



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**FILMES FINOS DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO**  
**DEPOSITADOS POR PLASMA DC PULSADO MELHORADO**  
**POR CONFINAMENTO ELETROSTÁTICO: TEORIA E**  
**PRÁTICA**

**Solveig Dufrene**

Caxias do Sul

2013  
SOLVEIG DUFRÈNE

**FILMES FINOS DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO  
DEPOSITADOS POR PLASMA DC PULSADO MELHORADO POR  
CONFINAMENTO ELETROSTÁTICO: TEORIA E PRÁTICA**

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (UCS)  
Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa (PUC-Rio)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

D863f Dufrière, Solveig

Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados por plasmas DC pulsado melhorado por confinamento eletrostático: teoria e prática / Solveig Dufrière. – 2013.

100 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2013.

“Orientação: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa”

1. Carbono amorfo. 2. Filmes finos. 3. Ciências dos materiais.  
I. Título.

CDU 2.ed. : 661.669

Índice para o catálogo sistemático:

1. Carbono amorfo	661.669
2. Filmes finos	621.794
3. Ciências dos materiais	620.3

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Márcia Servi Gonçalves – CRB 10/1500

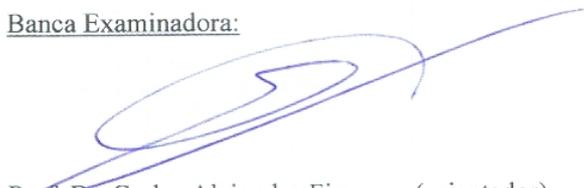
***"Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados por plasma DC pulsado  
melhorado por confinamento eletrostático: teoria e prática".***

**Solveig Maria Marleen Dũfrene**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 28 de agosto de 2013.

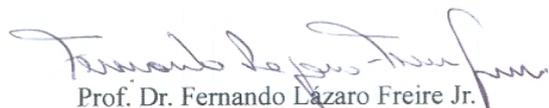
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa (co-orientador)  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Fernando Lázaro Freire Jr.  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares  
Universidade de Caxias do Sul

## **Agradecimentos**

Agradeço ao meu orientador, Carlos Figueroa, pelo apoio, pela paciência, pela orientação e pelo acompanhamento indispensável na realização deste trabalho. Agradeço a ele por ter me dado a oportunidade de efetuar este trabalho nas melhores condições e pelo apoio nos momentos de dúvidas.

Agradeço a todos os professores e colegas que contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa, Márcio Soares, Israel Baumvol, Cesar Aguzzoli e Felipe Cemin.

Agradeço aos meus pais Alain e Silvia e aos meus irmãos Janosch e Kilian, por terem sempre me apoiado e acreditado em mim, e por estarem sempre ao meu lado apesar da distância. Agradeço também aos meus amigos pelo apoio, e particularmente ao Michael pelo incentivo e carinho.

Agradeço a Universidade de Caxias do Sul (UCS) por ter disponibilizado o Laboratório de Tecnologia e Pesquisa para a realização desse trabalho e para a caracterização das amostras. Agradeço a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) por ter disponibilizado o Laboratório de Revestimentos Protetores para a caracterização das amostras. Agradeço o Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) de Porto Alegre para as medições de ERDA. Agradeço a UCS, o INCT-INES (CNPq), a CAPES e a FAPERGS pelo apoio financeiro.

*« None of us acting alone can achieve success. » (Nelson Mandela)*

## Resumo

Neste trabalho, filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) foram depositados usando uma técnica simples, de baixo custo e eficiente de deposição em fase vapor assistida por plasma DC pulsado melhorada por confinamento eletrostático através de uma geometria de cátodo oco segmentado. Foram utilizados metano e acetileno como precursores gasosos. A microestrutura e a espessura dos filmes depositados foram estudados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A composição química foi caracterizada por Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX, *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) e ERDA. A estrutura dos filmes foi investigada por Espectroscopia Raman. As propriedades mecânicas foram estudadas por nanoindentação. Os filmes finos de carbono amorfo hidrogenado obtidos a 600V e 800V são homogêneos em termos de conteúdo de carbono e hidrogênio. Segundo a Espectroscopia Raman, a dureza do filme fino evolui de maneira linear com ambos a posição do pico G e a razão  $I_D/I_G$  e pode vir a estar associado à diminuição do tamanho de agregados gráfiticos na matriz de a-C:H. Além disso, a dureza depende com as condições de trabalho como a tensão e a pressão total de trabalho. A amostra com maior dureza ( $14,38 \text{ GPa} \pm 1,44 \text{ GPa}$ ) foi obtida em uma tensão de 800V e uma pressão de 15Pa. Não há mudança significativa da dureza quando a proporção de metano for variada. O uso de acetileno rendeu filmes finos com durezas menores àquelas obtidas com metano. Por fim, um modelo físico de espalhamento é proposto para avaliar a energia média de chegada dos íons carbonetos no filme fino de a-C:H como uma função dos parâmetros de processo como pressão e tensão. Esse modelo permite estabelecer uma relação entre a energia média dos íons carbonetos e a dureza dos filmes finos, e fornece uma ferramenta simples e eficaz para estimar a dureza final dos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado, em particular os com propriedades de DLC, como uma função dos parâmetros de processo.

## Abstract

In this work, amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) thin films were deposited using a simple, low cost and efficient pulsed DC - plasma-enhanced chemical vapor deposition technique improved by electrostatic confinement provided by a segmented hollow cathode arrangement. Methane and acetylene were used as gaseous precursors. The microstructure and the thickness of the deposited films were studied by Scanning Electron Microscopy. The chemical composition was characterized by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and Elastic Recoil Detection Analysis. The structure of the films was investigated by Raman Spectroscopy. Mechanical properties were studied by Nanoindentation. Hydrogenated amorphous carbon thin films obtained with 600V and 800V are homogenous in terms of carbon and hydrogen contents along the film. According to Raman spectra, the thin film hardness depends linearly on both G peak position and  $I_D/I_G$  ratio and can be associated to a diminution of clusters size in the a-C:H matrix. Moreover, the hardness linearly depends on the working conditions such as power supply voltage and total working pressure. The sample with the highest hardness ( $14\text{GPa} \pm 1,44\text{GPa}$ ) was obtained by a voltage of 800V and a pressure of 15Pa. There are no significant changes on hardness when the proportion of methane is varied. The use of acetylene led to thin films with hardness lower than those obtained with methane. Finally, a physical scattering model is proposed to estimate the mean ion energy of carbonaceous species arriving on a-C:H thin films as a function of processing parameters as pressure and voltage. This model allows to develop a relationship between the mean ion energy of carbonaceous species and the hardness of thin films, and provides a simple and powerful tool to estimate the final hardness of amorphous hydrogenated carbon thin films, in particular those with properties of DLC, as a function of processing parameters.

## Sumário

1	Introdução.....	14
2	Revisão Bibliográfica.....	16
2.1	Carbono amorfo.....	16
2.1.1	Estrutura e Propriedades.....	16
2.1.2	Mecanismo de deposição.....	19
2.2	Crescimento dos filmes de carbono amorfo sobre substrato de alumínio.....	23
2.3	Técnicas de deposição.....	25
2.3.1	Pulverização catódica.....	26
2.3.2	Deposição química assistida por plasma.....	28
2.4	Técnicas de caracterização.....	30
2.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	30
2.4.2	Nanodureza.....	32
2.4.3	Espectroscopia Raman.....	33
2.4.4	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	38
2.4.5	Análise por detecção de recuo elástico (ERDA).....	40
2.5	Aplicações do carbono amorfo.....	43
3.	Métodos e técnicas.....	44
3.1	Cátodo Oco Segmentado (COS).....	44
3.2	Preparação do substrato.....	47
3.3	Amostras realizadas.....	47
3.4	Caracterização.....	50
4.	Resultados.....	52
4.1	Identificação do filme fino depositado (amostras realizadas com metano).....	52
4.2	Caracterização dos filmes de carbono amorfo.....	57
4.2.1	Análises de dureza.....	57

4.2.1.1	Amostras realizadas com metano.....	57
4.2.1.2	Amostras realizadas com acetileno.....	59
4.2.2	Quantidade de hidrogênio.....	60
4.2.2.1	Amostras realizadas com metano.....	60
4.2.2.2	Amostras realizadas com acetileno.....	61
5.	Discussão.....	62
5.1.	Discussão dos resultados.....	62
5.2	Modelo físico.....	70
6.	Conclusões.....	81
7.	Bibliografia.....	83
	ANEXOS.....	88
	Anexo 1 – Detalhe das amostras realizadas.....	89
	Anexo 2 - Resultados de espectroscopia Raman.....	90
	Anexo 3 - Resultados de nanodureza.....	91
	Anexo 4 – Resultados de ERDA.....	92
	Anexo 5 – Programa computacional do modelo físico.....	93

## Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura atômica do carbono amorfo [5].....	16
Figura 2 - Ligações hibridizadas $sp^1$ , $sp^2$ e $sp^3$ [4].....	17
Figura 3 - Diagrama de fase ternário das ligações para ligas carbono amorfo – hidrogênio [9] .....	19
Figura 4 - Densificação por sub-implantação: uma fração dos íons incidentes penetram a superfície e densificam o filme, os outros ficam na superfície e contribuem na espessura do filme [4].....	21
Figura 5 - Fração de ligações $sp^3$ em carbono amorfo tetraédrico em função da energia dos íons [4, 13].....	22
Figura 6 – Fração de $sp^3$ como uma função da energia dos íons [11] obtido por Hakovirta et al. [18], Hofsass et al. [19], Xu et al. [20], Fallon et al. [21], McKenzie et al. [22, 23], Lifshitz et al. [24] e Lossy et al. [25].....	22
Figura 7 - Crescimento de um filme de DLC depositado por VAC [26].....	24
Figura 8 - Algumas de nossas amostras com diferentes espessuras de filme DLC .....	24
Figura 9 – Exemplo de técnica de pulverização catódica (magnetron sputtering) [4].....	26
Figura 10 - Pulverização assistida por feixe de íons (IBAD: <i>Ion beam assisted deposition</i> ) [4] .....	27
Figura 11 - Deposição por plasma para uma fonte RF [4].....	28
Figura 12 - Velocidade de crescimento para um filme a-C:H depositado por PECVD em função do potencial de ionização do precursor gasoso [4].....	29
Figura 13 - Representação esquemática de uma curva de carga e descarga [29].....	33
Figura 14 - Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato [29].....	33
Figura 15 - Exemplo de diferentes modos de vibração por uma molécula de $CO_2$ [30].....	35
Figura 16 - Espectros Raman para diferentes estruturas do carbono [4] .....	35
Figura 17 – a. Autovetor dos modos G e b. Autovetor dos modos D [4, 31].....	36
Figura 18 - Variação do número de onda do pico G e da razão $I_{(D)}/I_{(G)}$ em função do grau de desordem, segundo o modelo de Ferrari e Robertson [4, 31] .....	37
Figura 19 – Arranjo experimental para RBS [33].....	38
Figura 20 – Espectro esquemático de RBS de uma amostra com dois elementos de massas M e M' ( $M < M'$ ). Adaptado de [35].....	39

Figura 21 – Esquema das trajetórias das partículas incidentes no sólido canalizadas ao longo de um eixo cristalográfico [37] .....	40
Figura 22 - Princípio da técnica ERDA [39].....	41
Figura 23 - Espectro ERDA da amostra S02AM12 .....	42
Figura 24 - a. Geometria COS, b. Esquema da seção transversal da região de descarga [44].	45
Figura 25 – Geometria COS utilizada para realizar a deposição a plasma .....	46
Figura 26 - a. Confinamento nas condições apropriadas; b. Perda de confinamento resultante de um aumento da pressão de trabalho [44] .....	47
Figura 27 - Imagem MEV do filme fino depositado na superfície da amostra S02AM02 .....	53
Figura 28 - Imagem MEV do filme fino depositado na superfície da amostra S02AM12 .....	53
Figura 29–a. Imagem MEV da amostra S02AM12; b. Imagem MEV da amostra S02AM15	54
Figura 30 – Espectroscopia EDX da amostra S02AM02 .....	54
Figura 31 - Bandas D e G da amostra S02AM12.....	55
Figura 32 – Espectros Raman das amostras realizadas com uma tensão de 800V e pressão variável. ....	56
Figura 33 – Dureza em função da tensão e da pressão de trabalho (50% de CH <sub>4</sub> ) .....	58
Figura 34 – Variação da dureza em função da percentagem de metano .....	58
Figura 35 – Dureza em função da pressão de trabalho para 600V e 800V .....	59
Figura 36 – Variação da dureza com a percentagem de acetileno .....	60
Figura 37 – Espectros ERDA das amostras realizadas com 400V, 600V e 800V e para uma pressão de trabalho de 15Pa (S02AM17, S02AM20 e S02AM12 respectivamente).....	61
Figura 38 – Razão I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> em função da pressão para todas as amostras (a linha tracejada é um guia para os olhos).....	63
Figura 39 - Razão I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> em função da tensão para todas as amostras (a linha tracejada é um guia para os olhos).....	64
Figura 40 – Posição do pico G em função da pressão de trabalho (as linhas tracejadas são um guia para os olhos).....	64
Figura 41 – Posição do pico G em função da tensão para todas as amostras (a linha tracejada é um guia para os olhos) .....	65
Figura 42 – Dureza em função da razão I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> (a linha tracejada é um guia para os olhos) .....	67
Figura 43 – Dureza em função da posição do pico G (a linha tracejada é um guia para os olhos).....	67
Figura 44 – Simulação SIMNRA do espectro ERDA da amostra S02AM05.....	69
Figura 45 – Simulação SIMNRA do espectro RBS da amostra S02AM05 .....	69

Figura 46 – Esquema da geometria COS e da zona luminescente do plasma que é aproximada a uma meia esfera de raio $L=4\text{cm}$ .....	73
Figura 47 – Esquema mostrando a evolução da energia cinética para as duas primeiras colisões .....	75
Figura 48 – Simulação para diferentes coeficientes $C$ até 30 colisões.....	76
Figura 49 – Extrapolação até 150 colisões .....	77
Figura 50 – Evolução da dureza com a energia média dos íons com uma tensão de 800V, 50% $\text{CH}_4$ , 10kHz e para diferentes coeficientes $C$ .....	78
Figura 51 – Evolução da dureza com a energia média dos íons das séries de amostras realizadas com 400V, 600V, 800V, 50% $\text{CH}_4$ e 10kHz.....	79

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Comparação das propriedades do carbono amorfo com os materiais de referência diamante, grafite, C <sub>60</sub> e polietileno [4] .....	17
Tabela 2 - Parâmetros de processo utilizados para deposição a plasma de carbono amorfo ...	49
Tabela 3 – Lista das amostras analisadas e espessuras medidas .....	52

## Lista de Equações

Equação 1 - Energia de penetração na rede.....	20
Equação 2 - Energia de um fóton .....	34
Equação 3 - Seção transversal de choque Raman .....	34
Equação 4 – Definição do fator cinemático .....	39
Equação 5 – Determinação do fator cinemático.....	39
Equação 6 - Energia de ejeção .....	41
Equação 7 – Livre caminho médio.....	72
Equação 8 – Seção de choque média .....	72
Equação 9 – Número de colisões .....	73
Equação 10 – Ganho de energia cinética entre duas colisões .....	74
Equação 11 – Perda de energia cinética durante uma colisão.....	74

# 1 Introdução

A competitividade industrial atual e o desenvolvimento contínuo de novas aplicações exigem uma constante melhoria das propriedades e da durabilidade das peças produzidas. Para responder às necessidades da indústria no que se referem às propriedades dos materiais, os tratamentos de superfície são, hoje em dia, umas das etapas fundamentais do processo de transformação do material e são aplicados no aperfeiçoamento, funcionalização e diversificação de materiais. Um tratamento de superfície é uma operação mecânica, química, eletroquímica ou física que tem por consequência a mudança do aspecto ou da função da superfície do material, de maneira a adaptá-lo às condições de utilização [1]. As propriedades superficiais dizem respeito aos primeiros nanômetros ou micrômetros (dependendo da aplicação) e são obtidas modificando a estrutura das camadas superficiais, adicionando energia e/ou matéria [1]. Os tratamentos de superfície a plasma são versáteis e permitem a deposição de compostos com propriedades diferenciadas (dureza, módulo de elasticidade, coeficiente de atrito, inercia química, etc.) para as necessidades atuais da indústria.

Este trabalho consiste na deposição de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) em substratos de alumínio, pela técnica de PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) em um arranjo experimental do tipo cátodo oco segmentado (COS) onde o plasma é intensificado por confinamento eletrostático, para uma posterior avaliação, desde pontos de vistas teóricos e práticos, da influência dos parâmetros de processo nas propriedades do revestimento e, em particular, na dureza. O carbono amorfo hidrogenado é um material que possui propriedades mecânicas distintas, até semelhante àsquelas do diamante, porém a custos mais baixos de produção e melhor adequação à superfície do substrato. Este material apresenta dureza elevada, baixo coeficiente de atrito, além de ser quimicamente inerte. A técnica utilizada (PECVD) é uma técnica de deposição por plasma de relativamente fácil execução, rápida e econômica, quando comparada com outras técnicas de

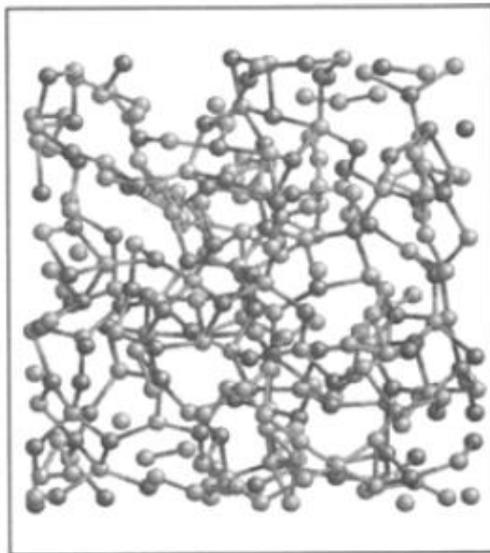
deposição tais como *magnetron sputtering* ou arco catódico. De fato, publicações anteriores demonstram um grande potencial e simplicidade de uso [2, 3]. Dessa maneira, a obtenção de filmes de carbono amorfo via PECVD por confinamento eletrostático através de geometria COS pode vir a ser uma alternativa interessante para a indústria. Finalmente, o modelo físico desenvolvido visa vincular parâmetros macroscópicos de processo com uma propriedade mecânica do filme fino como a dureza.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Carbono amorfo

#### 2.1.1 Estrutura e Propriedades

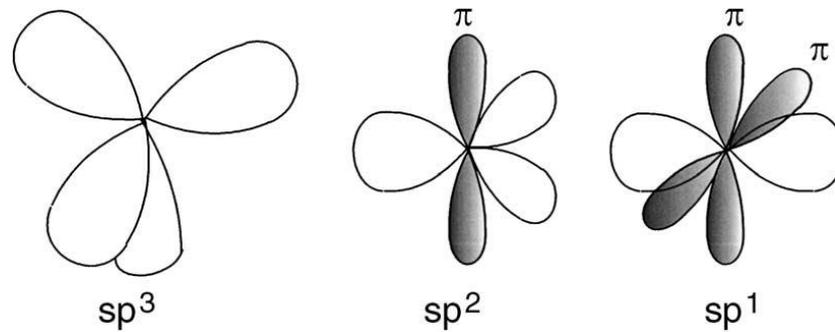
O carbono amorfo tipo diamante (*Diamond-Like Carbon*, DLC, em inglês) é uma forma metaestável de carbono amorfo com uma estrutura cristalina desordenada como mostra a Figura 1. O termo DLC agrupa: o carbono amorfo (a-C), o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), o carbono amorfo tetraédrico (ta-C) e o carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H) [4].



**Figura 1 - Estrutura atômica do carbono amorfo [5]**

É uma rede aleatória de carbonos com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ , onde as ligações químicas entre estes átomos de carbono têm diferentes ângulos e comprimentos. Certas formas de carbono amorfo podem apresentar propriedades extremas semelhantes às do diamante (alta dureza, alto módulo de elasticidade e inércia química), mas sendo um filme amorfo isotrópico sem contornos de grãos. Dessa maneira, é possível se aproximar das propriedades mecânicas do diamante de forma mais simples e barata. Quando comparado ao

diamante: as formas de DLC mais duras apresentam uma dureza em torno de 80GPa (~100GPa para o diamante) [4]. O carbono pode formar estruturas cristalinas muito variadas, por causa da existência de suas três formas hibridizadas  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  [4], como mostra a Figura 2.



**Figura 2 - Ligações hibridizadas  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  [4]**

Um átomo de carbono hibridizado  $sp^1$  pode formar duas ligações onde uma é tripla (2 do tipo  $\pi$  + 1 do tipo  $\sigma$ ) e a outra é uma simples do tipo  $\sigma$ . O carbono hibridizado  $sp^2$  pode formar três ligações onde uma é dupla (1 do tipo  $\pi$  + e 1 do tipo  $\sigma$ ) e as outras duas são simples do tipo  $\sigma$ , já um carbono hibridizado  $sp^3$  vai formar quatro ligações simples  $\sigma$ . As diferentes formas de DLC têm várias proporções de ligações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e de hidrogênio, que implicam propriedades muito diferentes como mostra a Tabela 1.

**Tabela 1 – Comparação das propriedades do carbono amorfo com os materiais de referência diamante, grafite,  $C_{60}$  e polietileno [4]**

	$sp^3$ (%)	H (%)	Densidade ( $g\ cm^{-3}$ )	Gap (eV)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3.515	55	100
Grafite	0	0	2.267	0	
$C_{60}$	0	0		1.6	
Glassy C	0	0	1.3–1.55	0.01	3
C Evaporado	0	0	1.9	0.4–0.7	3
C Pulverizado	5	0	2.2	0.5	
ta-C	80–88	0	3.1	2.5	80
a-C:H duro	40	30–40	1.6–2.2	1.1–1.7	10–20
a-C:H menos duro	60	40–50	1.2–1.6	1.7–4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0–2.5	50
Polietileno	100	67	0.92	6	0.01

De fato, a proporção de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  influencia diretamente as propriedades finais do filme de carbono amorfo [4-6]. Por exemplo, o diamante, consiste de 100% de ligações  $sp^3$ , ou seja, ligações covalentes fortes. Sendo assim, um carbono amorfo de tipo DLC terá propriedades mecânicas, tais como dureza e módulo de elasticidade, melhoradas com o aumento do número de carbonos com hibridização  $sp^3$  [4]. Porém, alguns autores indicam que a origem da dureza do DLC não se deve somente à proporção de ligações  $sp^3$  [7]. Devendo considerar as proporções de ligações  $sp^2$ , de ligações  $sp^3$ , a quantidade de hidrogênio e, sobretudo, a natureza e a energia das ligações entre essas diferentes espécies (por exemplo, as ligações  $sp^3$  hidrogenadas possuem uma energia de ligação menor e implicam numa dureza menor). A distribuição das diferentes ligações, o tamanho de eventuais *clusters* (domínios grafíticos nanométricos) de carbono hibridizados  $sp^2$  e razão de ligações  $sp^3/sp^2$  também influenciam as propriedades mecânicas [7, 8].

Segundo a teoria de densidade de entalpia [9], a dureza de um material homogêneo é proporcional à soma das energias das ligações atômicas locais por unidade de volume. O diamante tem uma alta dureza não somente pelo fato que possui apenas ligações  $sp^3$ , mas sobretudo pelo fato que a energia dessas ligações é alta, devido a serem não hidrogenadas (em torno de 7,02eV) [7]. O termo DLC agrupa diferentes tipos de carbono amorfo com várias proporções de ligações  $sp^2$ ,  $sp^3$ , de hidrogênio, e apresentam propriedades mecânicas diversificadas [4, 7].

O diagrama de fase ternário proposto por Jacob e Moller [9] na Figura 3, mostra em que faixa se encontram os filmes de carbono amorfo, do ponto de vista da quantidade de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  e da quantidade de hidrogênio. A presença de hidrogênio nos filmes de carbono amorfo é devida ao precursor gasoso utilizado no processo de fabricação (hidrocarboneto). Conteúdos elevados de hidrogênio podem vir a formar um filme polimérico podendo prejudicar as propriedades mecânicas do filme de carbono amorfo. As principais

propriedades do carbono amorfo de tipo DLC são: alta dureza, alto módulo de elasticidade, baixo coeficiente de atrito e inércia química [4, 6].

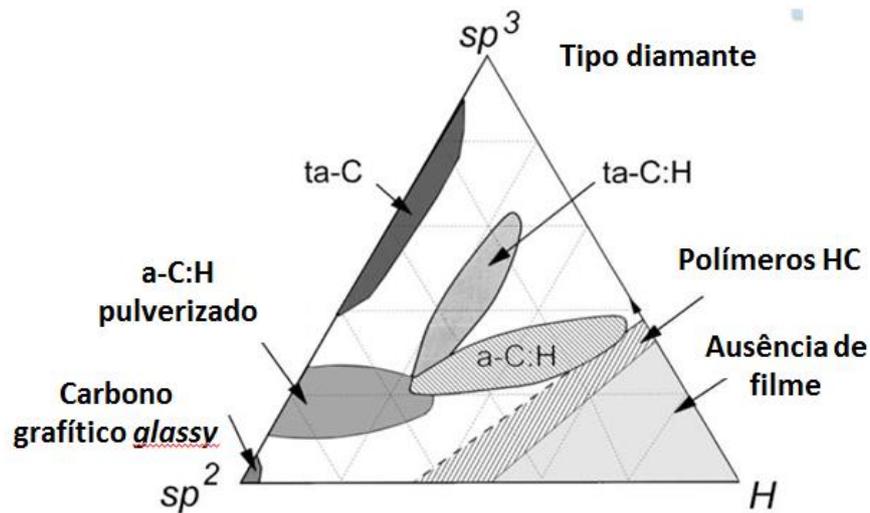


Figura 3 - Diagrama de fase ternário das ligações para ligas carbono amorfo – hidrogênio [9]

### 2.1.2 Mecanismo de deposição

A formação de filmes de carbono amorfo consiste em bombardear a superfície da amostra com espécies carbonosas e/ou hidrocarbonosas ionizadas tendo uma energia específica. De fato, foi demonstrado por vários autores [4, 10-13] que o processo físico de bombardeamento iônico favorece diretamente a formação de ligações  $sp^3$ , devido às interações entre íons e átomos superficiais da amostra.

