

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

JOSÉ LUCIANO CERQUEIRA CESAR

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS OBTIDOS POR PECVD EM
SUBSTRATOS DE BRONZE POROSO E ALUMÍNIO**

Sorocaba

2024

JOSÉ LUCIANO CERQUEIRA CESAR

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS OBTIDOS POR PECVD EM
SUBSTRATOS DE BRONZE POROSO E ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Área de concentração: Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Steven Frederick Durrant

Sorocaba

2024

C421c Cesar, José Luciano Cerqueira
Caracterização de filmes finos obtidos por PECVD em substratos de bronze poroso e alumínio / José Luciano Cerqueira Cesar. -- Sorocaba, 2024
117 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: Steven Frederick Durrant

1. Microestrutura. 2. Molhabilidade. 3. Porosidade. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Caracterização de Filmes Finos Obtidos por PECVD em Substratos de Bronze Poroso e Alumínio.

AUTOR: JOSÉ LUCIANO CERQUEIRA CESAR

ORIENTADOR: STEVEN FREDERICK DURRANT

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, área: Ciência de Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT (Participação Virtual)
Laboratório de Plasmas Tecnológicos / Instituto de Ciências e Tecnologia UnespCampus de Sorocaba

Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia - Unesp/ Câmpus de Sorocaba

Prof. Dr. JOHNNY VILCARROMERO LOPEZ (Participação Virtual)
Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Sorocaba, 22 de maio de 2024

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Steven, pela oportunidade, orientações recebidas, materiais de pesquisa e paciência.

À Prof.^a Dr.^a Elidiane Cipriano Rangel e ao Prof. Dr. Nilson C. Da Cruz, por disponibilizarem o laboratório LaPTec para os experimentos e análises, pelo apoio e conselhos.

Aos demais Professores e aos colegas de laboratório, com os quais eu convivi durante todo o curso, pelo suporte dado na utilização dos equipamentos e análises.

À toda minha família pela compreensão e apoio e, em especial, aos meus pais José e Davina, que me possibilitaram alcançar este objetivo.

À minha filha Alessandra que sempre está ao meu lado.

Ao meu amigo Ronaldo por sempre me apoiar no desenvolvimento das minhas atividades.

Ao meu amigo Ailton por me estimular a enfrentar desafios.

Aos meus amigos Robson e Salviano por me ajudarem com a preparação dos substratos utilizados nos experimentos.

Às empresas Jaraguá Equipamentos Industriais e White Martins Gases Industriais por tornar possível o meu deslocamento ao laboratório para fazer os experimentos.

A Deus acima de tudo!

“Crescer significa mudar e mudar envolve riscos,
uma passagem do conhecido para o desconhecido.”

William P. Young

CESAR, J. L. C. **Caracterização de filmes finos obtidos por PECVD em substratos de bronze poroso e alumínio**. 2024. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2024.

RESUMO

Há uma vasta gama de pesquisas com foco no estudo de deposições de filmes finos em substratos planos e lisos. Existem alguns trabalhos tratando de filmes crescidos em substratos porosos não metálicos, principalmente na área de biomateriais. Há poucos estudos sobre filmes finos depositados a plasma em substratos metálicos porosos. A importância deste assunto origina-se de possíveis aplicações, como por exemplo em catálise, membranas seletivas, sensores, etc. Neste estudo, o PECVD foi empregado para obter filmes a-C:H:F em substratos de bronze poroso (sinterizado), usando os gases C_2H_2 e SF_6 , tendo como parâmetro principal o tempo de deposição. O estudo objetiva verificar o crescimento e a aderência de filmes finos em substrato poroso. Em uma outra abordagem, substratos de alumínio não poroso, com pequenos furos, foram usados para comparar os filmes crescidos na superfície externa e dentro dos furos. Estudos preliminares revelaram que uma concentração de 50% de SF_6 na descarga e 50 W de potência, com tempo de deposição variando de 5 a 25 min, geraram filmes passíveis de caracterização. Pelo MEV e Software ImageJ, caracterizamos quanto ao grau de porosidade, por meio de uma relação de áreas, e tamanho de partículas. Contudo, observou-se que todos os filmes apresentaram delaminação em um período de 60 dias. Portanto, outras deposições foram feitas usando novos parâmetros, sendo possível obter filmes com menores espessuras e que permaneceram estáveis ao longo do tempo. A taxa de deposição média foi ao redor de 50 nm/min e a rugosidade média foi de 60 nm. IRRAS mostrou que os filmes são a-C:H:F com grupos CH_x ($x = 1$ a 3), CF, OH e CO. Os ângulos de contato variaram entre 35° a 100° e a energia superficial ficou entre 25 a 65 mNm^{-1} . O índice de refração e o gap óptico variaram entre 1,6 a 2,3 e 1,6 a 2,2 eV, respectivamente.

Palavras-chave: PECVD; a-C:H:F; microestrutura; molhabilidade; porosidade.

CESAR, J. L. C. **Characterization of thin films obtained by PECVD on porous bronze and aluminum substrates.** 2024. 117 p. Master's thesis (Master's degree in Materials Science and Technology) – Institute of Science and Technology, São Paulo State University, Sorocaba, 2024.

ABSTRACT

There is a wide range of researches focused on the study of thin film depositions on flat and smooth substrates. There are some works dealing with films grown in non-metallic porous substrates, mainly in the area of biomaterials. There are few studies on plasma-deposited thin films on porous metallic substrates. The importance of this subject arises from possible applications, such as on catalysis, selective membranes, sensors, etc. In this study, PECVD was used to obtain a-C:H:F films on porous bronze (sintered) substrates, using the gases C₂H₂ and SF₆, so that the main parameter was the deposition time. This study aims to verify the growth and adhesion of thin films in a porous substrate. In another approach, non-porous aluminum substrates, with small holes, were used to compare the films grown on the external surface and inside the holes. Preliminary studies revealed that a proportion of 50% SF₆ in the discharge and 50 W of power, with deposition time varying from 5 to 25 min, generated films feasible for characterization. Using SEM and Software ImageJ, we characterized the degree of porosity, through an area ratio, and particle size. However, it was observed that all the films showed peeling in a 60 days long. Therefore, other depositions were made using new parameters, being possible to obtain films with smaller thicknesses which remained stable over time. The average deposition rate was around 50 nm/min and the average roughness was 60 nm. IRRAS showed that the films are a-C:H:F with CH_x (x = 1 to 3), CF, OH and CO groups. The contact angles varied between 35° to 100° and the surface energy was in the range of 25 to 65 mNm⁻¹. The refractive index and optical gap varied between 1.6 to 2.3 and 1.6 to 2.2 eV, respectively.

Keywords: PECVD; a-C:H:F; microstructure; wettability; porosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelos de colisões elásticas e inelásticas entre partículas se movendo (1) e estacionária (2), respectivamente.	23
Figura 2 – Seção de choque de ionização em função da energia do elétron para vários gases. ...	28
Figura 3 – Curva da tensão versus corrente num tubo de baixa pressão.	29
Figura 4 – Representação de uma descarga luminescente CC.	32
Figura 5 – Reatores tubulares de plasma RF acoplados indutivamente e capacitivamente.	36
Figura 6 – Limite entre condição de polimerização e etching em função da relação F/C do monômero e da polarização do substrato.	39
Figura 7 – Efeito das adições de gases estranhos a um freon na capacidade de etching/polimerização de uma descarga luminescente.	40
Figura 8 – Formas de hibridização do carbono.	42
Figura 9 – (a) Estrutura do filme a-C:H, (b) Diagrama ternário para a-C:H.	42
Figura 10 – Esquema da instalação do reator de aço inoxidável.	47
Figura 11 – Imagem do reator durante uma deposição mostrando alguns componentes da instalação.	47
Figura 12 – Técnicas de caracterização e o tipo de parâmetro obtido.	50
Figura 13 – Perfilômetro.	51
Figura 14 – Esquema para medição da rugosidade Ra.	52
Figura 15 – Princípio do EDS: Uma fonte externa de energia (feixe de elétrons) ejeta um elétron da camada interna. Um elétron da camada externa ocupa seu lugar e libera energia como raio X.	53
Figura 16 – Espectro de EDS mostrando a posição dos picos e a intensidade do sinal para alguns elementos.	53
Figura 17 – Espectrômetro de infravermelho Jasco FT/IR-410 com o acessório para análise por	

IRRAS acoplado no seu interior.....	54
Figura 18 – Esquema para obtenção dos espectros pela técnica de IRRAS.....	55
Figura 19 – Modos de vibração das moléculas: (a) estiramento simétrico, (b) estiramento assimétrico, (c) deformação angular assimétrica, (d) deformação angular simétrica, (e) deformação simétrica fora do plano, (f) deformação assimétrica fora do plano.....	55
Figura 20 – Goniômetro da marca Ramé-Hart 100-00 (à esquerda). À direita temos a representação de uma gota em uma superfície. θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície, γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido, γ_{SV} é a energia da superfície sólido-vapor e γ_{LV} é a energia da superfície líquido-vapor.....	56
Figura 21 – Espectrofotômetro PERKIN ELMER LAMBDA 750.....	58
Figura 22 – Esquema mostrando a análise de UV-Vis no sistema de feixe dividido.....	59
Figura 23 – Esquema para cálculo da transmitância.....	59
Figura 24 – (a) Representação convencional da estrutura da banda de energia do elétron para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) Energia eletrônica versus separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como a estrutura de banda de energia na separação de equilíbrio em (a) é gerada.....	61
Figura 25 – Imagens dos filmes a-C:H:F depositados com variação da proporção de SF ₆ . As amostras superiores se referem ao filmes depositados no substrato de alumínio e as inferiores são no substrato de bronze poroso.....	63
Figura 26 – Imagens dos filmes a-C:H:F depositados com variação da potência. As amostras superiores se referem ao filmes depositados no substrato de alumínio e as inferiores são no substrato de bronze poroso.....	64
Figura 27 – Imagens dos filmes a-C:H:F depositados com variação do tempo de deposição. As amostras superiores se referem ao filmes depositados no substrato de alumínio e as inferiores são no substrato de bronze poroso.....	64

Figura 28 – Imagens dos filmes depositados nos substratos para 50% de SF ₆ , potência de 50 W e tempo de 10 min. Material do substrato: (a) alumínio, (b) bronze poroso, (c) vidro, (d) quartzo, (e) vidro com fita.....	65
Figura 29 – Espessura dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.....	66
Figura 30 – Taxa de deposição dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.....	67
Figura 31 – Rugosidade dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.....	68
Figura 32 – Micrografias obtidas por MEV (950x) para (a) substrato de bronze sem filme, e dos filmes a-C:H:F depositados com tempo de (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min e (f) 25 min.....	69
Figura 33 – Micrografias obtidas por MEV (950x) para (a) substrato de alumínio sem filme, na superfície, e dos filmes a-C:H:F depositados, com tempo de (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min e (f) 25 min.....	70
Figura 34 – Micrografias obtidas por MEV (950x) para (a) substrato de alumínio sem filme, dentro dos furos, e dos filmes a-C:H:F depositados, com tempo de (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min e (f) 25 min.....	71
Figura 35 – Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de bronze poroso. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.	73
Figura 36 – Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, na superfície. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.....	74
Figura 37 – Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, dentro dos furos. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.	

.....	75
Figura 38 – Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em diferentes tempos de deposição nos substratos de bronze poroso (à esquerda) e alumínio (à direita).....	76
Figura 39 – Ângulo de contato e energia de superfície dos filmes a-C:H:F depositados em substrato de vidro em função dos tempos de deposição.....	79
Figura 40 – Espectros de transmitância por UV-Vis para filmes a-C:H:F obtidos por PECVD.	80
Figura 41 – Índices de refração dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função dos tempos de deposição.....	81
Figura 42 – Gap ótico dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função dos tempos de deposição.....	83
Figura 43 – Imagens dos filmes a-C:H:F depositados com variação do tempo de deposição entre 2,5 - 7,5 min.	84
Figura 44 – Imagens dos filmes a-C:H:F depositados com variação do tempo de deposição entre 10 - 15 min.	85
Figura 45 – Espessura dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.	85
Figura 46 – Taxa de deposição dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.....	86
Figura 47 – Rugosidade dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.....	87
Figura 48 – Micrografias obtidas por MEV (950x) dos filmes a-C:H:F depositados em substrato de bronze poroso, com tempo de (a) 2,5 min, (b) 5 min, (c) 7,5 min, (d) 10 min, (e) 12,5 min e (f) 15 min.	88
Figura 49 – Micrografias obtidas por MEV (950x) dos filmes a-C:H:F depositados em substrato	

de alumínio, na superfície, com tempo de (a) 2,5 min, (b) 5 min, (c) 7,5 min, (d) 10 min, (e) 12,5 min e (f) 15 min.....	89
Figura 50 – Micrografias obtidas por MEV (950x) dos filmes a-C:H:F depositados em substrato de alumínio, dentro dos furos, com tempo de (a) 2,5 min, (b) 5 min, (c) 7,5 min, (d) 10 min, (e) 12,5 min e (f) 15 min.	90
Figura 51 – Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de bronze. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.....	91
Figura 52 – Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, na superfície. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.	92
Figura 53 – Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, dentro dos furos. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.	93
Figura 54 – Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes a-C:H:F produzidos por PECVD em diferentes tempos de deposição nos substratos de bronze poroso (à esquerda) e alumínio (à direita).	94
Figura 55 – Ângulo de contato e energia de superfície dos filmes a-C:H:F depositados em substrato de vidro em função dos tempos de deposição.....	96
Figura 56 – Espectros de transmitância por UV-Vis para filmes a-C:H:F obtidos por PECVD.	97
Figura 57 – Índices de refração dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função dos tempos de deposição.....	98
Figura 58 – Gap óptico dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função dos tempos de deposição.....	99
Figura 59 – Micrografia (a) e imagem filtrada (b) pelo Software ImageJ, referente ao filme de a-C:H:F, depositado em substrato de bronze para 10 min de deposição.	106

Figura 60 – Micrografia (a) e imagem filtrada (b) pelo Software ImageJ, referente ao filme de a-C:H:F, depositado em substrato de alumínio (dentro dos furos) para 10 min de deposição.	107
Figura 61 – Transmitância do filme de a-C:H:F depositado por PECVD com tempo de 10 min.	108
Figura 62 – Output da primeira chamada do programa PUMA mostrando os valores do índice de refração (n), coeficiente de extinção (k) e a espessura estimada do filme.	110
Figura 63 – Output da segunda chamada do programa PUMA mostrando os valores do índice de refração (n), coeficiente de extinção (k) e a espessura estimada do filme.	111
Figura 64 – Output final do programa PUMA mostrando os valores do índice de refração (n) , coeficiente de extinção (k) e a espessura estimada do filme.	111
Figura 65 – Coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F para 50% de SF ₆	112
Figura 66 – Gap ótico de Tauc a partir do coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F com 50% de SF ₆	113
Figura 67 – Coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F para 30% de SF ₆	113
Figura 68 – Gap ótico de Tauc a partir do coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F com 30% de SF ₆	114
Figura 69 – Gap ótico E ₀₄ a partir do coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F com 50% de SF ₆	114
Figura 70 – Gap ótico E ₀₄ a partir do coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F com 30% de SF ₆	115
Figura 71 – Componente polar e dispersiva da energia de superfície dos filmes a-C:H:F para 50% de SF ₆	116
Figura 72 – Componente polar e dispersiva da energia de superfície dos filmes a-C:H:F para 30% de SF ₆	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Primeira energia de ionização do átomo para alguns gases.....	24
Tabela 2 – Energia de dissociação para algumas ligações.	25
Tabela 3 – Comparação das propriedades do carbono amorfo em relação ao diamante, grafite e polietileno.	44
Tabela 4 – Especificações do reator de aço inoxidável.	46
Tabela 5 – Variação da pressão parcial de C ₂ H ₂ e SF ₆ para as deposições do filme a-C:H:F por PECVD.	48
Tabela 6 – Dados das partículas presentes nos filmes de a-C:H:F em função dos tempos de deposição, obtidos pelo tratamento das micrografias do MEV (950x) com o Software ImageJ. .	72
Tabela 7 – Bandas de absorção dos espectros no infravermelho de filmes a-C:H:F obtidos por PECVD.	78
Tabela 8 – Resumo comparativo de espessura, taxa e rugosidade para os filmes a-C:H:F depositados por PECVD.	87
Tabela 9 – Resultados obtidos por meio do Software ImageJ para o filme de a-C:H:F, depositado em substrato de bronze para 10 min de deposição, para obtenção do diâmetro médio.....	106
Tabela 10 – Resultados obtidos por meio do Software ImageJ para o filme de a-C:H:F, depositado em substrato de alumínio (dentro dos furos) para 10 min de deposição, para obtenção do índice de porosidade.	107

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1	Plasma	22
2.2	Processo de Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD)	35
2.3	Polimerização a Plasma	37
2.4	Polimerização de Fluorcarbonos	38
2.5	Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H).....	41
3	MATERIAIS E METODOLOGIA	45
3.1	Preparação dos Substratos	45
3.2	Deposições	46
3.3	Caracterizações	50
3.3.1	<i>Perfilometria</i>	51
3.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia</i>	52
3.3.3	<i>Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho</i>	54
3.3.4	<i>Goniometria</i>	56
3.3.5	<i>Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo</i>	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES – 1ª ETAPA DE EXPERIMENTOS	63
4.1	Resultados das Deposições	63
4.2	Perfilometria	66
4.2.1	<i>Taxa de Deposição</i>	66
4.2.2	<i>Rugosidade</i>	68
4.3	Microestrutura	69
4.4	Composição Química	73
4.5	Caracterização Estrutural (Grupos Funcionais)	76

4.6 Molhabilidade	79
<i>4.6.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície</i>	<i>79</i>
4.7 Propriedades Óticas.....	80
<i>4.7.1 Índice de Refração</i>	<i>81</i>
<i>4.7.2 Gap Ótico</i>	<i>82</i>
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES – 2ª ETAPA DE EXPERIMENTOS	84
5.1 Resultados das Deposições.....	84
5.2 Perfilometria	85
<i>5.2.1 Taxa de Deposição</i>	<i>85</i>
<i>5.2.2 Rugosidade.....</i>	<i>86</i>
5.3 Microestrutura.....	88
5.4 Composição Química	91
5.5 Caracterização Estrutural (Grupos Funcionais)	94
5.6 Molhabilidade	96
<i>5.6.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície</i>	<i>96</i>
5.7 Propriedades Óticas.....	97
<i>5.7.1 Índice de Refração</i>	<i>98</i>
<i>5.7.2 Gap Ótico</i>	<i>99</i>
6 CONCLUSÕES.....	100
REFERÊNCIAS	101
APÊNDICE A – TRATAMENTO DE IMAGENS COM O SOFTWARE IMAGEJ	105
APÊNDICE B – EXEMPLO DE UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA PUMA.....	108
APÊNDICE C – GRÁFICOS DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO E GAP ÓTICO.....	112
APÊNDICE D – GRÁFICOS DAS COMPONENTES DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE	116

1 INTRODUÇÃO

Filmes finos utilizados como revestimentos de diversos materiais tem sido muito investigados, com o objetivo de proporcionar determinadas propriedades. Por exemplo, filmes finos dos tipos a-C:H:Si:O:N e a-C:H:Si:F:N, onde “a” indica amorfo, com diferentes estequiometrias e estruturas químicas, foram obtidos pela técnica de Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – PECVD), a partir de misturas de Hexametildissiloxano-O₂-N₂ e Tetrametilsilano-N₂-SF₆, respectivamente. Estes filmes mostraram propriedades óticas e mecânicas com potencial de aplicação como revestimentos hidrofóbicos e antirreflexo em células solares, e como camadas dielétricas para aplicações em microeletrônica (LOPES, 2021).

Estruturas hierárquicas da superfície de folhas de espécies vegetais, com características super-hidrofóbicas, tem sido reproduzidas, por meio da técnica de *Soft Lithography* (SOUZA, 2017). Neste referido trabalho, as estruturas de superfície de duas espécies foram replicadas a partir da não-adesão de polímeros, utilizando o PDMS (Polidimetilsiloxano) para obtenção dos templates negativos e PVB (Polivinilbutiral) para obtenção das réplicas biomiméticas. As superfícies dos filmes foram caracterizadas por MEV e foram verificadas a reprodução e a fidelidade dimensional das estruturas hierárquicas presentes nas espécies.

Podemos mencionar várias aplicações industriais de filmes finos obtidos a partir de plasma. A Carbonitretação e Cementação (processos normalmente realizados em aço de baixo teor de carbono), em que a superfície é enriquecida com nitrogênio e carbono ficando mais dura e apresentando elevada resistência mecânica. Além disso, temos revestimentos isolantes em componentes microeletrônicos, bem como revestimentos antirreflexo, hidrofóbicos ou hidrofílicos em vidro. Revestimentos de substratos poliméricos para produzir filmes transparentes condutivos para utilização em células solares é um outro exemplo. Há muitos estudos sobre filmes finos dos tipos a-C:H:F obtidos por PECVD (OLIVEIRA NETO, 2012; GONÇALVES, 2012; AMORIM, 2018).

Os filmes obtidos pela técnica de PECVD, que é utilizada neste trabalho, apresentam características tais como possibilidades de controle de microestrutura e composição, possibilidade de controle de processo por meio dos parâmetros do plasma, garantindo confiabilidade, reprodutibilidade e versatilidade para projetar reatores em maior escala para obter processos mais homogêneos e rápidos (D'AGOSTINO; FAVIA; FRACASSI, 1997).

O PECVD é bem estabelecido como um método para a deposição de filmes finos amorfos das mais diversas composições e estruturas. Por exemplo, a obtenção de filmes do tipo Carbono Amorfo Hidrogenado Fluorado (a-C:H:F), por PECVD, a partir de misturas de etileno e hexafluorobenzeno, já foi demonstrada (LOPES *et al.*, 2008). Quanto maior a proporção de C_6F_6 na alimentação do reator, maior é a taxa de deposição.

As propriedades dos filmes dependem em muitos parâmetros tais como o tipo de reator, os gases usados e suas proporções, o tempo de deposição, a potência empregada, a distância entre os eletrodos, a localização dos substratos em relação aos eletrodos e à entrada dos gases, a frequência de excitação do campo elétrico, a temperatura do substrato, a pressão dos gases, etc.

A deposição de filmes em substratos porosos é menos estudada. Barry *et al.* (BARRY *et al.*, 2006) trataram poli(ácido láctico) poroso em plasmas de oxigênio e alilamina, seguido por hexano, para alcançar uma distribuição uniforme do crescimento de fibroblastos 3T3 dentro e na periferia da amostra.

Similarmente, plasmas frios de C_3F_8 e óxido de hexafluoropropileno foram usados para depositar camadas fluoradas em estruturas de poli(ϵ -caprolactona), (HAWKER; PEGALAJAR-JURADO; FISHER, 2014). As estruturas tratadas resistiram à adesão de fibroblastos dérmicos humanos e não foram tóxicos aos mesmos. Recentemente, estruturas porosas de policaprolactona porosa (84-92%) foram tratadas em plasmas de C_2H_4 e N_2 , e subsequentemente em plasmas de H_2 ou C_2H_4 para aumentar hidrofiliabilidade e cito-compatibilidade (INTRANUOVO *et al.*, 2014).

Enquanto as investigações citadas, e outros estudos similares, são direcionadas às aplicações específicas, comumente em biomateriais, ou na deposição de filmes finos porosos por

outros processos (DEDONCKER; RIJCKAERT; DEPLA, 2019), faltam estudos básicos sobre a forma de crescimento e as propriedades dos filmes obtidos por PECVD crescidos em substratos metálicos porosos.

A importância de se estudar filmes finos depositados em substratos metálicos porosos vem de encontro com uma vasta gama de possíveis aplicações: A possibilidade de desenvolvimento de sensores com alta compatibilidade e boa repetibilidade para diferentes gases, membranas poliméricas seletivas fluoradas com propriedades de detecção de diferentes espécies químicas podem ser desenvolvidas e a grande área de contato os torna materiais hospedeiros ideais para catalisadores e/ou para atuar como materiais catalíticos.

No presente trabalho selecionamos um grupo de elementos para compor os filmes: o carbono, hidrogênio, enxofre e flúor. Como será visto adiante, os radicais CF_x ($x = 1$ a 3) e flúor atômico formados no plasma tem comportamentos distintos que favorecem o processo de deposição ou *etching*, respectivamente. Estas espécies químicas reagem rapidamente e o excesso de um ou outro irá determinar o sentido do processo. Assim, dependendo dos parâmetros de processo, a taxa de *etching* é aumentada, com a formação de compostos voláteis como HF. Já os radicais CF_x favorecem a deposição. Logo, o grau de incorporação destes grupos e elementos nos filmes será determinante para suas propriedades.

Neste sentido, esta pesquisa é um estudo básico que tem por objetivo caracterizar a morfologia, a forma de crescimento e aderência de filmes a-C:H:F em substratos de bronze poroso, com a utilização dos gases precursores C_2H_2 e SF_6 . Em uma outra abordagem, substratos de alumínio não poroso, com pequenos furos, foram usados para verificar as diferenças entre a forma de crescimento dos filmes na superfície externa e dentro dos furos. Paralelamente, várias propriedades destes filmes foram delineadas em função dos tempos de deposição, utilizando outros substratos.

Desta forma, devido à disponibilidade comercial, foram utilizados substratos de bronze sinterizado (conhecido como bronze grafitado), o qual possui porosidade de ~19% inerente ao processo de sinterização. As técnicas de caracterização empregadas foram selecionadas para permitir

relacionar os parâmetros de deposição com as propriedades dos filmes. Por meio da Perfilometria, estimamos a espessura dos filmes, que possibilitou a determinação da taxa de deposição, e a rugosidade R_a . Com a utilização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e da Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), obtemos as micrografias e os espectros que nos permitem obter informações sobre morfologia e a concentração relativa dos elementos que compõem os filmes. A porosidade e densidade de partículas foram caracterizadas com tratamento de imagens por meio do software ImageJ (tomando como base as micrografias do MEV).

A porosidade foi caracterizada por meio de uma relação entre a área total de projeção dos poros e a área de amostragem, que chamamos de índice de porosidade, para diferenciar da porosidade propriamente dita que é uma relação volumétrica. Um exemplo deste cálculo é dado no Apêndice-B.

Pela técnica de Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho, identificamos as bandas de absorção típicas dos grupos químicos presentes. A molhabilidade foi caracterizada pela técnica de Goniometria. Por meio desta técnica, a energia de superfície de cada filme foi determinada com a medição dos ângulos de contato. A Espectroscopia de Transmitância no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) foi utilizada para determinar as seguintes propriedades óticas: o índice de refração, o coeficiente de absorção e o gap ótico.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Plasma

O termo plasma foi aparentemente cunhado por Irving Langmuir em 1929 (LANGMUIR, 1929) para descrever o comportamento de gases ionizados em altas correntes em tubos de vácuo. Logo se percebeu que os plasmas exibiam um comportamento diferente dos gases não ionizados ideais (ou não ideais), e eram obviamente distintos do estado líquido condensado e sólido da matéria (OHRING, 2002).

Devido à presença de elétrons e íons, o plasma possui algumas características, tais como ser muito reativo a campos eletromagnéticos. Num gás qualquer da natureza existem elétrons livres cuja presença se deve à interação das moléculas do gás com radiações de alta energia como os raios cósmicos vindos do espaço. Quando estes elétrons primários adquirem energia suficiente, ao colidirem com as moléculas do gás, podem ocasionar a quebra de ligações ou originar outros elétrons, caracterizando um processo de ionização em cascata, necessário para a manutenção do plasma.

As colisões podem ser elásticas ou inelásticas. As colisões inelásticas são mais importantes, pois significa que parte da energia do elétron foi usada para excitar ou ionizar as moléculas e átomos, ou seja, há mudança na energia interna do átomo ou molécula. Assim, os elétrons transmitem energia às outras espécies do gás, promovendo eventos de ionização, excitação, dissociação e outros processos químicos. As taxas para estes processos dependem de quantos elétrons têm energia suficiente para desencadeá-los, que pode ser descrito pela função de distribuição de energia dos elétrons, bem como da seção de choque que será definida adiante. O processo de colisões elásticas no plasma é aquele em que as energias internas das partículas em colisão não mudam. A energia cinética total também é conservada. Numa colisão elástica elétron-átomo, em virtude da diferença entre a massa do elétron em relação ao átomo, a energia transferida é desprezível. Então, o elétron simplesmente muda de direção sem mudança de

velocidade (CHAPMAN, 1980). A Figura 1 representa os modelos destes tipos de colisões.

Baseando-se no modelo da Figura 1, uma colisão binária, é bem conhecida a expressão que relaciona a fração de energia adquirida pela massa M_2 em relação à energia da massa M_1 :

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2\theta \quad (1)$$

A quantidade à direita da equação é designada como função de transferência de energia.

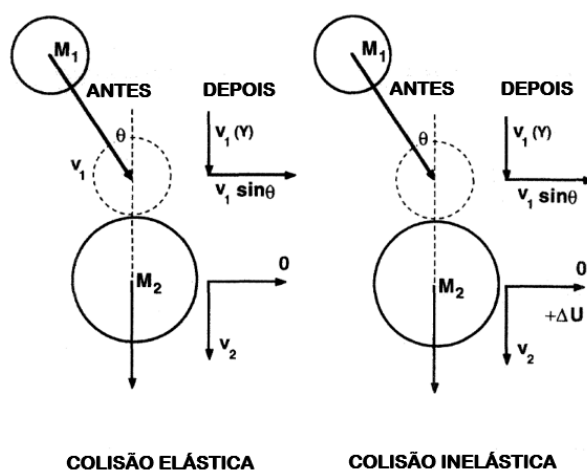
Quando $M_1 \ll M_2$ refletindo, digamos, uma colisão entre um elétron em movimento e uma molécula de nitrogênio estacionária, então a função de transferência de energia é $\sim 4M_1/M_2$ e tem um típico valor de $\sim 10^{-4}$. Logo, muito pouca energia cinética é transferida na colisão elástica entre o elétron e a molécula de nitrogênio.

Na colisão inelástica a fração máxima de energia cinética transferida é dada por:

$$\frac{\Delta U}{\frac{1}{2}M_1v_1^2} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cos^2\theta \quad (2)$$

Da mesma forma, quando $M_1 \ll M_2$, para a colisão inelástica entre um elétron e uma molécula de nitrogênio, a quantidade à esquerda da equação é aproximadamente 1, considerando $\cos\theta = 1$. Portanto, em contraste com uma colisão elástica, praticamente toda a energia do elétron pode ser transferida para as espécies mais pesadas no regime inelástico de colisão.

Figura 1 – Modelos de colisões elásticas e inelásticas entre partículas se movendo (1) e estacionária (2), respectivamente.



Ionização

Das colisões inelásticas, a mais importante é aquela que produz ionização, processo pelo qual um elétron primário remove um elétron do átomo, originando um íon positivo e mais um elétron conforme a equação:



Os dois elétrons produzidos por colisão ionizante podem então ser acelerados por um campo elétrico e, por sua vez, podem ionizar outros átomos. É pela multiplicação deste processo, um evento em cascata, que a descarga luminescente é mantida (CHAPMAN, 1980). A energia requerida para remover o elétron mais fracamente ligado ao átomo, é chamada de energia de ionização. Por exemplo, para o Argônio este valor é 15,75 eV. A Tabela 1 mostra os valores da primeira energia de ionização do átomo para alguns gases.

Assim, as colisões são determinantes não somente para a geração de partículas ou radicais (ionização e dissociação), mas também para outras transferências de energia (excitação, transferência de carga e recombinação), que são importantes nas propriedades de transporte do plasma e na função de distribuição de energia dos elétrons.

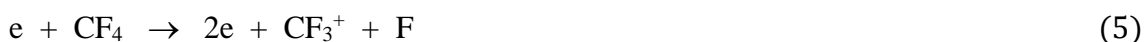
Tabela 1 – Primeira energia de ionização do átomo para alguns gases.

ÁTOMO	ENERGIA DE IONIZAÇÃO (eV)
H	13,58
He	24,56
C	11,30
N	14,51
O	13,58
F	17,41
Ar	15,75

Fonte: Atkins (2018).

Dissociação

Um outro processo possível devido às colisões inelásticas é a dissociação, quebra da ligação de uma molécula do gás formando radicais livres. Por exemplo, as seguintes reações são muito comuns:



Um resultado normal da dissociação é o aumento da atividade química, pois os radicais são altamente reativos, e tendem a reagir com as superfícies expostas ao plasma satisfazendo as ligações pendentes. Observe que a última reação representa dissociação combinada com ionização. Cada um destes processos tem probabilidades diferentes e, portanto, diferentes seções de choque. A tabela 2 mostra os valores da energia de dissociação para algumas ligações.

Tabela 2 – Energia de dissociação para algumas ligações.

LIGAÇÃO	ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO (eV)
C—C	3,47
C=C	6,16
C≡C	8,06
C—H	4,29
C—F	4,42
H—H	4,51
F—F	1,60
H—F	5,85

Fonte: D'Agostino (1990).

