

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

Juliana Feletto Silveira Costa Lopes

PROPRIEDADES ÓPTICAS E MECÂNICAS DE FILMES FINOS a-C:H:Si:O:N E  
a-C:H:Si:F:N PRODUZIDOS POR DEPOSIÇÃO À VAPOR QUÍMICO  
ASSISTIDO POR PLASMA

SOROCABA

2021

Juliana Feletto Silveira Costa Lopes

PROPRIEDADES ÓPTICAS E MECÂNICAS DE FILMES FINOS a-C:H:Si:O:N E  
a-C:H:Si:F:N PRODUZIDOS POR DEPOSIÇÃO À VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR  
PLASMA

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de  
Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita  
Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Steven  
Frederick Durrant.

Sorocaba

2021

Lopes, Juliana Feletto Silveira Costa.

Propriedades ópticas e mecânicas de filmes finos a-C:H:Si:O:N e a-C:H:Si:F:N produzidos por Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma / Juliana Feletto Silveira Costa Lopes, 2021  
132 f. : il.

Orientador: Steven Frederick Durrant

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. PECVD. 2. a-C:H:Si:O:N. 3. a-C:H:Si:F:N. 4. Propriedades ópticas. 5. Propriedades mecânicas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATESTADO DE APROVAÇÃO - DEFESA**

Atestamos que **JULIANA FELETTO SILVEIRA COSTA LOPES**, RA nº: POS170356, RG nº 1085436416, expedido pela SJS/RS, defendeu, no dia 02/08/2021, a tese intitulada **Propriedades Ópticas e Mecânicas de Filmes Finos a-C:H:Si:O:N e a-C:H:Si:F:N Produzidos por Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma**, junto ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Curso de Doutorado, tendo sido 'APROVADA'.

Atestamos ainda que a obtenção do título dependerá de homologação pelo Órgão Colegiado competente.

Bauru, 02 de agosto de 2021

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Caroline E. Bolla Ruggeri".

**Caroline E. Bolla Ruggeri**  
Supervisor Técnico de Seção  
Seção Técnica de Pós-graduação.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Steven, pela oportunidade, pelo exemplo e por toda a dedicação e paciência.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elidiane Cipriano Rangel, pelas análises de nanoindentação e pelos conselhos.

Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, pelo auxílio nos cálculos das constantes ópticas.

Aos Professores e aos colegas de laboratório, que eu tive o prazer de compartilhar experiências.

Obrigada ao Jean, Gabriel, Lise, Niloofar e Felipe, por todo o esforço!

Aos meus pais, pela confiança.

Ao Lucas, por sempre estar ao meu lado.

Aos meus pequenos, Pietro e Luca, por serem minha principal inspiração.

“Mais cedo ou mais tarde, alguma coisa parece nos chamar  
para um caminho específico. Essa “coisa” pode ser lembrada como  
um momento marcante na infância, quando  
uma urgência inexplicável, um fascínio, uma estranha  
reviravolta dos acontecimentos teve a força de uma  
anunciação:  
Isso é o que devo fazer, isso é o que eu preciso.  
Isso é o que sou.”

*James Hillman*

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 à Vapor Químico Assistido por Plasma**. 2021. 132f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba, 2021.

## RESUMO

Filmes do tipo a-C:H:Si:O, onde *a* indica amorfo, têm potencial para aplicações tribológicas e apresentam boa estabilidade térmica e adesão a diversos substratos. Filmes a-C:H:Si:N e a-Si:N:H são úteis como revestimentos duros e camadas isolantes em transistores de filmes finos, respectivamente. Materiais similares, dos tipos a-C:H:Si:O:N e a-C:H:Si:F:N, obtidos por Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma ou PECVD (do inglês *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) foram estudados neste trabalho, e a influência da composição e estrutura química dos filmes nas suas propriedades ópticas e mecânicas foi delineada. Os filmes finos examinados neste estudo são complexos, contendo pelo menos cinco elementos em estequiometrias diferentes. Suas estruturas químicas também variam, dependendo dos parâmetros de deposição, como os fluxos dos gases, a potência aplicada e a posição dos substratos no reator. Filmes a-C:H:Si:O:N foram depositados a partir de hexametildissiloxano (HMDSO), oxigênio (O<sub>2</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>). A pressão do HMDSO foi mantida em 60 mTorr, assim como a pressão parcial total de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Filmes a-C:H:Si:F:N foram depositados a partir de tetrametilsilano (TMS), hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) e N<sub>2</sub>. A pressão do TMS foi mantida em 96 mTorr, e a pressão parcial total dos outros gases foi de 24 mTorr. A espessura e a rugosidade foram medidas por perfilometria. Filmes com 6 mTorr de O<sub>2</sub> apresentaram taxas de deposição de 27 nm/min, e aqueles com 2,4 mTorr de SF<sub>6</sub>, taxas de 19 nm/min. A morfologia

superficial foi examinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as concentrações dos elementos foram medidas por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS). O aumento na pressão parcial de  $O_2$  levou à diminuição da concentração atômica de carbono, enquanto com a introdução de  $SF_6$  no sistema, a concentração de carbono aumentou. Espectroscopia de Transmitância no Infravermelho (FTIR) foi empregada para identificar os grupos químicos presentes nos filmes depositados. A detecção de estruturas como Si-O-C e Si-N-Si indicaram a fragmentação de moléculas de HMDSO e a incorporação de nitrogênio no material depositado. A fragmentação de moléculas de TMS resultou na presença de grupos Si- $CH_3$ . Através da goniometria foram observados ângulos de contato de gotas de água entre 75 e 95° nos filmes a-C:H:Si:O:N, e o aumento aconteceu de acordo com a concentração de carbono. Nos filmes fluorados, houve diminuição do ângulo de contato com o aumento da pressão de  $SF_6$ . As propriedades ópticas foram estimadas a partir dos espectros obtidos por Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo (UV-Vis). Índices de refração relativamente baixos foram identificados, entre 1,48 e 1,61, sendo pouco maiores para os filmes com F. O gap óptico também foi maior nos filmes fluorados, com valores até 4,07 eV. As propriedades mecânicas foram obtidas por nanoindentação. Os filmes depositados com 6 mTorr de  $O_2$  apresentaram a melhor combinação de propriedades mecânicas, com elevada dureza (7 GPa) e o módulo de Young reduzido (48 GPa). Já as propriedades mecânicas diminuíram consideravelmente com a introdução de  $SF_6$  no sistema, com durezas em torno de 1 GPa, módulos de Young entre 15 e 30 GPa e rigidez entre 8 e 13  $\mu N/nm$ .

**Palavras-chave:** PECVD, a-C:H:Si:O:N, a-C:H:Si:F:N, propriedades ópticas, propriedades mecânicas

## ABSTRACT

Thin  $a$ -C:H:Si:O films, where  $a$  indicates amorphous, have the potential for tribological applications and have good thermal stability and adhesion to various substrates. Films  $a$ -C:H:Si:N and  $a$ -Si:N:H find application as hard coatings and insulating layers in thin film transistors, respectively. Similar materials,  $a$ -C:H:Si:O:N and  $a$ -C:H:Si:F:N, obtained by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, or PECVD, were studied in this work, and the influence of the composition and chemical structure on their optical and mechanical properties outlined. The thin films examined in this study are complex, containing at least five elements in different stoichiometries. Their chemical structures also vary, with dependencies on deposition parameters, such as gas flows, applied power, and the position of substrates in the reactor. Thin  $a$ -C:H:Si:O:N films were deposited from hexamethyldisiloxane (HMDSO), oxygen ( $O_2$ ), and nitrogen ( $N_2$ ). The HMDSO pressure was maintained at 60 mTorr, as well as the total partial pressure of  $O_2$  and  $N_2$ . Thin  $a$ -C:H:Si:F:N films were deposited from tetramethylsilane (TMS), sulfur hexafluoride ( $SF_6$ ) and  $N_2$ . The TMS pressure was maintained at 96 mTorr, and the total partial pressure of the other gases was 24 mTorr. Thickness and roughness were measured by profilometry. Films with 6 mTorr of  $O_2$  showed deposition rates of 27 nm/min, and those with 2.4 mTorr of  $SF_6$ , rates of 19 nm/min. The surface morphology was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and the concentrations of the elements were obtained by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). The increase in partial pressure of  $O_2$  led to a decrease in the atomic concentration of carbon, while with the introduction of  $SF_6$  in the system, the concentration of carbon increased. Infrared Transmittance Spectroscopy (FTIR) was used to identify the chemical groups present. The detection of structures such as Si-O-C and Si-N-Si indicated the fragmentation of HMDSO molecules and

the incorporation of nitrogen in the deposited material. The fragmentation of TMS molecules resulted in the presence of Si-CH<sub>3</sub> groups. Through goniometry, water droplet contact angles between 75 and 95° were observed on a-C:H:Si:O:N films, and an increase occurred according to the carbon concentration. The fluorinated films showed a decrease in the contact angle with an increase in SF<sub>6</sub> pressure. The optical properties were estimated from the spectra obtained by Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy (UV-Vis). Relatively low refractive indices were identified, between 1.48 and 1.61, being slightly higher for films with F. The optical gap was also greater in fluorinated films, with values up to 4.07 eV. The mechanical properties were obtained by nanoindentation. Films deposited with 6 mTorr of O<sub>2</sub> showed the best combination of mechanical properties, with high hardness (7 GPa) and reduced Young's modulus (48 GPa). The mechanical properties decreased considerably with the introduction of SF<sub>6</sub> into the system, with a hardness of around 1 GPa, Young's modulus between 15 and 30 GPa, and stiffness between 8 and 13 μN/nm.

**Keywords:** PECVD, a-C:H:Si:O:N, a-C:H:Si:F:N, optical properties, mechanical properties

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Representação do espalhamento do feixe de elétrons. ....                                                                                                                                                                                                                                                  | 22 |
| Figura 2. Distribuição típica das zonas luminosas de uma descarga luminescente (YASUDA, 1985). ....                                                                                                                                                                                                                 | 24 |
| Figura 3. Esquema de operação e reatores (a) de aço inoxidável e (b) de vidro. ....                                                                                                                                                                                                                                 | 34 |
| Figura 4. Posição dos substratos no reator antes das deposições. ....                                                                                                                                                                                                                                               | 36 |
| Figura 5. Técnicas de caracterização e resultados de interesse. ....                                                                                                                                                                                                                                                | 37 |
| Figura 6. Degrau formado pela região com filme(indicado com o cursor verde) e sem filme (indicado com o cursor vermelho), pelo perfilômetro, para estimativa das espessuras e taxa de deposição dos filmes. ....                                                                                                    | 38 |
| Figura 7. Perfil esquemático para medição da rugosidade média. ....                                                                                                                                                                                                                                                 | 39 |
| Figura 8. Método de aproximação de área por bandas de absorção no infravermelho (LANFORD e RAND, 1978). ....                                                                                                                                                                                                        | 42 |
| Figura 9. Representação de uma gota em uma superfície. $\theta$ é o ângulo formado entre a gota e a superfície, $\gamma_{SL}$ é a energia da interface sólido-líquido, $\gamma_{SV}$ é a energia da superfície sólido-vapor e $\gamma_{LV}$ é a energia da superfície líquido-vapor (ALTAY, MA, et al., 2020). .... | 43 |
| Figura 10. Densidade de estados de energia nas proximidades das bordas de bandas de condução ( $E_C$ ) e de valência ( $E_V$ ) e o gap de banda (estados localizados e profundos; a região hachurada representa os estados estendidos) (MULLEROVA e SUTTA, 2017). ....                                              | 46 |
| Figura 11. Variação de $\ln(\alpha(v))$ versus energia do fóton (eV) para cálculo da energia de Urbach ( $\Delta E$ ) (SALOUM e NADDAF, 2008). ....                                                                                                                                                                 | 48 |
| Figura 12. Espectro de transmitância (%) versus comprimento de onda (nm) obtido por UV-Vis para uma amostra de quartzo com filme a-C:H:Si:O:N com $P_{OX} = 0$ mTorr depositado por PECVD. Em destaque as regiões de alta, média e baixa absorção. ....                                                             | 49 |
| Figura 13. Representação esquemática da superfície da amostra com carga máxima e após o descarregamento (OLIVER e PHARR, 1992). ....                                                                                                                                                                                | 51 |
| Figura 14. Representação esquemática da carga versus o deslocamento do indentador (OLIVER e PHARR, 1992). ....                                                                                                                                                                                                      | 52 |
| Figura 15. Curva típica de carga (P) versus deslocamento (h) (TRIPATHI, PANWAR e CHOCKALINGAM, 2016). ....                                                                                                                                                                                                          | 54 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 16. Taxa de deposição dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da $P_{OX}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                     | 58 |
| Figura 17. Representação esquemática da polimerização a plasma do HMDSO (SANTOS, GONÇALVES, et al., 2017).                                                                                                                                                                                                                                                            | 59 |
| Figura 18. Rugosidade aritmética obtida por perfilometria dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da $P_{OX}$ .                                                                                                                                                                                                                                        | 60 |
| Figura 19. Micrografias obtidas por MEV dos filmes a-C:H:Si:O:N depositados em aço inoxidável polido, com ampliação de 2500x com $P_{OX}$ de (a) 0 mTorr $O_2$ , (b) 6 mTorr $O_2$ , (c) 12 mTorr $O_2$ , (d) 18 mTorr $O_2$ , (e) 24 mTorr $O_2$ e (f) 30 mTorr $O_2$ .                                                                                              | 61 |
| Figura 20. Concentração, em porcentagem atômica, dos elementos presentes nos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da $P_{OX}$ .                                                                                                                                                                                                                         | 62 |
| Figura 21. Composição atômica dos filmes em função do fluxo de oxigênio/TEOS na alimentação (FRACASSI, D'AGOSTINO e FAVIA, 1992).                                                                                                                                                                                                                                     | 63 |
| Figura 22. (a) Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em diferentes $P_{OX}$ (em mTorr). Ampliação dos espectros entre 1500 e 450 $cm^{-1}$ dos filmes com $P_{OX}$ de (b) 0 e 6 mTorr e (c) 18 e 24 mTorr.                                                                                                         | 65 |
| Figura 23. Bandas de absorção em 1023 $cm^{-1}$ (Si-O-Si e Si-O-C), 1264 $cm^{-1}$ ( $SiCH_3$ ), 2959 $cm^{-1}$ ( $CH_3$ ) e 3403 $cm^{-1}$ (OH). As linhas pontilhadas verticais representam o centro das bandas. Na banda a 1023 $cm^{-1}$ , as linhas pontilhadas horizontais mostram os valores da transmitância nos três pontos demarcados para cálculo da área. | 68 |
| Figura 24. (a) Ângulos de contato e (b) concentração atômica do carbono e do oxigênio dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da $P_{OX}$ .                                                                                                                                                                                                            | 70 |
| Figura 25. (a) As energias de superfície e (b) espectros de transmitância no infravermelho dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da $P_{OX}$ .                                                                                                                                                                                                       | 71 |
| Figura 26. Espectros de transmitância obtidos por UV-Vis para filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD.                                                                                                                                                                                                                                                               | 73 |
| Figura 27. (a) Índices de refração e (b) concentração dos elementos dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da $P_{OX}$ .                                                                                                                                                                                                                              | 74 |
| Figura 28. Demonstração da obtenção do gap óptico a partir (a) do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e (b) do gap óptico de Tauc para filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD com $P_{OX} = 0$ mTorr.                                                                                                                                                              | 75 |
| Figura 29. Gap óptico dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da $P_{OX}$ .                                                                                                                                                                                                                                                                            | 76 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 30. Diagrama de composição ternário de filmes a-Si:C:N:H e os gaps ópticos (SWATOWSKA, KLUSKA, et al., 2016). Em destaque, os valores com composições de Si e C e que possuem gaps ópticos semelhantes aos obtidos no nosso trabalho. ....                                                                                   | 77 |
| Figura 31. Logaritmo neperiano do coeficiente de absorção em função da energia do fóton, utilizado para estimar a energia de Urbach. Neste exemplo, para filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD com $P_{OX} = 0$ mTorr. ....                                                                                                      | 78 |
| Figura 32. Energia de Urbach em função do gap óptico de Tauc para filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em diferentes $P_{OX}$ . ....                                                                                                                                                                                            | 79 |
| Figura 33. Curvas de carga/descarga em função da profundidade de filmes a-C:H:Si:O:N depositados por PECVD com diferentes $P_{OX}$ . ....                                                                                                                                                                                           | 81 |
| Figura 34. Dureza (GPa), módulo de elasticidade (GPa) e rigidez ( $\mu\text{N/nm}$ ) em função da pressão parcial de $\text{O}_2$ para filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD. ....                                                                                                                                                  | 82 |
| Figura 35. Recuperação elástica (%) e energia de deformação plástica (pJ) em função da $P_{OX}$ para filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD. ....                                                                                                                                                                                    | 84 |
| Figura 36. Razão entre dureza e módulo de elasticidade ( $H/E$ ) e $H^3/E^2$ (MPa) em função da $P_{OX}$ para filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD. ....                                                                                                                                                                           | 85 |
| Figura 37. Curva de carga/descarga do filme a-C:H:Si:O:N com $P_{OX} = 0$ mTorr. A região cinza é a área calculada entre as curvas. ....                                                                                                                                                                                            | 87 |
| Figura 38. Energia total de deformação, armazenada e dissipada (pJ) em função da $P_{OX}$ para filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD. ....                                                                                                                                                                                          | 88 |
| Figura 39. Módulo de dissipação (%) em função da $P_{OX}$ para filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD. ....                                                                                                                                                                                                                          | 89 |
| Figura 40. Taxa de deposição dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em função da $P_{SF}$ . ....                                                                                                                                                                                                                              | 91 |
| Figura 41. Representação esquemática da polimerização a plasma do TMS (FONSECA, APPERLEY e BADYAL, 1993). ....                                                                                                                                                                                                                      | 92 |
| Figura 42. Rugosidade aritmética obtida por perfilometria dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em função da $P_{SF}$ . ....                                                                                                                                                                                                 | 93 |
| Figura 43. Micrografias obtidas por MEV dos filmes a-C:H:Si:F:N depositados em aço inoxidável polido, com ampliação de 2500x com $P_{SF}$ de (a) 0 mTorr $\text{SF}_6$ , (b) 1,2 mTorr $\text{SF}_6$ , (c) 2,4 mTorr $\text{SF}_6$ , (d) 3,6 mTorr $\text{SF}_6$ , (e) 4,8 mTorr $\text{SF}_6$ e (f) 6,0 mTorr $\text{SF}_6$ . .... | 94 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 44. Concentração, em porcentagem atômica, de carbono (C), oxigênio (O) e silício (Si) e (b) de nitrogênio (N) e flúor (F) presentes nas superfícies e nas partículas dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em função da $P_{SF}$ .....                                                                                                                                                                          | 96  |
| Figura 45. (a) Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em diferentes $P_{SF}$ (em mTorr) . (b) Ampliação dos espectros entre 1700 e 450 $\text{cm}^{-1}$ dos filmes com $P_{SF}$ de 1,2 e 2,4 mTorr. ....                                                                                                                                                                    | 98  |
| Figura 46. Bandas de absorção em 1050 $\text{cm}^{-1}$ (Si-O-Si e Si-O-C), 1260 $\text{cm}^{-1}$ (Si-CH <sub>3</sub> ), 2951 $\text{cm}^{-1}$ (CH <sub>3</sub> ) e 3323 $\text{cm}^{-1}$ (OH). As linhas pontilhadas verticais representam o centro das bandas. Na banda a 1050 $\text{cm}^{-1}$ , as linhas pontilhadas horizontais mostram os valores da transmitância nos três pontos demarcados para cálculo da área..... | 100 |
| Figura 47. (a) Ângulos de contato e (b) a concentração atômica de nitrogênio e silício dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em função da $P_{SF}$ .....                                                                                                                                                                                                                                                               | 102 |
| Figura 48. (a) As energias de superfície e (b) os espectros de transmitância no infravermelho dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em função da $P_{SF}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                       | 103 |
| Figura 49. Espectro de transmitância obtido por UV-Vis para filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 105 |
| Figura 50. (a) Índices de refração e (b) concentração dos elementos dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em função da $P_{SF}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 106 |
| Figura 51. Demonstração da obtenção do gap óptico a partir (a) do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e (b) do gap óptico de Tauc para filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD com $P_{SF} = 0$ mTorr. ....                                                                                                                                                                                                                 | 107 |
| Figura 52. Gap óptico dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em função da $P_{SF}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 108 |
| Figura 53. Logaritmo neperiano do coeficiente de absorção em função da energia do fóton, utilizado para estimar a energia de Urbach. Neste exemplo, para filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD com $P_{SF} = 0$ mTorr. ....                                                                                                                                                                                                | 110 |
| Figura 54. Energia de Urbach em função do gap óptico de Tauc para filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em diferentes $P_{SF}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 111 |
| Figura 55. Curvas de carga/descarga em função da profundidade de filmes a-C:H:Si:F:N depositados por PECVD com diferentes $P_{SF}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 112 |
| Figura 56. Dureza (GPa), módulo de elasticidade (GPa) e rigidez ( $\mu\text{N/nm}$ ) em função da pressão parcial de $\text{SF}_6$ para filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD. ....                                                                                                                                                                                                                                           | 113 |