Existem três etapas na deposição por plasma destes filmes: as reações no plasma (dissociação, ionização, etc.), as interações entre o plasma e a superfície (processo de camada adsorvida) e as reações de “sub-superfície” no filme [4]. As espécies do plasma que chegam na superfície da amostra são espécies neutras ou íons. São principalmente as espécies neutras que são responsáveis pela espessura final do filme depositado, devido a serem adsorvidas pela superfície. De fato, os radicais neutros produzidos não possuem uma energia suficiente para

penetrar a superfície do material e participam do processo de camada adsorvida [4]. Ao contrário, os íons produzidos chegam na superfície da amostra com uma energia maior que as espécies neutras, pois ganham energia cinética devido à diferença de potencial elétrico.

De um ponto de vista energético, os íons carbonosos/hidrocarbonosos precisam de uma determinada energia para conseguir penetrar a superfície. Essa energia é chamada de energia de penetração na rede,  $E_P$ . A superfície do sólido atua como uma barreira de potencial e tem uma energia chamada energia de ligação de superfície,  $E_B$ . Finalmente a energia mínima de um íon incidente necessário para deslocar um átomo de um sítio ligado e para formar um par lacuna-interstício permanente, se chama energia de deslocamento,  $E_d$ . Então a energia de penetração na rede expressa-se desta forma:

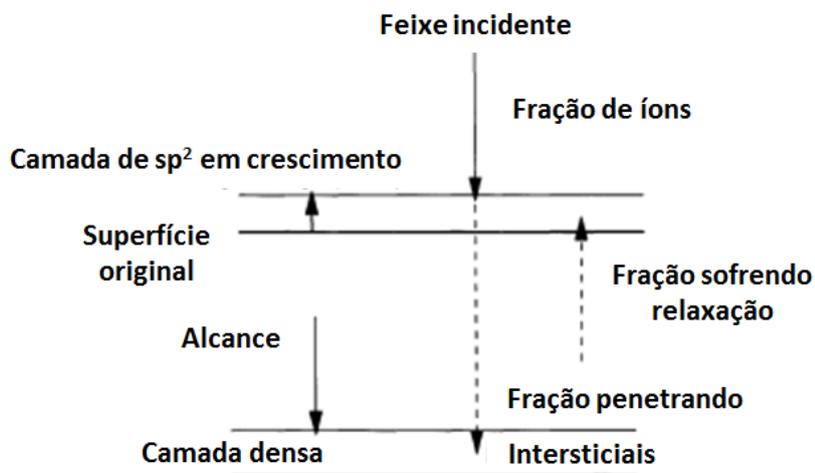
**Equação 1 - Energia de penetração na rede**

$$E_P \sim E_d - E_B$$

Os íons carbonosos/hidrocarbonosos devem ter uma energia maior do que  $E_P$  para penetrar a superfície e participar na densificação do filme. Os íons que têm uma energia insuficiente ficam na superfície contribuindo com a hibridização  $sp^2$ .

Lifshitz et al. [14, 15] desenvolveram uma teoria de implantação de baixa energia denominada sub-implantação segundo a qual, no caso que os íons carbonosos/hidrocarbonosos que bombardeiam a superfície da amostra possuam uma energia suficiente, existe uma probabilidade de penetrar na superfície e de ocupar um sítio intersticial da sub-superfície. Robertson [4] propôs que essa sub-implantação aumenta a densidade local de maneira metaestável e causa uma reorganização das ligações atômicas. O crescimento do filme sob a superfície num dado volume vai promover a formação de ligações  $sp^3$ . O processo de sub-implantação é, principalmente, responsável pela densificação do filme, ou seja, pelas propriedades mecânicas como, por exemplo, a dureza [4]. Sendo que a dureza é a propriedade

mecânica na qual este trabalho focaliza, os resultados do presente estudo serão interpretados basicamente através do processo de sub-implantação. Robertson [4] apresenta a hipótese que, nas condições de alta energia de bombardeamento iônico que existem durante o crescimento do filme, as hibridizações atômicas serão majoritariamente  $sp^2$  para uma baixa densidade e majoritariamente  $sp^3$  para uma alta densidade. De fato, já foi demonstrado que a densidade do carbono amorfo aumenta de maneira linear com a fração de ligações  $sp^3$  [16]. A Figura 4 ilustra o fenômeno de densificação por sub-implantação: uma pequena fração da energia dos íons é utilizada para penetrar a superfície, em torno de 30 % da energia é dissipada por causa dos deslocamentos atômicos e o resto é dissipado como calor. Alguns íons que penetram a superfície profundamente migram em direção da superfície por causa de um fenômeno de relaxação e não participam na densificação do filme.



**Figura 4 - Densificação por sub-implantação: uma fração dos íons incidentes penetram a superfície e densificam o filme, os outros ficam na superfície e contribuem na espessura do filme [4]**

As Figura 5 e Figura 6 mostram a evolução da fração de  $sp^3$  como uma função da energia de chegada dos íons, e evidenciam que a fração de ligações  $sp^3$  de um filme de DLC pode ser maximizada para um fluxo de íons carbonos com uma energia específica. De acordo

com vários autores [4, 13, 16, 17], este valor de energia encontra-se em torno de 100eV por átomo de carbono.

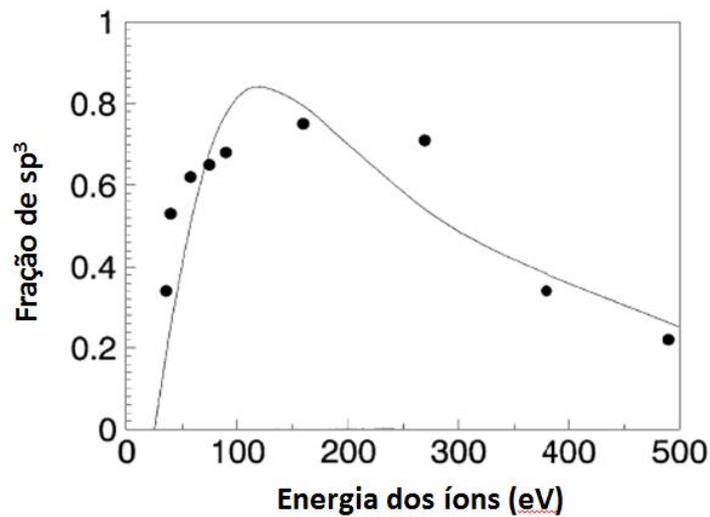


Figura 5 - Fração de ligações  $sp^3$  em carbono amorfo tetraédrico em função da energia dos íons [4, 13]

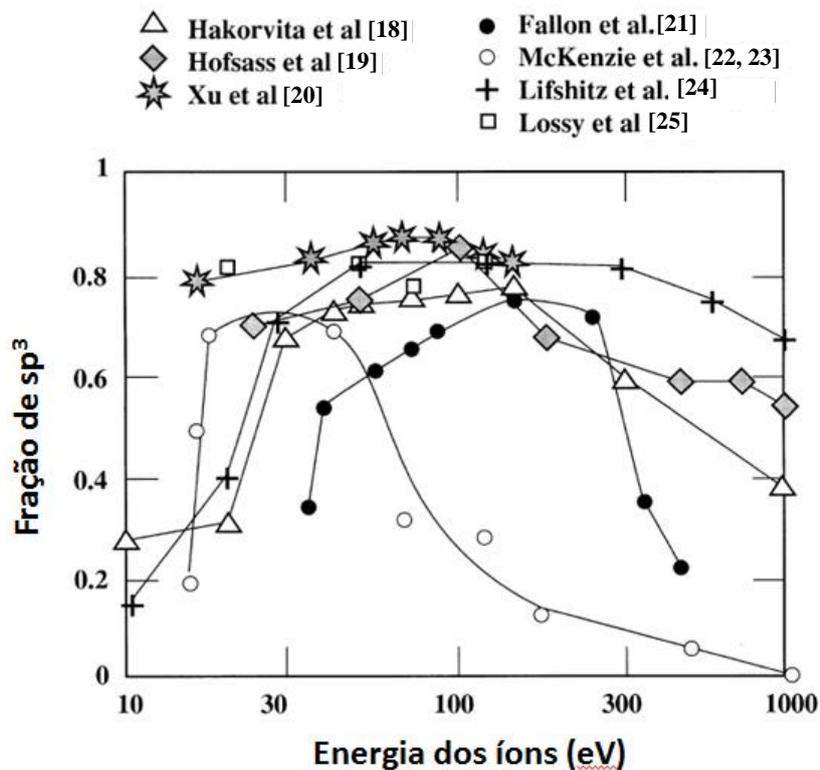


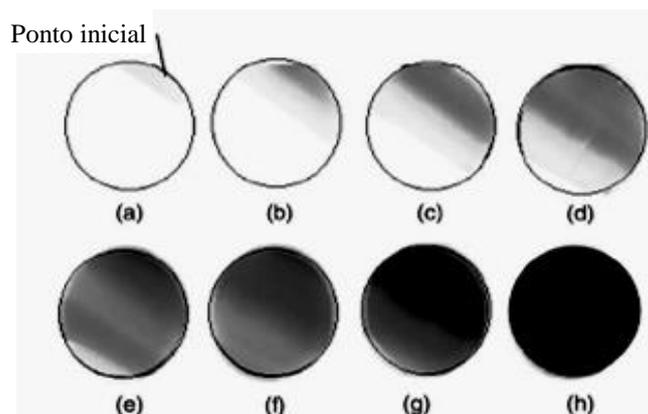
Figura 6 – Fração de  $sp^3$  como uma função da energia dos íons [11] obtido por Hakovirta et al. [18], Hofsass et al. [19], Xu et al. [20], Fallon et al. [21], McKenzie et al. [22, 23], Lifshitz et al. [24] e Lossy et al. [25]

A Figura 5 mostra, num primeiro momento, que a fração de carbonos  $sp^3$  aumenta com a energia dos íons e diminui quando a energia aumenta acima de 100eV. Esse fenômeno é descrito assim: o aumento da fração de carbonos  $sp^3$  para uma baixa energia dos íons está controlado pela probabilidade de penetração. Ao passo a diminuição da fração de carbonos  $sp^3$  para energias maiores está governada pelo fenômeno de relaxação [4].

Além disso, existe uma relação entre a fração de ligações  $sp^3$  e a dureza [7]. Para energias de bombardeamento baixas (<100eV), o carbono amorfo será composto de uma mistura de ligações hidrogenadas  $sp^2$  e  $sp^3$ . Isso implica numa estrutura próxima àquela de um filme polimérico e implica numa baixa dureza. O valor da energia que maximiza a fração de ligações  $sp^3$  não hidrogenadas está em torno de 100eV por átomo de carbono. Para energias de bombardeamento altas (>300eV), o carbono amorfo será composto de uma alta proporção de ligações  $sp^2$  e de menos hidrogênio. Nesse caso, a dureza também é baixa [7]. Ligações pendentes também (dangling bonds) podem ser formadas neste processo de bombardeamento. De fato, os átomos de hidrogênio, por causa do seu tamanho, podem penetrar profundamente no substrato e podem abstrair átomos de hidrogênio de ligações C-H para formar ligações pendentes e moléculas de  $H_2$ . Essas moléculas podem desadsorver do filme e a presença dessas ligações pendentes então favorecem que radicais se liguem ao filme. [4]

## **2.2 Crescimento dos filmes de carbono amorfo sobre substrato de alumínio**

De acordo com um estudo realizado por H.Q. Zhang em 2003 sobre o crescimento de filmes de DLC sobre alumínio, a deposição e o crescimento do filme não acontecem de maneira homogênea na superfície da amostra de alumínio [26]. Este estudo foi realizado para uma deposição por arco catódico (VAC - *Vacuum Arc Deposition*) e a Figura 7 ilustra o crescimento do filme:

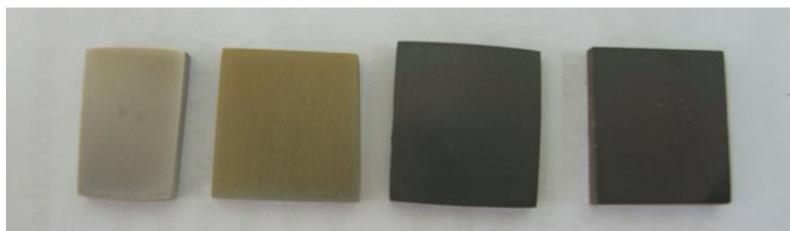


**Figura 7 - Crescimento de um filme de DLC depositado por VAC [26]**

Segundo essa publicação, destacam-se várias etapas:

- O crescimento começa num ponto situado à beira do substrato.
- O filme se espalha na superfície a partir do ponto de origem e na direção oposta, depositando assim uma primeira camada sobre o substrato.
- As camadas seguintes se formam da mesma maneira, a partir do mesmo ponto de origem da primeira camada.

Durante o crescimento do filme, observam-se frentes de ondas de diferentes cores e a cor final do filme então depende da espessura do mesmo. A Figura 8 apresenta algumas amostras realizadas com várias condições de tratamento. Os filmes obtidos apresentam espessuras diferentes e, logo, cores diferentes: a cor evolui de transparente para amarelo, de amarelo para roxo e de roxo para, finalmente, preto.



**Figura 8 - Algumas de nossas amostras com diferentes espessuras de filme DLC**

As propriedades finais do filme e sua adesão também dependem da interação substrato / filme fino. Na interface substrato / filme fino, forma-se um elemento composto e tensões mecânicas são geradas. Essas tensões podem ser separadas em dois tipos: tensões térmicas e as tensões intrínsecas. As tensões térmicas existem por causa da diferença de coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o filme fino. A origem das tensões intrínsecas nem sempre são conhecidas, porém provavelmente dependem mais das imperfeições dentro do filme, ou seja, das condições de deposição. As tensões dentro do filme podem ser do tipo compressivas ou extensivas. Uma tensão compressiva importante pode gerar fraturas em cadeias no filme e no caso mais extremo, o seu descolamento. Uma tensão extensiva pode causar a ruptura [27].

### **2.3 Técnicas de deposição**

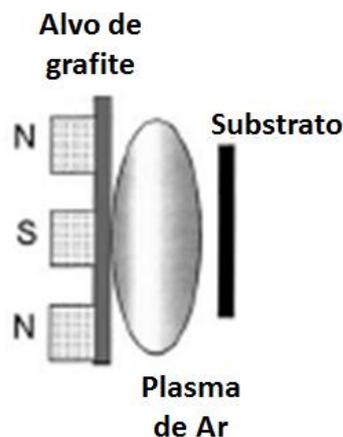
Os filmes finos de carbono amorfo podem ser depositados por técnicas de deposição física em fase vapor (PVD: *Physical Vapor Deposition*) e técnicas de deposição química em fase vapor (CVD: *Chemical Vapor Deposition*). Existem vários métodos de deposição de filmes finos. A escolha da técnica deve ser efetuada em função do material depositado, da natureza do substrato, das propriedades desejadas pelo filme fino e da escala de trabalho (laboratório ou indústria) [27].

Os principais métodos de deposição física em fase vapor são: evaporação resistiva em vácuo, pulverização catódica, vaporização térmica por canhão de elétrons, deposição por ablação a laser. As principais técnicas de deposição química em fase vapor são: deposição a baixa pressão (LPCVD: *Low Pressure CVD*) e deposição assistida por plasma (PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

Não serão detalhadas todas as técnicas de deposição existentes, mas será dado foco às técnicas mais comuns como: a pulverização catódica e a deposição química assistida por plasma (PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

### 2.3.1 Pulverização catódica

A pulverização catódica é um processo de deposição de carbono amorfo muito utilizado na indústria. O princípio consiste em criar um feixe de íons carbonos, ou hidrocarbonetos, que tem uma energia em torno de 100eV por átomo de carbono. O impacto desses íons sobre o filme que está crescendo pode gerar a formação de ligações  $sp^3$ . Esse feixe de íons é criado por pulverização catódica de um cátodo de grafite usando um plasma de argônio (Figura 9).



**Figura 9 – Exemplo de uma técnica de pulverização catódica (magnetron sputtering) [4]**

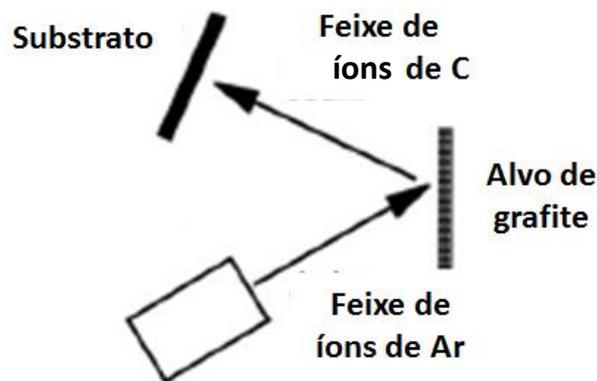
Para recordar: um plasma é um estado da matéria particular que existe somente para um nível de energia elevada, geralmente alcançado por criação de uma grande diferença de potencial. Plasma é um gás ionizado que contém espécies positivas, negativas e neutras (átomos ou moléculas); é um tipo de “sopa” de partículas de energia alta [4].

Existem dois tipos principais de fonte para a pulverização catódica: o DC (*Direct Current*) e o RF (*Radio Frequency*). No *sputtering* RF, o plasma é gerado por um sistema sem

eletrodos, com ajuda de um campo magnético variável com acoplamento capacitivo ou indutivo de frequência 13,56 MHz. No *sputtering* DC, o plasma é gerado por diferença de potencial entre um cátodo e um ânodo via uma fonte de corrente contínua. A técnica usando uma fonte RF é mais simples de usar e limita a acumulação de cargas elétricas no filme. A técnica da pulverização catódica é amplamente utilizada pela indústria, mas não produz os filmes de DLC com as durezas mais elevadas [4].

A velocidade de deposição pode ser aumentada utilizando a pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*) que consiste em colocar ímãs atrás do alvo de grafite criando assim um campo magnético que força os elétrons formarem um espiral. Isso permite aumentar o percurso dos elétrons, aumentando assim o grau de ionização do plasma. O campo magnético também pode ser criado de maneira a passar através do substrato. Assim os íons de argônio bombardeiam o substrato favorecendo a formação de ligações  $sp^3$ . As condições de deposição são controladas pela potência do plasma e pela pressão de gás (parâmetros relacionados ao livre caminho médio).

A pulverização assistida por feixe de íons usa um feixe de íons (de argônio, por exemplo) para bombardear um alvo de grafite (Figura 10). Os íons carbonos extraídos do alvo são acelerados por diferença de potencial e projetados no substrato [4].



**Figura 10 - Pulverização assistida por feixe de íons (IBAD: *Ion beam assisted deposition*)**  
[4]

### 2.3.2 Deposição química assistida por plasma

A deposição química assistida por plasma ou PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) é a mais utilizada em escala de laboratório. Ela usa geralmente uma fonte RF (Figura 11).

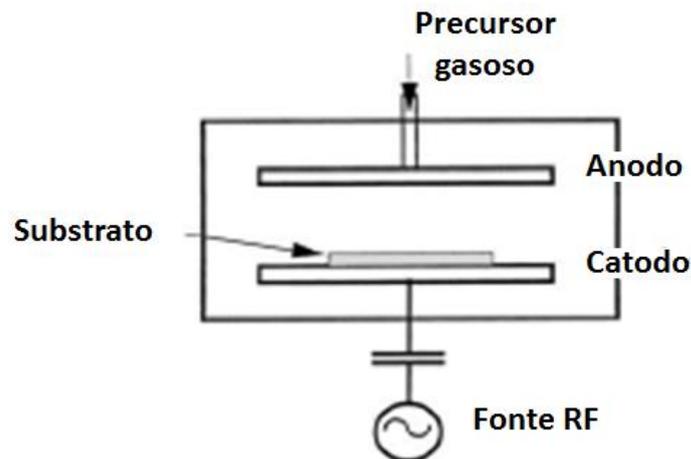


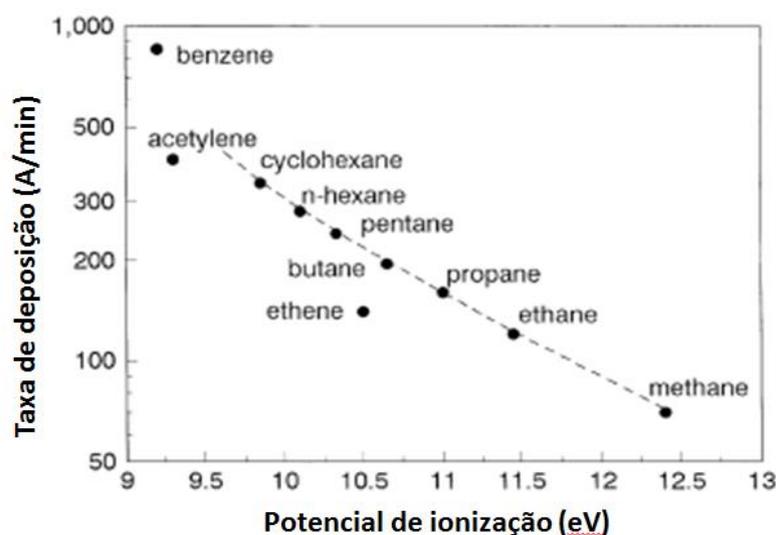
Figura 11 - Deposição por plasma para uma fonte RF [4]

O princípio consiste em criar um plasma entre o cátodo (ligado na fonte) e o ânodo (ligado no terra). A câmara está alimentada com um precursor gasoso do tipo hidrocarboneto. A diferença de potencial criada entre o cátodo e o ânodo ioniza o gás e é assim que é criado o plasma. Para esse sistema, é preferível trabalhar com pressões menores por duas razões: maximizar a fração de íons que existe no plasma e minimizar as colisões entre os íons. Assim, podem-se evitar as perdas de energia devidas as colisões e manter uma distribuição estreita de energia. O uso de uma fonte pulsada, RF ou MW (*Micro Wave*), é importante para evitar o acúmulo de cargas. No caso do uso de uma fonte RF, se produz uma tensão de auto-polarização que é um dos responsáveis pela aceleração dos íons através da bainha do plasma. Para aumentar a eficácia do processo, pode ser interessante confinar o plasma (por exemplo, usando um campo magnético). Isso permite aumentar o percurso dos elétrons e aumenta a eficácia de ionização. A técnica de PECVD permite produzir filmes finos à baixa temperatura

e baixa pressão (<260Pa). O plasma aumenta a dissociação do gás e assim facilita a reação na superfície [27].

O precursor gasoso usado influencia diretamente as propriedades do filme de carbono amorfo, pois essas propriedades dependem da energia por íon de carbono. O gás usado também influencia a velocidade de crescimento do filme. Segundo as propriedades desejadas, podem-se usar vários precursores [4]:

- Para obter uma velocidade de crescimento do filme elevada, pode-se usar benzeno ( $C_6H_6$ ), pois ele tem um potencial de ionização baixo.
- Para aplicações mecânicas, em que o objetivo é maximizar a dureza e minimizar o coeficiente de atrito, se usa preferencialmente acetileno ( $C_2H_2$ ). O objetivo nesse caso é de minimizar a incorporação de hidrogênio no filme, então é melhor usar um precursor gasoso com uma proporção H/C baixa. O Acetileno também tem uma taxa de deposição bastante elevada (Figura 12)
- Para aplicações eletrônicas, a escolha comum é o metano, pois ele é facilmente disponível com um grau de pureza alto. A taxa de deposição é menor mas permite um efetivo controle da espessura do filme crescido.



**Figura 12 - Velocidade de crescimento para um filme a-C:H depositado por PECVD em função do potencial de ionização do precursor gasoso [4]**

A Figura 12 também mostra que existe uma relação entre a velocidade de crescimento do filme e o potencial de ionização de cada precursor gasoso.

Ao nível molecular, o uso dessa técnica pode implicar num aumento dos sítios  $sp^3$  que vai junto com o aumento da quantidade de hidrogênio no filme (devido ao precursor gasoso). Os átomos de hidrogênio podem saturar as ligações C=C e podem converter os sítios  $sp^2$  em sítios  $sp^3$  =CH<sub>2</sub> e ≡CH, em vez de aumentar o número de ligações C-C [4].

## **2.4 Técnicas de caracterização**

Essa seção descreve as técnicas de caracterização que foram utilizadas para caracterizar as amostras de carbono amorfo.

### **2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

O microscópio óptico pode aumentar até 2000 vezes, mas é limitado pelo comprimento de onda da radiação incidente (a luz visível). Para aumentar a resolução, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utiliza uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível: um feixe de elétrons possibilitando aumento de até 300.000 vezes ou mais [28]. O MEV possibilita a análise da microestrutura, da morfologia, da topografia e da composição de uma amostra.