Excitação

A transferência de energia na colisão pode ser de tal ordem que não cause a ionização, porém permita ao elétron saltar para níveis de energia mais altos, absorvendo energia, processo chamado de excitação. Em alguns átomos, os elétrons permanecem num nível de maior energia por um tempo mais longo, estado este chamado de metaestável, e desempenham um papel muito importante no plasma, devido ao efeito *Penning*. Como exemplo, o potencial de excitação do Argônio é 11,56 eV, representado abaixo:



Relaxação

O processo responsável pela luminescência da descarga é a relaxação ou deexcitação de átomos e moléculas, ou seja, os elétrons decaem para níveis de menor energia emitindo fótons. A partir dos estados excitados, o elétron pode retornar ao estado fundamental em uma ou várias transições. Nossos olhos são sensíveis somente para comprimentos de onda entre 410 nm (violeta) e 720 nm (vermelho), correspondendo a transições de 3,0 e 1,7 eV, respectivamente. A espectroscopia de emissão ótica é muito utilizada na detecção de espécies pela sua luminescência (CHAPMAN, 1980).

Recombinação

Tal como a relaxação é o inverso da excitação, da mesma forma é a recombinação em relação à ionização. Neste processo o elétron se junta a um íon e forma um átomo neutro. Embora seja a princípio um processo não provável, deve ocorrer em algum nível, pois de outra forma a densidade de elétrons e íons aumentaria continuamente, o que não é evidenciado pela experiência.

Um outro processo raro, mas que pode ocorrer, é a formação de íons negativos, devido à presença de espécies muito eletronegativas, como o Flúor e o Cloro.

Parâmetros básicos do plasma

O plasma pode ser descrito em função da densidade de elétrons e da função de distribuição de energia dos elétrons (FDE).

A distância média percorrida por uma partícula entre colisões sucessivas, denominado caminho livre médio λ_{mfp} , é uma importante propriedade do gás que é dependente da pressão.

Uma partícula com uma velocidade média v tem uma frequência de colisões dada por:

$$f = v / \lambda_{mfp} \quad (7)$$

Para calcular λ_{mfp} , vamos considerar que cada molécula apresenta uma área-alvo para outras de πd_c^2 , onde d_c é o diâmetro de colisão. Se imaginarmos o diâmetro de uma molécula aumentado para $2d_c$ enquanto as outras moléculas são reduzidas a pontos, então ao percorrer uma distância λ_{mfp} a mesma varre uma distância $\pi d_c^2 \lambda_{mfp} n$, onde n é o número de moléculas por unidade de volume. Logo, uma colisão ocorrerá para a condição $\pi d_c^2 \lambda_{mfp} n = 1$ (OHRING, 2002).

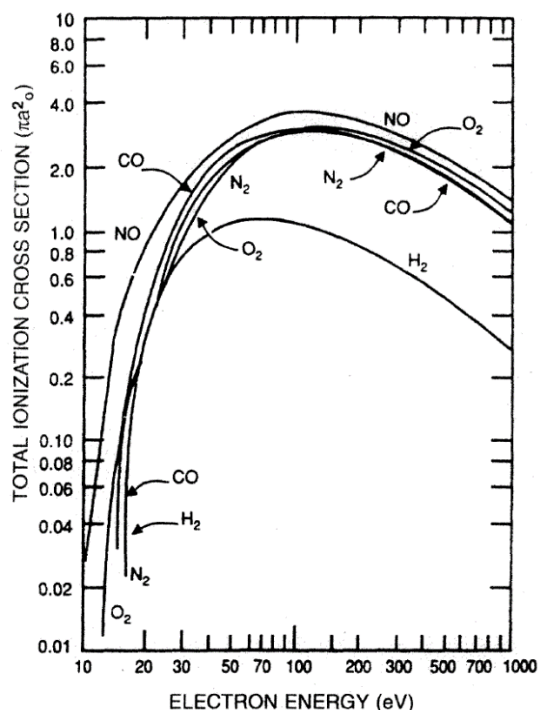
Nos plasmas, as colisões entre átomos, íons e moléculas na fase gás ocorrem com uma certa frequência. Para tratar apropriadamente estes processos, define-se seção de choque σ_c , área circular de magnitude πd_c^2 , que reflete a probabilidade de colisão entre partículas.

Diante disso, podemos escrever:

$$1 / \lambda_{mfp} = n \sigma_c \quad (8)$$

Seções de choque de ionização σ_i são dadas para diversos gases na Figura 2. Unidades de σ_i são dadas em $8,82 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, que corresponde à área circular do raio de Bohr (a_0), isto é $a_0 = 0,53 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

Figura 2 – Seção de choque de ionização em função da energia do elétron para vários gases.



Fonte: Ohring (2002).

Um plasma em baixa pressão está em um estado de não-equilíbrio termodinâmico, com os elétrons mais energéticos do que as moléculas do gás. Conforme a pressão aumenta, ocorrem colisões elásticas e inelásticas com as moléculas. A frequência de colisões elásticas conduz a um aumento da temperatura do gás, devido à transferência de energia dos elétrons para as moléculas.

O sistema se aproxima do equilíbrio termodinâmico conforme a pressão continua a crescer concomitantemente com a temperatura (D'AGOSTINO, 1990).

É bem conhecido que a energia média do elétron é diretamente proporcional à relação E/p_g , sendo E a intensidade do campo elétrico e p_g a pressão do gás, assim a energia do elétron diminui com o aumento da pressão. Para uma dada reação j de impacto de elétron:



sendo n_e e n_A a densidade de elétrons e da espécie A , os produtos se formam numa taxa:

$$\frac{dn}{dt} = k_j \times n_e n_A \quad (10)$$

É comum aproximar a função de distribuição de energia do elétron $f(E)$ por uma

expressão similar à distribuição de Maxwell-Boltzmann. Por exemplo, para calcular a fração $f(E > E_0)$ de elétrons tendo energia maior do que E_0 , temos a seguinte expressão:

$$f(E > E_0) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{\frac{E_0}{kT}}^{\infty} \left(\frac{E}{kT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) d\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (11)$$

A constante de taxa k_j é dada pela convolução da seção de choque da reação j e a função de distribuição da energia do elétron, resultando num valor para k_j de:

$$k_j = \int_0^{\infty} f(E) v(E) \sigma(E) dE \quad (12)$$

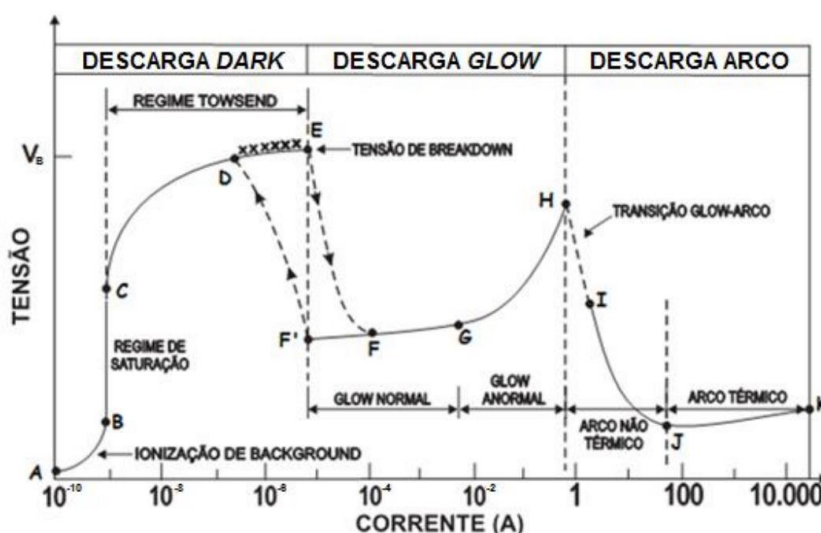
As constantes de taxa para muitas reações no plasma tem sido teoricamente estimadas.

Em vista da complexidade envolvida, valores de k_j assim determinados podem indicar tendências, mas tem um valor quantitativo muito limitado. De qualquer maneira, o plasma aumenta o processo de deposição a vapor químico e torna possível a ocorrência de reações que não ocorreriam em temperaturas mais baixas sem o benefício do plasma (OHRING, 2002).

Tipos de descargas

A Figura 3 apresenta a curva característica da tensão versus corrente entre dois eletrodos num tubo de baixa pressão para uma descarga elétrica em gases.

Figura 3 – Curva da tensão versus corrente num tubo de baixa pressão.



Fonte: Ribeiro (2020).

A região entre os pontos A e B representa a ionização de fundo ou *background*, em que o aumento da tensão desloca cada vez mais frações dos íons e elétrons individuais criados por raios cósmicos e outras formas de radiação ionizante de fundo. No regime de saturação, entre B e C, todos os íons e elétrons produzidos pela radiação de fundo já foram removidos do volume de descarga, e os elétrons não possuem a energia suficiente para criar nova ionização. Na região de C a E, chamada regime de Townsend, os elétrons no volume de descarga adquirem energia cinética suficiente, do campo elétrico, para ionizar alguns átomos neutros do gás, fazendo aumentar exponencialmente o número de portadores de corrente elétrica, que faz aumentar a condutividade do gás, conduzindo a um rápido aumento da corrente em função da tensão. É bem conhecida a equação de Townsend apresentada abaixo:

$$i = i_0 \frac{\exp(\alpha d)}{(1 - \gamma(\exp(\alpha d) - 1))} \quad (13)$$

Assim, nesta região da curva, i aumenta exponencialmente a partir da corrente inicial i_0 devido a efeitos combinados de ionização e emissão de elétrons secundários.

Na expressão de Townsend acima, α é a probabilidade por unidade de comprimento da ionização ocorrer durante uma colisão elétron-átomo do gás. A quantidade γ é o coeficiente de emissão de elétrons secundários e é definido como o número de elétrons secundários emitidos no cátodo por íon incidente e a quantidade d é a distância entre os eletrodos (OHRING, 2002).

Continuando, na região entre D e E, surgem as descargas corona, mais intensas no polo positivo, como resultado das concentrações do campo elétrico local sobre a superfície dos eletrodos com pontas afiadas, pontas vivas, ou ásperas.

Após uma transição, encontra-se a região de descarga normal da curva característica tensão-corrente, onde a diferença de potencial entre os eletrodos é quase independente da corrente.

Então, a descarga entra no regime de descarga anormal de G a H, em que a tensão é uma função crescente da corrente. Nesta região, o campo magnético gerado pelo aumento da corrente começa a comprimir o plasma, de modo a diminuir o seu diâmetro e aumentar a densidade de

corrente.

Conseqüentemente, a coluna de plasma tem sua temperatura elevada, correspondendo a um aumento da resistividade do gás, devido à alta agitação térmica. O nosso plasma se situa nesta região de descarga anormal, com correntes em torno de dezenas de miliampere e voltagem ao redor de centenas de Volts. O regime de arco, a partir de I a K, é aquele em que a tensão de descarga diminui à medida que a corrente aumenta, até que grandes correntes sejam alcançadas. Neste processo inicial, o arco se encontra no regime não-térmico, mais especificamente na região entre I e J. No ponto J, quase todos os átomos atingiram o seu primeiro grau de ionização através do aumento do número de portadores e a diminuição da resistividade do plasma. Do ponto J ao K, o aumento da agitação térmica, que é predominante em relação ao início do segundo grau de ionização dos íons, faz aumentar a resistência do plasma, provocando, por conseguinte, um aumento gradual na curva tensão \times corrente. A porção com inclinação positiva entre J e K representa o regime de arco térmico, em que o plasma está próximo do equilíbrio termodinâmico local e as temperaturas de todas as espécies químicas são aproximadamente iguais (RIBEIRO, 2020).

Em plasmas de descargas luminescentes, os elétrons possuem uma energia na faixa de 1 a 10 eV, e normalmente usa-se um valor médio de 2 eV para fins de cálculo. A temperatura efetiva associada com a energia é dada por:

$$T = \frac{E}{k_B} \quad (14)$$

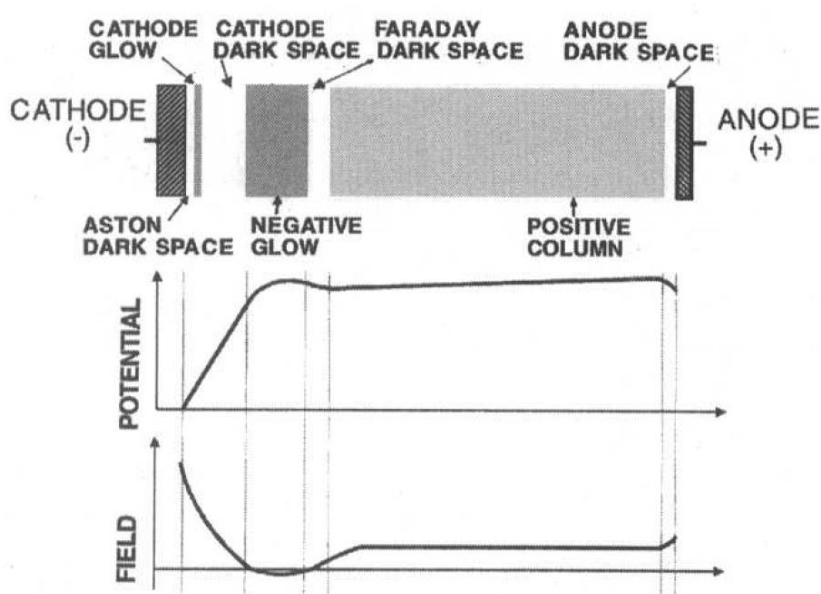
onde k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/K), logo os elétrons tem uma temperatura incrivelmente alta de 23000 K, porém devido à pequena capacidade térmica dos elétrons comparada com as espécies neutras, a temperatura do plasma fica próxima à temperatura ambiente, por isso o plasma é considerado um plasma em não equilíbrio termodinâmico ou plasma “frio”.

As descargas luminescentes são geradas pela transferência de energia de um campo elétrico para elétrons. O mecanismo para realizar esta transferência dependerá da frequência do campo que ativa a descarga luminosa. Para uma descarga luminescente CC (corrente contínua), o

mecanismo envolve o bombardeio do cátodo com íons positivos, resultando na geração de elétrons secundários (D'AGOSTINO, 1990).

Uma descarga luminescente pode ser produzida passando uma corrente elétrica através de um gás sob baixa pressão entre dois eletrodos. Quando ocorre a descarga, o espaço entre os eletrodos se torna visível por um brilho característico. Este tipo de descarga se caracteriza por várias zonas luminosas e escuras e por uma diferença de potencial constante entre os eletrodos, independente da corrente. A Figura 4 mostra um esquema típico das zonas luminosas de uma descarga luminescente CC. A maior perda de potencial do plasma se localiza entre o cátodo e a fronteira da luminiscência negativa. Esta região consiste do espaço escuro de Aston, luminiscência do cátodo e espaço escuro do cátodo (ou de Crookes). A espessura desta região é inversamente proporcional à pressão e diminui com a tensão entre os eletrodos. Se a distância entre os eletrodos diminui, a coluna positiva também diminui, enquanto as outras zonas permanecem inalteradas (CHAPMAN, 1980).

Figura 4 – Representação de uma descarga luminescente CC.



Fonte: Ohring (2002).

Em adição aos íons, moléculas em estados excitados são formadas na luminiscência negativa (dando origem ao brilho característico devido à relaxação), bem como íons negativos

(combinação de átomo neutro e elétron) e radicais livres (combinação de íon positivo e elétron).

A coluna positiva é a que mais se ajusta à definição de um plasma, um gás parcialmente ionizado consistindo de um número aproximadamente igual de cargas negativas e positivas. A corrente nesta região é transportada por elétrons vindos do espaço escuro de Faraday (D'AGOSTINO, 1990).

Comportamento coletivo no plasma

Consideremos o interior do plasma, ou seja, um gás parcialmente ionizado composto pelas respectivas densidades de elétrons (n_e), íons (n_i) e espécies neutras (n_0).

O grau de ionização é definido por:

$$f_i = \frac{n_e}{(n_e + n_0)} \quad (15)$$

Tipicamente, f_i tem magnitude de 10^{-4} em descargas luminescentes no processamento de filmes finos. Numa pressão de aproximadamente 10 mTorr, baseado na lei do gás ideal, temos uma densidade de gás n_0 de aproximadamente 10^{14} cm^{-3} , daí a densidade dos elétrons e dos íons serão de cerca de 10^{10} cm^{-3} cada a 25 °C.

Quando as superfícies (por exemplo, alvos, substratos) estão imersas no plasma, são bombardeados pelas espécies presentes.

Da teoria cinética dos gases e da função de distribuição de Maxwell-Boltzmann, pode-se derivar a seguinte expressão para a velocidade média das partículas:

$$v = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (16)$$

As partículas carregadas atingem a superfície com uma densidade de corrente dada por:

$$j = \frac{nvq}{4} \quad (17)$$

no caso dos elétrons, $m_e = 9,1 \times 10^{-28}$ g, e se assumirmos $T_e = 23000$ K, resulta $v_e = 9,5 \times 10^7$ cm/s. Da mesma forma, para íons típicos de Ar, $v_i = 5,2 \times 10^4$ cm/s e além disso, se $n_e = n_i = 10^{10}/\text{cm}^3$, $q = 1,6 \times 10^{-19}$ C, $j_e = \sim 38$ mA/cm² e $j_i = \sim 21$ μ A/cm².

É por isso que as superfícies no ambiente do plasma são inicialmente carregadas negativamente, por causa do maior bombardeamento dos elétrons (OHRING, 2002).

O potencial $V(r)$ ao redor de um íon positivo isolado é dado por:

$$V(r) = \frac{q}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (18)$$

A quantidade λ_D , conhecido como comprimento de Debye, é um parâmetro físico importante para a descrição de um plasma. Ele fornece uma medida da distância em que a influência do campo elétrico de uma partícula carregada individual (ou de uma superfície em algum potencial diferente de zero) é sentida pelas outras partículas carregadas dentro do plasma.

As partículas carregadas organizam-se de modo a proteger efetivamente quaisquer campos eletrostáticos dentro de uma distância da ordem do comprimento de Debye. Esta blindagem de campos eletrostáticos é uma consequência dos efeitos coletivos das partículas do plasma (BITTENCOURT, 2004).

O comprimento de Debye é calculado pela seguinte equação:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{n_e q^2}} \quad (19)$$

Se o potencial do plasma for perturbado por uma carga pontual, λ_D é uma medida do tamanho da nuvem de elétrons móvel necessária para reduzir V a 0,37 do seu valor inicial.

Assumindo $n_i = 10^{10}/\text{cm}^3$, e $k_B T = 2$ eV, $\lambda_D = 10^{-2}$ cm. Fora de uma esfera de raio λ_D , não há efetivamente interação entre o íon e o resto do plasma. No caso de um eletrodo inserido, λ_D é uma medida da dimensão da bainha do plasma (OHRING, 2002).

2.2 Processo de Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD)

Em processos PECVD, plasmas de descargas luminescentes são sustentados dentro de câmaras ou reatores onde ocorrem simultaneamente reações químicas na fase vapor e deposição de filme sobre os substratos e também nas paredes do reator. Uma importante aplicação comercial desta técnica foi na fabricação de filmes de nitreto de silício para passivação e encapsulamento de dispositivos microeletrônicos. A grande maioria dos processos PECVD é excitada por um campo de rádio frequência, geralmente na faixa de 100 kHz a 40 MHz. A razão para isso é que a maioria dos filmes depositados por este processo são dielétricos, bem como devido à sua maior eficiência (OHRING, 2002).

Podemos analisar a influência da corrente alternada no plasma, considerando os elétrons sob movimento harmônico como se fosse uma mola, de maneira que podemos escrever:

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -q\varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (20)$$

onde, m_e , x , q , ε_0 e t são a massa do elétron, deslocamento, carga do elétron, permissividade elétrica no vácuo e tempo, respectivamente. Da solução desta equação diferencial, obtemos a amplitude do deslocamento e da energia:

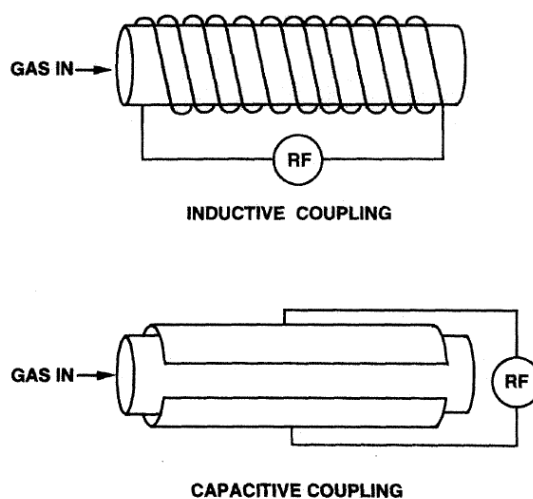
$$x_0 = \frac{q\varepsilon_0}{m_e\omega^2} \quad (21)$$

$$E_0 = \frac{(q\varepsilon_0)^2}{2m_e\omega^2} \quad (22)$$

Podemos agora estimar qual intensidade de campo é necessária para ionizar o argônio, cuja energia de ionização (E_0) é 15,7 eV. Para a radio-frequência comumente empregada de 13,56 MHz ($\omega = 2\pi \times 13,56 \times 10^6$ Hz), E_0 resulta num valor de 11,5 V/cm, um campo facilmente alcançável em reatores de plasma típicos. Nas colisões inelásticas os elétrons sofrem um movimento randômico devido ao campo e, mesmo para pequenos valores de E_0 , ionização pode ocorrer se, após a colisão, a reversão do movimento dos elétrons coincidir com a mudança de direção do campo. Assim, devido a estes fatores, plasmas excitados por RF são mais eficientes do

que a sua contraparte CC no processo de ionização. A excitação do campo pode ser executada no modo de acoplamento indutivo ou capacitivo, como é mostrado Figura 5. Os eletrodos podem inclusive ser colocados fora do reator. Este tipo de reator sem eletrodo interno tem sido muito utilizados para o processo de plasma *etching*. O *etching*, ou remoção de átomos de filmes ou superfícies do substrato que são imersos em plasmas ocorrem tanto por meios físicos como químicos. No *etching* químico, espécies da fase gasosa reagem quimicamente com os átomos da superfície produzindo um produto volátil. Por exemplo, na alimentação de um plasma com os gases F_2 , NF_3 e CF_4 são gerados átomos de F, que causam o *etching*. O *etching* químico é o mais seletivo dos mecanismos, pois é bem sensível a diferenças de energia de ligação bastante pequena entre átomos. No entanto, o *etching* ocorre isotropicamente de modo que a remoção de átomos ocorre na mesma taxa nas superfícies verticais e horizontais. O processo de *etching* é muito utilizado na fabricação de dispositivos microeletrônicos (OHRING, 2002).

Figura 5 – Reatores tubulares de plasma RF acoplados indutivamente e capacitivamente.



Fonte: Ohring (2002).

No ambiente de pressão reduzida, tipicamente de 50 mTorr a 5 Torr, a densidade de elétrons e íons são em torno de 10^9 e 10^{11} cm^{-3} e a energia média do elétron de 1 a 10 eV. Esta descarga energética é suficiente para decompor as espécies componentes em íons, átomos e moléculas em estados excitados, fragmentos moleculares, radicais livres, etc. Como foi dito, uma

das grandes vantagens do PECVD é a possibilidade de causar reações químicas que somente ocorreriam em temperaturas mais altas se não tivessem o benefício do plasma (OHRING, 2002).

Para exemplificar, podemos citar a formação de TiC conforme a equação abaixo:



Teoricamente, esta reação só aconteceria para temperatura maior do que a temperatura limite onde a energia livre de Gibbs é zero, que corresponde ao valor de 1218 K.

Com o plasma, a barreira para a reação é reduzida e a deposição ocorre a 700 K.

2.3 Polimerização a Plasma

A polimerização a plasma é um processo importante para a produção de novos materiais. Polímeros produzidos por deposição a plasma são explorados como revestimentos protetivos e podem também ter interessantes propriedades elétricas (D'AGOSTINO, 1990).

Filmes finos foram polimerizados a plasma a partir dos monômeros C_2H_2 e SF_6 (DURRANT; MOTA; MORAES, 1992). Foi relatado que a relação entre a taxa de deposição e a proporção de SF_6 na alimentação estava em bom acordo com o modelo de crescimento ativado.

Neste trabalho, foi demonstrado também que o gap ótico dependia do grau de fluoração e portanto, poderia ser determinado, dentro de certos limites, por uma escolha adequada da proporção de SF_6 na alimentação.

Quando um monômero é introduzido numa descarga luminescente, a taxa de deposição e as propriedades químicas e físicas do polímero a plasma serão afetados pelos parâmetros de processo do plasma: frequência de excitação, potência, vazão do monômero, pressão do plasma, fatores geométricos como tipo e dimensões do reator, disposição da entrada do monômero com relação aos eletrodos, posição do substrato, temperatura do substrato, acoplamento capacitivo ou indutivo, etc.

A polimerização a plasma é um processo intermediário entre a síntese de plasma orgânico e a síntese de plasma inorgânico com substrato aquecido. O primeiro envolve menos interação entre os elétrons energéticos com o monômero e o último envolve maior interação

(D'AGOSTINO, 1990).

Em uma polimerização a plasma típico, a estrutura do monômero será bem alterada e nenhuma unidade de repetição será reconhecível no filme. O grau de fragmentação do monômero e de ligações cruzadas pode ser controlado pela variação dos parâmetros de processo do plasma.

A taxa de deposição aumenta com a potência até todo o monômero disponível ser consumido. Posteriormente, o aumento da potência não tem mais efeito, e a taxa de deposição permanece constante. A taxa de deposição resultante passa a ser dada pela taxa de crescimento do filme e pelo *etching* (BIEDERMAN, 2004). Em filmes contendo fluorocarbonetos e hidrocarbonetos com oxigênio, a taxa de deposição pode diminuir para altas potências conforme o *etching* começa a prevalecer.

2.4 Polimerização de Fluorcarbonos

O estudo e síntese de filmes fluorados polimerizados a plasma tem recebido bastante atenção devido à sua característica intrínseca, ou seja, plasmas que são adequados para promover *etching* de uma variedade de substratos utilizados na microeletrônica e plasmas permitindo a deposição de filmes de monômero fluorado polimerizado a plasma (PPFM). As razões pela larga utilização de filmes tipo PPFM se deve à boa adesão a uma variedade de substratos, superfícies relativamente inertes, biocompatibilidade, baixo coeficiente de atrito, e um bom controle da extensão de ligações cruzadas. As espécies ativas mais importantes são o Flúor e radicais CF_x , que podem estimular o *etching* formando fluoretos voláteis ou formando filmes polimerizados fluorados. O flúor é um agente responsável pela promoção de *etching* enquanto os radicais CF_x são os blocos de construção dos filmes polimerizados.

Alguns parâmetros simplificadores descritos abaixo foram usados no estudo de polímeros a plasma (D'AGOSTINO, 1990):

Power/Flow Rate x Molecular Weight, W/FM

Visto que somente a potência não é suficiente para abordar o fenômeno de polimerização,

a utilização de um parâmetro composto é relatada na literatura (YASUDA, 1985).

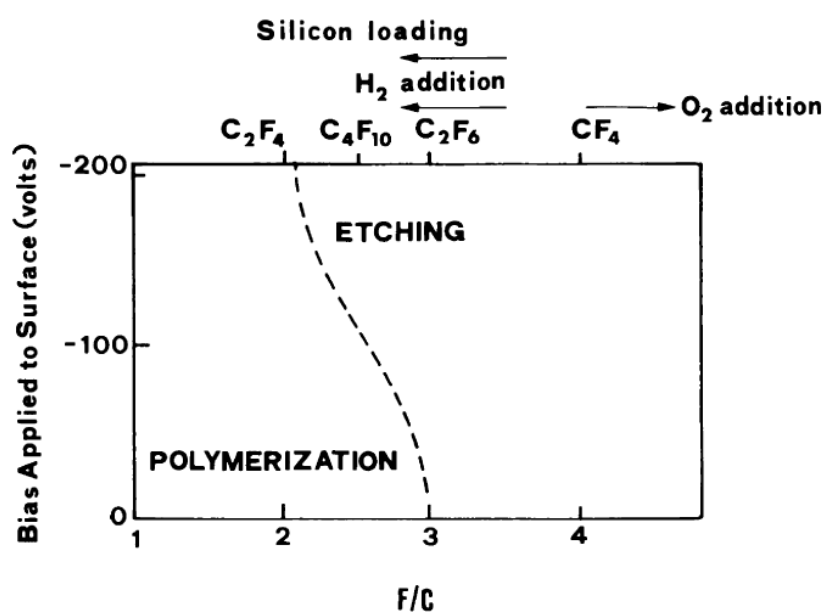
Este parâmetro tem unidade de energia por unidade de massa do monômero, podendo-se desta forma plotar dados característicos de filmes em função de W/FM. Os melhores resultados com esta abordagem foram obtidos com hidrocarbonetos e organossilanos.

Relação Flúor/Carbono

O segundo fator é a relação F/C da composição do gás da descarga. Em geral, quanto maior esta relação maior o fenômeno de *etching* do filme. Este parâmetro foi originalmente formulado por Coburn e Winters para caracterizar a estequiometria das espécies ativas do plasma (D'AGOSTINO, 1990).

Na Figura 6 é mostrado que uma descarga pode ser operada em um modo de polimerização ou *etching*, dependendo da relação F/C do monômero da alimentação a uma tensão de polarização fixa do substrato.

Figura 6 – Limite entre condição de polimerização e etching em função da relação F/C do monômero e da polarização do substrato.



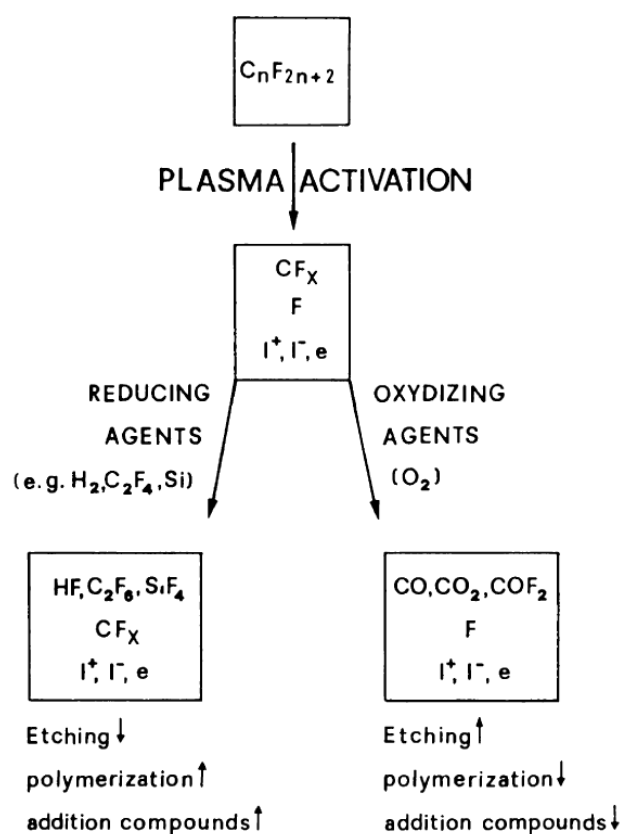
Fonte: D'Agostino (1990).

Espécies ativas

Uma abordagem mais direta é a identificação das classes principais das espécies ativas atuando no processo de competição de etching-polimerização. Assim, um melhor critério para caracterizar a descarga é a relação $[F]/[CF_x]$ em vez de F/C . A relação $[F]/[CF_x]$ pode ser variada pelo tipo de gás contendo Flúor e pelos gases adicionados na alimentação. Assim, por exemplo, em freons, que são gases contendo todas as espécies ativas, a adição de oxigênio aumenta o efeito de etching e adição de hidrogênio a polimerização.

De fato, hidrogênio reage com Flúor conduzindo à formação de HF não reativo. Processos de recombinação de $F + CF_x$ são reduzidos e a concentração de CF_x aumenta. Condições similares podem ser obtidas por adicionando uma molécula insaturada ao freon, tal como C_2H_2 , C_2H_4 , C_2F_4 , etc. A Figura 7 mostra os efeitos da adição de gases em freons.

Figura 7 – Efeito das adições de gases estranhos a um freon na capacidade de etching/polimerização de uma descarga luminescente.



Fonte: D'Agostino (1990).

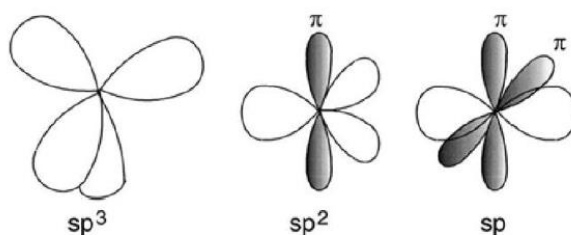
A polimerização a vácuo envolve a formação de polímeros a partir de monômeros escassamente dispersos. Em geral, as concentrações de radicais livres nos polímeros de monômeros contendo flúor são mais altas que as de outros compostos orgânicos. Para que uma molécula seja formada por polimerização a plasma, uma ligação covalente deve ser quebrada para criar uma nova. No caso de hidrocarbonetos, a cisão de C-H, cuja energia de ligação é de 4,29 eV, forneceria uma maneira eficiente para a construção de um polímero, porque a cisão de C-C (energia de ligação de 3,47 eV) é, geralmente, degradativa. No entanto, no caso dos perfluorcarbonos, a cisão de C-C se torna o principal componente para a construção de uma grande molécula. Além disso, o flúor destacado de um perfluorcarbono em condições de plasma, com a reatividade extremamente alta, evidenciada pela baixa energia de dissociação de F-F (1,60 eV), participa de várias reações químicas muito mais ativamente do que o hidrogênio destacado no plasma de hidrocarbonetos. A polimerização a plasma de filmes com silício e flúor é utilizada na produção de células solares. Mudanças na concentração de flúor permitem ajustes na capacidade de produção de energia elétrica, além de tornar a superfície hidrofóbica, evitando a acumulação de água (LOPES, 2021).