|                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 57. Recuperação elástica (%) e energia de deformação plástica (pJ) em função da $P_{SF}$ para filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD. ....          | 115 |
| Figura 58. Razão entre dureza e módulo de elasticidade ( $H/E$ ) e $H^3/E^2$ (MPa) em função da $P_{SF}$ para filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD. .... | 116 |
| Figura 59. Curva de carga-descarga do filme a-C:H:Si:F:N com $P_{SF} = 0$ mTorr. A região cinza é a área calculada entre as curvas. ....                  | 117 |
| Figura 60. Energia total de deformação, armazenada e dissipada (pJ) em função da $P_{SF}$ para filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD. ....                | 118 |
| Figura 61. Módulos de dissipação (%) em função da $P_{SF}$ para filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD. ....                                               | 119 |
| Figura 62. Resultados principais dos filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD. ....                                                                          | 120 |
| Figura 63. Resultados principais dos filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD. ....                                                                          | 121 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1. Especificações dos reatores de aço e de vidro utilizados para as deposições.....                                                                                                                                            | 32  |
| Tabela 2. Variação da pressão parcial de $N_2$ e $O_2$ para as deposições do filme C:H:Si:O:N por PECVD. A pressão de HMDSO foi mantida em 60 mTorr.....                                                                              | 34  |
| Tabela 3. Variação da pressão parcial de $N_2$ e $SF_6$ para as deposições do filme C:H:Si:F:N por PECVD. A pressão de TMS foi mantida em 96 mTorr.....                                                                               | 35  |
| Tabela 4. Espessuras dos filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD.....                                                                                                                                                                   | 57  |
| Tabela 5. Bandas de absorção dos espectros no infravermelho de filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD.....                                                                                                                          | 66  |
| Tabela 6. Áreas relativas das bandas de absorção para análise quantitativa dos grupos químicos observados nos espectros por FTIR dos filmes a-C:H:Si:O:N.....                                                                         | 69  |
| Tabela 7. Relação entre gaps ópticos ( $E_{03}$ e $E_{Tauc}$ ) e energias de Urbach ( $\Delta E$ ) para filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD. Valores destacados para comparação de maiores e menores $E_{03}$ e $\Delta E$ ..... | 79  |
| Tabela 8. Espessuras dos filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD. ....                                                                                                                                                                  | 90  |
| Tabela 9. Bandas de absorção dos espectros no infravermelho dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD.....                                                                                                                         | 99  |
| Tabela 10. Áreas relativas das bandas de absorção para análise quantitativa dos grupos químicos observados no espectro por FTIR dos filmes a-C:H:Si:F:N.....                                                                          | 101 |
| Tabela 11. Relação entre gaps ópticos ( $E_{04}$ e $E_{Tauc}$ ) e energias de Urbach ( $\Delta E$ ) para filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD. ....                                                                               | 110 |
| Tabela 12. Siglas e significados dos resultados apresentados nos gráficos das Figuras 62 e 63. ....                                                                                                                                   | 121 |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                                |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                                        | <b>19</b> |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>                                                             | <b>21</b> |
| 2.1      | Plasma .....                                                                                   | 21        |
| 2.2      | Polimerização a plasma .....                                                                   | 25        |
| 2.3      | Características dos elementos dos filmes.....                                                  | 26        |
| 2.4      | Aplicações.....                                                                                | 28        |
| <b>3</b> | <b>MATERIAIS E METODOLOGIA.....</b>                                                            | <b>31</b> |
| 3.1      | Preparação dos substratos .....                                                                | 31        |
| 3.2      | Deposições .....                                                                               | 32        |
| 3.3      | Caracterização.....                                                                            | 36        |
| 3.3.1    | Perfilometria .....                                                                            | 37        |
| 3.3.2    | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Raios-X (EDS)..... | 39        |
| 3.3.3    | Espectroscopia de Transmitância no Infravermelho (FTIR) .....                                  | 40        |
| 3.3.4    | Goniometria .....                                                                              | 43        |
| 3.3.5    | Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo (UV-Vis).....                     | 45        |
| 3.3.6    | Nanoindentação .....                                                                           | 50        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                            | <b>56</b> |
| 4.1      | Filmes a-C:H:Si:O:N .....                                                                      | 56        |
| 4.1.1    | Taxa de deposição .....                                                                        | 57        |
| 4.1.2    | Rugosidade .....                                                                               | 59        |
| 4.1.3    | Microestrutura .....                                                                           | 60        |
| 4.1.4    | Concentração dos elementos .....                                                               | 62        |
| 4.1.5    | Caracterização estrutural .....                                                                | 64        |
| 4.1.6    | Ângulo de contato.....                                                                         | 69        |

|         |                                                            |     |
|---------|------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.7   | Energia de superfície .....                                | 71  |
| 4.1.8   | Propriedades ópticas .....                                 | 72  |
| 4.1.8.1 | Índice de refração .....                                   | 73  |
| 4.1.8.2 | Gap óptico .....                                           | 75  |
| 4.1.8.3 | Energia de Urbach.....                                     | 78  |
| 4.1.9   | Propriedades mecânicas.....                                | 80  |
| 4.1.9.1 | Dureza, módulo de elasticidade e rigidez.....              | 81  |
| 4.1.9.2 | Recuperação elástica e energia de deformação plástica..... | 84  |
| 4.1.9.3 | Relações entre dureza e módulo de elasticidade .....       | 85  |
| 4.1.9.4 | Energias de deformação .....                               | 86  |
| 4.1.9.5 | Módulo de dissipação.....                                  | 88  |
| 4.2     | Filmes a-C:H:Si:F:N .....                                  | 89  |
| 4.2.1   | Taxa de deposição .....                                    | 90  |
| 4.2.2   | Rugosidade .....                                           | 92  |
| 4.2.3   | Microestrutura .....                                       | 93  |
| 4.2.4   | Concentração dos elementos .....                           | 95  |
| 4.2.5   | Caracterização estrutural .....                            | 97  |
| 4.2.6   | Ângulo de contato.....                                     | 102 |
| 4.2.7   | Energia de superfície .....                                | 103 |
| 4.2.8   | Propriedades ópticas .....                                 | 104 |
| 4.2.8.1 | Índice de refração .....                                   | 105 |
| 4.2.8.2 | Gap óptico .....                                           | 107 |
| 4.2.8.3 | Energia de Urbach.....                                     | 109 |
| 4.2.9   | Propriedades mecânicas.....                                | 112 |
| 4.2.9.1 | Dureza, módulo de elasticidade e rigidez.....              | 112 |
| 4.2.9.2 | Recuperação elástica e energia de deformação plástica..... | 115 |

|          |                                                                    |            |
|----------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.9.3  | Relações entre dureza e módulo de elasticidade .....               | 116        |
| 4.2.9.4  | Energias de deformação .....                                       | 117        |
| 4.2.9.5  | Módulo de dissipação .....                                         | 119        |
| 4.3      | Principais resultados dos filmes a-C:H:Si:O:N e a-C:H:Si:F:N ..... | 120        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                             | <b>122</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                           | <b>124</b> |
|          | <b>ANEXOS .....</b>                                                | <b>131</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de filmes finos como cobertura de diferentes materiais tem sido bastante investigada, uma vez que é possível proporcionar propriedades superficiais que sejam diferentes do interior do material. Técnicas como a empregada neste trabalho, que é a Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, PECVD), são bastante interessantes, já que o processo de deposição dos filmes acontece em temperatura ambiente, reduzindo a probabilidade de o material sofrer variações mecânicas e ópticas ocasionadas pelo calor. Além disso, pode-se definir com precisão os elementos químicos que irão compor o filme.

Diferentes componentes desse sistema podem ser combinados a fim de obter o melhor custo-benefício. Pode-se selecionar os monômeros e comonômeros, a potência aplicada, o tempo de deposição, o tipo de reator, a localização dos substratos dentro do reator, entre outros.

Neste trabalho selecionamos dois conjuntos de elementos para compor os filmes: no primeiro tipo, são o carbono, hidrogênio, silício, oxigênio e nitrogênio, e no segundo tipo, substituímos o oxigênio pelo flúor. Como veremos posteriormente, tanto o oxigênio quanto o flúor tornam o plasma mais reativo, aumentando a taxa de deposição dos filmes e, ocasionalmente, diminuindo o tempo de deposição. A incorporação destes elementos nos filmes também irá alterar as propriedades apresentadas por eles.

Filmes finos produzidos a plasma têm grande variedade de aplicações na indústria. Alguns exemplos são de recobrimento duro (em um material que pode ser mais dúctil, e por isso ser mais resistente mecanicamente), revestimentos em vidro (que podem ser antirreflexo ou hidrofóbicos) e de camadas isolantes em componentes eletrônicos.

Encontramos grande número de estudos sobre filmes finos obtidos por PECVD dos tipos a-C:H:Si, a-C:H:Si:O e a-C:H:Si:N. Os filmes estudados neste trabalho, porém, merecem maior investigação, já que pela presença de cinco elementos químicos, possuem estruturas químicas e estequiométricas complexas.

Neste estudo, técnicas de caracterização foram empregadas com o objetivo de relacionar os parâmetros de deposição e a composição dos filmes, com as suas propriedades ópticas e mecânicas. A perfilometria foi empregada para estimar as espessuras dos filmes, calcular as taxas de deposição, e medir as rugosidades aritméticas. Através da Microscopia Eletrônica de Varredura e da Espectroscopia por Dispersão de Raios-X, obtivemos as micrografias e os espectros para identificar os elementos que compõem os filmes. Pelos espectros obtidos por Espectroscopia por Transmitância no Infravermelho, identificamos as bandas de absorção típicas dos arranjos atômicos presentes. A goniometria foi usada para medir os ângulos de contato e as energias de superfície de cada filme.

Estabelecidas as caracterizações, passamos a investigar as propriedades ópticas e mecânicas dos filmes. A partir da Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo foram calculados os índices de refração, gaps ópticos e energias de Urbach. Por nanoindentação, as durezas, os módulos de elasticidade, a rigidez, e as energias de deformação foram determinadas.

Esse conjunto de resultados possibilitou a relação entre as características químicas e estruturais dos filmes, com as suas propriedades ópticas e mecânicas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Plasma

O termo plasma descreve o estado de um gás ionizado. O processo chave no plasma é a ionização, que significa a conversão de átomos ou moléculas neutras em elétrons e íons positivos. Elétrons e íons tornam o plasma eletricamente condutivo, internamente interativo e responsivo a campos eletromagnéticos. Os elétrons recebem a energia de um campo elétrico e transmitem a energia aos outros componentes do plasma, fornecendo energia para ionização, excitação, dissociação e outros processos químicos. As taxas para esses processos dependem de quantos elétrons têm energia suficiente para desencadeá-los, que pode ser descrito pela função de distribuição de energia do elétron (FRIDMAN, 2008).

Os processos elementares no plasma são de dois tipos: elásticos e inelásticos. As colisões elásticas são aquelas em que as energias internas das partículas em colisão não mudam. A energia cinética total também é conservada. Esse processo acontece, por exemplo, na redistribuição da energia cinética. As outras colisões, como a ionização, são inelásticas, e resultam na transferência da energia cinética das partículas em colisão em energia interna (FRIDMAN, 2008).

Em fontes de alta densidade, os processos de colisão elétron-átomo são críticos não somente para produção de partículas (por ionização e dissociação), mas também para outras perdas de energia por colisão (por excitação e dispersão elástica). Colisões íon-átomo (transferência de carga e dispersão elástica) também são importantes na determinação de transporte do plasma e nas funções de distribuição de energia do íon na superfície (FRANCOMBE e VOSSEN, 1994).

Os processos elementares no plasma podem ser descritos em torno de seis parâmetros principais: seção de choque, probabilidade, livre caminho médio, frequência de interação, taxa de reação e coeficiente da taxa de reação.

Um feixe de elétrons consiste de  $N_0$  elétrons em um ponto  $x = 0$  e percorre a direção  $x$ . Quando um elétron colide com um átomo, assume-se que esse elétron é perdido do feixe. Portanto, o número de elétrons diminui para  $N$  quando o feixe alcança a distância  $x$ , e  $N + dN$  quando percorre  $x + dx$ . O número de elétrons perdidos,  $dN$ , pode ser relacionado à probabilidade ( $p_r$ ) de um elétron colidir com um átomo enquanto percorre a distância  $dx$ , e é calculado pela Equação 1:

$$dN = -Np_r \quad \text{Equação 1}$$

Na Figura 1 está representado um pequeno sólido de  $1 \text{ cm}^2$  perpendicular à direção de um feixe de elétrons e de espessura  $dx$ , e que contém  $ndx$  átomos de um gás. A seção de choque de um átomo pode ser expressa por  $\sigma$  ( $\sigma = \pi r^2$ , onde  $r$  é o raio da esfera) e é a área ocupada por um átomo e, portanto, não disponível para a passagem de elétrons sem colisões. Essa seção também pode ser dada por  $\sigma ndx$ , e a área disponível para passagem será, portanto, de  $(1 - \sigma ndx)$ .

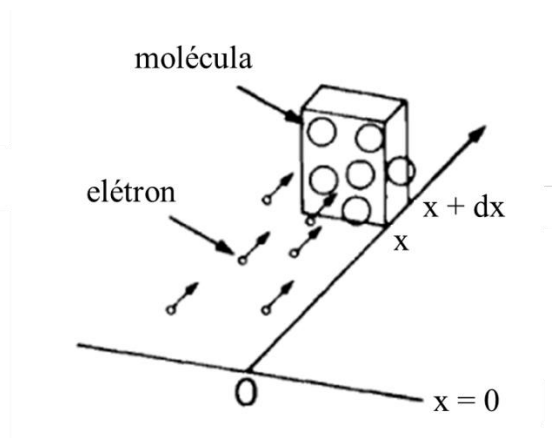


Figura 1. Representação do espalhamento do feixe de elétrons.

A probabilidade  $p_r$  pode ser então calculada como mostra a Equação 2:

$$p_r = \frac{\sigma ndx \text{ cm}^2}{1 \text{ cm}^2} = \sigma ndx \quad \text{Equação 2}$$

A partir das Equações 1 e 2, temos a Equação 3, utilizada para cálculo da probabilidade da colisão entre um elétron e um átomo:

$$dN = -N\sigma ndx \quad \text{Equação 3}$$

O tempo médio entre colisões é a média do número de colisões por segundo de uma molécula com outras moléculas, e a distância média percorrida por uma molécula entre colisões sucessivas é chamado de livre caminho médio (YASUDA, 1985). O livre caminho médio  $\lambda$  de uma colisão entre as partículas A e B pode ser calculado pela Equação 4:

$$\lambda = \frac{1}{n_B \sigma} \quad \text{Equação 4}$$

onde  $n_B$  é a concentração das partículas B. A frequência de interação  $\nu_A$  entre partículas A e B pode ser definida como a razão das suas velocidades relativas  $v$  para o livre caminho médio  $\lambda$ , conforme a Equação 5:

$$\nu_A = n_B \sigma v \quad \text{Equação 5}$$

Considerando a função de distribuição da velocidade  $f(v)$  e a dependência da seção de choque na velocidade das partículas em colisão, temos a Equação 6:

$$\nu_A = n_B \int \sigma(v) v f(v) dv = \langle \sigma v \rangle n_B \quad \text{Equação 6}$$

O número de processos elementares  $\omega$  é denominado taxa de reação. Para processos bimoleculares  $A + B$ , a taxa de reação pode ser calculada pela multiplicação da frequência de interação entre A e B,  $\nu_A$ , e pela concentração das partículas A,  $n_A$ , e pode ser calculado pela Equação 7:

$$\omega_{A+B} = \nu_A n_A = \langle \sigma v \rangle n_A n_B \quad \text{Equação 7}$$

onde o fator  $\langle \sigma v \rangle$  é o coeficiente da taxa de reação (FRIDMAN, 2008).

O plasma criado por uma descarga luminescente é frequentemente chamado de plasma frio. As diferentes partículas no plasma de uma carga luminescente possuem temperaturas diferentes. Os átomos e os íons no plasma, em geral, não exibem temperaturas altas, por isso o plasma é “frio”. A temperatura dos elétrons, por outro lado, é mais elevada. Em uma descarga luminescente a baixa pressão, por exemplo, a temperatura do elétron é da ordem de 10000 K, enquanto a dos íons varia entre 300 e 1000 K, e a das moléculas, fica próxima a 300 K (YASUDA, 1985).

Na sua forma mais simples, uma descarga luminescente pode ser estabelecida passando uma corrente elétrica através de um gás sob baixa pressão entre dois eletrodos. Quando uma descarga é estabelecida, o espaço entre os eletrodos se torna visível por um brilho característico. A descarga luminescente é caracterizada pelo aparecimento de várias zonas luminosas e por uma constante diferença de potencial entre os eletrodos independente da corrente. A Figura 2 mostra uma distribuição típica das zonas luminosas de uma descarga luminescente.

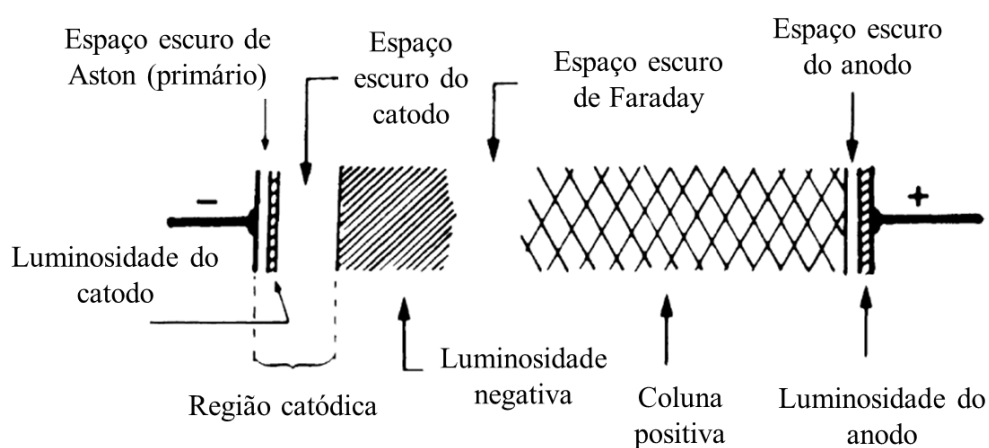


Figura 2. Distribuição típica das zonas luminosas de uma descarga luminescente (YASUDA, 1985).

O tamanho das zonas luminosas depende da pressão e da distância entre os eletrodos. Se a pressão diminui, a luminosidade negativa e o espaço escuro de Faraday expandem às custas da coluna positiva, que pode desaparecer completamente. Se a distância entre os eletrodos diminui, a coluna positiva também diminui, enquanto as outras zonas permanecem intactas.

A densidade do plasma na zona de luminosidade negativa é de 10 a 100 vezes maior do que aquela da coluna positiva. O campo elétrico é maior na região do catodo, onde a maior parte da corrente é transportada por íons. Nas demais zonas, a corrente é carregada principalmente por elétrons (YASUDA, 1985).

## **2.2 Polimerização a plasma**

A polimerização a plasma refere-se à formação de materiais poliméricos, na forma de filmes finos, que são resultado da passagem de um gás ou vapor orgânico através de uma descarga luminescente (BIEDERMAN, 2004). Neste processo ocorre a fragmentação das moléculas orgânicas no plasma e a subsequente deposição nas superfícies expostas ao plasma pela recombinação desses fragmentos (FRIEDRICH, 2012).

A estrutura, a composição, as propriedades físicas e químicas do polímero e sua taxa de deposição dependem de vários parâmetros para um determinado monômero ou mistura de gases: o tipo do reator e sua configuração geométrica, a frequência da tensão de excitação de descarga, a quantidade de energia fornecida à descarga, o quociente de vazão do monômero, a pressão de trabalho, a temperatura, o tamanho e a posição do substrato. Se o tipo de reator, a frequência de excitação da tensão e o tamanho e a posição dos substratos forem fixos, pode-se então otimizar a taxa de deposição em função da potência, do quociente de vazão e da pressão

dos gases utilizados. Normalmente, um desses parâmetros é variado enquanto os demais são mantidos constantes (BIEDERMAN, 2004).

O tratamento a plasma é resultado da interação de um substrato com um plasma não formador de filme. É relevante porque interações desse tipo, podendo ser *etching*, modificação química da superfície, ou ativação da superfície, podem ocorrer na polimerização à plasma (D'AGOSTINO, 1990). O *etching* é causado por íons que reagem e removem material do substrato (ou filme) (SUGAWARA, 1998).

Segundo Biederman (BIEDERMAN, 2004), 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*. Em filmes contendo fluorocarbonetos e hidrocarbonetos com oxigênio, a taxa de deposição pode diminuir para altas potências conforme o *etching* começa a prevalecer.