O princípio do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro. Os elétrons são gerados através de um filamento que está aquecido em alto vácuo, eles estão em seguida acelerados pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo e focalizados em um ponto da amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. A superfície da amostra está assim analisada, ponto a ponto, por linhas sucessivas. A interação do feixe incidente com a superfície do material produz elétrons retroespalhados, elétrons secundários ou emissão de

fótons X, que são coletados por detectores e que permitem a formação da imagem da amostra [28]. Abaixo descrevemos sucintamente estes processos:

- Elétrons secundários: resultam da interação inelástica do feixe eletrônico com a amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50eV), e no limite da técnica podem formar imagens com alta resolução (3 a 5nm).
- Elétrons retroespalhados: possuem uma energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados de alta energia são resultantes de uma colisão elástica com os núcleos dos átomos constituintes das camadas mais superficiais da amostra e formam a maior parte do sinal. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações referentes à topográfica (contraste em função do relevo) e à composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). O detector destes elétrons fica situado logo acima da amostra.
- Raios X: o impacto de um elétron primário de alta energia na amostra pode ejetar um elétron de uma orbital de baixo nível de energia. Uma vez esse elétron removido, a vaga pode ser ocupada por um elétron de uma orbital de maior nível de energia. No momento da desexcitação (transição de um elétron que passa de um nível de energia maior para um nível de energia menor) ocorre a emissão de raios X. Quando coletados e analisados por Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX, *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*), eles fornecem uma informação sobre a composição química da amostra [28].

## 2.4.2 Nanodureza

A nanoindentação é uma técnica bastante versátil, pois pode ser utilizada para medir as propriedades elásticas e plásticas em escala de força ou de profundidades muito pequenas. Sua característica fundamental está na possibilidade de estudar as primeiras camadas, sendo que podem ser realizadas medições que atinjam de 1800nm até 10nm de profundidade. Esta técnica é utilizada para determinar as propriedades mecânicas dos materiais com superfícies modificadas, filmes finos ou revestimentos.

As duas propriedades mecânicas medidas mais frequentemente usando a técnica de indentação são: a dureza ( $H$ ) e o módulo de elasticidade ( $E$ ) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos onde os dados são obtidos em um ciclo completo de carga e descarga [29].

A técnica de nanoindentação consiste em penetrar uma ponta de diamante no material, controlando a carga e a profundidade de penetração. O valor de dureza, na técnica de nanoindentação, é calculado a partir da curva de carga e descarga, segundo o modelo de Oliver and Pharr [29], como ilustrado na Figura 13. Essas curvas fornecem as informações sobre um determinado ensaio servindo para caracterizar a amostra.

Durante todo o processo de indentação a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga aplicada  $P$  como visto na Figura 14. Quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original. Todavia, muitas vezes ele é impedido de fazê-lo devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga. Entretanto, devido à relaxação das tensões elásticas do material, pode ocorrer certo grau de recuperação. As análises desta recuperação elástica após a retirada da carga fornecem uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra [29].

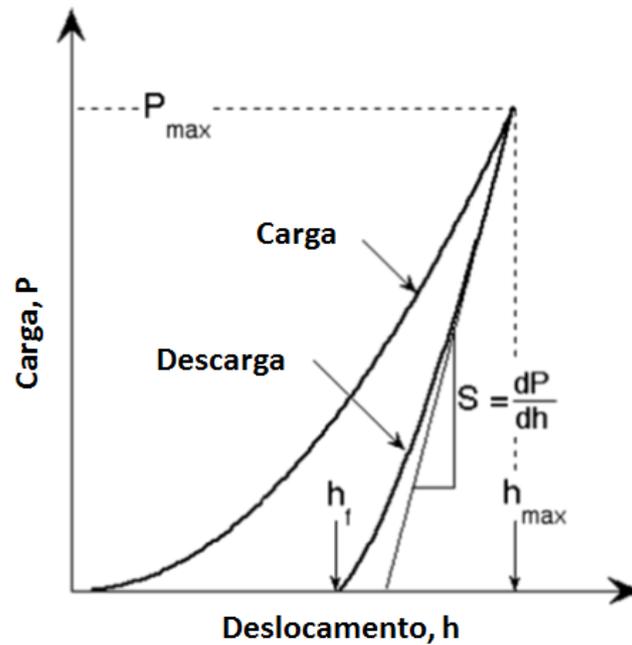


Figura 13 - Representação esquemática de uma curva de carga e descarga [29]

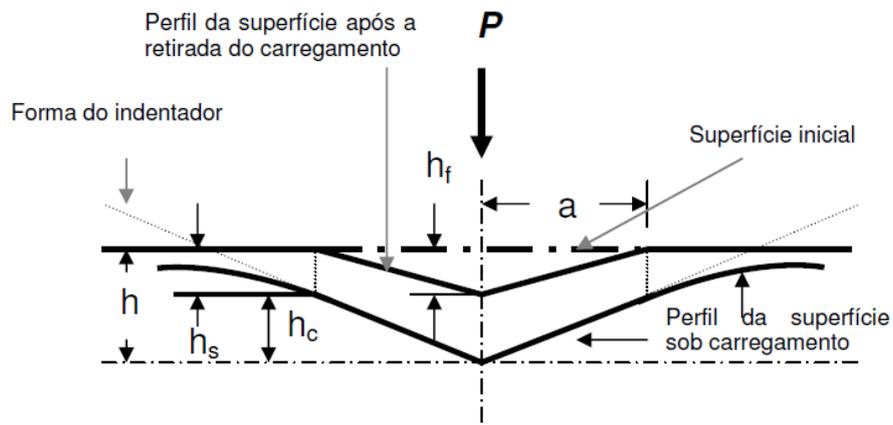


Figura 14 - Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato [29]

### 2.4.3 Espectroscopia Raman

O princípio da espectroscopia Raman consiste em enviar um feixe de luz monocromática, mediante o uso de um laser, na amostra. A energia desses fótons excita os átomos do material em uma determinada frequência causando vibrações nos átomos em torno das suas posições de equilíbrio. A interação entre a radiação eletromagnética incidente e o

material provoca um aumento ou diminuição de energia  $\Delta E$ . Um fóton de mesma energia e de frequência  $\nu$  então é emitido ou absorvido. A Equação 2 descreve esse fenômeno, com  $h$  a constante de Planck ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s) [4]:

**Equação 2 - Energia de um fóton**

$$\Delta E = h \nu$$

Essas interações radiação – matéria causam vibrações e provocam uma mudança de polarizabilidade da molécula. Essa mudança de polarizabilidade causa uma difusão inelástica dos fótons incidentes. Por conseguinte, a espectroscopia Raman mede a variação vibracional quando a molécula está sob a interação de uma onda eletromagnética. A seção transversal de choque (*Raman cross-section*) se expressa segundo a Equação 3 [4]:

**Equação 3 - Seção transversal de choque Raman**

$$C = k \left( \frac{\partial \chi}{\partial \omega} \right)^2$$

Sendo:

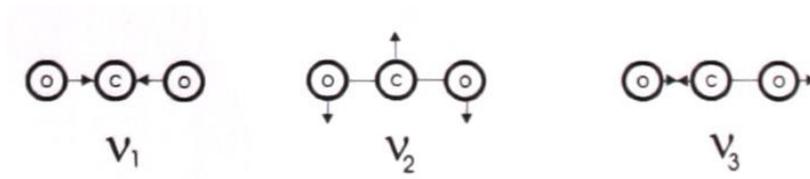
C: Seção transversal de choque ( $m^2$ )

k: Vetor de onda do fóton incidente ( $m^{-1}$ )

$\chi$  : Polarizabilidade ( $C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$ )

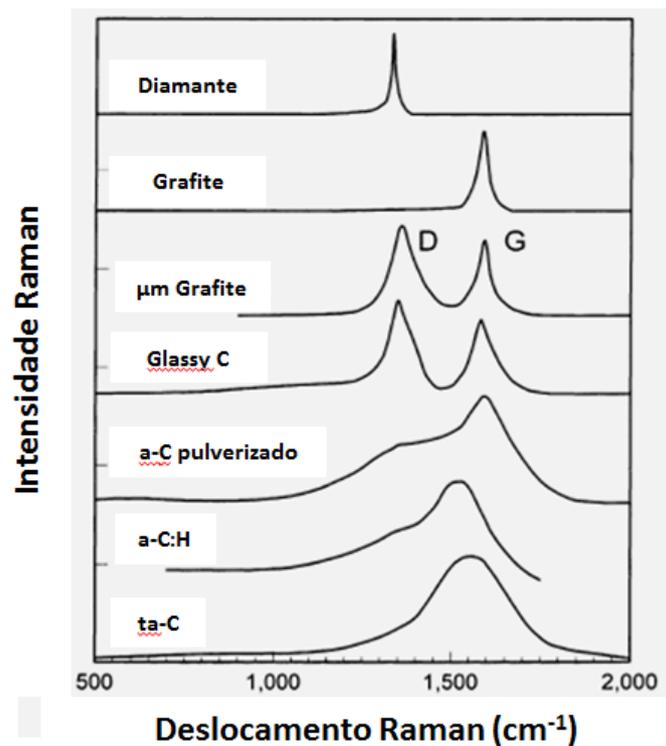
$\omega$  : Frequência do fóton incidente (Hz)

Analisando a frequência e a intensidade desses fótons difundidos, através de um detector, pode-se determinar a estrutura cristalina do material estudado e o tipo de ligações químicas. De fato a frequência de vibração dos átomos é específica por cada elemento químico. Além disso, existem vários modos de vibração que correspondem a diferentes frequências, como ilustra a Figura 15 [30].



**Figura 15 - Exemplo de diferentes modos de vibração por uma molécula de CO<sub>2</sub> [30]**

Na espectroscopia Raman, alguns desses modos são ditos «ativos», ou seja, que eles vão gerar uma linha espectral Raman. Outros modos são ditos «inativos» e não vão gerar linha espectral. A espectroscopia infravermelho é uma técnica geralmente complementar da espectroscopia Raman pois na maioria dos casos os modos ativos em Raman são inativos em infravermelho e reciprocamente. Os modos ditos ativos em Raman são os modos de vibração que geram uma mudança de polarizabilidade da molécula [30].

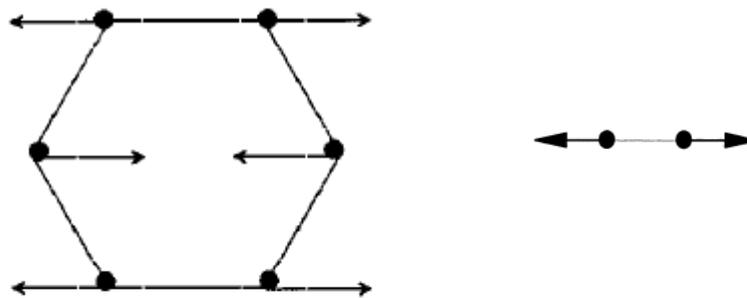


**Figura 16 - Espectros Raman para diferentes estruturas do carbono [4]**

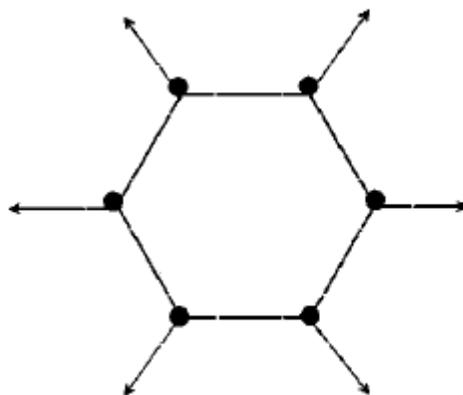
O espectro Raman recolhido através da análise da luz difundida mostra a intensidade da luz coletada em função do deslocamento Raman expressado em cm<sup>-1</sup> (número de onda,

diretamente proporcional ao comprimento de onda da luz recolhida pelo detector). A Figura 16 apresenta o espectro Raman para diferentes estruturas de carbono [4].

No caso do carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), pode-se observar duas contribuições chamadas D e G. O pico ou banda D, denominada como desordem, corresponde à "respiração" dos sítios  $sp^2$  somente para os anéis aromáticos e geralmente está associada a um número de onda em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ . O pico ou banda G, denominada grafite, corresponde ao alongamento de um par de sítios  $sp^2$  (anéis aromáticos e em cadeias olefínicas) e está associada a um número de onda em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 17 mostra o Autovetor (modo de vibração) dos modos G e D [4]:



a. Modo G



b. Modo D

**Figura 17 – a. Autovetor dos modos G e b. Autovetor dos modos D [4, 31]**

A espectroscopia Raman não permite conhecer diretamente a quantidade dos sítios  $sp^3$ , mas sim os sítios  $sp^2$ . De fato as ligações  $sp^2$  são ligações  $\pi$  de energia mais baixa que as ligações  $\sigma$ , elas então são mais facilmente polarizáveis. Os sítios  $sp^2$  possuem uma seção transversal de choque 50 à 230 vezes maior daquela dos sítios  $sp^3$ , então são os sítios  $sp^2$  que dominam o espectro Raman [4].

O número de onda do pico G e a razão de intensidade dos picos D e G,  $I_{(D)}/I_{(G)}$ , são característicos do grau de amorfização do carbono amorfo. A fração de ligações  $sp^2$  diminui quando a desordem cristalina aumenta como ilustrado na Figura 18. Esse modelo de três estágios/regiões é desenvolvido, entre outros fatores, a partir da dependência existente entre a intensidade do espalhamento Raman e a densidade de estados vibracionais (fônons) de compostos baseados em carbono [31].

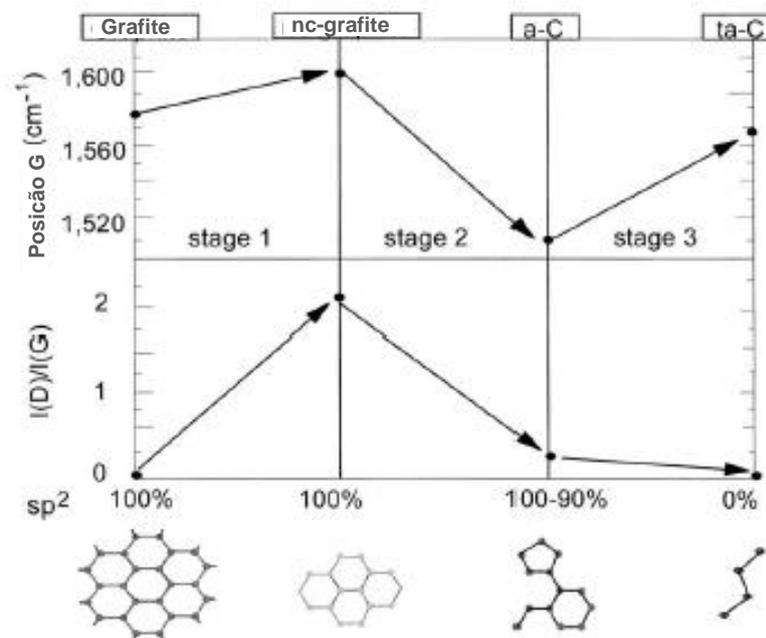
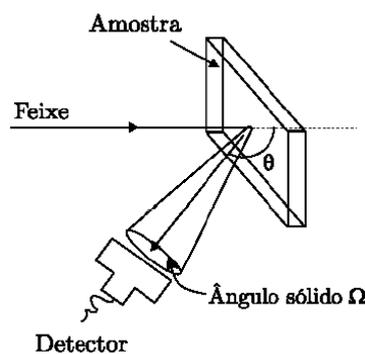


Figura 18 - Variação do número de onda do pico G e da razão  $I_{(D)}/I_{(G)}$  em função do grau de desordem, segundo o modelo de Ferrari e Robertson [4, 31]

#### 2.4.4 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

É uma técnica onde um feixe de íons (usualmente  $\text{He}^+$ ) com energia conhecida, na ordem de 1 a 2 MeV incide sobre a amostra. Alguns íons são retroespalhados pela colisão com o núcleo dos átomos da amostra o que torna possível sua detecção e a determinação de sua energia conforme ilustrado na Figura 19. O espalhamento pode ser considerado elástico, devido à energia do íon incidente ser muito maior que a energia de ligação dos átomos no alvo. Portanto, pode-se tratar o espalhamento como uma colisão clássica entre dois corpos [32].

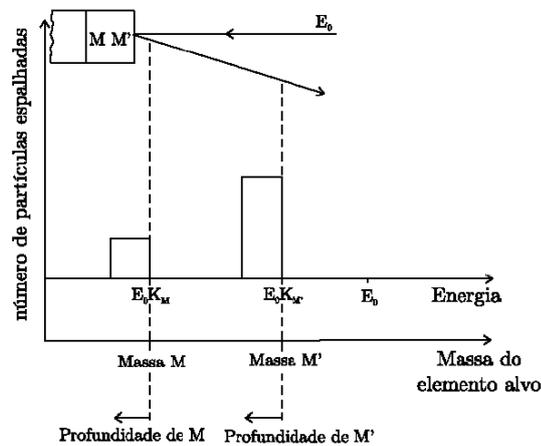
A técnica de RBS consiste em medir a energia das partículas retroespalhadas pelos átomos de uma amostra submetida à análise (Figura 19).



**Figura 19 – Arranjo experimental para RBS [33]**

O processo de perda de energia ocorre através da transferência de momento do íon incidente com o núcleo do alvo durante a colisão e através das diversas interações com os elétrons que ocorrem pela passagem da partícula através do alvo antes e depois de uma colisão com um átomo. Portanto, uma partícula que é retroespalhada a uma profundidade  $d$  dentro do alvo, é detectada com uma energia menor do que uma partícula retroespalhada na superfície do alvo, devido ao maior número de interações realizadas. Assim, é possível determinar a espessura e o perfil de profundidade em filmes finos. [34].

A informação da composição da amostra é obtida através do espectro em energia das partículas retroespalhadas por núcleos no alvo (Figura 20).



**Figura 20 – Espectro esquemático de RBS de uma amostra com dois elementos de massas M e M' (M < M'). Adaptado de [35]**

A capacidade do RBS em realizar análise elementar qualitativa é através do fator cinemático K. Este fator cinético depende da razão entre as energias do projétil imediatamente depois ( $E$ ) e antes ( $E_0$ ) do espalhamento. Onde:

**Equação 4 – Definição do fator cinemático**

$$K = E/E_0$$

K pode ser determinado através das conservações de energia e de momento na colisão elástica entre duas partículas. Para projétil e alvo de massas respectivamente iguais a  $M_1$  e  $M_2$  e com um ângulo de espalhamento  $\theta$  (definido na Figura 19), tem-se [36]:

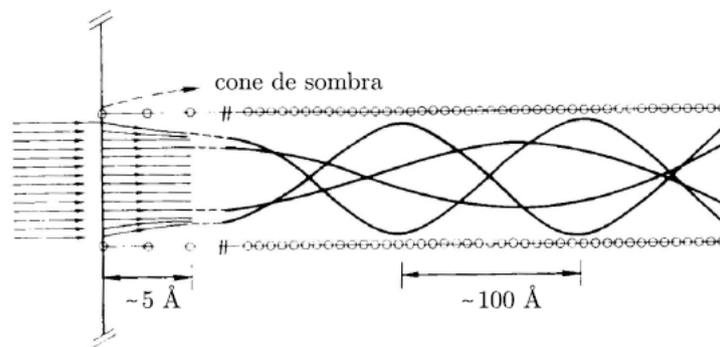
**Equação 5 – Determinação do fator cinemático**

$$K = \left[ \frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2$$

Conhecendo  $E_0$  e  $E$ , determina-se  $K$ . Conhecendo  $K$ ,  $M_1$  e  $\theta$ , determina-se  $M_2$ .

A resolução em massa da técnica é relevante para analisar amostras compostas. Esta resolução depende das massas do projétil e dos alvos, da energia dos íons incidentes, do ângulo de espalhamento em que é feita a detecção e da resolução em energia do sistema de detecção.

Em RBS muitas vezes é necessário utilizar o processo de canalização. Este fenômeno ocorre ao coincidir a direção de incidência do feixe de íons com um eixo cristalográfico do alvo. Quando os íons incidem no sólido em uma direção cristalográfica, pequenas deflexões sucessivas guiam os íons em uma trajetória ondulatória através do canal (Figura 21). Essas deflexões têm origem em espalhamentos com grandes parâmetros de impacto com os átomos do cristal. Esse processo previne colisões de pequeno parâmetro de impacto que resultariam no retroespalhamento dos íons [32-37].



**Figura 21 – Esquema das trajetórias das partículas incidentes no sólido canalizadas ao longo de um eixo cristalográfico [37]**

#### 2.4.5 Análise por detecção de recuo elástico (ERDA)

A técnica de análise por detecção de recuo elástico ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) é usada para detectar os elementos leves (no caso, o hidrogênio) presentes nas camadas superficiais de um material. O princípio dessa técnica é baseado no espalhamento Rutherford. A técnica é semelhante à espectrometria RBS (*Rutherford Back Scattering*), mas,

em vez de coletar as partículas retroespalhadas, a técnica ERDA recolhe os átomos ejetados, mais leves que as partículas incidentes.

O princípio consiste em bombardear a amostra com um feixe de íons hélio com uma energia de alguns MeV. Com o fenômeno de espalhamento Rutherford, se o núcleo incidente é mais pesado que o átomo-alvo com o qual interage, é o átomo-alvo que será ejetado para frente. Colocando a amostra em incidência rasante (baixo ângulo de incidência do feixe de íons, geralmente em torno de 15°), os átomos de hidrogênio podem escapar-se da amostra e podem ser detectados (Figura 22). De fato, durante a colisão entre uma partícula incidente de massa  $M_1$ , de energia  $E_0$ , e um átomo do alvo de massa  $M_2 < M_1$  inicialmente em repouso, o átomo-alvo adquire uma energia  $E_r$ , chamada de energia de ejeção e definida da maneira seguinte [38]:

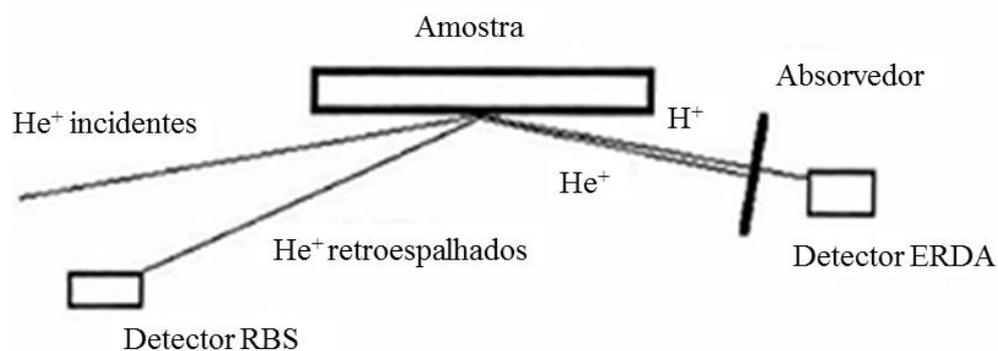
**Equação 6 - Energia de ejeção**

$$E_r = \frac{4M_1M_2 \cos(\theta)^2}{M_1 + M_2} E_0$$

Sendo:

$\theta$ : ângulo entre a direção de ejeção e a direção inicial da partícula incidente

$E_r$ : Energia de ejeção da partícula-alvo



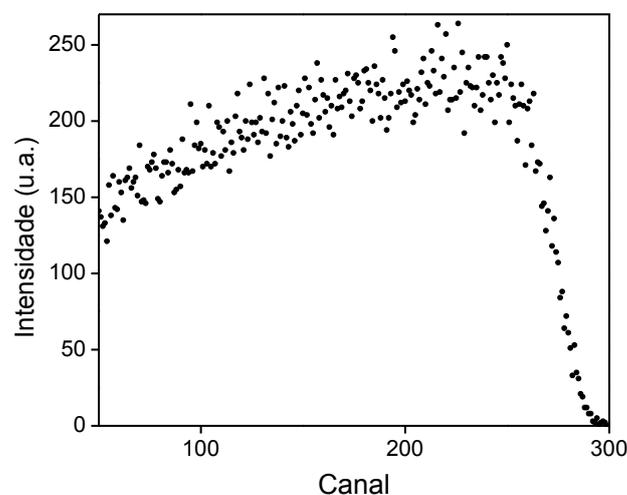
**Figura 22 - Princípio da técnica ERDA [39]**

No caso da dosagem de hidrogênio, o feixe incidente gera prótons ejetados, mas também um importante número de partículas espalhadas do feixe incidente. Então se separa contribuições que se sobrepõem energeticamente. Quer usando filtros para parar as partículas elasticamente espalhadas do feixe incidente, e deixar passar os prótons (técnica baseada na diferença de poder de parada do filtro para cada partícula), quer usando um campo magnético e um campo eletrostático, orientados de maneira a separar o hélio dos prótons graças a suas diferenças de massa [38, 39].

As principais características desse método são:

- Uma avaliação quantitativa da concentração de hidrogênio, numa profundidade de alguns nanômetros até alguns micrômetros dependendo do poder de freamento do material, e a obtenção de um perfil de concentração
- Um limite de detecção em torno de 0,1% atômico
- No entanto, a amostra deve ter uma baixa rugosidade e uma superfície plana
- A superfície analisada é de alguns mm<sup>2</sup>

A Figura 23 apresenta um exemplo de um espectro ERDA onde se vê o perfil de concentração de hidrogênio.