2.5 Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H)

O carbono pode realizar quatro ligações com átomos diferentes ou realizar dupla ou tripla ligação com o mesmo átomo. Isto se deve às diferentes hibridizações que o átomo assume, e a interação entre os orbitais ligantes define se a ligação será forte ou fraca. Teremos, portanto, dois tipos de ligação, sigma (σ) ou pi (π). A ligação do tipo sigma é mais forte e será a primeira a ser realizada; a ligação pi é mais fraca, também conhecida como insaturação de uma cadeia carbônica (ARAÚJO, [ca. 2021]). O carbono normalmente é encontrado na natureza possuindo diferentes formas alotrópicas, como grafite, diamante, fulerenos e nanotubos, com uma característica bem organizada e cristalina. Entretanto, o carbono pode apresentar uma estrutura de baixa cristalinidade sendo este o carbono amorfo, que está presente em pneus, tintas, papel carbono e no carvão comum

(COSTA, 2016). A capacidade do carbono em formar estruturas tanto organizadas quanto desorganizadas, se deve ao mecanismo de hibridização. As possíveis hibridizações são sp , sp^2 e sp^3 , e estão representadas na Figura 8, sendo que todas são compostas por uma ligação sigma (σ) e ligações pi (π).

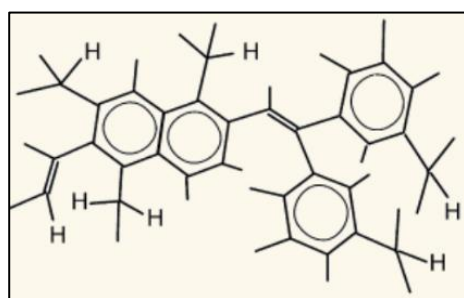
Figura 8 – Formas de hibridização do carbono.



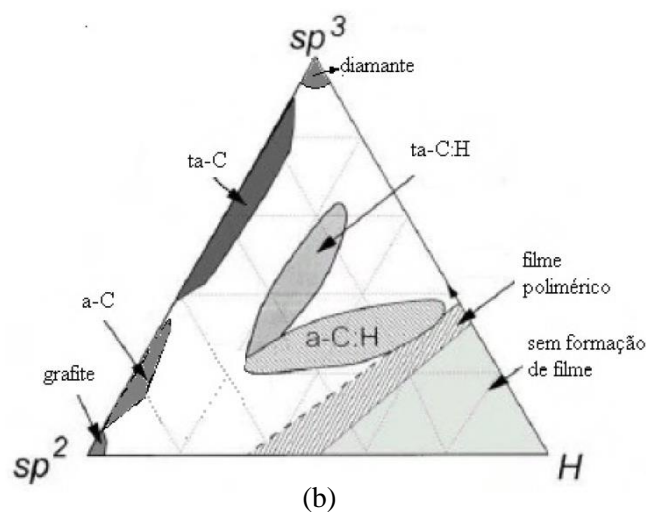
Fonte: Robertson (2002).

Os filmes a-C se dividem em filmes hidrogenados e filmes não hidrogenados, dependendo do método de deposição. A concentração de hidrogênio pode variar entre 5% até 70%. Estes filmes consistem de uma matriz de carbono com ligações sp^3 interconectadas entre anéis grafíticos com ligação sp^2 , representada na Figura 9(a).

Figura 9 – (a) Estrutura do filme a-C:H, (b) Diagrama ternário para a-C:H.



(a)



(b)

Fonte: (a) Robertson (2002), (b) Ferrari (2000).

Um diagrama de fase ternário das ligações dos filmes de a-C:H e ligas carbono-hidrogênio é mostrado na Figura 9(b). Este diagrama foi mostrado pela primeira vez por Jacob, 1998 e Moller, 1993. Algumas regiões do diagrama definem grupos específicos de carbonos, tais como: os carbonos amorfos (a-C) que apresentam estruturas de grafite desordenadas (máximo 80% de ligações C=C com hibridização sp^2), os carbonos amorfos tetraédricos (ta-C) com no máximo 85% de ligações C-C sp^3 , assim como suas fases hidrogenadas, representadas pelo carbono amorfo hidrogenado tetraédrico (ta-C:H) com concentração atômica de hidrogênio em torno de 25 e 30 %at e ligações C-C (sp^3) e carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Na parte inferior direita do diagrama estão as estruturas poliméricas e macromoléculas (MARINS, 2010).

Os filmes de a-C:H encontram-se no centro do diagrama de fase ternária com uma fração de átomos de carbono distribuída entre hibridizações sp^2 , sp^3 e hidrogênio ligado. Quando os filmes de a-C:H apresentam concentrações atômicas de hidrogênio entre 40 e 60 %at e mais de 70% de ligações C-H (sp^3) são caracterizados como tipo polimérico (PLC); se apresentam concentrações atômicas de hidrogênio entre 20 e 40 %at e ligações C-C (sp^3) são denominados como tipo diamante e se apresentam percentual de hidrogênio menor que 20%at, e ligações C=C (sp^2) são denominados tipo grafitico (MARINS, 2010).

Apesar da alta concentração de ligações sp^3 (Diamond Like Carbon - DLC) ou sp^2 (Graphite Like Carbon - GLCH), a desordem estrutural característica de estruturas amorfas não desaparece, pois está relacionada a imperfeições na estrutura cúbica dos filmes DLC ou nos anéis dos filmes de GLCH (ROBERTSON, 2002).

A Tabela 3 apresenta uma comparação entre as propriedades do carbono amorfo em relação ao diamante, grafite e polietileno.

Tabela 3 – Comparação das propriedades do carbono amorfo em relação ao diamante, grafite e polietileno.

Tipo	sp³ (%)	H (%)	Densidade (g/cm³)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3,515	100
Grafite	0	0	2,267	Grafite
ta-C	80 a 88	0	2,1	80
a-C:H Duro	40	30 a 40	1,6 a 2,2	10 a 20
a-C:H Macio	60	40 a 50	1,2 a 1,6	> 10
ta-C:H	70	30	2,4	50
Polietileno	100	67	0,92	0,01

Fonte: Robertson (2002).

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 Preparação dos Substratos

Os substratos foram selecionados conforme a necessidade de cada análise. Substratos de bronze sinterizado conforme especificação ASTM B-438 Gr.1 Type II e alumínio conforme especificação 6351-T6 foram cortados em formato de discos de 2 a 3 mm de espessura e 16 mm de diâmetro. O substrato de bronze sinterizado é impregnado com um óleo a base de carbono em pequena concentração (~1,83%).

Nos substratos de alumínio foram feitos 9 furos de 1 mm de diâmetro por 1 mm de profundidade. Os substratos metálicos foram empregados em Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia e Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho. Substratos de vidro foram utilizados para Perfilometria e Goniometria. Por fim, o quartzo foi empregado para Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo. Foram acomodados em um béquer de vidro e cobertos por uma solução preparada com 100 ml de água deionizada e uma medida de detergente Det Limp S32. O béquer foi colocado em uma cuba ultrassônica da marca Cristófoli modelo SN UCS 3881 por um ciclo de 480 s. O próximo ciclo foi com os substratos submersos apenas em água deionizada. Por fim, no último ciclo, foi utilizado álcool isopropílico. Os substratos foram secos com soprador térmico da marca Steinel modelo HL1500, e armazenados em caixas plásticas limpas.

Em metade de um dos substratos de vidro que foram limpos, foram colocadas fitas KaptonTM cobrindo apenas metade da superfície. Com isso, após a deposição, com a retirada das fitas, forma-se um degrau, que possibilita a medida da espessura do filme pelo perfilômetro.

3.2 Deposições

Os filmes foram produzidos por PECVD. Foi utilizada uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com dois eletrodos circulares, paralelos e colocados horizontalmente. Os dados geométricos do reator estão apresentados na Tabela 4.

Ao eletrodo inferior (dirigido), que foi utilizado como porta-amostras, foi acoplado o gerador de rádio-frequência de 13,56 MHz (TOKYO HY-POWER, MB-300) e o eletrodo superior foi aterrado.

Tabela 4 – Especificações do reator de aço inoxidável.

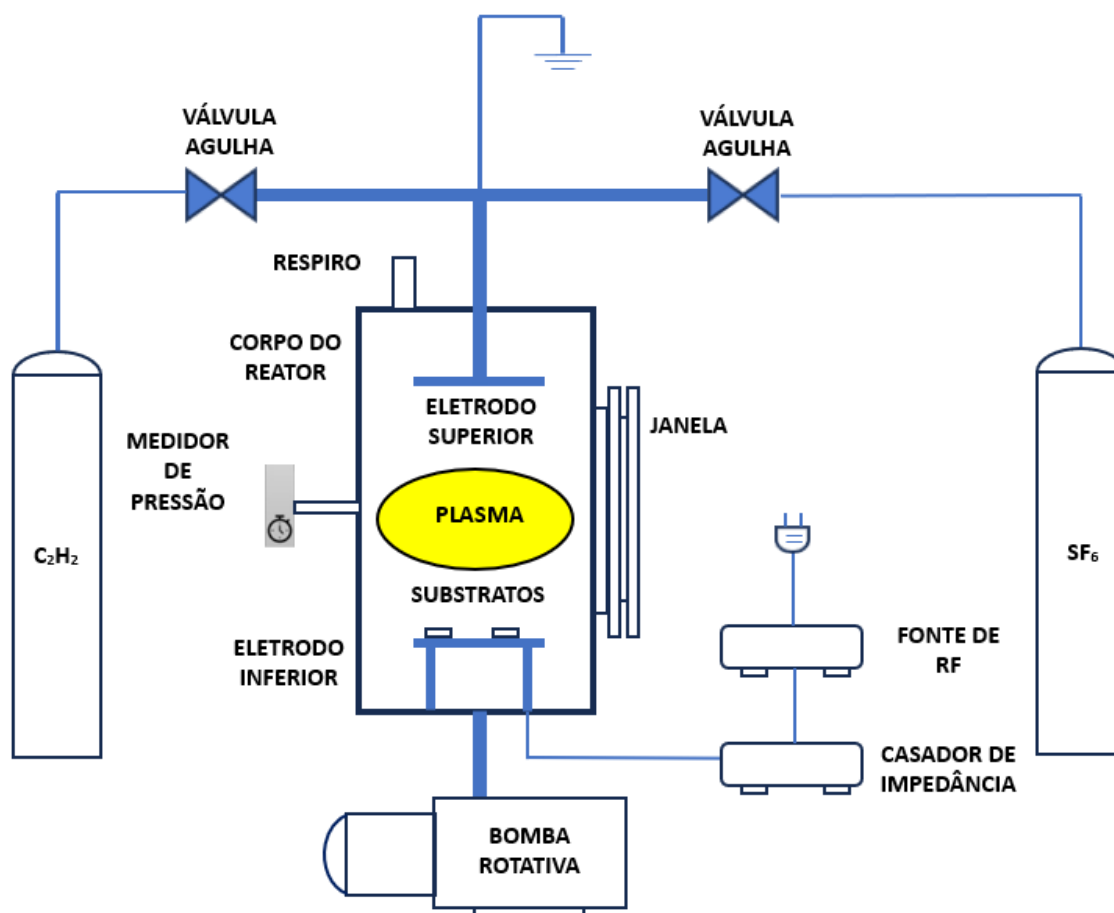
Especificações	Reator de aço
Diâmetro (cm)	13
Altura (cm)	30
Volume (cm³)	3982
Diâmetro dos eletrodos (cm)	12
Distância entre os eletrodos (cm)	5,2

Fonte: Autoria própria.

Os gases acetileno (WHITE MARTINS, pureza 99,5%) e hexafluoreto de enxofre (WHITE MARTINS, pureza 99,9%) foram introduzidos nas câmaras do reator por válvulas de precisão tipo agulha (EDWARDS, LV10-K). A pressão foi monitorada por um medidor (AGILENT, PCG-750) e foi mantida nas câmaras por bombas rotativas (EDWARDS, E2M18).

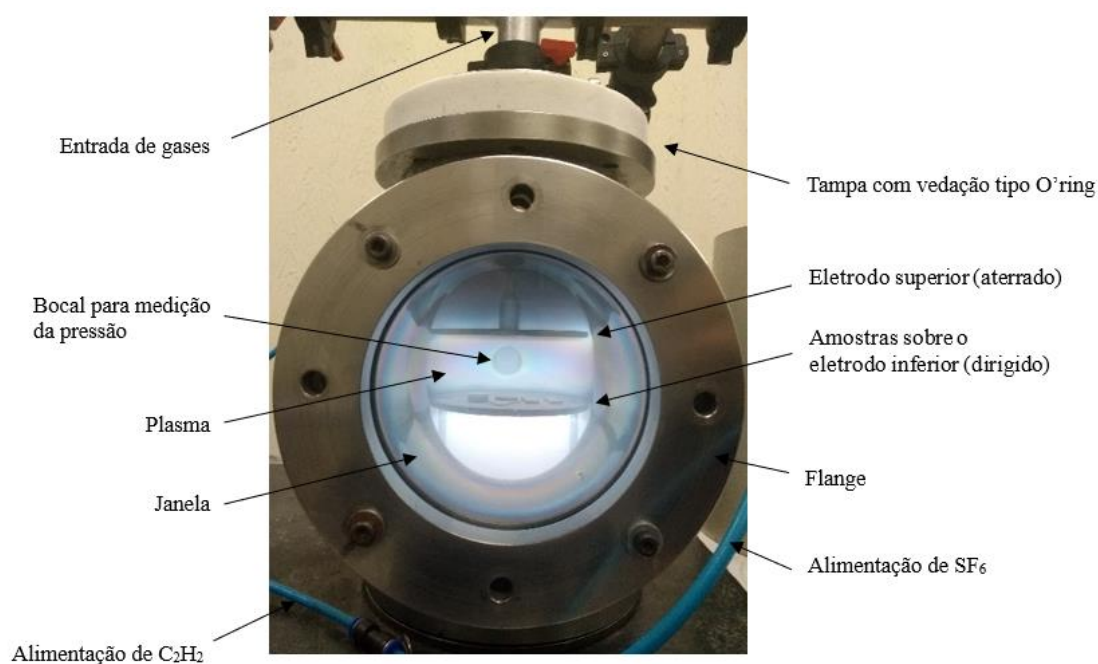
O esquema da instalação e uma imagem do reator durante uma deposição, mostrando alguns componentes, estão representados nas Figuras 10 e 11. Os equipamentos se encontram localizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da UNESP – Câmpus de Sorocaba.

Figura 10 – Esquema da instalação do reator de aço inoxidável.



Fonte: Autoria própria.

Figura 11 – Imagem do reator durante uma deposição mostrando alguns componentes da instalação.



Fonte: Autoria própria.

Para todas as deposições, a pressão de fundo mínima obtida foi de 30 mTorr, e a pressão de trabalho de 170 mTorr, resultando numa pressão total de 200 mTorr, pressão próxima de um valor já utilizado em outro estudo (DURRANT; MOTA; MORAES, 1992).

Primeiramente, o sistema de aterramento e as conexões foram verificadas. Então, foi ligada a bomba de vácuo para fazer uma limpeza das linhas de gás. A pressão do reator foi então abaixada até se obter uma pressão de fundo de 30 mTorr. Em seguida, foi aberta a válvula para a entrada do C_2H_2 de modo a ajustar a pressão de trabalho para o valor da pressão de base adicionada à pressão parcial do gás. Na sequência, fechada a válvula, o gás SF_6 foi introduzido dentro do reator, utilizando o mesmo procedimento, ou seja, ajustando a pressão de trabalho para o valor da pressão de trabalho do C_2H_2 adicionada à pressão parcial do SF_6 , alcançando então a pressão total de 200 mTorr. Antes de ligar a fonte de rádio-frequência e ativar o plasma, foi fechada a válvula para acesso ao medidor de pressão, sendo este desligado e retirado durante o experimento. O casador de impedância foi ajustado para uma potência refletida máxima de 3 W.

Na fase de testes, foram realizadas três séries de experimentos. O critério utilizado para selecionar os melhores filmes foi o aspecto visual, extensão da cobertura do substrato e aderência inicial ao substrato. Na primeira série de experimentos foram feitas cinco deposições, variando a proporção dos gases. As pressões parciais e proporções de SF_6 estão mostradas na Tabela 5. A potência foi de 100 W e o tempo de 10 min.

Tabela 5 – Variação da pressão parcial de C_2H_2 e SF_6 para as deposições do filme a-C:H:F por PECVD.

Pressão parcial de C_2H_2 (mTorr)	Pressão Parcial de SF_6 (mTorr)	Pressão Parcial de SF_6 / Pressão Total (%)
153	17	10
136	34	20
119	51	30
102	68	40
85	85	50

Fonte: Autoria própria.

Em seguida, na segunda série de experimentos, foram feitas quatro deposições para verificar qual a melhor potência a ser utilizada. Os parâmetros foram 50% de SF₆, tempo de 10 min e potências de 50, 150, 200 e 250 W, sendo que o filme com 100 W da primeira série completa a sequência. Finalmente, foram feitos quatro experimentos considerando tempos de deposição de 5, 15, 20 e 25 min, sendo que o filme com tempo de 10 min da segunda série completa a sequência.

A partir desta última série, foram feitas todas as caracterizações para a primeira etapa de experimentos e os resultados são apresentados e discutidos na seção 4. Adicionalmente foi implementada uma segunda etapa de experimentos. As modificações introduzidas se referem ao método de preparação e limpeza das amostras e concentração de SF₆ na alimentação. Assim, para esta nova etapa, as amostras foram submetidas a um processo de limpeza com plasma de argônio e oxigênio, usando a mesma pressão total de 200 mTorr por 10 min, imediatamente antes das deposições, e a concentração de SF₆ adotada foi 30%. Ainda, esperou-se um tempo de 10 min, antes da retirada das amostras do reator. Os resultados destas deposições para tempos de deposição variando de 2,5 a 15 min são apresentados e discutidos na seção 5.

3.3 Caracterizações

As técnicas de caracterização utilizadas para a análise dos filmes a-C:H:F depositados por PECVD e os resultados investigados estão esquematizados abaixo na Figura 12.

Figura 12 – Técnicas de caracterização e o tipo de parâmetro obtido.

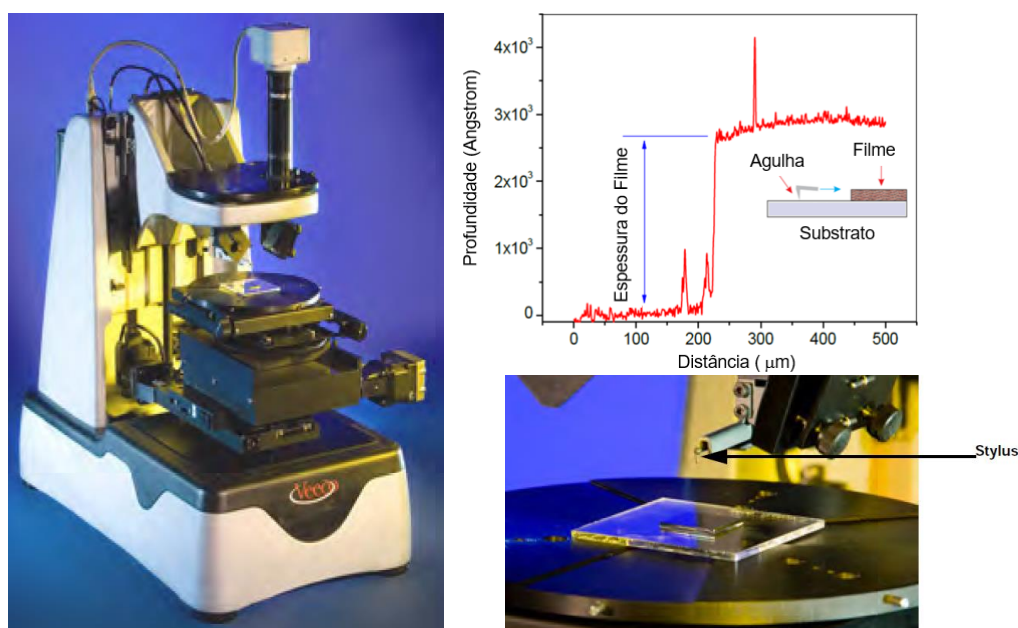
Perfilometria	<ul style="list-style-type: none"> • Espessura • Rugosidade • Taxa de deposição
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/ Software ImageJ	<ul style="list-style-type: none"> • Microestrutura e morfologia • Índice de porosidade e tamanho de partículas
Espectroscopia por Dispersão de Raios-X (EDS)	<ul style="list-style-type: none"> • Concentração dos elementos de interesse
Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho (IRRAS)	<ul style="list-style-type: none"> • Estrutura química (grupos funcionais)
Goniometria	<ul style="list-style-type: none"> • Ângulo de contato • Energia de superfície
Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo (Uv-Vis)	<ul style="list-style-type: none"> • Índice de refração • Coeficiente de Absorção • Gap ótico

Fonte: Autoria própria.

3.3.1 Perfilometria

A medição da espessura e da rugosidade dos filmes foi realizada com o perfilômetro da marca Veeco Dektak 150. Este equipamento utiliza uma ponta esférica de diamante de aproximadamente 10 μm de diâmetro, que é deslocada linearmente sobre a amostra. A ponta faz parte de um transdutor elétrico que converte os movimentos em sinais elétricos, que são amplificados e enviados ao computador. Após a retirada da fita KaptonTM, que possibilitou a formação de um degrau, a ponta percorreu a amostra em cinco regiões diferentes. Em cada percurso, foram obtidas cinco medidas de diferença de altura entre as regiões com filme e sem filme, por meio da seleção dos cursores de referência e medição. A Figura 13 mostra uma foto do equipamento, com detalhe da ponta e esquema para medição da espessura.

Figura 13 – Perfilômetro.



Fonte: Veeco Instruments (2007).

O comprimento de varredura foi de 2000 μm , com duração de 12 s.

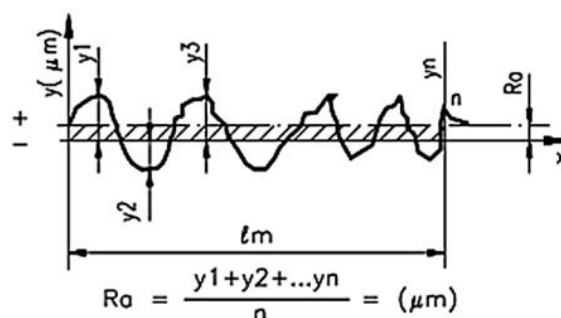
As taxas de deposição dos filmes foram calculadas conforme a seguinte equação:

$$\text{Taxa de deposição} \left(\frac{\text{nm}}{\text{min}} \right) = \frac{\text{Espessura (nm)}}{\text{tempo (min)}} \quad (24)$$

O valor da rugosidade média (R_a) é a média aritmética dos valores absolutos das

ordenadas de afastamento (y_i) dos pontos de perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição (l_m), conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Esquema para medição da rugosidade R_a .



Fonte: Hübner (2016).

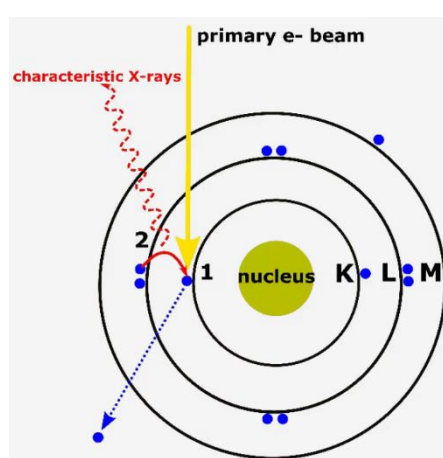
A rugosidade dos filmes foi calculada pelo método aritmético a partir de perfis da superfície, sendo que para cada amostra foram realizadas cinco medições em regiões diferentes, correspondendo a cinco percursos da ponta.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

A morfologia da superfície foi examinada pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL JSM-6010LA) e a determinação da concentração dos elementos, pela Espectroscopia por Dispersão de Raios-X (DRY SD Hyper EX 94410T1L11). Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a superfície de uma amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétrons e o feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e, então, exibido, na mesma taxa de varredura, sobre um tubo de raios catódicos (CALLISTER, 2008). A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS, também abreviada como EDX ou XEDS) é uma técnica analítica que permite a caracterização química/análise elementar de materiais. Uma amostra excitada por uma fonte de energia (como o feixe de elétrons de um microscópio eletrônico) dissipa parte da energia absorvida ejetando um elétron da camada interna. Um elétron da camada externa de energia mais alta passa então a preencher seu lugar, liberando a diferença de energia como um raio X que possui um espectro característico baseado em seu átomo de origem. Isto

permite a análise da composição de um determinado volume de amostra que foi excitado pela fonte de energia. A posição dos picos no espectro identifica o elemento, enquanto a intensidade do sinal corresponde à concentração do elemento (THERMO FISHER SCIENTIFIC, [ca. 2019]). A Figura 15 representa o princípio envolvido na análise de EDS, enquanto a Figura 16 exemplifica um espectro mostrando a posição e a intensidade dos picos referentes a alguns elementos.

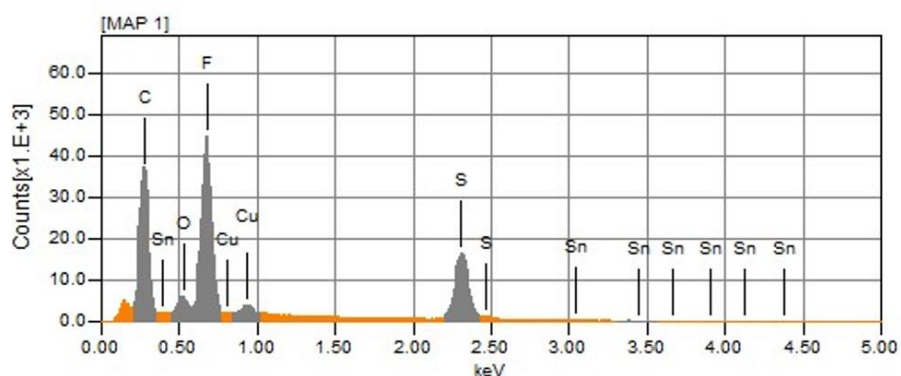
Figura 15 – Princípio do EDS: Uma fonte externa de energia (feixe de elétrons) ejeta um elétron da camada interna. Um elétron da camada externa ocupa seu lugar e libera energia como raio X.



Fonte: Nanakoudis (2019).

Foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura por feixe de elétrons secundários, sendo que a tensão de aceleração foi de 5 kV. Após observação da microestrutura, um aumento de 950 vezes proporcionou uma boa visualização da superfície e das partículas nos filmes. Um aumento de 5000 vezes foi utilizado para as análises de EDS.

Figura 16 – Espectro de EDS mostrando a posição dos picos e a intensidade do sinal para alguns elementos.

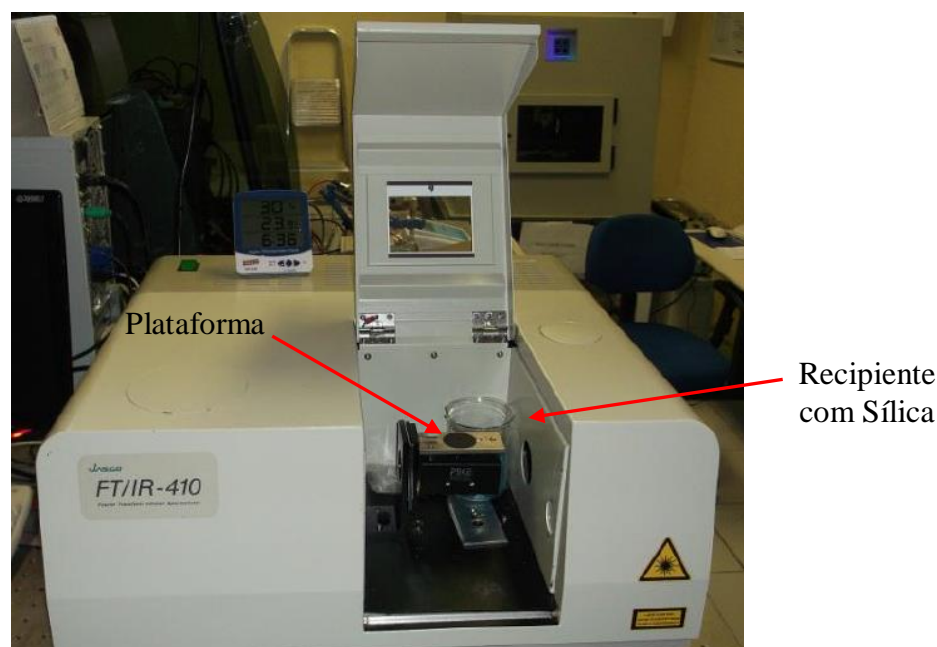


Fonte: Autoria própria.

3.3.3 Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho

A Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho (IRRAS ou RAIRS) é uma técnica espectral especialmente útil para estudar filmes orgânicos ultrafinos na superfície de materiais reflexivos. Para esta análise foi utilizado o espectrômetro da marca JASCO FT/IR-410, com o número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} . Cada espectro foi obtido a partir de 128 varreduras em resolução de 4 cm^{-1} . A Figura 17 apresenta uma foto deste equipamento.

Figura 17 – Espectrômetro de infravermelho Jasco FT/IR-410 com o acessório para análise por IRRAS acoplado no seu interior.



Fonte: Autoria própria.

O esquema para obtenção dos espectros pela técnica de reflexão-absorção é mostrado na Figura 18. Esta técnica foi utilizada para a identificação de grupos químicos que estão presentes na composição dos filmes.

A IRRAS é uma técnica onde são obtidos espectros de absorção e/ou transmissão, fazendo passar um feixe de luz com comprimento de onda na região do infravermelho (400-4000 cm^{-1}) sobre uma substância e determinando as frequências absorvidas por ela.

Figura 18 – Esquema para obtenção dos espectros pela técnica de IRRAS.



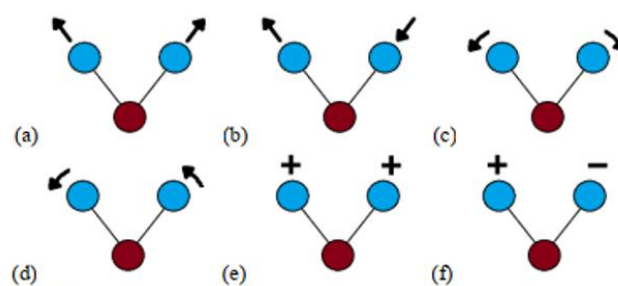
Fonte: Oliveira Neto (2012).

Na interação do feixe de luz com o filme, pode haver variação nos níveis quânticos vibracionais de determinados grupos químicos, como por exemplo C–H, C=O ou O–H, devido a um fenômeno de ressonância entre a frequência natural de vibração destes grupos com uma frequência específica de radiação, causando aumento da amplitude e conseqüentemente do momento dipolar. Este efeito físico está relacionado a bandas de maior absorbância num espectro de transmitância e número de onda. Quanto mais forte a ligação maior a energia absorvida. O número de onda é definido como o número de comprimentos de onda por unidade de distância, cuja unidade é cm^{-1} , e são convenientes para uso nos espectros, pois são diretamente proporcionais à frequência.

A Figura 19 apresenta os diversos modos de vibração das moléculas.

Por exemplo, o grupo O–H apresenta bandas de absorções características centrada em 3400 e 957 cm^{-1} ; CF_x ($x = 1$ a 3) absorvem na região 1200 e $1160\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$, etc.

Figura 19 – Modos de vibração das moléculas: (a) estiramento simétrico, (b) estiramento assimétrico, (c) deformação angular assimétrica, (d) deformação angular simétrica, (e) deformação simétrica fora do plano, (f) deformação assimétrica fora do plano.



Fonte: Oliveira Neto (2012).

