que dificulta a transferência de íons e elétrons do meio ao substrato (efeito barreira), o que pode ser evidenciado pelo aumento no potencial de corrosão, diminuição na densidade de corrente (uma ordem de grandeza menor que a do DLC) e aumento na impedância eletroquímica (Figura 13) [22].

A resistência à corrosão fornecida pelo recobrimento DLC-F parece ser ditada por um processo competitivo onde aumentos no teor de flúor provocam um aumento de hidrofobicidade (que aumenta a proteção anticorrosiva) e uma diminuição da razão de hibridização sp³/sp² (que piora a proteção anticorrosiva) [33], o que faz com que a influência do flúor não seja benéfica de modo monotônico em relação à quantidade de flúor adicionado, mas sim haja um valor ideal de adição para otimizar o efeito protetor.



Figura 13: Curvas potenciodinâmicas e seus respectivos parâmetros para um aço inox 316L recoberto com (a) DLC (b) DLC-F contendo 0,9 (c), 1,0 (d), 1,5(e), 2,0 (f) at.% de flúor em solução de 0,15 mol/L de NaCl [22].

3.4 Formação e crescimento dos filmes de DLC

O processo de formação dos recobrimentos de DLC está intimamente ligado à formação de ligações sp³, onde diversos mecanismos atuam para o crescimento do filme (Figura 14). Estes mecanismos estão associados ao bombardeamento de espécies ativas (íons e espécies neutras) na superfície do substrato, que se depositam ou permitem a criação de sítios ativos, capazes de reagirem com outros radicais, absorvendo-os [12].

Neste contexto, entende-se que são três as etapas básicas no processo de deposição a plasma: (i) reações do próprio plasma (dissociação, ionização, etc. - Tabela 2); (ii) interações plasma-superfície; (iii) reações subsuperficiais no binômio filme-substrato; e que são dois os principais mecanismos necessários ao crescimento de filmes DLC, nomeadamente os hidrogenados: (i) mecanismo físico da subimplantação iônica; (ii) mecanismo químico da camada adsorvida.

Resultado da interação	Exemplo
Excitação	$X_2 + e^- \rightarrow X_2^* + e^-$
Dissociação	$X_2 + e^- \rightarrow 2X + e^-$
Ionização	$X_2 + e^- \rightarrow X_2^+ + 2e^-$
Ionização dissociativa	$X_2 + e^- \rightarrow X^+ + X + 2e^-$
Captura de elétron	$X_2 + e^- \rightarrow X_2^-$
Captura eletrônica dissociativa	$X_2 + e^- \rightarrow X^- + X$

Tabela 2: Exemplos de algumas reações que ocorrem no plasma [34].



Figura 14: Esquema dos diferentes mecanismos associados ao crescimento de filmes a-C:H [5].

3.4.1 Mecanismo físico: subimplantação iônica

O principal fenômeno físico associado ao crescimento dos filmes a-C:H é a subimplantação iônica (*low energy subsurface implantation*). Este mecanismo foi proposto a partir de cálculos clássicos sobre trajetória iônica e da observação de perfis de profundidade subsuperficial dos átomos de carbono incidentes por meio de espectroscopia de elétrons Auger [35, 36]. Neste contexto, o bombardeamento iônico (função da tensão de autopolarização, da pressão e da natureza do gás) se apresenta como etapa indispensável ao processo, pois a formação de íons C⁺ com energias em torno de 100 eV é necessária a formação das ligações sp³⁴.

Apesar do consenso em relação à subimplantação iônica e sua importância, inúmeros modelos bastante semelhantes foram propostos para explicar a dinâmica de crescimento dos recobrimentos DLC, donde dentre os mais difundidos estão os modelos de Moller, Davi e KcKenzie e o de Robertson. O principal ponto divergente entre eles está relacionado ao papel das tensões internas na formação da ligação sp³. Uma vez que o modelo de Robertson talvez seja o mais bem aceito e também consegue validar a possibilidade filmes com tensões tendendo a zero, ele será aqui discutido.

Segundo o modelo de Robertson, a criação das ligações sp³ estaria vinculada ao crescimento subsuperficial em um volume limitado, denominado de densificação, cujo balanço de energias segue conforme:

$$E_p \sim E_d + E_b \tag{Eq.3}$$

onde E_p é a energia de penetração (energia na qual um íon consegue atravessar a superfície de deposição), E_d é a energia de deslocamento (energia na qual um íon consegue deslocar um átomo ligado do sólido, criando um sítio permanente de vazio-"interstício") e E_b é a energia de ligação da superfície (energia de coesão dos átomos superficiais do sólido).

Numa análise qualitativa, íons incidentes de baixa energia não conseguem penetrar a superfície, permanecendo sobre esta na sua forma mais estável, formando ligações sp², enquanto íons com energia incidente superior a E_p , conseguem atravessar a superfície e se instalar em sítios "intersticiais" subsuperfíciais, aumentando a densidade atômica local e possibilitando ligações sp³ nos seus arredores. Entretanto, íons com energia bastante superiores a E_p , ao penetrar no sólido, tendem a dissipar parte de sua

⁴ Ferrari et al. posteriormente levantaram diversos dados da literatura e concluíram que apenas 20 eV/átomo seriam de fato necessários a produção de filmes DLC (percentagem sp³ superior a 70%), sendo as energias superiores traduzidas em tensões internas [8].

energia através de deslocamentos e emissões de fônons, contribuindo ao fenômeno de relaxação da estrutura, o que favorece uma perda do caráter sp^3 com aumento do caráter sp^2 .

Deste modo, a hibridização está relacionada ao grau de densificação subsuperficial, onde arranjos sp³ são propensos em regiões de grande densificação, enquanto os arranjos sp² estariam associados a regiões de baixa densificação. A Figura 15 ilustra o processo de densificação conforme proposto [5]. A Figura 16, por sua vez, ilustra duas possíveis formas de subimplantação: a primeira com uma penetração direta (de íons atômicos ou moleculares) e a segunda com penetração indireta, com recuo do íon incidente após a colisão.



Figura 15: Esquema do processo de densificação através do mecanismo de subimplantação iônica [5].





Figura 16: Mecanismos de subimplantação direta e indireta [5].

3.4.2 Mecanismo químico: camada adsorvida

A densidade de radicais neutros em um plasma, isto é, moléculas (ou átomos) não dissociadas de um gás precursor (monoradicais, diradicais e espécies não saturadas), tende a ser bastante superior à densidade de íons. Como exemplo, em plasmas de baixa pressão, a razão entre íons sobre espécies neutras é ordem de 10^{-5} [34].

Apesar de aumentos de frequência e pressão favorecerem aumentos no grau de dissociação [9], é consenso que as espécies não dissociadas tendem sempre a estarem em maior concentração em um plasma. Além disto, já foi observado que a taxa de deposição excede em muito a taxa de deposição possível de ser atribuída aos íons, o que implica que existe uma parcela significativa da taxa de deposição associada aos mecanismos relacionados à atuação dos radicais neutros.

O mecanismo químico de camada adsorvida leva em conta exatamente a contribuição das espécies neutras ao crescimento do filme e recebe esta denominação uma vez que a superfície do filme está praticamente toda recoberta por ligações C-H, quimicamente passiva. Segundo este mecanismo, cada espécie neutra será adsorvida consoante ao seu coeficiente de adesão (*sticking coefficient*) e segundo a quantidade de ligações insaturadas (*dangling bonds*) na superfície do filme.

Dentro deste mecanismo, algumas singularidades podem ser atribuídas em relação às diferentes espécies neutras. As espécies não saturadas, como os diradicais, tendem a ser absorvidos diretamente na superfície através de ligações C-C ou C-H, já que possuem um coeficiente de adesão próximo a 1, enquanto os monoradicais necessitam da existência de um sítio ativo para contribuírem ao crescimento. Estes sítios ativos são as ligações insaturadas devido à remoção de hidrogênio das ligações superficiais C-H, que pode ocorrer, por exemplo, através da remoção do H por intermédio de um hidrogênio atômico incidente (Figura 14). Como se percebe, contrariamente a subimplantação iônica, o mecanismo de camada adsorvida está associado somente a fenômenos (químicos) superficiais, e não subsuperficiais.

3.5 Formação e crescimento dos filmes de DLC-F

3.5.1 Fenômeno: substituição do hidrogênio pelo flúor

Tanto o mecanismo físico de subimplantação iônica quanto o mecanismo químico de camada absorvida continuam válidos para explicar a formação e crescimento de filmes de DLC-F. Entretanto, a presença de flúor no plasma acrescenta uma dinâmica adicional, descrito pelo fenômeno de substituição do hidrogênio pelo flúor [13, 26, 2] (Figura 17). Este fenômeno pode ser compreendido pela competição entre o processo de criação de ligações insaturadas (*etching*) promovido pelo íon F^+ (presente no plasma) e o processo de formação de mais e maiores espécies fluoradas também no plasma, ambos favorecidos para maiores concentrações de precursores fluorados no reator de deposição. Apesar do flúor ser atomicamente maior que o hidrogênio, normalmente haverá energia no plasma suficiente para garantir a mobilidade e capacidade de substituição deste pelo hidrogênio nas ligações, modificando assim a ordem de baixo-alcance da estrutura.



Figura 17: Substituição de flúor por hidrogênio em recobrimentos DLC-F, demonstrado em função do aumento da pressão parcial do precursor fluorado CF₄ em uma mistura com CH₄ (autopolarização de -350 V e pressão de 10 Pa) [37].

Para pequenas concentrações de precursor fluorado, o recobrimento DLC-F tende a manter as características que o definem como tipo-diamante. Todavia, há uma mudança tanto na espécie preferencial formada no plasma quanto do radical preferencial responsável pela criação de ligações insaturadas. No primeiro caso, há o aparecimento das espécies C-CF e C-F, originadas da substituição do hidrogênio pelo flúor como elemento ligante ao carbono, o que explica porque, para recobrimentos DLC-F, a soma dos teores de flúor e hidrogênio incorporados no filme tende a se manter praticamente constante [2]. No segundo caso, o radical preferencial para criação de ligações

insaturadas deixa de ser o hidrogênio (conforme explicado na *Seção 3.4.2 Mecanismo químico: camada adsorvida*) e passa a ser o íon F^+ . Assim, ocorre a combinação preferencial do íon F^+ presente no plasma com o hidrogênio presente no filme, originando o composto volátil HF, cuja criação gera sítios ativos sobre a superfície. Nestes sítios ativos é que ocorrerá a incorporação dos radicais C-CF e C-F e, consequente, o crescimento do filme.

Com o aumento da concentração de precursor fluorado, a criação de ligações insaturadas pelo íon F^+ continua. Entretanto, um processo competitivo a este, dado pela mudança estrutural nos radicais formados no plasma, começa a também ser favorecido: é o surgimento dos radicais C-F_x (nomeadamente o C-F₂). A incorporação destes radicais é responsável pela conversão de uma estrutura do tipo-diamante para uma estrutura do tipo-grafítica (Figura 18). Este é o início do domínio do processo de polimerização por plasma (deposição de filmes finos poliméricos a baixas pressões), que será discutido em maiores detalhes na *Seção 3.6 Polimerização por plasma*.



Figura 18: Comparativo do espectro XPS (C1s) dos recobrimentos DLC, DLC-F e polímero CF_x produzidos para mesma autopolarização [38].

A partir de uma situação limítrofe, definida para altas concentrações de precursor fluorado, a geração e o tamanho de espécies fluoradas no plasma aumentam de tal maneira, que há condição para que estas espécies de características poliméricas se agrupem ainda no próprio plasma, criando um processo conhecido como polimerização induzida por plasma (*plasma-induced polymerization*). Neste caso, o recobrimento será uma mera consequência da adesão deste polímero, criado no plasma, sobre o substrato.

3.6 Polimerização por plasma

A polimerização por plasma ("glow discharge polymerization" ou "plasma-state polymerization") é um processo de deposição de filmes finos poliméricos a baixas pressões a partir de uma fase gasosa (gás precursor orgânico, frequentemente um hidrocarboneto) que sofre algum grau de ionização devido às descargas elétricas no plasma [39]. Possui grande interesse tecnológico, pois no plasma há criação de espécies ativas bastante singulares (decorrentes de estados moleculares excitados), as quais não são usuais em métodos físico-químicos convencionais.

Como consequência, os polímeros depositados por plasma (*plasma polymers*) representam uma nova classe de materiais. Ao contrário das estruturas poliméricas convencionais, em polímeros obtidos por técnicas a plasma não há uma unidade básica regular de repetição estequiométrica responsável pela formação do material (monômero), mas sim grupamentos químicos homólogos que se unem formando uma rede, quase sempre sem qualquer regularidade (Figura 19). Com efeito, possuem cadeias menores e com grande quantidade de ligações cruzadas atuando como terminadores de cadeia (Figura 20), quando comparados a polímeros tradicionais [34, 1], o que acaba por produzir também outras características distintas aos polímeros convencionais, tal como uma alta polidispersão (largura da banda na distribuição da massa molar) [40].



Figura 19: Comparação entre a estrutura de um teflon (PTFE) produzido por polimerização convencional e seu análogo, produzido por polimerização por plasma [34].


Figura 20: Esquema da estrutura de um polímero depositado por plasma a partir de um hidrocarboneto [34].

Contudo, isto não significa também que não seja possível produzir polímeros depositados por plasma com características bastante similares aos polímeros convencionais. Polímeros como o hidroxietilmetacrilato (HEMA, utilizado em lentes de contato, por exemplo) já foram depositados por plasma, resultando em materiais muito parecidos com seus respectivos homólogos convencionais. Para tanto, adota-se um grupo de estratégias em conjunto, quais sejam: a diminuição do fluxo de energia no plasma (minimizando a potência com aumentos de fluxo e da massa molecular do precursor), o posicionamento do substrato fora da região de confinamento do plasma, o resfriamento deste substrato a baixas temperaturas, entre outras [1].

Também é importante não confundir a polimerização por plasma com tratamentos a plasma (*plasma treatments*). Enquanto o objetivo da polimerização por plasma é produzir propriamente um recobrimento, os tratamentos a plasma possuem como objetivo modificar a estrutura físico-química da superfície de algum material já existente, podendo até formar uma camada, mas sem que isto se configure um processo de deposição.

Do ponto de vista industrial, a realização de deposição em via seca, a temperatura ambiente (ou próximas, afinal se trata de precursores orgânicos), em única etapa (sem as diversas etapas de polimerização convencionais) e aplicável em um vasto universo de substratos é de grande interesse [41, 42]. A aplicação em diversos substratos deve-se tanto a natureza de não-equilíbrio termodinâmico dos plasmas a frio, onde a temperatura dos elétrons é alta (temperaturas efetivas da ordem de 10.000 Kelvin [43]), mas a temperatura dos íons e das espécies neutras é baixa (da ordem da temperatura ambiente) (a transferência térmica elétron-plasma é extremamente ineficiente), quando da não restrição do substrato ser condutor. Além disto, na

28

polimerização por plasma a natureza do substrato não interfere de modo marcante nos mecanismos de polimerização (como ocorre nos métodos convencionais de polimerização) [41].

Dentre as técnicas de polimerização por plasma, a de maior destaque é a rf-PECVD devido a sua enorme versatilidade dentre outras vantagens, já abordadas na *Seção 3.1 Sistema de deposição rf-PECVD e potencial nos eletrodos,* e que também são válidas quando se trata da produção destes recobrimentos. Assim, como seria suposto, também há aqui uma analogia de como é possível influenciar as propriedades do recobrimento polimérico produzido em função da sua microestrutura, a qual é manipulável por meio de alterações nos mecanismos de formação e crescimento destes filmes. A Figura 21 é uma adaptação de uma ilustração encontrada na referência [8] (relativa aos DLC) de forma a torná-la mais condizente com a realidade dos recobrimentos poliméricos depositados por plasma.



Figura 21: Principais parâmetros de controle do processo de deposição rf-PECVD voltados ao processo de deposição de polímeros por plasma (adaptado de [8]).

Alguns destes parâmetros podem ser alterados diretamente pelo operador do sistema, com maior ou menor grau de liberdade, enquanto outros são consequências diretas destas alterações. Dentro do primeiro grupo, estão geometria do reator e localização do substrato, a potência e o modo na qual ela é entregue ao sistema, a pressão de trabalho e a natureza do gás precursor, o fluxo de admissão deste gás e a temperatura do substrato. Do segundo, estão as características mais intrínsecas,

representado pela energia, natureza e densidade de espécies criadas, as quais determinarão a taxa de deposição, as características do recobrimento (tensão interna, adesão, etc.) e as propriedades finais dos mesmos (mecânicas, tribológicas, químicas, de superfície, etc.).