### **2.3 Características dos elementos dos filmes**

A grande variedade de propriedades dos materiais se deve principalmente à capacidade do carbono de formar diferentes tipos de ligações interatômicas, de ocupar posições diferentes e de apresentar diferentes estruturas. No entanto, a obtenção de melhorias requer a seleção de parâmetros de deposição apropriados (TRIPATHI, PANWAR e CHOCKALINGAM, 2016).

Óxidos transparentes, como o óxido de silício, são excelentes materiais de barreira a gases. Diferente dos filmes cristalinos, filmes com óxidos depositados por PECVD crescem em baixas temperaturas e tem propriedades relacionadas aos materiais amorfos. Os átomos de

filmes óxidos amorfos fornecem características como bloqueamento de íons, moléculas gasosas e umidade (DONG, WANG, *et al.*, 2021).

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 polimérica 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 3,82 eV, forneceria uma rota eficiente para a construção de um polímero, porque a cisão de C-C (energia de ligação de 2,78 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 (1,56 eV), participa de várias reações químicas muito mais ativamente do que o hidrogênio destacado no plasma de hidrocarbonetos (YASUDA, 1985).

Filmes com silício são muito utilizados como filmes finos com baixos índices de refração e absorção, que são necessários para vários dispositivos industriais, especialmente para componentes ópticos. Duas técnicas usadas para diminuir o índice de refração de filmes de óxido de silício são aumentar a porosidade e adicionar elementos com flúor em sua composição (ABBASI-FIROUZJAH e SHOKRI, 2021).

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. Neste mesmo estudo foi observado que em filmes produzidos a partir de mistura de gases

$C_2H_2$  e  $SF_6$ , o aumento na concentração de flúor reduz o índice de refração (NETO, SCHREINER, *et al.*, 2019).

Os átomos de nitrogênio aumentam a estabilidade térmica de filmes finos, formando uma ligação forte C-N, cuja energia de ligação é de 2,3 eV (HUGGINS, 1953). Em seu trabalho sobre filmes finos fluorados dopados com nitrogênio, Endo e Tatsumi (ENDO e TATSUMI, 1996) concluíram que a adição de nitrogênio se mostrou eficaz para melhorar a estabilidade térmica dos filmes a-C:F, sugerindo que o flúor no filme foi substituído pelos átomos de nitrogênio pela adição de  $N_2$ . Como os átomos de flúor no filme suprimem as redes C-C, a redução da concentração de flúor com a adição de  $N_2$  pode levar à estrutura reticulada no filme. Portanto, a melhoria da estabilidade térmica com a adição de  $N_2$  parece ser causada pela formação da ligação forte de C-N e pela estrutura reticulada devido à redução na concentração de flúor.

Nitrogênio atômico, além de aumentar a taxa de deposição, reduz a quantidade de hidrogênio que incorpora ao filme e enfraquece as ligações residuais de C-H. No entanto, mesmo que o nitrogênio aumente a dureza e módulo de Young nos filmes a-C:H, seu efeito não é tão pronunciado quanto o do silício. Por essa razão, resultados melhores para filmes a-C:H:Si:N devem ser esperados com fluxo de nitrogênio mais baixo (MARTINO, DEMICHELIS, *et al.*, 1996)(ABBASI-FIROUZJAH e SHOKRI, 2021).

## 2.4 Aplicações

Filmes de óxido de silício são interessantes para aplicações ópticas, apresentando índices de refração em torno de 1,46 (para um revestimento antirreflexo ideal, o índice seria de 1,23) e com boa adesão a diversos substratos (Angstrom Engineering Inc., 2021). Os filmes

transparentes possuem propriedades de barreira à água e ao oxigênio, tendo aplicações como embalagens para alimentos ou para produtos farmacêuticos. Esses filmes também têm aplicação para microeletrônicos, como filmes dielétricos (D'AGOSTINO, FAVIA e FRACASSI, 1996).

Os recentes avanços nos dispositivos de integração de ultra larga escala (ULSI) levaram à necessidade de novos materiais intercalares com baixa constante dielétrica para reduzir os atrasos na comutação. Materiais com estruturas altamente reticuladas são necessários para sua estabilidade térmica, menor coeficiente de expansão térmica e melhores propriedades mecânicas (VALENTINI, BRACA, *et al.*, 2002).

Filmes dos tipos a-Si:C:H e a-Si:N:H podem ser aplicados em sistemas optoeletrônicos e fotovoltaicos. Por exemplo, recobrimentos com filmes a-Si:C:H em células solares e com filmes a-Si:N:H como uma camada isolante em transistores de filmes finos (*Thin Film Transistors*, TFT). Esses tipos de filmes podem ser aplicados em células solares de silício multicristalino como revestimento antirreflexo. As taxas de concentração de carbono para silício e nitrogênio para silício influenciaram o gap óptico desses materiais (STAPINSKI e SWATOWSKA, 2008).

Filmes finos de nitreto de silício são amplamente utilizados em aplicações industriais, como filmes finos dielétricos, elementos de dispositivos microeletrônicos e revestimentos protetivos, devido às suas propriedades elétricas, mecânicas e químicas (XIAO e MANTEI, 2003).

O carbonitreto de silício (SiCN) é um material emergente devido à sua combinação das melhores propriedades do carboneto de silício (SiC), nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) e nitreto de carbono (CN) (SALOUM, SHAKER, *et al.*, 2020). Apesar das propriedades estruturais e elétricas dos filmes SiCN terem sido aperfeiçoadas nas últimas décadas, aplicações como

dispositivos fotônicos passaram a ser investigadas apenas recentemente (ABDELAL, KHATAMI e MASCHER, 2020).

Para desenvolver novas propriedades ou modificar as existentes, mantendo a estrutura amorfa característica dos filmes a-C:H, diferentes elementos como Si, O, F e N podem ser incorporados à rede de carbono amorfo (KOSHIGAN, MANGOLINI, *et al.*, 2015).

### **3 MATERIAIS E METODOLOGIA**

#### **3.1 Preparação dos substratos**

Os substratos foram selecionados conforme a necessidade de cada análise. Substratos de aço inoxidável polido foram empregados em Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia por Dispersão de Raios-X e Espectroscopia de Transmitância no Infravermelho. Substratos de vidro foram utilizados para perfilometria, goniometria e nanoindentação. Por fim, o quartzo foi empregado para Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo e para nanoindentação.

Os substratos foram cortados em quadrados de 10 mm de lado. 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, envoltos por lenços de papel.

Em metade dos substratos de vidro que foram limpos, foram colocadas fitas Kapton<sup>TM</sup> cobrindo apenas metade da superfície. Dessa forma, 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 deposição à vapor químico assistido por plasma (PECVD). Para o filme a-C:H:Si:O:N, utilizamos uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com dois eletrodos circulares, paralelos e colocados horizontalmente. Para o filme a-C:H:Si:F:N, utilizamos uma câmara cilíndrica de vidro com a mesma disposição dos eletrodos. As especificações dos reatores estão apresentadas na Tabela 1.

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

*Tabela 1. Especificações dos reatores de aço e de vidro utilizados para as deposições.*

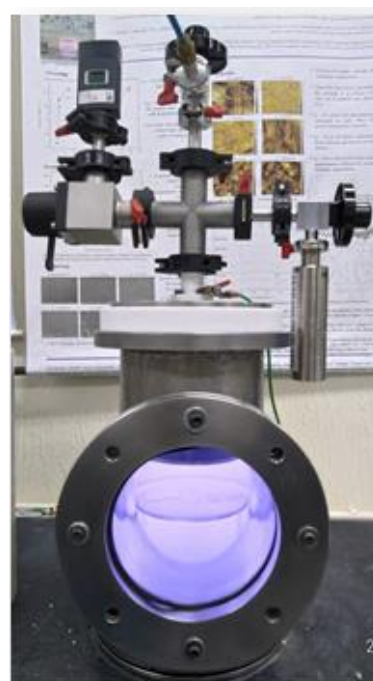
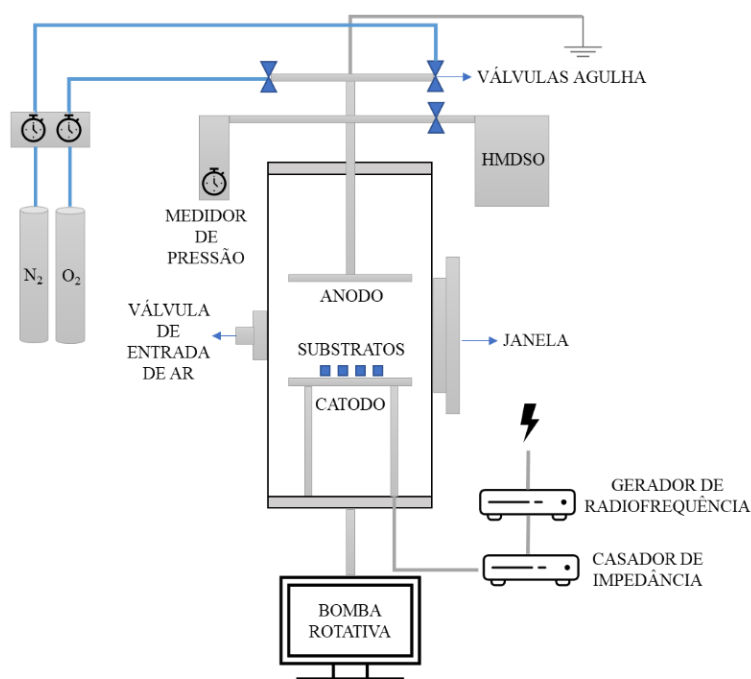
| <b>Especificações</b>                    | <b>Reator de aço</b> | <b>Reator de vidro</b> |
|------------------------------------------|----------------------|------------------------|
| <b>Diâmetro (cm)</b>                     | 13                   | 19                     |
| <b>Altura (cm)</b>                       | 30                   | 25                     |
| <b>Volume (cm<sup>3</sup>)</b>           | 3 982                | 7 088                  |
| <b>Diâmetro dos eletrodos (cm)</b>       | 12                   | 15                     |
| <b>Distância entre os eletrodos (cm)</b> | 5,2                  | 6,5                    |

Os gases nitrogênio (WHITE MARTINS, pureza 99,998%), oxigênio (WHITE MARTINS, pureza 99,5%) e hexafluoreto de enxofre (WHITE MARTINS, pureza 99,9%) foram introduzidos nas câmaras por válvulas de precisão (EDWARDS, LV10-K). Os reagentes líquidos, como o hexametildissiloxano (HMDSO) e o tetrametilsilano (TMS) (SIGMA ALDRICH), também foram introduzidos aos sistemas por válvulas de precisão, em forma de

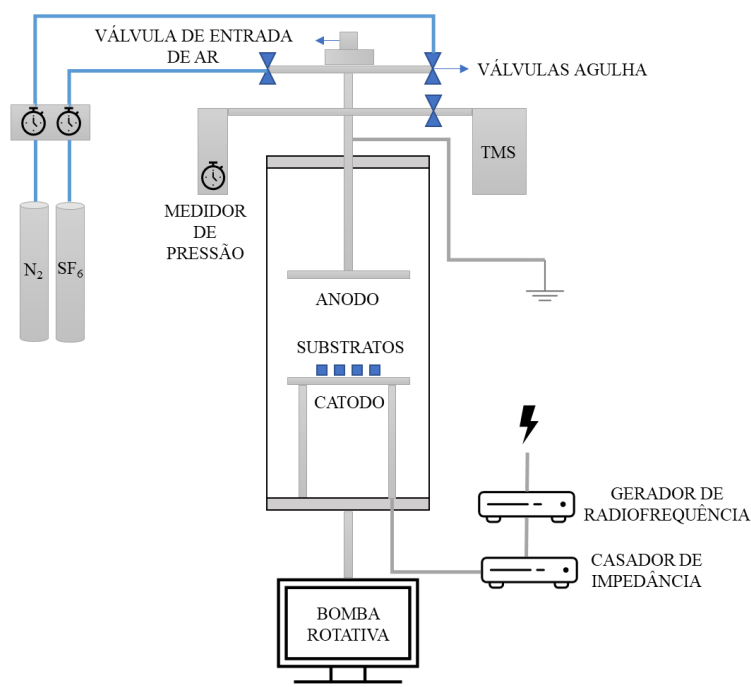
vapor. A pressão foi monitorada por um medidor Pirani (AGILENT, PCG-750) e foi mantida nas câmaras por bombas rotativas (EDWARDS, E2M18).

A troca do reator de aço inoxidável para o reator de vidro para as deposições dos filmes fluorados foi realizada pois não identificamos a formação dos filmes em testes preliminares no primeiro reator. Diversos fatores podem ter contribuído para os filmes terem sido depositados no reator de vidro: materiais diferentes compõem as câmaras cilíndricas de deposição, que também apresentam volumes distintos. A estrutura dos eletrodos superiores também difere entre os reatores, assim como a distância entre eles. A pressão de base também é maior no reator de vidro, que foi de  $2,08 \times 10^{-2}$  Torr, enquanto a pressão de base para o reator de aço foi de  $1,20 \times 10^{-2}$  Torr. O sistema de vedação do reator de aço é superior em relação ao reator de vidro, por isso a menor pressão de base.

Os esquemas de operação e os reatores estão apresentados na Figura 3.



(a)



(b)

Figura 3. Esquema de operação e reatores (a) de aço inoxidável e (b) de vidro.

Para os filmes a-C:H:Si:O:N foram introduzidos no reator por válvulas de precisão, HMDSO, nitrogênio e oxigênio. A pressão parcial de HMDSO foi mantida em 60 mTorr em todas as deposições. A estequiometria dos filmes foi alterada pela variação da pressão parcial de oxigênio ( $P_{Ox}$ ) e nitrogênio, conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Variação da pressão parcial de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> para as deposições do filme C:H:Si:O:N por PECVD. A pressão de HMDSO foi mantida em 60 mTorr.

| Pressão parcial de N <sub>2</sub><br>(mTorr) | Pressão Parcial de O <sub>2</sub><br>(mTorr) |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 60                                           | 0                                            |
| 54                                           | 6                                            |
| 48                                           | 12                                           |
| 42                                           | 18                                           |
| 36                                           | 24                                           |
| 30                                           | 30                                           |

Para os filmes a-C:H:Si:F:N, foram introduzidos ao sistema o TMS, nitrogênio e hexafluoreto de enxofre. Para estes filmes, o monômero escolhido (TMS) não possui átomos de oxigênio, já que este elemento não faz parte da composição do filme. A pressão parcial de TMS foi mantida em 96 mTorr, e o ajuste dos demais gases seguiu conforme apresentado na Tabela 3.

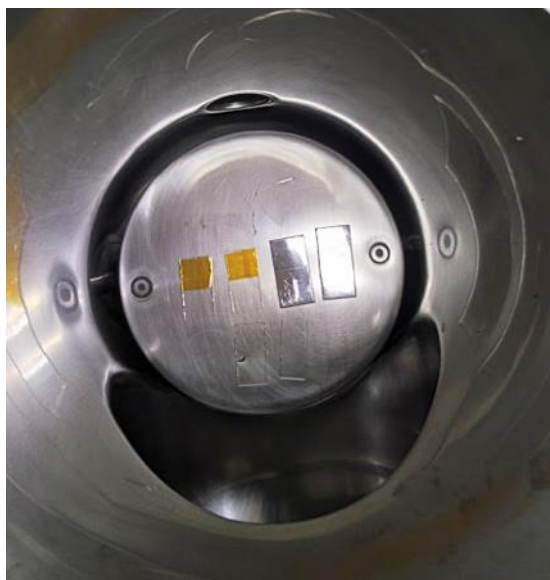
*Tabela 3. Variação da pressão parcial de  $N_2$  e  $SF_6$  para as deposições do filme C:H:Si:F:N por PECVD. A pressão de TMS foi mantida em 96 mTorr.*

| <b>Pressão parcial de <math>N_2</math><br/>(mTorr)</b> | <b>Pressão Parcial de <math>SF_6</math><br/>(mTorr)</b> |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 24,0                                                   | 0,0                                                     |
| 22,8                                                   | 1,2                                                     |
| 21,6                                                   | 2,4                                                     |
| 20,4                                                   | 3,6                                                     |
| 19,2                                                   | 4,8                                                     |
| 18,0                                                   | 6,0                                                     |

A pressão parcial dos monômeros usados nos dois tipos de filmes também foi ajustada. Mesmo com a troca dos reatores para as deposições dos filmes a-C:H:Si:F:N, os filmes não apresentaram espessuras mínimas (de cerca de 0,5  $\mu\text{m}$ ) para sua caracterização. Portanto, optamos por aumentar a proporção da pressão total para o monômero TMS. Nas deposições dos filmes a-C:H:Si:O:N, metade da pressão total de trabalho (portanto, 60 mTorr) são destinadas ao monômero HMDSO. Para os filmes fluorados, a proporção aumentou para 80% (por isso, 96 mTorr de monômero TMS).

A potência de trabalho foi de 70 W durante 30 minutos para cada deposição. A escolha desses parâmetros também foi realizada de acordo com testes preliminares e foram os que apresentaram filmes com espessuras suficientes para as análises pretendidas.

Em todas as deposições foram colocados: quatro substratos de vidro (sem fita), dois substratos de vidro (com fita), dois substratos de aço inoxidável polido e dois de quartzo. A posição dos substratos está demonstrada na Figura 4.



*Figura 4. Posição dos substratos no reator antes das deposições.*

### **3.3 Caracterização**

As técnicas de caracterização utilizadas para a análise dos filmes a-C:H:Si:O:N e a-C:H:Si:F:N depositados por PECVD e os resultados de interesse estão relacionados no esquema da Figura 5.

|                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Perfilometria                                                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Espessura</li> <li>• Taxa de deposição</li> <li>• Rugosidade média</li> </ul>                                                                                                                                     |
| Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Microestrutura</li> </ul>                                                                                                                                                                                         |
| Espectroscopia por Dispersão de Raios-X (EDS)                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração dos elementos</li> </ul>                                                                                                                                                                             |
| Espectroscopia de Transmissão no Infravermelho (FTIR)                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Caracterização estrutural</li> <li>• Quantificação das bandas de absorção</li> </ul>                                                                                                                              |
| Goniometria                                                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ângulo de contato</li> <li>• Energia de superfície</li> </ul>                                                                                                                                                     |
| Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo (Uv-Vis) | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Índice de refração</li> <li>• Gap óptico</li> <li>• Energia de Urbach</li> </ul>                                                                                                                                  |
| Nanoindentação                                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Dureza</li> <li>• Módulo de elasticidade</li> <li>• Rigidez</li> <li>• Recuperação elástica</li> <li>• Energias de deformação</li> <li>• Parâmetros de índice plástico</li> <li>• Módulo de dissipação</li> </ul> |

Figura 5. Técnicas de caracterização e resultados de interesse.

### 3.3.1 Perfilometria

A estimativa da espessura e da rugosidade dos filmes foi realizada com auxílio do perfilômetro da marca VEECO DekTak 150. Em cada uma das amostras de vidro foram realizadas seis medidas, após a retirada da fita Kapton<sup>TM</sup>, na região onde houve a formação de um degrau. A Figura 6 mostra como o degrau é visualizado pelo software do perfilômetro.

O comprimento de varredura foi de 2000  $\mu\text{m}$ , com duração de 15 s. Em cada perfil medido, foram selecionados os cursores de referência e medição que, ao final, apresentaram a diferença entre as alturas médias das regiões com filme e sem filme. As taxas de deposição dos filmes foram calculadas conforme a Equação 8.

$$\text{Taxa de deposição (nm/min)} = \frac{\text{Espessura do filme}}{\text{Tempo de deposição}} \quad \text{Equação 8}$$

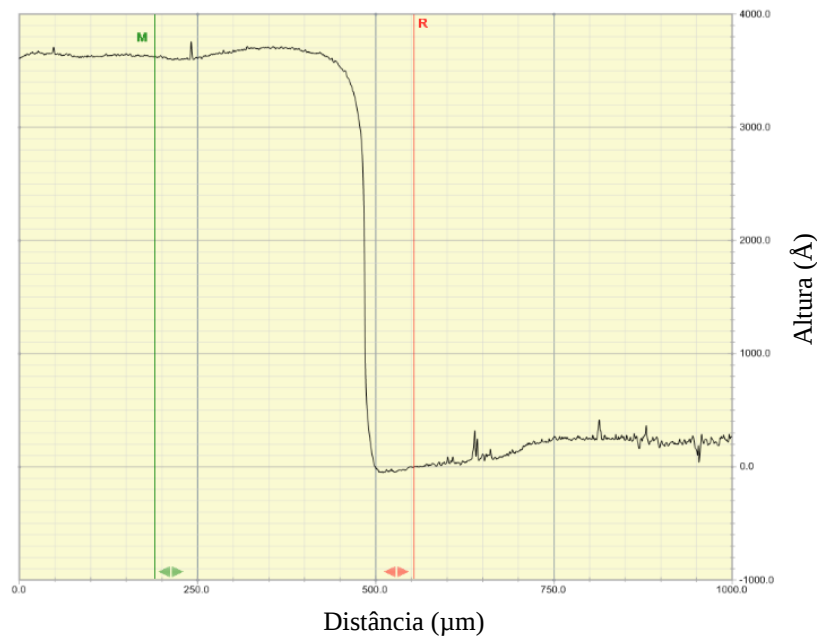


Figura 6. Degrau formado pela região com filme(indicado com o cursor verde) e sem filme (indicado com o cursor vermelho), pelo perfilômetro, para estimativa das espessuras e taxa de deposição dos filmes.