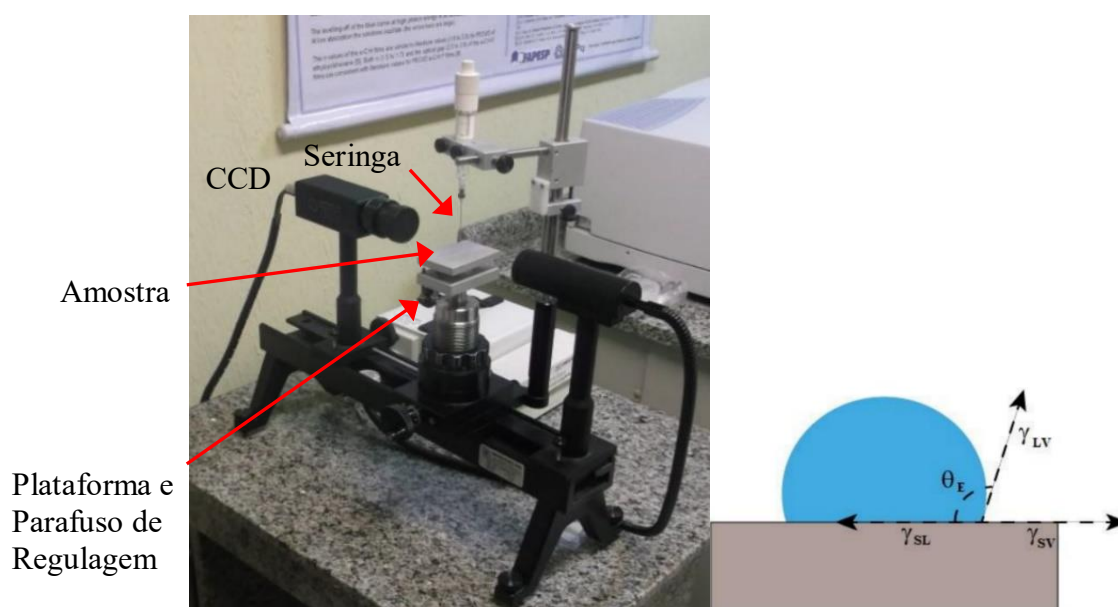
A Transformada de Fourier é utilizada pelo sistema computacional para obter um sinal da intensidade da radiação no domínio da frequência, e, em última análise, o espectro infravermelho, que é a curva da intensidade transmitida em função do número de onda.

3.3.4 Goniometria

A molhabilidade do material foi estudada com base nas medidas de ângulo de contato e energia de superfície, ambas obtidas com o auxílio do goniômetro da marca Ramé-Hart 100-00.

A Figura 20 mostra uma foto do goniômetro utilizado. O ângulo de contato é o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado. O líquido utilizado foi a água deionizada (componente polar), e o volume da gota foi de 2 μl . Foram feitas vinte medidas em cada uma das duas gotas colocadas em diferentes posições nas amostras de vidro com filmes depositados e na amostra sem filme. Para o estudo da energia de superfície, medimos também os ângulos de contato de outro líquido, porém apolar, o diiodometano.

Figura 20 – Goniômetro da marca Ramé-Hart 100-00 (à esquerda). À direita temos a representação de uma gota em uma superfície. θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície, γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido, γ_{SV} é a energia da superfície sólido-vapor e γ_{LV} é a energia da superfície líquido-vapor.



Fonte: Autoria própria.

Os átomos da superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos, e estão, portanto, em um estado de energia maior do que os átomos nas posições interiores. As ligações desses átomos na superfície que não estão completas dão origem à energia de superfície.

Para reduzir essa energia, os materiais tendem a minimizar, se isso for possível, a área total de sua superfície. Por exemplo, os líquidos assumem uma forma com uma área mínima – as gotículas de tornam esféricas (CALLISTER, 2008). Em equilíbrio, a energia livre de superfície da interface sólido-líquido (γ_{SL}) pode ser expressa pela equação de Young:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV}\cos\theta \quad (25)$$

onde γ_{SV} é a energia da interface sólido/vapor, γ_{SL} é a energia da interface sólido/líquido, γ_{LV} é a energia da interface líquido/vapor e θ é o ângulo de contato entre a gota e a superfície.

Considerando os ângulos de contato e as componentes dispersivas (γ^d) e polares (γ^p), a energia livre de superfície pode ser calculada considerando a média geométrica das energias de superfície do filme e do líquido, de acordo com a equação:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_S^p\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

onde γ_S é a energia livre da superfície do filme e γ_L , a do líquido.

Energia de superfície é definida como um aumento da energia livre por unidade de nova área superficial criada, ou seja, é o trabalho reversível requerido para aumentar a superfície por unidade de área (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008), e sua unidade é dyn/cm ou seu equivalente mNm⁻¹. Assim, a energia livre de superfície do filme pode ser calculada a partir da medida do ângulo de contato de dois líquidos com tensão superficial conhecida e polaridades diferentes, sendo que um exemplo deste cálculo é dado no Apêndice-D.

De acordo com a magnitude do ângulo de contato, em particular para água, os estados são assim compreendidos: para ângulos de contato menores que 90° o estado é hidrofílico, já para ângulos de contato maiores que 90° o estado é hidrofóbico (SHENG; JIANG; TSAO, 2007). Ainda podendo haver os casos limites, quando o ângulo de contato é ~0° denomina-se como estado superhidrofílico (DRELICH; TERPILOWSKI; CHIBOWSKI, 2011), e para ângulos maiores de

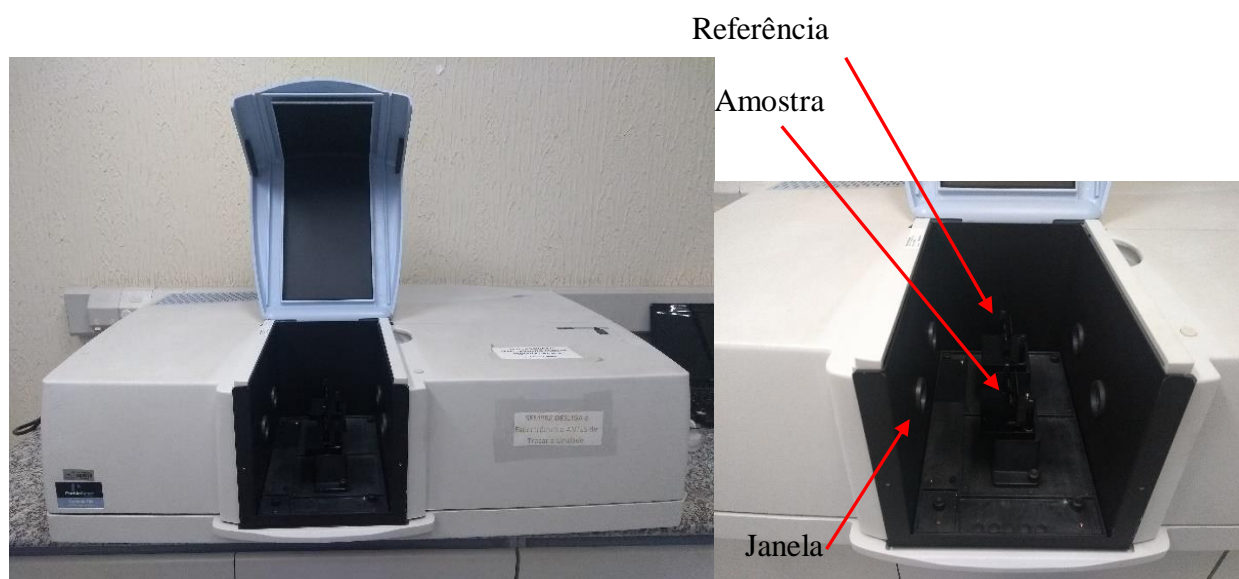
150° como estado superhidrofóbico (JIN; XING; CHEN, 2020).

Os filmes com característica hidrofílica favorecem o processo de adesão e podem ser aplicados, por exemplo, em superfícies que receberão um processo de pintura. Já os filmes com características hidrofóbicas ou superhidrofóbicas propiciam uma menor adesão entre as moléculas do líquido com a superfície do filme, podendo ser empregados em instrumentos médicos, microdispositivos fluídicos, impermeabilização de superfícies como tecidos e metais, superfícies autolimpantes, entre outras.

3.3.5 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo

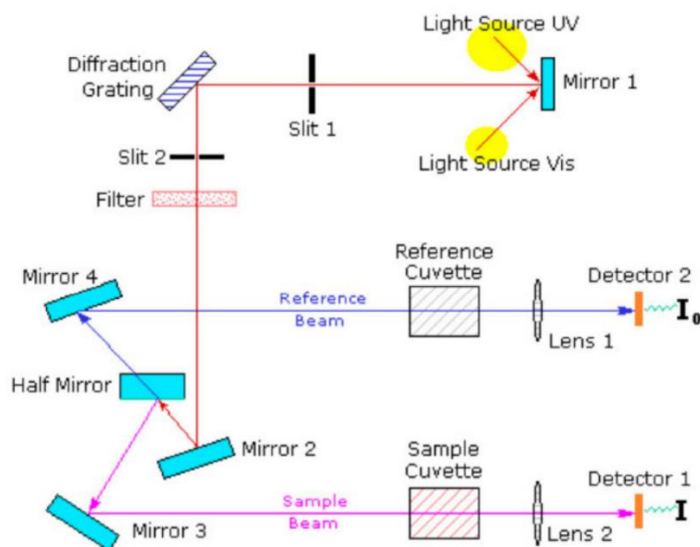
As propriedades óticas dos filmes, ou seja, o índice de refração, o coeficiente de absorção e o gap ótico, foram determinadas a partir da espessura encontrada pela análise de perfilometria, bem como dos espectros obtidos por Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR). O equipamento usado foi o espectrofotômetro da marca PERKIN ELMER LAMBDA 750. A Figura 21 mostra uma foto deste equipamento e a Figura 22 um esquema com a utilização do sistema de feixe dividido.

Figura 21 – Espectrofotômetro PERKIN ELMER LAMBDA 750.



Fonte: A autoria própria.

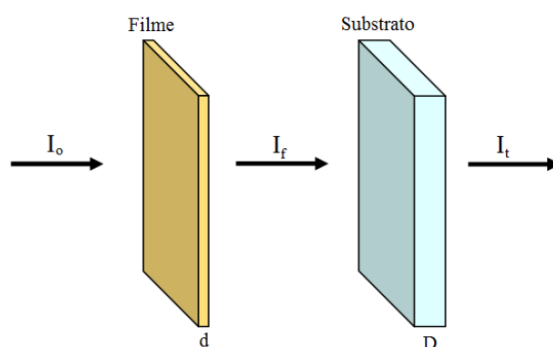
Figura 22 – Esquema mostrando a análise de UV-Vis no sistema de feixe dividido.



Fonte: Allcrom (2024).

Refração é o fenômeno pelo qual a luz, ao incidir sobre a superfície de um material, diminui a sua velocidade e, com isso, sofre um desvio na interface. O índice de refração de um material é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio material. O cálculo da transmitância em filmes finos pode ser modelado por meio do esquema da Figura 23.

Figura 23 – Esquema para cálculo da transmitância.



Fonte: Neves (2013).

A intensidade I_t' da radiação transmitida pelo substrato sem filme é dada pela equação de Beer-Lambert:

$$I_t' = I_0 \exp(-\alpha_s D) \quad (27)$$

onde α_s é o coeficiente de absorção do substrato e D a sua espessura.

Com o filme, a intensidade transmitida I_t a partir da intensidade transmitida pelo filme é

$$I_t = I_f \exp(-\alpha_s D) \quad (28)$$

e a transmitância devida ao filme é

$$I_f = I_0 \exp(-\alpha_f d) \quad (29)$$

Combinando as duas equações temos:

$$\frac{I_t}{I_t'} = \frac{I_0 \exp(-\alpha_f d - \alpha_s D)}{I_0 \exp(-\alpha_s D)} \quad (30)$$

Chamando $\frac{I_t}{I_t'}$ de transmitância devida ao filme fino, então segue que o coeficiente de

absorção é dado por:

$$T = \exp(-\alpha_f d) \quad (31)$$

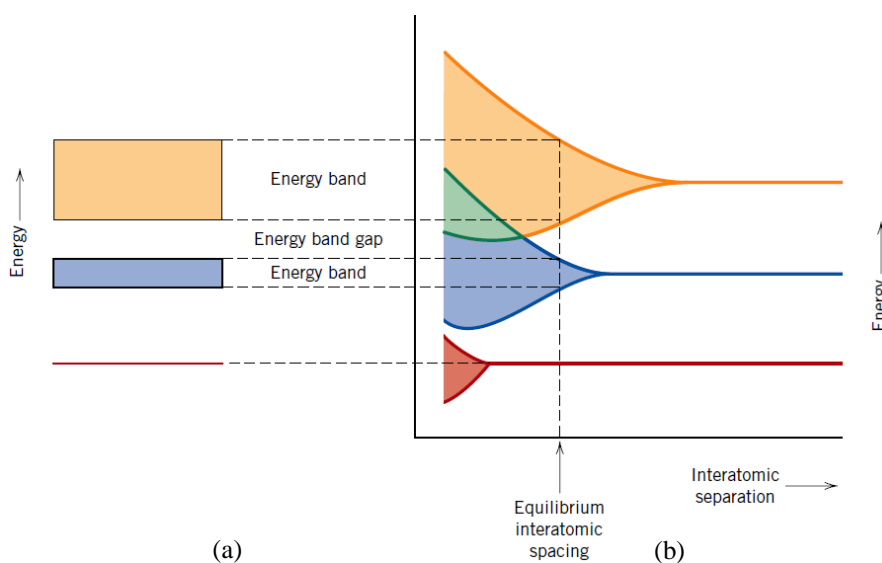
$$\alpha_f = \frac{\text{Ln}\left(\frac{1}{T}\right)}{d} \quad (32)$$

$$\alpha_f = \frac{\text{Ln}\left(\frac{100}{T}\right)}{d} \quad \text{para } T (\%) \quad (33)$$

Um sólido pode ser pensado como consistindo de um grande número de átomos inicialmente separados uns dos outros, que são posteriormente reunidos e ligados para formar o arranjo atômico ordenado encontrado no material cristalino. Em distâncias de separação relativamente grandes, cada átomo é independente de todos os outros e terá os níveis de energia atômica e a configuração eletrônica como se estivessem isolados. No entanto, à medida que os átomos se aproximam uns dos outros, os elétrons são influenciados ou perturbados pelos elétrons e núcleos de átomos adjacentes. Esta influência é tal que cada estado atômico distinto pode se dividir em uma série de estados estreitamente espaçados no sólido, para formar o que é chamado de banda de energia do elétron (CALLISTER, 2008), como ilustrado na Figura 24. De acordo com Tauc, nos materiais amorfos, o gap óptico é determinado pela seguinte relação (TAUC, 1972):

$$\sqrt{\alpha E} = (E - E_g) \quad (34)$$

Figura 24 – (a) Representação convencional da estrutura da banda de energia do elétron para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) Energia eletrônica versus separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como a estrutura de banda de energia na separação de equilíbrio em (a) é gerada.



Fonte: Callister (2008).

Na equação (34), α é o coeficiente de absorção, E é a energia do fóton e E_g é o gap ótico.

Ao elaborarmos o gráfico de $\sqrt{\alpha E} \times E$, a teoria prevê uma região linear da curva. O processo de obtenção do gap é traçar uma reta coincidente com esta parte linear e o valor da energia no ponto de encontro desta reta com o eixo de E , resulta no gap ótico, pois $E = E_g$ resulta em $\sqrt{\alpha E} = 0$. Por meio dos espectros de transmitâncias obtidos foi possível determinar as propriedades óticas dos filmes.

O índice de refração foi determinado por meio do programa PUMA, sigla que significa *Pointwise Unconstrained Minimization Approach*, um software disponibilizado para uso não comercial em pesquisas, onde são feitas três chamadas ao programa com a inserção dos dados do espectro, espessura do filme, material do substrato, faixa de comprimento de onda e outros parâmetros que são explicados no Apêndice-B. Para esta técnica de análise, utilizamos um substrato de quartzo com o filme depositado em uma das faces. A luz, com comprimentos de onda entre 190 e 2500 nm, é transmitida e refletida em cada uma dessas interfaces. Os espectros podem ser divididos em três regiões: uma região de baixa absorção, que apresenta franjas de interferência, uma região de absorção moderada e a região de alta absorção. Na região de baixa absorção, os

comprimentos de onda relacionados aos picos de máximo e mínimo das franjas de interferência, tanto do substrato quanto do filme, são importantes para o cálculo do índice de refração por meio de alguns métodos (CISNEROS, 1998). Na região de absorção média, podemos calcular a energia de Urbach, e na região de alta absorção, o coeficiente de absorção e o gap ótico.

O estudo da borda de absorção é importante para uma compreensão dos mecanismos de absorção ótica em materiais cristalinos e amorfos. Isto é de grande interesse prático porque o conhecimento do coeficiente de absorção nesta região permite a determinação do gap ótico, uma das mais importantes propriedades óticas do material (CISNEROS, 1998).

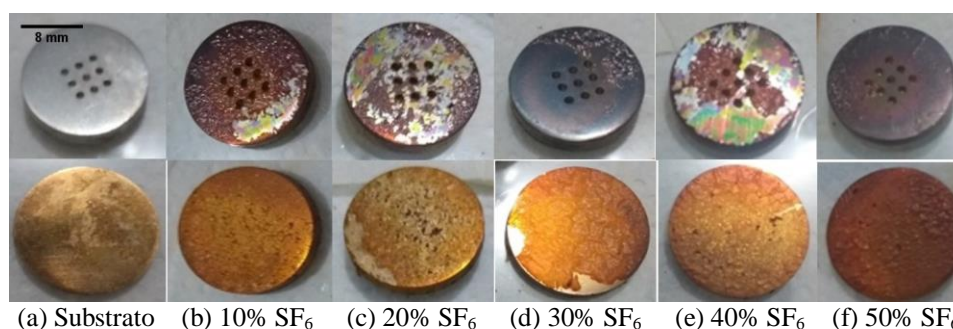
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES – 1ª ETAPA DE EXPERIMENTOS

Nesta seção serão relacionados os parâmetros de deposição dos filmes e as suas caracterizações, referentes à primeira etapa de experimentos. Primeiramente, serão mostradas as imagens dos filmes depositados, com a sequência experimental e os parâmetros utilizados. Em seguida, a espessura, a variação da taxa de deposição e a rugosidade serão avaliadas. Na sequência, serão apresentadas as microestruturas, com análise da morfologia, índice de porosidade e tamanho de partículas dos filmes. A seguir, será analisada a concentração dos elementos e os grupos químicos presentes, características de molhabilidade e finalmente a determinação das propriedades óticas. A partir das informações obtidas, teremos dados suficientes para estabelecer relações entre as diversas propriedades dos filmes. Todas as caracterizações se referem aos filmes depositados com a proporção de SF₆ de 50% , potência de 50 W e tempo de deposição variando entre 5 e 25 min, totalizando cinco filmes.

4.1 Resultados das Deposições

Inicialmente, na fase de testes, foi variada a proporção dos gases, mantendo constantes a potência de 100 W e o tempo de 10 min. Os filmes depositados nesta primeira série de experimentos podem ser vistos na Figura 25. Os substratos sem filme são mostrados na Figura 25(a). Os filmes 25(b) a (e) demonstraram baixa adesão com tendência ao deslocamento. O filme 25(f), com 50% de SF₆, foi selecionado para compor a segunda série de experimentos.

Figura 25 – Imagens dos filmes a-C:H:F depositados com variação da proporção de SF₆. As amostras superiores se referem ao filmes depositados no substrato de alumínio e as inferiores são no substrato de bronze poroso.

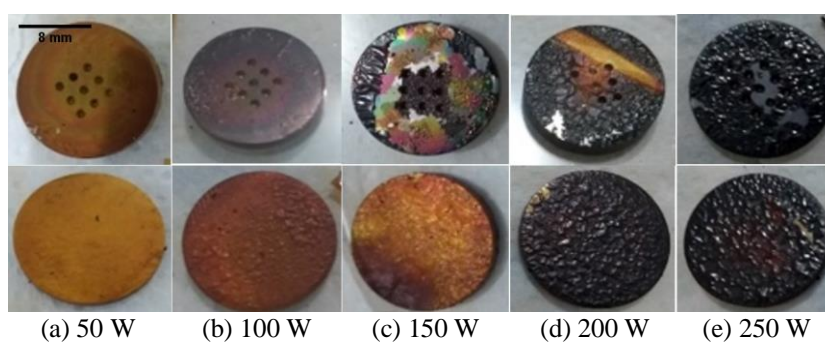


Fonte: Aatoria própria.

Em seguida, na segunda série de experimentos, foram feitas quatro deposições para verificar qual a melhor potência a ser utilizada. Os filmes depositados nesta série podem ser vistos na Figura 26. O filme 26(b) é da primeira série de experimentos.

O filme 26(a), depositado com 50 W de potência foi selecionado para compor a última série de experimentos, apresentando uniformidade nos dois substratos. Os filmes 26(c), (d) e (e) sofreram um processo de deslocamento e intenso craqueamento.

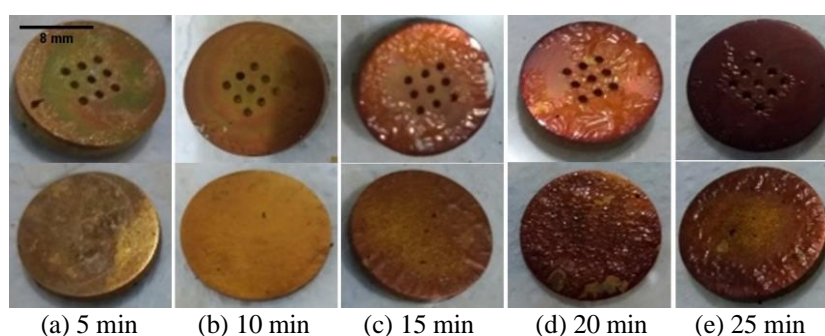
Figura 26 – Imagens dos filmes a-C:H:F depositados com variação da potência. As amostras superiores se referem ao filmes depositados no substrato de alumínio e as inferiores são no substrato de bronze poroso.



Fonte: Autoria própria.

Finalmente, foram feitos quatro experimentos considerando tempos de deposição de 5, 15, 20 e 25 min. Os filmes depositados nesta última série podem ser vistos na Figura 27.

Figura 27 – Imagens dos filmes a-C:H:F depositados com variação do tempo de deposição. As amostras superiores se referem ao filmes depositados no substrato de alumínio e as inferiores são no substrato de bronze poroso.



Fonte: Autoria própria.

Observamos um típico processo de polimerização a plasma, com a formação de um filme a-C:H:F. A partir desta última série de experimentos foram feitas todas as caracterizações.

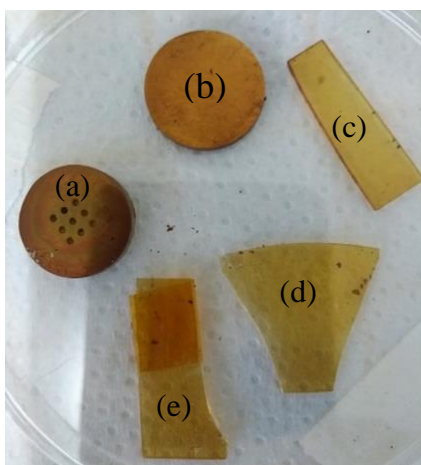
A Figura 28 mostra os filmes depositados nos substratos com os parâmetros: 50% de SF₆,

potência de 50 W e tempo de 10 min. Embora tenha sido possível fazer todas as caracterizações pretendidas, estes filmes não foram estáveis ao longo do tempo, sofrendo um processo de delaminação completa após 60 dias a partir das deposições.

Em todas as deposições foram utilizados:

- (a) Substrato de alumínio com furos;
- (b) Substrato de bronze poroso;
- (c) Substrato de vidro sem fita;
- (d) Substrato de quartzo;
- (e) Substrato de vidro com fita.

Figura 28 – Imagens dos filmes depositados nos substratos para 50% de SF_6 , potência de 50 W e tempo de 10 min. Material do substrato: (a) alumínio, (b) bronze poroso, (c) vidro, (d) quartzo, (e) vidro com fita.



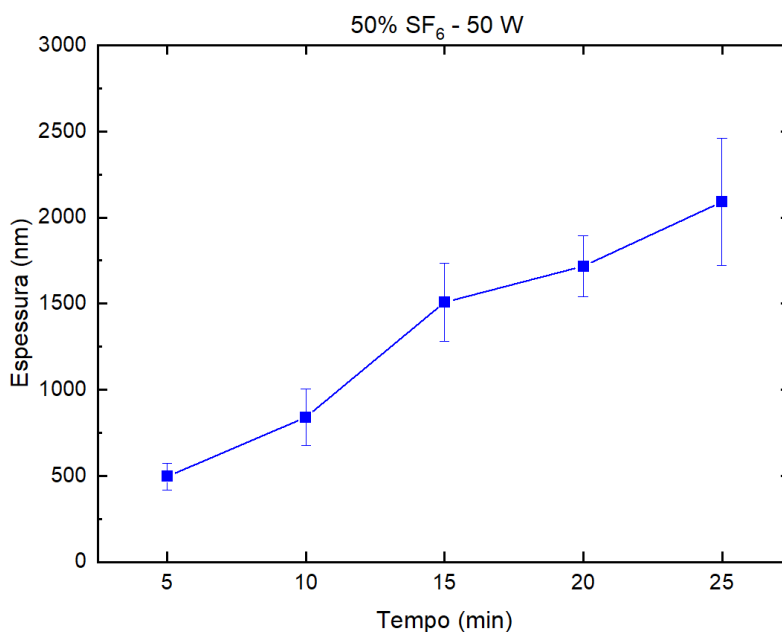
Fonte: Autoria própria.

4.2 Perfilometria

4.2.1 Taxa de Deposição

A Figura 29 mostra a espessura dos filmes em função do tempo de deposição.

Figura 29 – Espessura dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.



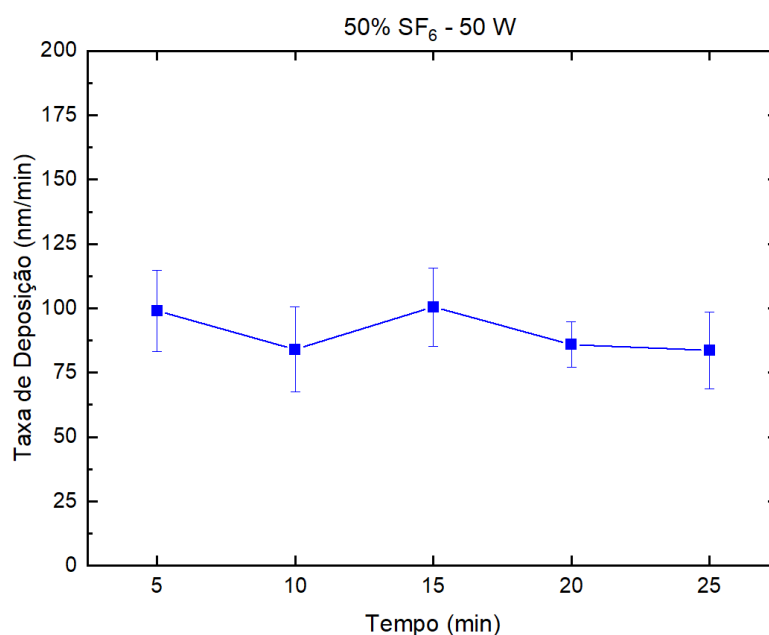
Fonte: Autoria própria.

A observação desta figura nos mostra que a espessura aumenta com os tempos de deposição, tendo uma forte tendência para um comportamento linear.

A partir das medidas das espessuras dos filmes, foram calculadas as taxas de deposição, que estão representadas na Figura 30. Assim, a taxa de deposição variou pouco, dentro de uma estreita faixa, de 84 nm/min a 100 nm/min, ao longo dos tempos. A pequena variação na taxa de deposição reflete o comportamento linear do aumento da espessura mencionado acima.

Um estudo com plasma de C₂H₄ / 50% C₆F₆ e potência de 200 W, mostrou taxa de ~45 nm/min (LOPES *et al.*, 2008). Por outro lado, um outro trabalho envolvendo plasma de C₂H₂/SF₆/Ar, com potência de 50 W revelou que não houve praticamente deposição quando o SF₆ foi 50% (OLIVEIRA NETO, 2012). Os elétrons no plasma, além de contribuírem para a geração de monômeros e de espécies de *etching* na fase gás, podem produzir sítios ativos na superfície

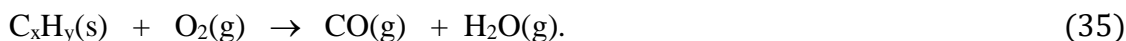
Figura 30 – Taxa de deposição dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.



Fonte: Autoria própria.

do polímero em crescimento. A produção de sítios ativos por colisões de elétrons e íons energéticos é o mecanismo básico do modo de crescimento ativado proposto por d'Agostino (D'AGOSTINO, 1990). A taxa de deposição aumenta conforme aumenta a concentração de monômeros na fase gás e pela ativação de sítios na superfície do polímero. A taxa de deposição de um polímero a plasma depende ainda da competição entre polimerização e ablação. Este último inclui *etching* por espécies quimicamente ativas e mesmo *sputtering* dependendo do potencial do substrato com relação ao plasma. Em descargas envolvendo as espécies C₂H₂ e SF₆, o *etching* é um mecanismo esperado devido à presença de flúor atômico (DURRANT; MOTA; MORAES, 1992). O flúor atômico liberado no plasma causa extensiva fragmentação do monômero, produzindo precursores do filme tais como CH_x (x = 1 a 3) e CF_x (x = 1 a 3), bem como pode causar *etching* com formação de espécies voláteis, como HF. O oxigênio, que pode ser incorporado ao filme por meio de reações pós-deposição, é muito reativo, e em pequenas proporções, provoca maior fragmentação das moléculas do monômero, contribuindo para a formação dos filmes. O íon O₂⁺ pode criar sítios ativos na superfície, remover produtos de reação retidos na superfície do filme ou fornecer energia para as reações superficiais (STEINBRÜCHEL *et al.*, 1986).

O oxigênio também pode causar *etching* via a seguinte reação:



Os mecanismos antagônicos descritos acima podem explicar a pequena variação na taxa de deposição, como uma competição entre o *etching*, causado pelo flúor e oxigênio residual, com o aumento das espécies CF_x nos filmes.

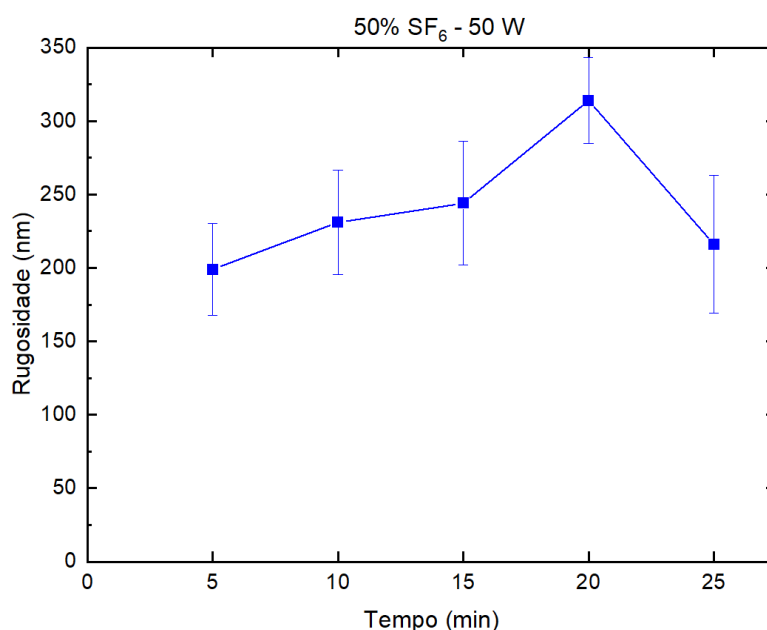
4.2.2 Rugosidade

A Figura 31 mostra a rugosidade aritmética dos filmes em função do tempo de deposição.

A faixa de variação foi de 200 nm a 314 nm, sendo que a rugosidade do vidro é ~10 nm.

Como pode ser observado, não há uma variação sistemática com o aumento do tempo de deposição. A rugosidade dos filmes pode ser resultante do *etching* causado pelo flúor não incorporado ao filme. Espécies com baixa energia cinética que aderem à superfície podem também aumentar a rugosidade. Plasma envolvendo gases C_2H_2/Ar originou no filme uma rugosidade ~400 nm para uma pressão total de 200 mTorr (ZANCAN, 2017).

Figura 31 – Rugosidade dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.

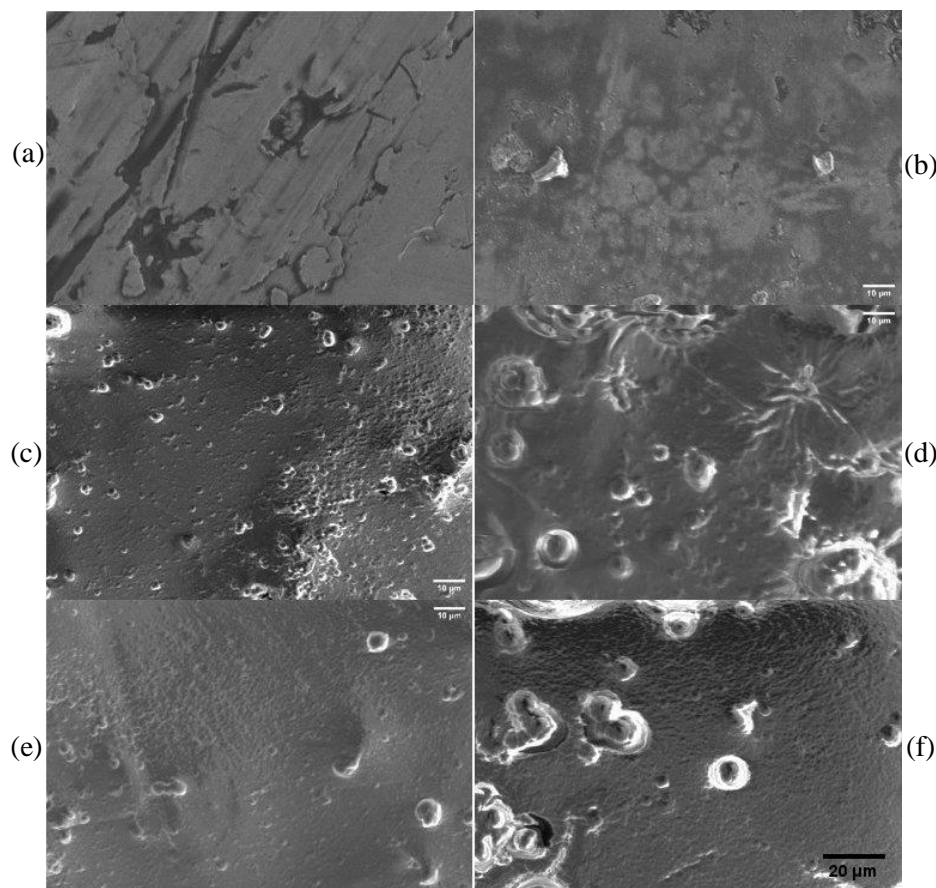


Fonte: Autoria própria.