3.7 Filmes poliméricos de fluorcarbono depositados por plasma

Os recobrimentos poliméricos depositados por plasma a base de flúor tal como os DLC-F tiveram seus estudos iniciados por volta da década de 60, devido a busca da microeletrônica tanto em encontrar filmes com baixa constante dielétrica ($\varepsilon \leq 2$), quanto do interesse colateral que emergiu da busca por técnicas de desbastes a plasma (*etching*⁵) de substratos utilizados nos componentes eletrônicos.

Dentre os polímeros depositados por plasma provavelmente os que mais mereceram e continuam a merecer atenção até hoje são aqueles depositados à base de precursores de carbono e flúor (hidrogenados ou não).

Uma grande variedade de precursores (puros ou misturados) já foi empregada para deposição destes recobrimentos. Em parte, isto se deve à grande variedade de formas gasosas de fluorcarbonos bem como a curiosidade e tentativa de alguns grupos de pesquisa de aperfeiçoar alguma das propriedades almejadas. Conforme já mencionado, no caso deste trabalho, a disponibilidade comercial, o custo e o impacto ambiental foram os critérios de seleção. A Tabela 3 apresenta um compilado dos precursores já utilizados.

Precursores gasosos	Referências
Tetrafluoretileno (C_2F_4) (PTE)	[44],[45]
1,1,1,2-tetrafluoretano ($C_2H_2F_4$)	[39],[42]
1,1,2,2-tetrafluoretano (C ₂ H ₂ F ₄)	[36],[46]
Difluormetano (CH ₂ F ₂)	[36],[39]
Óxido de hexafluorpropileno (HFPO)	[36]
Octafluorciclobutano (c-C ₄ F ₈)	[38]

Tabela 3: Precursores a base de carbono e flúor (hidrogenados ou não) já utilizados na polimerização por plasma

A escolha do gás precursor e da técnica de obtenção do plasma serão os principais responsáveis pela natureza e densidade relativa das espécies ativas que serão obtidas dentre as quais as mais relevantes são os átomos de flúor, os radicais CF_x e as partículas carregadas (Figura 21). Os radicais CF_x são considerados os grupos químicos básicos de construção do polímero, sendo muitas vezes chamados de monômeros verdadeiros, ao passo que os átomos de flúor são aqueles promotores do desbaste de algumas superfícies, sendo, portanto, deletérios ao processo de deposição. As partículas

⁵ O termo *etching* refere-se ao processo no qual espécies ativas geradas num plasma promovem desgaste químico contra uma superfície, resultando na formação de produtos voláteis [67].

carregadas representam papel fundamental na criação de sítios ativos, que determinam o tipo e a morfologia tanto da superfície e quanto de suas estruturas [45].

Para sistemas PECVD, é observada uma correlação entre a razão de carbono e flúor que compõe o gás fluorcarbono precursor e as espécies ativas que são geradas no plasma dos mesmos (Figura 22). Precursores com alta razão F/C tendem a formar átomos de flúor em maior quantidade, facilitando assim o processo de *etching* em alguns substratos, como o de silício⁶. Esta é a razão pela qual a utilização do CF₄ como precursor único não é capaz de produzir filmes poliméricos [34].



Figura 22: Concentrações dos radicais ativos CF_x (CF_3 , CF_2 , CF), do flúor (F) e de elétrons de alta energia (superior a 11 eV – linha pontilhada) em sistemas PECVD em função do gás precursor [47].

Em linhas gerais, a química do plasma de fluorcarbonos pode ser mais bem compreendida por meio das energias de ligação que estão associadas entre seus elementos (Tabela 4). As ligações de carbono-hidrogênio (C-H) apresentam energia de ligação menor que as ligações carbono-flúor (C-F), e também menor que as hidrogênio-hidrogênio (H-H), de modo que o desprendimento de hidrogênio tende a ocorrer preferencialmente das ligações C-H, sendo inclusive energicamente favorável quando

⁶ O processo de *etching* do flúor em um substrato de silício que esteja no *floating potencial* (anodo) é independente do processo de bombardeamento iônico, sendo função apenas da densidade de flúor presente no plasma [47].

comparável ao desprendimento de flúor das ligações C-F. Isto explica o porquê a estabilidade do radical difluorcarbeno (:CF2) é maior que a do radical metileno (:CH2) e por que os radicais CF_x são os principais responsáveis como blocos de formação dos polímeros depositados [10].

As ligações flúor-flúor (F-F) são as que apresentam o menor valor entre todas as energias de ligação listadas, sendo, portanto, as mais instáveis. No outro extremo, temos que as ligações hidrogênio-flúor (H-F) e H-H são aquelas com maiores energias. Isto explica por que destas duas últimas moléculas (que são voláteis) serem preferencialmente eliminadas durante a purga do processo de deposição [10].

Ligação	Energia (kcal/mol)
C-C	80
C=C	142
C≡C	186
С-Н	99
C-F	102
H-H	104
F-F	37
H-F	135

Tabela 4: Energia das ligação possíveis em um plasma composto por carbono, flúor e hidrogênio [10].

A introdução de pequenos percentuais de hidrogênio no gás fluorcarbono precursor (até 10%) atua no sentido de aumentar as espécies CF_x (nomeadamente CF e CF_2) e diminuir a concentração de flúor atômico no plasma. Como o hidrogênio molecular é um forte agente redutor, ele se combina preferencialmente com o flúor atômico (criando a espécie volátil HF), preterindo as reações de recombinação do flúor com o carbono (explicando o aumento das espécies CF_x). Com efeito, o mínimo de concentração de flúor atômico está associado ao máximo do composto HF. Esta situação foi observada para valores da ordem de 10% de H₂ na mistura gasosa precursora [10]. Para valores maiores de hidrogênio, uma suave tendência de aumentos de flúor atômico (em contraponto ao que foi dito) pode ocorrer como consequência regeneração do HF formando em flúor atômico e H₂ [10, 47].



Figura 23: Influência da incorporação de hidrogênio em precursores de fluorcarbono [47].

Também já foi observado que o aumento dos radicais CF_x , por si só, não foi suficiente para aumentar a taxa de polimerização [47]. Isto porque, apesar de fundamentais, eles não são condições unívocas para que ocorra o processo de polimerização. Há necessidade de interpretar sua influência em conjunto com a densidade de partículas carregadas presentes no plasma, as quais conforme mencionado na *Seção 3.6 Polimerização por plasma* e que será melhor explicado na *Seção 3.8 Formação e crescimento dos filmes poliméricos de fluorcarbono*, representam papel fundamental na criação de sítios ativos.

A produção de filmes poliméricos de fluorcarbono depositados por plasma pode ocorrer utilizando o plasma forma contínua ou utilizado o plasma de forma modulada (pulsada) durante a deposição. Uma breve explicação das diferenças e das vantagens e desvantagens de cada técnica de produção em função do tipo de filme obtido serão tratadas nas *Seções 3.7.1 Técnica de plasma contínuo* e *3.7.2 Técnica de plasma pulsado*. Depois, será discutido um tipo de filme polimérico de fluorcarbono muito interessante, conhecido como tipo-teflon, e que merece atenção especial.

3.7.1 Técnica de plasma contínuo

A deposição em plasma contínuo é a técnica mais tradicional e simples para produção de recobrimentos poliméricos de fluorcarbono em sistemas de deposição química a vapor assistida por plasma (*continuous wave*, CW-PECVD) [48]. Tem como principal característica o aprisionamento de uma grande quantidade de radicais livres (ligações insaturadas que não foram satisfeitas) dentro das cadeias poliméricas, uma vez que a taxa de produção de radicais livres na fase de iniciação do processo de polimerização é superior ao consumo dos mesmos nas etapas de propagação e terminação [10]. Como consequência, os filmes produzidos por neste modo de operação são mais suscetíveis ao envelhecimento, que nada mais é do que a reação destes radicais livres aprisionados dentro do filme com outras moléculas, como o oxigênio e o vapor de água, presentes no ambiente externo. A degradação oxidativa causada pelo envelhecimento promove mudanças estruturais, que, como regra, pioram as propriedades e reduzem sua vida útil do recobrimento [49].

3.7.2 Técnica de plasma pulsado

Diversos trabalhos foram concentrados na produção de filmes de fluorocarbono por meio da técnica de plasma pulsado (*modulated wave*, MW-PECVD) [42, 45, 50]. Como ela permite um menor aquecimento do substrato e um melhor controle das espécies produzidas, bem como da energia de bombardeamento envolvida, esta técnica permite melhor controle da microestrutura obtida no filme [42].

O parâmetro que atua como diferencial no ajuste da microestrutura e da composição química dos recobrimentos comparativamente aqueles produzidos pela técnica de plasma contínuo é o ciclo de trabalho (*duty cicle*). *Duty cycle* é definido como a parcela de tempo no qual a fonte de potência permanece ligada sobre o total de tempo em um ciclo completo com a fonte ligada e desligada (Figura 24 e Figura 25). Ele permite balancear a taxa de produção dos radicais com o seu consumo durante o processo de deposição, reduzindo assim as ligações insaturadas na superfície de filmes de fluorcarbono (e, por conseguinte, a concentração de radicais livres aprisionados na estrutura do polímero ao término da deposição). A concentração de radicais livres aprisionados em filmes produzidos por plasma pulsado é de 50-100% menor do que filmes produzidos por plasma contínuo [10].



Figura 24: Modo de aplicação da radiofrequência em sistemas rf-PECVD (a) modo contínuo (b) modo pulsado.



Figura 25: Exemplo da influência do *duty cycle* na estrutura de recobrimentos de fluorcarbono (banda C 1s de XPS) [34].

Entretanto, apenas o valor do *duty cycle* não é suficiente para definir a dinâmica do processo de deposição. Como é evidente, *duty cycles* iguais podem ter períodos de fonte ligada e desligada diferentes. O período de fonte desligada é relevante ao processo, pois a vida útil dos íons é inferior ao das espécies neutras em um plasma, de modo que quanto maior o tempo que a fonte permanece desligada, maior é a razão de espécies neutras sobre íons, favorecendo a um processo de deposição dominado por

espécies neutras [49]. O período de fonte ligada, por sua vez, governa a cinética do plasma, onde quanto maior o tempo ligado, maior a criação de espécies ativas, e, portanto, maior é a probabilidade de aprisionamento de radicais e maior é a quantidade de ligações insaturadas na superfície do polímero. O excesso de ligações insaturadas provoca perdas da eficiência dielétrica (perdas de isolamento) em recobrimentos de fluorcarbono sendo, portanto, deletérias às propriedades elétricas destes recobrimentos⁷ [36, 49].

3.7.3 Filme polimérico de fluorcarbono do tipo-teflon

Quando os recobrimentos poliméricos a plasma de fluorcarbono são produzidos com propriedades similares ou superiores aquelas encontradas para o teflon, eles recebem a denominação tipo-teflon (*teflon-like*), tipo-PTFE ou tipo-politetrafluoretileno (*PFTE-like*) [4]. Alta hidrofobicidade com característica auto-limpante (ângulo de contato maior que 100° com baixo valor de histerese), inércia química, baixa constante dielétrica ($\varepsilon \sim 2,1$) e alta estabilidade térmica estão entre as propriedades características, cuja aplicação encontra interesse na microeletrônica, na área de biomateriais (funcionalização de superfícies para modificar adesão celular e de plaquetas) e indústrias diversas, como a têxtil, de embalagens, entre outras [4].

Apesar de não haver uma estrutura única que defina os recobrimentos tipoteflon, eles são produzidos reduzindo a quantidade de ligações cruzadas e aumentando o teor de flúor e o grau de retenção da estrutura monomérica na composição da rede do polímero formado. Por vezes este processo é traduzido por um parâmetro chamado característica teflon (*teflon character*), expresso em termos da razão F/C, onde valores próximos a 2 favorecem a formação de $(CF_2)_n$ e, portanto, tendem a favorecer o surgimento de filmes com as propriedades supracitadas [48]. Não obstante, é usual também que os recobrimentos tipo-teflon sejam micro ou nanoestruturados, com morfologias diversas a depender dos parâmetros de deposição escolhidos, principalmente potência fornecida, posição no reator e tempo de deposição [4, 44]. A *Seção 3.8 Formação e crescimento dos filmes poliméricos de fluorcarbono* explica em maiores detalhes este assunto.

⁷ A perda dielétrica é quantificada pela tangente de perda dielétrica. Em polímeros convencionais δ é da ordem de 10^{-3} - 10^{-4} , em polímeros depositados a plasma pulsado é 10^{-3} - 10^{-2} e em polímeros depositados a plasma contínuo é 10^{-2} - 10^{-1} .

Os recobrimentos tipo-teflon podem ser produzidos tanto pela técnica de plasma contínuo quanto de plasma pulsado. No caso de plasma contínuo, a produção se dá especialmente quando se posiciona o substrato à jusante do plasma (*afterglow*, AG-PECVD [Figura 26)], uma vez que esta é uma região onde há uma menor interação das espécies ativas do plasma com o substrato onde se deseja a deposição. Quanto menor for esta interação, mais característica-teflon o filme tende a ter (expresso por uma morfologia mais rugosa [Figura 27] e por uma banda de CF_2 maior e menos dispersa [Figura 28]). No caso de plasma pulsado, a produção se dá especialmente para baixos valores de *duty cicle* (inferiores a 50), uma vez que isto representa uma redução no percentual de fragmentação do monômero na parcela do tempo em que a fonte está ligada e uma redução do bombardeamento das espécies ativas pelo fato da fonte estar desligada na maior parte do tempo [48].



Figura 26: Reator capacitivo com eletrodos externos, com a identificação das posições dos substratos num reator: A=no plasma, B=a jusante do plasma (*downstream ou afterglow*); C=a montante do plasma (*upstream*) [10].



Figura 27: Efeito da posição do substrato representado pela morfologia (onde o sentido de 1-6 representa a transição do substrato localizado no centro plasma para uma posição bem a jusante do plasma) numa deposição CW-PECVD [48].



Figura 28: Efeito da posição do substrato representado pelo espectro XPS C 1s (onde o sentido de 1-3 representa a transição do substrato localizado no centro plasma para uma posição bem a jusante do plasma) numa deposição CW-PECVD [48].

A versatilidade da técnica de produção e o interesse industrial por recobrimentos do tipo-teflon podem ser exemplificadas na referência [6]. Ele apresenta a deposição de um recobrimento do tipo-teflon de 5µm de espessura, com aderência na faixa dos 3MPa, em um anel de aço inoxidável com 2 metros de diâmetro, com objetivo de tornar sua superfície lubrificante (Figura 29). Para tanto, recorreu-se a um sistema rf-PECVD desenvolvido especificamente para esta finalidade, sendo empregue a técnica de plasma pulsado (*duty cicle* de 50%, densidade de potência de 0,05 W/cm² e duração da deposição de 10 horas).



Figura 29: Fotografia de um anel de aço inoxidável (2 metros de diâmetros) no qual foi depositado um recobrimento *teflon-like* via técnica PECVD, provando a viabilidade do uso em componentes industriais de grandes dimensões [6].

3.8 Formação e crescimento dos filmes poliméricos de fluorcarbono

3.8.1 Modelo de crescimento ativado: plasma contínuo

O modelo de crescimento ativado (*activated-growth model* - AGM) foi proposto para descrever a formação e crescimento de recobrimentos poliméricos de fluorcarbono, a partir de um plasma contínuo (CW-PECVD), no final da década de 70, por um conjunto de trabalhos russos (Vinogradov et.al.), sendo posteriormente aprimorado e difundido pelos italianos (d'Agostino et.al), os quais o confrontaram com uma série de experimentos de modo a validá-lo. Atualmente este modelo é aceito para uma série de gases precursores, posições do substrato em relação ao plasma e para uma significativa faixa de potência e pressões (0,01 a 10 torr) [10].

Conforme apresentado na Tabela 2, diversas reações ocorrem quando da abertura de um plasma. A Eq. 4 descreve de modo generalista o processo de aparecimento das partículas carregadas (íons positivos e/ou elétrons) e dos radicais CF_x , a partir de uma mistura precursora contendo flúor, carbono e hidrogênio.

$$e + C_n F_{2n+2} + H_2 \xrightarrow{\text{plasma}} e + CF_x + F^* + HF + I^+$$
 (Eq.4)

A reação representada pela Eq.5 descreve a etapa de ativação, no qual as partículas carregadas interagem com o substrato já recoberto por uma primeira camada de polímero $(POL)_n$, modificando sua superfície (introduzindo instaurações, ruptura de cadeia, tensão, etc.), de modo a formar sítios ativos nos quais as reações de polimerização tomarão parte $(POL)_n^*$ [10]. A Eq. 6 representa o processo de desativação desta mesma superfície, que apesar de poder ocorrer de vários modos, foi simbolizado pela desativação que pode vir a ocorrer devido ao crescimento do polímero.