**Figura 23 - Espectro ERDA da amostra S02AM12**

## **2.5 Aplicações do carbono amorfo**

O carbono amorfo tipo DLC é principalmente utilizado como revestimento de superfície para aumentar a dureza superficial, a resistência ao desgaste das peças tratadas e, ainda, diminuir o atrito de uma superfície específica. Os revestimentos de carbono amorfo são utilizados, por exemplo, para revestir: eixos de pistão, ferramentas de corte (laminas de barbear, por exemplo), discos rígidos de computadores, janelas para infravermelho, ou para aumentar a durabilidade e a resistência ao desgaste dos relógios. Também é utilizado para aplicações biomédicas por causa da sua biocompatibilidade (inércia química). Mais recentemente, aplicações no campo da indústria aeroespacial foram desenvolvidas devido ao DLC apresentar um coeficiente de atrito baixo no vácuo. [6, 40]

### 3. Métodos e técnicas

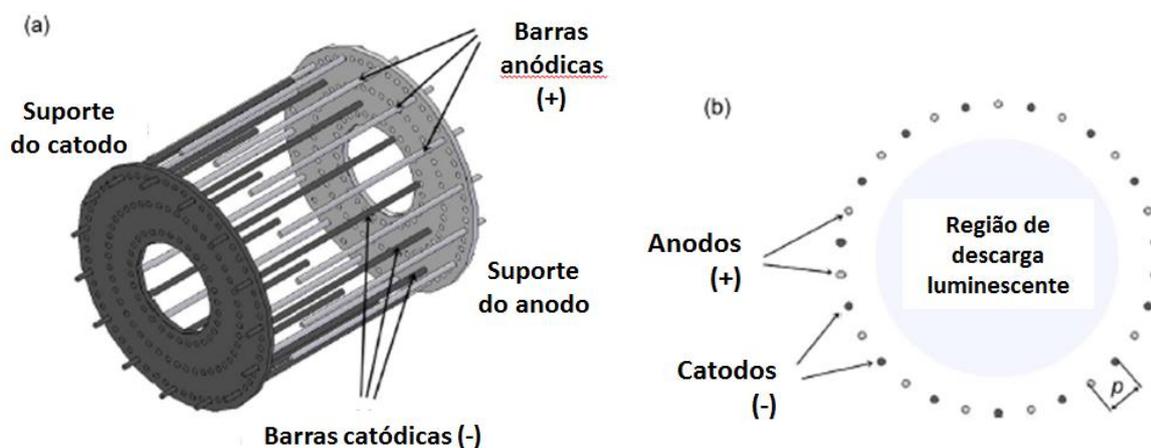
Embora alguns artigos tenham sido publicados no campo da deposição de filmes finos de a-C:H por PECVD utilizando plasma DC pulsado [2, 8] esta técnica não está estabelecida em escala comercial no mundo inteiro. Mais barata e/ou mais versátil e/ou mais simples do que as técnicas de *magnetron sputtering*, de arco catódico, e técnicas baseadas em fontes RF, o processo de plasma DC pulsado surge como uma tecnologia capaz de produzir filmes finos de a-C:H em grande escala. No entanto, o plasma se torna instável para pressões inferiores a 40Pa na configuração padrão ânodo-cátodo simples deste tipo de câmara industrial, como mostrado pelas curvas de Paschen para as descargas luminescentes de diferentes gases [41].

Recentes publicações sugeriram que o confinamento eletrostático do plasma pode aumentar a densidade de elétrons de maneira a estabilizar e focalizar a descarga luminescente para aplicações ópticas como lasers [42, 43]. Segundo esses autores, os arranjos de tipo gaiola recentes confinam os elétrons por meio de um campo eletrostático. Em particular, a gaiola catódica proposta por Arslanbekov et al. [43] é uma coleção de multi-cátodos e multi-ânodos onde a descarga luminescente pode ser mantida estável e homogênea em pressões mais baixas do que nas câmaras convencionais para plasma DC pulsado. Um trabalho anterior [41] mostrou que é possível aplicar um confinamento eletrostático para aumentar o plasma para tratamentos de superfície, como por exemplo, a nitretação a plasma e a deposição de filmes finos [44].

#### 3.1 Cátodo Oco Segmentado (COS)

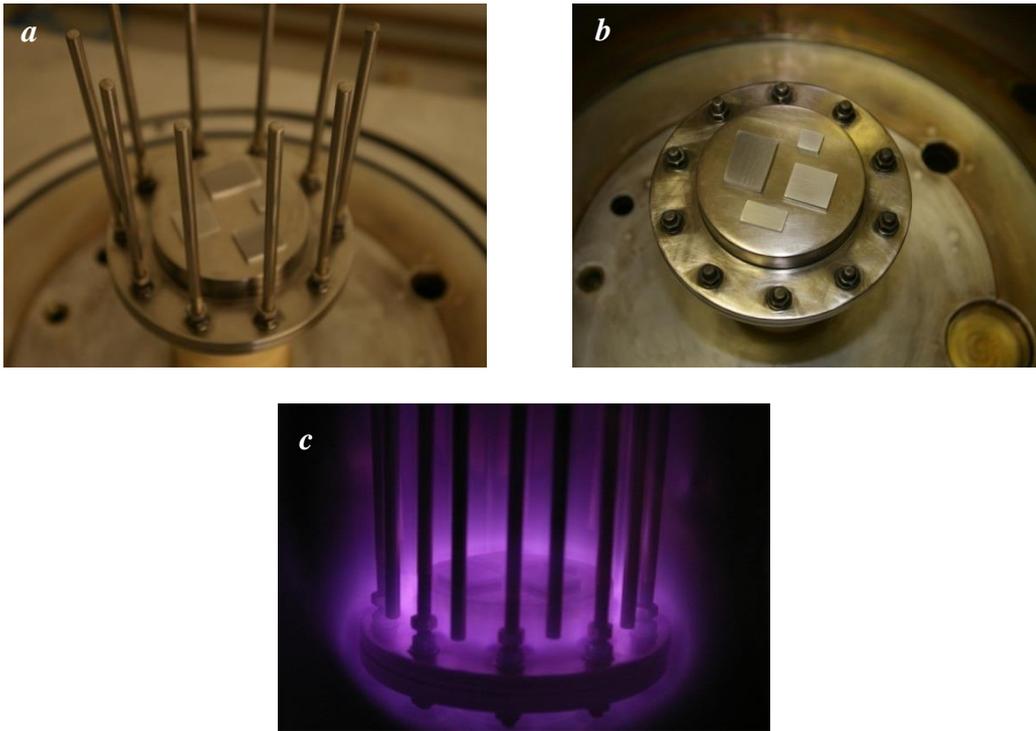
Para realizar a deposição a plasma, então foi utilizada uma geometria particular mediante um dispositivo chamado “Cátodo Oco Segmentado” (COS) (Figura 24.a) que se enquadra como técnica de PECVD [43, 44]. Este dispositivo possui barras catódicas e

anódicas de aço inoxidável, alternativamente dispostas em um arranjo cilíndrico e a descarga luminescente se expande em direção do centro (Figura 24.b) e a aplicação deste dispositivo na modificação de superfícies foi publicada pelo nosso grupo anteriormente [44]. Assim o plasma é confinado através de um campo elétrico que afeta a trajetória dos elétrons, aumentando então a probabilidade de colisão entre as moléculas do gás e estes elétrons. Isso afeta os parâmetros do plasma (densidade dos elétrons  $n_e$ , temperatura dos elétrons  $T_e$  e função de distribuição da energia dos elétrons (EEDF: *Electron Energy DistributionFunction*)) e aumenta assim a eficiência do plasma [4, 43, 44].



**Figura 24 - a. Geometria COS, b. Esquema da seção transversal da região de descarga [44]**

A Figura 25 apresenta o dispositivo utilizado pela realização dos ensaios: o porta-amostra catódico (Figura 25.a); o porta-amostra com as barras catódicas (Figura 25.b) e o equipamento em funcionamento com o plasma ligado de cor roxa e as barras anódicas encaixadas entre as barras catódicas (Figura 25.c).

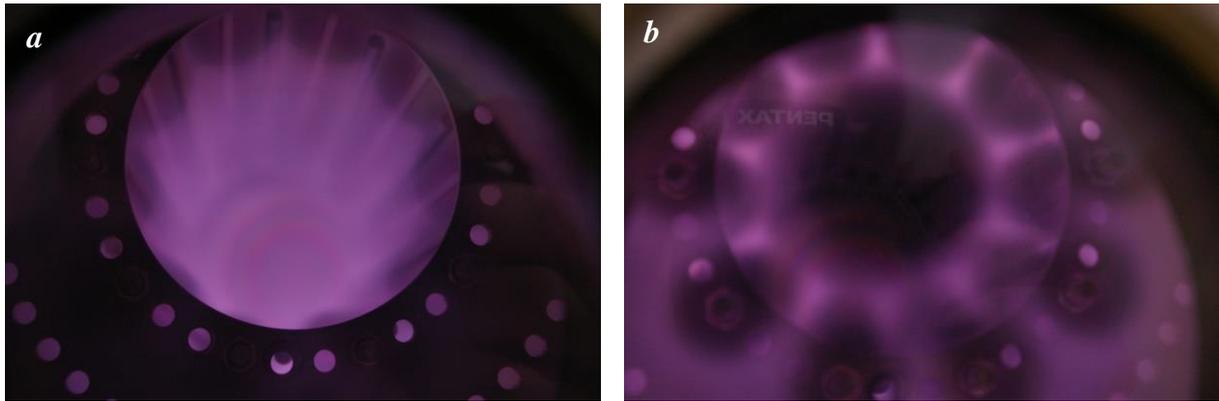


**Figura 25 – Geometria COS utilizada para realizar a deposição a plasma**

Alguns parâmetros influenciam o confinamento do plasma. De fato a perda do confinamento acontece quando [44]:

- O diâmetro do dispositivo COS aumenta
- A pressão de trabalho aumenta
- O número de barras diminui

A Figura 26 mostra a diferença entre o plasma confinado (Figura 26.a) e o plasma onde há perda de confinamento (Figura 26.b).



**Figura 26 - a. Confinamento nas condições apropriadas; b. Perda de confinamento resultante de um aumento da pressão de trabalho [44]**

### **3.2 Preparação do substrato**

Ensaio preliminares demonstraram a péssima adesão dos filmes de carbono amorfo em substrato de aço. Alumínio puro comercial demonstrou melhores resultados de adesão e foi utilizado como substrato nesse trabalho. Amostras de aproximadamente 1,5cm por 0,8cm foram lixadas, seguindo técnicas metalográficas convencionais, com diferentes granulometrias (220, 320, 400, 600 e 1000) e posterior limpeza. Porém foi observado o descolamento do filme depositado nas primeiras amostras. Para melhorar a adesão do filme, as seguintes amostras foram lixadas até 600, de maneira a apresentar uma maior rugosidade.

### **3.3 Amostras realizadas**

Foi demonstrado por vários autores que as variáveis de processo, tais como tensão e pressão, influenciam a dureza dos filmes de carbono amorfo [3, 8, 45-47], e também, a energia dos íons tem um efeito significativo na composição e na morfologia dos filmes de DLC depositados por plasma [7, 16, 48, 49]. A fração, a natureza e a distribuição das ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  determinam algumas das propriedades do carbono amorfo (dureza, por exemplo) e dependem da energia dos íons que bombardeiam o material. A energia e o fluxo destes íons

dependem do número de colisões que eles sofrem para chegar até a superfície da amostra [50]. A pressão influencia esse número de colisões (que depende do livre caminho médio [51]) e que provoca uma mudança na distribuição energética das partículas carregadas devido aos fenômenos de espalhamentos. A tensão influencia diretamente a energia potencial das partículas devido ao ganho de energia cinética das partículas carregadas imersas numa diferença de potencial elétrico.

Por isso, a proposta desse trabalho é mudar os parâmetros de processo (pressão, tensão) para modificar a energia de chegada dos íons e avaliar as consequências nas propriedades dos filmes de carbono amorfo hidrogenado.

Publicações também indicam que a fração de ligações  $sp^3$  nos filmes de DLC depende da percentagem de argônio no precursor gasoso [52, 53]. Nesse trabalho, foi utilizado uma mistura de metano e de argônio, e foi variada a composição dessa mistura gasosa para avaliar o efeito desse parâmetro nas propriedades dos filmes finos de carbono amorfo.

Uma fonte DC pulsada bipolar foi utilizada (referência: CVD 041000P) para os ensaios, onde publicações anteriores demonstram um grande potencial e simplicidade de uso [2, 3]. O pulso positivo neutraliza as cargas que se formam durante o crescimento do filme devido a sua propriedade de isolante elétrico. Foi variada a frequência da fonte DC pulsada para as primeiras amostras, de maneira a avaliar um eventual efeito nas propriedades dos filmes depositados.

Uma primeira série de amostras foi realizada com metano ( $CH_4$ ) e uma segunda série com acetileno ( $C_2H_2$ ), sendo que são os dois precursores mais utilizados para deposição de carbono amorfo na literatura.

A Tabela 2 resume a faixa de parâmetros utilizados para depositar os filmes de carbono amorfo nesse trabalho.

**Tabela 2 - Parâmetros de processo utilizados para deposição a plasma de carbono amorfo**

Pressão de base (Pa)	20
Pressão de trabalho (Pa)	de 5 a 40
Tempo de deposição	3h para CH <sub>4</sub> – entre 20min e 1h para C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Precursor gasoso utilizado	CH <sub>4</sub> e C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Porcentagem de precursor (%)	de 25 a 100
Tensão (V)	400 – 800
Frequência (kHz)	de 1 a 20
Fonte	DC pulsada
Duração do pulso (%)	40
Pulso positivo constante (V)	+30V

O detalhe das condições de deposição de cada ensaio está no Anexo 1.

A cada deposição, após colocar as amostras no porta-amostra, montar a geometria COS e fechar a câmara de vácuo, a câmara é bombeada com a bomba mecânica até chegar em uma pressão de base em torno de 2Pa. A câmara é limpa antes de começar a deposição com uma pressão de 8Pa, com um plasma de argônio (fonte DC pulsada com pulso assimétrico positivo ligado, 400V, 10 kHz) por 30 minutos. Em seguida, é aplicado o procedimento para deposição: os fluxos de argônio e de metano devem ser ajustados para alcançar a pressão de trabalho e a mistura gasosa desejada, a tensão da fonte deve ser ajustada à tensão de trabalho. Após ligar a fonte, se dá o início da deposição. Durante todo o processo de deposição, é feito o controle e monitoramento dos parâmetros de processo (tensão, intensidade, fluxos, temperatura) e feito ajustes se necessário. A tensão, a intensidade e a temperatura na câmara devem ser registradas a cada meia hora. Após a deposição, mantém-se o bombeamento com a bomba de vácuo por mais uma hora para deixar a câmara resfriar. O equipamento é desligado e é feito a quebra de vácuo na câmara para a retirada das amostras. Após tirar as amostras revestidas, o equipamento deve ser limpo: lixar a câmara, o porta-amostra e as barras anódicas com lixa 320, esfregar as barras catódicas com uma escova, detergente e água e em seguida limpar com acetona. É feito o armazenamento das barras em um lugar seco e limpo e após o

fechamento da câmara, a bomba de vácuo é ligada e é feito um bombeio por alguns minutos para deixar a câmara em vácuo.

### **3.4 Caracterização**

As amostras foram caracterizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para estudar a microestrutura e a morfologia da camada depositada e por Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) para avaliação da composição química. O equipamento utilizado para as análises de MEV é um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 equipado com um dispositivo de Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDX), no Laboratório de Caracterização de Materiais I da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

Nanoindentação foi realizada com o equipamento de Nano-Test 600 da MicroMaterials do Laboratório de Caracterização de Superfícies em NanoEscala da Universidade de Caxias do Sul para medição da nanodureza dos filmes finos de carbono amorfo. Foram realizadas indentações para três profundidades diferentes: 30nm, 50nm e 100nm (20 indentações a cada profundidade). Só apresentaremos os resultados de realizados numa profundidade de 50nm, numa velocidade de 0,03mN/s e com uma carga inicial de 0,03mN.

Espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Revestimentos Protetores da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), com o Raman ConfocalNTegraSpectra, NT-MDT (laser com comprimento de onda de 473nm), para analisar a estrutura dos filmes finos de carbono amorfo.

Medidas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford foram realizadas em um acelerador de íons tipo Tandem de 3MV, utilizando feixe de íons monoenergético de He<sup>+</sup> de 2MeV e um ângulo de detecção de retroespalhamento de 165°, no laboratório de

implantação iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em Porto Alegre (UFRGS).

Para avaliar o conteúdo de hidrogênio, medidas foram realizadas através da técnica de análise por detecção de recuo elástico (ERDA, *Elastic Recoil Detection Analysis*) no acelerador Tandem 3MV no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade do Rio Grande do Sul em Porto Alegre (UFRGS). Foi utilizado, como padrão, uma amostra de silício no qual foi implantada uma quantidade conhecida de hidrogênio.

## 4. Resultados

Após deposição, as amostras apresentaram um filme fino opaco e preto com exceção das amostras depositadas com metano com 800V (pressões de 5Pa e 8Pa) (S02AM14 e S02AM21) e da amostra depositada com metano com 400V (pressão de 10Pa) (S02AM18) apresentaram uma leve coloração superficial com o substrato ainda visível. Consequentemente, essas amostras, não serão discutidas nesse trabalho.

### 4.1 Identificação do filme fino depositado (amostras realizadas com metano)

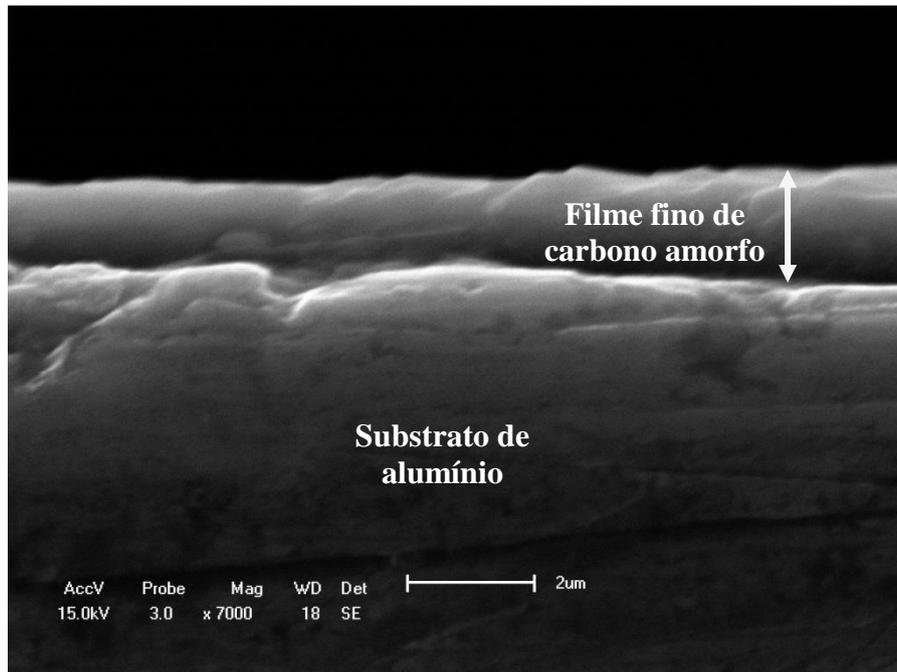
Para observar no MEV os filmes depositados, as amostras foram cortadas no meio com um disco abrasivo, e em seguida embutidas a frio com uma resina e um catalisador. As amostras embutidas foram lixadas, polidas com alumina e em seguida, a resina foi dissolvida com acetona para liberar a amostra.

As Figura 27 e 28 mostram imagens em seção transversal das amostras S02AM02 e S02AM12 respectivamente, realizadas com o MEV. Nessas imagens observa-se o filme fino depositado, permitindo a medição direta da espessura desse mesmo. De acordo com as medidas realizadas (Tabela 3), a espessura do filme fino depositado varia entre 1,7 $\mu$ m e 2,5 $\mu$ m.

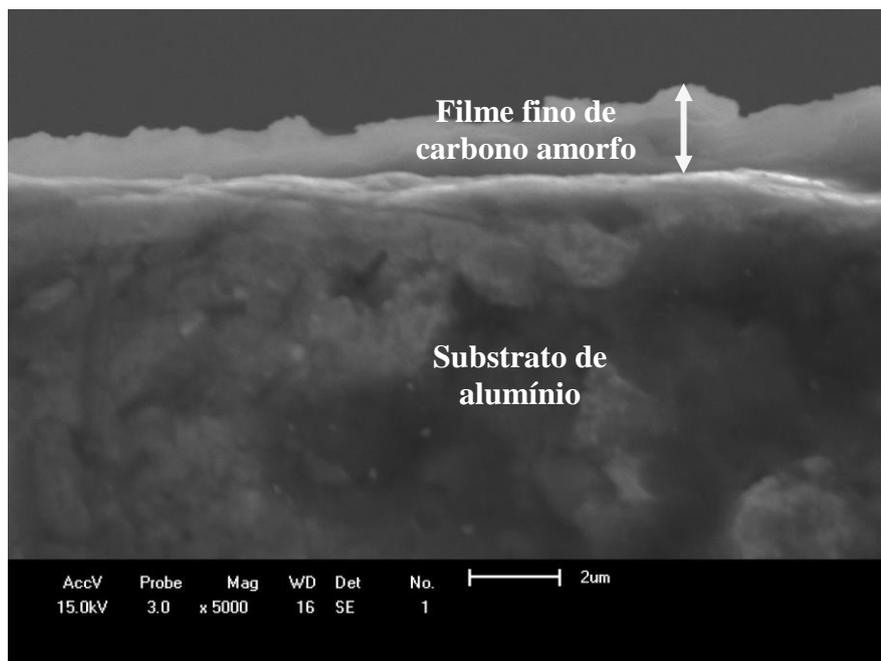
**Tabela 3 – Lista das amostras analisadas e espessuras medidas**

Amostra	Pressão (Pa)	Tensão (V)	Tempo (h)	Espessura média do filme ( $\mu$ m)
S02AM02	40	800	2,5	1,8
S02AM05	25	800	3	2,5
S02AM06	20	800	3	1,7

A partir dessas medições, a taxa de deposição pode ser avaliada: ela varia entre 0,6 $\mu$ m/h e 0,9 $\mu$ m/h para as amostras medidas.



**Figura 27 - Imagem MEV do filme fino depositado na superfície da amostra S02AM02**



**Figura 28 - Imagem MEV do filme fino depositado na superfície da amostra S02AM12**

Para várias amostras, a medição de espessura não foi possível por causa da impossibilidade de observar o filme. De fato, o filme depositado delaminava facilmente (Figura 29).

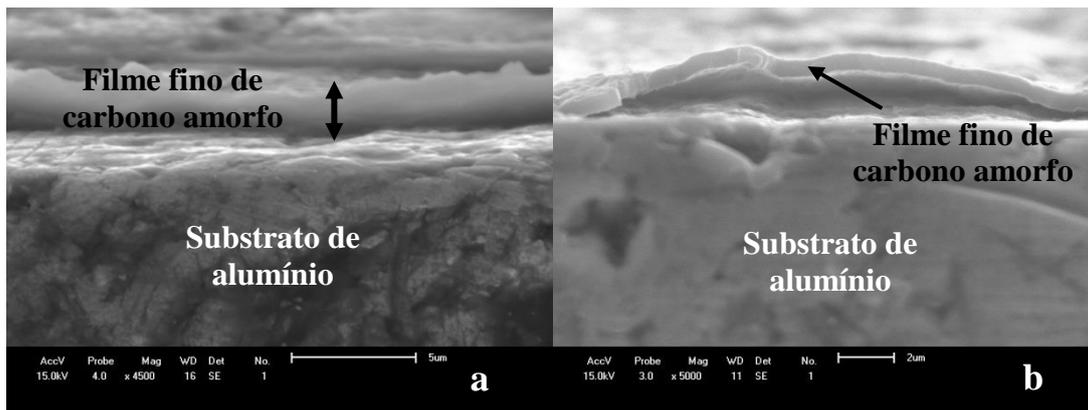


Figura 29—a. Imagem MEV da amostra S02AM12; b. Imagem MEV da amostra S02AM15

A Figura 29.a parece mostrar que o filme fino depositado está para trás comparado com o substrato (parece que não está no mesmo plano). É possível obter uma imagem de frente (Figura 28), mas a espessura medida seria distorcida pela distância entre a borda do substrato e o filme depositado. A Figura 29.b mostra o filme delaminado.

Essa dificuldade na preparação das amostras que permitiria medições de espessura reprodutíveis e na obtenção de boas imagens MEV, pode ser devida a uma baixa adesão do filme depositado com o substrato. Também é provável que o filme esteja estressado, devido às condições de deposição.