4.3 Microestrutura

Substrato de bronze poroso

Figura 32 – Micrografias obtidas por MEV (950x) para (a) substrato de bronze sem filme, e dos filmes a-C:H:F depositados com tempo de (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min e (f) 25 min.



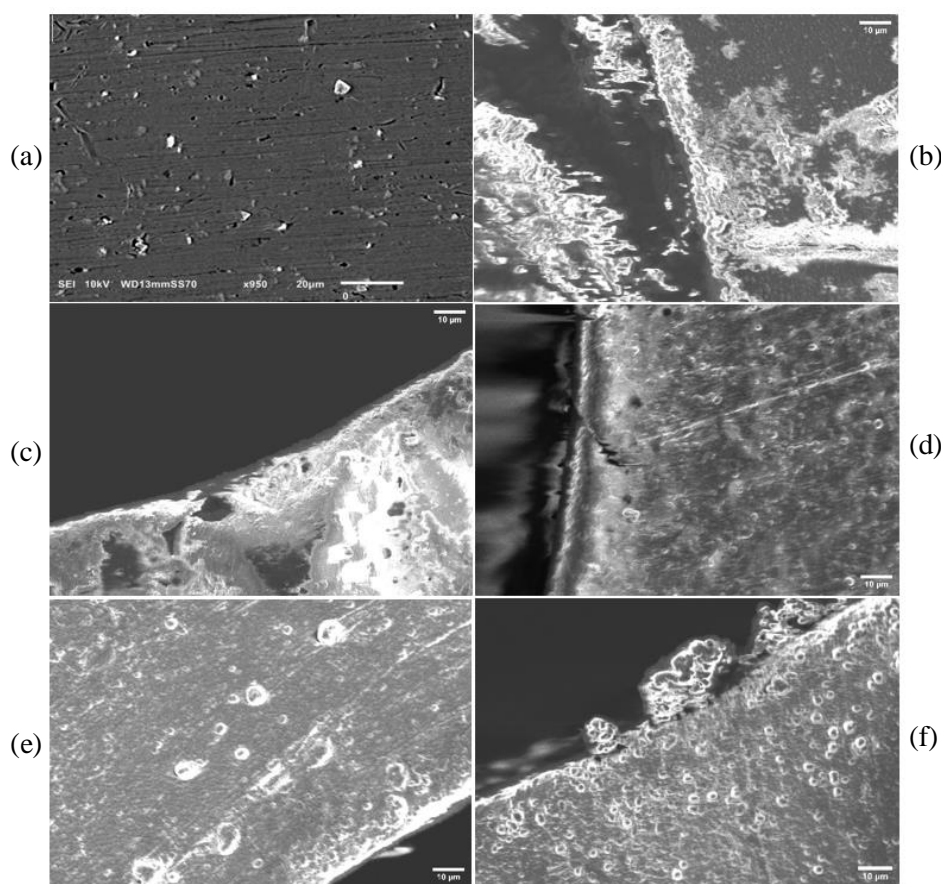
Fonte: Autoria própria.

A Figura 32 apresenta as micrografias obtidas por MEV dos filmes a-C:H:F depositados em substratos de bronze. Nota-se, conforme aumenta o tempo de deposição, a presença de partículas, com morfologia globular em sua maioria, em quantidade e tamanhos variados, isoladas ou formando aglomerados, que possivelmente são oriundas da fase gás, porém não foram detectados poros. Os dados destas partículas foram obtidos com o auxílio do Software ImageJ, a partir das micrografias do MEV (950x). A Figura 32(a) se refere ao substrato de bronze poroso sem filme. O filme 32(b) ainda mostra a superfície do substrato, apresentando partículas com tamanho aproximado de 7 μm . No filme 32(c), observa-se a presença de um grupo de partículas com diâmetro médio ao redor de 5 μm , que apresenta uma densidade de 1750 mm^{-2} .

O filme 32(d) mostra uma maior presença de aglomerados de partículas, apresentando a maior densidade, com um diâmetro médio aproximado de $\sim 12 \mu\text{m}$. O filme 32(e) tem a presença de alguns aglomerados de partículas, com diâmetro médio em torno de $8 \mu\text{m}$, enquanto o filme 32(f) tem uma morfologia parcialmente homogênea com alguns aglomerados com diâmetro em torno de $\sim 14 \mu\text{m}$.

Substrato de alumínio – na superfície

Figura 33 – Micrografias obtidas por MEV (950x) para (a) substrato de alumínio sem filme, na superfície, e dos filmes a-C:H:F depositados, com tempo de (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min e (f) 25 min.



Fonte: Autoria própria.

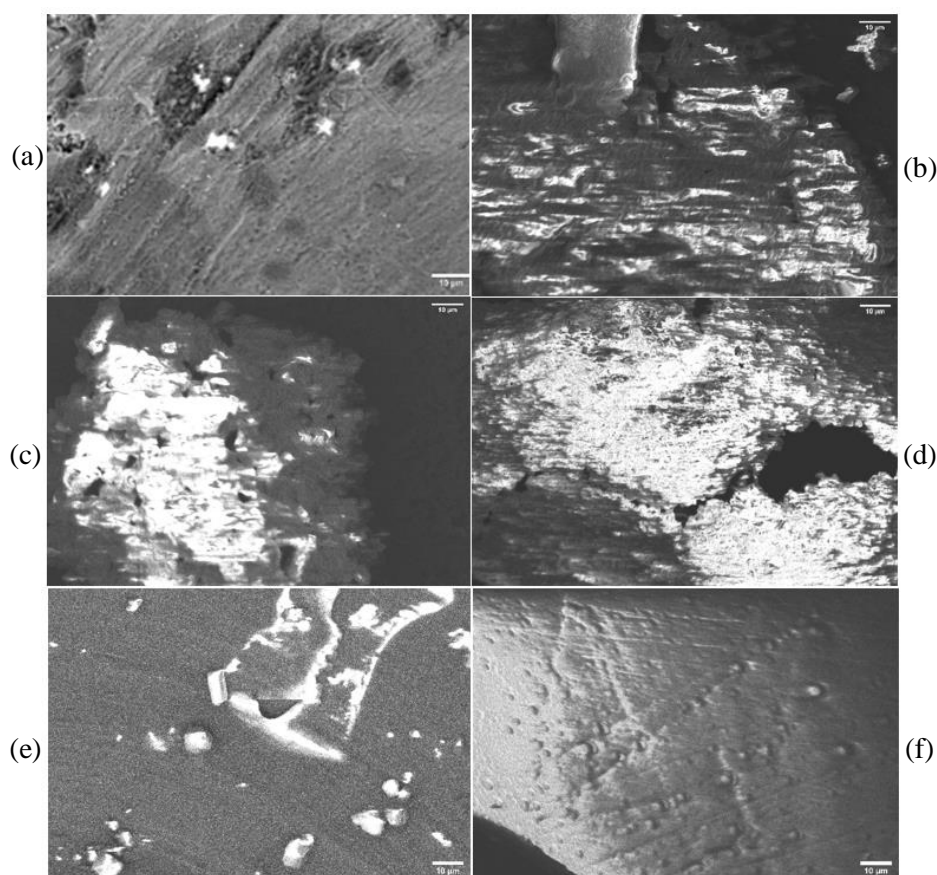
A Figura 33 apresenta as micrografias obtidas por MEV dos filmes a-C:H:F depositados em substratos de alumínio, na superfície. A Figura 33(a) se refere ao substrato de alumínio sem filme. Observa-se que o filme 33(b) deposita-se parcialmente sobre o substrato e, juntamente com o filme 33(c), não apresenta partículas de tamanhos apreciáveis. Além disso, o filme 33(c), mostra algumas descontinuidades (regiões sem filme). Por outro lado, o filme 33(d)

tem a maior densidade (210000 mm^{-2}), com partículas em torno de $\sim 2 \mu\text{m}$. O filme 33(e) apresenta partículas com os maiores diâmetros ($\sim 4 \mu\text{m}$). Finalmente, o filme 33(f) apresenta partículas com diâmetro médio aproximado de $\sim 3 \mu\text{m}$, com densidade de 100000 mm^{-2} .

Observa-se na Figura 34 as micrografias obtidas por MEV dos filmes a-C:H:F depositados em substratos de alumínio, dentro dos furos.

Substrato de alumínio – dentro dos furos

Figura 34 – Micrografias obtidas por MEV (950x) para (a) substrato de alumínio sem filme, dentro dos furos, e dos filmes a-C:H:F depositados, com tempo de (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min e (f) 25 min.



Fonte: Autoria própria.

O índice de porosidade é aqui definido como a relação entre a área total de projeção dos poros e a área de amostragem do filme, utilizando a micrografia do MEV (950x). A Figura 34(a) se refere ao substrato de alumínio sem filme. Observa-se que os filmes 34(b) e 34(d) deslocaram.

O filme 34(c) é o único onde podem ser vistos alguns poros, possibilitando o cálculo do índice de porosidade (2,6%), com poros de tamanho $\sim 4 \mu\text{m}$.

O filme 34(e) possui algumas partículas isoladas com diâmetro médio ao redor de $\sim 8 \mu\text{m}$.

Para estas deposições, o filme 34(f), depositado com 25 min, apresentou uma morfologia mais uniforme com ausência de poros e partículas.

Observando-se as deposições nos substratos de bronze, percebeu-se que apresentaram uma densidade de partículas menor do que nos substratos de alumínio, porém com formação de aglomerados.

A Tabela 6 resume os dados das partículas no substrato de bronze e no substrato de alumínio, na superfície.

Tabela 6 – Dados das partículas presentes nos filmes de a-C:H:F em função dos tempos de deposição, obtidos pelo tratamento das micrografias do MEV (950x) com o Software ImageJ.

	Filme	Tempo (min)	Número de partículas / mm^2	Tamanho Médio (μm)
Substratos de bronze	32(b)	5	-	7
	32(c)	10	1750	5
	32(d)	15	2150	12
	32(e)	20	-	8
	32(f)	25	1275	14
Substratos de alumínio (na superfície)	33(a)	5	-	-
	33(b)	10	-	-
	33(c)	15	210000	2
	33(d)	20	7200	4
	33(e)	25	100000	3

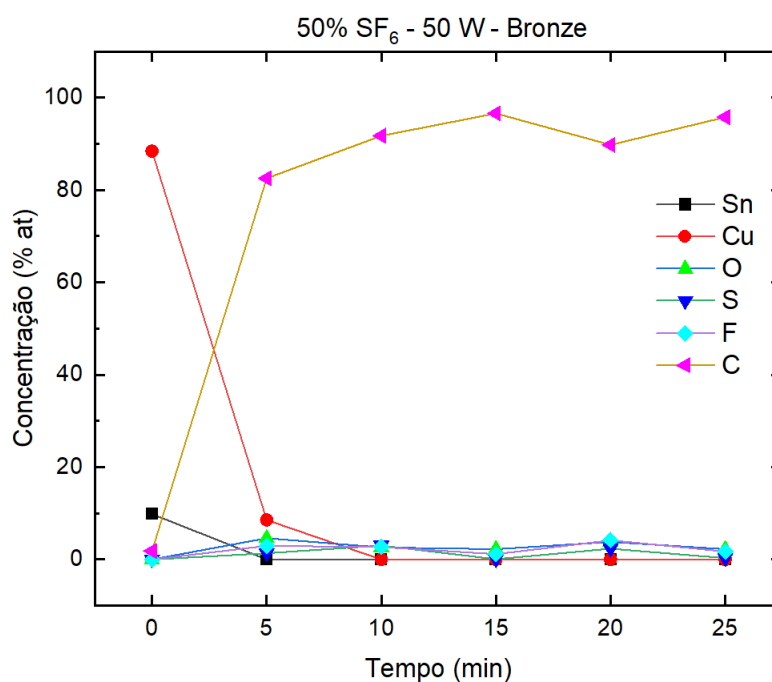
Fonte: Autoria própria.

4.4 Composição Química

Substrato de bronze

A Figura 35 apresenta as concentrações atômicas, obtidas por EDS, dos elementos que compõem o filme a-C:H:F depositado em substrato de bronze. A concentração de C é alta e varia pouco com o tempo de deposição. O F já possui um valor baixo para todas as deposições com um máximo de 4%. Foi detectado O no filme, com uma concentração máxima de 5%. Com relação ao S, praticamente não foi detectado nas deposições de 15 min e 25 min, apresentando um máximo de 3% para 10 min de tempo de deposição. Reações pós-deposição entre radicais livres confinados nos filmes com oxigênio e vapor d'água do ambiente são relatadas na literatura (DURRANT; MOTA; MORAES, 1992). A pressão de base inicial e a desgaseificação do reator a cada deposição é uma outra fonte possível de contaminação por oxigênio (LOPES, 2021). Pode ser constatado que, conforme o substrato vai sendo coberto pelo filme, diminui a concentração de cobre.

Figura 35 – Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de bronze poroso. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.



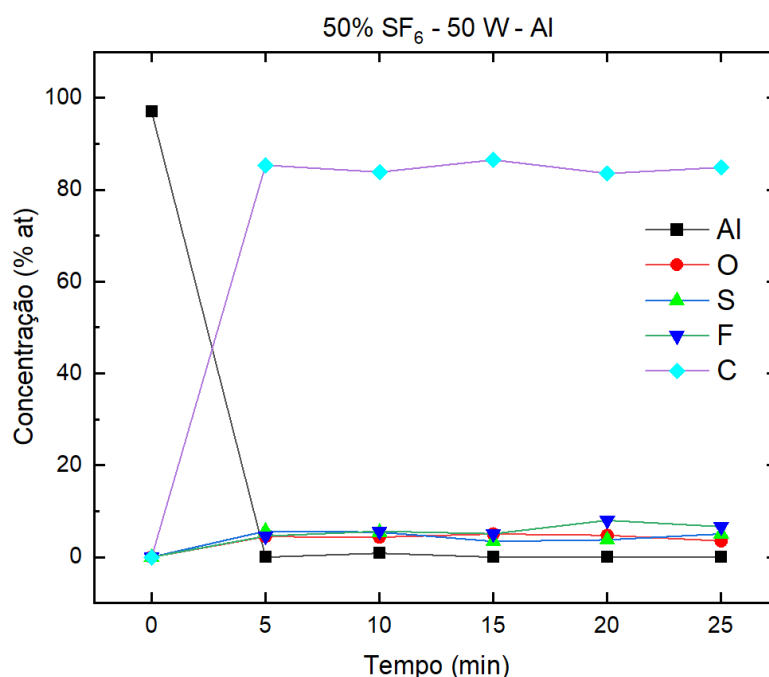
Fonte: Autoria própria.

Substrato de alumínio – na superfície

A Figura 36 apresenta as concentrações atômicas, obtidas por EDS, dos elementos que compõem o filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, na superfície. A concentração de C é alta e apresenta um valor praticamente constante ao longo dos tempos de deposição. Com relação ao F, a concentração alcançou um máximo de 8%. Também foi detectado O, com um máximo de 5%. O elemento S, encontrado em todas as deposições, alcançou um valor máximo em torno de 6%.

Em comparação aos filmes em substrato de bronze, nestes a concentração de C se manteve mais estável, com um valor médio menor ao longo dos tempos, enquanto que o F já possui concentrações mais altas, alcançando um valor máximo duas vezes maior.

Figura 36 – Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, na superfície. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.



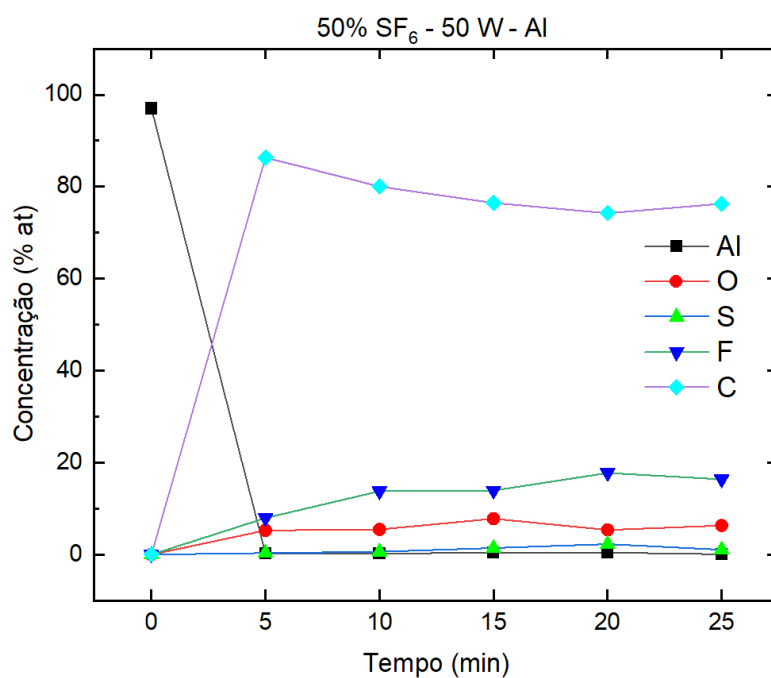
Fonte: Autoria própria.

Substrato de alumínio – dentro dos furos

A Figura 37 apresenta as concentrações atômicas, obtidas por EDS, dos elementos que compõem o filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, dentro dos furos. A concentração de C também é alta, com leve tendência de queda com o tempo de deposição. Como pode ser observado, estes filmes apresentaram maior concentração de F, com um valor máximo de 18%.

Em relação ao oxigênio, apresentou concentração em torno de 5%. O elemento S apresentou baixa concentração, atingindo um máximo de 2%. As deposições dentro dos furos apresentaram, portanto, um teor maior de flúor.

Figura 37 – Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, dentro dos furos. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.

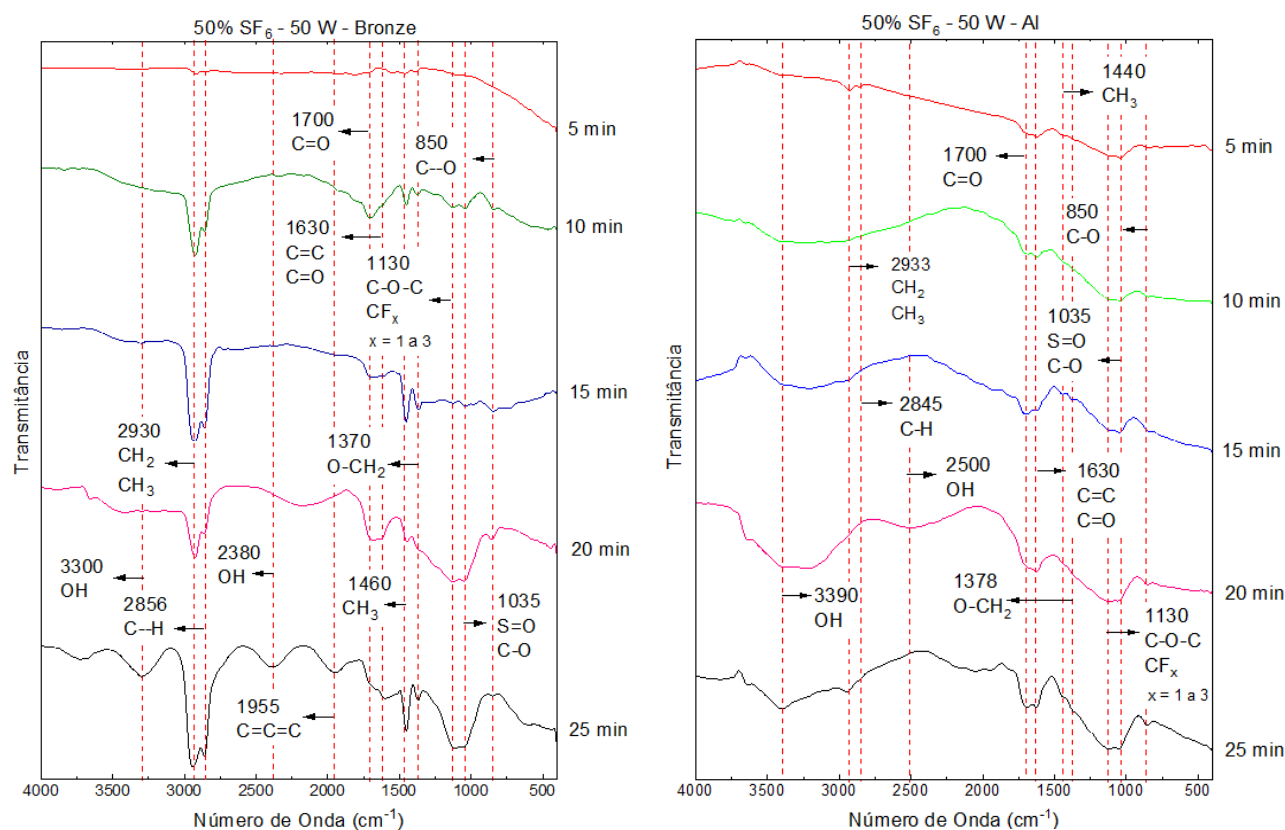


Fonte: Autoria própria.

4.5 Caracterização Estrutural (Grupos Funcionais)

A Figura 38 mostra os espectros obtidos por IRRAS para os filmes a-C:H:F depositados em substratos de bronze poroso e alumínio. As bandas de absorção estão identificadas e referenciadas na Tabela 7.

Figura 38 – Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em diferentes tempos de deposição nos substratos de bronze poroso (à esquerda) e alumínio (à direita).



Fonte: Autoria própria.

Praticamente foram encontrados os mesmos grupos funcionais para ambos os substratos, porém observamos que, embora seja o mesmo filme, a forma das bandas de absorção diferem bastante.

Duas bandas bem distintas aparecem entre os dois substratos entre 3200 a 3400 cm⁻¹, correspondendo a estiramento de O-H, e em torno de 2900 cm⁻¹, que se refere a estiramento simétrico e assimétrico de CH₂ e CH₃. Nota-se um sinal de absorção maior no substrato de alumínio para o grupo O-H.

A banda entre 1440 e 1470 cm^{-1} está relacionada ao modo de deformação angular assimétrica de CH_3 , com uma absorção bem discreta no substrato de alumínio. Uma banda larga correspondendo a estiramento de C–F aparece em 1130 cm^{-1} (onde x é um número de 1 a 3, mas é mais provável $x = 1$, devido ao baixo conteúdo de flúor). É interessante notar que parece haver uma variação sistemática do grupo C–F em função dos tempos de deposição.

Não se pode afirmar a princípio que um aumento da banda de absorção dos grupos C–F indica necessariamente uma maior incorporação ou concentração de F no filme, uma vez que há também um aumento da espessura do filme. De fato, há uma tendência de aumento da banda de absorção para espessuras maiores. Nota-se o aumento da absorção de grupos ligados ao oxigênio, conforme aumenta o tempo de deposição, como o grupo carbonila ao redor de 1700 cm^{-1} . As bandas atribuídas a ligações C=C, são normalmente encontradas em filmes depositados a plasma a partir de C_2H_2 (DURRANT; MOTA; MORAES, 1992). Estas ligações são originadas quando uma das ligações entre os dois átomos de carbono do acetileno é quebrada na descarga do plasma, sendo a situação mais comum na polimerização a plasma de C_2H_2 , já que as ligações π (duas), presentes nas ligações entre os átomos de carbono são mais facilmente quebradas que a ligação σ .

O carbono amorfo é definido por meio da concentração de ligações σ e π . Desta forma, se ele possui maiores concentrações de ligações sp^3 , apresenta características semelhantes às do diamante e recebe o nome de Carbono tipo Diamante (Diamond Like Carbon - DLC). Da mesma forma, se ele possui maiores concentrações de ligações sp^2 , suas características serão semelhantes às do grafite, sendo designado como Carbono Hidrogenado tipo Grafite (Graphite Like a-C:H - GLCH) (BUIJNSTERS *et al.*, 2009). O carbono, na ligação com o oxigênio, apresenta hibridização sp^2 , assim quanto mais espécies oxigenadas temos no filme maior é a tendência deste apresentar a característica do grafite. Pode-se notar que os filmes apresentaram coloração cada vez mais amarelada, reforçando esta hipótese. Em estudos anteriores, com plasma de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}/\text{SF}_6$, utilizando potência de 50 W, foi constatado que os filmes apresentaram estrutura gráfica (MARINS, 2010).

Tabela 7 – Bandas de absorção dos espectros no infravermelho de filmes a-C:H:F obtidos por PECVD.

Grupo	Tipo de vibração	Número de onda (cm⁻¹)	Referência (pág.) (LARKIN, 2011)
CH ₂ -OH	Estiramento de C-O	900-800	103
C=C	Estiramento	1660-1630	81
R-CO ₂	Estiramento assimétrico de C=O	1650-1540	100
Conj-CO-R	Estiramento de C=O	1700-1670	100
-C=C=CH ₂	Estiramento assimétrico de C=C=C	2000-1900	81
C ₂ S=O	Estiramento de S=O	1065-1030	111
CH ₂ -OH	Estiramento de C-O	1090-1000	103
CH ₂ -O-CH ₂	Estiramento assimétrico de C-O-C	1270-1060	104
CF _x	Estiramento C-F	1350-1120	109
CH ₃	Deformação angular assimétrica de R-CH ₃	1470-1440	76
CH ₂	Deformação simétrica fora do plano de O-CH ₂	1390-1340	76
S-OH	Estiramento de O-H	3100-2200	104
R-OH	Estiramento de O-H	3400-3200	104
CH ₂ CH ₃	Estiramento simétrico e assimétrico	2936-2915	76
O=C-H	Estiramento de C-H	2900-2800	76
O-H	Estiramento	3670-3580	125

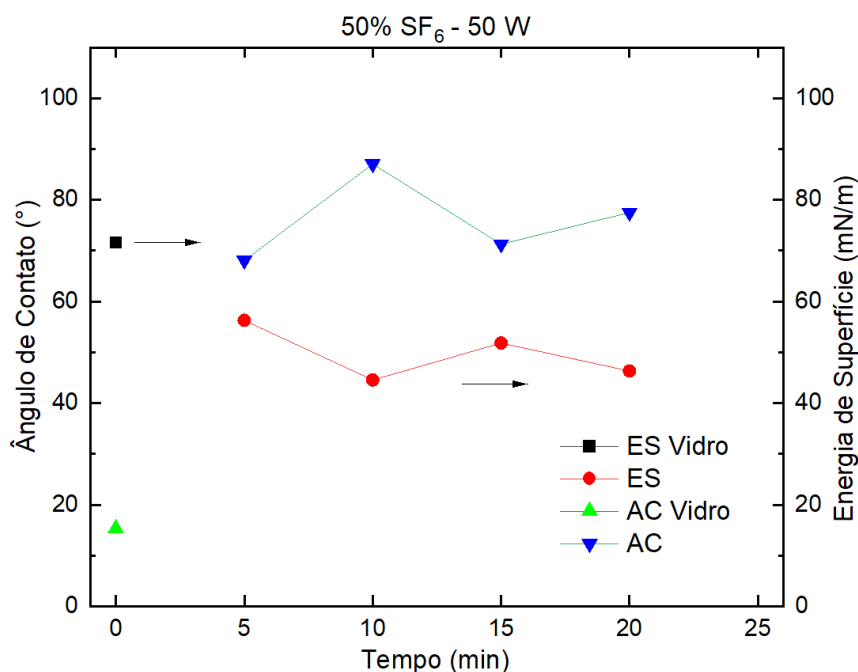
Fonte: Autoria própria.

4.6 Molhabilidade

4.6.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

Na Figura 39 estão representados os ângulos de contato e a energia de superfície dos filmes a-C:H:F depositados em substrato de vidro.

Figura 39 – Ângulo de contato e energia de superfície dos filmes a-C:H:F depositados em substrato de vidro em função dos tempos de deposição.



Fonte: Autoria própria.

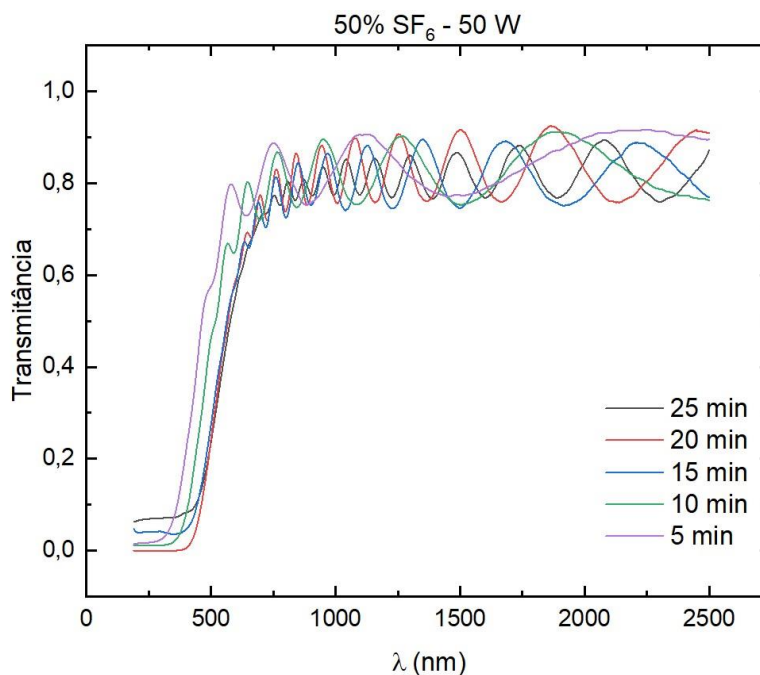
O ângulo de contato do substrato de vidro é em torno de 15°, enquanto o ângulo de contato do filme apresentou valores em torno de 80°. Os filmes são, portanto, hidrofílicos porque apresentam ângulos de contato menor do que 90°. A exceção é o filme com tempo de deposição de 25 min. Neste filme não foi possível medir o ângulo, pois a gotícula se desmanchou ao tocar o filme. O valor da energia de superfície do filme foi $\sim 50 \text{ mNm}^{-1}$. Como não foi possível medir o ângulo para tempo de 25 min, o valor da energia não foi apresentado. Este resultado confirma a formação de filmes hidrofílicos. O aumento da energia de superfície pode ser devido a grupos hidrofílicos como aqueles ligados ao grupo $-\text{OH}$. Grupos contendo radicais metil ($-\text{CH}_3$) e o flúor tem a tendência de abaixar a energia de superfície. A variação apresentada pelo ângulo de contato

e pela energia de superfície pode ser possivelmente explicada em termos do efeito combinado relacionado aos grupos CH₃, F e O, que podem se distribuir de forma não homogênea na superfície dos filmes, e o efeito da rugosidade, fato já relatado na literatura (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008). Um estudo, utilizando plasma de C₂H₂/SF₆/Ar relatou um ângulo de contato ~75° quando a concentração de SF₆ foi 50% (OLIVEIRA NETO, 2012). Outro estudo com gases C₂H₄ / 50% C₆F₆, potência de 200 W, mostrou uma energia superficial de ~29 mNm⁻¹ (LOPES *et al.*, 2008).

4.7 Propriedades Óticas

A Figura 40 apresenta os espectros obtidos por UV-Vis dos filmes a-C:H:F depositados em substratos de quartzo. Percebe-se, em todos os tempos de deposição, as franjas de interferências na região de baixa absorção, que possibilitam o cálculo dos índices de refração.

Figura 40 – Espectros de transmitância por UV-Vis para filmes a-C:H:F obtidos por PECVD.