A 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 7 e a Equação 9 (ESPANHOL, 2008).

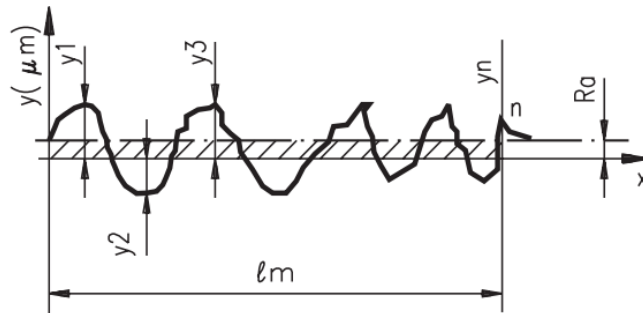


Figura 7. Perfil esquemático para medição da rugosidade média.

$$R_a = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n} \quad \text{Equação 9}$$

A rugosidade dos filmes foi calculada por método aritmético a partir de perfis da superfície de três amostras e para cada perfil foram selecionadas dez medidas ( $n = 10$ ). Sendo assim, obtivemos a média e o desvio padrão de trinta medidas para cada condição estudada.

### 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Raios-X (EDS)

A morfologia da superfície foi examinada pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL JSM-6010LA) e a determinação dos elementos, por Espectroscopia por Dispersão de Raios-X (DRY SD Hyper (EX 94410T1L11)).

Na Microscopia Eletrônica de Varredura 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 JR, 2008).

A Espectroscopia por Dispersão de Raios-X é uma técnica analítica que permite a caracterização química/análise elementar dos materiais. Uma amostra excitada por uma fonte

de energia (como a do feixe de elétrons de um microscópio eletrônico) dissipa parte da energia absorvida ao ejetar um elétron de caroço de um átomo. Um elétron de maior energia ocupa o seu lugar, liberando uma diferença de energia como um raio-X que possui espectro característico baseado no seu átomo de origem. Isso permite a análise composicional de um volume de amostra que foi excitada pela fonte de energia. A posição dos picos no espectro identifica o elemento, enquanto a intensidade do sinal corresponde à concentração do elemento (SCIENTIFIC, 2021).

Foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura por elétrons secundários, a tensão de aceleração foi de 3 kV e a distância de trabalho de 10 mm. Após observação da microestrutura, o aumento de 2500 vezes proporcionou melhor visualização da superfície e das partículas nos filmes. O mesmo aumento foi utilizado para as análises de EDS. As imagens apresentadas nos resultados dos filmes são representativas. As superfícies observadas foram investigadas de forma mais abrangente.

### **3.3.3 Espectroscopia de Transmitância no Infravermelho (FTIR)**

A espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho (do inglês, *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy, IRRAS*) é uma técnica óptica usada para estudar filmes finos adsorvidos em substratos reflexivos, como os metais. A instrumentação FTIR (*Fourier Transform Infrared*) em estudos de IRRAS é quase universalmente empregada atualmente (HOLLINS, 2006). Esta técnica foi utilizada para a identificação de grupos químicos presentes na composição dos filmes e quantificar as bandas de absorção.

A Espectroscopia de Transmitância no Infravermelho produz espectros de absorção (e/ou transmissão) fazendo um feixe de luz com comprimento de onda da região do

infravermelho incidir sobre a substância e determinando as frequências absorvidas por ela. Os átomos vibram com uma frequência que depende basicamente das massas dos átomos e das forças elétricas que os ligam. O número de onda é o número de comprimentos de onda por unidade de comprimento, ou a frequência da onda dividida pela velocidade da luz no vácuo. Por exemplo, ligações C-H vibram com frequência de  $\sim 9,3 \times 10^{13}$  Hz, ou com número de onda de  $3100 \text{ cm}^{-1}$ .

A frequência da luz incidente no material tem que ter valores específicos para ser absorvida e fazer com que os arranjos atômicos vibrem com maior amplitude. Quando isso acontece, a luz infravermelha é absorvida pelo material. Cada molécula possui suas próprias frequências naturais de vibração, absorvendo ondas eletromagnéticas de frequências específicas e gera um espectro de absorção característico (LEITE e PRADO, 2012).

Além da caracterização dos grupos químicos presentes nos filmes, é possível quantificar relativamente as bandas de absorção. Essa informação, junto com a caracterização elementar obtida pelo EDS, nos ajuda a avaliar como aconteceu a absorção dos elementos nos filmes. Para esta estimativa, foi utilizado como base o trabalho desenvolvido por Lanford e Rand (LANFORD e RAND, 1978).

Selecionamos as bandas de absorção que se repetiram em todas as condições de deposição. Para cada banda, estimamos a sua área, conforme a representação na Figura 8.

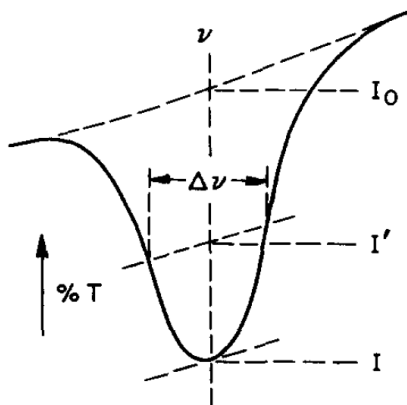


Figura 8. Método de aproximação de área por bandas de absorção no infravermelho (LANFORD e RAND, 1978).

A partir de uma determinada banda de absorção, é traçada uma linha vertical no ponto médio, e uma linha que delimita a banda. O primeiro ponto de intersecção dessas linhas representa a intensidade inicial  $I_0$ . A intensidade final  $I$ , é o valor da transmitância no ponto máximo de absorção da banda. Pelas Equações 10 a 12, podemos determinar o coeficiente  $A$  e a transmitância intermediária da banda,  $I'$ .

$$A = \log I_0/I \quad \text{Equação 10}$$

$$\frac{A}{2} = \log I_0/I' \quad \text{Equação 11}$$

$$I' = \sqrt{I_0 \cdot I} \quad \text{Equação 12}$$

A área pode ser estimada conforme a Equação 13, onde  $\Delta\nu$  é a variação do número de onda na transmitância intermediária  $I'$ .

$$\text{Área} \sim A \Delta\nu \quad \text{Equação 13}$$

Em seguida, dividimos todas as áreas de cada banda específica pelo maior valor de área calculado. Para esta análise foi utilizado o instrumento JASCO FTIR-410, com o número de onda entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cada espectro foi obtido a partir de 128 varreduras em resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 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 KRÜSS DSA25E.

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  $\mu\text{L}$ . Foram feitas dez medidas em cada uma das três gotas em diferentes posições nas amostras de vidro com filmes depositados. Para o estudo da energia de superfície, medimos os ângulos de contato de outro líquido, porém apolar, o diiodometano. A Figura 9 mostra uma representação da gota de um líquido em uma superfície.

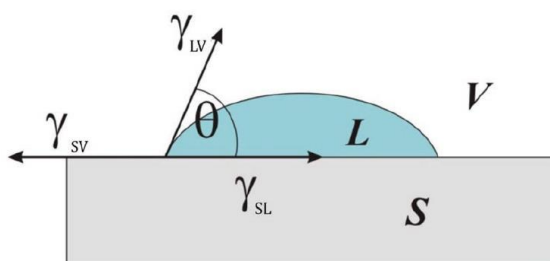


Figura 9. Representação de uma gota em uma superfície.  $\theta$  é o ângulo formado entre a gota e a superfície,  $\gamma_{SL}$  é a energia da interface sólido-líquido,  $\gamma_{SV}$  é a energia da superfície sólido-vapor e  $\gamma_{LV}$  é a energia da superfície líquido-vapor (ALTAY, MA, et al., 2020).

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 JR, 2008).

Em equilíbrio, a energia livre de superfície da interface sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) pode ser expressa pela equação de Young, conforme a Equação 14:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Equação 14}$$

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

Considerando os ângulos de contato das componentes dispersivas ( $\gamma^d$ ) e polares ( $\gamma^p$ ), a energia livre de superfície pode ser calculada de acordo com a Equação 15:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad \text{Equação 15}$$

onde  $\gamma_S$  é a energia livre do sólido e  $\gamma_L$ , a do líquido. Os cálculos foram detalhados no Anexo A.

A energia livre de superfície é calculada, portanto, a partir da medida do ângulo de contato de dois líquidos com tensão superficial conhecida e polaridades diferentes (MA, HO, *et al.*, 2000). A molhabilidade é favorecida pela baixa energia livre interfacial, alta energia livre da superfície sólida e baixa energia livre de superfície do líquido (OWENS e WENDT, 1969) e está presente em muitos processos industriais, como na pintura de superfícies, lubrificação entre superfícies e adesivos (ALTAY, MA, *et al.*, 2020).

### 3.3.5 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo (UV-Vis)

As propriedades ópticas dos filmes, como índice de refração, gap óptico e energia de Urbach, foram calculadas a partir da espessura e dos espectros obtidos por Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo (PERKIN ELMER LAMBDA 750).

A luz que é transmitida para o interior de materiais transparentes sofre uma diminuição na sua velocidade e, como resultado disso, é desviada na interface. Esse fenômeno é denominado refração. 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. A magnitude do índice de refração irá depender do comprimento de onda da luz. Em geral, quanto maior for o átomo ou o íon, maior será a polarização eletrônica, menor será a velocidade e maior será o índice de refração (CALLISTER JR, 2008).

As energias de um elétron em um cristal podem ser agrupadas em bandas de energias permitidas e proibidas. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, os níveis de energia permitidos, começando pelo menor, são preenchidos por elétrons de forma que cada estado contenha apenas dois elétrons, com spins opostos. Das bandas que contêm elétrons, aquela de maior energia é chamada banda de valência, e a condutividade elétrica acontece se elétrons são excitados dessa banda para a banda de condução. A excitação dos elétrons para a banda de condução pode acontecer por excitação térmica ou por radiação de ondas eletromagnéticas. A corrente elétrica é carregada pelos elétrons da banda de condução e os estados eletrônicos vagos próximos à banda de valência, as chamadas vacâncias (TAUC, 1967).

Nos sólidos cristalinos, é possível identificar bandas de valência e condução, além de uma região definida entre elas. Os sólidos amorfos, porém, não apresentam essa região claramente definida. Existem estados eletrônicos nessa região (denominada gap), que são

análogos à banda bem definida dos cristais. Uma representação da densidade dos estados em função da energia está apresentada na Figura 10 (MULLEROVA e SUTTA, 2017).

Os estados localizados são considerados estados defeituosos devido à desordem que leva à existência de átomos super- e sub-coordenados e ligações fracas. Além desses estados localizados nas caudas das bandas existem estados profundos devido a ligações pendentes, responsáveis por muitas propriedades de semicondutores amorfos ou policristalinos (MULLEROVA e SUTTA, 2017).

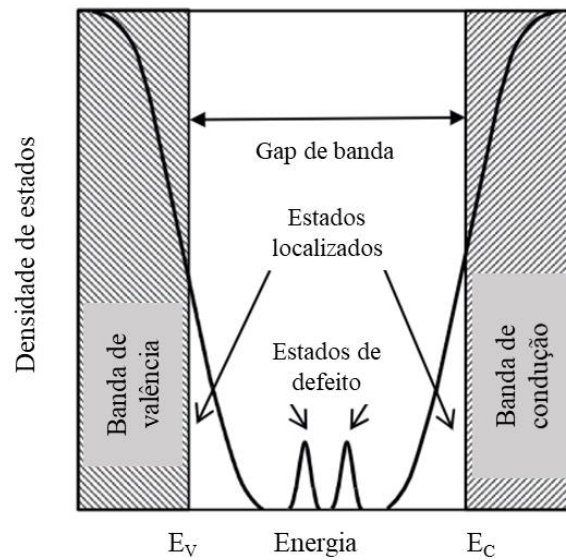


Figura 10. Densidade de estados de energia nas proximidades das bordas de bandas de condução ( $E_C$ ) e de valência ( $E_V$ ) e o gap de banda (estados localizados e profundos; a região hachurada representa os estados estendidos) (MULLEROVA e SUTTA, 2017).

De acordo com Tauc, nos materiais amorfos, a absorção que é devida às transições entre bandas que determinam o gap óptico é dada pela Equação 16:

$$\sqrt{\alpha n E} = \beta (E - E_g) \quad \text{Equação 16}$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $n$  é o índice de refração,  $E$  é a energia do fóton,  $\beta$  é a constante relacionada à estrutura do material amorfo e  $E_g$  é o gap óptico. Essa teoria prevê um

intervalo de energia onde os valores experimentais têm linearidade (no gráfico de  $\sqrt{\alpha n E}$  em função da energia do fóton,  $E$ ) que permite a determinação do gap óptico. A determinação de gap óptico pelo método de Tauc requer a medida de transmitâncias muito pequenas para gerar a parte linear do gráfico (CISNEROS, 1998).

Para alguns materiais amorfos, é observado que o gráfico de Tauc não apresenta uma região linear. Consequentemente, não é possível obter o gap por extrapolação até o eixo de energia do fóton. Em tais casos,  $E_{03}$  ( $E_{04}$ ), definido como a energia do fóton em que o coeficiente de absorção atinge o valor de  $10^3$  ( $10^4$ )  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser usado para estimar o gap do material.

A borda de absorção é uma propriedade óptica definida como a energia do fóton da transição entre o comprimento de onda de absorção curto e forte e o comprimento de onda de absorção longo e fraco no espectro de um semiconductor. A posição espectral dessa transição é determinada pela separação de energia entre as bandas de valência e de condução de um material e corresponde ao limite de uma transição de carga entre a banda mais elevada e quase cheia e a banda mais baixa e quase vazia. O gap óptico é geralmente entendido como a energia do fóton necessária para esta transição.

A energia de Urbach caracteriza a cauda da banda de absorção que têm uma distribuição de energia exponencial e pode ser avaliada a partir do gráfico do logaritmo neperiano do coeficiente de absorção ( $\ln(\alpha(\nu))$ ) em função da energia do fóton ( $h\nu$ ) e, em seguida, calculando o inverso da tangente do ângulo  $\theta$ , na seção do gráfico correspondente a coeficientes de absorção moderada. A Figura 11 mostra como este cálculo é realizado a partir dos dados do gráfico. Essas caudas são produzidas pela desordem da rede amorfa, como flutuações nos ângulos e comprimentos das ligações. Ligações Si-H podem participar da formação das caudas, já que hidrogênio reduz a largura da cauda (TAUC, 1987).

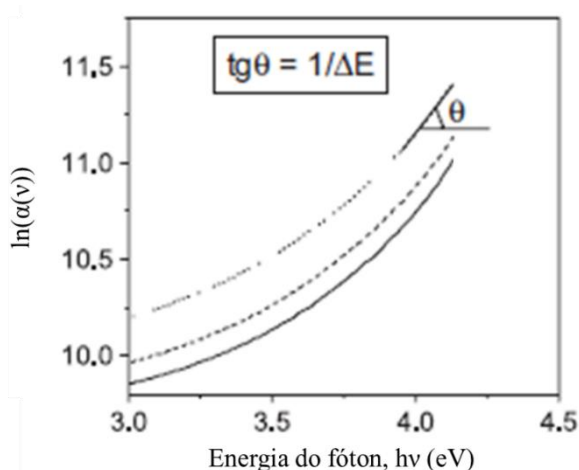


Figura 11. Variação de  $\ln(\alpha(v))$  versus energia do fóton (eV) para cálculo da energia de Urbach ( $\Delta E$ ) (SALOUM e NADDAF, 2008).

A energia de Urbach é atribuída a presença de estados eletrônicos localizados próximos do gap de banda típico dos semicondutores amorfos. Materiais com estas características podem apresentar boas propriedades fotoluminescente, eletroluminescente ou propriedades ópticas não lineares (PINHEIRO, BOUQUET, *et al.*, 2003).

Pela análise dos espectros obtidos é possível determinar as constantes ópticas dos filmes. Utilizamos o método desenvolvido por J. I. Cisneros (CISNEROS, 1998). Para a análise no espectrômetro, utilizamos um substrato de quartzo com o filme depositado em uma das superfícies. Temos, portanto, duas interfaces: a do filme com o ar, e a do filme com o substrato. A luz, com comprimentos de onda que variam entre 2500 e 250 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, o comprimento de onda relacionado aos picos de máximo e mínimo das franjas de interferência, tanto do substrato quanto do filme, permite o cálculo do índice de refração. Na região de absorção média, podemos calcular a energia de Urbach, e na região de alta absorção, o coeficiente de absorção e o gap óptico. O

estudo da borda de absorção (energia de Urbach) é importante para o entendimento dos mecanismos de absorção óptica de materiais cristalinos e amorfos. É de grande interesse prático porque o conhecimento sobre o coeficiente de absorção nessa região permite a determinação do gap óptico, uma das mais importantes propriedades ópticas dos materiais (CISNEROS, 1998).

Para exemplificar como as propriedades ópticas foram obtidas será utilizado o espectro do filme a-C:H:Si:O:N com 0 mTorr de oxigênio, obtido pelo UV-Vis, apresentado na Figura 12.

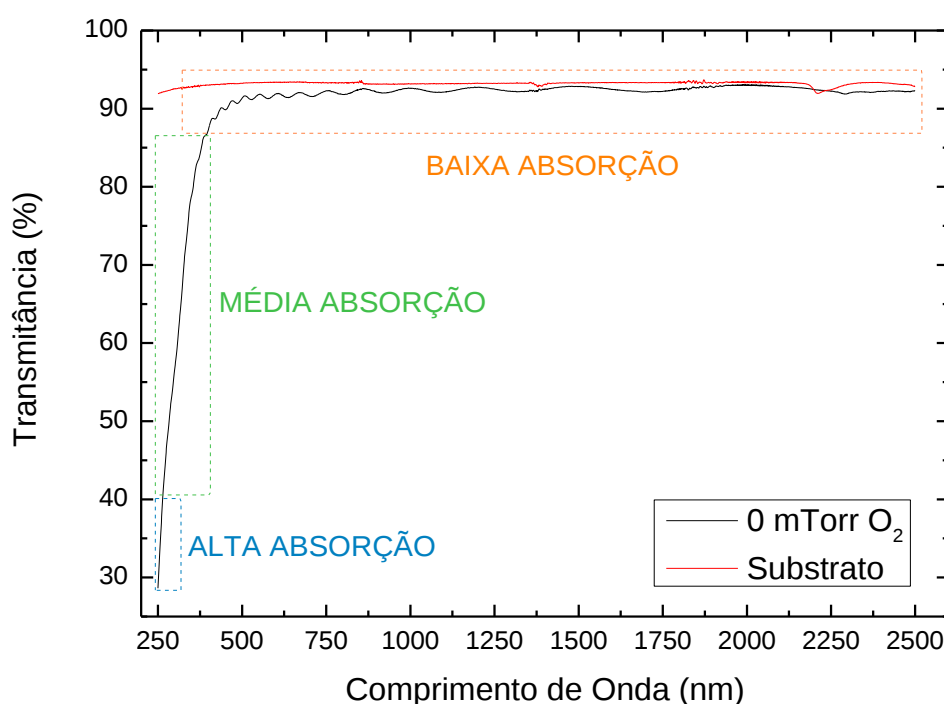


Figura 12. Espectro de transmitância (%) versus comprimento de onda (nm) obtido por UV-Vis para uma amostra de quartzo com filme a-C:H:Si:O:N com  $P_{Ox} = 0$  mTorr depositado por PECVD. Em destaque as regiões de alta, média e baixa absorção.

Observa-se as regiões de alta, média e baixa absorção, com as franjas de interferência características. Primeiro, relacionamos os máximos e mínimos das franjas com os comprimentos de onda do substrato e do filme. A partir destas informações pode-se calcular o índice de refração. Já na região de alta absorção, através da relação entre as transmitâncias e os comprimentos de onda do substrato e do filme, podemos estimar o gap óptico. Por fim,

relacionamos os coeficientes da região de média absorção com a energia do fóton para determinar as energias de Urbach.

### 3.3.6 Nanoindentação

As propriedades mecânicas foram calculadas a partir de gráficos de força-profundidade obtidos pelo Nanoindentador Hysitron Triboindenter (Bruker) de filmes depositados em amostras de vidro e quartzo. Neste ensaio, a força normal foi aplicada em uma ponta de diamante piramidal entre 150 e 3000  $\mu\text{m}$ . Foram feitas 20 indentações em cada um dos 10 pontos.