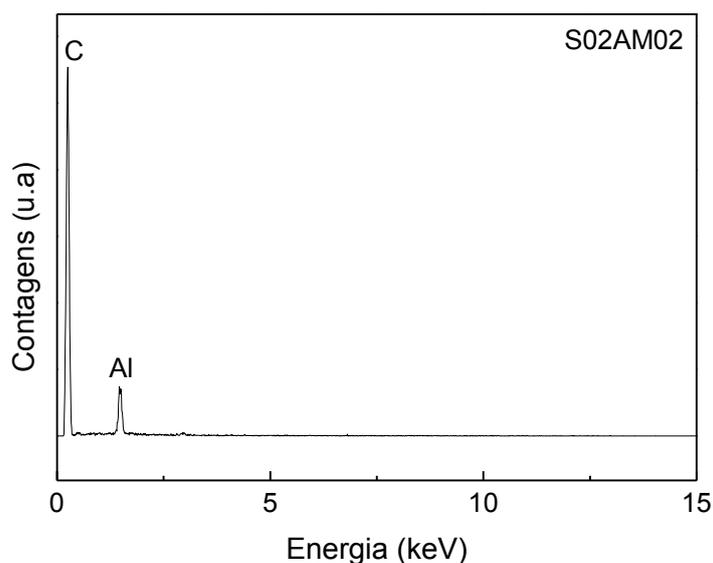
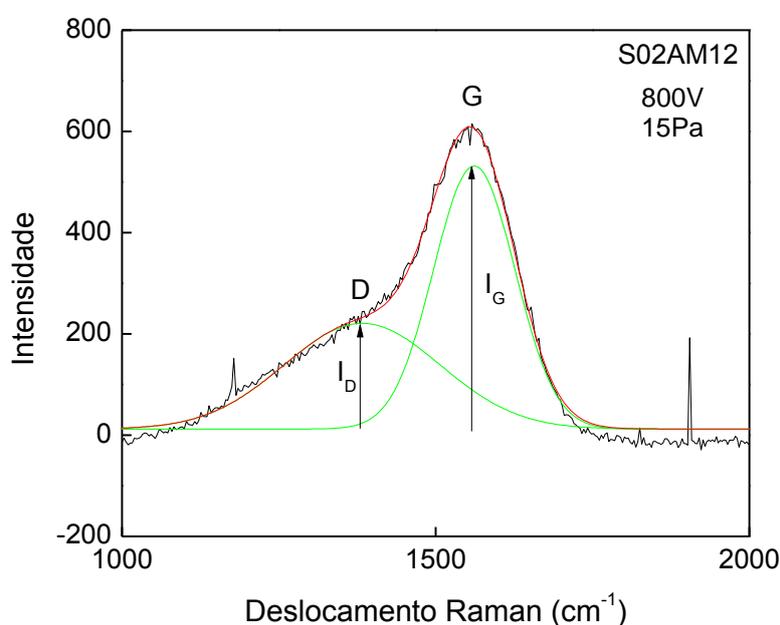


Figura 30 – Espectroscopia EDX da amostra S02AM02

A análise de Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) (Figura 30) mostra que o filme fino depositado está principalmente composto de carbono. A presença do alumínio é devida à influência do substrato.

Os espectros Raman de todas as amostras mostram a contribuição do pico G (posição variando entre  $1543\text{cm}^{-1}$  e  $1562\text{cm}^{-1}$ ) e do pico D (posição variando entre  $1336\text{cm}^{-1}$  e  $1382,73\text{cm}^{-1}$ ) e mostram a forma típica dos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) [4]. Um exemplo está dado na Figura 31:

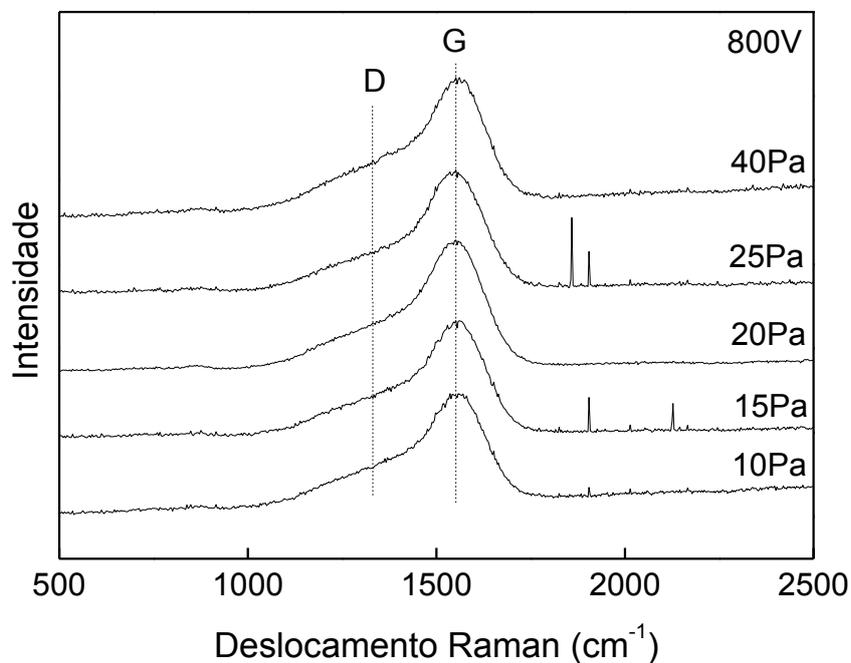


**Figura 31 - Bandas D e G da amostra S02AM12**

Os picos D e G são obtidos por deconvolução gaussiana, o que possibilita a determinação das intensidades  $I_D$  e  $I_G$ .

A Figura 32 apresenta os espectros Raman das amostras realizadas com uma tensão de 800V e para várias pressões de trabalho. Nessa Figura, observa-se uma linha de base positiva que pode ser relacionada a um fenômeno de luminescência. Esse fenômeno está associado à presença de carbono polimérico (carbono amorfo com alto conteúdo de

hidrogênio), que pode prejudicar a dureza dos filmes finos [4]. Esse fenômeno é mais intenso para as amostras realizadas com tensões menores (400V e 600V).



**Figura 32 – Espectros Raman das amostras realizadas com uma tensão de 800V e pressão variável.**

Os detalhes dos resultados de Espectroscopia Raman encontram-se listados no Anexo 2.

Através das análises de MEV, de EDX e da Espectroscopia Raman, o filme fino depositado nesse trabalho foi identificado como um filme de carbono amorfo hidrogenado, com uma espessura da ordem de alguns micrômetros.

## 4.2 Caracterização dos filmes de carbono amorfo

### 4.2.1 Análises de dureza

#### 4.2.1.1 Amostras realizadas com metano

A Figura 33 mostra a dureza das amostras de a-C:H em função dos parâmetros de processo utilizados (tensão e pressão). A maior dureza alcançada, 14,4GPa (amostra S02AM12), foi obtida para uma tensão de 800V, uma pressão de trabalho de 15Pa e com 50% de metano. Desconsiderando as amostras S02AM14, S02AM18 e S02AM 21, a menor dureza alcançada foi de 4,4GPa (amostra S02AM03) e foi obtida para uma tensão de 400V, uma pressão de trabalho de 25Pa e com 50% de metano.

A dureza dos filmes finos de carbono amorfo é fortemente influenciada pela tensão. Observa-se que, quanto maior a tensão utilizada, maior a dureza do filme de a-C:H. Também existe uma influência da pressão na dureza dos filmes finos. Mesmo esta não seguindo uma relação linear, nota-se que as maiores durezas foram atingidas para uma faixa de pressão entre 10Pa e 20Pa. Para pressões menores que 10Pa, ou maior que 20Pa, a dureza cai de maneira significativa.

A Figura 34 mostra a evolução da dureza em função da percentagem de metano utilizado. A percentagem de metano utilizado no precursor gasoso não parece ser um parâmetro de grande influência, sendo que não há mudança significativa da dureza.

Os detalhes dos resultados de dureza encontram-se listados no Anexo 3.

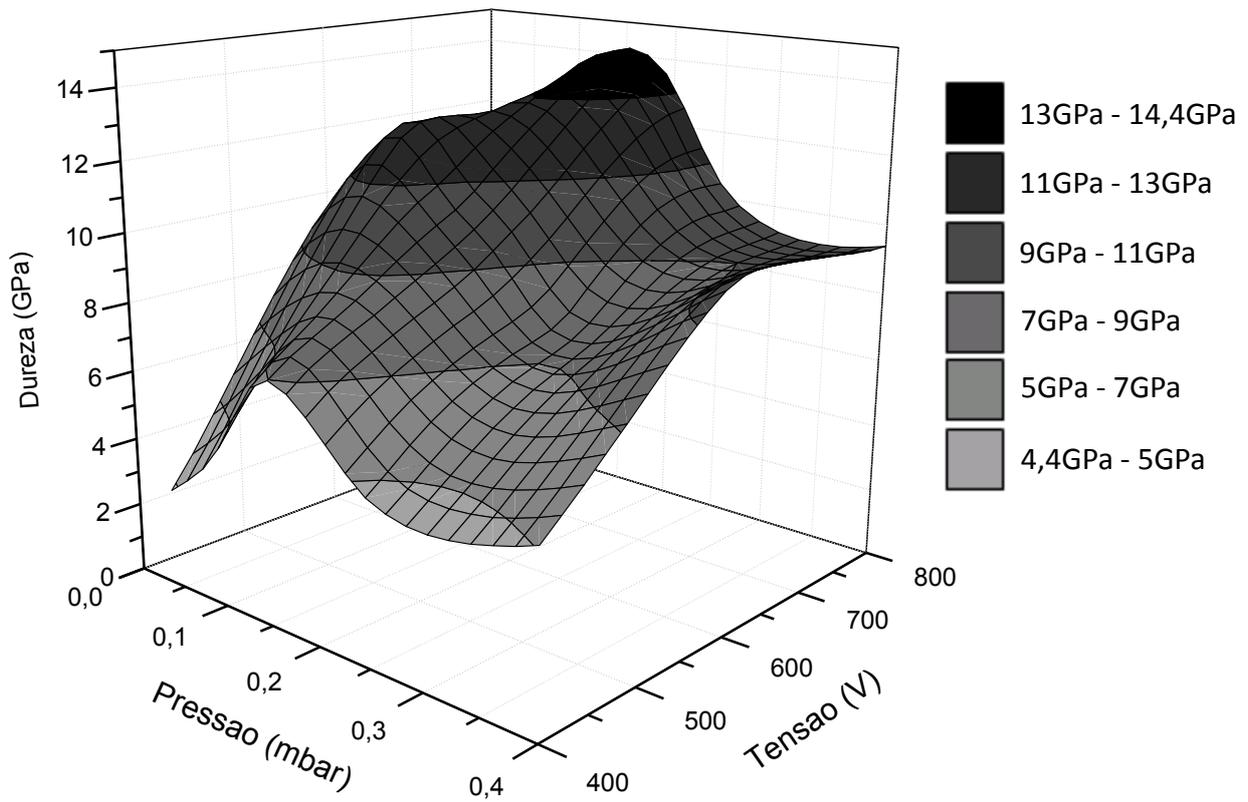


Figura 33 – Dureza em função da tensão e da pressão de trabalho (50% de CH<sub>4</sub>)

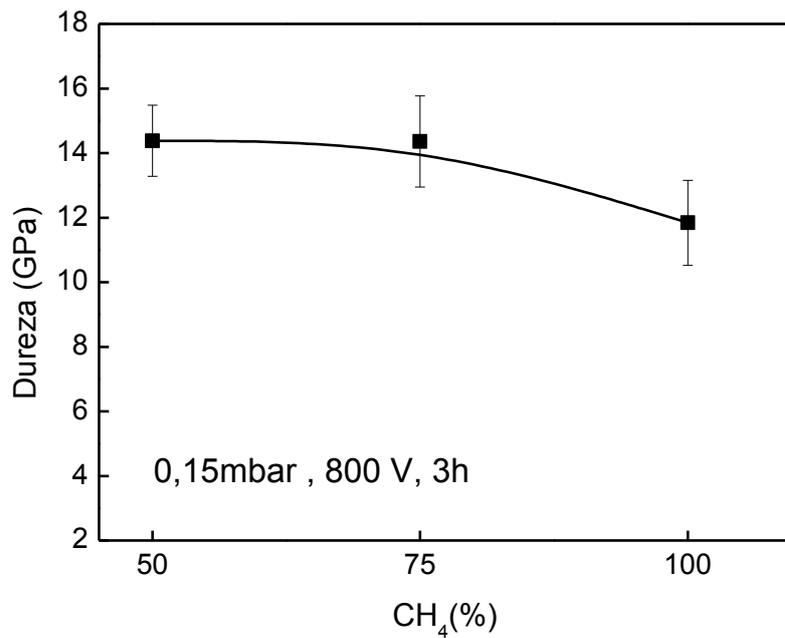


Figura 34 – Variação da dureza em função da percentagem de metano

#### 4.2.1.2 Amostras realizadas com acetileno

A maior dureza alcançada, 13,1GPa (amostra S03AM11), foi obtida para uma tensão de 800V, uma pressão de trabalho de 10Pa e com 75% de acetileno. A menor dureza alcançada foi de 2,9GPa (amostra S03AM07) e foi obtida para uma tensão de 600V, uma pressão de trabalho de 5Pa e com 50% de acetileno.

A Figura 35 apresenta os resultados de dureza para as amostras realizadas com 50% de acetileno por uma hora. A pressão varia entre 5Pa e 25Pa para tensões de trabalho de 800V e de 600V.

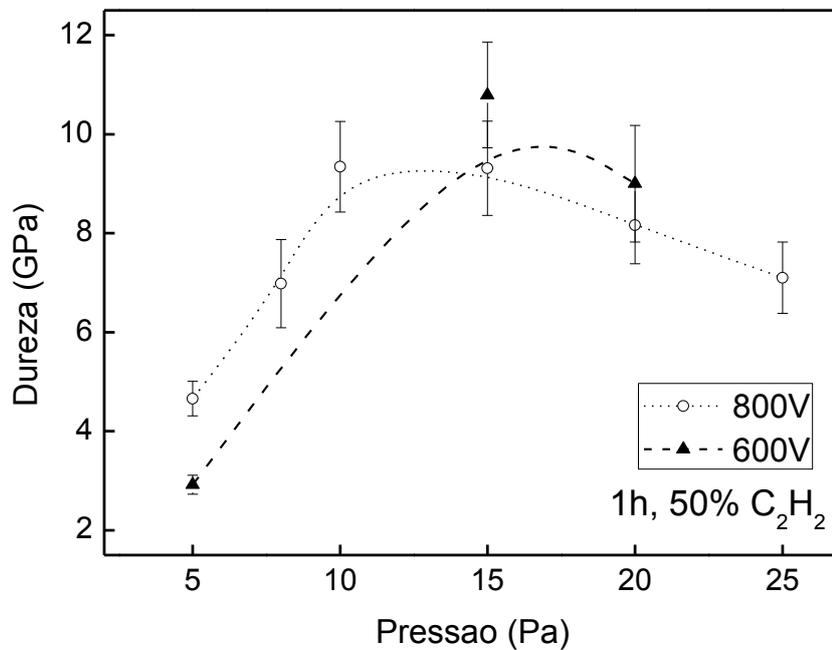
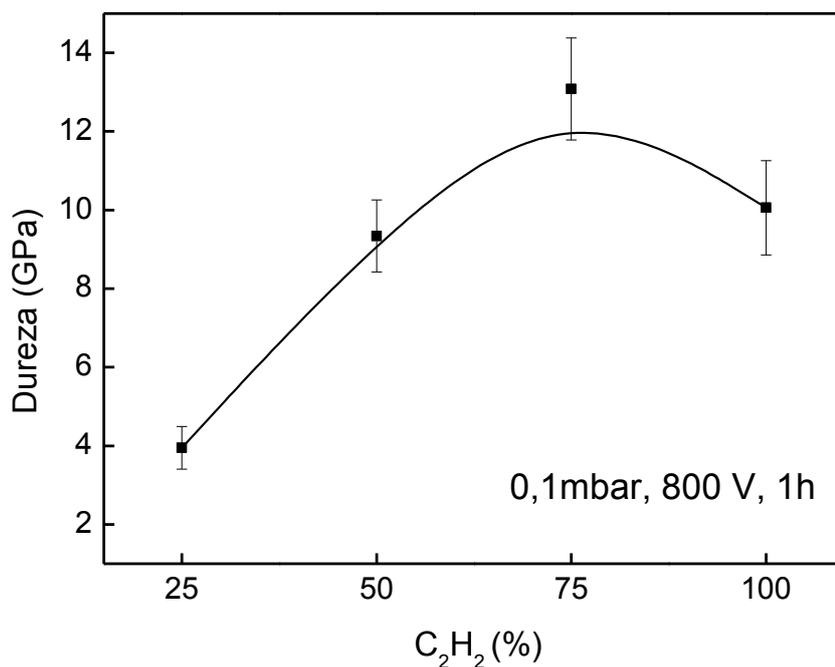


Figura 35 – Dureza em função da pressão de trabalho para 600V e 800V

As durezas obtidas com o acetileno são menores que as obtidas com o metano. A Figura 36 indica que o uso de mais de 50% de acetileno favorece o aumento da dureza, mas não permite concluir sobre a fração de acetileno que permite maximizar a dureza.



**Figura 36 – Variação da dureza com a percentagem de acetileno**

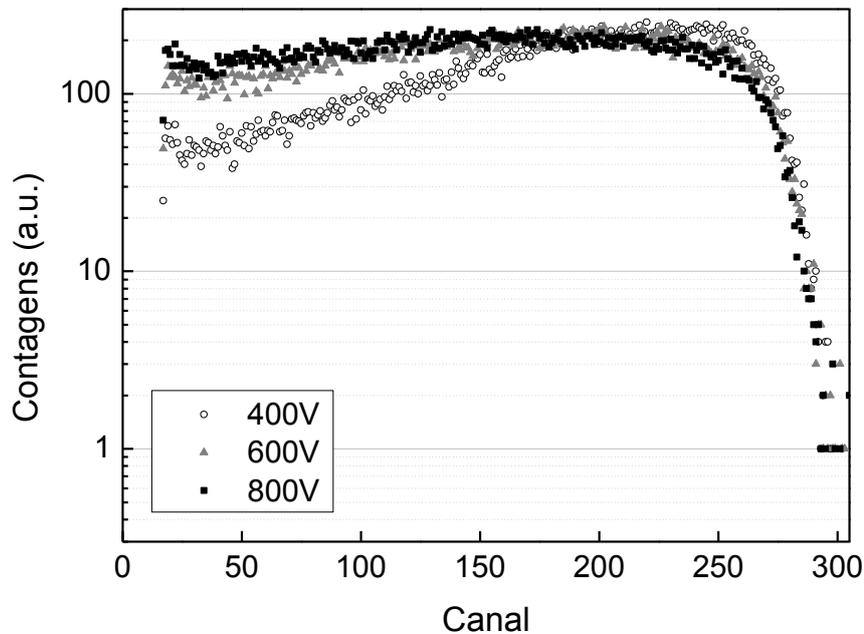
#### **4.2.2 Quantidade de hidrogênio**

A técnica de ERDA permite calcular o número de átomos de hidrogênio contidos nos primeiros nanômetros ou micrômetros de uma amostra, dependendo do poder de freamento do material (o poder de freamento é relacionado à perda de energia por unidade de comprimento percorrida por um íon em um meio material).

##### *4.2.2.1 Amostras realizadas com metano*

A Figura 37 mostra os resultados de análise por detecção de recuo elástico para as amostras realizadas com 400V, 600V e 800V. O número de contagens (proporcional à quantidade de hidrogênio contida no filme fino, dado em número de átomos por cm<sup>2</sup>) está apresentado como uma função do canal (que pode ser relacionado a energia dos íons detectados por essa técnica). É importante destacar que, de acordo com a Figura 37, o

conteúdo de hidrogênio é homogêneo nos filmes de carbono amorfo realizados com uma tensão de 600V e 800V. Analisando os espectros de ERDA de todas as amostras, a quantidade de hidrogênio varia entre  $0,5 \cdot 10^{18}$  átomos/cm<sup>2</sup> e  $1,3 \cdot 10^{18}$  átomos/cm<sup>2</sup>.



**Figura 37 – Espectros ERDA das amostras realizadas com 400V, 600V e 800V e para uma pressão de trabalho de 15Pa (S02AM17, S02AM20 e S02AM12 respectivamente)**

#### 4.2.2.2 Amostras realizadas com acetileno

Analisando os resultados de ERDA de todas as amostras, a quantidade de hidrogênio varia entre  $0,6 \cdot 10^{22}$  átomos / cm<sup>2</sup> e  $2,9 \cdot 10^{22}$  átomos/cm<sup>2</sup>.

As quantidades de hidrogênio encontradas nas amostras realizadas com acetileno são significativamente mais altas que as encontradas nas amostras realizadas com metano (10000 vezes mais). Também foram observadas durezas menores. Sendo que a dureza é o foco desse trabalho, as amostras realizadas com acetileno conseqüentemente não serão caracterizadas com outras técnicas e não serão discutidas na próxima seção.

Os detalhes das medições de ERDA encontram-se listados no Anexo 4.

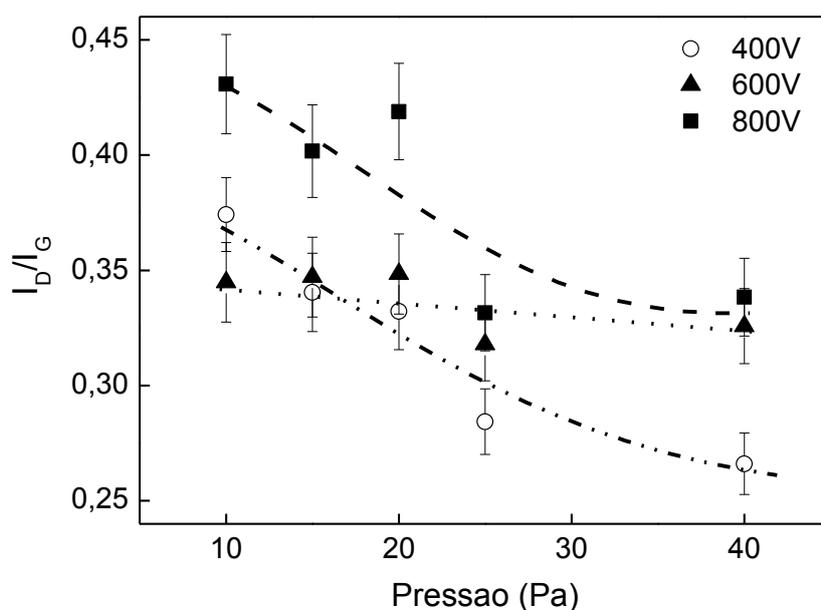
## 5. Discussão

### 5.1. Discussão dos resultados

Para começar a entender o sistema de ligações nos filmes de a-C:H, é preciso uma análise detalhada dos espectros Raman. O pico G está relacionado às vibrações dos carbonos  $sp^2$  tanto em estrutura aromáticas quanto em estruturas olefínicas. O pico D está relacionado à presença de desordem estrutural, seja pelo aumento no tamanho ou pelo número de clusters de carbono com hibridização  $sp^2$  (*clusters* de tipo aromáticos) na matriz de carbonos com hibridização  $sp^3$  [4, 54]. As intensidades desses picos podem ser analisadas como a razão  $I_D/I_G$ , e no caso das amostras caracterizadas nesse trabalho, a razão  $I_D/I_G$  varia entre 0,27 e 0,43. Essa razão está relacionada ao grau de amorfização da nanoestrutura do carbono amorfo [4]. Além disso, o pico G é devido à contribuição de todos os carbonos hibridizados  $sp^2$  enquanto que o pico D é devido aos carbonos hibridizados  $sp^2$  dos anéis aromáticos somente. Segundo o modelo de 3 etapas/regiões, o nosso sistema material de a-C:H situa-se na região 2, onde a razão  $I_D/I_G$  é proporcional ao número e à organização de *clusters* de anéis aromáticos e à fração de cadeias carbônicas e, por exemplo,  $I_D/I_G$  aumenta com o aumento do número de *clusters* de anéis aromáticos e quando a fração de cadeias aumenta [4, 31].

A Figura 38 mostra a evolução da razão  $I_D/I_G$  em função da pressão de trabalho: a razão  $I_D/I_G$  permanece estável para baixas pressões (entre 10Pa e 20Pa) e essa razão diminui quando a pressão aumenta acima de 20Pa para estabilizar-se num valor  $I_D/I_G$  menor. Para explicar essa transição na faixa de pressão 20Pa – 25Pa, é importante lembrar que o pico D é característico para a presença de *clusters*. Se o número de *clusters*, ou se o tamanho desses aumenta, a intensidade do pico D, e conseqüentemente a razão  $I_D/I_G$ , também aumenta. A evolução da razão  $I_D/I_G$  aponta que o número de anéis aromáticos por *cluster* é maior para pressões menores e que a fração de cadeias aumenta para pressões maiores. A evolução

observada na Figura 38 pode ser interpretada como uma transição de um a-C:H mais grafítico (pressão  $\leq 20$ Pa) para um a-C:H menos grafítico (pressão  $\geq 25$ Pa). Na Figura 38, também observa-se que a razão  $I_D/I_G$  também depende da tensão de trabalho: quanto maior a tensão, maior a razão  $I_D/I_G$ .



**Figura 38 – Razão  $I_D/I_G$  em função da pressão para todas as amostras (a linha tracejada é um guia para os olhos)**

A Figura 39 mostra que a razão  $I_D/I_G$  aumenta de maneira linear com a tensão. Isso pode indicar que o aumento da tensão de trabalho favorece a formação de *clusters* tanto em número quanto em tamanho dos agrupamentos de anéis aromáticos

A Figura 40 mostra a evolução da posição do pico G em função da pressão de trabalho: em um primeiro momento, o deslocamento Raman do pico G diminui com o aumento da pressão e em seguida, aumenta quando a pressão sobe acima de 25Pa. O pico G expressa as vibrações de alongamento (*stretching mode*) das ligações de carbonos hibridizados  $sp^2$ . Um maior deslocamento Raman do pico G significa uma maior frequência de vibração e, conseqüentemente, indica uma ligação química mais forte (associada a um comprimento mais curto) [4]. Nessa Figura, também observa-se que o deslocamento Raman

do pico G também depende da tensão de trabalho: quanto maior a tensão, maior o deslocamento.