Os radicais CF_x são os grupamentos químicos básicos de crescimento (construção) do polímero. A partir da presença destas espécies no plasma (Eq. 4), duas possibilidades são possíveis, sendo descritas pela Eq. 7 em sentido (a), representando a recombinação destes radicais entre si ou com outras espécies insaturadas no plasma, gerando outras espécies maiores (C_yF_z), ou pela Eq. 7 em sentido (b), representando a ligação destes radicais com os sítios ativos da superfície polimérica, $(POL)_n^*$, contribuindo com o efetivo crescimento do polímero, $(POL)_{n+1}$ [10].

A reação Eq. 7 sentido (a) é favorecida para uma alta densidade de radicais CF_x , produzida a partir de sistemas que operam com alta energia (da ordem de 3 torr) e alta pressão (da ordem de 100W). Apesar das espécies C_yF_z terem a capacidade de se associarem em sítios ativos (Eq. 7 sentido (c)), sua contribuição ao crescimento do polímero é considerada marginal, sendo mais comum a ocorrência da condição limite, ditada por um aumento no tamanho destas espécies de tal ordem, que elas surgem como pós no próprio plasma (Eq. 7 sentido (d)) [10, 45].

$$e, I^{+} + (POL)_{n} \xrightarrow{K_{a}} (POL)_{n}^{*}$$
 (Eq.5)

$$(POL)_n^* \xrightarrow{K_d} (POL)_n$$
 (Eq.6)



Desta forma, a reação de interesse ao processo de formação e crescimento de recobrimentos é a genericamente representada pela Eq. 7 sentido (b), a qual congrega tanto a presença de radicais CF_x quanto a existência de um substrato previamente ativado por partículas carregadas. Esta reação predomina em sistema com pressões menores que 2 torr e potências menores que 50W, sendo prejudicada para aumentos de temperatura do substrato⁸ [10]. A tradução da Eq. 7 sentido (b) em taxa de polimerização (R_p) pode ser feita por meio da equação Eq. 8:

$$R_p = K_p [CF_x] \theta_{act}$$
(Eq.8)

onde K_p é a velocidade da reação de polimerização (constante) e θ_{act} é a fração da superfície efetivamente ativa. É possível estabelecer uma situação estacionária para θ_{act} envolvendo a Eq. 5 e Eq. 6 (ativação e desativação da superfície, respectivamente), a qual pode ser representada pela Eq.9:

$$\frac{d\theta_{act}}{dt} = K_a f(n_e)\theta_{pol} - K_d \theta_{act} = 0$$
 (Eq.9)

obtendo:

⁸ Aumentos de temperatura reduzem a taxa de polimerização. No modelo AGM, a energia de ativação é negativa e não segue a lei de Arrhenius [8].

$$\theta_{act} = \left(\frac{K_a}{K_d}\right) f(n_e) \theta_{pol}$$
(Eq.10)

onde $f(n_e)$ é uma função da densidade de partículas carregadas (íons positivos e/ou elétrons), θ_{pol} é a fração da superfície do polímero que não está ativada e K_a e K_d são as constantes de velocidade das reações de ativação e desativação, respectivamente.

Após algumas camadas de deposição é possível considerar uma situação onde a superfície está completamente desativada (isto é, $\theta_{pol}=1$). Substituindo θ_{act} da Eq. 10 na Eq.8, obtém-se:

$$R_p = \left(\frac{K_p K_a}{K_d}\right) [CF_x] f(n_e) = K[CF_x] f(n_e)$$
(Eq.11)

A taxa de polimerização obtida pelo modelo AGM para plasmas contínuos expressa pela Eq. 11 está condizente com o esperado experimentalmente, sendo a taxa de polimerização uma função direta da concentração de radicais CF_x e da densidade de partículas carregadas, como dito anteriormente. Os recobrimentos poliméricos são formados sob a forma de filmes planos, amorfo em algum grau e com a existência de algumas ligações cruzadas.



Figura 30: Esquema de crescimento do recobrimento polimérico por plasma contínuo (alta densidade de radicais e de sítios ativos), com respectiva imagem [45, 50].

3.8.2 Modelo de crescimento ativado: plasma pulsado

Em regimes de plasma pulsado, para baixos valores de *duty cycles* (DC < 10%) e longos períodos de ciclo (maiores que 100 ms), o modelo AGM deve ser adaptado/complementado pela Eq. 12, a fim de melhor traduzir os fenômenos físicos que estão ocorrendo. Neste tipo de regime, o sistema entrega energia ao plasma apenas em uma pequena parcela do tempo, fazendo com que a quantidade tanto de radicais quanto de partículas carregadas seja muito menor quando comparado ao que é produzido pelo regime de plasma contínuo. Por conseguinte, menos sítios são ativados na superfície do polímero [6]. Como em uma grande parcela do tempo não há descarga elétrica, há possibilidade tanto de dessorção dos poucos radicais já adsorvidos à superfície, como também há tempo para os mesmos realizarem difusões superficiais (K_{dif}). Estas difusões permitem a estes poucos radicais se rearranjarem pela superfície ($K_{a'}$), procurando regiões de mais baixa energia.

$$: \operatorname{CF}_{2(g)} + (\operatorname{POL})_n^* \xleftarrow{} : \operatorname{CF}_{2(\operatorname{ads})} \xrightarrow{K_{dif}} \xleftarrow{K_{a'}} (\operatorname{POL})_n \qquad (\operatorname{Eq.12})$$

Desta forma, a estrutura formada em regimes de plasma pulsado para baixos valores de *duty cycle* possui morfologia que se assemelha com pequenas tiras (*ribbon*), com um maior grau de ordenamento (cristalinidade) (Figura 31). A direção de crescimento destas pequenas tiras pode ocorrer tanto por coalescência de aglomerados de radicais quanto por adesão de radical que se difundem pela superfície, o que também confere a estrutura um caráter anisotrópico. Estas estruturas são, portanto, consequência da baixa densidade de radicais e sítios ativos, associado com uma alta difusão superficial dos radicais adsorvidos (Figura 31).



Figura 31: Esquema de crescimento do recobrimento polimérico por plasma pulsado com baixo DC (baixa densidade de radicais e sítios ativos com atuação de alta difusão superficial), com respectiva imagem [45, 50].

Em regimes de plasma pulsado para valores de *duty cycles* superiores a 10% mantendo-se longos períodos de ciclo, o modelo AGM complementado pela Eq. 12 continua válido. Entretanto, como a produção de radicais e partículas carregadas aumenta (aumento no número de sítios ativos) e o tempo para a difusão dos radicais diminui, a tendência é que os sítios ativos sejam preenchidos por radicais que se difundem em curto-alcance pela superfície, oriundo de quaisquer direções. Como consequência, há formação de um recobrimento com morfologia nodular, com característica muito mais isotrópica que antes (Figura 32).



Figura 32: Esquema de crescimento do recobrimento polimérico por plasma pulsado com médio DC (média densidade de radicais e sítios ativos com atuação de difusão superficial de curto-alcance), com respectiva imagem [45, 50].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação e deposição dos filmes

O silício é uma escolha comum como substrato quando da produção de filmes finos voltados à pesquisa, devido ao seu padrão de homogeneidade, planicidade e rugosidade. Isto facilita a caracterização mecânica e permite comparar os resultados obtidos com os dados da literatura. Por este motivo neste trabalho foram utilizados substratos de silício com dimensões de aproximadamente 1,0 x 1,0 cm, a partir da clivagem de uma bolacha (*waffer*) de silício (100), em sentindo longitudinal e transversal ao chanfro preexistente na bolacha.

A limpeza dos substratos foi feita por ultrassom, durante 15 minutos, em solução de álcool isopropílico. Este procedimento tem como função remover particulados e desengordurar a superfície. Posteriormente, os substratos foram imersos em água destilada e, em seguida, secos por meio de ar comprimido. A limpeza superficial é uma etapa essencial do processo de produção de filmes finos protetores, estando associada à qualidade do recobrimento a ser produzido. Há na literatura uma associação clara da limpeza superficial com a eficiência à corrosão que os recobrimentos podem desempenhar [51].

Após a limpeza, os substratos foram colocados dentro da câmara (ou reator) de deposição do sistema rf-PECVD (Figura 33). A câmara de deposição, de formato cilíndrico, com volume aproximado de 5 litros, possui duas placas internas, planas e paralelas. A placa inferior com diâmetro de 8 cm (área aproximada de 50 cm²) e ligada a fonte de radiofrequência é o catodo e a placa superior com diâmetro de 16 cm (área aproximada de 201 cm²), aterrada com o restante da câmara, é o anodo. A distância entre eletrodos (placas) é de 3,0 cm.



Figura 33: Sistema de deposição rf-PECVD do Laboratório de Recobrimentos Protetores COPPE/UFRJ (detalhe para a câmara de deposição).

Para cada deposição foram utilizados 4 substratos nas dimensões mencionadas anteriormente, que ficaram dispostos nos vértices de uma cruz imaginária. No centro desta formação, foi colocado um substrato menor, sem dimensão definida, cujo objetivo foi obter uma amostra com tamanho adequado para o equipamento de análise de composição química (XPS). A distribuição simétrica das amostras procurou evitar a criação de regiões heterogêneas no plasma, o que se refletiria em heterogeneidades entre amostras de uma mesma deposição. Enquanto os substratos no catodo (eletrodo inferior) apenas foram repousados em cima do mesmo, com uma máscara de vidro encobrindo um dos cantos dos substratos para permitir posterior avaliação da espessura do filme produzido, os substratos do anodo (eletrodo superior), por estarem sujeitos à gravidade, foram presos por meio de garras de alumínio (Figura 34). Estas garras tiveram, portanto, dupla função, a de prender os substratos e a de ser máscara para posterior avaliação da espessura do filme.



Figura 34: Disposição dos substratos no anodo.

Após a disposição dos substratos nos respectivos eletrodos de deposição (tendo as deposições com os substratos no catodo e as deposições com os substratos anodos ocorrido independentemente uma da outra), a câmara era devidamente fechada e um vácuo com pressão de base menor que 10^{-5} bar era realizado, de modo a contribuir com a limpeza do sistema.

O gás de fluorcarbono precursor utilizado foi o 1,1,1,2 tetrafluoretano (CF₃CH₂F ou de forma simplificada $C_2H_2F_4$), também conhecido como HFC-134 ou R-134A , adquirido com sua pureza comercial. A pressão da câmara durante a deposição foi mantida o mais constante possível por meio de controladores de fluxo. A escolha das pressões de deposição foi baseada na experiência em trabalhos prévios utilizando o mesmo sistema de deposição [52], bem como está de acordo com a faixa utilizada em outros artigos da área [9].

A Tabela 5 resume os principais parâmetros de deposição, comuns ao processo de deposição no catodo e no anodo.

P P	
Frequência da fonte rf	13,56 MHz
Distância entre eletrodos	3,0 cm
Gás precurssor	$C_2H_2F_4$
Fluxo de gás	15 sccm
Tempo de deposição	10 minutos
Temperatura do substrato	< 100°C

Tabela 5: Principais parâmetros de deposição.

4.1.1 Deposição no catodo

As deposições no catodo foram realizadas em duas etapas distintas e complementares. A primeira etapa do processo é relativa à criação de uma camada de adesão constituída de carbono amorfo entre o substrato e o recobrimento a ser formado. A necessidade desta camada de adesão já é bem conhecida desde o final da década de 80 e está relacionado ao fato do flúor presente no gás precursor ligar-se preferencialmente ao silício (substrato) formando o composto SiF₄. O composto SiF₄ dificulta a formação de camadas de carbeto de silício, principal responsável pela adesão entre o substrato de silício e o recobrimento desejado [21]. O resultado em escala microscópica da tentativa de depositar os recobrimentos sem a referida camada de adesão pode ser observado na Figura 35. Mesmo quando se completa a deposição, a

falta de adesão associado às tensões internas oriundas do processo fraturam/estilhaçam por completo o recobrimento obtido.



Figura 35: Estilhaçamento do recobrimento verificado quando da tentativa de deposição no catodo sem criação da camada de adesão.

O metano (CH₄) foi o gás precursor escolhido para criação da camada de adesão, uma vez que sua baixa taxa de deposição (quando comparado a de outros hidrocarbonetos) permite um melhor controle da espessura obtida em função do tempo. Com base nas taxas de deposição e nos resultados de adesão obtidos em trabalhos prévios utilizando o mesmo sistema em condições similares às propostas, foi previsto uma espessura de 10 nm para esta camada de adesão [52]. Entretanto, a medição desta espessura por meio de perfilometria de contato não atingiu precisão capaz de torná-la apresentável neste trabalho, mesmo que a espessura proposta estivesse contemplada na faixa de resolução (10 Å) do equipamento utilizado para medição [53] (conforme *Seção 4.2 Perfilometria de contato*). Os parâmetros utilizados para a produção da camada de adesão estão descritos na Tabela 6.

\mathbf{T}	1 • ~	1 1 1 1 ~	1 1 1	1 1 1	1 \
Tabela 6. Parametros d	a denocicao	da camada de adecao	(recohrimento a cei	' denocitado no cato	do L
radua d. raramends u	a ucposição	ua camada de adesao	(iccountinento a sei	ucpositado no cato	u0).
	1 3			1	

Gás Precursor	CH ₄
Fluxo de Gás	12 sccm
Pressão de base (vácuo)	10 ⁻⁵ Pa
Pressão de deposição	2 Pa
Tensão de autopolarização	350 Volts
Tempo de deposição	1 minuto
Temperatura do substrato	< 100°C

Após a formação da camada de adesão, o sistema de deposição foi purgado pelas bombas de vácuo para remover o metano remanescente, permitindo atingir novamente a pressão de base prevista, de modo a iniciar a segunda etapa do processo. A segunda etapa do processo é relativa à criação do recobrimento em si, a partir dos parâmetros de deposição já descritos na Tabela 5.

A produção de recobrimentos com o substrato localizado no catodo foi realizada em função da pressão de deposição e da energia fornecida pela fonte, traduzida em termos das tensões de autopolarizações (parâmetros estudados), abrangendo uma faixa discreta de combinações entre 0,05-0,2 torr e 150-750V, conforme mostra a Tabela 7.

-	Pressão (torr)			
	0,05	0,1	0,2	
Autopolarização (V)				
-150	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
-250	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
-350	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
-450	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
-550	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
-650	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
-750	\checkmark	\checkmark	-	

Tabela 7: Parâmetros estudados para a deposição no catodo.

4.1.2 Deposição no anodo

As deposições no anodo ocorreram em condições similares àquelas apresentadas para as deposições do catodo (Tabela 5), sendo a principal diferença (além da evidente localização do substrato) a ausência da necessidade da camada de adesão, o que implicou na deposição em apenas uma única etapa.

A produção de recobrimentos com o substrato localizado no anodo foi realizada em função da pressão de deposição e da energia fornecida pela fonte, traduzida pela potência real admitida no sistema (parâmetros estudados), abrangendo uma faixa discreta de combinações entre 0,05-0,2 torr e 5-60 W (Tabela 8). Não foi possível realizar deposições com potências superiores a 30 W para o maior valor de pressão avaliado (0,2 torr) devido à significativa formação de pós/particulados no plasma durante o processo de deposição (Figura 36). Esta formação não foi observada em trabalho com parâmetros de deposição e características do reator (áreas e distância entre eletrodos) similares (referência [45]), entretanto sua ocorrência é bem compreendida dentro do escopo dos mecanismos de crescimento para deposições a alta pressão e com altas energias associadas, estando assim justificada (Seção 3.8 Formação e crescimento dos filmes poliméricos de fluorcarbono).

	Pressão (torr)		
	0,05	0,1	0,2
Potência (W)			
5	\checkmark	\checkmark	\checkmark
10	\checkmark	\checkmark	\checkmark
20	\checkmark	\checkmark	\checkmark
30	\checkmark	\checkmark	\checkmark
40	\checkmark	\checkmark	-
50	\checkmark	\checkmark	-
60	\checkmark	\checkmark	-



Figura 36: Particulados originados no plasma quando das tentativas de deposição em potências superiores a 30W para pressão de 2 torr.

4.2 Perfilometria de contato

A perfilometria de contato é uma técnica de caracterização da topografia de superfície, realizada por meio da varredura de uma agulha mecânica (usualmente com ponta de diamante) ao longo da superfície de interesse. Alterações nos níveis verticais da superfície são percebidas pelo sistema piezoelétrico, do qual faz parte a agulha, sendo convertidos em sinais elétricos para interpretação digital em *software* específico. As medidas relativas à espessura (taxa de deposição), rugosidade e tensão interna dos recobrimentos foram obtidas por meio do perfilômetro *Dektak XT* da empresa Bruker (Figura 37) sendo processada pelo software *Vision64* que o acompanha comercialmente, cada qual conforme um procedimento experimental específico, que será descrito nas *Seções* que se seguem.



Figura 37: Equipamento DektakXT utilizando nas medições de espessura (taxa de deposição), rugosidade e tensão interna.