As propriedades mecânicas determinadas por esta técnica foram: dureza, módulo de elasticidade, rigidez, recuperação elástica, energias de deformação, parâmetros de índice plástico e módulo de dissipação.

O ensaio de nanoindentação é realizado em três etapas. Na primeira etapa, é aplicada uma carga com taxa pré-determinada até atingir um valor máximo ( $P_{max}$ ). Essa força é mantida por um intervalo de tempo, e ao final a carga é retirada. Durante todo o processo, a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga aplicada.

A Figura 13 apresenta a seção transversal de uma indentação e identifica os parâmetros utilizados na análise.

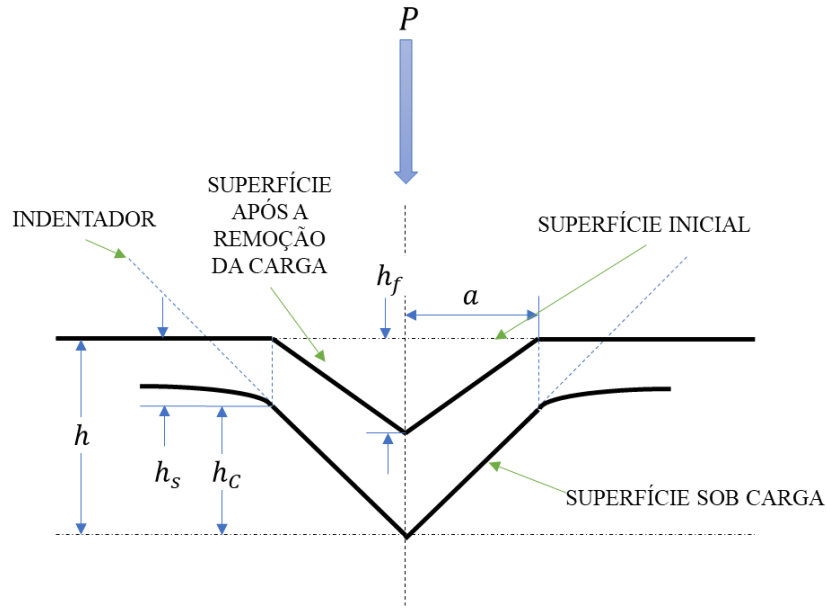


Figura 13. Representação esquemática da superfície da amostra com carga máxima e após o descarregamento (OLIVER e PHARR, 1992).

Durante o carregamento, o deslocamento total  $h$  é descrito na Equação 17:

$$h = h_c + h_s \quad \text{Equação 17}$$

onde  $h_c$  é a distância vertical de contato (profundidade de contato) e  $h_s$  é o deslocamento da superfície. A carga máxima e o deslocamento correspondente são  $P_{max}$  e  $h_{max}$ , respectivamente, e o raio do círculo de contato é  $a$ . Após o descarregamento, os deslocamentos elásticos são recuperados e quando o indentador é retirado, a profundidade final da impressão da dureza é  $h_f$ .

Os parâmetros experimentais necessários para determinar a dureza e o módulo de elasticidade são mostrados no esquema da Figura 14. Os três parâmetros chave são: carga máxima ( $P_{max}$ ), a profundidade na carga máxima ( $h_{max}$ ) e a rigidez inicial do descarregamento ( $S_{max}$ ).

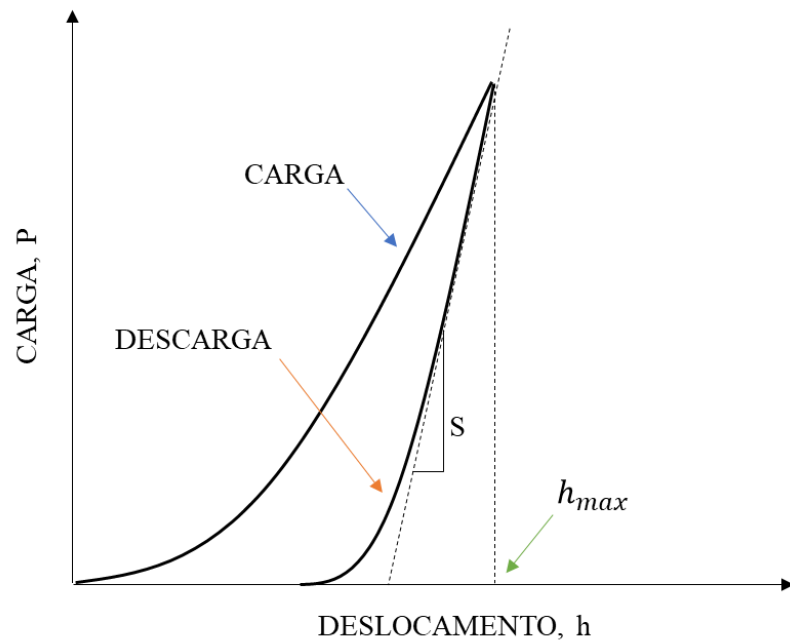


Figura 14. Representação esquemática da carga versus o deslocamento do indentador (OLIVER e PHARR, 1992).

O módulo de elasticidade reduzido pode ser calculado pela Equação 18:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad \text{Equação 18}$$

onde A é a área de contato e S é a rigidez. A área de contato no carregamento máximo é determinada pela geometria do indentador e da profundidade de contato,  $h_c$ . Para um indentador do tipo Berkovich, a área projetada se relaciona com a profundidade de contato através da Equação 19:

$$A = 24,5h_c^2 \quad \text{Equação 19}$$

Para determinar a profundidade de contato dos dados experimentais, pode-se aplicar a Equação 20:

$$h_c = h_{max} - 0,75 \frac{P_{max}}{S} \quad \text{Equação 20}$$

Além do módulo de elasticidade, as informações obtidas por este ensaio podem ser usadas para determinar a dureza (H). Dureza é a pressão média que o material irá suportar sob carga e é calculada pela Equação 21:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad \text{Equação 21}$$

As durezas, os módulos de elasticidade e a rigidez dos filmes foram calculados utilizando o método desenvolvido por Oliver e Pharr (OLIVER e PHARR, 1992).

Além das propriedades mecânicas mencionadas, análises mais aprofundadas podem ser realizadas, como: recuperação elástica (%ER), razões entre dureza e módulo de elasticidade ( $H/E$  e  $H^3/E^2$ ), energia total de deformação ( $E_T$ ), energia armazenada ( $E_S$ ) e dissipada ( $E_D$ ), energia de deformação plástica ( $U_r$ ) e módulo de dissipação ( $M_D$ ). Essas propriedades mecânicas foram calculadas a partir das curvas de carga/descarga em função da profundidade do indentador.

A razão entre a dureza e módulo de elasticidade ( $H/E$ ) é um parâmetro para explicar propriedades elástico-plásticas e de resistência ao desgaste de filmes finos devido ao seu efeito combinado. Altos valores de  $H/E$  significam que os filmes são altamente resistentes à deformação plástica. Particularmente, altos valores de  $H^3/E^2$  são relacionados ao comportamento elástico elevado, e baixos valores, a elevado comportamento plástico (TRIPATHI, PANWAR e CHOCKALINGAM, 2016).

Na Figura 15 estão exemplificadas duas curvas de carga/descarga em função do deslocamento do indentador. A curva vermelha é característica de materiais superduros (isto é, com durezas  $\sim 30$  GPa), e a curva preta, de materiais duros (com  $H < 20$  GPa). Nesta imagem, é importante observar que a energia dissipada ( $E_D$ ) está associada à área entre as curvas de carga/descarga, e a energia armazenada ( $E_S$ ), à área entre a curva de descarga e a reta  $x = h_{max}$ .

A energia total de deformação ( $E_T$ ) é dada pela Equação 22:

$$E_T = E_D + E_S$$

Equação 22

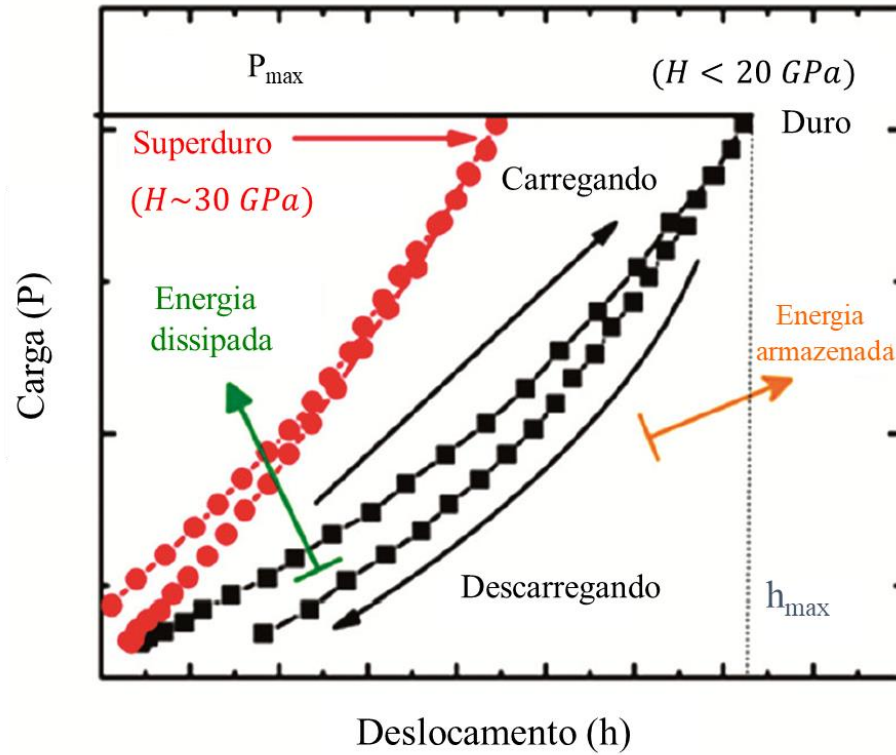


Figura 15. Curva típica de carga (P) versus deslocamento (h) (TRIPATHI, PANWAR e CHOCKALINGAM, 2016).

A recuperação elástica (%ER) é calculada pela Equação 23:

$$\%ER = \left( \frac{h_{max} - h_f}{h_{max}} \right) \times 100$$

Equação 23

Para explorar as propriedades elástico-plásticas dos filmes em termos de energia, a energia de deformação plástica ( $U_r$ ) pode ser calculada através da Equação 24:

$$U_r = \left( \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{\pi t g^2 \alpha}} \right) \frac{1}{\sqrt{H}} P^{3/2}$$

Equação 24

onde  $\pi = 3,14$ ,  $\alpha = 65,3^\circ$  (referente ao indentador Berkovich), P é carga (N) e H é dureza (Pa).

O módulo de dissipação é calculado pela divisão da energia dissipada ( $E_D$ ) pela energia total de deformação ( $E_T$ ), e o resultado é normalmente apresentado em porcentagem (MIYAKE, SHINDO e MIYAKE, 2014). O módulo de dissipação resulta de perdas irreversíveis de energia intimamente relacionadas aos mecanismos de deformação plástica. De outro ponto de vista, este módulo representa a tendência do material em dissipar energia por deformações plásticas durante seu carregamento e a capacidade de armazenar elasticamente energia, posteriormente recuperada durante seu descarregamento. Este ponto de vista energético ajuda a entender melhor a resposta do material durante o processo de deformação, elucidando o efeito da microestrutura no comportamento mecânico de revestimentos (REECO, VIÁFARA e TSCHIPTSCHIN, 2009).

Os cálculos foram baseados no trabalho de Tripathi, Panwar e Chockalingam (TRIPATHI, PANWAR e CHOCKALINGAM, 2016).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão relacionados os parâmetros de deposição dos filmes e as suas caracterizações. A primeira análise mostra as variações das taxas de deposição, que ajudam na determinação das melhores proporções entre os monômeros e gases utilizados. Em seguida, serão apresentadas as microestruturas, a concentração dos elementos e os grupos químicos presentes. Por fim, será feita a análise de molhabilidade dos filmes.

A partir das informações sobre os parâmetros de deposição e a caracterização dos filmes, serão estabelecidas as suas relações com as propriedades ópticas e mecânicas. Dentre as propriedades ópticas serão investigados os índices de refração e gaps ópticos, enquanto que entre as propriedades mecânicas serão investigados dureza, módulo de elasticidade e rigidez.

Para facilitar a compreensão, os resultados e discussões serão apresentados por tipo de filme. Ao final desta seção, será apresentado um panorama com os principais resultados que permite a comparação entre os filmes a-C:H:Si:O:N e a-C:H:Si:F:N.

Para os resultados serão apresentadas a média e o desvio padrão, calculado conforme a Equação 25:

$$\text{Desvio padrão} = \sqrt{\frac{\sum |x - \mu|^2}{N}} \quad \text{Equação 25}$$

onde  $x$  é o valor do conjunto de dados,  $\mu$  é a média do conjunto de dados e  $N$  é o número de dados.

### 4.1 Filmes a-C:H:Si:O:N

Os resultados dos filmes a-C:H:Si:O:N serão apresentados em função da pressão parcial de oxigênio ( $P_{\text{OX}}$ ), que aumentou de 0 a 30 mTorr, em intervalos de 6 mTorr.

#### 4.1.1 Taxa de deposição

A Tabela 4 apresenta as espessuras dos filmes a-C:H:Si:O:N depositados em substratos de vidro por PECVD medidas por perfilometria.

*Tabela 4. Espessuras dos filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD.*

| <b>Pressão parcial de O<sub>2</sub><br/>(mTorr)</b> | <b>Espessura<br/>(nm)</b> |
|-----------------------------------------------------|---------------------------|
| 0                                                   | 286 ± 110                 |
| 6                                                   | 805 ± 104                 |
| 12                                                  | 652 ± 92                  |
| 18                                                  | 667 ± 98                  |
| 24                                                  | 617 ± 119                 |
| 30                                                  | 307 ± 69                  |

A partir das medidas das espessuras dos filmes foram calculadas as taxas de deposição, que estão apresentadas na Figura 16.

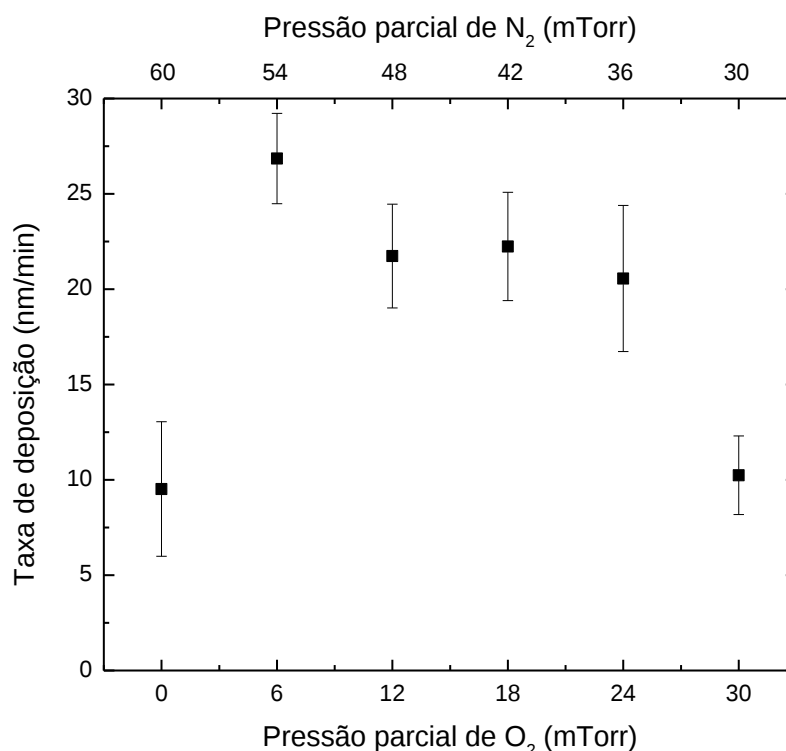


Figura 16. Taxa de deposição dos filmes  $a-C:H:Si:O:N$  produzidos por PECVD em função da  $P_{Ox}$ .

Com a introdução de oxigênio na alimentação do reator, a taxa de deposição aumentou de ~10 para 27 nm/min. Conforme aumentou a  $P_{Ox}$ , a taxa de deposição ficou em ~21 nm/min. Por fim, para  $P_{Ox}$  superiores a 24 mTorr, a taxa de deposição diminuiu até ~10 nm/min, que é praticamente o mesmo valor que foi obtido em filmes sem a presença do oxigênio.

O oxigênio é muito reativo, e em pequenas proporções, provoca maior fragmentação das moléculas do monômero, aumentando as concentrações de espécies que contribuem para a deposição. Os íons formados participam da formação dos filmes. Por exemplo, íons como  $O_2^+$  podem criar pontos ativos na superfície, remover produtos de reação retidos na superfície do filme ou fornecer energia para as reações superficiais (STEINBRUCHEL, CURTIS, *et al.*, 1986).

O oxigênio atômico também pode causar *etching*. Assim, existe uma competição entre deposição e *etching*. Para maiores concentrações de oxigênio, o *etching* no plasma predomina e consequentemente a taxa de deposição diminui. A partir de certo ponto ( $P_{Ox} > 30$  mTorr), não identificamos a formação de filmes.

A Figura 17 mostra uma representação esquemática da estrutura formada pela polimerização a plasma do HMDSO. Em destaque, é possível visualizar ligações químicas que normalmente não estão presentes no monômero, e acontecem devido a fragmentação e reorganização das moléculas.

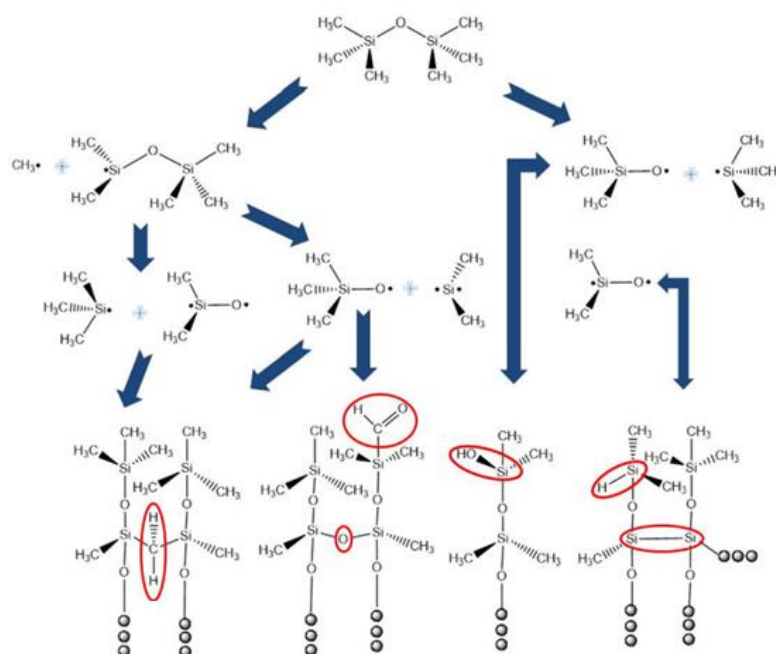


Figura 17. Representação esquemática da polimerização a plasma do HMDSO (SANTOS, GONÇALVES, et al., 2017).

#### 4.1.2 Rugosidade

A Figura 18 mostra a rugosidade aritmética dos filmes em função da  $P_{Ox}$ . Não foi observada uma variação sistemática, e os valores foram de  $\sim 10$  nm. Portanto, nas condições de trabalho utilizadas, o *etching* não alterou significativamente a rugosidade dos filmes.

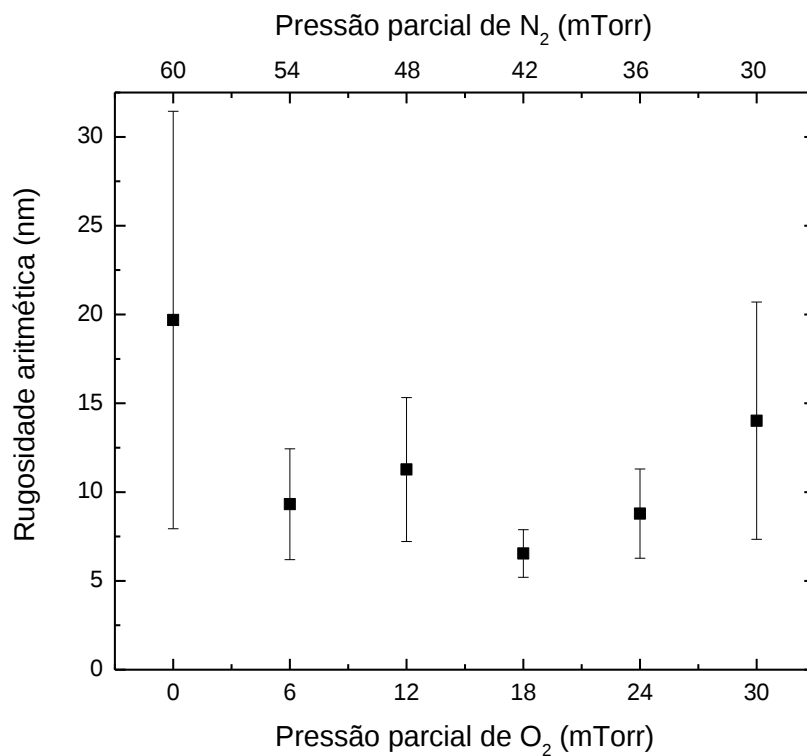


Figura 18. Rugosidade aritmética obtida por perfilometria dos filmes  $a\text{-C:H:Si:O:N}$  produzidos por PECVD em função da  $P_{\text{Ox}}$ .