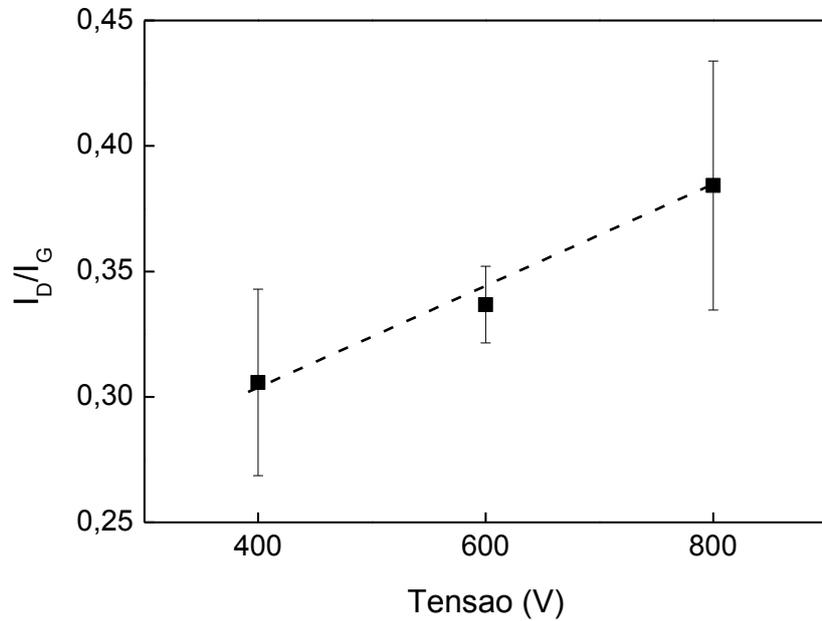


Figura 39 - Razão  $I_D/I_G$  em função da tensão para todas as amostras (a linha tracejada é um guia para os olhos)

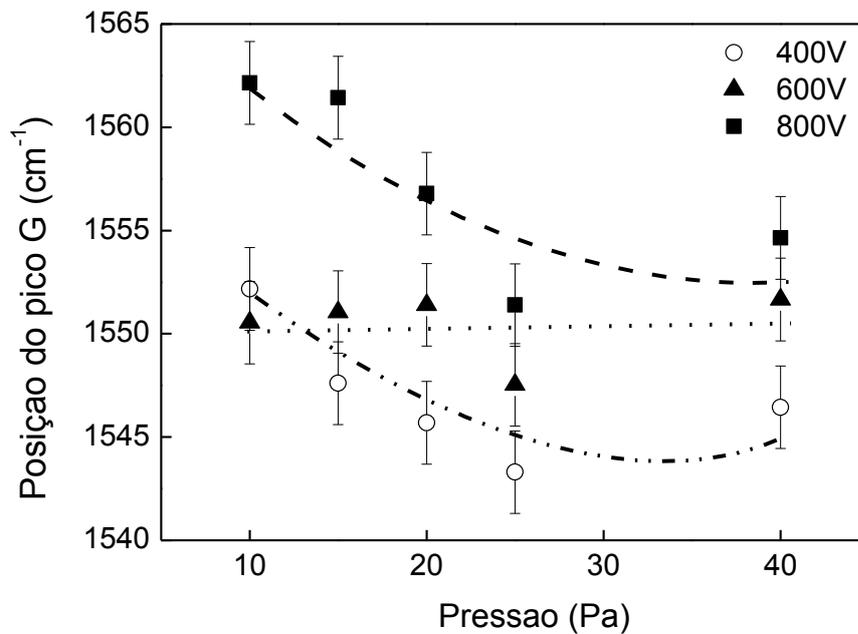
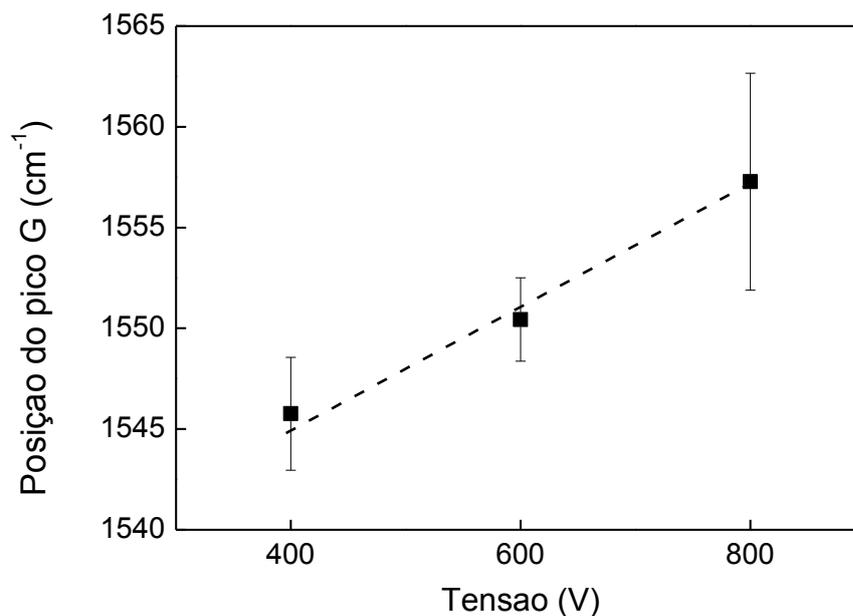


Figura 40 – Posição do pico G em função da pressão de trabalho (as linhas tracejadas são um guia para os olhos)

A Figura 41 mostra que o deslocamento Raman do pico aumenta com a tensão, ou seja, o aumento da tensão favorece a formação de ligações mais fortes (mais curtas) entre carbonos  $sp^2$ . Ferrari et al. [55] estudaram por Raman as ligações no carbono amorfo e observaram que quando o conteúdo de ligações  $sp^3$  aumenta no a-C:H, as ligações  $sp^2$  mudam de *clusters* aromáticos de grande conteúdo (anéis aromáticas simples e cadeias olefínicas) para cadeias olefínicas mais curtas em a-C:H polimérico. Esse processo explica por que o deslocamento Raman do pico evolui para valores menores, sendo que as ligações nos anéis aromáticos são mais curtas do que nas cadeias olefínicas (por exemplo, 140pm para o benzeno e 147pm para uma ligação entre dois carbonos  $sp^2$ ) [56]. Isso deveria indicar que o aumento do deslocamento Raman do pico G traduz um processo de clustering.

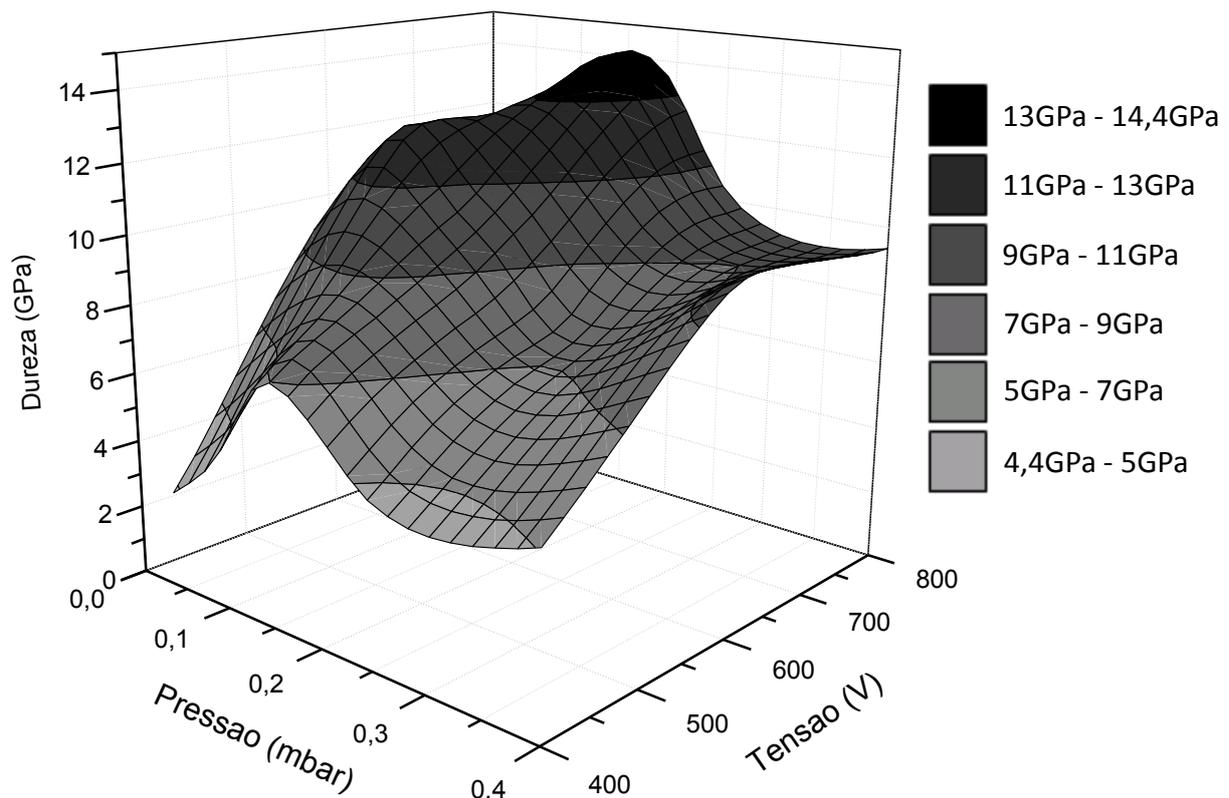


**Figura 41 – Posição do pico G em função da tensão para todas as amostras (a linha tracejada é um guia para os olhos)**

A transição observada na Figura 40 ocorre na mesma faixa de pressão que a da Figura 38 (20Pa – 25Pa), o que permite concluir que o processo de *clustering* ocorre quando a pressão diminui de 25Pa.

Na Figura 41, o aumento do deslocamento Raman do pico G com a tensão indica que um aumento da tensão de trabalho favorece o processo de *clustering*.

Na Figura 33, observa-se que a dureza dos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado aumenta com a tensão de trabalho. Também há uma influência da pressão de trabalho: o gráfico mostra que a maior dureza foi atingida para uma faixa de pressão de 10Pa – 20Pa. Para pressões menores que 10Pa ou maior que 20Pa, a dureza diminui significativamente.



**Figura 33 – Dureza em função da tensão e da pressão de trabalho (figura novamente reproduzida para facilitar a leitura)**

As Figura 42 Figura 43 mostram que a dureza aumenta de maneira linear com a razão  $I_D/I_G$  e com o deslocamento Raman do pico G. Como foi comentado anteriormente, uma maior razão  $I_D/I_G$  e um maior deslocamento Raman do pico G indicam a presença de *clusters* aromáticos com alto conteúdo de ligações  $sp^2$ .

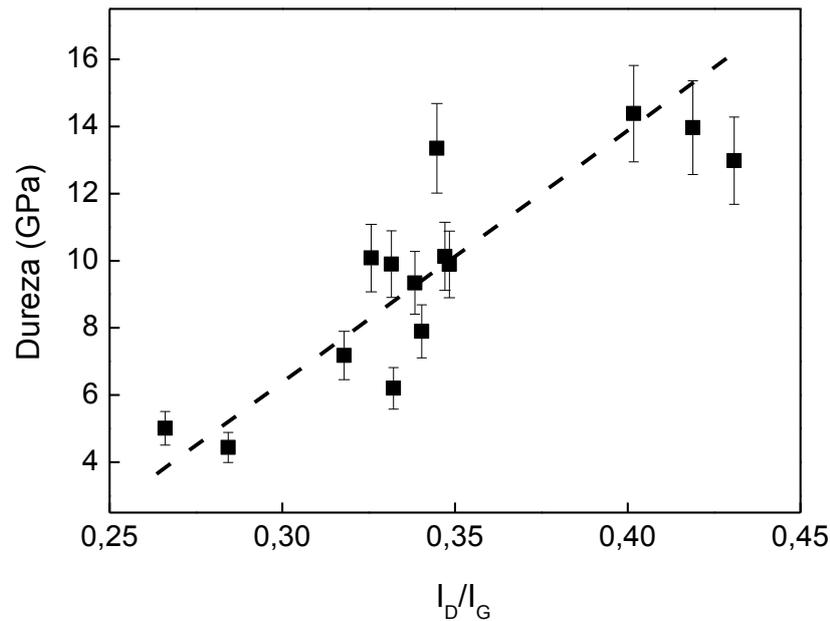


Figura 42 – Dureza em função da razão  $I_D/I_G$  (a linha tracejada é um guia para os olhos)

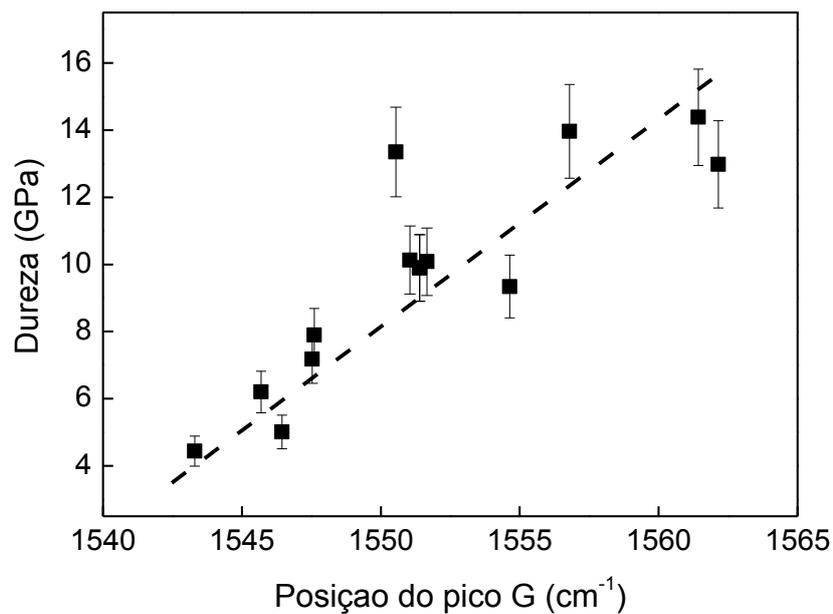


Figura 43 – Dureza em função da posição do pico G (a linha tracejada é um guia para os olhos)

Os parâmetros de processo (tensão e pressão de trabalho) influenciam a dureza dos filmes de carbono amorfo hidrogenado devido às mudanças estruturais introduzidas no material envolvendo processos de densificação e a formação de *clusters* de  $sp^2$ . Ambos os parâmetros influenciam a dureza final, pois influenciam a energia dos íons carbonetos chegando na superfície do substrato. De fato, um aumento da tensão leva a uma diferença de potencial maior entre o substrato e a fonte dos íons. Isso implica um aumento da energia cinética dos íons positivamente carregados, permitindo alcançar uma energia suficiente para penetrar a superfície e ocupar posições de subsuperfície do substrato.

Esse processo contribui à densificação do filme e a formação de carbono com hibridização  $sp^3$  [14, 15], e, conseqüentemente, ao aumento da dureza. Pressões menores que 10Pa implicam em menos precursor gasoso na câmara, ou seja, uma taxa de deposição e uma dureza menor. Pressões maiores que 20Pa implicam em mais precursor gasoso na câmara e uma maior probabilidade de colisão entre partículas, ou seja, perdas de energia cinética. A faixa 10Pa – 20Pa parece ser a faixa de pressão de trabalho que permite aos íons do plasma de ganhar uma energia cinética necessária e suficiente para penetrar a sub-superfície do substrato e para contribuir à densificação do filme, ou seja, ao aumento da dureza. . Entretanto, pressões menores que 10Pa implicam em menos precursor gasoso na câmara, ou seja, uma taxa de deposição e uma dureza menor.

Esses resultados são coerentes com a teoria de *subplantation* discutida anteriormente e mostram que existe uma energia ideal que permite o aumento da dureza do filme, isto é a densificação do filme e a formação de carbonos com hibridização  $sp^3$  e *clusters* de  $sp^2$ .

O espectro ERDA da amostra S02AM05, realizada com uma tensão de 800V e uma pressão de 25Pa, e cuja espessura foi medida (2,5 $\mu$ m), foi comparado a uma simulação realizada com o programa SIMNRA (Figura 44), programa de simulação de espectros de retroespalhamento para análises por feixe de íons [57]. Essa simulação permite avaliar a

composição do filme fino de carbono amorfo. No caso da amostra simulada, a percentagem atômica de hidrogênio no filme fino depositado foi avaliada em torno de 42%, resultado compatível com a literatura [4].

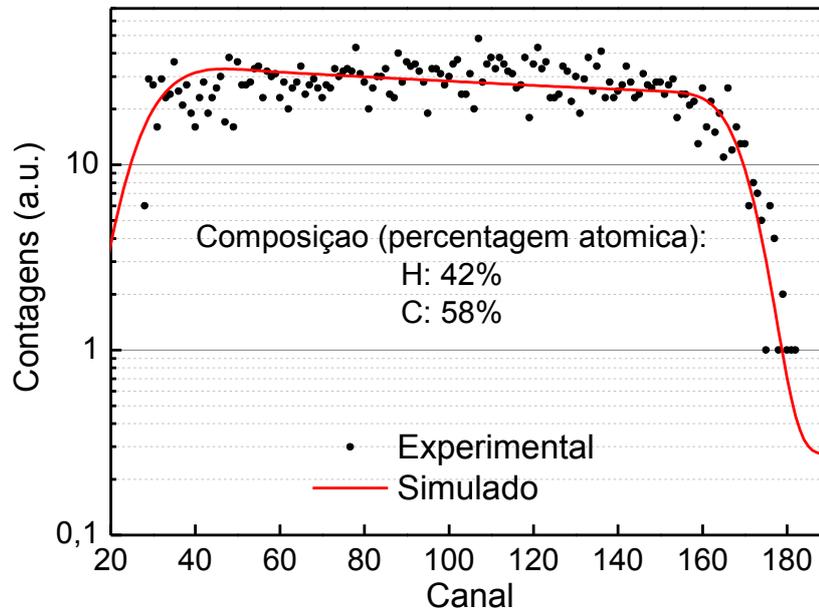


Figura 44 – Simulação SIMNRA do espectro ERDA da amostra S02AM05

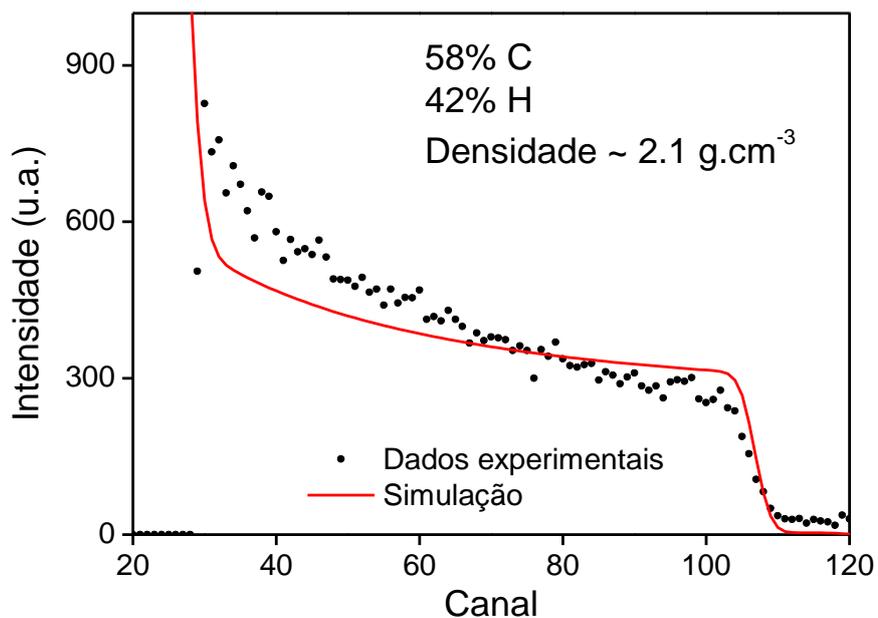


Figura 45 – Simulação SIMNRA do espectro RBS da amostra S02AM05

O espectro RBS da mesma amostra também foi comparado a uma simulação realizada com o programa SIMNRA (Figura 45). Essa simulação permite avaliar a densidade do filme fino de carbono amorfo. No caso da amostra simulada, a densidade foi estimada a  $2,1\text{g/cm}^3$ .

A técnica de ERDA permite avaliar a composição de hidrogênio nos primeiros nm ou  $\mu\text{m}$  de uma amostra, dependendo do poder de freamento do material considerado. O poder de freamento pode ser avaliado pelo programa SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*, software permitindo calcular a perda de energia dos íons num material [58]). A partir do valor de densidade obtido por simulação do espectro RBS da amostra S02AM05 com o SINMRA ( $2,1\text{g/cm}^3$ ), e considerando ainda uma composição de 42% atômico de hidrogênio e de 58% atômico de carbono, o poder de freamento foi estimado em torno de  $330\text{keV}/\mu\text{m}$ . Foi utilizado um feixe de íons com uma energia de  $2\text{MeV}$ , e o ângulo de incidência do feixe de íons com a superfície da amostra é igual a  $17^\circ$ . Nessas condições, os íons de He utilizados nas análises de ERDA penetram numa profundidade de aproximadamente  $1,8\mu\text{m}$ . Essa profundidade é menor do que a espessura medida para essa amostra, o que indica que as análises de ERDA realizadas não sofrem influência do substrato. Será considerada a hipótese de que o substrato tampouco influencia as análises de ERDA das outras amostras.

## 5.2 Modelo físico

Como foi discutido anteriormente (seção 3.3), íons carbonosos/hidrocarbonosos, apresentando uma energia específica, bombardeiam a superfície do substrato, interagem com os átomos superficiais e diretamente promovem a formação de carbonos hibridizados  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ , formando assim um filme de carbono amorfo. Esse processo já foi bastante estudado e a relação entre o bombardeamento iônico e a fração de  $\text{sp}^3$  já foi demonstrado por vários

estudos [4, 10-13]. Também foi discutido anteriormente (seção 2.2.2). Foi demonstrado por vários autores que as variáveis de processo, tais como tensão e pressão, influenciam a dureza dos filmes de carbono amorfo [3, 8, 45-47], e também, a energia dos íons tem um efeito significativo na composição e na morfologia dos filmes de DLC depositados por plasma [7, 16, 48, 49]. Por conseguinte, os mecanismos e os parâmetros de processo que influenciam a energia de chegada dos íons na superfície da amostra devem ser entendidos e interpretados através de eventos fundamentais.

A proposta é desenvolver um modelo físico simples para avaliar a energia de chegada dos íons no substrato a partir dos parâmetros macroscópicos do processo e correlacioná-los com seus efeitos na dureza dos filmes. A energia de chegada dos íons depende dos eventos de espalhamento (número de colisões) que os íons irão sofrer até chegar na superfície do substrato [50]. O número de colisões depende do livre caminho médio [51] e, por isso, é influenciado pela pressão de trabalho. A energia dos íons também é influenciada pela diferença de potencial elétrico, aplicado entre o ânodo e o cátodo, devido ao ganho de energia cinética de partículas carregadas que ocorre em um campo elétrico.

Para avaliar o número de colisões que sofrem as partículas ao longo do trajeto ânodo (fonte dos íons) - amostra (cátodo) foi utilizado o modelo cinético dos gases ideais [59]. Segundo esse modelo, a energia de um gás provém das energias cinéticas das moléculas, pois considera que as moléculas do gás estão em permanente movimento caótico. Por isso foram consideradas as seguintes hipóteses [59]:

- As moléculas estão em movimento aleatório incessante
- Os diâmetros moleculares são muito menores que a distância média percorrida entre duas colisões
- As colisões são perfeitamente elásticas

–As partículas possuem uma energia cinética inicial desprezível (energia da agitação térmica muito menor à energia associada à aceleração no campo elétrico [50])

A distância média que percorre uma molécula entre duas colisões é chamada de livre caminho médio  $\lambda$ , e é definida como [59]:

**Equação 7 – Livre caminho médio**

$$\lambda = \frac{kT}{\sigma P \sqrt{2}}$$

Sendo :

k : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )

T : temperatura média do gás (K)

$\sigma$  : seção reta de colisão (m)

P : pressão (Pa)

Devido à utilização de uma mistura de metano com argônio, será calculada uma seção de choque média para a mistura gasosa de trabalho,  $|\sigma_M|$ , da seguinte forma:

**Equação 8 – Seção de choque média**

$$|\sigma_M| = \sigma_{CH_4} \times P_{CH_4} + \sigma_{Ar} \times P_{Ar}$$

Considerando que as proporções de metano e de argônio na mistura gasosa são 58% de  $CH_4$  e 42% de Ar (dados experimentais), as pressões parciais do metano e do argônio foram calculadas ( $P_{CH_4} = 0,58 \times P_{tot}$  e  $P_{Ar} = 0,42 \times P_{tot}$ ). As seções de choque do metano e do argônio foram encontradas na literatura [59] ( $\sigma_{CH_4} = 0,46 \text{ nm}^2$  e  $\sigma_{Ar} = 0,36 \text{ nm}^2$ ) e a seção de choque da mistura utilizada para os ensaios também foi calculada com segue:

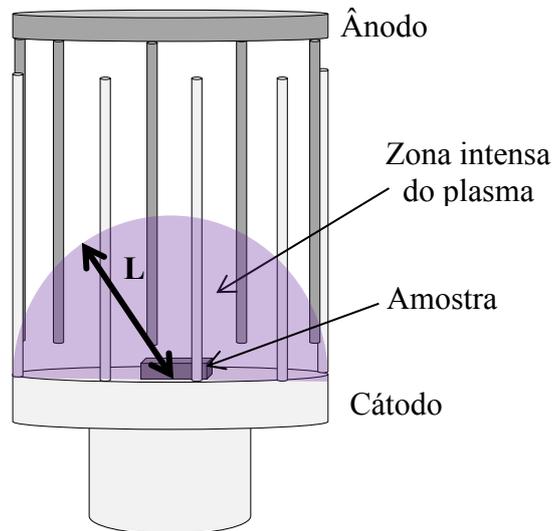
$$|\sigma_M| = 0,46 \times 0,58 + 0,36 \times 0,42 = 0,418 \text{ nm}^2$$

Dessa forma, foi possível calcular o livre caminho médio para cada teste realizado, ou seja, o número de colisões prováveis que podem sofrer as partículas:

**Equação 9 – Número de colisões**

$$\text{Número de colisões prováveis} = L / \lambda$$

A distância  $L$  corresponde ao raio da semiesfera criada pela descarga luminescente que se expande do centro da amostra às barras anódicas da configuração COS (segundo avaliação visual) e foi aproximada em 4 cm neste trabalho (Figura 46). É importante destacar que essa distância  $L$  representa uma aproximação grosseira do modelo devido a que a diferença de potencial acontece, principalmente, na zona de transição e na bainha catódica, as quais não foram estimadas no presente trabalho. Além do mais, no caso do cátodo oco segmentado existe uma configuração eletrostática diferente à convencional catodo-anodo simples que pode vir a modificar de maneira substancial a densidade do plasma e das regiões de transição e da bainha catódica.