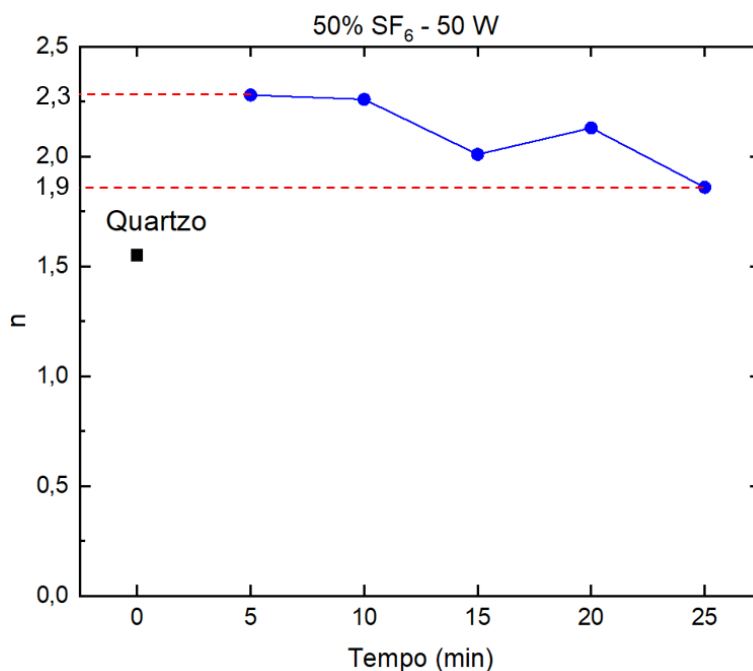


Fonte: Autoria própria.

4.7.1 Índice de Refração

A Figura 41 mostra os índices de refração determinados para os filmes a-C:H:F.

Figura 41 – Índices de refração dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função dos tempos de deposição.



Fonte: Autoria própria.

Os índices de refração dos filmes apresentaram valores maiores em relação ao quartzo ($n=1,55$) em todas as deposições, com tendência de queda em função dos tempos de deposição.

Nestas deposições, o índice de refração varia de forma direta com a concentração de flúor detectada pelo EDS, ou seja, ele aumenta quando a concentração de flúor aumenta. Este comportamento é inverso aos resultados já relatados em estudos anteriores, onde foi constatado que o índice de refração cai de $\sim 1,75$ para $\sim 1,50$ quando, em plasmas de $C_2H_2-SF_6$, a porcentagem de SF_6 aumenta de zero a 40% (DURRANT; MOTA; MORAES, 1992).

Como estamos mantendo constante a concentração de SF_6 , o índice de refração deveria se manter mais ou menos constante. Uma explicação possível para a variação do índice pode ser devido ao aquecimento do substrato que foi observado durante as deposições, conforme aumentou o tempo de deposição, porém isto deve ser investigado. No estudo referenciado acima foi utilizado um sistema de resfriamento durante as deposições.

4.7.2 Gap Ótico

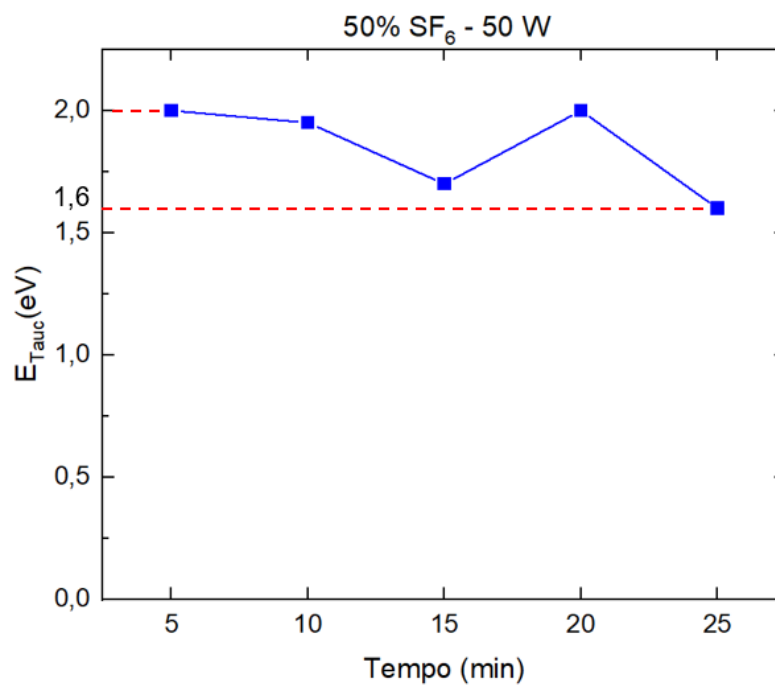
O gap ótico está relacionado à condução elétrica do material. Quanto maior o gap ótico, maior a energia necessária para elevar os elétrons da camada de valência para a camada de condução. Portanto, maiores gaps óticos indicam menor condutividade elétrica do filme (LOPES, 2021). A variação do coeficiente de absorção com a energia do fóton e o gap ótico conforme o método de Tauc estão representados no Apêndice-C. Na Figura 42 está apresentada a variação do gap ótico com os tempos de deposição. O gap variou a partir de um valor inicial de 2,0 a 1,6 eV, com tendência de queda. Podemos entender o comportamento do gap ótico conforme a variação do carbono (com gap ótico igual a 3,7 eV) no filme (LOPES, 2021). Espera-se um gap ótico maior para maiores teores de carbono. O gap ótico também está ligado à concentração de flúor no plasma.

De fato, em trabalhos anteriores (DURRANT; MOTA; MORAES, 1992), com a utilização dos gases C_2H_2 e SF_6 , foi demonstrado que o gap ótico aumentou de 2,5 para 2,9 quando a proporção de SF_6 aumentou de 0 a 40% (neste caso foi o gap E_{04}). Então, estudamos o comportamento do gap E_{04} e o mesmo variou muito pouco, de 2,4 para 2,7 eV, mais de acordo com nossas previsões. O gráfico correspondente da evolução do gap E_{04} ao longo dos tempos de deposição está no Apêndice-C.

Existe um outro estudo que mostra uma tendência na queda do gap ótico E_{04} , com a proporção de hibridização sp^2 em filmes do tipo a-C:H (OPPEDISANO; TAGLIAFERRO, 1999).

Em nossas deposições a concentração de SF_6 é constante, portanto não é esperado que o gap ótico varie muito, pois a variável é somente o tempo de deposição. Então, como o gráfico não demonstra esta tendência, é possível que outros fatores estejam influenciando no comportamento do gap. O fator de aquecimento do substrato relatado acima é também uma variável importante neste caso, principalmente para tempos acima de 10 min de deposição, e que deve ser investigada.

Figura 42 – Gap óptico dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função dos tempos de deposição.



Fonte: Autoria própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES – 2ª ETAPA DE EXPERIMENTOS

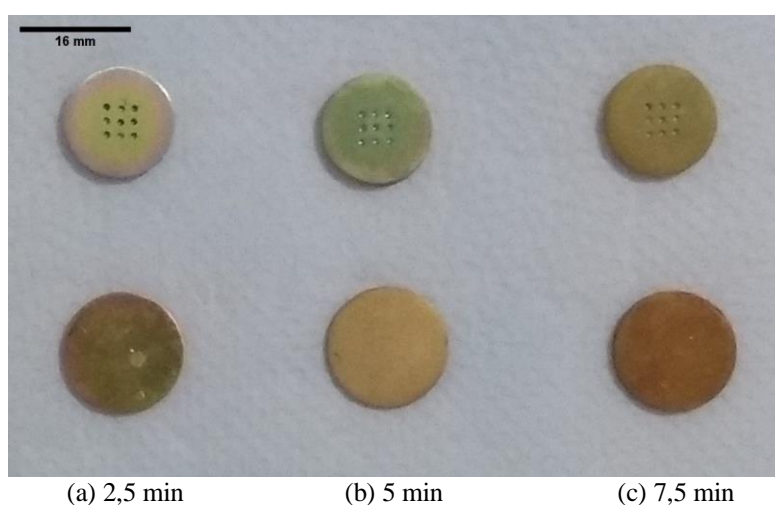
Nesta seção serão relacionados os parâmetros de deposição dos filmes e as suas caracterizações referentes à segunda etapa de experimentos, seguindo a mesma sequência da etapa anterior. Todas as caracterizações se referem aos filmes depositados com a proporção de SF₆ de 30%, potência de 50 W e tempo de deposição variando entre 2,5 a 15 min, totalizando seis filmes.

5.1 Resultados das Deposições

Nestas deposições, os filmes a-C:H:F apresentaram estabilidade e boa aderência ao longo do tempo. Os filmes obtidos podem ser visualizados nas Figuras 43 e 44.

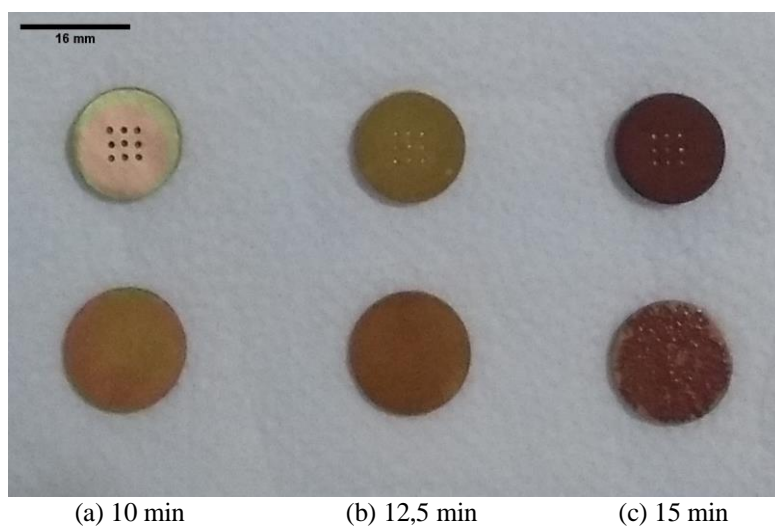
Percebe-se uma mudança na coloração destes filmes. A grande diferença aqui é que, diferentemente das primeiras deposições, estes filmes não deslocaram, com exceção do filme depositado no substrato de bronze com tempo de deposição de 15 min, onde ocorreu um deslocamento parcial. Existe um estudo envolvendo plasma dos gases C₂H₂ e CF₄ (CF₄ em torno de 33%), onde uma espessura típica do filme foi limitada a 1 μm para evitar a delaminação do filme (LAMPERTI; OSSI, 2003).

Figura 43 – Imagens dos filmes a-C:H:F depositados com variação do tempo de deposição entre 2,5 - 7,5 min.



Fonte: Autoria própria.

Figura 44 – Imagens dos filmes a-C:H:F depositados com variação do tempo de deposição entre 10 - 15 min.



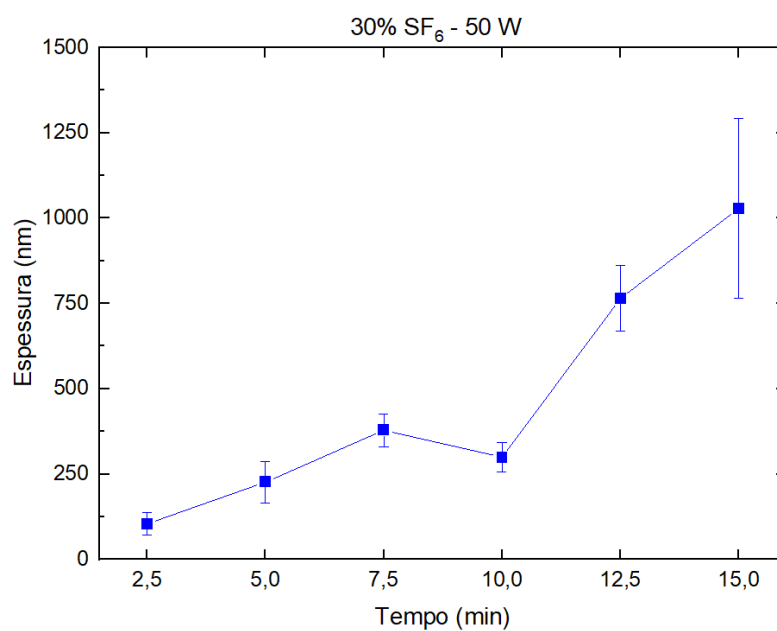
Fonte: Autoria própria.

5.2 Perfilometria

5.2.1 Taxa de Deposição

A Figura 45 mostra a espessura dos filmes a-C:H:F em função dos tempos de deposição.

Figura 45 – Espessura dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.

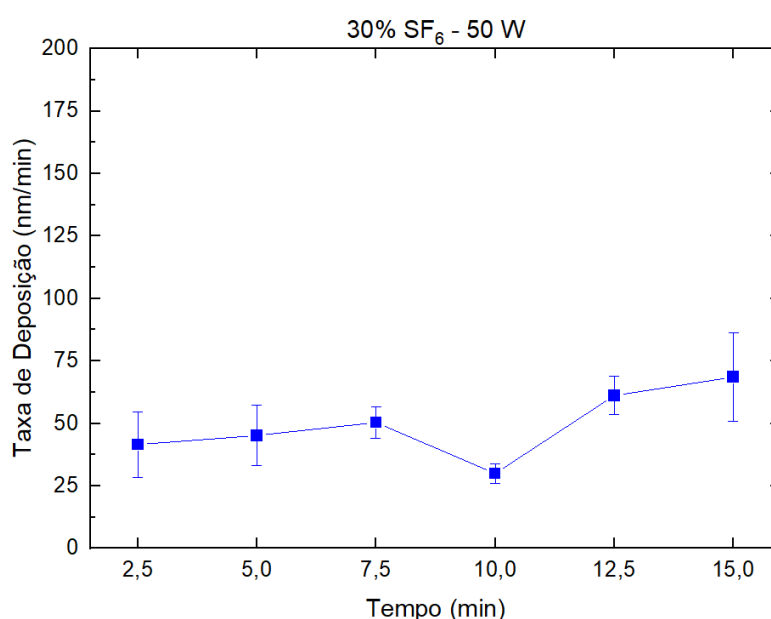


Fonte: Autoria própria.

A observação desta figura nos mostra que, em geral, a espessura aumenta com os tempos

de deposição, mostrando novamente uma tendência para um comportamento linear. Há um desvio desta tendência para tempo de 10 min. Um fator que pode estar influenciando para este efeito é um certo aquecimento do reator percebido durante as deposições, já que o substrato não é refrigerado, o que se traduziria numa diminuição relativa também para os tempos acima de 10 min, além da precisão dos equipamentos, mas isto e a influência da variação de outros parâmetros precisaria ser investigado.

Figura 46 – Taxa de deposição dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.



Fonte: Autoria própria.

A partir das medidas das espessuras dos filmes, foram calculadas as taxas de deposição, que estão representadas na Figura 46. Assim, a taxa de deposição apresentou um valor médio em torno de 50 nm/min e uma leve tendência de aumento com o tempo de deposição. Um estudo revelou uma taxa de deposição acima de ~30 nm/min, utilizando plasma de C₂H₂/SF₆/Ar quando a concentração de SF₆ foi 30% (OLIVEIRA NETO, 2012).

5.2.2 Rugosidade

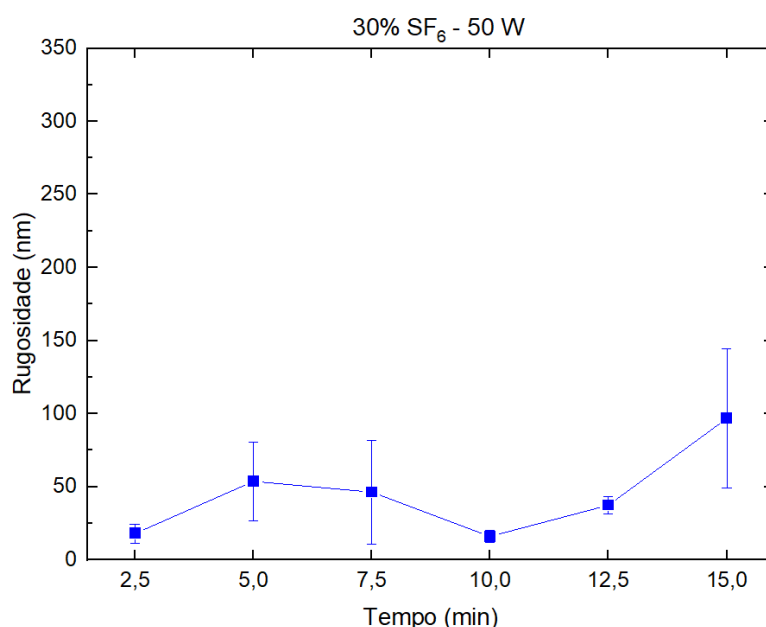
A Figura 47 mostra a rugosidade aritmética dos filmes em função do tempo de deposição.

A rugosidade apresentou uma certa variação ao longo dos tempos, com um valor médio

~60 nm. A Tabela 8 apresenta um resumo comparativo em relação à concentração de SF₆ para a espessura, taxa de deposição e rugosidade nos tempos de 5, 10 e 15 min. Observa-se que os valores da espessura, taxa de deposição e rugosidade são bem maiores para a primeira etapa de deposições (50% de SF₆). Em relação às primeiras deposições, a taxa de deposição diminuiu 54%, 64% e 32% e a redução na rugosidade foi de 72%, 93% e 60% para tempo de 5, 10 e 15 min, respectivamente.

A queda na taxa pode ser devida a um processo de *etching* mais intenso. Uma concentração menor de espécies adsorvidas na superfície pode ter causado a queda na rugosidade.

Figura 47 – Rugosidade dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função do tempo de deposição.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 – Resumo comparativo de espessura, taxa e rugosidade para os filmes a-C:H:F depositados por PECVD.

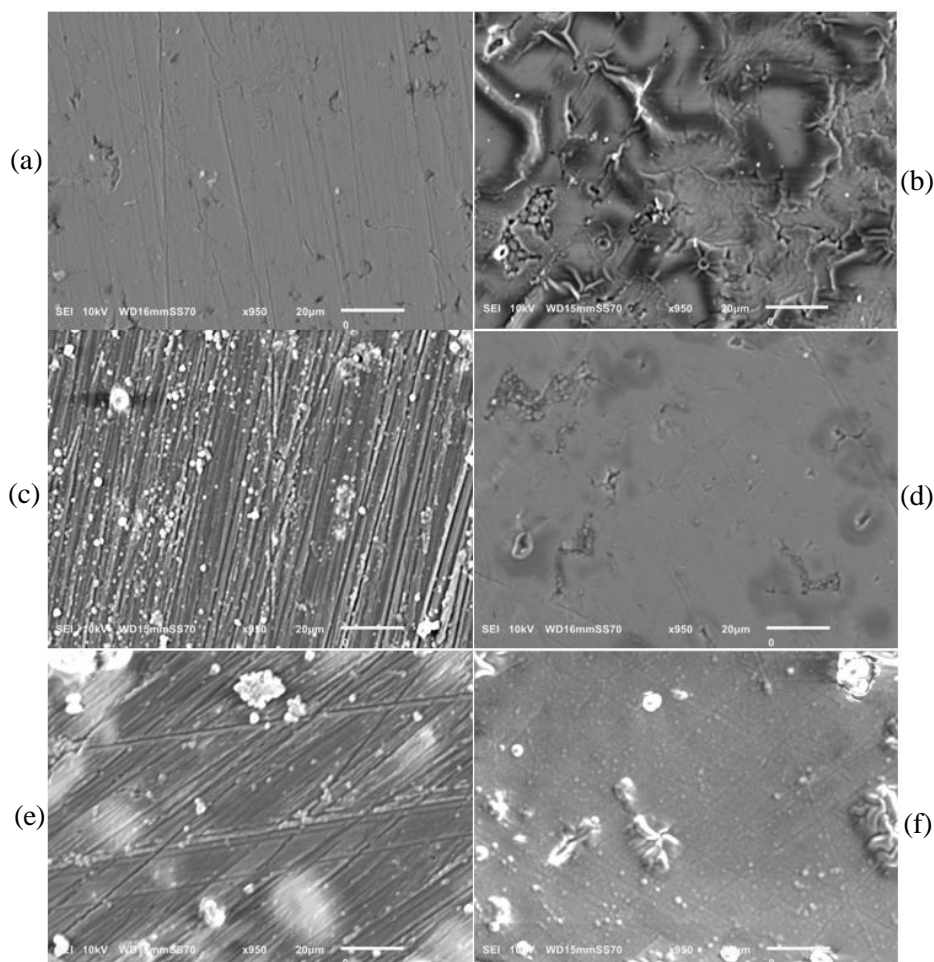
Tempo (min)	(%) SF ₆	Espessura (nm)	Taxa de Deposição (nm/min)	Rugosidade (nm)
5	50	495 ± 79	99 ± 16	199 ± 31
	30	226 ± 61	45 ± 12	54 ± 27
10	50	840 ± 166	84 ± 17	231 ± 36
	30	299 ± 43	30 ± 4	16 ± 4
15	50	1508 ± 229	100 ± 15	244 ± 42
	30	1028 ± 264	69 ± 18	97 ± 48

Fonte: Autoria própria.

5.3 Microestrutura

Substrato de bronze poroso

Figura 48 – Micrografias obtidas por MEV (950x) dos filmes a-C:H:F depositados em substrato de bronze poroso, com tempo de (a) 2,5 min, (b) 5 min, (c) 7,5 min, (d) 10 min, (e) 12,5 min e (f) 15 min.



Fonte: Autoria própria.

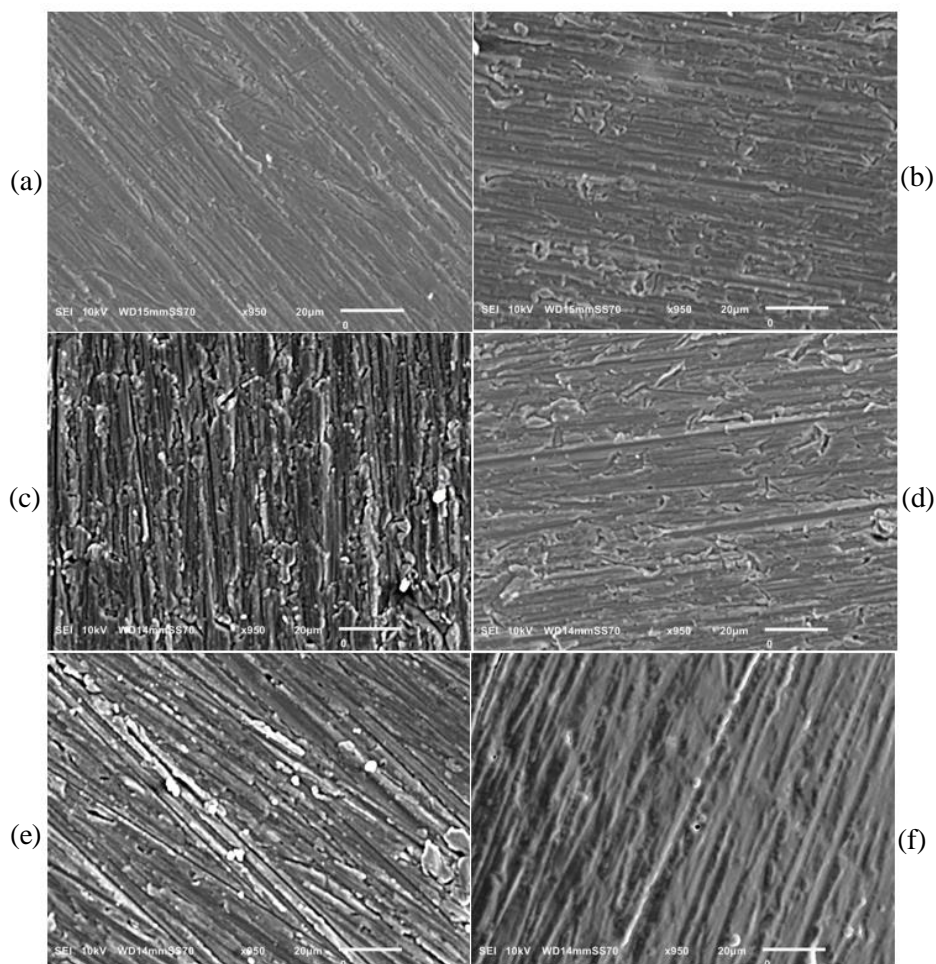
A Figura 48 apresenta as micrografias obtidas por MEV dos filmes a-C:H:F depositados em substratos de bronze poroso. Nota-se a presença de partículas, com morfologia globular em sua maioria, em quantidade e tamanhos variados, isoladas ou formando aglomerados.

Os filmes 48(a), (b) e (d) não cobriram todos os poros do substrato. Por meio do software ImageJ, observamos para o filme 48(c) partículas com tamanho em torno de 1 a 2,5 μm e densidade 8400 mm^{-2} . Em relação ao filme 48(e), observa-se a presença de um grupo de partículas com tamanho ao redor de 2 a 12 μm . O filme 48(f) tem a presença de alguns aglomerados de partículas,

com tamanho médio em torno de 3 a 15 μm .

Substrato de alumínio – na superfície

Figura 49 – Micrografias obtidas por MEV (950x) dos filmes a-C:H:F depositados em substrato de alumínio, na superfície, com tempo de (a) 2,5 min, (b) 5 min, (c) 7,5 min, (d) 10 min, (e) 12,5 min e (f) 15 min.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 49 apresenta as micrografias obtidas por MEV dos filmes a-C:H:F depositados em substratos de alumínio, na superfície. Observa-se que os filmes 49(a), 49(b), 49(d) e 49(f) depositaram-se de forma bem uniforme e homogênea no substrato. Os filmes 49(c) e 49(e) apresentam partículas globulares com tamanho em torno de 1 a 4 μm .

Observa-se na Figura 50 as micrografias obtidas por MEV dos filmes a-C:H:F depositados em substratos de alumínio, dentro dos furos. Nota-se a presença de regiões mais claras.

Verificando a composição química de algumas destas regiões claras, foi constatado que houve pouca variação em relação à região circunvizinha. Estes filmes não apresentaram partículas

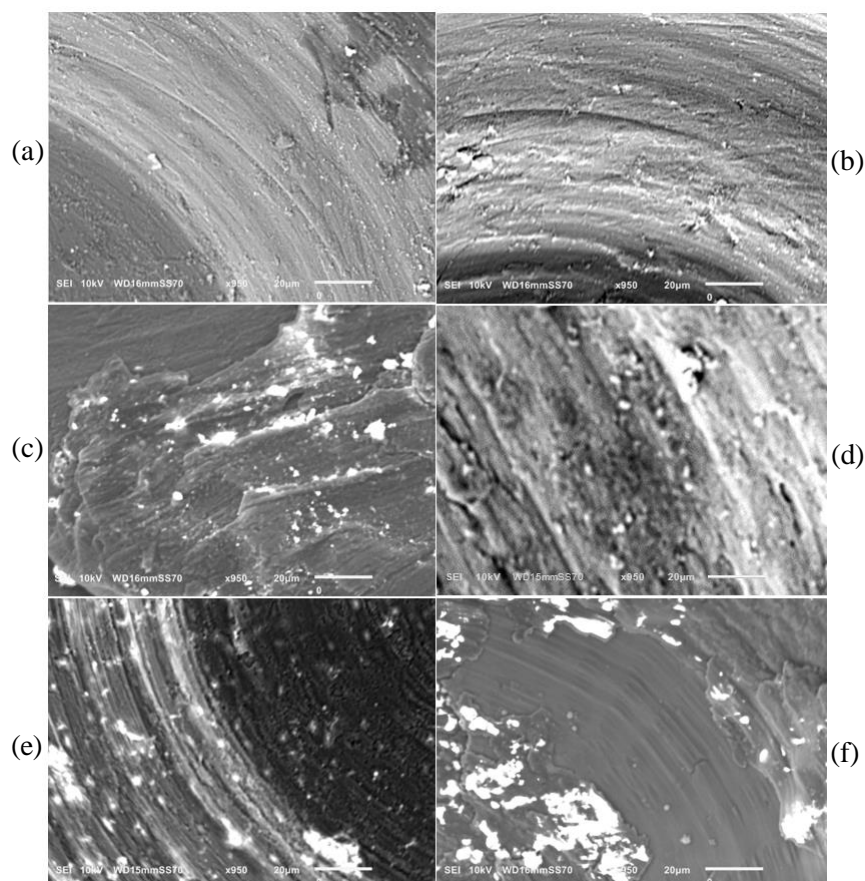
como os outros filmes. O filme 50(f) apresenta uma morfologia mais uniforme.

Comparando-se as deposições nos substratos da primeira etapa de experimentos, com os filmes desta segunda etapa, estes não geraram filmes porosos, e apresentaram bem menos partículas, sendo apenas constatadas algumas descontinuidades nas deposições dentro dos furos.

Assim, os filmes desta segunda etapa são morfologicamente mais uniformes e homogêneos.

Substrato de alumínio – dentro dos furos

Figura 50 – Micrografias obtidas por MEV (950x) dos filmes a-C:H:F depositados em substrato de alumínio, dentro dos furos, com tempo de (a) 2,5 min, (b) 5 min, (c) 7,5 min, (d) 10 min, (e) 12,5 min e (f) 15 min.



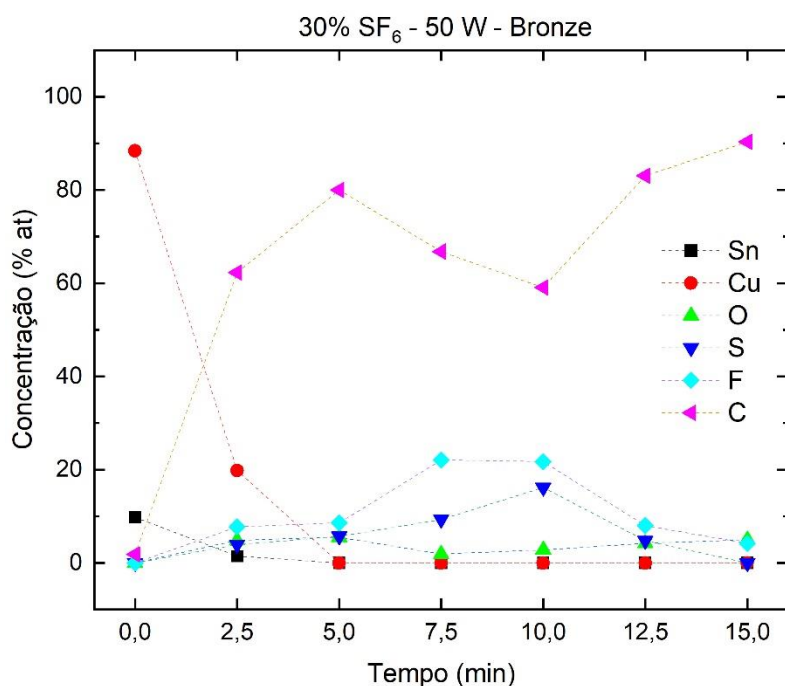
Fonte: Autoria própria.

5.4 Composição Química

Substrato de bronze

A Figura 51 apresenta as concentrações atômicas, obtidas por EDS, dos elementos que compõem o filme a-C:H:F depositado em substrato de bronze. A concentração de C é alta e varia um pouco mais em relação às primeiras deposições. O F possui uma concentração máxima em torno de 20%. Foi detectado O no filme, com uma concentração máxima de 5%. Com relação ao S, apresentou um valor máximo de 16%. No tempo de 2,5 min aparece uma concentração de Cu oriunda do substrato devido à penetração do feixe de elétrons. Conforme o substrato vai sendo coberto pelo filme, com o aumento do tempo de deposição, o conteúdo de cobre vai diminuindo.

Figura 51 – Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de bronze. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.



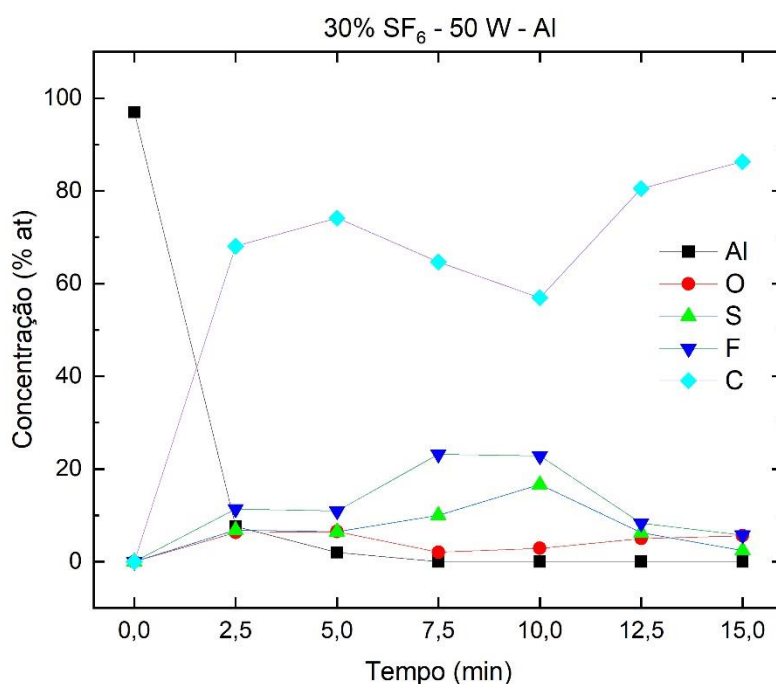
Fonte: Autoria própria.

Substrato de alumínio – na superfície

A Figura 52 apresenta as concentrações atômicas, obtidas por EDS, dos elementos que compõem o filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, na superfície. A concentração de C apresenta a mesma forma de variação das deposições no substrato de bronze, diferindo pelos

valores um pouco mais baixos. Com relação ao F, apresentou também a mesma forma, com uma concentração máxima de 23%. Também foi detectado O, apresentando um máximo de 5%. O elemento S, encontrado em todas as deposições, apresentou um máximo de 16%. A concentração do alumínio diminui a medida que o substrato vai sendo coberto pelo filme.