#### 4.1.3 Microestrutura

A Figura 19 apresenta as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes  $a\text{-C:H:Si:O:N}$  depositados em substratos de aço inoxidável.

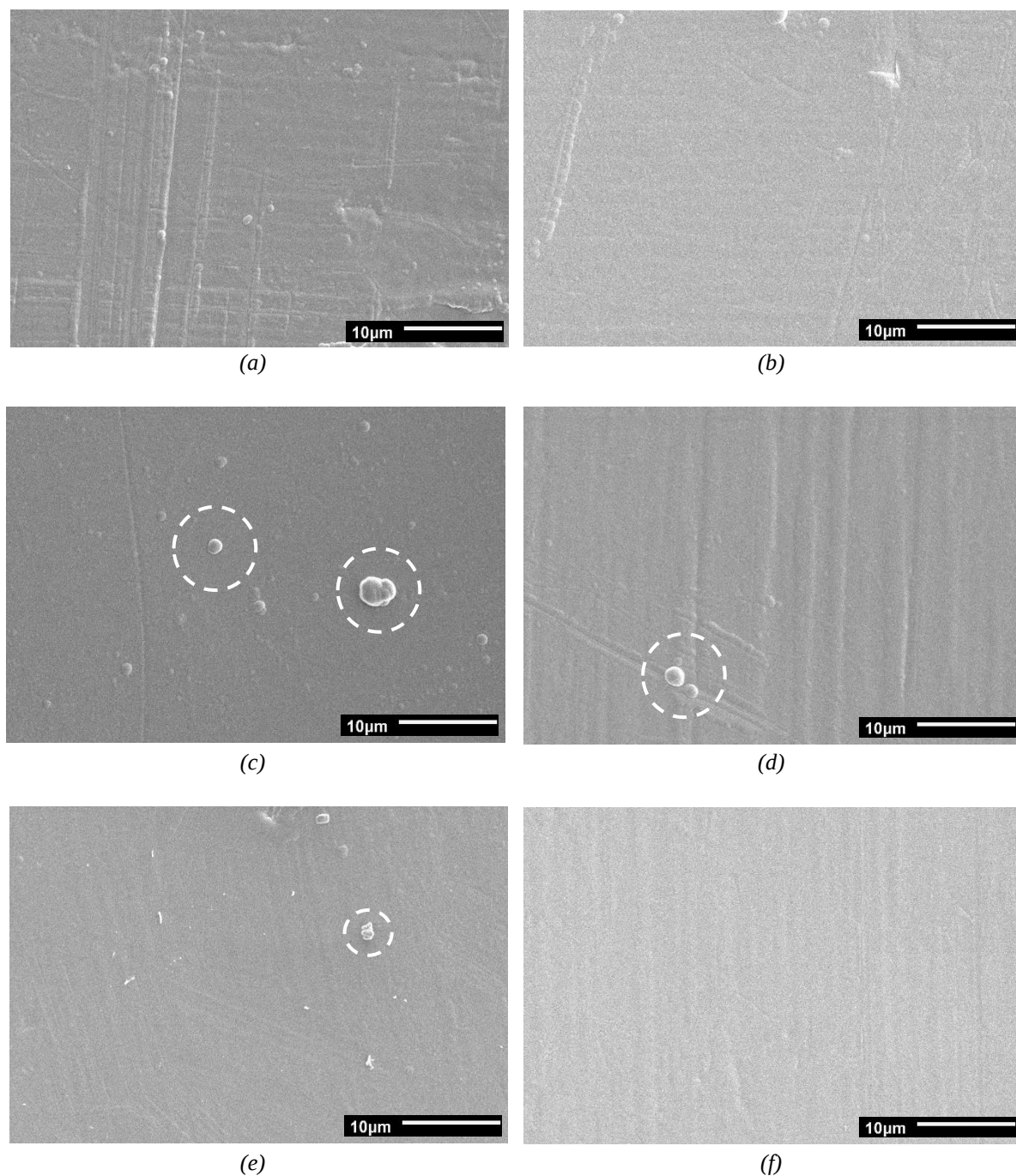


Figura 19. Micrografias obtidas por MEV dos filmes a-C:H:Si:O:N depositados em aço inoxidável polido, com ampliação de 2500x com  $P_{O_2}$  de (a) 0 mTorr  $O_2$ , (b) 6 mTorr  $O_2$ , (c) 12 mTorr  $O_2$ , (d) 18 mTorr  $O_2$ , (e) 24 mTorr  $O_2$  e (f) 30 mTorr  $O_2$ .

Os filmes parecem mais homogêneos conforme aumenta a  $P_{O_2}$  durante as deposições. Nota-se, também, a formação de partículas esféricas, com diâmetro de  $\sim 1 \mu m$ , nas micrografias dos filmes depositados com  $P_{O_2}$  entre 12 e 24 mTorr. Nos plasmas frios contendo

HMDSO frequentemente são formadas partículas, e quando essas partículas ficam suficientemente grandes, tornam-se carregadas negativamente, o que as mantém suspensas (GOSAR, KOVAC, *et al.*, 2020).

#### 4.1.4 Concentração dos elementos

A Figura 20 apresenta as concentrações atômicas dos elementos que compõem o filme a-C:H:Si:O:N, também depositados em aço inoxidável, obtidas por EDS.

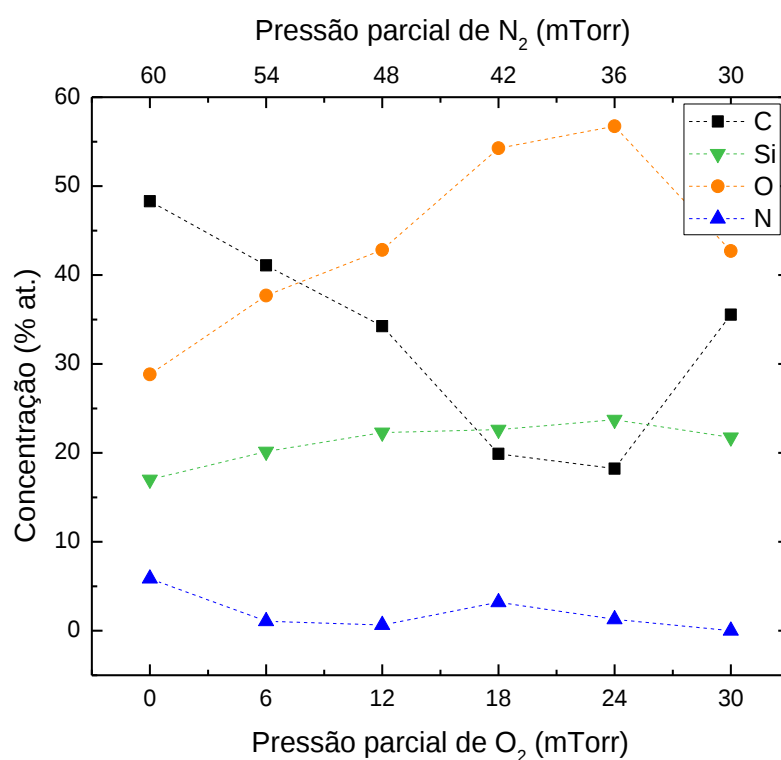


Figura 20. Concentração, em porcentagem atômica, dos elementos presentes nos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da  $P_{Ox}$ .

Um comportamento semelhante foi observado por Fracassi *et al.* (FRACASSI, D'AGOSTINO e FAVIA, 1992), e pode ser verificado na Figura 21, para deposições a partir de tetraetoxissilano (TEOS) e  $O_2$ .

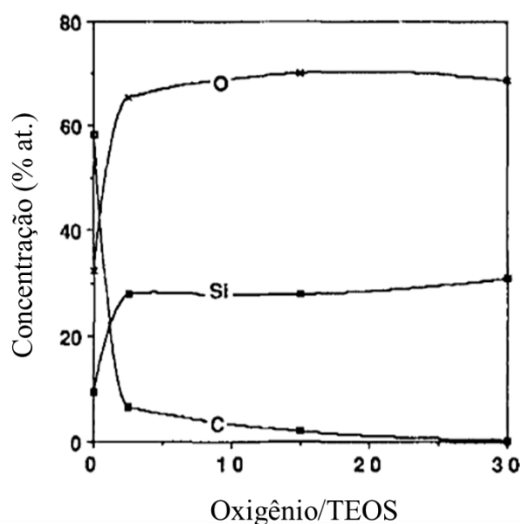


Figura 21. Composição atômica dos filmes em função do fluxo de oxigênio/TEOS na alimentação (FRACASSI, D'AGOSTINO e FAVIA, 1992).

Nas condições estudadas, a variação da concentração de oxigênio é inversa àquela do carbono. Nas  $P_{OX}$  entre 0 e 24 mTorr, a concentração de carbono diminuiu na medida que a concentração de oxigênio aumentou. Possivelmente, a concentração de carbono nos filmes diminui pela sua remoção por átomos de oxigênio.

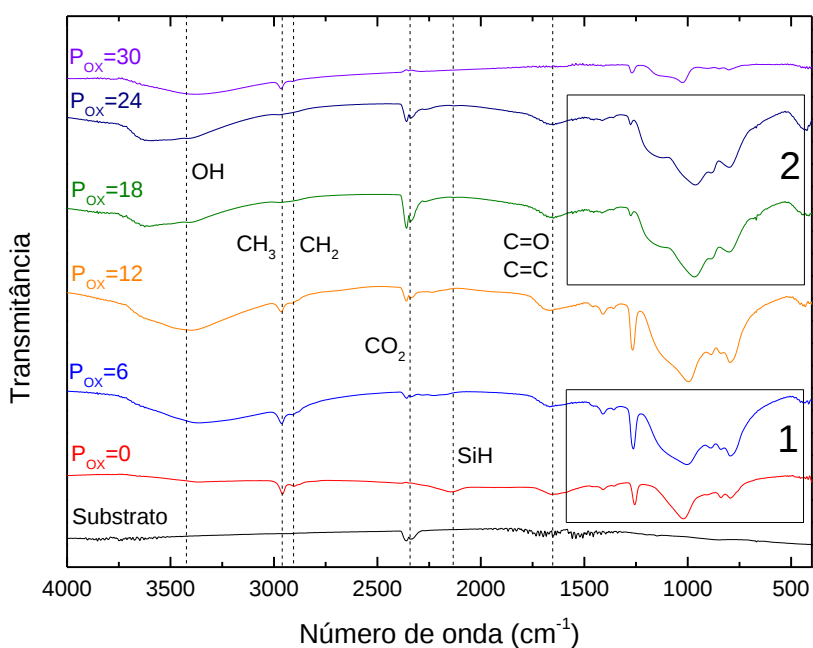
A concentração de oxigênio e silício aumenta com o aumento da  $P_{OX}$ , exceto naquelas acima de 24 mTorr, quando a concentração desses elementos diminui. Essa diminuição em altas  $P_{OX}$  pode ser causada por efeitos sinérgicos entre  $O$  e  $O_2^+$ , que causam *etching*.

A concentração de nitrogênio diminuiu de ~6 para 1 % at., conforme a  $P_{OX}$  aumentou de 0 a 12 mTorr, aumentou até 3,1 % at. na  $P_{OX}$  de 18 mTorr, e voltou a diminuir até

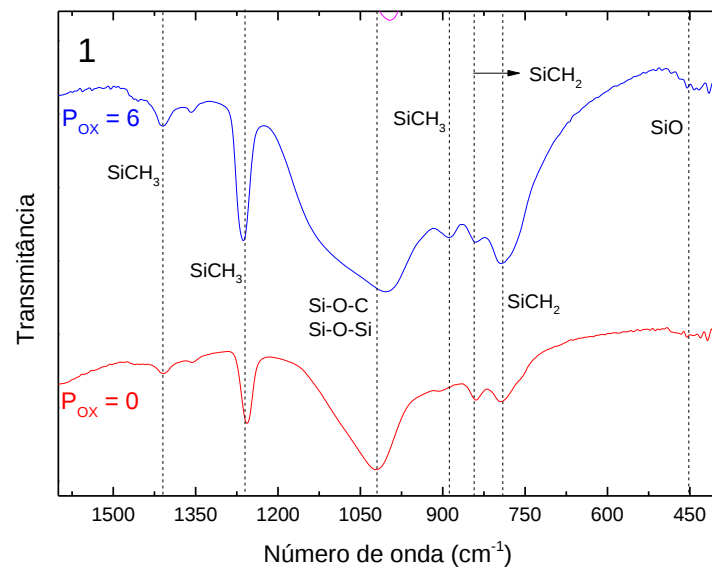
0 % at.. Isso reflete a diminuição do suprimento de nitrogênio na alimentação do plasma conforme a  $P_{ox}$  aumenta.

#### 4.1.5 Caracterização estrutural

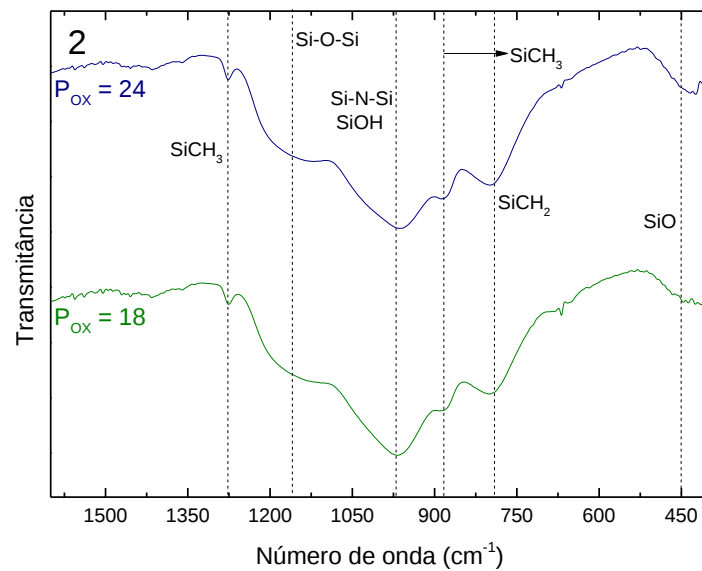
A Figura 22 mostra os espectros obtidos por Espectroscopia de Transmitância no Infravermelho para os filmes a-C:H:Si:O:N depositados em aço inoxidável. As bandas de absorção estão identificadas e referenciadas na Tabela 5.



(a)



(b)



(c)

Figura 22. (a) Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em diferentes  $P_{ox}$  (em mTorr). Ampliação dos espectros entre 1500 e 450  $\text{cm}^{-1}$  dos filmes com  $P_{ox}$  de (b) 0 e 6 mTorr e (c) 18 e 24 mTorr.

Tabela 5. Bandas de absorção dos espectros no infravermelho de filmes  $a\text{-C:H:Si:O:N}$  produzidos por PECVD.

| Ligação           | Tipo de vibração                        | Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Referência                                |
|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|
| SiOH              | Estiramento de O-H                      | 3403                                | (RICCI, DORIER, <i>et al.</i> , 2011)     |
| CH <sub>3</sub>   | Estiramento assimétrico de C-H          | 2959                                | (CRUZ, DURRANT e MORAES, 1998)            |
| CH <sub>2</sub>   | Estiramento simétrico de C-H            | 2917                                | (CRUZ, DURRANT e MORAES, 1998)            |
| CO <sub>2</sub>   | Estiramento assimétrico                 | 2344                                | (RICCI, DORIER, <i>et al.</i> , 2011)     |
| SiH               | Estiramento de Si-H                     | 2152                                | (MOTA, GALVÃO, <i>et al.</i> , 1995)      |
| C=O e C=C         | Estiramento                             | 1655                                | (CRUZ, DURRANT e MORAES, 1998)            |
| SiCH <sub>3</sub> | Dobramento assimétrico                  | 1409                                | (MAURAU, BOSCHER, <i>et al.</i> , 2012)   |
| SiCH <sub>3</sub> | Dobramento simétrico de CH <sub>3</sub> | 1264                                | (MOTA, GALVÃO, <i>et al.</i> , 1995)      |
| Si-O-Si           | Estiramento assimétrico de Si-O         | 1140                                | (SANTOS, GONÇALVES, <i>et al.</i> , 2017) |
| Si-O-C            | Estiramento assimétrico de Si-O         | 1023                                | (CRUZ, DURRANT e MORAES, 1998)            |
| Si-O-Si           | Estiramento assimétrico de Si-O         | 1023                                | (MORENT, GEYTER, <i>et al.</i> , 2009)    |
| Si-N-Si           | Estiramento                             | 959                                 | (CRUZ, DURRANT e MORAES, 1998)            |
| SiOH              | Estiramento                             | 959                                 | (RICCI, DORIER, <i>et al.</i> , 2011)     |
| SiCH <sub>3</sub> | Estiramento de Si-C                     | 885                                 | (RAU e KULISCH, 1994)                     |
| SiCH <sub>2</sub> | Dobramento simétrico de C-H             | 836                                 | (MOTA, GALVÃO, <i>et al.</i> , 1995)      |
| SiCH <sub>3</sub> | Dobramento                              | 836                                 | (MAGNI, DESCHENAUX, <i>et al.</i> , 2000) |
| Si-O-Si           | Dobramento                              | 836                                 | (MAGNI, DESCHENAUX, <i>et al.</i> , 2000) |
| SiCH <sub>2</sub> | Dobramento assimétrico de C-H           | 783                                 | (MOTA, GALVÃO, <i>et al.</i> , 1995)      |

Para todas as  $P_{OX}$  (exceto de 0 mTorr), grupos hidroxila aparecem nos filmes, identificados na banda em  $3403\text{ cm}^{-1}$ . Grupos metila também estão presentes, porém a absorção em  $2959\text{ cm}^{-1}$  diminui com o aumento da  $P_{OX}$ .

O silício não é ligado ao hidrogênio na molécula de HMDSO, porém uma absorção em  $2152\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao SiH, está presente nos espectros com  $P_{OX}$  de 0 mTorr. Uma banda pequena observada entre  $1630$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ , pode ser causada por estiramentos em C=C e C=O, respectivamente. Essas estruturas também não estão presentes no monômero, indicando que ocorreram reações para a sua formação. Um pequeno ombro pode ser observado em  $1140\text{ cm}^{-1}$ , e é atribuído a Si-O-Si.

As absorções entre  $1000$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  podem ser devidas a Si-O-C, Si-O-Si, Si-N-Si, SiCH<sub>3</sub> e SiCH<sub>2</sub>. Espera-se que os grupos etileno e metileno sejam produzidos por fragmentação da molécula de HMDSO. A estrutura Si-O-Si é encontrada no monômero, ao contrário das estruturas Si-O-C e Si-N-Si.

Hegemann *et al.* (HEGEMANN, BRUNNER e OEHR, 2001) estudaram tratamentos a plasma a partir de HMDSO em substratos poliméricos e concluíram que para gerar superfícies hidrofóbicas a partir de HMDSO, uma alta concentração de grupos metila deve ser mantida durante a deposição. Também é necessária uma reticulação mínima para alcançar estabilidade mecânica dos filmes. As condições devem promover baixa fragmentação e alta linearização do monômero (crescimento de cadeias Si-O-Si) no plasma, que permitam reticulação na superfície do substrato. Tanto os grupos metila quanto Si-O-Si podem ser identificados nos espectros obtidos para os filmes a-C:H:Si:O:N.

Para a análise da concentração relativa dos grupos químicos dos filmes a-C:H:Si:O:N, selecionamos bandas de absorção que foram identificadas em todos os espectros obtidos pelo FTIR. As bandas são em:  $1023\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si e Si-O-C),  $1264\text{ cm}^{-1}$  (SiCH<sub>3</sub>),  $2959$

$\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) e  $3403 \text{ cm}^{-1}$  (OH). O primeiro passo para esta estimativa foi a subtração do espectro do substrato do espectro com filme. A Figura 23 mostra o espectro utilizado para as amostras com  $P_{\text{OX}} = 0 \text{ mTorr}$ , e as áreas das bandas consideradas.