**Figura 46 – Esquema da geometria COS e da zona luminescente do plasma que é aproximada a uma meia esfera de raio  $L=4\text{cm}$**

No presente trabalho, será adaptado um modelo de espalhamento de íons previamente publicado [51]. Basicamente, o ganho de energia cinética das partículas catiônicas, devido à presença de uma diferença de potencial elétrico, é incorporado ao modelo visando calcular a energia média dos íons ao longo do trajeto ânodo – cátodo [51]. Assim, foi considerado que a probabilidade por cada colisão acontecer efetivamente é de 63%, ou seja, 37% das partículas não vão sofrer uma colisão. Ao longo do trajeto, a energia potencial da partícula catiônica se transforma em energia cinética e parte desta última é dissipada devido aos fenômenos de espalhamento elástico com as partículas neutras que fazem parte da atmosfera interna [51].

A energia cinética que uma partícula ganha entre duas colisões, devido à diferença de potencial e denominada  $\Delta E_c$ , é definida como uma função da diferença de potencial elétrico ( $\Delta U$ ) e o número de colisões ( $L/\lambda$ ):

**Equação 10 – Ganho de energia cinética entre duas colisões**

$$\Delta E_c = \frac{\Delta U}{\frac{L}{\lambda} + 1}$$

Porém, a cada colisão efetiva, a partícula perde energia cinética. Para caracterizar essa perda, foi considerado um coeficiente  $C$  variando de 0 (perda de 100% da energia durante a colisão) e 1 (nenhuma perda de energia cinética durante a colisão). A energia cinética que sobra após uma colisão número  $X$ ,  $E_c^{após X}$ , é proporcional à energia cinética antes da colisão número  $X$ ,  $E_c^{antes X}$ , e é definida da seguinte maneira:

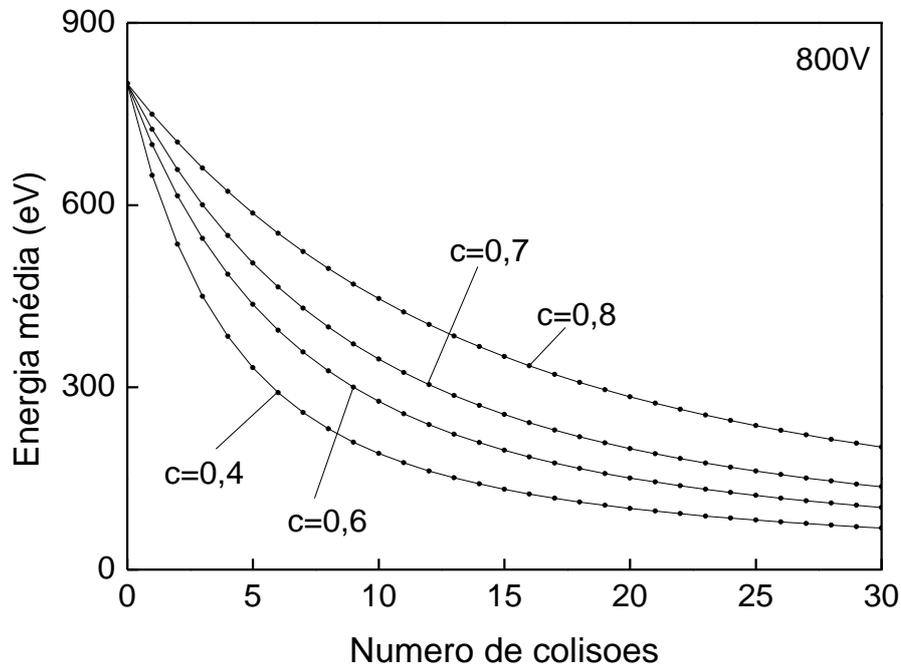
**Equação 11 – Perda de energia cinética durante uma colisão**

$$E_c^{após X} = C \times E_c^{antes X}$$



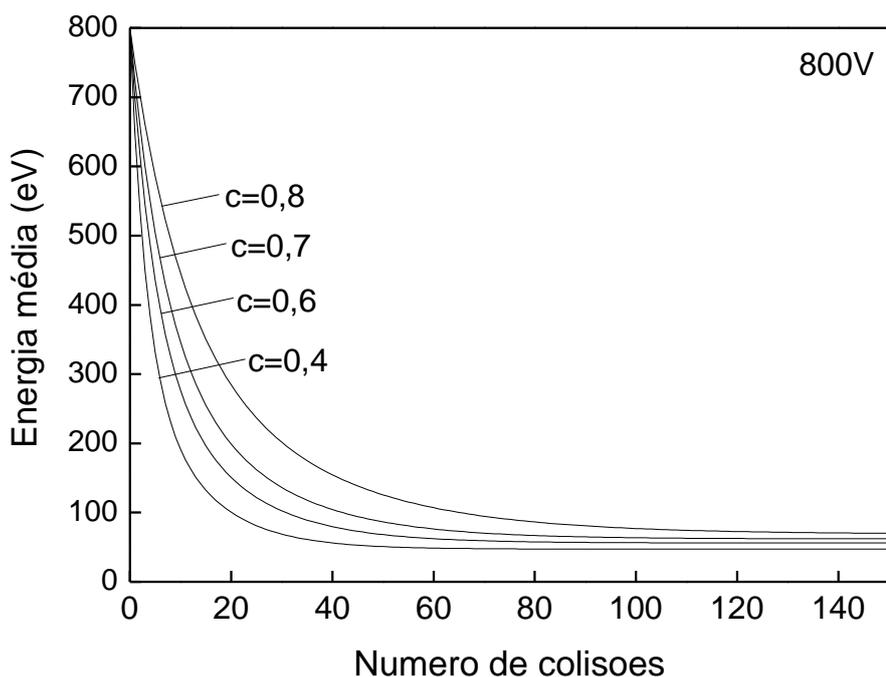
quantidade de eventos, esse esquema só foi simulado até um  $L/\lambda$  de 30. Considerando as frequências de cada evento e as contribuições energéticas associadas, foi calculada a energia média dos íons para diversos coeficientes  $C$  e para um  $L/\lambda$  (número de colisões) variando de 1 a 30 (Figura 48). Essa figura mostra que a energia média cai de maneira tipo exponencial.

O código informático desse modelo está encontra-se no Anexo 5.



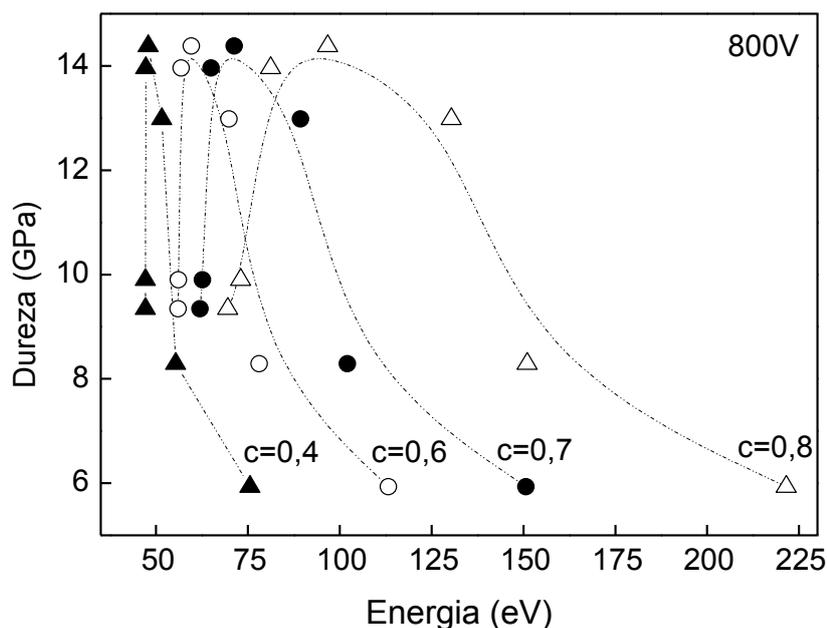
**Figura 48 – Simulação para diferentes coeficientes  $C$  até 30 colisões**

Em seguida, essas curvas foram extrapoladas para um número de colisões maior (Figura 49). Essa Figura mostra que os valores de energia média convergem na faixa 40eV - 70eV.



**Figura 49 – Extrapolação até 150 colisões**

A Figura 50 apresenta a dureza como uma função da energia média dos íons para vários coeficientes  $C$ . A dureza é claramente maximizada para um certo valor de energia. Essa energia ideal varia com o coeficiente  $C$ : quanto maior o valor de  $C$ , menos perdas de energia cinética, e maior a energia final de chegada dos íons. Segundo cálculos usando um modelo de espalhamento de moléculas, nas nossas condições experimentais e só considerando uma mistura gasosa de Ar - CH<sub>4</sub> (50% - 50%),  $C$  é igual a 0,32 e deveria ocasionar uma perda de energia maior. Por conseguinte, a região de mudança de potencial elétrico deve ser menor à considerada como  $L = 4$  cm e dessa forma haverá menos eventos de espalhamento e uma menor perda energética.



**Figura 50 – Evolução da dureza com a energia média dos íons com uma tensão de 800V, 50% CH<sub>4</sub>, 10kHz e para diferentes coeficientes C**

Considerando um coeficiente C de 0,8 (ou seja, considerando que uma partícula A que colide com uma partícula B permanece com 80% da sua energia cinética após colisão) o modelo também foi utilizado para calcular a energia de chegada dos íons para as séries de amostras realizadas com 400V e 600V. A Figura 51 mostra a evolução da dureza com a energia dos íons para as séries de amostras realizadas com 400V, 600V e 800V.

Nota-se a forte semelhança da forma das curvas das Figura 50 e 51 com umas figuras mostrando a fração de  $sp^3$  em função da energia dos íons na literatura, como mostrado na Figuras 6, por exemplo. Ou seja, a dureza evolui da mesma maneira que a fração de carbonos  $sp^3$  com a energia média de chegada dos íons. Isso deveria indicar que a dureza dos filmes finos de carbono amorfo depende da fração de  $sp^3$  e não somente depende do processo de densificação a da formação de *clusters* de  $sp^2$ . Segundo várias medições experimentais [11, 18, 20, 21], a maior fração de  $sp^3$  é observada para energias entre 80eV e 120eV, levando às maiores durezas de carbono

amorfo. Na Figura 51, e segundo o modelo físico desenvolvido, a dureza é maximizada para uma energia média entre 75eV e 130eV.

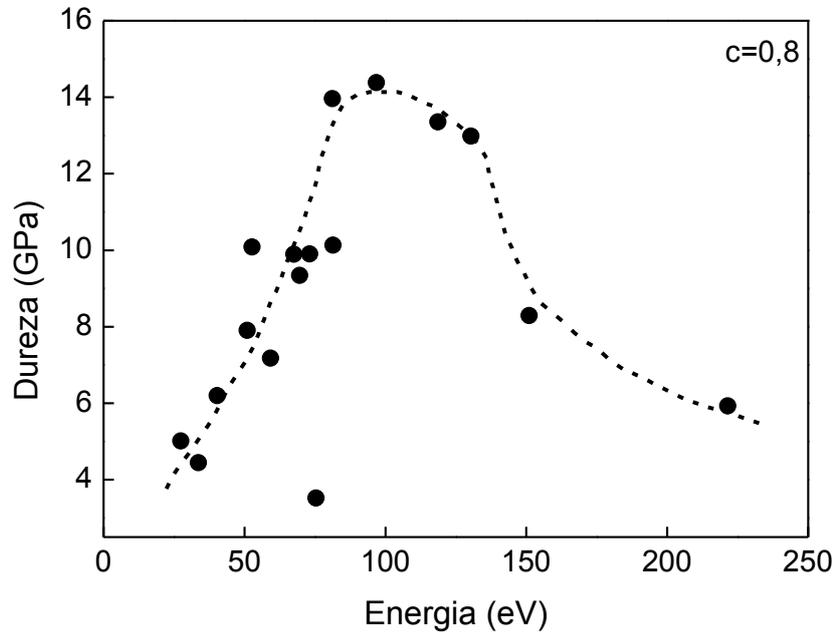


Figura 51 – Evolução da dureza com a energia média dos íons das séries de amostras realizadas com 400V, 600V, 800V, 50% CH<sub>4</sub> e 10kHz

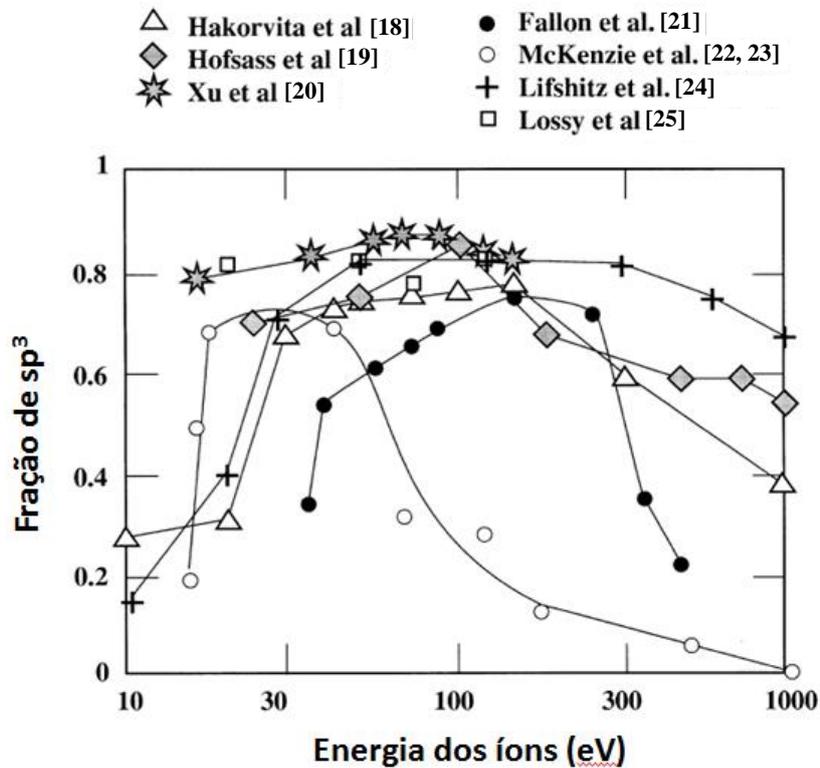


Figura 6 – Fração de  $sp^3$  como uma função da energia dos íons [11] (figura novamente reproduzida para facilitar a leitura)

Alguns autores [7] mostraram que para energias inferior a 100eV, os filmes de carbono amorfo são uma mistura de ligações hydrogenadas  $sp^2$  e  $sp^3$  com uma dureza baixa. Para íons com energia superior a 300eV, os filmes de DLC contêm uma quantia de ligações  $sp^2$  significativa, menos hidrogênio mas uma baixa dureza também. Essas considerações deveriam indicar que a origem da dureza dos filmes de carbono amorfo é devida a dois fenômenos atuando juntos. Primeiro, a formação de *clusters* de  $sp^2$ , que parece melhorar a dureza, mas numa certa medida só, sendo que demais ligações  $sp^2$  prejudicam as propriedades mecânicas do filme. Segundo, a presença de carbonos com ligações  $sp^3$  é essencial para melhorar a dureza e pode ser otimizada de maneira a alcançar uma alta dureza.

## 6. Conclusões

Nesse trabalho foi possível depositar filmes finos de carbono amorfo hidrogenado por uma técnica de plasma DC pulsado simples e de baixo custo. O uso de uma geometria de tipo cátodo oco segmentado, arranjo de multi-cátodos e de multi-ânodos, permitiu, através de um confinamento eletrostático, aumentar e estabilizar o plasma para pressões menores que 40Pa. Deposições de a-C:H foram realizadas de maneira eficiente e em condições de pressão em quais equipamentos convencionais apresentam instabilidades para manter o plasma ligado.

Os conteúdos de carbono e de hidrogênio ao longo dos filmes finos de carbono amorfo são homogêneas para tensões de trabalho de 600V e 800V. A espessura dos filmes finos depositados é de alguns micrômetros (aproximadamente entre 1,5 $\mu$ m e 2,5 $\mu$ m) e a taxa de deposição pode alcançar até 0,9 $\mu$ m.h<sup>-1</sup>. A dureza das amostras depositadas varia entre 4,4GPa  $\pm$  0,4GPa e 14,4GPa  $\pm$  1,4GPa após um tratamento de três horas, sendo maximizada com uma tensão de 800V e uma pressão de trabalho contida na faixa 10Pa – 20Pa. Os dados de Raman (razão I<sub>D</sub>/ I<sub>G</sub> e a posição do pico G) e a dureza dependem mais da tensão do que da pressão de trabalho. A evolução da razão I<sub>D</sub>/ I<sub>G</sub> e da posição do pico G com os parâmetros de processo pode ser interpretada como um processo de clustering que seria favorecido para pressões abaixo de 25Pa e a medida que a tensão de trabalho aumenta. Os resultados de análise por ERDA permitiram avaliar a quantidade de hidrogênio contida nas amostras: ela varia entre 0,5.10<sup>22</sup> átomos.cm<sup>-2</sup> e 2,9.10<sup>22</sup> átomos.cm<sup>-2</sup>. A composição química de carbono amorfo hidrogenado depositado foi avaliada com o programa SIMNRA para uma amostra. O resultado estimado indica que o filme analisado estaria composto de 42% atômico de hidrogênio e de 58% atômico de carbono com uma densidade de 2,1 g.cm<sup>-3</sup>. A dureza dos filmes finos de a-C:H está associada às mudanças estruturas originadas na

densificação e no aumento no número de clusters contendo anéis aromáticos devido aos tratamentos com parâmetros de processo que aumentam a energia dos íons que chegam à superfície do filme fino.

Os resultados de dureza obtidos com essa técnica simples e de baixo custo são satisfatórios no sentido em que poderiam ser abertos novos caminhos no campo da deposição de filmes finos de carbono amorfo a fim de expandir o uso dessa técnica para revestir peças mecânicas a baixo custo.

Um modelo físico simples, considerando eventos fundamentais, foi desenvolvido de maneira a avaliar a energia dos íons que bombardeiam a superfície da amostra. O processo de bombardeamento é responsável pela formação de carbonos hibridizados  $sp^2$  e  $sp^3$  e é o parâmetro chave que controla as propriedades mecânicas, tais como a dureza. A relação entre o bombardeamento iônico e a fração de  $sp^3$  já foi demonstrada por vários estudos, como a influência das variáveis de processo, tais como tensão e pressão, na dureza dos filmes de carbono amorfo. Nesse trabalho foi possível, através do modelo físico desenvolvido, avaliar a evolução da dureza com a energia média de chegada dos íons. Mesmo utilizando aproximações grosseiras como, por exemplo, a queda linear do potencial elétrico na distância  $L$  amostra – anodo, foi observada uma semelhança dos resultados do modelo com resultados da literatura mostrando que a evolução da dureza com a energia média possui uma forma de sino com um máximo em aproximadamente 100eV, o qual também é evidenciado por outros autores, porém entre a fração de ligações  $sp^3$  e a energia dos íons.

## 7. Bibliografia

1. **M. Cartier, J.P. Terrat.** Comment poser un problème de traitement de surface. *Techniques de l'ingénieur*. 2000.
2. **V.J. Trava-Airoldi, L.F. Bonetti, G. Capote, J.A. Fernandes, E. Blando, R. Hubler, P.A. Radi, L.V. Santos, E.J. Corat.** DLC film properties obtained by a low cost and modified pulsed-DC discharge. *Thin Solid Films*. 2007, Vol. 516, 272-276.
3. **V.J. Trava-Airoldi, L.F. Bonetti, G. Capote, L.V. Santos, E.J. Corat.** A comparison of DLC film properties obtained by rf PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD. *Surface and Coatings Technology*. 2007, Vol. 202, 549-554.
4. **J. Robertson.** Diamond-like amorphous carbon. *Materials science and engineering R*. 2002, Vol. 37, 129-281.
5. **B. Gopalakrishnan, S.V. Subramanyam.** Many phases of carbon. *Resonance*. 2002.
6. **C. Donnet, A. Erdemir.** *Tribology of Diamond-like Carbon Films, Fundamentals and Applications*. s.l. : Springer, 2008.
7. **S. Neuville, A. Matthews.** A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications. *Thin solid films*. 2007, Vol. 515, 6619-6653.
8. **G. Capote, L.F. Bonetti, L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat.** Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin solid films*. 2008, Vol. 516, 4011-4017.
9. **W. Jacob, W. Möller.** On the structure of thin hydrocarbon films. *Applied Physics Letters*. 1993, Vol. 63, 1771.
10. **D.R. McKenzie.** Tetrahedral bonding in amorphous carbon. *Reports on Progress in Physics*. 1996, Vol. 59, 1611.
11. **Y. Lifshitz.** Diamond-like carbon - present status. *Diamond and related materials*. 1999, Vol. 8, 1659-1676.
12. **Y. Lifshitz.** Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties. *Diamond and related materials*. 1996, Vol. 5, 388-400.
13. **V.S. Veerasamy, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J. Robertson, P.J. Fallon.** Influence of carbon ion energy on properties of highly tetrahedral diamond-like carbon. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1993, Vols. 164-166, 1111-1114.

14. **Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais.** Subplantation model for film growth from hyperthermal species: Application to diamond. *Physical Review Letters*. 1989, Vol. 62, 1290-1293.
15. **Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, W. Eckstein.** Subplantation model for film growth from hyperthermal species. *Physical Review B*. 1990, Vol. 41, 10468-10480.
16. **M. Weiler, J. Robertson, S. Sattel, V.S. Veerasamy, K. Jung, H. Ehrhardt.** Formation of highly tetrahedral amorphous hydrogenated carbon. *Diamond and related materials*. 1995, Vol. 4, 268-271.
17. **J. Ishikawa, K. Ogawa, K. Miyata, H. Tsuji, T. Takagi.** Negative ion source (NIABNIS) and preparation of transparent carbon films by negative carbon ion beam deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 1987, Vol. 21, 205-208.
18. **M. Hakovirta, J. Salo, R. Lappalainen, A. Antilla.** Correlation of carbon ion energy with sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratio in amorphous diamond films produced with a mass-separated ion beam. *Phys. Lett. A*. 1995, Vol. 205, 287-289.
19. **H. Hofsass, C. Ronning.** private communication.
20. **S. Xu, B.K. Tay, H.S. Tan, L. Zhong, Y.Q. Tu, S.R.P. Silva, W.I. Milne.** Properties of carbon ion deposited tetrahedral amorphous carbon films as a function of ion energy. *J. Appl. Phys.* 1996, Vol. 79, 7234.
21. **P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J. Koskinen.** Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy. *Physical Review B*. 1993, Vol. 48, 4777-4782.
22. **D.R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe, Z.H. Wang, E. Kravtchinskaia, D. Segal, P.B. Lukins, P.D. Swift, P.J. Martin, G. Amaratunga, P.H. Gaskell, A. Saeed.** Properties of tetrahedral amorphous carbon prepared by vacuum arc deposition. *Diamond and Related Materials*. 1991, Vol. 1, 51.
23. **D.R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe.** Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.* 1991, Vol. 67, 773-776.
24. **Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, J. Kulik, D. Marton, J.W. Rabalais.** Growth mechanisms of DLC films from C<sup>+</sup> ions: experimental studies. *Diamond Relat. Mater.* 1995, Vol. 4, 318-323.

25. **R. Lossy, D.L. Pappas, R.A. Roy, J.P. Doyle, J.J. Cuomo, J. Bruely.** Properties of amorphous diamond films prepared by a filtered cathodic arc. *J. Appl. Phys.* 1995, Vol. 77, 4750.
26. **L.H. Li, X.B. Tian, P.K. Chu, Y.H. Zhang, X.M. Cui, H.Q. Zhang.** Growth nucleation of diamond-like carbon (DLC) film on aluminium. 2003, Vol. 206.
27. **M. Massenat.** Circuits en couches minces, couches minces traditionnelles. *Techniques de l'ingénieur.* 2003.
28. **B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado.** *Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparações de amostras.* Porto Alegre : PUC-RS, 2007.
29. **W.C. Oliver, G.M. Pharr.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research.* 1992, Vol. 7, 1564-1583.
30. **B. Schrader.** *Infrared and Raman Spectroscopie: Methods and Applications.* s.l. : Wiley\_VCH, Weinheim, 1995.
31. **A.C. Ferrari, J. Robertson.** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *PHYSICAL REVIEW B.* 2000, Vol. 61, 20.
32. **W. K. Chu, J. W. Mayer, M.-A. Nicoletk.** *Backscattering spectrometry.* New York : Academic Press, 1978.
33. **Miotti, L.** *Transporte atômico e incorporação de oxigênio em filmes de HfSiO e HfSiON depositados sobre Si.* Porto Alegre : Dissertação de Mestrado UFRGS, 2004.
34. **E. Blando.** *Estudo, Desenvolvimento e Caracterização de Revestimentos do tipo Super-rede de Dureza, Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais).* Porto Alegre : UFRGS.
35. **W. A. Grant.** *Rutherford backscattering spectrometry.* In: *J. W. Walls Methods of surface analysis.* s.l. : Cambridge University Press, 1988.
36. **H. Goldstein.** *Classical mechanics. 2 ed.* s.l. : Reading: Addison-Wesley, 1980.
37. **L. C. Felman, J. W. Mayer, S. T. Picraux.** *Materials analysis by ion channeling.* New York : Academic Press, 1982.
38. **Institut de Physique Nucléaire de l'Université de Lyon (IPNL).** [Online] [Citado em: 23 de 02 de 2012.] <http://www.ipnl.in2p3.fr/ace/techniques/erda.html>.
39. **Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG).** Atelier Régionale de Caractérisation par Analyse Nucléaire Élémentaire ARCANE. [Online] [Citado em: 03 de 06 de 2013.] <http://www.cenbg.in2p3.fr/arcane/spip.php?article20&lang=fr>.