4.2.1 Espessura

A análise da espessura dos recobrimentos produzidos foi feita mensurando por meio de perfilometria a diferença de topografia (degrau formado) entre uma região da amostra que sofreu deposição e outra que, por estar encoberta (nas deposições do catodo por uma máscara de vidro e nas deposições do anodo por garra de sustentação), não sofreu deposição. O resultado da espessura que será apresentado foi a média dos valores obtidos para as todas as amostras pertencentes aquela deposição (isto é, quatro substratos de 1,0 x 1,0 cm e a amostra central menor), os quais, por sua vez, são a média de quatro medições realizadas em cada amostra. Os parâmetros de perfilometria utilizados para realização da medição da espessura estão apresentados na Tabela 9.

Raio da agulha	12,5 μm
Força aplicada	3 mg
Padrão predefinido para o perfil	Apenas picos
Comprimento de varredura	2000 µm
Velocidade de varredura	133 μm/s
Nivelamento da superfície	Sim [antes do degrau]

Tabela 9: Parâmetros utilizados na perfilometria para avaliar a espessura dos filmes produzidos.

Caso seja de interesse, os resultados de espessura também podem ser traduzidos para uma taxa de deposição média (razão da espessura pelo tempo de deposição), já que conforme apresentado na Tabela 5, o tempo de deposição foi padronizado em 10 minutos para todas as deposições.

4.2.2 Rugosidade

A rugosidade de recobrimentos é uma propriedade de superfície importante tanto do ponto de vista de proteção à corrosão, quanto do ponto de vista tribológico. Enquanto no primeiro, elevadas rugosidades permitem a estagnação/concentração de eletrólitos/íons, podendo catalisar reações de corrosão, no segundo, elevadas rugosidades constituem barreiras mecânicas ao deslizamento de partes móveis, aumentando o desgaste e até mesmo gerando arrancamentos de material, podendo causar uma diminuição na vida útil dos componentes aos quais estão associados [54].

A rugosidade representa uma medida da textura superficial ou topografia da superfície, mas não é uma grandeza de quantificação única. Sua definição prescinde de especificar uma fórmula matemática cuja solução melhor represente fisicamente qual a característica topográfica de interesse para aquela superfície. Usualmente, a fórmula mais usada é de rugosidade aparente (Ra), que mede o desvio médio de uma topografia a partir de sua linha média. A Figura 38 apresenta diferentes formas de definir a rugosidade com suas respectivas interpretações.



Figura 38: Alguma das diferentes formas de caracterizar a superfície em termos de rugosidade [53].

É importante perceber que qualquer topografia pode ser decomposta em duas componentes, uma associada a variações verticais de baixa frequência, conhecidas como perfil de forma (*waviness*), as quais são consequências dos processos de fabricação ou de fatores externos aplicados, e outra associada a variações verticais de alta frequência, conhecidas como perfil de rugosidade (*roughness*), mais frequentemente associadas a processos mecânico ou químico de desbaste ou polimento (Figura 37) [55]. A compreensão de rugosidade neste trabalho é relativa apenas às variações verticais de alta frequência, de alta frequência, ou seja, ao perfil de rugosidade.



Figura 39: Perfil de rugosidade (*roughness*) e perfil de forma (*waviness*) na topografia de uma superfície.

Os resultados da rugosidade aparente que serão apresentados foram a média dos valores de rugosidade aparente calculados para as quatro amostras de 1,0 x 1,0 cm de cada deposição, os quais, por sua vez, são a média de seis medições realizadas em cada

amostra, sendo metade dela realizadas num direção de medição e a outra metade em direção perpendicular à primeira. Os parâmetros de perfilometria utilizados para realização do ensaio de rugosidade estão dispostos na Tabela 10 e estão de acordo com as padronizações dispostas na norma [54].

Tubbla 10. Tu	unieros unizados na permometria para	availar a ragosidade dos mines produzidos.
	Raio da agulha	12,5 μm
	Força aplicada	3 mg
	Padrão predefinido para o pefil	Picos e vales
	Comprimento de varredura	2500 μm
	Velocidade de varredura	83 µm/s
	Nivelamento da superfície	Sim
	Filtro passa-alta (λc)	25 μm
	Método de aplicação do filtro	Regressão gausiana

Tabela 10: Parâmetros utilizados na perfilometria para avaliar a rugosidade dos filmes produzidos.

A utilização do filtro passa-alta para eliminar o fator de forma da superfície, e assim poder analisar apenas as alterações de nível verticais de alta frequência, deu-se consoante ao estabelecido na referência [53]. Ela estabelece que o comprimento de onda a ser utilizado pelo filtro deve ser de 1/100 do comprimento de varredura no caso de superfícies planas.

4.2.3 Tensão interna

A tensão interna ou residual em filmes finos aparece essencialmente durante o processo de deposição e tem origem análoga à criação de tensão interna existente em qualquer material quando submetido à um estado não-uniforme de deformação plástica. Esta deformação plástica não-uniforme pode surgir tanto dos deslocamentos relativos entre os átomos do filme e do substrato (presença de vínculos criados pelas ligações atômicas na interface filme-substrato que restringem estes deslocamentos), quanto de alterações na própria coordenação da rede do material (como ocorre nos recobrimentos de carbono amorfo). Portanto, em outras palavras e numa visão geral, as tensões internas são consequência de desbalanceamentos de forças e momentos atuantes, no qual a situação estática fica estabilizada por um mecanismo de resistência interna dos materiais (Figura 40).



Figura 40: Diferenças entre a tensão interna compressiva (côncava) e trativa (convexa) do ponto de do equilíbrio de forças e momentos.

Apesar das tensões internas serem auto-equilibradas, isto é, o divergente do tensor tensão ser nulo em qualquer ponto do material, estas tensões estão virtualmente presentes, e, portanto sempre se somam vetorialmente as tensões oriundas de carregamentos externos. Como a previsão e controle da tensão interna são geralmente inaplicáveis na prática devido a sua complexidade, em muitas situações a presença de tensões internas representa um incômodo, com consequências indesejáveis ao desempenho em vida do material. Estas consequências tornam-se ainda mais alarmantes quando as dimensões do material em questão diminuem, tanto pela natureza do processo de plasticidade que pode induzir deformações que inviabilizam o uso do material, quanto pela sua consequência sobre a adesão, que pode induzir de delaminações e fraturas [56].

Há atualmente um conjunto de técnicas empregadas para medição da tensão interna de filmes finos, que vão desde a difração de raio-x (alterações nas dimensões da rede cristalina unitária do material são percebidas, associadas à deslocamentos elásticos e transformadas em valores de tensão através de equações constitutivas), técnicas de espectroscopia (fotoluminescência e Raman), até as técnicas de medição de raio de curvatura (mais tradicionais). As técnicas para a medição do raio de curvatura podem ser baseadas em deflexão de cantilever, deflexão medida a laser ou medição da altura da deflexão, sendo estas últimas mais simples, as quais podem ser obtidas por perfilometria ou por interferometria ótica [57].

A determinação da tensão interna por raio de curvatura obtida por pefilometria se baseia na diferença de curvatura do substrato antes da deposição para a curvatura do conjunto substrato-recobrimento depois da deposição, sendo traduzida em tensão por meio da equação de Stoney (simplificada):

$$\sigma_{int} = \frac{4}{3} \frac{E_s t_s^2 \delta}{(1 - \nu_s) t_f L^2}$$
(Eq.13)

onde σ_{int} é a tensão interna medida em função da deflexão δ , do comprimento de varredura *L*, do modulo elástico *E*, do coeficiente de Poisson ν e da espessura *t*, donde os subscritos *f* e *s* designam as variáveis relacionadas ao filme e ao substrato, respectivamente.

O domínio de validade da equação de Stoney é estabelecido para as premissas: (i) tanto a espessura do filme quanto do substrato tem que ser pequenas em relação às dimensões laterais; (ii) a espessura do filme tem que ser bem menor que a do substrato; (iii) o substrato precisa ser homogêneo, isotrópico e linearmente elástico, e o material do filme, só isotrópico; (iv) efeitos de borda são desprezíveis; (v) todas as variáveis físicas, tais como módulo elástico e coeficiente de Poisson são invariantes na direção paralela a interface; (vi) todos os gradientes de tensão na direção da espessura são negligenciáveis e (vii) as deformações e rotações tem que ser infinitesimais [58].

É possível perceber que a medição da tensão interna conforme proposta pela equação supracitada não depende de conhecimento prévio acerca das propriedades mecânicas do filme (apenas da do substrato, que geralmente são bem conhecidas) e tão pouco da cristalinidade que ele possui, a que a torna interessante do ponto de vista prático, justificando seu amplo uso.

É importante notar também que a medida da tensão interna não é absoluta de uma amostra, mas sim relativa à região da amostra onde está se efetuando a medida. Por esta razão e com intuito de mitigar os efeitos dos demais erros experimentais (por exemplo, os erros de interferência devido às imperfeições superficiais e à existência de distorções na distribuição de tensões) foram realizadas quatro medições em cada amostra, sendo metade delas realizadas num direção e a outra metade em direção perpendicular à primeira⁹. Para tanto, foi utilizado o perfilômetro e seu respectivo software apresentados na Figura 37, com os parâmetros de ensaios explicitados na Tabela 11.

⁹ Como a equação de Stoney possui como premissa o estado plano de tensão ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$; $\sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$), em teoria não há necessidade de medição em duas direções perpendiculares, já que o valor da tensão deveria ser o mesmo.

r	
Raio da agulha	12,5 μm
Força aplicada	3 mg
Padrão predefinido para o pefil	Picos e vales
Comprimento de varredura	8000 μm
Velocidade de varredura	320 µm/s
Nivelamento da superfície	Sim
Filtro passa-baixa (λs)	800 µm
Método de aplicação do filtro	Regressão Gausiana

Tabela 11: Parâmetros utilizados na perfilometria para avaliar a tensão interna dos filmes produzidos.

Em relação aos parâmetros escolhidos para o ensaio cabem algumas observações. De modo análogo ao que foi realizado para a investigação da rugosidade (com o uso de filtro passa-alta), para a avaliação da tensão interna foi utilizado um filtro passa-baixa, visando eliminar as principais variações superficiais verticais de alta freqüência (deixando apenas aquelas relativas ao perfil de forma), tornando a medição da deflexão tanto mais precisa quanto possível. Adicionalmente, a opção de um comprimento de varredura de 80% do tamanho da amostra atende a recomendação de varrer o maior comprimento possível (superior a 70% da amostra) [59]. Agulhas de raio grosseiro (tal como a utilizada) também são adequadas a realização da medida, já que tal raio permite a varredura em altas velocidades sem que ocorra maiores chances de riscos.

4.3 Indentação instrumentada

4.3.1 Dureza e módulo elástico

A técnica de nanoindentação consiste um ciclo completo de indentação, compreendendo carregamento e descarregamento, baseando-se no conceito que, depois de cessado um carregamento que induz deformação plástica localizada em um material, parte do mesmo restitui-se como consequência exclusiva da recuperação elástica. A Figura 40 ilustra o ciclo de carregamento e o processo de indentação.



Figura 41: Processo de indentação. (a) esquema de um ciclo completo de indentação [60] (b) principais parâmetros geométricos da indentação [61].

Os principais parâmetros obtidos através do gráfico são o carregamento máximo $(P_{máx})$, a profundidade máxima de indentação $(h_{máx})$, a profundidade final após o descarregamento (h_f) e a inclinação da parte superior da curva de descarregamento (S = dP/dh), que possui dimensão de força por unidade de comprimento e é conhecida como rigidez de contato. Deste modo, a avaliação da dureza (H) de um material indentado fica determinada pela equação:

$$H = \frac{P_{máx}}{A} \tag{Eq.14}$$

e o módulo de elasticidade (E) fica determinado conforme as equações:

$$E_{ef} = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A}} \tag{Eq.15}$$

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}$$
(Eq.16)

onde A é a área de contato projetada, ν é o coeficiente de Poisson, E_{ef} é o modulo elástico efetivo, β é uma constante referente à geometria do indentador ($\beta = 0,75$; indentador de Berkovich) e o subscrito *i* indica as propriedades relativas ao material do indentador, enquanto sua ausência indica as propriedades relativas ao material indentado.

Apesar de ser contra-intuitivo que uma pessoa saiba o coeficiente de Poisson do material que se está analisando e não o use para estimar o seu módulo elástico, isto se torna razoável levando em conta que a estimativa através das relações convencionais produz um erro na ordem de 5% no valor de *E* para a maioria dos materiais [60].

Portanto, como se pode perceber, a determinação da dureza e do módulo elástico está condicionada ao conhecimento de S e de A. Oliver e Pharr [61] desenvolveram um método (aqui simplificado) para obter estes valores. O procedimento é iniciado ajustando a curva de descarregamento por uma lei de potência na forma:

$$P = \alpha \left(h - h_f \right)^m \tag{Eq.17}$$

onde α e m são duas constantes de ajuste.

A rigidez de contato S fica determinada pela diferencial analítica da equação anterior, no ponto onde a profundidade de indentação é máxima (h_f) , ou seja,

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{h=h_{máx}} = \alpha m \left(h_{máx} - h_f\right)^{m-1}$$
(Eq.18)

A área projetada A, por sua vez, é obtida por meio de equações empíricas, que são funções da profundidade de contato h_c (Figura 41). Assim, e por fim, como $A = f(h_c)$, é importante que se determine o valor de h_c , que é realizado conforme se segue:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \tag{Eq.19}$$

onde ε é uma constante associada a geometria do indentador.

O domínio de validade do método de Oliver-Pharr para determinação de S e A (e, portanto, para determinação da dureza e do módulo elástico) é estabelecido tendo como premissas que: (i) os materiais são isotrópicos; (ii) os materiais não apresentam deformação dependente do tempo (polímeros por serem viscoelásticos precisariam de um tratamento especial); e o contato material-indentador é de natureza exclusivamente elástica, ou seja, que não há ocorrência do fenômeno de empilhamento (*pile-up*) [61].

O *pile-up* é um fenômeno de plasticidade, onde a deformação do material quando indentado forma uma superfície ressaltada próxima à face do indentador, aumentando a área real do contato. O resultado final é uma marca de indentação com uma borda abaulada (Figura 42). A consequência do fenômeno é que a área calculada pelo método gráfico de Oliver-Pharr fica subestimada, superestimando o valor da dureza e do módulo elástico para valores até 60% e 30% maiores que os reais¹⁰, respectivamente [60].



Figura 42: Esquema do fenômeno de *pile-up*, cujo resultado é uma marca de indentação com borda abaulada [60],[62].

A susceptibilidade dos materiais ao fenômeno de *pile-up* é função do estado de encruamento (quanto mais encruado um material, menor sua susceptibilidade ao *pile-up*) e da combinação entre algumas de suas propriedades mecânicas (cujo conhecimento

¹⁰ O módulo elástico é menos influenciado pelo *pile-up* que a dureza, pois enquanto o primeiro é inversamente proporcional à raiz quadrada da área de contato projetada (Eq.15), o segundo é apenas inversamente proporcional a esta mesma área (Eq.14).

prévio não é trivial). Atualmente, a razão $h_f/h_{máx}$ é o parâmetro mais utilizado para identificar a ocorrência do fenômeno. Por *default*, valores no intervalo entre 0,875 < $h_f/h_{máx} \le 1$ estão associados a ocorrência do *pile-up*, sendo que para $h_f/h_{máx} > 0,7$ já é recomendado a observação microscópica da marca de indentação para verificar a sua ocorrência ou não [62]. Ainda neste contexto, é importante mencionar que devido a influência do substrato na distribuição da tensão durante uma indentação, filmes finos com baixa dureza depositados em substratos duros (por exemplo, numa razão de dureza de 1:10) também são suscetíveis ao *pile-up* [60].

O ensaio mecânico para avaliar a dureza e módulo elástico dos recobrimentos depositados foi realizado por meio do nanoindentador Agilent Nano-G200 com auxílio do seu respectivo *software* proprietário, o qual calculou os valores de interesse utilizando o método de Oliver-Pharr. Apenas uma das quatro amostras de 1,0 x 1,0 cm obtidas em cada deposição foi avaliada. Para tanto, foi realizada uma matriz 5x5 totalizando 25 indentações, estando cada indentação equidistante de suas vizinhas mais próximas por 25µm (para evitar a influência entre as medidas). O local para realização da matriz de indentações foi escolhido mediante observação microscópica prévia, visando mitigar erros experimentais relacionados a imperfeições superficiais de quaisquer naturezas.

Antes do início das indentações em uma nova amostra, o equipamento foi calibrado por meio de indentações em um padrão de quartzo fundido. O quartzo fundido, além de possuir propriedades mecânicas conhecidas, é isotrópico, de alta dureza e baixa rigidez (alta recuperação elástica), de fácil polimento, não oxida, possui propriedades superficiais semelhantes às volumétricas, além de ser economicamente viável [60]. O critério para avaliar se o equipamento estava adequado para realizar o procedimento foi que os resultados obtidos para o módulo elástico do quartzo fundido apresentassem uma dispersão inferior a 5% comparado àquele descrito no seu certificado de calibração.