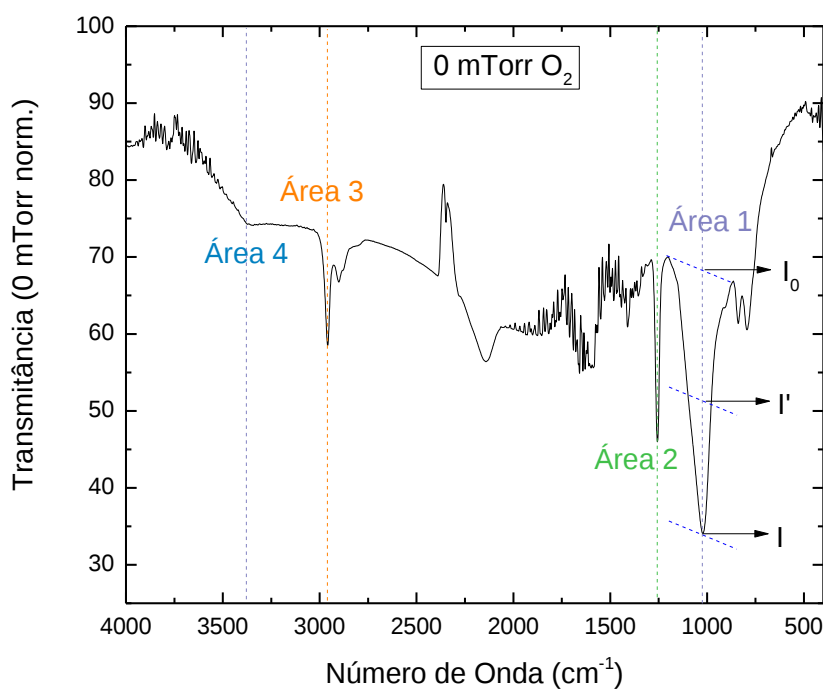


Figura 23. Bandas de absorção em  $1023 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si e Si-O-C),  $1264 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SiCH}_3$ ),  $2959 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) e  $3403 \text{ cm}^{-1}$  (OH). As linhas pontilhadas verticais representam o centro das bandas. Na banda a  $1023 \text{ cm}^{-1}$ , as linhas pontilhadas horizontais mostram os valores da transmitância nos três pontos demarcados para cálculo da área.

A Tabela 6 mostra as relações entre as áreas calculadas das bandas de absorção apresentadas na Figura 23 para os filmes a-C:H:Si:O:N. Como o cálculo é relativo, a unidade de área é arbitrária.

*Tabela 6. Áreas relativas das bandas de absorção para análise quantitativa dos grupos químicos observados nos espectros por FTIR dos filmes a-C:H:Si:O:N.*

| <b>Pressão parcial<br/>de O<sub>2</sub> (mTorr)</b> | <b>Área 1<br/>Si-O-Si / Si-O-C</b> | <b>Área 2<br/>SiCH<sub>3</sub></b> | <b>Área 3<br/>CH<sub>3</sub></b> | <b>Área 4<br/>OH</b> |
|-----------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| 0                                                   | 0,171                              | 0,245                              | 0,636                            | 0,180                |
| 6                                                   | 1,000                              | 1,000                              | 1,000                            | 0,774                |
| 12                                                  | 0,838                              | 0,608                              | 0,488                            | 1,000                |
| 18                                                  | 0,618                              | 0,018                              | 0,054                            | 0,574                |
| 24                                                  | 0,645                              | 0,035                              | 0,037                            | 0,740                |
| 30                                                  | 0,077                              | 0,068                              | 0,403                            | 0,447                |

As maiores áreas relativas de bandas de absorção acontecem nos filmes depositados com P<sub>OX</sub> de 6 mTorr. Podemos interpretar que, nesta condição, ocorreu maior absorção dos grupos químicos Si-O-Si e Si-O-C, SiCH<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>. A área da banda de absorção referente ao grupo hidroxila foi maior na P<sub>OX</sub> de 12 mTorr.

Em comparação com a análise por EDS, nessas condições (com P<sub>OX</sub> de 6 e 12 mTorr) houve maior concentração atômica de silício (~22 % at.), e foi o intervalo de P<sub>OX</sub> em que as concentrações de oxigênio e carbono ficaram mais equilibradas (entre 34 e 42 % at.).

#### **4.1.6 Ângulo de contato**

Na Figura 24 (a) estão apresentados os ângulos de contato dos filmes a-C:H:Si:O:N depositados em substratos de vidro.

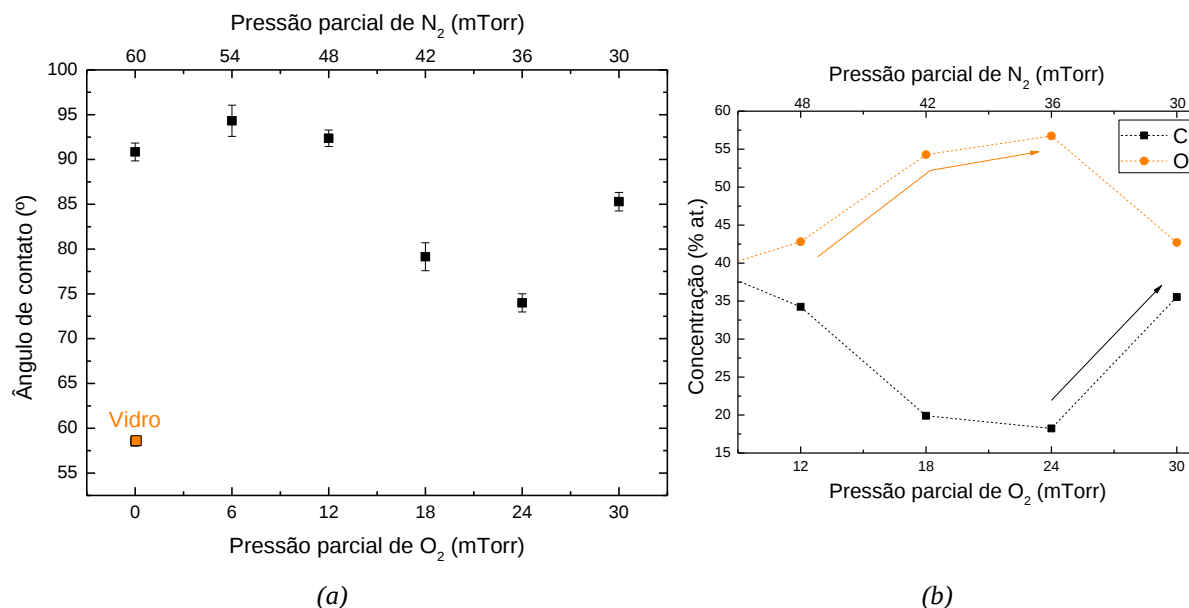


Figura 24. (a) Ângulos de contato e (b) concentração atômica do carbono e do oxigênio dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da  $P_{O_2}$ .

Ocorreu um aumento significativo no ângulo de contato entre o substrato e os filmes obtidos com HMDSO e nitrogênio, que foi de 58 para  $\sim 90^\circ$ . O filme é, portanto, mais hidrofóbico do que o vidro. O ângulo de contato pouco variou entre 0 e 12 mTorr de oxigênio, permanecendo em  $\sim 92^\circ$ .

A partir de 12 mTorr de oxigênio, o ângulo de contato começa a diminuir até  $74^\circ$ . Nesse intervalo da  $P_{O_2}$  aconteceu um aumento na concentração de oxigênio, conforme apresentado na Figura 24 (b). Como este elemento é hidrofílico, o aumento na sua concentração pode ter causado a diminuição dos ângulos de contato.

Para  $P_{O_2}$  maiores que 24 mTorr, a deposição dos filmes diminuiu. Uma explicação para o aumento no ângulo de contato nessas condições é que a diminuição da incorporação de oxigênio nos filmes formados levou ao comportamento mais hidrofóbico. A partir desta  $P_{O_2}$  também podemos verificar um aumento na concentração de carbono, que aumenta o caráter hidrofóbico do filme (ZANINI, RICCARDI, *et al.*, 2008).

#### 4.1.7 Energia de superfície

A Figura 25 (a) apresenta as energias de superfície dos filmes a-C:H:Si:O:N.

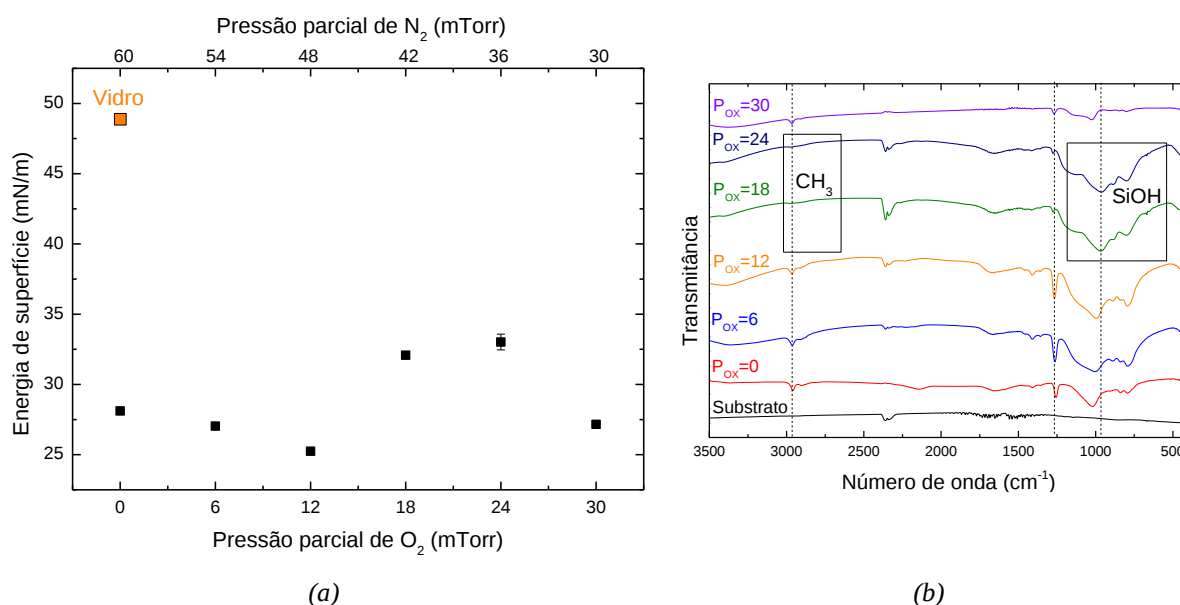


Figura 25. (a) As energias de superfície e (b) espectros de transmitância no infravermelho dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da  $P_{O_2}$ .

Houve uma mudança significativa entre as energias de superfície do vidro para a do filme, que variou de 49 para 28 mN/m. Depois, houve um aumento até 33 mN/m, quando a  $P_{O_2}$  foi de 24 mTorr, e voltou diminuir até 27 mN/m.

Bashir e Bashir (BASHIR e BASHIR, 2015) estudaram a hidrofobicidade de filmes obtidos por deposição a plasma em pressão atmosférica a partir de argônio e HMDSO. O ângulo de contato observado foi de  $75^\circ$  (semelhante aos valores encontrados no nosso trabalho em  $P_{O_2}$  entre 18 e 24 mTorr) e a energia livre de superfície foi de 38 mN/m (próxima também aos valores observados neste trabalho para as mesmas  $P_{O_2}$ ).

Os autores relacionaram o aumento da energia livre de superfície à presença de grupos químicos hidrofílicos – como, por exemplo, o SiOH. Pela análise do FTIR mostrado na

Figura 25 (b), pode-se comprovar que o pico de absorção que representa esse grupo está em  $959\text{ cm}^{-1}$ , e só é identificado nas  $P_{\text{OX}}$  de 18 e 24 mTorr.

Outro dado importante, é que grupos que contenham  $\text{CH}_3$  – como, por exemplo, o  $\text{SiCH}_3$ , são hidrofóbicos, e diminuem a energia livre de superfície. Podemos observar, novamente a partir do FTIR, que o grupo metila, em  $2959\text{ cm}^{-1}$ , não é observado nessas  $P_{\text{OX}}$ , e a banda centrada em  $1264\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao grupo  $\text{SiCH}_3$ , também diminui com o aumento da  $P_{\text{OX}}$ .

#### 4.1.8 Propriedades ópticas

Os cálculos utilizados para calcular as propriedades ópticas dos filmes foram demonstrados no trabalho desenvolvido por J. I. Cisneros (CISNEROS, 1998), e utilizamos a planilha desenvolvida pelo Prof. José Humberto Dias da Silva (UNESP Bauru), que foi baseada neste método, para a estimativa dos resultados apresentados.

A Figura 26 apresenta os espectros obtidos por UV-Vis dos filmes a-C:H:Si:O:N depositados em substratos de quartzo. Percebe-se, nos filmes com  $P_{\text{OX}}$  entre 0 e 24 mTorr, as franjas de interferência na região de baixa absorção, que possibilitam o cálculo dos índices de refração. Quando a  $P_{\text{OX}}$  é de 30 mTorr, o espectro do filme ficou semelhante ao do substrato, por essa razão suas propriedades ópticas não foram calculadas.

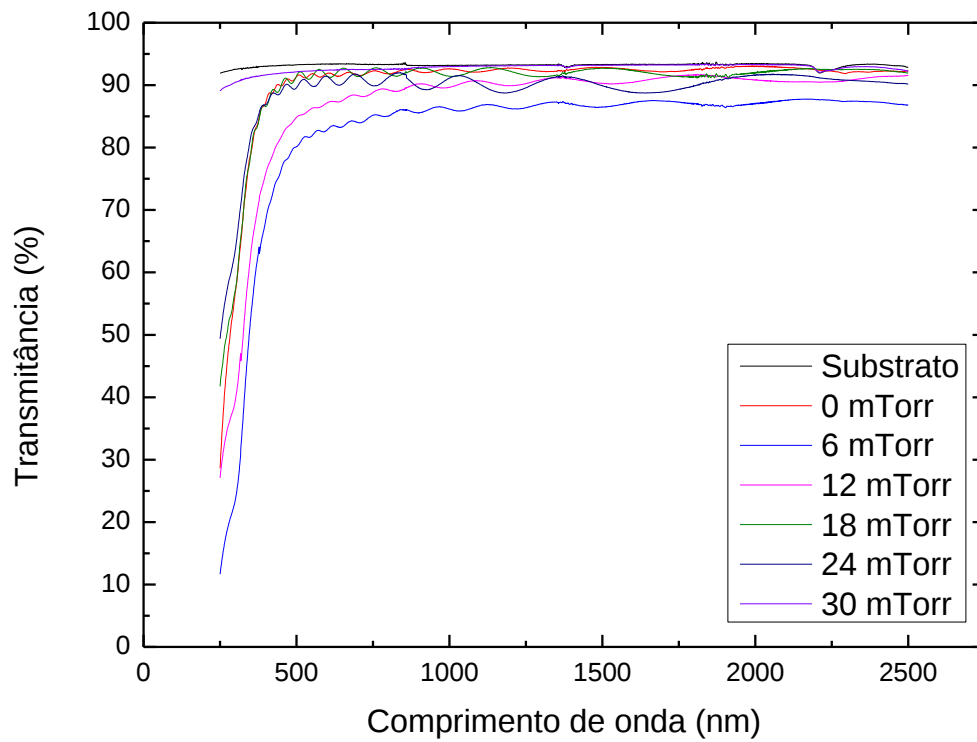


Figura 26. Espectros de transmitância obtidos por UV-Vis para filmes  $a\text{-C:H:Si:O:N}$  produzidos por PECVD.

#### 4.1.8.1 Índice de refração

A Figura 27 mostra os índices de refração calculados para os filmes  $a\text{-C:H:Si:O:N}$ .

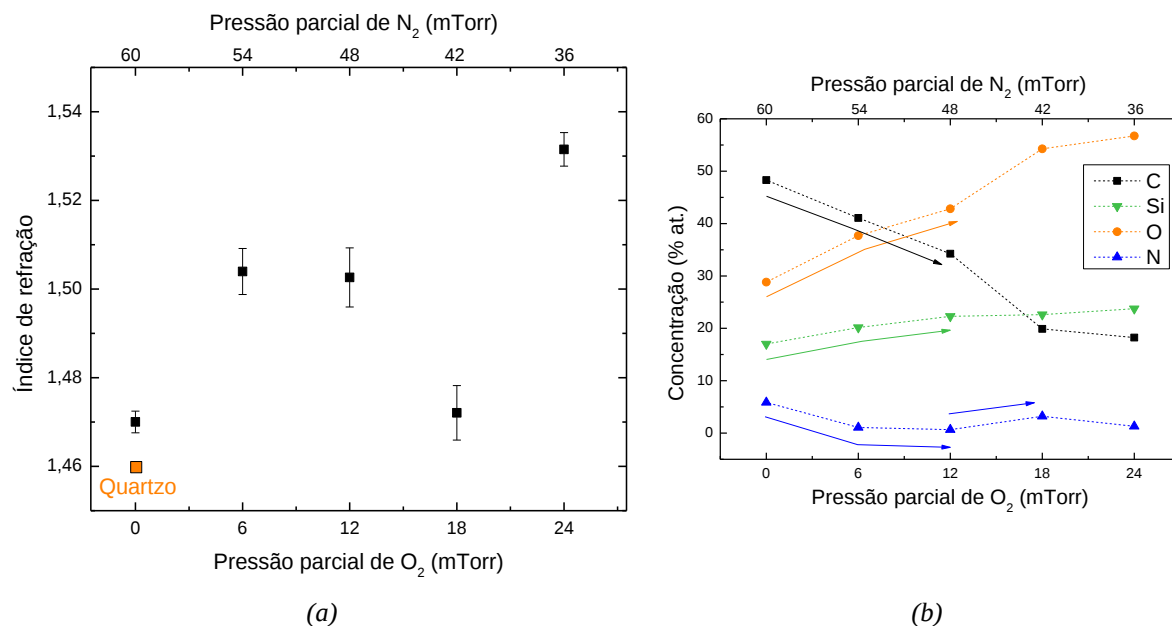


Figura 27. (a) Índices de refração e (b) concentração dos elementos dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da  $P_{Ox}$ .

Os índices de refração dos filmes apresentaram valores pouco maiores do que do quartzo em todas as deposições, e variaram entre 1,47 e 1,53. A análise dos índices de refração e das concentrações dos elementos obtidas pelo EDS, permite estabelecer possíveis relações, representadas na Figura 27 (b). O aumento dos índices de refração parece estar associado ao aumento (mesmo que sutil) na concentração de silício e oxigênio e à diminuição da concentração de carbono e nitrogênio. Na  $P_{Ox}$  de 18 mTorr, o índice de refração diminuiu a 1,47, que pode estar relacionado ao aumento de  $\sim 3$  % at. na concentração de nitrogênio nos filmes.

Mota *et al.* (MOTA, GALVÃO, *et al.*, 1995) estudaram as propriedades ópticas de filmes obtidos a partir de HMDSO, e obtiveram índices de refração entre 1,45 e 1,55, uma faixa muito semelhante àquela obtida no nosso trabalho. Em outro estudo sobre filmes finos obtidos por PECVD para aplicações em células solares, os autores verificaram que em filmes a-Si:N:H a diminuição dos índices de refração (de 2,2 a 1,9) aconteceu com o aumento na concentração atômica de nitrogênio, e nos filmes a-Si:C:H, os índices diminuíram de 2,1 a 1,7, com o

aumento na concentração de carbono. No nosso trabalho essas relações também parecem ser válidas (STAPINSKI e SWATOWSKA, 2008).

#### 4.1.8.2 Gap óptico

Na Figura 28 estão os gráficos do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e gap óptico de Tauc em função da energia para os filmes com 0 mTorr de  $O_2$ . Neste filme encontramos o valor de energia para o coeficiente de absorção de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , que é denominado  $E_{03}$ . No gráfico do gap óptico de Tauc, precisamos identificar a região da curva que apresenta o comportamento mais próximo do linear. Estendemos uma linha que passa por essa região até o eixo das abscissas e estimamos o gap óptico de Tauc. Através dessas diferentes formas de calcular o gap óptico, podemos nos certificar de que os valores são coerentes.

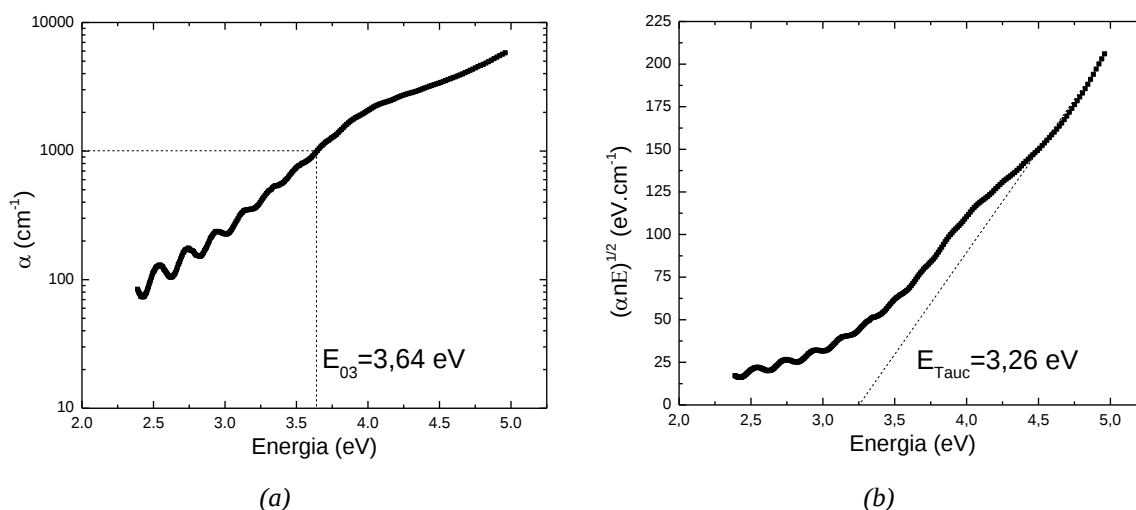


Figura 28. Demonstração da obtenção do gap óptico a partir (a) do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e (b) do gap óptico de Tauc para filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD com  $P_{O_2} = 0$  mTorr.