40. **Vale, CVD.** O Diamond-Like Carbon. [Online] <http://www.cvdvale.com.br/dlc.html>.
41. **V. A. Lisovskiy, S. D. Yakovin, V. D. Yegorenkov.** Low-pressure gas breakdown in uniform dc electric field. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000, Vol. 33, 2722.
42. **K. Rólza, M. Jánossy, J. Bergou, L. Csillag.** Noble gas mixture CW hollow cathode laser with internal anode system. *Optics Communications.* 1977, Vol. 23, 15-18.
43. **R.R. Arslanbekov, A.A. Kudryavtsev, I.A. Movtchan.** Cage Discharge: Theory and Experiment. *IEEE Transactions on Plasma Science.* 1996, Vol. 24, 3.
44. **S.C. Gallo, A.E. Crespi, F. Cemin, C.A. Figueroa, I.J.R Baumvol.** Electrostatically confined plasma in segmented hollow cathode geometries for surface engineering. *IEEE Transactions on Plasma Science.* 2011, Vol. 39, 11.
45. **S. Peter, K. Graupner, D. Grambole, F. Richter.** Comparative experimental analysis of the a-C:H deposition processes using CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> as precursors. *Journal of Applied Physics.* 2007, Vol. 102, 053304.
46. **M. Smietana, J. Szmidt, M.L. Korwin-Pawlowski, N. Miller, A.A. Elmustafa.** Influence of RF PACVD process parameters of diamond-like carbon films on optical properties and nano-hardness of the films. *Diamond and related materials.* 2008, Vol. 17, 1655 - 1659.
47. **K. Navaneetha Pandiyaraj, V. Selvarajan, J. Heeg, F. Junge, A. Lampka, T. Barfels, M. Wienecke, Young Ha Rhee, Hyoung Woo Kim.** Influence of bias voltage on diamond like carbon (DLC) film deposited on polyethylene terephthalate (PET) film surfaces using PECVD and its blood compatibility. *Diamond and related materials.* 2010, Vol. 19, 1085-1092.
48. **S. Singh, M. Pandey, R. Kishore, N. Chand, S. Dash, A. Tyagi, D. Patil.** Influence of impinging ion energy on the bonding and mechanical characteristics of DLC films deposited by microwave ECR plasma CVD. *Plasma Processes and Polymers.* 2008, Vol. 5, 853-860.
49. **J. Zhou, I.T. Martin, R. Ayers, E. Adams, D. Liu, E.R. Fisher.** Investigation of inductively coupled Ar and CH<sub>4</sub>/Ar plasmas and the effect of ion energy on DLC film properties. *Plasma sources science and technology.* 2006, Vol. 15, 714-726.
50. **S. Chapman, T.G. Cowling.** *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases : an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction, and diffusion in gases.* 1953. p. 89-99.

51. **C. A. Figueroa, E. Ochoa, F. Alvarez.** Influence of the ion mean free path and the role of oxygen in nitriding Processes. *Journal of Applied Physics*. 2003, Vol. 94, 4.
52. **X. Zhou, Y.X. Leng, H. Sun, N. Huang.** The structure and adhesion of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films synthesized on CoCrMo alloy by plasma immersion ion implantation and deposition at different flow ratios of acetylene to argon. *Surface and Coatings Technology*. 2011, Vol. 206, 994-998.
53. **L. Marcinauskas, A. Grigonis, V. Kulikauskas, V. Valincius.** Synthesis of carbon coatings employing a plasma torch from an argon–acetylene gas mixture at reduced pressure. *Vacuum*. 2007, Vol. 81, 1220-1223.
54. *Applied Physic Letters*. p.2936, 1999, Vol. 74.
55. **A.C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W.I. Milne, V. Stolojan, L.M. Brown, A. LiBassi, B.K. Tanner.** Determination of bonding in amorphous carbons by electron energy loss spectroscopy, Raman scattering and X-ray reflectivity. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000, Vols. 266-269, 765-768.
56. **M. A. Fox, J. K. Whitesell.** *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, Bioorganische Anwendungen*. s.l. : Springer, 1995.
57. **Dr. Matej Mayer.** SIMNRA Home Page. [Online] Max-Planck-Institut für Plasmaphysik. [Citado em: 19 de 03 de 2013.] <http://www.simnra.com>.
58. **J. F. Ziegler.** Particle Interactions with Matter. [Online] [Citado em: 19 de 03 de 2013.] <http://www.srim.org>.
59. **P.W. Atkins, trad. Horacio Macedo.** *Físico - Química*. Rio de Janeiro : LTC, 1999. 6.ed..

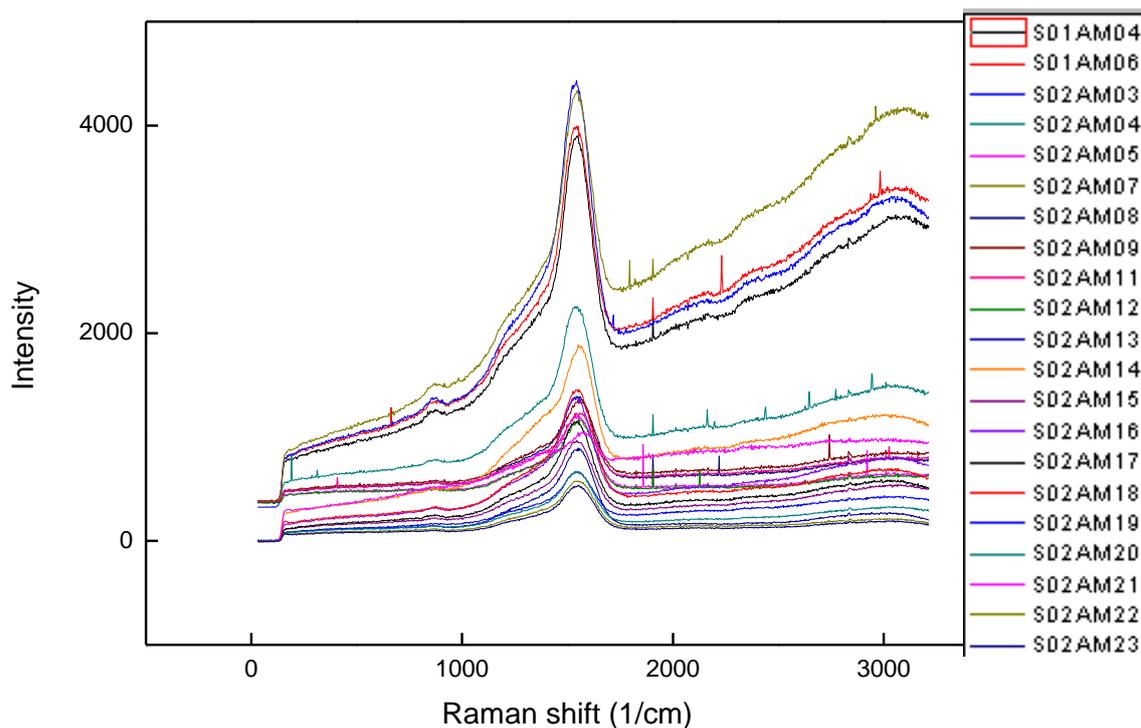
# **ANEXOS**

## Anexo 1 – Detalhe das amostras realizadas

Amostra	Tensão (V)	Pressão (Pa)	Frequência (kHz)	% Precursor gasoso	Tempo (h)
S01AM04	400	40	1	50 CH <sub>4</sub>	3
S01AM06	400	40	20	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM02	800	40	10	50 CH <sub>4</sub>	2,5
S02AM03	400	25	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM04	600	25	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM05	800	25	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM06	800	20	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM07	400	40	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM08	600	40	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM09	800	40	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM11	800	10	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM12	800	15	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM13 (repetição da S02AM06)	800	20	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM14	800	8	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM15	600	10	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM16	400	20	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM17	400	15	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM18	400	10	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM19	600	20	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM20	600	15	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM21	800	5	10	50 CH <sub>4</sub>	3
S02AM22	800	15	10	75 CH <sub>4</sub>	3
S02AM23	800	15	10	100 CH <sub>4</sub>	3
S03AM01	800	15	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM02	800	10	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM03	800	20	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM04	800	8	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM05	800	5	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM06	800	25	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM07	600	5	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM08	600	15	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM09	600	20	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM10	800	10	10	25 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM11	800	10	10	75 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM12	800	10	10	100 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1
S03AM13	800	10	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	20min
S03AM14	800	10	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	30min
S03AM15	800	10	10	50 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	40min

## Anexo 2 - Resultados de espectroscopia Raman

Amostra	Posição D	Posição G	Intensidade D	Intensidade G	ID / IG
S01AM04	1360,02	1547,82	563,5	2139,51	0,26
S01AM06	1366,84	1544,95	485,64	1880,78	0,26
S02AM03	1350,13	1543,3	635,49	2234,91	0,28
S02AM04	1355,76	1547,53	378,62	1191,04	0,32
S02AM05	1336,35	1551,39	211,96	639,25	0,33
S02AM07	1358,48	1546,44	480,56	1806,25	0,27
S02AM08	1345,91	1551,66	256,64	787,8	0,33
S02AM09	1372,09	1554,64	291,24	860,79	0,34
S02AM11	1380,21	1562,15	231,46	537,31	0,43
S02AM12	1382,73	1561,43	208,69	519,49	0,40
S02AM13	1372,88	1556,79	259,55	619,65	0,42
S02AM14	1400,51	1563,37	535,93	865,98	0,62
S02AM15	1360,34	1550,54	206,84	599,93	0,35
S02AM16	1361,31	1545,69	283,74	854,18	0,33
S02AM17	1353,57	1547,61	203,92	599,06	0,34
S02AM18	1365,59	1552,17	337,5	901,91	0,37
S02AM19	1363,15	1551,4	133,02	381,82	0,35
S02AM20	1360,65	1551,05	169,06	487,12	0,35
S02AM21	1409,33	1575,22	228,39	255,26	0,90
S02AM22	1375,66	1556,85	147,75	381,01	0,39
S02AM23	1363,8	1554,86	134,23	369,79	0,36



### Anexo 3 - Resultados de nanodureza

<b>Amostra</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Pressão (Pa)</b>	<b>Dureza (GPa) profundidade de 50nm</b>
<b>S01AM04</b>	400	40	6,2
<b>S01AM06</b>	400	40	6,2
<b>S02AM03</b>	400	25	4,4
<b>S02AM04</b>	600	25	7,2
<b>S02AM05</b>	800	25	9,9
<b>S02AM07</b>	400	40	5,0
<b>S02AM08</b>	600	40	10,1
<b>S02AM09</b>	800	40	9,3
<b>S02AM11</b>	800	10	13,0
<b>S02AM12</b>	800	15	14,4
<b>S02AM13</b>	800	20	14,0
<b>S02AM14</b>	800	8	8,3
<b>S02AM15</b>	600	10	13,4
<b>S02AM16</b>	400	20	6,2
<b>S02AM17</b>	400	15	7,9
<b>S02AM18</b>	400	10	3,5
<b>S02AM19</b>	600	20	9,9
<b>S02AM20</b>	600	15	10,1
<b>S02AM21</b>	800	5	5,9
<b>S02AM22</b>	800	15	14,4
<b>S02AM23</b>	800	15	11,8
<b>S03AM01</b>	800	15	9,3
<b>S03AM02</b>	800	10	9,3
<b>S03AM03</b>	800	20	8,2
<b>S03AM04</b>	800	8	7,0
<b>S03AM05</b>	800	5	4,7
<b>S03AM06</b>	800	25	7,1
<b>S03AM07</b>	600	5	2,9
<b>S03AM08</b>	600	15	10,8
<b>S03AM09</b>	600	20	9,0
<b>S03AM10</b>	800	10	4,0
<b>S03AM11</b>	800	10	13,1
<b>S03AM12</b>	800	10	10,1
<b>S03AM13</b>	800	10	6,3
<b>S03AM14</b>	800	10	9,6
<b>S03AM15</b>	800	10	5,9

## Anexo 4 – Resultados de ERDA

Amostra	Tensão (V)	Pressão (Pa)	Área	Quantidade de hidrogênio (número de átomos de H <sub>2</sub> / cm <sup>2</sup> )
PadH (padrão)			847,5	2,00E+16
Al			12845	3,03E+17
S01AM04	400	40	66406,5	1,57E+18
S01AM06	400	40	57760,5	1,36E+18
S02AM03	400	25	40308	9,51E+17
S02AM04	600	25	51921,5	1,23E+18
S02AM05	800	25	44692	1,05E+18
S02AM07	400	40	53903,5	1,27E+18
S02AM08	600	40	44600	1,05E+18
S02AM09	800	40	32191,5	7,60E+17
S02AM11	800	10	47210	1,11E+18
S02AM12	800	15	43309,5	1,02E+18
S02AM13	800	20	45006	1,06E+18
S02AM14	800	8	21059	4,97E+17
S02AM15	600	10	47865,5	1,13E+18
S02AM16	400	20	39045,5	9,21E+17
S02AM17	400	15	35343	8,34E+17
S02AM18	400	10	14826	3,50E+17
S02AM19	600	20	47477	1,12E+18
S02AM20	600	15	41885	9,88E+17
S02AM21	800	5	10108,5	2,39E+17
S02AM22	800	15	36790	8,68E+17
S02AM23	800	15	48564,5	1,15E+18
S03AM01	800	15	32267,5	9,16E+21
S03AM02	800	10	64914,5	1,84E+22
S03AM03	800	20	64183,5	1,82E+22
S03AM04	800	8	60461	1,72E+22
S03AM05	800	5	29312	8,32E+21
S03AM06	800	25		
S03AM07	600	5	19604,5	5,57E+21
S03AM08	600	15	92649	2,63E+22
S03AM09	600	20	100991,5	2,87E+22
S03AM10	800	10	22716	6,45E+21
S03AM11	800	10	76624	2,18E+22
S03AM12	800	10	96501	2,74E+22
S03AM13	800	10	43990,5	1,25E+22
S03AM14	800	10	71250,5	2,02E+22
S03AM15	800	10	43481	1,23E+22

## Anexo 5 – Programa computacional do modelo físico

### CÓDIGO EM LINGUAGEM C

```
-----  
#include <stdio.h>  
#include <string.h>  
#include <stdlib.h>  
#include <math.h>  
  
////////////////////////////////////  
ARQUIVOS  
////////////////////////////////////  
  
void arquivosENERGIAS(FILE** f_energias)  
{  
    int i = 0;  
    char nome_arq[50] = "00-energias.dat";  
    FILE* teste = fopen(nome_arq, "r");  
  
    while( teste != NULL ){  
        fclose(teste);  
        ++i;           //i é o número dos próximos arquivos de saída  
        sprintf(nome_arq, "%0.2d-energias.dat", i);  
        teste = fopen(nome_arq, "r");  
    }  
  
    *f_energias = fopen(nome_arq, "w+");  
  
    if(f_energias == NULL){  
        fprintf(stderr, "File cannot be opened\n");  
        exit(1);  
    }  
}  
  
////////////////////////////////////  
void arquivosFREQUENCIAS(FILE** f_frequencias)  
{  
    int i = 0;  
    char nome_arq[50] = "00-frequencias.dat";  
    FILE* teste = fopen(nome_arq, "r");  
  
    while( teste != NULL ){  
        fclose(teste);  
        ++i;           //i é o número dos próximos arquivos de saída  
        sprintf(nome_arq, "%0.2d-frequencias.dat", i);  
        teste = fopen(nome_arq, "r");  
    }  
}
```

```

}

*f_frequencias = fopen(nome_arq, "w+");

if(f_frequencias == NULL){
    fprintf(stderr, "File cannot be opened\n");
    exit(1);
}

}

////////////////////////////////////
COLISÕES
////////////////////////////////////

void Colisoes (int N, double dU, double a, double b, double
c, double D, double Em)
{

int i, j, k;
unsigned long long nl;
double en0, en1, en2, fr0, fr1, fr2;
char s_energias[100];
char s_frequencias[100];

FILE *f1, *f2, *historico;

historico = fopen("historico.dat","a+");
fprintf(historico, "%d\t %2.2lf\t\t %2.2lf\t %2.2lf\t
%2.2lf\t ",N,dU,a,b,c); //histórico

//increment collision
for (j=0; j<N; j++)
{

    nl=(unsigned long long) (pow(2, j));
    printf("\ncolisao [** %d **] ",j+1);

//////////////////////////////////// LEITURA dos arquivos iniciais de iteração //////////////////////////////////////
//////////////////////////////////// ENERGIAS //////////////////////////////////////
    int k = 1;
    char nome_arq_en[50] = "01-energias.dat";
    FILE* teste_en = fopen(nome_arq_en, "r");

    while( teste_en != NULL ){
        fclose(teste_en);
        ++k;
        sprintf(nome_arq_en, "%0.2d-energias.dat", k);
        teste_en = fopen(nome_arq_en, "r");
    }
}

```

```

sprintf(nome_arq_en, "%0.2d-energias.dat", (k-1));
FILE* f_energias = fopen(nome_arq_en, "r");

    if(f_energias == NULL){
        fprintf(stderr, "File cannot be opened\n");
        exit(1);
    }

arquivosENERGIAS(&f1);

//////////////////////////////////////
int q = 1;
char nome_arq_fr[50] = "01-frequencias.dat";
FILE* teste_fr = fopen(nome_arq_fr, "r");

while( teste_fr != NULL ){
    fclose(teste_fr);
    ++q;
    sprintf(nome_arq_fr, "%0.2d-frequencias.dat", q);
    teste_fr = fopen(nome_arq_fr, "r");
}

sprintf(nome_arq_fr, "%0.2d-frequencias.dat", (q-1));
FILE* f_frequencias = fopen(nome_arq_fr, "r");

    if(f_frequencias == NULL){
        fprintf(stderr, "File cannot be opened\n");
        exit(1);
    }

arquivosFREQUENCIAS(&f2);

//////////////////////////////////////

// increment line
for (i=0; i<nl; i++)
    {
        fscanf(f_energias, "%s\n", s_energias);
        fscanf(f_frequencias, "%s\n", s_frequencias);
        en0 = atof(s_energias);
        fr0 = atof(s_frequencias);

        printf("\\\\b/\\b");

        en1 = en0+D;
        fprintf(f1, "%lf \n", en1);

        fr1 = fr0*a;
        fprintf(f2, "%le \n", fr1);

        en2 = en0*c+D;

```

```

        fprintf(f1, "%lf \n",en2);

        fr2 = fr0*b;
        fprintf(f2, "%le \n",fr2);

        if(j==(N-1))           // calcula a energia cinética média
        {
            Em = Em + en1*fr1;
            Em = Em + en2*fr2;
        }

    }           // fim do for increment line

    fclose(f_energias);
    fclose(f_frequencias);
    fclose(f1);
    fclose(f2);

    if(j==(N-1))
    {
        printf("-> %d colisoes, Em = %f eV.\n", j+1, Em);
        fprintf(historico, "%2.2lf\n",Em);
    }

}           // fim do for increment collision

fclose(historico);

}

////////////////////////////////////
MAIN
////////////////////////////////////

int main()
{
    // declaração das variáveis :
    // i,j,k           : variáveis de iteração
    // N               : número de colisões
    // nl              : número de linhas (cálculos) geradas por arquivos
    // dU              : diferença de potencial
    // D               : delta = dU / (N + 1)
    // a               : fração de partículas que não bate : 37%
    // b               : fração de partículas que bate : 63%
    // c               : coeficiente C : fração de energia que sobra = 0.320
    // Em              : energia cinética média calculada a partir da soma das
                       : contribuições de energia cinética
    // enX             : variável relacionada ao cálculo das energias 0: anterior, 1 e 2:
                       : novos valores
    // frX             : variável relacionada ao cálculo das frequências 0: anterior, 1 e 2:

```

```

                                novos valores
// s_energias                   : string para leitura de linha arquivos de energias
// s_frequencias                : string para leitura de linha arquivos de frequências

int i, j, N;
int serie, apagar;
unsigned long long nl;
double dU, D, a, b, c, c_c, Em;
char s_serie, s_apagar;

FILE *f1, *f2, *historico;

historico = fopen("historico.dat", "r"); //verificação e/ou
criação de arquivo de histórico
if((historico = fopen("historico.dat", "r")) == NULL)
{
    printf("\nErro ao abrir historico.dat !!!");
    historico = fopen("historico.dat", "w+");
    printf("\nNovo arquivo historico.dat criado
!!!\n");
    fprintf(historico, "N\t du\t\t a\t b\t c\t Em\n");
    fclose(historico);
}
fclose(historico);

// entrada de dados iniciais :
printf("\nNumero de colisoes? ");
scanf( "%d", &N);
printf("Diferenca de potencial em V? ");
scanf( "%lf", &dU);
printf("Qual o fator c (0<c<1)? ");
do
{
    scanf( "%lf", &c_c);
    if (c_c > 0 || c_c < 1)
    {
        c = c_c;
    }
} while ((c_c < 0) || (c_c > 1));

printf("\nObter \"Em\" para toda série? (1 até %d
[s]/[n]: ", N);
do
{
    scanf( "%c", &s_serie);
    if (s_serie == 's')
    {
        serie = 1;
    }
    if (s_serie == 'n')

```

```

        {
            serie = 0;
        }
    } while ((s_serie != 's') && (s_serie != 'n'));

printf("Apagar sequencia de dados gerados? [s]/[n]: ");
do
{
    scanf( "%c",&s_apagar);
    if (s_apagar == 's')
    {
        apagar = 1;
    }
    if (s_apagar == 'n')
    {
        apagar = 0;
    }
} while ((s_apagar != 's') && (s_apagar != 'n'));

a=0.37;
b=0.63;

if (serie == 1)
{
    for (i=1; i<N+1; i++)
    {

        Em = 0.0;
        D = dU/(i+1);

        // impressão para conferência dos dados iniciais :

        printf("\n-----");

        printf("\nN= %d\t du= %2.2lf\t D= %2.2lf\t a=
%2.2lf\t b= %2.2lf\t c= %2.2lf",i,dU,D,a,b,c);
        printf("\n-----");

        printf("\nserie 1 a %d pow= %0.0lf (linhas
2^%d)",N,pow(2, i),i);
        printf("\n-----");

        printf("\n");

        // criação dos primeiros arquivos com dados iniciais de energia e frequência :
        arquivosENERGIAS(&f1);
        arquivosFREQUENCIAS(&f2);

```

```

fprintf(f1,"%lf\n%lf\n",D,0.0); //energia
fprintf(f2,"%le\n%le\n",1.0,0.0); //frequência
fclose(f1);
fclose(f2);

Colisoes (i,dU,a,b,c,D,Em); //função de cálculo das colisões

if (apagar == 1)
{
    j = 0;
    char fd_frequencias[100], fd_energias[100];
    for (j=0; j<N+1; j++)
    {
        sprintf(fd_frequencias, "%0.2d-
frequencias.dat", j);
        sprintf(fd_energias, "%0.2d-energias.dat",
j);
        remove (fd_energias);
        remove (fd_frequencias);
    }
}

}
else
{

    Em = 0.0;
    D = dU/(N+1);

    //impressão para conferência dos dados iniciais :
    printf("\n-----");

    printf("\nN= %d\t du= %2.2lf\t D= %2.2lf\t a=
%2.2lf\t b= %2.2lf\t c= %2.2lf",N,dU,D,a,b,c);
    printf("\n-----");

    printf("\npow= %0.0lf (linhas 2^%d)",pow(2,
N),N);
    printf("\n-----");

    printf("\n");

    //criação dos primeiros arquivos com dados iniciais de energia e frequência :
    arquivosENERGIAS (&f1);
    arquivosFREQUENCIAS (&f2);
    fprintf(f1,"%lf\n%lf\n",D,0.0); //energia
    fprintf(f2,"%le\n%le\n",1.0,0.0); //frequência
    fclose(f1);
    fclose(f2);

```

```

Colisoes (N,dU,a,b,c,D,Em); //função de cálculo das colisões

if (apagar == 1)
{
    j = 0;
    char fd_frequencias[100], fd_energias[100];
    for (j=0; j<N+1; j++)
    {
        sprintf(fd_frequencias, "%0.2d-
frequencias.dat", j);
        sprintf(fd_energias, "%0.2d-energias.dat",
j);
        remove (fd_energias);
        remove (fd_frequencias);
    }
}

printf("\n-----");

printf("\nResumo anexado ao arquivo historico.dat");
printf("\n-----\n");

} //fim do main

```