A ponta do indentador foi de diamante com geometria Berkovich. Além da maior facilidade de fabricação e de possuir função de área semelhante à geometria Vickers (empregue em larga escala para ensaios de dureza convencionais), a ponta Berkovich é particularmente de interesse, uma vez que sua geometria gera um único ponto de contato do indentador com a superfície, mantendo a geometria da indentação mesmo para profundidades de penetração muito pequenas.
Devido à baixa espessura dos filmes produzidos (da ordem de poucos micra ou menos) e a grande dispersão dos resultados quando se tentou aplicar pequenos carregamentos (iguais ou menos a 0,25 mN), não foi possível respeitar o critério que propõe que a maior profundidade de indentação não pode ultrapassar 10% da espessura do filme, como forma de evitar a influência do substrato nos resultados [60]. Uma análise crítica dos resultados à luz da carga aplicada, profundidade de penetração e desta restrição experimental será tratada no *Capítulo 5*. RESULTADOS.

Um compilado dos parâmetros utilizados no ensaio de nanoindentação para avaliar a dureza e o módulo elástico dos filmes produzidos está apresentado na Tabela 12.

produzido	produžidos.					
Tipo de indentador	Berkovich TB14656					
Padrão da região de indentação	matricial 5x5					
Distância entre indentações	25 μm					
Total de indentações	25					
Carga aplicada	0,31 mN					
Tempo de aplicação da carga	15 s					
Tempo de manutenção na carga máxima	10 s					
Percentual de descarregamento	90%					
Coeficiente de Poisson	0.25 [filme] ¹ ; 0.197 [substrato]					

Tabela 12: Parâmetros utilizados na indentação para avaliar a dureza e o módulo elástico dos filmes produzidos.

¹ valor arbitrado

4.3.2 Coeficiente de atrito

A fim de obter uma noção das características tribológicas em condição ambiente dos filmes produzidos, foi proposto investigar o coeficiente de atrito dinâmico dos mesmos. Devido à fragilidade do substrato de silício, às dimensões das amostras e às baixas espessuras dos filmes produzidos (da ordem de poucos micra ou menos), foi utilizado o mesmo nanoindentador da análise de dureza e módulo elástico para realizar um ensaio de desgaste similar ao teste de reciprocação (*linear reciprocating test*).

Neste ensaio, a amostra foi repousada sobre uma mesa do equipamento, enquanto a contraparte formada pela ponta cônica de diamante do indentador produziu sobre a amostra um carregamento normal, constante e pré-determinado, deslizando linearmente em ciclos, sobre um comprimento também pré-determinado. Sensores dispostos no equipamento mensuraram a resposta do processo de fricção, descritos por meio da força lateral e da resposta da força normal. Uma vez que esta força lateral pode ser aproximada como uma reação da força de atrito, sua razão com a resposta da força normal é capaz de determinar o coeficiente de atrito dinâmico.

A ponta cônica de diamante foi utilizada devida sua axissimetria e diminuta concentração de tensão na ponta, sendo considerada pela literatura adequada a este tipo de ensaio [63]. Uma das limitações do experimento é que o software do equipamento não permite executar um número de ciclos de ida e volta superior a 99, devido sua capacidade de armazenamento de dados. Os principais parâmetros do ensaio de desgaste para avaliar o coeficiente de atrito dinâmico estão apresentados na Tabela 13.

Tipo de indentador	Cônico VR13898 (raio = 50 µm)
Carga aplicada	3 mN (anodo) 30 mN (catodo)
Número de ciclos	99
Comprimento da trilha de desgaste	500 μm
Velocidade do ensaio	50 µm/s
Região de margem (pré e pós trilha)	100 μm [20% do comprimento da trilha]
Carga de perfilometria	50 µN
Velocidade de perfilometria	50 µN/s

Tabela 13: Parâmetros utilizados no ensaio de desgaste para avaliar o coeficiente de atrito dinâmico.

A escolha da carga normal a ser aplicada pode ser previamente avaliada por meio do modelo de contato elástico hertziano, admitindo que a penetração não deva ser superior à espessura do recobrimento. Este modelo evidencia o aumento do raio de contato para aumentos da carga, expressando as tensões desenvolvidas por meio das propriedades mecânicas dos materiais envolvidos. Como raio da ponta cônica é muito maior que as profundidades de indentação, a interação indentador-superfície pode ser aproximada para um contato entre uma superfície esférica e um plano infinito (sem restrições), de tal modo que a pressão máxima ($p_{máx}$) fica descrita como:

$$p_{m\acute{a}x} = \frac{3F}{2\pi a^2} \tag{Eq.20}$$

onde F é a carga normal aplicada e a é o raio de contato, dado por:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3F}{4} \frac{(1 - v_1^2)/E_1 + (1 - v_2^2)/E_2}{1/r_1 + 1/r_2}}$$
(Eq.21)

onde ν é o coeficiente de Poisson, E é o módulo elástico e r é o raio das superfícies envolvidas (sendo $1/r_2 = 0$, indicando que o subíndice 2 representa o plano infinito). Em literatura aberta, o coeficiente de Poisson e o módulo elástico do diamante são considerados respectivamente 0,2 e 1050 GPa. Para todos os recobrimentos o coeficiente de Poisson foi arbitrado em 0,25, enquanto o módulo elástico foi diferente de acordo origem de deposição (anodo ou catodo), sendo o valor médio dos recobrimentos naquela origem o valor considerado para efeito de cálculo.

Por fim, de forma a permitir o rearranjo para se avaliar previamente a escolha da carga, tem-se a relação da profundidade de indentação (δ) com o raio de contato (a):

$$\delta = \frac{a^2}{r_1} \tag{Eq.22}$$

É interessante notar que, após a realização do ensaio (isto é, já de posse dos valores de indentação obtidos diretamente do equipamento), um processo similar poderia ser feito para se saber exatamente qual é o valor do coeficiente de Poisson dos recobrimentos.

4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não-destrutiva baseada na diferença de energia obtida quando fótons incidentes em frequências bem definidas são espalhados inelasticamente devido à interferência com os fônons do sólido investigado. Como os modos de vibração das estruturas de carbono possuem energias bem definidas, a caracterização estrutural via Raman destas estruturas é amplamente utilizada.

O espectro Raman do grafite cristalino é caracterizado por um pico em 1580 cm⁻¹ (pico ou modo G). Sendo o grafite policristalino, além do pico G, observa-se outro pico em 1350 cm⁻¹ (pico ou modo D), que está associado aos modos vibracionais resultantes dos planos de átomos de carbono que se tornam ativos devido à quebra de simetria da rede [5].

No caso de estruturas amorfas, o espectro Raman corresponde à vibração da densidade de estados ponderada por um fator, função do elemento que compõe a matriz. Especificamente nos recobrimentos a-C:H, o espectro Raman é dominado pela influência grafítica representada pela ocorrência de modos D e G, mesmo quando se tem grandes concentrações sp³. Isto ocorre porque os estados π existentes nas ligações sp² são de mais baixa energia quanto comparados aos do estado σ existentes nas ligações sp³, portanto, mais fáceis de serem polarizados. Como resultado, os sítios sp² traduzem intensidades Raman de 50 a 230 vezes maiores que os sítios sp³, tornando os últimos negligenciáveis. Neste ponto é importante destacar que o espectro Raman é controlado pela ordem/desordem dos sítios sp² e não pela fração de ligações sp² (apesar de influenciar indiretamente), como alguns poderiam ser induzidos a pensar [64].

As principais informações estruturais possíveis de serem obtidas pelo Raman estão associadas às posições e larguras dos modos D e G, as razões entre suas intensidades I_D/I_G , as quais usualmente produzem uma conclusão quando analisadas conjuntamente. A Figura 43 sintetiza esta análise para os recobrimentos de carbono amorfo. Como exemplo, há uma forte dependência da posição do modo G em relação à fração de sp² nos filmes a-C:H, donde maiores concentrações de sp² deslocam o modo G para maiores valores de número de onda.



Figura 43: Alguns fatores que afetam a posição e a intensidade dos picos G e D do espectro Raman para carbonos amorfos [5].

Apesar de teoricamente ser uma técnica não destrutiva, como o tempo de exposição e a intensidade da radiação incidente foram inicialmente regulados para fornecer a melhor qualidade de sinal, foi opção do trabalho em destinar amostras distintas de cada deposição para cada um destes ensaios. Para as amostras produzidas no catodo, o tempo de exposição foi de 10 segundos, enquanto para as amostras produzidas no anodo, o tempo de exposição foi de 60 segundos. O equipamento utilizado foi um Raman confocal de laser azul (comprimento de onda de 473 nm), dotado de detector CCD (*charge couple device*) e microscópio ótico com objetiva de 100x (Figura 44). Os espectros obtidos foram tratados por meio do software *OriginPro 8* com remoção de background e deconvolução por gaussianas dos picos de interesse (quando identificados).



Figura 44: Espectrômetro Raman NT-MDT do laboratório Van de Graaff (PUC-Rio) utilizado para caracterização estrutural dos recobrimentos [65].

5. RESULTADOS

5.1 Deposições e características superficiais dos recobrimentos

5.1.1 Espessura e taxa de deposição

A Figura 45 apresenta a evolução das espessuras dos recobrimentos produzidos no catodo em função da tensão de autopolarização e da pressão de deposição. Para todas as pressões investigadas, é observado que a espessura (ou taxa de deposição) cresce com o aumento da autopolarização até um determinado valor (o qual é deslocamento para maiores valores de autopolarização em função da diminuição da pressão) e, em seguida, começa a decrescer. Este comportamento sugere uma competição de fenômenos atuantes durante o processo de crescimento do recobrimento. A literatura apresenta que em filmes de DLC puro, considerando a frequência de 13,56 MHz, o aumento da tensão de autopolarização é traduzido por aumento monotônico da taxa de deposição [9, 52]. Este comportamento está bem traduzido apenas durante a parcela crescente da Figura 45, entretanto não expõe as razões que levam a diminuição da taxa de deposição.

A redução da taxa de deposição pode ser especulada como sendo consequência de um processo de *etching*, favorecido para um bombardeamento iônico energeticamente mais intenso (quando analisado pelo aumento da autopolarização) e quantitativamente mais numeroso (quando analisado pelo aumento da pressão).



Figura 45: Espessura dos filmes produzidos no catodo em função da tensão de autopolarização.

Também é observado que os valores da taxa de deposição para os recobrimentos produzidos no catodo são elevados, ultrapassando os 1800 Å/minuto no caso da

deposição com autopolarização de 550V e pressão de 0,2 torr. Como critério de comparação (partindo do mesmo sistema e de condições de deposição similares), os valores apresentados na Figura 45 são superiores aos encontrados na literatura para o acetileno (C_2H_2), conhecido pela sua alta taxa de deposição [66]. Isto provavelmente é devido ao menor potencial de ionização do $C_2H_2F_4$ em comparação com o C_2H_2 (devido à presença de flúor), o que implica em plasmas mais ionizados [8], e também devido ao menor potencial de dissociação do $C_2H_2F_4$ em comparação com o C_2H_2 (devido à ligação saturada entre carbonos ser energeticamente mais fraca que as ligações insaturadas).

A Figura 47 apresenta a evolução das espessuras dos recobrimentos produzidos no anodo em função da pressão de deposição e da potência dissipada no sistema. O aumento da taxa de deposição para aumentos de pressão está de acordo com uma maior disponibilidade de matéria precursora para polimerização, devido ao maior tempo de residência desta matéria no reator (fluxo de gás constante). A literatura aponta uma relação quadrática entre a pressão e a taxa de deposição em sistemas rf-PECVD de placas planas, para substratos localizados fora da região do plasma (relação válida até valores elevados de pressão, quando novas discussões são feitas) [67]. Este comportamento é observado de forma qualitativa neste trabalho, a despeito exatamente da transição entre polimerização na superfície do substrato para a polimerização no próprio plasma (cujo início é evidenciado na deposição de 0,2 torr e 40 W), causando nitidamente uma alteração no padrão gráfico.

Em relação à potência dissipada no sistema, é observado um crescimento da taxa de deposição quando se aumenta a potência (para potências mais baixas), com posterior tendência de diminuição da taxa para potências ainda maiores. Este comportamento sugere um processo competitivo entre a ativação de sítios para polimerização e sua desativação, sendo este último descrito como consequência do aparecimento de *etching* causado pelo aumento da energia dos íons no plasma quando em altas potências (Figura 46) [34].



Figura 46: Efeito da energia dos íons no processo de ativação e desativação/*etching* de filmes poliméricos de fluorcarbono depositados por plasma contínuo em sistemas rf-PECVD [34].



Figura 47: Espessura dos filmes produzidos no anodo em função da potência entregue ao sistema.

Como forma de poder comparar os resultados das taxas de deposição do catodo e do anodo, foi criada uma curva de dependência entre potência dissipada no plasma e o potencial de autopolarização para o sistema rf-PECVD utilizado, nas condições específicas de deposição já descritas pela Tabela 5. Esta curva está apresentada na Figura 48. A partir da dependência entre potência e autopolarização, também foi possível obter experimentalmente a validade do fundamento que originou Eq. 2, que diz que a tensão de autopolarização em sistemas rf-PECVD é uma função linear da raiz quadrada da razão entre potência pela pressão [9]. Este resultado está apresentado na Figura 49.



Figura 48: Dependência entre potência dissipada e tensão de autopolarização.



Figura 49: Comprovação da relação linear existente entre a tensão de autopolarização com a raiz quadrada da razão da potência pela pressão.

A Figura 50 apresenta a comparação entre as taxas de deposição associadas ao catodo e ao anodo (em função da potência) para as pressões de 0,05, 0,1 e 0,2 torr, respectivamente. É possível perceber que, apesar das diferenças nos mecanismos de formação e crescimento dos filmes (que acabam por originar recobrimentos distintos), a dominância de ambos os processos pelas espécies neutras, de maior concentração no plasma, resulta em um comportamento similar para as taxas de deposição em ambos os eletrodos, para um mesmo sistema rf-PECVD. Por efeito, a principal diferença, evidenciada nas maiores taxas de deposição para as deposições do catodo (curvas do catodo deslocadas ligeiramente para esquerda e para cima quando comparadas àquelas

do anodo), deve-se a intensidade o bombardeamento iônico, desejado e fundamental para a formação dos recobrimentos de carbono amorfo (pelo mecanismo de subimplantação iônica) e apenas necessário, numa intensidade muito mais restrita, à formação dos polímeros por plasma no anodo (para ativação superficial).



Figura 50: Comparação das espessuras obtidas nas deposições do catodo e do anodo em função das pressões de deposição. (a) para p = 0.05 torr (b) para p = 0.1 torr (c) para p=0.2 torr.

5.1.2 Rugosidade

As Figura 51 e Figura 52 apresentam os resultados da rugosidade aparente dos recobrimentos produzidos no anodo e no catodo, respectivamente. Independente do local onde ocorreu a deposição, não é observada nenhuma tendência no comportamento da rugosidade, nem com a pressão e nem com a energia do processo. Apesar de em alguns casos, a comparação destes valores com a rugosidade da superfície do substrato de silício sem deposição poder chamar atenção devido a escala utilizada nas figuras, é de se mencionar que a rugosidade do substrato é extremamente baixa (3,6 Å). De forma

que, para todos os casos, a rugosidade dos recobrimentos foi muito inferior à metade dos comprimentos de onda do espectro da luz visível, ou seja, os recobrimentos mantiveram a característica especular que o substrato possui.



Figura 51: Rugosidade aparente dos recobrimentos produzidos no anodo.



Figura 52: Rugosidade aparente dos recobrimentos produzidos no catodo.

Complementarmente à análise da rugosidade, foram realizadas micrografias da superfície e da secção transversal dos recobrimentos por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 53 exemplifica os resultados para os recobrimentos produzidos no catodo, enquanto a Figura 54 exemplifica os resultados para aqueles produzidos no anodo. Os filmes mostraram serem planos, homogêneos e densos na ordem de resolução avaliada, sem formação de estruturas específica ao longo da espessura. A análise por energia dispersiva (EDS), que fornece a composição química qualitativa ao longo de um campo subsurperficial, demonstrou que além de flúor, carbono e silício (substrato), há também presença de oxigênio. Considerando o pré-

vácuo do sistema, a ausência de vazamentos e a pureza de 99,99% do gás precursor, conclui-se que a absorção de oxigênio deve estar associada a um processo de degradação oxidativa, posterior ao processo de deposição, corroborando a característica de que materiais produzidos por polimerizações por plasma em modo contínuo aprisionam alta quantidade de radicais livres em sua estrutura (*Seção 3.7.1 Técnica de plasma contínuo*). É recomendado uma avaliação quantitativa da composição química superficial dos filmes por meio da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS).