Figura 52 – Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, na superfície. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.



Fonte: Autoria própria.

Substrato de alumínio – dentro dos furos

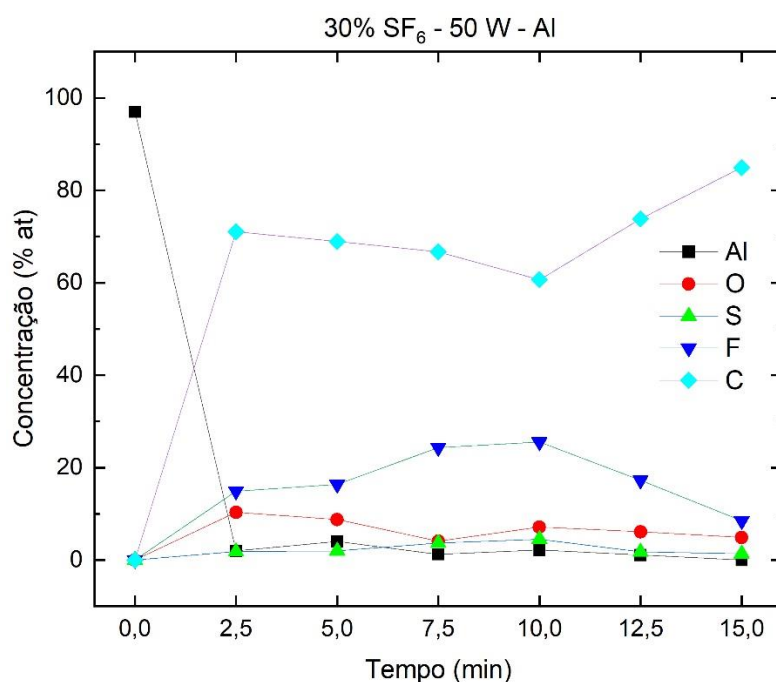
A Figura 53 apresenta as concentrações atômicas, obtidas por EDS, dos elementos que compõem o filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, dentro dos furos. A concentração de C apresentou uma faixa de variação menor. Como pode ser observado, estes filmes apresentaram maior concentração de F, com um valor máximo de 25%. Em relação ao elemento O, apresentou um máximo de 10%, superior às outras deposições. O elemento S tem uma concentração máxima de 5%. As deposições dentro dos furos apresentaram, portanto, um teor maior de oxigênio e flúor. Com relação à variação conjunta entre carbono e flúor, ocorre o mesmo processo nestas deposições, ou seja, quando o carbono aumenta, o flúor diminui, indicando

incorporação de flúor no filme.

Um fato importante a se mencionar é que, para as deposições com uma concentração de SF₆ na alimentação de 30%, o conteúdo de flúor é maior do que para as deposições com 50% de SF₆. Isto demonstra que a fixação de F no filme não depende exclusivamente da relação [F]/[C] inicial do monômero na descarga do plasma. De fato, conforme varia a concentração de SF₆ na descarga, pode haver modificação da função de distribuição de energia dos elétrons (FDE) e na densidade de elétrons, principalmente dos elétrons de alta energia.

Uma diminuição da FDE poderia, por exemplo, conduzir a uma diminuição de sítios ativos na superfície do polímero em crescimento e portanto à menor fixação de F no filme. Por outro lado, em nosso reator, um superfície relativamente grande do polímero poderia interagir com o plasma, uma vez que a deposição dos filmes poliméricos usualmente acontece não apenas no substrato, mas também nas paredes do reator. Assim, a contribuição da superfície do polímero à presença de H e F atômicos na fase gás não deve ser desconsiderada.

Figura 53 — Concentração dos elementos no filme a-C:H:F depositado em substrato de alumínio, dentro dos furos. A concentração no tempo 0 min corresponde à composição química do substrato.

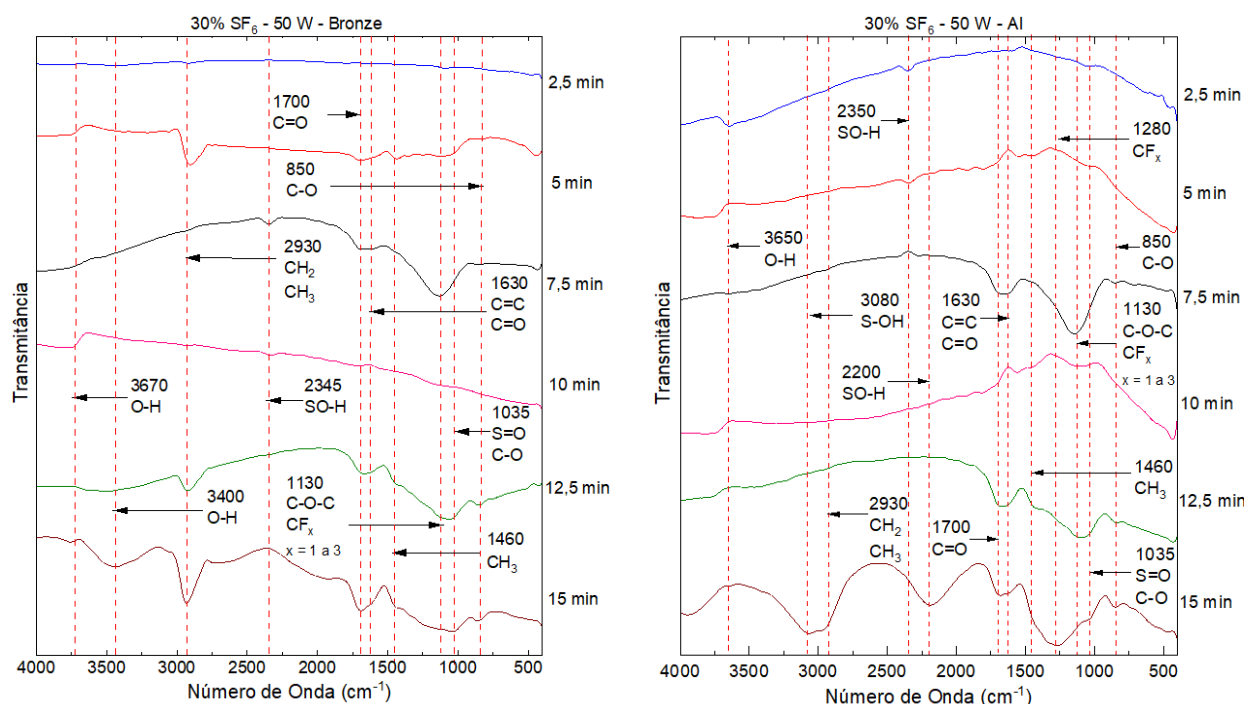


Fonte: Autoria própria.

5.5 Caracterização Estrutural (Grupos Funcionais)

A Figura 54 mostra os espectros obtidos por IRRAS para os filmes a-C:H:F depositados em substratos de bronze poroso e alumínio. As bandas de absorção estão identificadas e referenciadas na Tabela 7.

Figura 54 – Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes a-C:H:F produzidos por PECVD em diferentes tempos de deposição nos substratos de bronze poroso (à esquerda) e alumínio (à direita).



Fonte: Autoria própria.

Observamos novamente que, para o mesmo filme depositado em substratos diferentes, a forma das bandas de absorção diferem bastante.

O espectro do filme depositado em 2,5 min para o bronze não é bem definido. Bandas de absorção típicas relacionadas a modo de estiramento simétrico e assimétrico de grupos CH_2 e CH_3 (2930 cm^{-1}), aparecem nos tempos de 5, 12,5 e 15 min para bronze e no tempo de 15 min para alumínio.

Outras absorções são devido à estiramento do grupo C–F entre 1120 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , bem evidente nos tempos de 7,5, 12,5 e 15 min nos dois substratos. Temos ainda presente absorção

do grupo hidroxila (3400 cm^{-1} e 3080 cm^{-1}) devido à modo de estiramento de OH, e carbonila (1630 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}), correspondentes a modos de estiramento assimétrico e simétrico de C=O.

Deformação angular assimétrica de CH_3 em 1460 cm^{-1} foi detectada e apresenta bandas com fraca absorção neste modo.

Observa-se ainda a presença da absorção no modo de estiramento do grupo C=C (1630 cm^{-1}) superposto ao C=O. A forma da banda dos grupos C-F e C-H varia ao longo dos tempos de deposição, de maneira que, em geral, para tempos maiores os sinais são mais claros.

Em comparação às deposições da primeira etapa, nos filmes da segunda etapa observa-se uma maior incorporação do elemento S ligado ao grupo OH. Comparando filmes para tempo de 5 min, a banda do grupo C-F é mais evidente no espectro aqui apresentado para o substrato de bronze, porém apresenta um sinal de absorção mais claro na primeira deposição para o substrato de alumínio. A banda de absorção para o grupo C-H é mais clara nos primeiros filmes.

Para tempo de 10 min, ambos os grupos C-F e C-H apresentam maiores bandas na primeira deposição. Em relação ao tempo de 15 min, o sinal da banda de C-F é mais forte no presente espectro, enquanto a banda do grupo metil apresenta um sinal mais forte no primeiro.

Observa-se novamente a presença de oxigênio em todos os tempos de deposição, cujos motivos já foram explicados anteriormente.

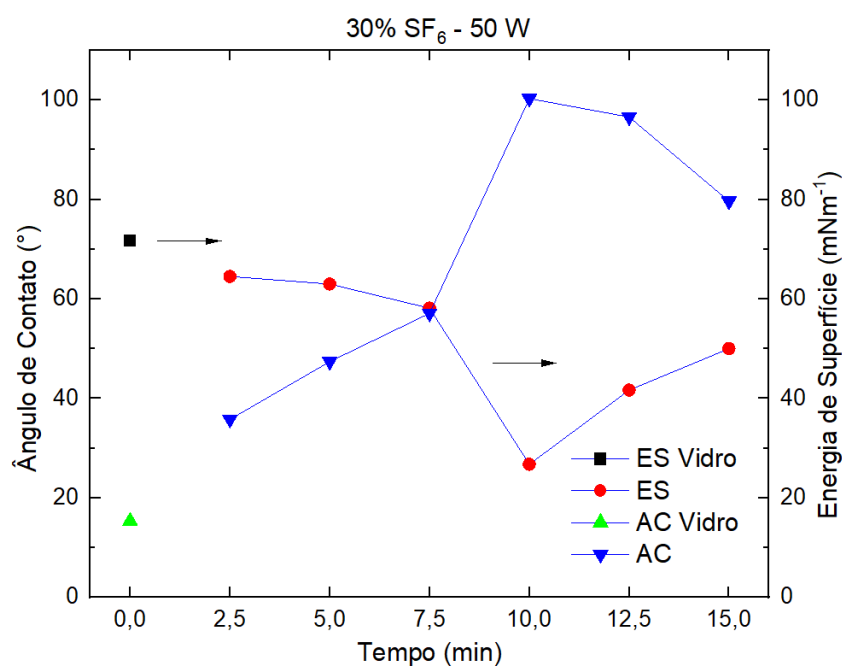
Nos espectros aqui apresentados, as bandas de absorção não apresentam uma variação sistemática em função dos tempos de deposição.

5.6 Molhabilidade

5.6.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

Na Figura 55 estão representados os ângulos de contato e a energia de superfície dos filmes a-C:H:F depositados em substrato de vidro.

Figura 55 — Ângulo de contato e energia de superfície dos filmes a-C:H:F depositados em substrato de vidro em função dos tempos de deposição.



Fonte: Autoria própria.

O ângulo de contato dos filmes tende a aumentar com o tempo de deposição até o tempo de 10 min e depois tem uma tendência de queda. Os filmes são hidrofílicos, exceto aqueles nos tempos de 10 e 12,5 min. O Pico em 10 e 12,5 min pode ser devido ao F, que apresenta uma concentração mais alta nestes tempos de deposição, já que este aumenta o caráter hidrofóbico. O oxigênio é fator redutor do ângulo de contato e os grupos contendo radicais metil ($-CH_3$) é um fator de aumento do ângulo de contato. Comparando com os filmes da primeira etapa, para 5, 10 e 15 min, o primeiros filmes resultaram em ângulos de contato de 68° , 87° e 71° , respectivamente, enquanto que os filmes aqui apresentados resultaram em ângulos de contato de 47° , 100° e 80° . A energia de superfície do filme variou dentro de uma faixa de 26 a 65 mNm^{-1} . Comparando as duas etapas, para tempo de 5, 10 e 15 min, os primeiros filmes deram valores de energia de superfície

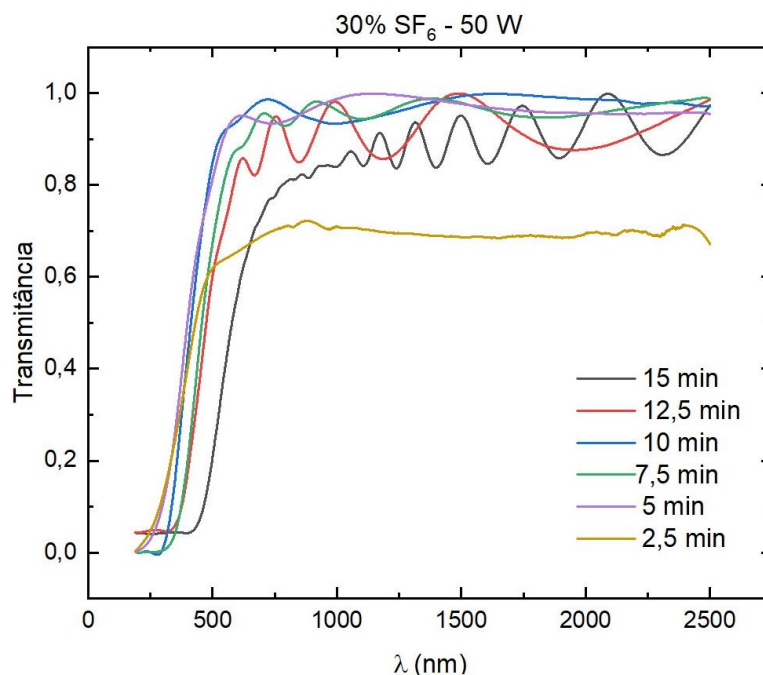
de 56, 45 e 52 mNm⁻¹, respectivamente, enquanto que nos últimos foi de 63, 26 e 50 mNm⁻¹, bem próximas, exceto para 10 min, porque nestas deposições o conteúdo de flúor é maior, e tem a tendência de abaixar a energia de superfície. Um estudo, utilizando plasma de C₂H₂/SF₆/Ar relatou um ângulo de contato ~80° quando a concentração de SF₆ foi 30% (OLIVEIRA NETO, 2012).

Outro estudo com gases C₂H₄ / 30% C₆F₆, potência de 200 W, mostrou uma energia superficial de ~32 mNm⁻¹ (LOPES *et al.*, 2008).

5.7 Propriedades Óticas

A Figura 56 apresenta os espectros obtidos por UV-Vis dos filmes a-C:H:F depositados em substratos de quartzo. Percebe-se, em todos os tempos de deposição, as franjas de interferências na região de baixa absorção, sendo menos evidente para o filme no tempo de 2,5 min devido à espessura mais fina (~104 nm).

Figura 56 – Espectros de transmitância por UV-Vis para filmes a-C:H:F obtidos por PECVD.

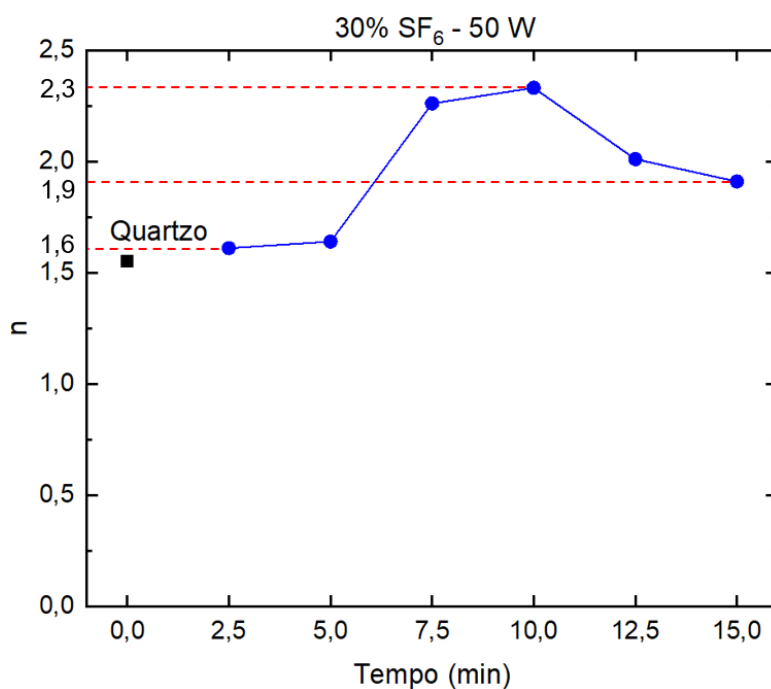


Fonte: Autoria própria.

5.7.1 Índice de Refração

A Figura 57 mostra os índices de refração determinados para os filmes a-C:H:F.

Figura 57 – Índices de refração dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função dos tempos de deposição.



Fonte: Autoria própria.

Os índices de refração dos filmes apresentaram valores maiores em relação ao quartzo ($n=1,55$) em todas as deposições. Observa-se que o índice de refração aumenta de 1,61 para 2,33 até o tempo de 10 min, diminuindo a partir deste valor para 1,91 no tempo de 15 min. De forma similar, o índice de refração apresenta o mesmo comportamento conforme a concentração de flúor fornecida pela análise de EDS. Estes resultados não estão de acordo com estudos anteriores, como já foi mencionado. Além disso, como a única variável é o tempo de deposição, não deveria variar tanto. Os fatores que podem estar influenciando a variação do índice de refração ao longo dos tempos de deposição já foram mencionados na seção 4. Comparando as duas etapas, os valores dos índices dos primeiros filmes, para tempos de 5, 10 e 15 min, resultaram em 2,28, 2,26 e 2,01, respectivamente. Os filmes desta segunda etapa apresentaram valores de 1,64, 2,33 e 1,91.

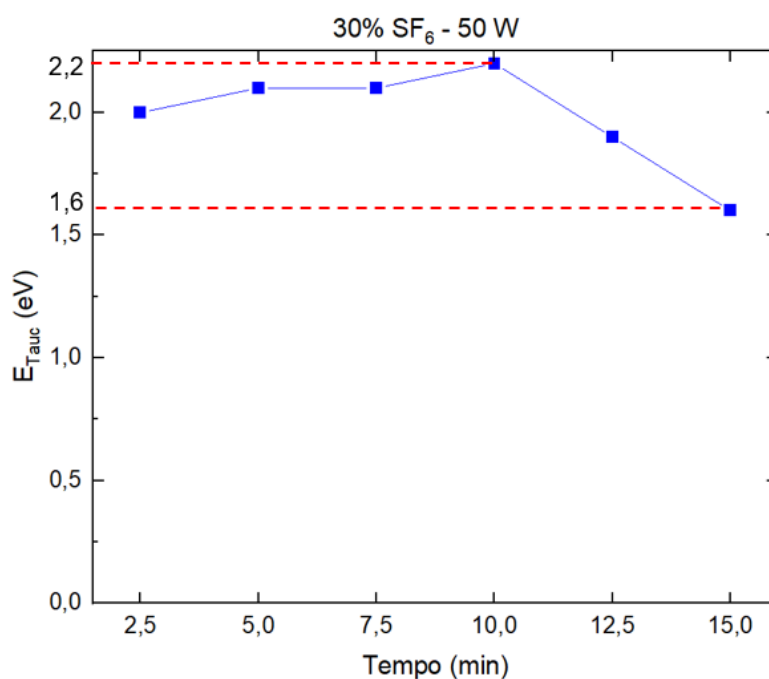
Utilizando os gases $C_2H_2/30\% SF_6$ e potência de 12 W, uma pesquisa mostrou um índice de refração de 1,6 (DURRANT; MOTA; MORAES, 1992). Num outro trabalho, com os gases

C_6H_6 / 28% SF_6 e potência de 45 W, o índice de refração foi de 1,5 (TURRI *et al.*, 2013).

5.7.2 Gap Ótico

A variação do coeficiente de absorção com a energia do fóton e o gap ótico conforme o método de Tauc estão representados no Apêndice-C. Na Figura 58 está apresentada a variação do gap ótico com os tempos de deposição. O gap aumentou a partir de um valor inicial de 2,0 eV no tempo de 2,5 min para 2,2 eV no tempo de 10 min, diminuindo a partir deste valor para 1,6 eV no tempo de 15 min. Comparando as duas etapas, o gap ótico da etapa anterior resultou, para tempos de 5, 10 e 15 min nos valores 1,63, 1,87 e 1,60 eV, sendo que para esta segunda etapa os valores foram 2,1 , 2,2 e 1,6 eV, respectivamente. Da mesma forma, estes resultados não estão de acordo com estudos anteriores, e os motivos que podem estar influenciando o gap foram mencionados na seção 4. Um estudo da evolução do gap ótico E_{04} está no Apêndice-C para referência. Observa-se que o gap E_{04} aumenta até o tempo de 12,5 min, para então diminuir até o tempo de 15 min. Turri *et. al* (TURRI *et al.*, 2013), utilizando os gases C_6H_6 / 28% SF_6 e potência de 45 W, mostraram um gap ótico de Tauc ao redor de 2,41 eV.

Figura 58 – Gap ótico dos filmes a-C:H:F obtidos por PECVD em função dos tempos de deposição.



Fonte: Autoria própria.

6 CONCLUSÕES

Foram obtidos filmes a-C:H:F em todas as deposições.

Na primeira etapa de deposições, a determinação do índice de porosidade foi feita para o filme depositado para tempo de 10 min, no substrato de alumínio, dentro dos furos. Na segunda etapa de deposições, os filmes depositados para tempos de 2,5, 5 e 10 min não cobriram todos os poros do substrato de bronze.

Com o uso do Software ImageJ, foi possível caracterizar as partículas e poros na superfície dos filmes.

Análise de EDS confirmou a presença do elemento C em alta concentração (máx. ~90 % at.), F (máx. ~23 % at.), além de O (máx. ~5 % at.) e S (máx. ~16 % at.).

Os estudos iniciais produziram filmes propensos ao deslocamento. Para evitar isso, o tempo de deposição deve ser inferior a 15 min, correspondendo a espessuras menores que 1 μm , aproximadamente, para uma concentração de SF_6 em torno de 30% na alimentação.

Quase todos os filmes apresentaram caráter hidrofílico, apesar da presença de F no filme.

Pelo comportamento de variação do índice de refração e gap ótico, ficou evidente a necessidade de verificar o grau de influência da temperatura do substrato nas deposições, bem como outros fatores, para confirmar os dados aqui apresentados.

Estudos futuros poderiam investigar as relações entre o ambiente do plasma e a composição e propriedades de filmes finos polimerizados a plasma com o auxílio da técnica de espectroscopia de emissão ótica e actinometria, muito utilizadas em estudos anteriores (DURRANT; MOTA; MORAES, 1992), bem como análises quantitativas elementares como o trabalho de Lanford e Rand (LANFORD; RAND, 1978), a fim de confirmar as hipóteses aqui levantadas e outras que poderão surgir. Análises por espectroscopia Raman ajudariam a identificar hibridizações dos tipos sp^2 e sp^3 .

REFERÊNCIAS

- ALLCROM. **Conhecendo os tipos de feixes para espectrofotômetro**. [S. l.]: ALLCROM, 26 abr. 2024. Disponível em: <https://pt.linkedin.com/pulse/conhecendo-os-tipos-de-feixes-para-espectrofotometro-allcrom-ptbmf>. Acesso em: 30 abr. 2024.
- AMORIM, M. K. M. **Tratamentos a plasma para a modificação de polímeros convencionais e polímeros depositados a plasma**. Bauru: Dissertação de mestrado - UNESP, 2018.
- ARAÚJO, L. B. M. de. **Carbono**. [S. l.]: Manual da Química, [ca. 2021]. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-organica/carbono.htm>. Acesso em: 10 out. 2023.
- ATKINS, P.; JONES L.; LAVERMAN L. **Princípios de química**. 7ª Edição (2018).
- BARRY, J. J. A.; HOWARD, D.; SHAKESHEFF, K. M.; HOWDLE, S. M.; ALEXANDER, M. R. **Using a core–sheath distribution of surface chemistry through 3D tissue engineering scaffolds to control cell ingress**. *Advanced Materials*. 2006, 18, 1406-1410.
- BIEDERMAN, H. **Plasma polymer films**. London: Imperial College Press, 2004.
- BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. third edition. New York: Springer, 2004.
- BUIJNSTERS, J. G. R.; GAGO, I.; JIMÉNEZ, M.; CAMERO, F.; AGULLÓ-RUEDA, C.; GÓMEZ-ALEIXANDRE, C. **Hydrogen quantification in hydrogenated amorphous carbon films by infrared, Raman, and X-ray absorption near edge spectroscopies**. *Jornal Applied Physics*, vol. 105, 2009.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CHAPMAN, B. **Glow discharge processes**. John Wile y & Sons, New York , 1980.
- CISNEROS, J. I. **Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data**. *Applied Optics*, 37, 1998. 5262-5270.
- COSTA, J. R. **A influência da temperatura na estrutura e molhabilidade de filmes finos**. Joinville: Dissertação de mestrado - Universidade do Estado de Santa Catarina, 2016.
- D'AGOSTINO, R.; FAVIA, P.; FRACASSI, F. **Plasma processing of polymers**. Springer Netherlands, 1997.
- D'AGOSTINO, R. (ed.). **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers**. San Diego, CA: Academic Press, 1990.
- DEDONCKER, R.; RIJCKAERT, H.; DEPLA, D. **Sputter deposition of porous thin films from metal/NaCl powder targets**. *Appl. Phys. Lett.* 115, 041601 (2019); doi: 10.1063/1.5112822.
- DRELICH, J.; TERPILOWSKI, K.; CHIBOWSKI, E. **Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials**. *Soft Matter*, Vol. 7, No. 21, 2011, pp. 9804-9828.

DURRANT, S. F.; MOTA, R. P.; MORAES, M. A. B. **Relationships between the plasma environment and the composition and optical properties of plasma-polymerized thin films produced in RF discharges of C₂H₂-SF₆ mixtures.** Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas. Journal of Applied Physics 71, 448 (1992).

DURRANT, S. F.; CASTRO, S. G. C.; MARINEZ, L. E. B.; GALVÃO, D. S.; MORAES, M. A. B. **Structural and optical properties of amorphous hydrogenated fluorinated carbon films produced by PECVD.** Thin Solid Films, Amsterdam, v. 304, p. 149-156, 1997.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.** Physics Review B, v. 61, m. 20, p. 14095-14107, 2000.

GONÇALVES, T. M. **Caracterização de filmes finos obtidos por deposição química assistida a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIID).** Sorocaba: Dissertação de mestrado - UNESP, 2012.

HAWKER, M. J.; PEGALAJAR-JURADO, A.; FISHER, E. R. **Conformal encapsulation of three-dimensional, bioresorbable polymeric scaffolds using plasma-enhanced chemical vapor deposition.** Langmuir, 30, 12328, 2014.

HÜBNER, H. B. **Estimação da rugosidade gerada no processo de fresamento frontal via redes neurais artificiais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.

IMAGEJ. **ImageJ bundled with 64-bit Java 8.** Image Processing and Analysis in Java, [ca. 2007]. Disponível em: <https://imagej.net/ij/download.html>. Acesso em: 20 out. 2023.

INTRANUOVO, F.; GRISTINA, R.; BRUN, F.; MOHAMMADI, S.; CECCONE, G.; SARDELLA, E.; ROSSI, F.; TROMBA, G.; FAVIA, P.; **Plasma processes & polymers**, 11, 184, 2014.

JIN, M. R.; XING, Q. L.; CHEN, Z. K. A Review: **Natural superhydrophobic surfaces and applications.** Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, [Irvine], v. 11, n. 2, p. 110-149, apr. 2020. DOI: 10.4236/jbnb.2020.112008. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=99157>. Acesso em: 04 jun. 2024.

LAMPERTI, A.; OSSI, P. **Systematic study of amorphous hydrogenated and fluorinated carbon films.** Applied Surface Science, v. 205, p. 113-120, 2003.

LANFORD, W. A.; RAND, M. J. **The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride.** Journal of Applied Physics, 49, 1978. 2473-2477.

LANGMUIR, I. **The Interaction of Electron and Positive Ion Space Charges in Cathode Sheaths.** Phys. Rev. 33, 954 (1929).

LARKIN, P. J. **IR and Raman spectroscopy-principles and spectral interpretation.** Elsevier, 2011.

LOPES, B. B.; DAVANZO, C. U.; SCHREINER, W.; DURRANT, S. F. **Controlled fluorination of a-C:F:H films by PECVD of ethylene-hexafluorobenzene mixtures.** Surface & Coatings Technology, 203, 526-529, 2008.

LOPES, J. F. S. C. **Propriedades ópticas e mecânicas de filmes finos A-C:H:Si:O:N e A-C:H:Si:F:N produzidos por deposição a vapor químico assistido por plasma.** Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista, Sorocaba (2021).

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. **Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials.** *Cerâmica* 54 (2008) 174-183.

MARINS, N. M. S. **Efeito da incorporação de flúor nas propriedades de superfície de filmes de a-C:H.** Guaratinguetá: [s.n.], 2010.

NANAKOUDIS, A. **EDX analysis with SEM: How does it work?.** [S. l.]: Thermo Fisher Scientific Inc., 28 nov. 2019. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/edx-analysis-with-sem-how-does-it-work/>. Acesso em: 03 out. 2023.

NEVES, W. de Q. **Caracterização óptica e estrutural de filmes de CdS depositados por banho químico.** Dissertação (Pós-Graduação em Física). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE (2013).

OHRING, M. **Materials science of thin films-deposition & structure.** 2ª Edição (2002).

OLIVEIRA NETO, A. M. **Caracterização química, propriedades ópticas e modelagem de filmes de carbono amorfo hidrogenado halogenado e similares produzidos por deposição à plasma.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista, Sorocaba-SP (2012).

OPPEDISANO, C.; TAGLIAFERRO, A. **Relationship between sp^2 carbon content and E_{04} optical gap in amorphous carbon-based materials.** *Applied Physics Letters*. vol.75. No.23. 1999.

PUMA (Pointwise Unconstrained Minimization Approach).
E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and J. M. Martinez, **Estimation of optical constants of thin films using unconstrained optimization,** *Journal of Computational Physics* 151, pp. 862-880, 1999.
<https://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/>.

RIBEIRO, R. P. **Desenvolvimento e modelagem de uma fonte de plasma intermediário tipo arco deslizante com campo magnético e cátodo cilíndrico entalhado.** Tese (Doutorado em Ciências Físicas), Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2020.

ROBERTSON, J. **Diamond-like amorphous carbon.** *Materials Science and Engineering R* 37, p. 129-281, (2002).

SHENG, Y. J.; JIANG, S.; TSAO, H. K. **Effects of geometrical characteristics of surface roughness on droplet wetting.** *The Journal of Chemical Physics*, 127, 234704, dec. 2007.
DOI: 10.1063/1.2804425. Disponível em:
<https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/127/23/234704/906351/Effects-of-geometrical-characteristics-of-surface?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 04 jun. 2024.

SOUZA, F. L. N. **Filmes super-hidrofóbicos biomimetizados a partir de estruturas hierárquicas da superfície de folhas de espécies vegetais da caatinga.** Dissertação (Mestre em Ciências de Materiais), Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2017.

STEINBRÜCHEL, C. H.; CURTIS, B. J.; LEHMANN, H. W.; WIDMER, R. **Diagnostics of low-pressure oxygen RF plasmas and the mechanism for polymer etching: a comparison of reactive sputter etching and magnetron sputter etching.** IEE Transactions on Plasma Science, PS-14, 1986. 137-144.

TAUC, J.; MENTH, A. **States in the gap.** Journal of Non-Crystalline Solids, 8-10 (1972) 569-585.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Energy-dispersive X-ray spectroscopy.** [S. l.]: Thermo Fisher Scientific, [ca. 2019]. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/eds-technology.html>. Acesso em: 03 out. 2023.

TURRI, R. G.; SANTOS, R. M.; RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C.; BORTOLETO, J. R. R.; SILVA, J. H. D.; ANTONIO, C. A.; DURRANT, S. F. **Optical, mechanical and surface properties of amorphous carbonaceous thin films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition and plasma immersion ion implantation and deposition.** Applied Surface Science 280 (2013) 474-481.

VEECO INSTRUMENTS. **Dektak 150 Profiler User's Manual.** Tucson: Veeco Instruments, 2007. Disponível em: <https://www.equipx.net/uploads/Veeco/Veeco-Dektak-150-user-manual.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2023.