Figura 53: Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal do recobrimento produzido no catodo a pressão de 0,1 torr e autopolarização de 550 V.



Figura 54: Micrografia eletrônica de varredura do recobrimento produzido no anodo a pressão de 0,1 torr com potência de 40W. (a) superfície (b) seção transversal



Figura 55: Composição química qualitativa de uma região subsuperficial de um recobrimento produzido no anodo.

5.2 Análise estrutural

5.2.1 Espectroscopia Raman (recobrimento do anodo)

A Figura 56(a) apresenta um espectro Raman característico obtido para os recobrimentos produzidos no anodo, na região relativa aos picos do carbono, após remoção do *background*. Uma análise visual (por meio de comparação com a Figura 56(b) da literatura) não permite identificar com clareza a presença de nenhum dos picos característicos das estruturas de carbono. Não obstante, a elevada fluorescência de fundo observada durante a realização do ensaio é um indicativo que os recobrimentos produzidos no anodo são constituídos por uma estrutura de caráter polimérico rica em flúor [24].



Figura 56: Espectros Raman (a) do recobrimento produzido no anodo a p=0,05 torr e P=20W. (b) típicos para estruturas de carbono (exemplo da literatura [5]).

5.2.2. Espectroscopia Raman (recobrimentos do catodo)

As Tabela 14, Tabela 15 e Tabela 16 apresentam os principais parâmetros obtidos das deconvoluções por gaussianas dos picos encontrados nos espectros Raman dos recobrimentos produzidos no catodo. A identificação com clareza dos picos G e D e a presença de flúor na composição do gás precursor, indicam que a natureza dos recobrimentos é de carbono amorfo, nomeadamente carbono amorfo fluorado (DLC-F). Esta hipótese é corroborada observando que, para todos os casos, a posição do pico G está deslocada para maiores valores de número de onda quando comparado aos recobrimentos de carbono amorfo produzidos a partir de CH_4 (isto é, sem flúor), no

mesmo sistema e para condições de deposição similares (pico G a 1561 cm⁻¹ [68]). Conforme a *Seção 3.3 Filmes de carbono amorfo fluorado (DLC-F)*, a incorporação de flúor em filmes de carbono aumenta a quantidade e/ou do tamanho dos domínios grafíticos (extensão das cadeias e dos anéis sp²).

Todos os espectros nas regiões relativas aos picos do carbono, subtraídos das respectivas linhas de base e deconvoluídos pelas duas gaussianas nos dois picos identificados, estão disponibilizados no $AP \hat{E}NDICE A$.

Tabela 14: Resultados da espectroscopia Raman para os recobrimentos produzidos no catodo a p=0,05 torr.

Autopolorização	Pico D		Pic	co G	
	Posição	Largura	Posição	Largura	Razão I _D /I _G
(*)	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	
150	1374,5	145,3	1582,2	88,0	0,73
250	1374,1	131,3	1579,2	85,3	0,70
350	1387,5	184,6	1585,1	99,3	0,54
450	1391,9	207,2	1585,7	109,0	0,54
550	1425,9	309,1	1583,0	102,9	0,67
650	1428,1	289,5	1584,3	103,5	0,65
750	1422,8	288,9	1591,2	99,4	0,70

Tabela 15: Resultados da espectroscopia Raman para os recobrimentos produzidos no catodo a p=0,1 torr.

Autopolorização	Pico D		Pic	co G							
	Posição	Largura	Posição	Largura	Razão I _D /I _G						
(')	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})							
150	1378,9	123,5	1577,3	84,9	0,80						
250	1379,1	119,8	1582,0	81,7	0,93						
350	1388,0	151,6	1590,6	94,0	0,56						
450	1397,8	189,6	1593,2	95,0	0,55						
550	1407,5	262,9	1598,0	86,5	0,65						
650	1420,1	300,1	1597,3	86,2	0,77						
750	1398,8	227,7	1591,2	99,5	0,59						

Tabela 16: Resultados da espectroscopia Raman para os recobrimentos produzidos no catodo a p=0,2 torr.

Autopolorizooão	Pico D		Pic	co G	
	Posição	Largura	Posição	Largura	Razão I _D /I _G
(*)	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	
150	1368,0	117,1	1580,6	78,4	0,77
250	1375,3	131,7	1582,2	83,4	0,80
350	1385,9	150,3	1589,1	85,2	0,51
450	1391,7	167,7	1591,5	89,8	0,51
550	1403,4	255,6	1600,9	83,4	0,66
650	1414,0	278,0	1600,9	86,2	0,72

A Figura 57 apresenta graficamente a evolução dos deslocamentos dos picos G e D em função da autopolarização, enquanto a Figura 58 apresenta a razão das intensidades destes picos. Em todas as pressões estudadas, há uma tendência de aumento no deslocamento de ambos os picos para incrementos de autopolarização, indicando novamente um aumento na quantidade e/ou no tamanho dos clusters grafíticos que compõem a estrutura dos recobrimentos. Todavia, é comum que aumentos na fração de ligações sp² nos recobrimentos de carbono amorfo sejam acompanhados também por aumentos na razão I_D/I_G [5], o que não é observado na Figura 58 (não houve um comportamento definido para a razão I_D/I_G em função da autopolarização). Este comportamento sugere que não há um aumento no teor de flúor incorporado em função da autopolarização e que, eventualmente, pode inclusive não estar havendo aumento na fração sp² com o aumento da autopolarização, mas sim, outras mudanças de ordem estrutural, ainda mais considerando que a fluorescência de fundo é grande também para os recobrimentos produzidos no catodo.

O grau de desordem estrutural está intimamente associado à largura a meia altura (FWHM) do modo D, sendo que quanto mais desordenado a estrutura dos filmes, maior será a largura do pico [65]. A Figura 59 mostra FWHM maiores para maiores valores de autopolarização. A criação defeitos estruturais em decorrência de maiores energias de bombardeamento deve ser a explicação mais provável desta observação.





Figura 57: Deslocamentos Raman do pico D e G dos recobrimentos produzidos no catodo. (a) para pressão de 0,05 torr (b) para pressão de 0,1 torr (c) para pressão de 0,2 torr.



Figura 58: Razão das intensidades do pico D e G em função da autopolarização.



Figura 59: Largura a meia altura (FWHM) do pico D em função da autopolarização.

5.3 Propriedades mecânicas

5.3.1 Tensão interna

A Figura 60 representa a média das maiores deflexões (curvaturas) medidas por meio de perfilometria para cada uma das amostras (recobrimento-substrato) de uma deposição, sendo a Figura 60(a) relativa àquelas amostras depositadas no anodo e a Figura 60(b) relativa àquelas amostras depositadas no catodo. A região hachurada de \pm 0,25 µm representa os limites de curvatura considerados para o substrato sem recobrimento. Esta região foi arbitrada com base em dezenas de medições e adotada como constante para fins de simplificação. A partir dos resultados é possível concluir que a deflexão de todos os filmes depositados no anodo é da mesma ordem de grandeza daquela considerada para o substrato sem recobrimento, sem nenhuma predileção aparente de concavidade (se côncava ou convexa). De modo que, a tensão interna destes filmes, caso exista, está abaixo do limite de sensibilidade da técnica utilizada.



Figura 60: Medida da deflexão máxima da amostra (recobrimento-substrato), onde valores positivos representam superfícies convexas e valores negativos superfície côncavas. Região rachurada representa os limites considerados de curvatura do substrato antes das deposições. (a) para amostras depositadas no anodo (b) para amostras depositadas no catodo.

Em relação aos recobrimentos produzidos no catodo, a curvatura daqueles produzidos para valores mais baixos de autopolarização também está compreendida na região equivalente a curvatura do substrato, impossibilitando uma avaliação. Entretanto, há uma tendência de aumento não-monotônico da deflexão com a autopolarização, permitindo que recobrimentos depositados com maior energia de bombardeamento possam ter sua tensão interna avaliada. A Figura 61 apresenta os resultados das tensões

internas calculadas a partir das deflexões situadas fora da região hachurada. Para tanto, foi utilizada a equação simplificada de Stoney (Eq. 13), sendo o valor da deflexão introduzido na fórmula apenas a do conjunto recobrimento-substrato (já que a média da região de curvatura do substrato é zero).



Figura 61: Avaliação da tensão interna presente nos recobrimentos produzidos no catodo.

Os resultados mostram que a tensão interna desenvolvida nos recobrimentos produzidos pelo catodo é de natureza compressiva, como é típico em filmes de carbono amorfo. O maior valor médio de tensão compressiva obtida foi da ordem de 0,55 GPa, próximo ao limite inferior referenciado para os DLC sem dopante (0,2-2GPa [69]), corroborando o esperado efeito de relaxação da estrutura promovido pela incorporação do flúor, detalhadamente explicado na *Seção 3.3 Filmes de carbono amorfo fluorado (DLC-F)*. Por efeito, é esperado que a produção de DLC espessos seja mais facilmente alcançada a partir de uma estratégia de dopá-los com flúor, uma vez que delaminações e fraturas durante o processo de deposição (devido as altas tensões internas) seriam dificultadas (o que pode ser um aspecto tecnológico interessante no desenvolvimento de recobrimentos protetores contra desgaste).

Apesar de não ser observada nenhuma evolução nos valores de tensão interna em função, e na faixa, da autopolarização utilizada, é possível perceber uma ligeira tendência de redução da tensão interna com o aumento da pressão de deposição, especialmente quando se compara os resultados das amostras depositadas a 0,05 torr e 0,2 torr. Esta característica está condizente com a Eq. 2 que prediz que a energia de bombardeamento dos íons varia inversamente a pressão de deposição, corroborando a esperada influência da energia de bombardeamento na promoção da tensão interna deste tipo de recobrimento.

Por fim, comparando os resultados da Figura 10 com a evolução da tensão interna pela concentração de flúor em recobrimentos DLC-F apresentada na referência [21], pode-se ainda estimar a concentração atômica de flúor nos recobrimentos produzidos no catodo entre 20-40 at.%.

5.3.2 Dureza e módulo elástico (recobrimento do anodo)

As Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19, e as Figura 62 e Figura 63, apresentam os resultados de dureza e módulo elástico dos recobrimentos produzidos no anodo para uma carga de indentação de 0,31 mN, a menor carga de indentação na qual o equipamento conseguiu efetuar o ensaio de maneira confiável (conforme mencionado na *Seção 4.3.1 Dureza e módulo elástico*, cargas menores produzem grande dispersão dos resultados indicando incapacidade do sistema de se estabilizar e realizar as medições).

Em todos os ensaios, as indentações ficaram restritas às espessuras dos respectivos recobrimentos. Entretanto, as baixas espessuras dos recobrimentos produzidos nas potências de 5 W e 10 W (para todas as pressões – conforme Figura 47), recomendaram novas deposições, a partir dos mesmos parâmetros, porém com tempos de deposição maiores (os quais variaram entre 60 a 80 minutos). Com estes novos recobrimentos sendo produzidos e avaliados, em nenhum dos casos houve indentação penetrando mais do que um terço da espessura do recobrimento.

Potência (W)	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)	Espessura do recobrimento (µm)	Penetração indentador (µm)	% penetração na espessura do recobrimento
5	$0,34 \pm 0,02$	$8,76 \pm 0,28$	$0{,}653 \pm 0{,}02$	0,215	33
10	$0,\!32\pm0,\!01$	$5{,}28 \pm 0{,}21$	$1{,}587 \pm 0{,}06$	0,234	15
20	$0{,}92\pm0{,}02$	$11,\!27\pm0,\!02$	$0,\!497\pm0,\!05$	0,145	29
30	$0,\!88 \pm 0,\!02$	$11,\!15\pm0,\!03$	$0{,}608 \pm 0{,}04$	0,147	24
40	$1,\!49\pm0,\!02$	$13,\!48\pm0,\!04$	$0,\!673\pm0,\!01$	0,122	18
50	$1{,}28\pm0{,}02$	$12,\!16\pm0,\!03$	$0{,}689 \pm 0{,}01$	0,130	19
60	$1{,}73\pm0{,}02$	$15{,}54\pm0{,}05$	$0{,}606 \pm 0{,}02$	0,112	19

Tabela 17: Dureza e módulo elástico dos recobrimentos produzidos no anodo para pressão de 0,05 torr, com carga de indentação de 0,31 mN. Os recobrimentos que foram reproduzidos com um tempo de deposição maior encontram-se destacados em tom cinza.

Potência (W)	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)	Espessura do recobrimento (µm)	Penetração indentador (µm)	% penetração na espessura do recobrimento
5	$0,\!25\pm0,\!01$	$6{,}53\pm0{,}16$	$1,\!103\pm0,\!04$	0,251	23
10	$0,\!26\pm0,\!01$	$5{,}14\pm0{,}15$	$1{,}619 \pm 0{,}14$	0,255	16
20	$0{,}56\pm0{,}01$	$8{,}90\pm0{,}14$	$0,\!740\pm0,\!03$	0,180	24
30	$0{,}71\pm0{,}02$	$7,\!85\pm0,\!08$	$1,\!029\pm0,\!03$	0,170	17
40	$0,\!96\pm0,\!02$	$8{,}58\pm0{,}11$	$1,\!148\pm0,\!03$	0,153	13
50	$1,\!08 \pm 0,\!09$	$9,71 \pm 0,4$	$1,\!083\pm0,\!06$	0,152	14
60	$1,\!48\pm0,\!10$	$12,\!22\pm0,\!39$	$1,\!003\pm0,\!03$	0,130	13

Tabela 18: Dureza e módulo elástico dos recobrimentos produzidos no anodo para pressão de 0,1 torr, com carga de indentação de 0,31 mN. Os recobrimentos que foram reproduzidos com um tempo de deposição maior encontram-se destacados em tom cinza.

Tabela 19: Dureza e módulo elástico dos recobrimentos produzidos no anodo para pressão de 0,2 torr, com carga de indentação de 0,31 mN. Os recobrimentos que foram reproduzidos com um tempo de deposição maior encontram-se destacados em tom cinza.

Potência (W)	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)	Espessura do recobrimento (µm)	Penetração indentador (µm)	% penetração na espessura do recobrimento
5	$0{,}22\pm0{,}00$	$6{,}73 \pm 0{,}09$	$1,031 \pm 0,01$	0,265	26
10	$0,\!20\pm0,\!00$	$4{,}68 \pm 0{,}07$	$2,\!028\pm0,\!16$	0,285	14
20	$0,\!38\pm0,\!01$	$10,\!19\pm0,\!15$	$0{,}668 \pm 0{,}03$	0,205	31
30	$0,\!44\pm0,\!01$	$6{,}61\pm0{,}08$	$1,062 \pm 0,04$	0,207	20
40	$0,\!23\pm0,\!00$	$5{,}51\pm0{,}08$	$1,\!818\pm0,\!03$	0,272	15



Figura 62: Dureza dos recobrimentos no anodo, obtida no ensaio de indentação com a menor carga exequível (0,31 mN) [linha pontilhada apenas um guia visual].



Figura 63: Módulo elástico dos recobrimentos no anodo, obtida no ensaio de indentação com a menor carga exequível (0,31 mN) [linha pontilhada apenas um guia visual].

Complementarmente, a validação metodológica do ensaio é ratificada por meio da Figura 64, onde em (a) exemplifica-se um conjunto de curvas de carregamentodescarregamento obtidas, que obedecem à lei de potência, sem quaisquer indicativos de danos à integridade do recobrimento durante carregamento, enquanto em (b) comprovase um baixo valor de *drift* térmico (mensurado imediatamente após o descarregamento), dispensando a necessidade de quaisquer correções na curva original obtida.



Figura 64: Representação do processo de indentação dos recobrimentos do anodo (exemplo para o recobrimento produzido a uma pressão de 0,05 torr e potência de 50 W). (a) ciclo completo de indentação. (b) análise do *drift* térmico.

A dureza dos recobrimentos produzidos no anodo se situaram entre 0,2 e 1,73 GPa, ou seja, entre uma e duas ordens de grandeza superior ao teflon comercial (0,05 GPa [70]), mas inferiores ao valor de um carbono amorfo fluorado como será visto mais adiante. O módulo elástico se situou entre 4,6 e 15,5 GPa. Dureza e módulo elástico aumentaram de forma não monotônica em função do aumento da potência do sistema (a exceção da deposição a 0,2 torr cujo comportamento não permite tal afirmação) e diminuíram com o aumento da pressão de deposição, indicando uma tendência do aumento destas propriedades mecânicas para aumentos de energia das partículas carregadas no plasma. Entretanto, não é possível correlacionar a maior energia das partículas carregadas com a maior criação de sítios ativos, posto que a evolução da dureza e módulo elástico com a pressão (Figura 62 e Figura 63) é o oposto da evolução da taxa de deposição com a pressão (Figura 47). Uma explicação do por que uma diminuição da quantidade de matéria (menor pressão) durante a deposição está proporcionando um maior ordenamento (ou uma maior quantidade de ligações cruzadas no recobrimento - teoria que fundamenta a melhoria das propriedades mecânicas em polímeros) necessitaria ser formulada.

Como a proporção entre a dureza do substrato e dureza do recobrimento foi elevada, quase sempre superior a 10:1, buscou-se também verificar a existência ou não do fenômeno de *pile-up*. A Figura 65 apresenta a razão entre a profundidade final de indentação após o descarregamento e a profundidade máxima de indentação $(h_f/h_{máx})$ em função das potências de deposição. O resultado é coerente com a evolução da dureza com a potência, corroborando que recobrimentos mais macios são os mais suscetíveis ao fenômeno por apresentarem $h_f/h_{máx} > 0,70$. Entretanto, não é possível afirmar que o fenômeno está ocorrendo nos recobrimentos que foram depositados a potências mais baixas, uma vez que a comprovação inequívoca ocorre apenas por meio da análise das imagens da indentações por meio de microscopia de alta resolução.



Figura 65: Razão entre a profundidade final de indentação após o descarregamento e a profundidade máxima de indentação $(h_f/h_{máx})$ em função das potências de deposição.

5.3.3 Dureza e módulo elástico (recobrimento do catodo)

As Tabela 20, Tabela 21 e Tabela 22, e as Figura 66 e Figura 67, apresentam os resultados de dureza e módulo elástico dos recobrimentos produzidos no catodo para uma carga de indentação de 0,31 mN. Analogamente ao que ocorreu para alguns filmes do anodo, o recobrimento do catodo caracterizado pela potência de 5 W e pressão de 0,05 torr também foi depositado novamente, aumentando o tempo de deposição para 60 minutos. Da mesma forma, nenhuma indentação penetrou mais do que um terço da espessura do recobrimento.

Potência (W)	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)	Espessura do recobrimento (µm)	Penetração indentador (µm)	% penetração na espessura do recobrimento
5	$2,\!45\pm0,\!18$	$16,\!46 \pm 0,\!64$	$1,\!810\pm0,\!02$	0,102	6
10	$2,\!87\pm0,\!09$	$\textbf{28,99} \pm \textbf{0,48}$	$0,\!360\pm0,\!01$	0,083	23
20	$4,\!06\pm0,\!33$	$32,\!77\pm0,\!76$	$0{,}502\pm0{,}02$	0,074	15
30	$4,\!76\pm0,\!20$	$35,\!46 \pm 0,\!77$	$0,\!634 \pm 0,\!02$	0,071	11
40	$5,\!16\pm0,\!24$	$37{,}30\pm0{,}82$	$0,\!753\pm0,\!02$	0,067	9
50	$5{,}53 \pm 0{,}20$	$39,\!39 \pm 0,\!03$	$0,\!760\pm0,\!02$	0,065	9
60	$5{,}14\pm0{,}20$	$37,52 \pm 0,48$	$0,\!759\pm0,\!01$	0,067	9

Tabela 20: Dureza e módulo elástico dos recobrimentos produzidos no catodo para pressão de 0,05 torr, com carga de indentação de 0,31 mN.

Potência (W)	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)	Espessura do recobrimento (µm)	Penetração indentador (µm)	% penetração na espessura do recobrimento
5	$1{,}54\pm0{,}05$	$20{,}29\pm0{,}52$	$0,367 \pm 0,03$	0,109	30
10	$2{,}34\pm0{,}11$	$19{,}01\pm0{,}47$	$0{,}817 \pm 0{,}02$	0,099	12
20	$3{,}55\pm0{,}35$	$26{,}74\pm2{,}94$	$0,\!993 \pm 0,\!04$	0,093	9
30	$4{,}22\pm0{,}22$	$30,\!12\pm0,\!61$	$1,\!078\pm0,\!04$	0,075	7
40	$4,92 \pm 0,21$	$33,\!95 \pm 0,\!81$	$1,\!150\pm0,\!07$	0,071	6
50	$5,\!16\pm0,\!24$	$35,\!14\pm0,\!70$	$1,\!224 \pm 0,\!07$	0,069	6
60	$4{,}91\pm0{,}28$	$34{,}39\pm0{,}58$	$0,\!956\pm0,\!02$	0,071	7

Tabela 21: Dureza e módulo elástico dos recobrimentos produzidos no catodo para pressão de 0,1 torr, com carga de indentação de 0,31 mN.

Tabela 22: Dureza e módulo elástico dos recobrimentos produzidos no catodo para pressão de 0,2 torr, com carga de indentação de 0,31 mN.

Potência (W)	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)	Espessura do recobrimento (µm)	Penetração indentador (µm)	% penetração na espessura do recobrimento
5	$1,\!04\pm0,\!02$	$10,\!04\pm0,\!14$	$1,\!040\pm0,\!02$	0,143	14
10	$1{,}74\pm0{,}05$	$13{,}59\pm0{,}26$	$1,\!374\pm0,\!03$	0,118	9
20	$2,\!46\pm0,\!07$	$17{,}19\pm0{,}36$	$1{,}590\pm0{,}03$	0,100	6
30	$3{,}40 \pm 0{,}15$	$23,11 \pm 1,4$	$1,\!720\pm0,\!03$	0,088	5
40	$4{,}53\pm0{,}28$	$29{,}73 \pm 1{,}84$	$1,\!878\pm0,\!02$	0,083	4
50	$4{,}32\pm0{,}19$	$28{,}53\pm0{,}42$	$1,\!626\pm0,\!03$	0,067	4
60	-	-	-	-	-



Figura 66: Dureza dos recobrimentos no catodo, obtida no ensaio de indentação com a menor carga exequível (0,31 mN) [linha pontilhada apenas um guia visual].



Figura 67: Módulo elástico dos recobrimentos no catodo, obtida no ensaio de indentação com a menor carga exequível (0,31 mN) [linha pontilhada apenas um guia visual].

A Figura 68(a) exemplifica um conjunto de curvas de carregamentodescarregamento, sem quaisquer indicativos de danos à integridade do recobrimento durante carregamento, enquanto a Figura 68(b) comprova um baixo valor de *drift* térmico durante o ensaio.



Figura 68: Representação do processo de indentação dos recobrimentos do catodo (exemplo para o recobrimento produzido a uma pressão de 0,05 torr e autopolarização de 550 V). (a) ciclo completo de indentação. (b) análise do *drift* térmico.

Os valores de dureza dos recobrimentos produzidos no catodo se situaram entre 1 - 5,5 GPa, mesma ordem de grandeza da dureza dos aços carbono. Pela literatura, esta faixa de dureza está associada a filmes de DLC-F com teores de flúor entre 15-35 at.% [21]. Incorporações de flúor nesta faixa de valores podem ser consideradas elevadas para aplicações tecnológicas do DLC. Em relação ao módulo elástico, os valores se situam entre 10 e 40 GPa, mesma ordem de grandeza de metais mais dúcteis, como o chumbo e o magnésio [15].

É possível observar que as propriedades mecânicas aumentaram monotonicamente com o aumento da energia de autopolarização. Isto usualmente é interpretado pela influência do bombardeamento iônico na densificação do filme pelo mecanismo de subimplantação iônica, favorecendo a interligação da rede estrutural dos recobrimentos pelo aumento das ligações sp³ [5]. Entretanto, de acordo com a referência [71], para recobrimentos de carbono amorfo, é esperado que a nanodureza e o módulo elástico possuíssem uma relação inversa com a razão I_D/I_G , o que não foi comprovado neste trabalho.

Em verdade, esta aparente contradição entre os resultados das propriedades mecânicas e os resultados obtidos dos espectros Raman apenas corroboram as dúvidas quanto ao perfeito entendimento das mudanças estruturais que ocorrem nos carbonos amorfos, quando muito fluorados, em função da autopolarização (questão já apontada na própria *Seção 5.2.2. Espectroscopia Raman (recobrimentos do catodo)*). Como a estequiometria de flúor no gás precursor é alta, se por um lado espécies fluoradas devem estar tendo uma participação relevante no processo de bombardeamento iônico (criação de ligações insaturadas pelo processo de substituição de flúor pelo hidrogênio, favorecendo a formação de ligações sp³) para aumentos de autopolarização (provavelmente na forma dos radicais C-F₃), por outro lado, a concentração estimada de flúor nos recobrimentos produzidos também é alta (independente da autopolarização), e deve favorecer mudanças nos clusters grafíticos, mantendo uma hibridização sp², mas através dos radicais C-F₂.

Em relação ao comportamento das propriedades mecânicas em função da pressão de deposição, observou-se que dureza e módulo elástico diminuem com um aumento da pressão. Isto ocorre, pois quanto maior a pressão, menor a energia média por íons para o processo de bombardeamento, de modo que o aumento de pressão atua tornando menos efetiva a subimplantação iônica, e por conseguinte, tornando os recobrimentos mais macios [72].

5.4 Propriedades tribológicas

5.4.1 Coeficiente de atrito

Apesar da realização de 99 ciclos, os 10 primeiros ciclos já foram suficientes para estabilizar o coeficiente de atrito em função da trilha percorrida. Assim, as Figura 69 e Figura 70 apresentam os resultados do coeficiente de atrito dinâmico para os recobrimentos produzidos no anodo e catodo, respectivamente (para facilitar a comparação entre ambos, os eixos das coordenadas estão na mesma escala). A pressão de contato máxima calculada para as amostras do anodo (módulo elástico médio de 8,96 GPa) foi de 275 MPa, enquanto no catodo (módulo elástico médio de 27,49 GPa) foi de 1237 MPa. Todos as curvas de coeficiente de atrito em função do comprimento da trilha de desgaste estão apresentadas no *APÊNDICE B*.



Figura 69: Coeficiente de atrito dinâmico médio dos 10 primeiros ciclos para os recobrimentos produzidos no anodo, em função da pressão de deposição e da potência.



Figura 70: Coeficiente de atrito dinâmico médio dos 10 primeiros ciclos para os recobrimentos produzidos no catodo, em função da pressão de deposição e da autopolarização.

Analisados individualmente, não é perceptível nenhuma tendência no comportamento do coeficiente, nem com a pressão e nem com a energia do processo. Entretanto, a comparação por meio do valor médio entre todos os valores de cada gráfico permite perceber que o recobrimento produzido no anodo possui quase o dobro do valor do recobrimento produzido no catodo (0,62 contra 0,35, respectivamente), além de apresentar também uma maior dispersão (0,16 contra 0,11, respectivamente).

Estes resultados não só evidenciam a natureza diferente entre ambos os recobrimentos como também relevam uma observação em princípio não esperada: coeficientes de atrito relativamente altos (especialmente para os filmes do anodo) considerando que ambos são materiais fluorados.

A despeito dos baixíssimos valores de coeficiente de atrito e da estabilidade ao meio (umidade relativa) atribuída aos filmes de DLC-F, estas características são obtidas quase sempre para baixos teores de flúor incorporados (2 at.%) [2], o que se contrapõe com os valores estimados neste trabalho na avaliação das propriedades mecânicas (15-40 at.%, em função dos parâmetros de deposição). Em relação ao recobrimento polimérico produzido no anodo, a detecção qualitativa de oxigênio representa provável formação de grupos C=O, os quais estão associados a aumentos da energia de superfície (redução do ângulo de contato) e consequente aumento no coeficiente de atrito [36].

6. CONCLUSÃO

Com disponibilidade no mercado nacional, tendo baixo custo de aquisição e sendo ambientalmente amigável, este trabalhou mostrou que a elevada taxa de deposição (1800 Å/minuto) e a qualidade dos recobrimentos planos e homogêneos produzidos via técnica rf-PECVD credenciam a utilização do $C_2H_2F_4$ como gás precursor para produção de filmes finos a base de carbono e flúor.

Uma conhecida correlação empírica entre potência, pressão e autopolarização em sistemas rf-PECVD foi observada nas condições utilizadas neste trabalho. Por meio da comparação entre as taxas de deposição obtidas no catodo e no anodo notou-se uma origem comum na dominância do crescimento dos recobrimentos, o qual foi atribuído à influência das espécies neutras. As características do modelo de crescimento ativado em polimerizações por plasma contínuo (para os recobrimentos do anodo) e do modelo de subimplantação iônica associado ao fenômeno de substituição de hidrogênio por flúor (para os recobrimentos do catodo), que acabam por distinguir a natureza e as propriedades dos recobrimentos produzidos, também foram comprovadas e discutidas.

Deposições realizadas no catodo do sistema rf-PECVD produziram recobrimentos com dureza entre 1 - 5,5 GPa, módulo elástico entre 10 - 40 GPa, tensão interna média de 0,55 GPa e coeficiente de atrito dinâmico médio de 0,35 \pm 0,11 A análise estrutural indicou que se trata de recobrimentos de carbono amorfo fluorado do tipo diamante (DLC-F). A incorporação de flúor (estimada entre 15-40 at.%) e os parâmetros de deposição utilizados favoreceram as características mais poliméricas do recobrimento por meio do aumento da quantidade e do tamanho dos clusters grafíticos na estrutura. A explicação de como os principais parâmetros de deposição (pressão e potencial de autopolarização) influenciaram as propriedades dos recobrimentos também foi descrita, o que permite a manipulação do processo visando expandir o campo de aplicações do sistema para produção desta classe de recobrimentos.

Deposições realizadas no anodo do sistema rf-PECVD produziram recobrimentos virtualmente sem tensão interna, com dureza entre 0,2 - 1,73 GPa, módulo elástico entre 4,6 - 15,5 GPa e coeficiente de atrito dinâmico médio de $0,62 \pm 0,11$. A característica de polimerização por plasma e a alta fluorescência de fundo observada nos recobrimentos durante a espectroscopia Raman, indicam que se trata de recobrimentos poliméricos de fluorcarbono, possivelmente os denominados na literatura como *teflon-like*. A explicação de como os principais parâmetros de deposição (pressão

e potência) influenciaram as propriedades dos recobrimentos também foi descrita, o que permite a manipulação do processo visando expandir o campo de aplicações do sistema para produção desta classe de recobrimentos.

Os resultados obtidos despertam interesse para uma avaliação quantitativa da composição química superficial dos recobrimentos produzidos, sendo a técnica de XPS adequada para estes fins. Ademais, é de se recomendar pesquisas futuras empregando a técnica de plasma pulsado para deposição de recobrimentos poliméricos por plasma com menores quantidades de radicais livres do que aqueles produzidos neste trabalho, e, portanto, mais estáveis à degradação oxidativa. A fonte de radiofrequência do sistema rf-PECVD pertencente ao Laboratório de Recobrimentos Protetores COPPE/UFRJ permite a utilização desta técnica e os resultados poderão demonstrar uma considerável redução do coeficiente de atrito dinâmico. Por fim, é esperado que os recobrimentos *teflon-like* produzidos no anodo possuam alta hidrofobicidade, sendo o estudo da energia de superfície destes recobrimentos, neste e em outros substratos, um incentivo para a continuidade das deposições utilização o $C_2H_2F_4$ como gás precursor.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BIEDERMAN, H., SLAVÍNSKÁ, D., "Plasma polymer films and their future prospects," *Surface and Coating Technology*, vol. 125, pp. 371-376, 2000.
- [2] ZHANG, L., WANG, F., QIANG, L., GAO, K., ZHANG, B., ZHANG, J., "Recent advances in the mechanical and tribological properties of fluorine-containing DLC films," *RSC Advances*, vol. 5, n. 13, pp. 9635-9649, 2015.
- [3] UNITED NATIONS, "Framework Convention on Climate Change Global Warming Potentials," [Online]. Available: http://unfccc.int/ghg_data/items/3825.php. [Acesso em 2016].
- [4] SARDELLA, E., INTRANUOVO, F., ROSSINI, P., NARDULLI, M., GRISTINA, R., D'AGOSTINO, R., FAVIA, P., "Plasma enhanced chemical vapour deposition of nanostructed fluorcarbon surfaces," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, pp. S57-S60, 2009.
- [5] ROBERTSON, J., "Diamond-like amorphous carbon," *Materials Science and Engineering*, vol. 37, pp. 129-281, 2002.
- [6] SATYAPRASAD, A., NEMA, S.K., SINHA, N.K., RAJ, B., "Deposition of thick and adherent Teflon-like coating on industrial scale stainless stell Shell using dc and RF PECVD," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 4334-4338, 2010.
- [7] BOTTANI, C.E., LAMPERT, A., NOBILI, L., "Structure and mechanical properties of PACVD fluorinated amorphous carbon films," *Thin Solid Films*, vol. 433, pp. 149-154, 2003.
- [8] SAH, E.R, DISCHLER, B., BUBENZER, A., KOIDL, P., "Amorphous carbon coatings prepared by high rate rf plasma deposition from fluorinated benzenes," *Applied Physics Letters*, vol. 46, pp. 739-741, 1985.
- [9] CATHERINE, Y., COUDERC, P., "Electrical characteristics and growth kinetics in discharges used for plasma deposition of amorphous carbon," *Thin Solid Films*, vol. 144, pp. 265-280, 1986.
- [10] D'AGOSTINO, R. (ed.)., Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers,

London: Academic Press, 1990.