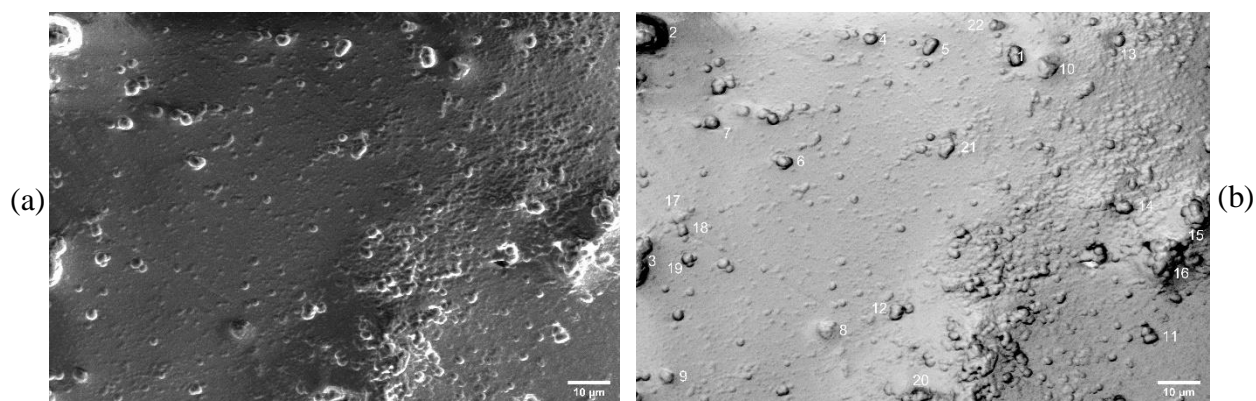
YASUDA, H. **Plasma polymerization.** Orlando: Academic Press, INC., 1985.

ZANCAN, P. H. **Influência dos parâmetros de deposição na molhabilidade de filmes de a-C:H.** Dissertação (Mestre em Física), Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville. 2017.

APÊNDICE A – Tratamento de Imagens com o Software ImageJ

Serão mostrados neste apêndice dois exemplos de imagens tratadas pelo Software ImageJ, a fim de obter dados como área, diâmetro, quantidade de partículas e poros. Os resultados obtidos aparecem logo abaixo das figuras. Devido à simplicidade de utilização para a finalidade aqui pretendida, o seu uso não será demonstrado. O leitor interessado em aprender sobre o Software poderá acessar o link colocado nas referências. Quanto melhor a qualidade das micrografias, melhor o software reconhece as partículas. Neste caso, optou-se por uma abordagem manual, para uma faixa escolhida de diâmetros, dentro de uma área de amostragem adequada, uma vez que não houve um reconhecimento automático das partículas. O primeiro exemplo está mostrado na Figura 59 e Tabela 9, que se refere ao filme depositado no substrato de bronze para 10 min de tempo de deposição, na primeira etapa de experimentos, mostrando os resultados para o diâmetro médio. O segundo exemplo está mostrado na Figura 60 e Tabela 10, e se refere ao filme depositado no substrato de alumínio, dentro dos furos, para 10 min de tempo de deposição, mostrando os resultados para o índice de porosidade. Neste caso, apesar do software reconhecer a área dos poros pela ferramenta “*threshold*”, existe alguma distorção na imagem, então optou-se mais uma vez pela seleção individual de cada poro. O procedimento é usar alguma ferramenta geométrica (linha reta ou poligonal, elipse, círculo, etc) apropriada que se ajuste à área a ser medida e, desta forma, se contabilizam as áreas e diâmetros, incluindo o cálculo da média, desvio padrão, valores mínimos e máximos.

Figura 59 – Micrografia (a) e imagem filtrada (b) pelo Software ImageJ, referente ao filme de a-C:H:F, depositado em substrato de bronze para 10 min de deposição.



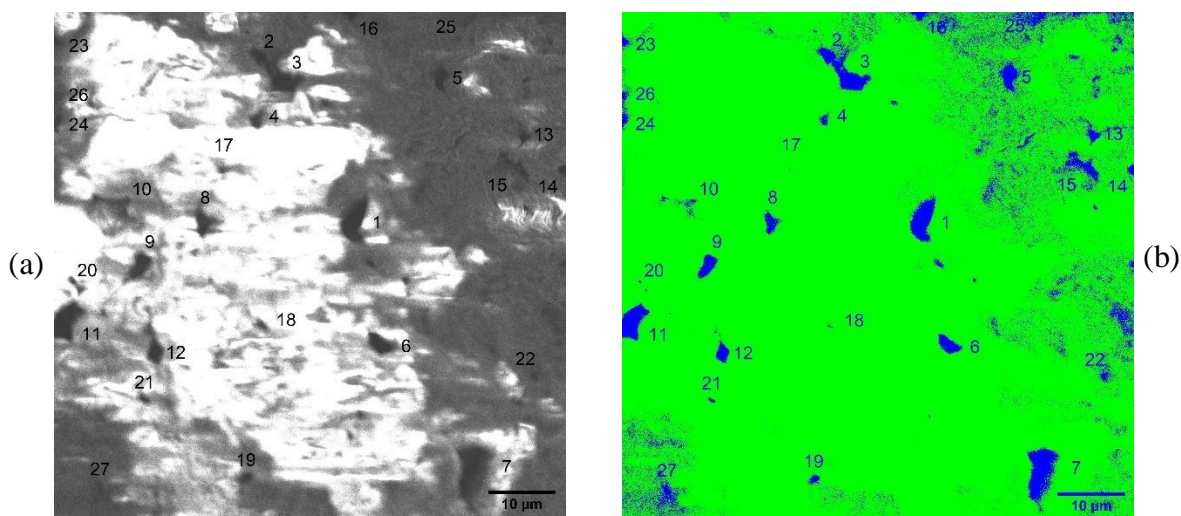
Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Resultados obtidos por meio do Software ImageJ para o filme de a-C:H:F, depositado em substrato de bronze para 10 min de deposição, para obtenção do diâmetro médio.

Partícula	Diâmetro	Partícula	Diâmetro
1	4.905	14	3.607
2	9.637	15	6.789
3	12.478	16	9.678
4	2.937	17	3.416
5	4.449	18	3.548
6	4.582	19	3.673
7	3.985	20	4.446
8	5.053	21	5.361
9	4.248	22	3.803
10	5.062	Média	5.295
11	4.877	Desvio Padrão	2.365
12	4.59	Mínimo	2.937
13	5.371	Máximo	12.478

Fonte: Autoria própria.

Figura 60 – Micrografia (a) e imagem filtrada (b) pelo Software ImageJ, referente ao filme de a-C:H:F, depositado em substrato de alumínio (dentro dos furos) para 10 min de deposição.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 – Resultados obtidos por meio do Software ImageJ para o filme de a-C:H:F, depositado em substrato de alumínio (dentro dos furos) para 10 min de deposição, para obtenção do índice de porosidade.

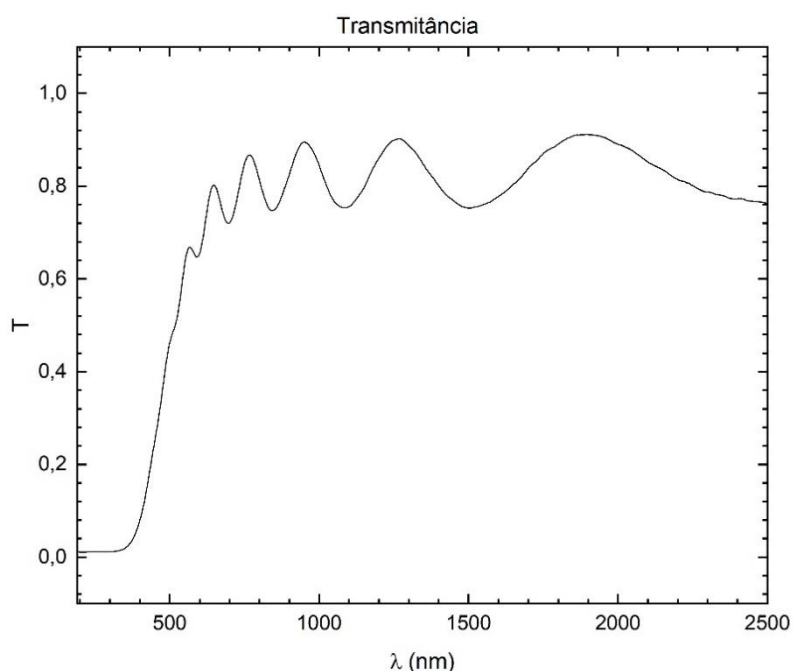
Poros	Área	Poros	Área	Área total de amostragem	
1	12.885	15	5.596	5625	µm ²
2	3.719	16	1.302	Área total dos poros	
3	9.801	17	1.742	148.497	µm ²
4	3.546	18	1.947	Índice de porosidade (%)	
5	3.925	19	2.679	2.6	Nº de poros/ mm ²
6	8.184	20	2.756		
7	27.893	21	1.962		
8	8.443	22	0.676		
9	8.085	23	1.681		
10	10.105	24	1.425		
11	14.598	25	3.451		
12	5.041	26	2.848		
13	1.378	27	1.961		
14	0.868	Média	5.5		
		Desvio Padrão	5.883		
		Mínimo	0.676		
		Máximo	27.893		

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B – Exemplo de Utilização do Programa Puma

Neste apêndice serão apresentados os resultados da utilização do programa PUMA para o cálculo do índice de refração e uma estimativa da espessura do filme de a-C:H:F depositado por PECVD com tempo de 10 min, na primeira etapa. A Figura 61 mostra o gráfico da transmitância deste filme.

Figura 61 – Transmitância do filme de a-C:H:F depositado por PECVD com tempo de 10 min.



Fonte: Autoria própria.

Seguem abaixo os parâmetros utilizados na sequência dos *inputs*, sendo que foram feitas três chamadas ao programa para obtenção do índice de refração e estimativa da espessura do filme. Nas Figuras 62, 63 e 64 podemos ver os *outputs* do programa. Como pode ser observado, a espessura estimada é bem próxima da espessura que foi obtida por perfilometria (840 nm).

1ª Chamada

```
puma filme1 4 2 30 T 100 0190 2500 3000 1e+100 0 0010 2000 10 0190 2500 100 3
5 1 3 5 1 0.10 0.10 0.05
```

2ª Chamada

```
puma filme1 4 2 30 T 100 0190 2500 5000 1.548929e-002 9 0890 0990 1 0190 0190
100
```

3ª Chamada

puma filme1 4 2 30 T 100 0190 2500 50000 2.984503e-003 9 0935 0935 1 0190 0190
100

Explicação (1ª Chamada)

- FNAME: filme1 (nome do arquivo de dados).
- NLAYERS: 4 (primeira camada de ar + 1 filme + substrato + última camada de ar)
- SLAYER: 2 (a primeira camada de ar é 0, o filme é camada 1, o substrato é camada 2 e a última camada de ar é 3).
- SUBSTRATE: 30 (para substrato de quartzo).
- DATATYPE: T (transmitância).
- NOBS: 100 (recomendado).
- LAMBDAmin: 190 and LAMBDAmax: 2500 (faixa de comprimento de onda).
- MAXIT: 3000 (número de iterações).
- QUAD: 1e+100 (desvio médio quadrático).
- INIT: 0 (significa que esta chamada é uma estimativa inicial).
- THICKNESSmin: 10, THICKNESSmax: 2000 and THICKNESSstep: 10 (faixa escolhida de espessura).
- INFLEmin: 190 , INFLEmax: 2500 and INFLEstep: 100 (intervalo para definição do ponto de inflexão do coeficiente de absorção. Recomenda-se usar o mesmo intervalo do comprimento de onda).
- N0ini: 3, N0fin: 5, N0step: 1, NFin: 3, NFin: 5, NFstep: 1
- K0ini: 0.10, K0fin: 0.10, K0step: 0.05

As duas últimas linhas são parâmetros para estimativa inicial do índice de refração.

Explicação (2ª Chamada)

- MAXIT: 5000 (aumenta-se o número de iterações de 3000 para 5000).
- QUAD: 1.548929e-002 (é o desvio médio quadrático recuperado do *output* da primeira chamada). Isto significa que somente constantes óticas e espessuras estimadas com erro quadrático menor do que este serão salvos).
- INIT: 9 (para usar as constantes óticas estimadas anteriormente).
- THICKNESSmin: 890, THICKNESSmax: 990 and THICKNESSstep: 1. Para o novo intervalo de espessura, escolhemos aquele centrado em 940 (espessura resultante da chamada anterior), com amplitude de ± 50 .
- INFLEmin: 190 , INFLEmax: 190 and INFLEstep: 100. Adota-se o valor recuperado do “output” da chamada anterior. Para o INFLEstep pode ser adotado qualquer valor.

Os parâmetros restantes devem ser omitidos.

Explicação (3ª Chamada)

- MAXIT: 50000 (aumenta-se o número de iterações de 5000 para 50000).
- QUAD: 2.984503e-003 (é o desvio médio quadrático recuperado da segunda chamada).
- INIT: 9 (usando constantes óticas estimadas anteriormente)

- THICKNESSmin: 935, THICKNESSmax: 935 and THICKNESSstep: 1. Adotamos o mesmo valor de espessura da segunda chamada.

Figura 62 – *Output* da primeira chamada do programa PUMA mostrando os valores do índice de refração (n), coeficiente de extinção (k) e a espessura estimada do filme.

```

ESTIMATED THICKNESSES

Thickness of film 1 = 940.00 nm

ESTIMATED INFLEXION POINTS

Inflexion point of the absorption coefficient of film 1 = 190.00 nm

ESTIMATED REFRACTIVE INDICES AND ABSORPTION COEFFICIENTS

Film 1

lambda                n                kappa
1.9000000000000000e+002  2.03003945740587440000e+000  1.63959468588712580000e-001
2.13333333333333340000e+002  2.03003945726808470000e+000  1.53588858622694200000e-001
2.36666666666666660000e+002  2.03003945713029490000e+000  1.43218248656675820000e-001
2.60000000000000000000e+002  2.03003945699250550000e+000  1.32847638690657440000e-001
2.83333333333333310000e+002  2.03003945685471620000e+000  1.22477028724639070000e-001
3.06666666666666630000e+002  2.03003945671692690000e+000  1.12106418758620740000e-001
3.30000000000000000000e+002  2.03003945657913800000e+000  1.01735808792602400000e-001
3.53333333333333310000e+002  2.03003945644134910000e+000  9.13651988265840600000e-002
3.76666666666666630000e+002  2.03003945630356020000e+000  8.09945888605657220000e-002
4.00000000000000000000e+002  2.03003945616577170000e+000  7.06239788945525190000e-002

```

Fonte: Autoria própria.

Figura 63 – *Output* da segunda chamada do programa PUMA mostrando os valores do índice de refração (n), coeficiente de extinção (k) e a espessura estimada do filme.

```

ESTIMATED THICKNESSES

Thickness of film 1 = 935.00 nm

ESTIMATED INFLEXION POINTS

Inflexion point of the absorption coefficient of film 1 = 190.00 nm

ESTIMATED REFRACTIVE INDICES AND ABSORPTION COEFFICIENTS

Film 1

lambda                n                kappa
1.9000000000000000e+002  2.28452480443880600000e+000  2.01647580624540130000e-001
2.13333333333333340000e+002  2.27133459817606240000e+000  1.87695675387737600000e-001
2.36666666666666660000e+002  2.25814439191331880000e+000  1.73743770150935060000e-001
2.60000000000000000000e+002  2.24495418565057570000e+000  1.59791864914132530000e-001
2.83333333333333310000e+002  2.23176397938783260000e+000  1.45839959677329990000e-001
3.06666666666666630000e+002  2.21857377312508940000e+000  1.31888054440527450000e-001
3.30000000000000000000e+002  2.20538356686234670000e+000  1.17936149203724920000e-001
3.53333333333333310000e+002  2.19219336059960400000e+000  1.03984243966922380000e-001
3.76666666666666630000e+002  2.17900315433686130000e+000  9.00323387301198430000e-002
4.00000000000000000000e+002  2.16581294807411910000e+000  7.60804334933173070000e-002

```

Fonte: Autoria própria.

Figura 64 – *Output* final do programa PUMA mostrando os valores do índice de refração (n), coeficiente de extinção (k) e a espessura estimada do filme.

```

ESTIMATED THICKNESSES

Thickness of film 1 = 935.00 nm

ESTIMATED INFLEXION POINTS

Inflexion point of the absorption coefficient of film 1 = 190.00 nm

ESTIMATED REFRACTIVE INDICES AND ABSORPTION COEFFICIENTS

Film 1

lambda                n                kappa
1.9000000000000000e+002  2.93068025111283470000e+000  1.98245955563808610000e-001
2.13333333333333340000e+002  2.85598440560258560000e+000  1.84583030512484760000e-001
2.36666666666666660000e+002  2.78128856009233650000e+000  1.70920105461160900000e-001
2.60000000000000000000e+002  2.70659271458208780000e+000  1.57257180409837050000e-001
2.83333333333333310000e+002  2.63189686907183920000e+000  1.43594255358513200000e-001
3.06666666666666630000e+002  2.55720102356159050000e+000  1.29931330307189340000e-001
3.30000000000000000000e+002  2.48250517805134190000e+000  1.16268405255865490000e-001
3.53333333333333310000e+002  2.40780933254109320000e+000  1.02605480204541630000e-001
3.76666666666666630000e+002  2.33311348703084450000e+000  8.89425551532177780000e-002
4.00000000000000000000e+002  2.25841764152059590000e+000  7.52796301018939240000e-002

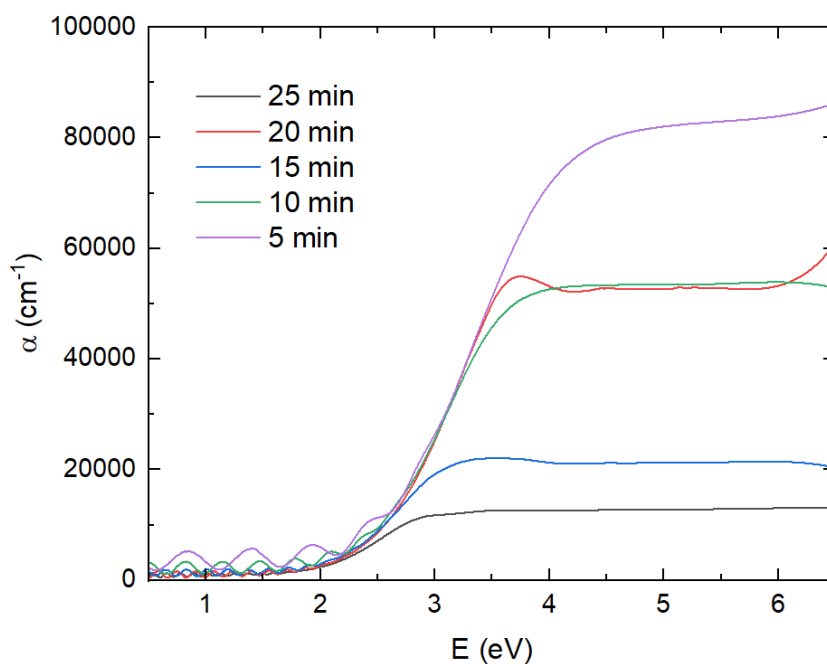
```

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C – Gráficos do Coeficiente de Absorção e Gap Ótico

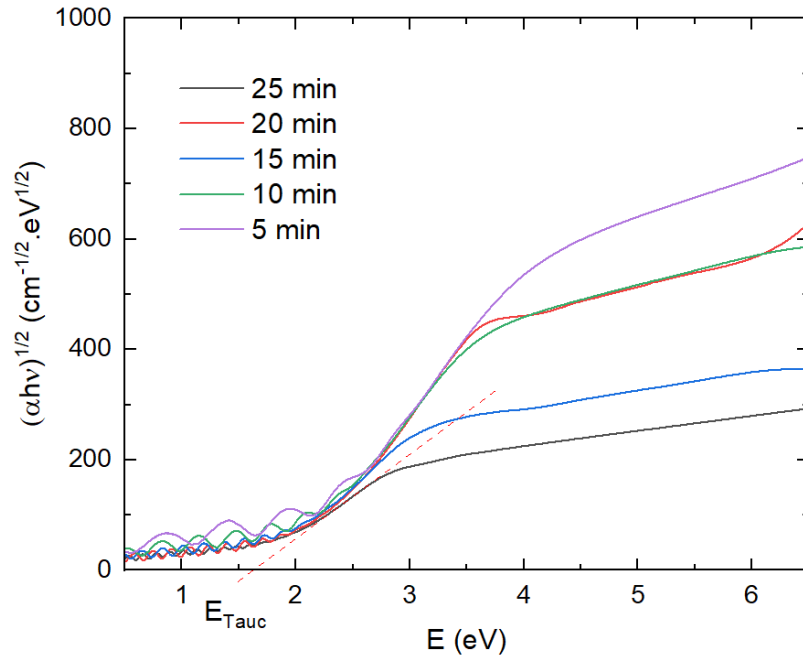
Neste apêndice serão apresentados os gráficos que foram utilizados para determinação do gap ótico de Tauc. Adicionalmente será mostrado o gráfico do gap ótico E_{04} . O gap ótico E_{04} corresponde a um valor do coeficiente de absorção igual a 10^4 cm^{-1} .

Figura 65 – Coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F para 50% de SF_6 .



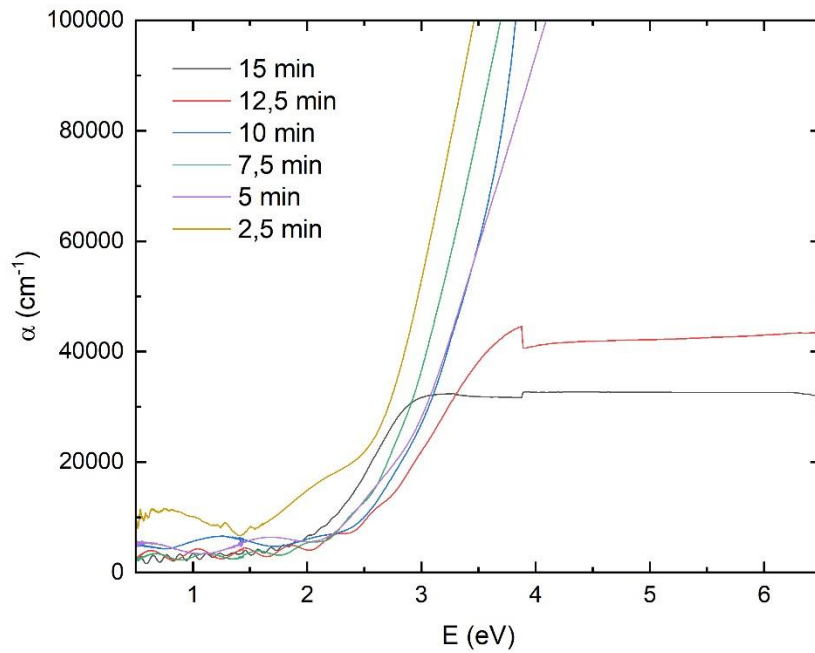
Fonte: Autoria própria.

Figura 66 – Gap óptico de Tauc a partir do coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F com 50% de SF₆.



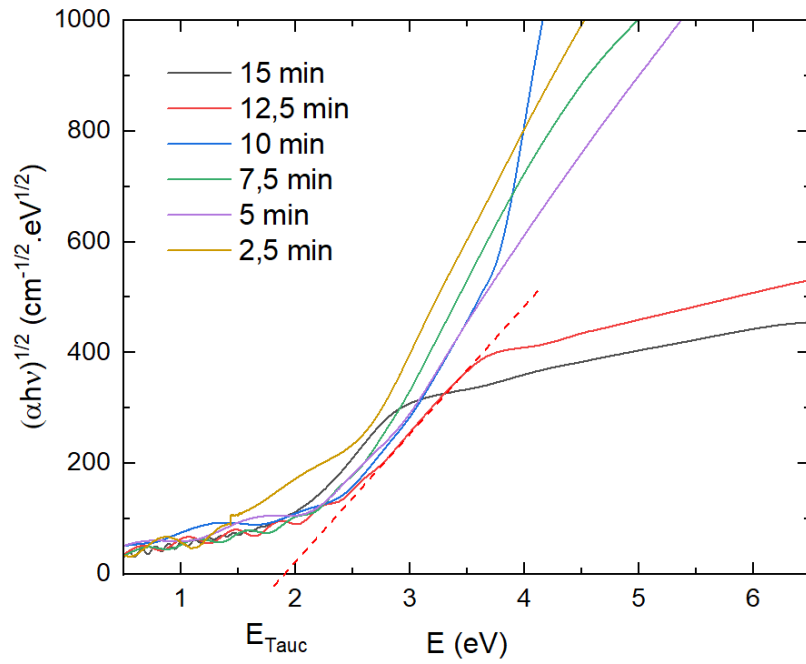
Fonte: Autoria própria.

Figura 67 – Coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F para 30% de SF₆.



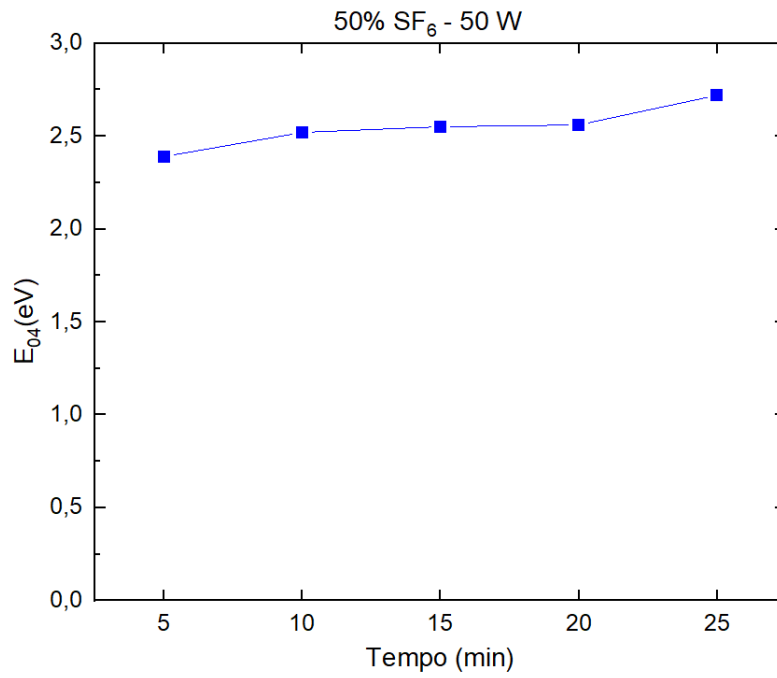
Fonte: Autoria própria.

Figura 68 – Gap óptico de Tauc a partir do coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F com 30% de SF₆.

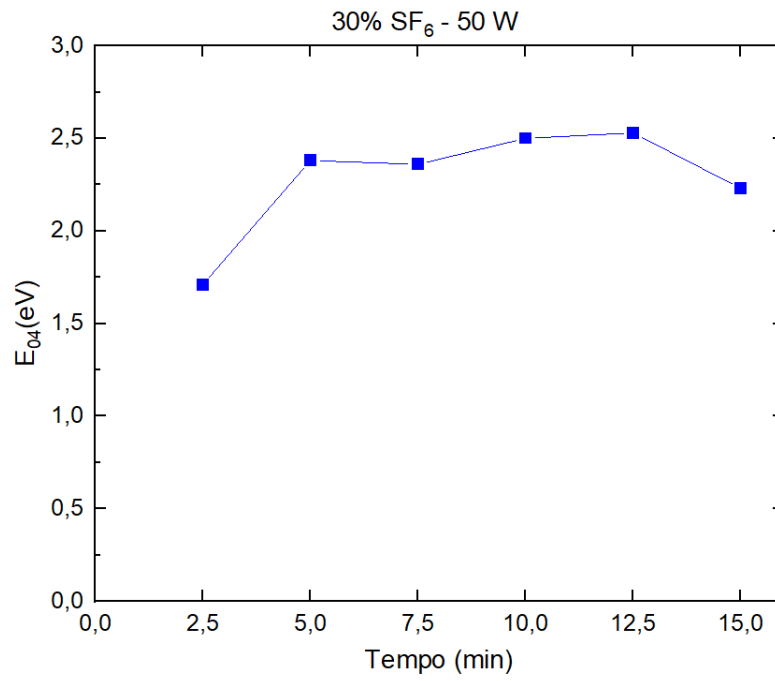


Fonte: Autoria própria.

Figura 69 – Gap óptico E₀₄ a partir do coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F com 50% de SF₆.



Fonte: Autoria própria.

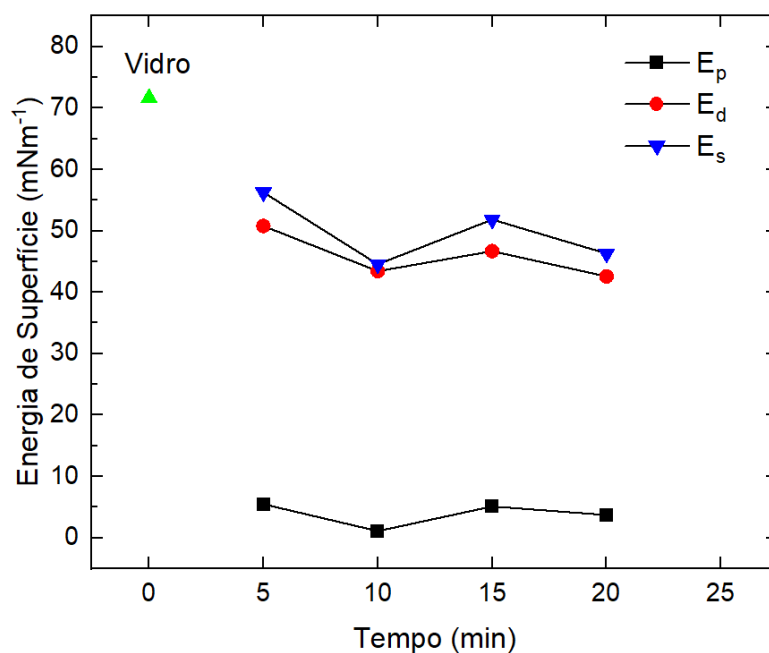
Figura 70 – Gap ótico E_{04} a partir do coeficiente de absorção dos filmes a-C:H:F com 30% de SF_6 .

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE D – Gráficos das Componentes da Energia de Superfície

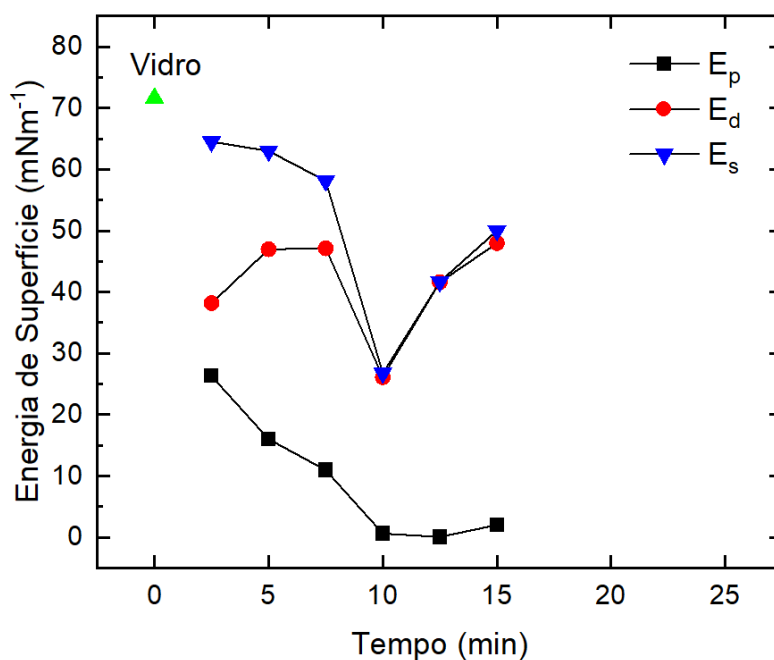
Neste apêndice serão apresentados os gráficos da energia de superfície do filme em suas componentes polar e dispersiva, bem como um exemplo de cálculo destas componentes.

Figura 71 – Componente polar e dispersiva da energia de superfície dos filmes a-C:H:F para 50% de SF₆.



Fonte: Autoria própria.

Figura 72 – Componente polar e dispersiva da energia de superfície dos filmes a-C:H:F para 30% de SF₆.



Fonte: Autoria própria.

Exemplo de cálculo da energia de superfície do filme:

Ângulo de Contato - Água	47,40 °
Tensão superficial	72,0 mNm ⁻¹
γ_{LV}^d (água)	21,8 mNm ⁻¹
γ_{LV}^p (água)	50,2 mNm ⁻¹
Ângulo de Contato - Diiodometano	22,57 °
Tensão superficial	50,8 mNm ⁻¹
γ_{LV}^d (diiodometano)	50,8 mNm ⁻¹
γ_{LV}^p (diiodometano)	0 mNm ⁻¹

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}$$

Aplicando a equação acima para o diiodometano:

$$50,8 \cdot (1 + \cos 22,57^\circ) = 2 \cdot (\gamma_S^d \cdot 50,8)^{1/2}$$

$$\gamma_S^d = 46,98 \text{ mNm}^{-1}$$

Aplicando a equação para a água:

$$72 \cdot (1 + \cos 47,40^\circ) = 2 \cdot (\gamma_S^d \cdot 21,8)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_S^p \cdot 50,2)^{1/2}$$

$$\gamma_S^p = 16,03 \text{ mNm}^{-1}$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p = 63,01 \text{ mNm}^{-1}$$