- [11] HOLGADO, D.P.A, "Estudo das propriedades tribomecânicas de filmes de carbono amorfo fluorado," Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.
- [12] ALVES, M.A R, "Deposição de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H) por Plasma de RF," Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 1996.
- [13] BENDAVID, A., MARTIN, P.J., RANDENIYA, L., AMIN, M.S., "The properties of fluorine containing diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition," *Diamond & Related Materials*, vol. 18, pp. 66-71, 2009.
- [14] GOU, W., LI, G., CHU, X., ZHONG, B., "Effect of negative self-bias voltage on microstructure and properties of DLC films deposited by RF glow discharge," *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, pp. 5043-5045, 2007.
- [15] CALLISTER Jr, W., Ciência e engenharia de materiais: uma introdução, 5 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002, p. 39.
- [16] YASUDA, E., Carbon alloys novel concepts to develop carbon science and technology, 1 ed., Amsterdam: Elsevier Science, 2003, p. 547.
- [17] BURCHELL, T.D., Carbon materials for advanced technologies, 1 ed., Oxford: Pergamon Press, 1999.
- [18] FERRARI, A.C., RODIL, S.E., ROBERTSON, J., MILNE, W.I., "Is stress necessary to stabilise sp3 bonding in diamond-like carbon?," *Diamond & Related Materials*, vol. 11, p. 994–999, 2002.
- [19] WEI, C., YEN, J-Y., "Effect of film thickness and interlayer on the adhesion strenght of diamond like carbons films on different substrates," *Diamond & Related Materials*, vol. 16, pp. 1325-1330, 2007.
- [20] DONNET, C., "Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review," *Surface and CoatingsTechnology*, vol. 100=101, pp. 180-186, 1998.

- [21] MAIA da COSTA, M.E.H., "Propriedades Estruturais, Mecânicas, Tribológicas e Estabilidade Térmica de Filmes de Carbono Amorfo Fluorado depositados por PECVD," Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [22] MARCIANO, F.R., ALMEIDA, E.C., Lima-Oliveira, D.A., CORATA, E.J., TRAVA-AIROLDI, V.J., "Improvement of DLC electrochemical corrosion resistance by addiction of fluorine," *Diamond and Related Materials*, vol. 19, n. 5-6, pp. 537-540, 2010.
- [23] PRIOLI, R., JACOBSOHN, L.G., MAIA da COSTA, M.E.H., FREIRE Jr., F.L., "Nanotribological Properties of Amorphous Carbon-Fluorine Films," *Tribology Letters*, vol. 15, n. 3, pp. 177-180, 2003.
- [24] MAIA da COSTA, M.E.H., FREIRE Jr, F.L., JACOBSOHN, L.G., FRANCESCHINI, D., MARIOTTO, G., BAUMVOL, I.R.J, "Fluorine incorporation into amorphous hydrogenated carbon films deposited by plasmaenhanced chemical vapor deposition: structural modifications investigated by Xray photoelectron spectrometry and Raman spectroscopy," *Diamond and Related Materiais*, vol. 10, pp. 910-914, 2001.
- [25] VALENTINI, L., BRACA, E., KENNY, J.M., LOZZI, L., SANTUCCI, S., "Relationship between the optical and mechanical properties of fluorinated amorphous carbon thin films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 291, n. 3, pp. 153-159, 2001.
- [26] JAOUL, C., DUBLANCHE-TIXIER, C., JARRY, O., TRISTANT, P., LAVOUTE, J.P., KILMAN, L., COLAS, M., LABORDE, E., AGEORGES, H., "Tribological properties of hard a-C:H:F coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 237, pp. 328-332, 2013.
- [27] YU, G.Q., TAY, B.K., SUN, Z., PAN, L.K., "Properties of fluorinated amorphous diamond like carbon films by PECVD," *Applied Surface Science*, vol. 219, pp. 228-237, 2003.
- [28] BUTTER, R.S., WATERMAN, D.R., LETTINGTON, A.H., RAMOS, R.T., FORDHAM, E.J., "Production and wetting properties of fluorinated diamond-like

carbon coatings," Thin Solid Films, vol. 311, pp. 107-113, 1997.

- [29] SEN, F.G., QI, Y., ALPAS, A.T., "Material transfer mechanisms between aluminum and fluorinated carbon interfaces," *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 2601-2614, 2011.
- [30] GILMORE, R., HAUERT, R., "Control of the tribological moisture sensitivity of diamond-like carbon films by alloying with F, Ti or Si," *Thin Solid Films*, vol. 398=399, pp. 199-204, 2001.
- [31] DONNET, C., FONTAINE, J., GRILL, A., PATEL, V., JAHNES, C., BELIN, M., "Wear-resistant fluorinated diamondlike carbon films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 94=95, pp. 531-536, 1997.
- [32] RUBIO-ROY, M., CORBELLA, C., BERTRAN, E., PORTAL, S., POLO, M.C., PASCUAL, E., ANDÚJAR, J.L., "Effects of environmental conditions on fluorinated diamond-like carbon tribology," *Diamond & Related Materials*, vol. 18, pp. 923-926, 2009.
- [33] SUI, J.H., ZHANG, Z.G., CAI, W., "Surface characteristics and electrochemical corrosion behavior of fluorinated diamond-like carbon (F-DLC) films on the NiTi alloys.," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 267, pp. 2475-2479, 2009.
- [34] BIEDERMAN, H., Plasma Polymer Films, London: Imperial College Press, 2004.
- [35] LIFSHITZ, Y., KASI, S.R., RABALAIS, J.W., "Subplantation model for film growth from hyperthermal species: Application to diamond," *Physical Review Letters*, vol. 62, pp. 1290-1293, 1989.
- [36] LABELLE, C.B., GLEASON, K.K., "Surface morphology of PECVD fluorocarbon thin films from hexafluoropropylene oxide, 1,1,2,2-tetrafluoroethane, and difluoromethane," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, pp. 2439-2447, 1999.
- [37] JACOBSOHN, L.G., FRANCESCHINI, D., MAIA da COSTA, M.E.H., FREIRE Jr, F.L., "Structural and mechanical characterization of fluorinated amorphouscarbon films deposited by plasma decomposition of CF4–CH4 gas mixtures,"

Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 18, p. 2230, 2000.

- [38] TERRIZA, A., MACÍAS-MONTERO, M., LÓPEZ-SANTOS, M.C., YUBERO, F., COTRINO, J., GONZÁLEZ-ELIPE, A.R., "c-C4F8 plasmas for the deposition of fluorinated carbon films," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 11, pp. 289-299, 2014.
- [39] HUANG, C., LIN, C-I., TSAI, C-Y., PAN, C-H., "Glow characterization in lowpressure radio-frequency CH2F2 and C2H2F4 plasma deposition systems," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 39, n. 11, pp. 2506-2507, 2011.
- [40] FRIEDRICH, J., "Plasma Polymerization Mechanism," Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, [Online]. Available: www.unileipzig.de/~iom/muehlleithen/2011/Friedrich_2011.pdf. [Acesso em 2016].
- [41] YASUDA, H.K., Plasma Polymerisation, London: Academic Press, 1985.
- [42] WANG, Y-R., MA, W-C., LIN, J-H., LIN, H-H., TSAI, C-Y., HUANG, C.,
 "Deposition of fluorocarbon film with 1,1,1,2-tetrafluoroethane pulsed plasma polymerization," *Thin Solid Films*, vol. 570, pp. 445-450, 2014.
- [43] DASGUPTA, N., "Lecture 27 Plasma Etching Systems," [Online]. Available: https://goo.gl/kxBwdA>. [Acesso em 14 06 2016].
- [44] FAVIA, P., CICALA, G., MILELLA, A., PALUMBO, F., ROSSINI, P., D'AGOSTINO, R., "Deposition of super-hydrophobic fluorocarbon coatings in modulated RF glow discharges," *Surface and Coatings Technology*, vol. 169=170, pp. 609-612, 2003.
- [45] MILELLA, A., PALUMBO, F., FAVIA, P., CICALA, G., D`AGOSTINO, R.,
 "Deposition mechanism of nanostructured thin films from tetrafluoroethylene glow discharges," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 77, pp. 399-414, 2005.
- [46] LABELLE, C.B., GLEASON, K.K., "Pulsed plasma deposition from 1,1,2,2tetrafluoroethane by electron cyclotron resonance and conventional plasma enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 80, pp. 2084-2092, 2011.
- [47] D'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, F., COLAPRICO, V., D'ETTOLE, R.,
"Mechanism of etching and polymerization in radiofrequency discharges of CF4-H2, CF4-C2F4, C2F6-H2, C3F8-H2," *Journal of Applied Physics*, vol. 54, pp. 1284-1288, 1983.

- [48] INTRANUOVO, F., SARDELLA, E., ROSSINI, P., D'AGOSTINO, R., FAVIA, P., "PECVD of Fluorocarbon Coatings from Hexafluoropropylene Oxide: Glow vs. Afterglow," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 15, pp. 95-10, 2009.
- [49] LABELLE, C.B., GLEASON, K.K., "Pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition from CH2F2, C2H2F4, and CHClF2," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 17, pp. 445-452, 1999.
- [50] MILELLA, A., DI MUNDO, R., PALUMBO, F., FAVIA, P., FRACASSI, F., D'AGOSTINO, R., "Plasma Nanostructuring of Polymers: Different Routes to Superhydrophobicity," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, p. 460–466, 2009.
- [51] GENTIL, V., Corrosão, Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [52] DAMASCENO, J.C., "Deposição e caracterização de filmes de carbono amorfo com silício e oxigênio incorporados sobre substratos de policarbonato," Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- [53] CHI, T., BALLINGER, T., OLDS, R., ZECCHINO, M., "Surface Texture Analysis Using Dektak Stylus Profilers," Bruker Corporation, 2010.
- [54] ASME B46.1, "Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay)," American Society of Mechanical Engineers (ASME), Kansas, 1995.
- [55] HUTCHINGS, I.M., Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [56] BROWN, M.A., "Measuring stress in thin film substrate systems featuring spatial nonuniformities of film thickness and/or misfit strain," Ph.D. Dissertation, California Institute of Technology, California, USA, 2007.
- [57] FLORO, J.A., CHASON, E., "Curvature-based Techniques for Real-Time Stress Measurement During Thin Film Growth," em *In-Situ Real Time Characterization* of Thin Films, Wiley, 2001, pp. 191-216.

- [58] HUANG, S., ZHANG, X., "Extension of the Stoney formula for film–substrate systems with," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, pp. 382-389, 2006.
- [59] ZECCHINO, M., CUNNINGHAM, T., "Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profiler," Bruker Corporation, 2010.
- [60] HAY, J.L., PHARR, G.M., "Instrumented indentation testing," ASM Handbook, vol. 8, pp. 232-243, 2000.
- [61] 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*, vol. 19, pp. 3-20, 2004.
- [62] GIANNAKOPOULOS, A.E., SURESH, S., "Determination of Elastoplastic Properties by Instrumented Sharp Indentation," *Scripta Materialia*, vol. 40, n. 10, p. 1191–1198, 1999.
- [63] AGILENT TECHNOLOGIES, "How to Select the Correct Indenter Tip," Support Note, 2009.
- [64] FERRARI, A.C., "Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy," *Diamond & Related Materials*, vol. 11, p. 1053–1061, 2002.
- [65] LARRUDÉ, D.R.G., "Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas," Tese de Doutorado, Pontifície Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- [66] MALHEIRO, L.M., "Avaliação de Propriedades Mecânicas por Meio da Técnica de Indentação Instrumentada de Revestimentos de Carbono Amorfo sobre Aço," Dissertação de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.
- [67] FRIEDRICH, J., "Mechanisms of Plasma Polymerization Reviewed from a Chemical Point of View," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 8, pp. 783-802, 2011.
- [68] DOS SANTOS, J.P., "Deposição e caracterização de recobrimentos de carbono do tipo diamente sobre polietileno de ultra alto peso molecular," Dissertação de

Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.

- [69] PENG, X.L., CLYNE, T.W., "Mechanical stability of DLC films on metallic substrates - Part I: Film structure and residual stress levels," *Thin Solid Films*, vol. 312, pp. 207-218, 1998.
- [70] KODINTSEVA, T.A., KASHKAROV, A.M., KALOSHIN, V.A., KREN, A.P., RUDNITSKY, V.A., "Hardness Evaluation of Polytetrafluoroethylene Products," em 9th European Conference on NDT ECNDT, Berlin, 2006.
- [71] KAHN, M., PASKVALE, S., ČEKADA, M., SCHÖBERL, T., WALDHAUSER, W., MITTERER, C., PELICON, P., BRANDSTÄTTER, E., "The relationship between structure and mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon films," *Diamond & Related Materials*, vol. 19, p. 1245–1248, 2010.
- [72] LAMPERTI, A., OSSI, P.M., "Systematic study of amorphous hydrogenated and fluorinated carbon films," *Applied Surface Sciente*, vol. 205, pp. 113-120, 2003.
- [73] A. B. D. C. a. S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Transactions of the Faraday Society*, pp. 546-551, 1944.
- [74] Z. SUN, Z., SHI, X., LIU, E., "High rate deposition of diamond-like carbon by magnetically enhanced plasma CVD," *Thin Solid Films*, vol. 355=356, pp. 146-150, 1999.
- [75] FAVIA, P., D'AGOSTINO, "Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical application," *Surface and Coatings Technology*, vol. 98, pp. 1102-1106, 1998.
- [76] CHRISTOPHOROU, L.G., OLTHOFF, J. K., Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases, New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2004.
- [77] WEI, L., ZHANG, B., ZHOU, Y., QIANG, L., ZHANG, J., "Ultra-low friction of fluorine-doped hydrogenated carbon film with curved graphitic structure," *Surface and Interface Analysis*, vol. 45, pp. 1233-1237, 2013.

[78] TRIPPE, S.C., MANSANO, R.D., COSTA, F.M., SILVA, R.F., "Mechanical

properties evaluation of fluor-doped diamond-like carbon coating by nanoindentation," *Thin Solid Films*, vol. 446, pp. 85-90, 2004.

- [79] AHMED, M.H., BYRNE, J.A., MCLAUGHLIN, J., "Evaluation of glycine adsorption on diamond like carbon (DLC) and fluorinated DLC deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD)," *Surface & Coatings Technology*, vol. 209, pp. 8-14, 2012.
- [80] YAO, Z.Q., YANG, P., HUANG, N., SUN, H., WANG, J., "Structural, mechanical and hydrophobic properties of fluorine-doped diamond-like carbon films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition (PIII–D)," *Applied Surface Science*, vol. 230, pp. 172-178, 2004.
- [81] LIFSHITZ, Y., KASI, S.R., RABALAIS, J.W., ECKSTEIN, W., "Subplantation model for film growth from hyperthermal species," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 10468-10480, 1990.
- [82] SHIRAFUJIA, T., KAMISAWAB, A., SHIMASAKIB, T., HAYASHIA, Y., NISHINOA S.,, "Plasma enhanced chemical vapor deposition of thermally stable and low-dielectric-constant fluorinated amorphous carbon films using low-globalwarming-potential gas C5F8," *Thin Solid Films*, vol. 374, n. 2, pp. 256-261, 2000.
- [83] BOLSHAKOV, A., PHARR, G.M., "Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques," *Journal* of Materials Research, vol. 13, n. 4, pp. 1049-1058, 1998.

APÊNDICE A

Espectros Raman dos recobrimentos produzidos no catodo.



Figura 71: Espectros Raman dos recobrimentos produzidos no catodo a p = 0,05 torr.



Figura 72: Espectros Raman dos recobrimentos produzidos no catodo a p = 0,1 torr.



Figura 73: Espectros Raman dos recobrimentos produzidos no catodo a p = 0,2 torr.

APÊNDICE B

Coeficiente de atrito dos recobrimentos produzidos no catodo e no anodo.



Figura 74: Coeficiente de atrito dos 10 primeiros ciclos dos recobrimentos produzidos no anodo a pressão de 0,05 torr.



Figura 75: Coeficiente de atrito dos 10 primeiros ciclos dos recobrimentos produzidos no anodo a pressão de 0,1 torr.



Figura 76: Coeficiente de atrito dos 10 primeiros ciclos dos recobrimentos produzidos no anodo a pressão de 0,2 torr.



Figura 77: Coeficiente de atrito dos 10 primeiros ciclos dos recobrimentos produzidos no catodo a pressão de 0,05 torr.



Figura 78: Coeficiente de atrito dos 10 primeiros ciclos dos recobrimentos produzidos no catodo a pressão de 0,1 torr.



Figura 79: Coeficiente de atrito dos 10 primeiros ciclos dos recobrimentos produzidos no catodo a pressão de 0,2 torr