Na Figura 29 está apresentada a relação entre o gap óptico e as diferentes  $P_{O_2}$ . Em cada molécula de HMDSO, cuja fórmula é  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{O}$ , estão presentes 2 átomos de silício

para cada 6 átomos de carbono. Portanto, podemos entender que por conter mais carbono (com gap óptico igual a 3,7 eV) e menos silício (com gap óptico igual a 1,65 eV), espera-se valores mais altos de gap óptico para os filmes estudados.

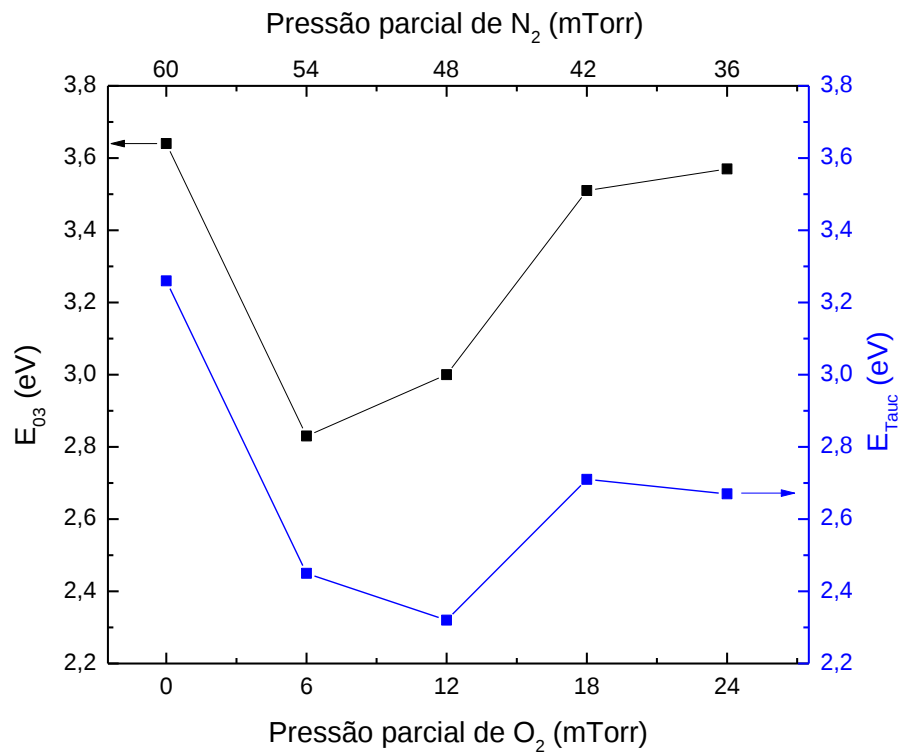


Figura 29. Gap óptico dos filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD em função da  $P_{Ox}$ .

A relação entre os gaps ópticos e a concentração dos elementos também pode ser observada no diagrama de composição ternário de filmes a-Si:C:N:H apresentados por Swatowska *et al.* (SWATOWSKA, KLUSKA, *et al.*, 2016) na Figura 30.

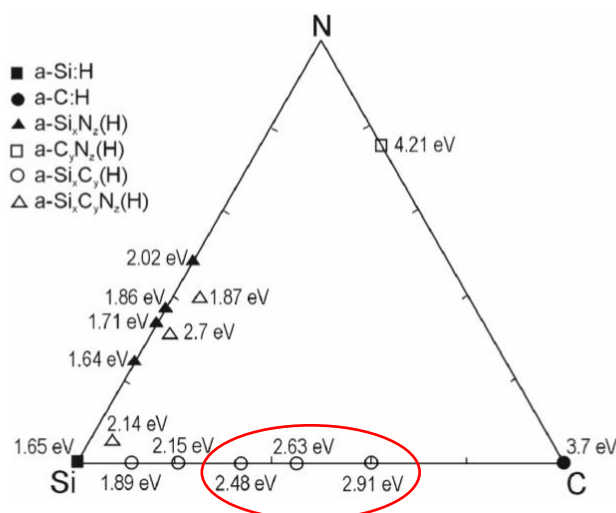


Figura 30. Diagrama de composição ternário de filmes a-Si:C:N:H e os gaps ópticos (SWATOWSKA, KLUSKA, et al., 2016). Em destaque, os valores com composições de Si e C e que possuem gaps ópticos semelhantes aos obtidos no nosso trabalho.

Pela observação do diagrama, podemos esperar que os filmes com maiores concentrações de nitrogênio ou carbono apresentem maiores gaps ópticos. A influência do carbono pode ser facilmente identificada, pois a queda do gap óptico acontece de acordo com a queda na concentração de carbono observada pelo EDS. O aumento no gap óptico a partir de 18 mTorr de O<sub>2</sub>, que estaria em desacordo com a diminuição de carbono, pode ser justificada por um pequeno aumento na concentração de nitrogênio, que parece ser mais influente no aumento desta propriedade do que o carbono.

Swatowska *et al.* (SWATOWSKA, KLUSKA, *et al.*, 2016), estudaram diferentes filmes finos, entre os quais o filme a-Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>(H). As camadas foram crescidas em substratos de vidro por RFCVD (*Radio Frequency Chemical Vapor Deposition*) a partir de várias proporções dos gases (CH<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub>)/(CH<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> + SiH<sub>4</sub>) a 220°C. De acordo com seu trabalho, o gap óptico para filmes a-Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>(H) tem valores entre 1,87 e 2,7 eV, dependendo da concentração dos elementos. Aqui, encontramos E<sub>Tauc</sub> igual a 3,25 eV nos filmes com 0 mTorr

de  $O_2$ , que diminuiu para 2,45 eV com a adição de 6 mTorr de  $O_2$ , e depois variou entre 2,32 e 2,7 eV para  $P_{Ox}$  maiores, valores comparáveis àqueles encontrados por Swatowska *et al.*.

#### 4.1.8.3 Energia de Urbach

Para o cálculo da energia de Urbach ( $\Delta E$ ), plotamos um gráfico do logaritmo neperiano dos coeficientes de absorção em função da energia. A Figura 31 mostra o gráfico para o filme a-C:H:Si:O:N com  $P_{Ox} = 0$  mTorr. A energia de Urbach está relacionada às caudas de bandas que estão na região de absorção média. Portanto, devemos utilizar a região do gráfico com valores de  $\ln(\alpha(\nu))$  associados a energias inferiores aos gaps ópticos apresentados pelos filmes. Para o cálculo de  $\Delta E$  do filme com 0 mTorr de  $O_2$ , que será mostrado como exemplo, selecionamos a região do gráfico com energias entre 2,8 e 3,6 eV (ou seja, com  $\ln(\alpha(\nu))$  entre 5 e 7). O mesmo procedimento foi repetido para todos os filmes.

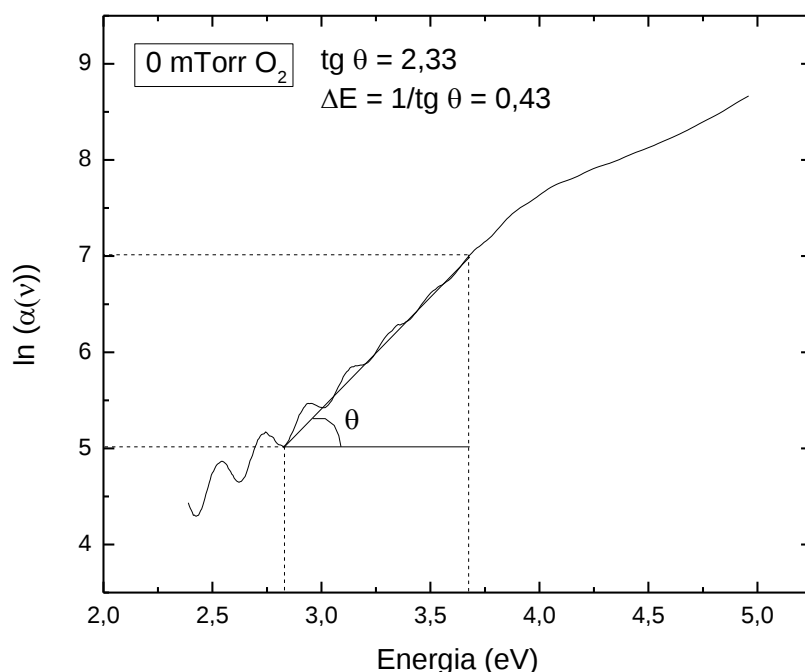


Figura 31. Logaritmo neperiano do coeficiente de absorção em função da energia do fóton, utilizado para estimar a energia de Urbach. Neste exemplo, para filmes a-C:H:Si:O:N produzidos por PECVD com  $P_{Ox} = 0$  mTorr.

A Tabela 7 apresenta a comparação dos gaps ópticos obtidos pelo coeficiente de absorção ( $E_{03}$ ), o gap óptico de Tauc e as energias de Urbach ( $\Delta E$ ).

Tabela 7. Relação entre gaps ópticos ( $E_{03}$  e  $E_{Tauc}$ ) e energias de Urbach ( $\Delta E$ ) para filmes  $a\text{-C:H:Si:O:N}$  produzidos por PECVD. Valores destacados para comparação de maiores e menores  $E_{03}$  e  $\Delta E$ .

| Pressão parcial de $O_2$ (mTorr) | $E_{03}$ (eV) | $E_{Tauc}$ (eV) | $\Delta E$ (eV) |
|----------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|
| 0                                | 3,64 ↑        | 3,26            | 0,43 ↓          |
| 6                                | 2,83 ↓        | 2,45            | 0,94 ↑          |
| 12                               | 3,00          | 2,32            | 0,77            |
| 18                               | 3,51          | 2,71            | 0,58            |
| 24                               | 3,57          | 2,67            | 0,46            |

Em seguida, a Figura 32 mostra a relação entre a energia de Urbach e o gap óptico de Tauc.

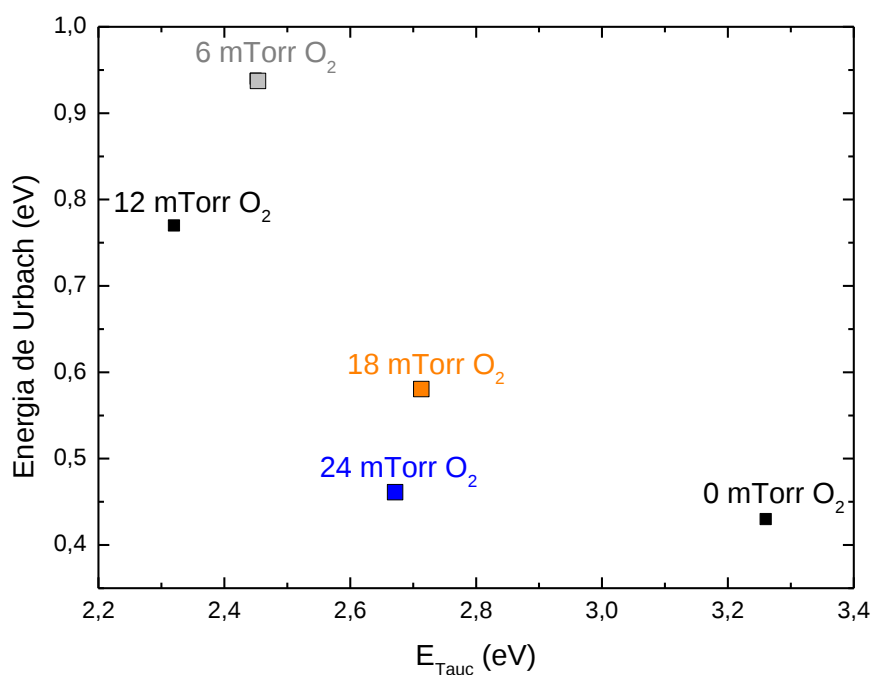


Figura 32. Energia de Urbach em função do gap óptico de Tauc para filmes  $a\text{-C:H:Si:O:N}$  produzidos por PECVD em diferentes  $P_{O_2}$ .

Uma queda na relação entre a energia de Urbach e o gap óptico pode ser observada, que é consistente com o comportamento de outros materiais amorfos (GRENADYOROV, OSKOMOV e SOLOVYEV, 2018).

Maiores valores de  $\Delta E$  são associados com estados desordenados e defeitos e, portanto, causam a redução nos gaps ópticos. Essa comparação pode ser verificada nos valores destacados na Tabela 7.

Nos materiais amorfos surgem novos níveis eletrônicos deslocalizados na região do gap, diminuindo o gap e aumentando a possibilidade dos elétrons com pouca energia, passarem para um nível mais elevado, desta maneira possibilitando o fenômeno fotoluminescente (PINHEIRO, BOUQUET, *et al.*, 2003).

#### **4.1.9 Propriedades mecânicas**

Com os dados obtidos pela nanoindentação das amostras foi possível analisar desde as propriedades mais fundamentais (como dureza, módulo de elasticidade e rigidez) até energias armazenadas e dissipadas.

Em um primeiro momento, obtivemos um gráfico com todas as curvas de carga/descarga dos filmes a-C:H:Si:O:N, depositados em substratos de vidro, mostrado na Figura 33.

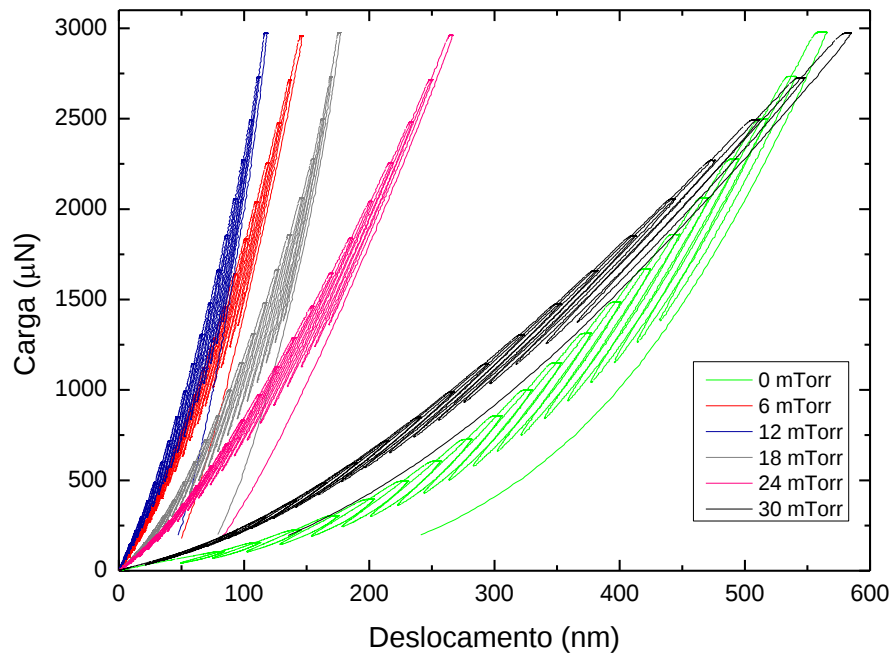


Figura 33. Curvas de carga/descarga em função da profundidade de filmes a-C:H:Si:O:N depositados por PECVD com diferentes  $P_{OX}$ .

Para cada amostra, há um conjunto de vinte curvas. Para estabelecer valores confiáveis, isto é, referentes aos filmes e não ao substrato, para cada curva utilizamos a dureza, o módulo e a rigidez quando a profundidade de contato do indentador,  $h_c$ , fosse correspondente a 15% da espessura do filme. Dessa forma, para cada amostra, teremos uma média e desvio padrão de, aproximadamente, 20 valores.

#### 4.1.9.1 Dureza, módulo de elasticidade e rigidez

A Figura 34 mostra a dureza, o módulo de elasticidade e a rigidez dos filmes a-C:H:Si:O:N em função da  $P_{OX}$ .

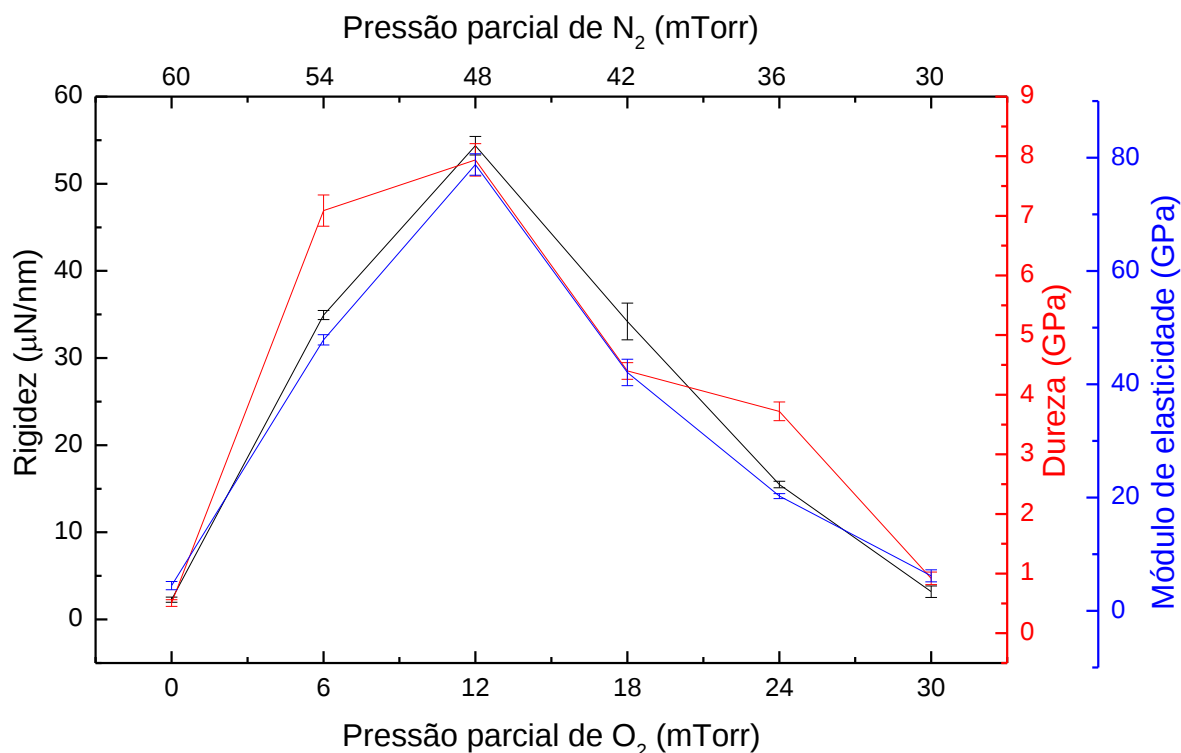


Figura 34. Dureza (GPa), módulo de elasticidade (GPa) e rigidez ( $\mu\text{N/nm}$ ) em função da pressão parcial de O<sub>2</sub> para filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD.

As propriedades mecânicas aumentaram com a introdução de oxigênio no sistema até a P<sub>OX</sub> de 12 mTorr. Com o aumento da P<sub>OX</sub> até 30 mTorr, os valores ficaram semelhantes àqueles dos filmes depositados sem oxigênio (com P<sub>OX</sub> de 0 mTorr). A dureza máxima foi de ~8 GPa e o módulo de elasticidade foi de 78 GPa. Já a maior rigidez do filme, que é a resistência oferecida por um corpo à deformação, foi de 54  $\mu\text{N/nm}$ .

Embora as relações entre as propriedades mecânicas e o conteúdo elementar do filme não sejam evidentes, elas devem depender da presença de grupos químicos específicos. Pela análise da concentração relativa dos elementos obtida pelo FTIR, verificamos que na P<sub>OX</sub> de 6 mTorr ocorreram as maiores absorções de grupos químicos como Si-O, Si-C e C-H, cujas energias de ligação são de aproximadamente 4,7, 3,3 e 4,3 eV, respectivamente. Quando a P<sub>OX</sub> é de 12 mTorr, encontra-se a maior banda de absorção de OH, que apresenta elevada energia

de ligação (de  $\sim 4,8$  eV). Esses fatos podem contribuir para os maiores valores de dureza, módulo de Young e rigidez nos filmes com  $P_{Ox}$  de 6 e 12 mTorr.

Levy *et al.* (LEVY, GROW, *et al.*, 1995) encontraram módulos de Young de 78 a 93 GPa e durezas de 7,5 a 8,3 GPa para filmes depositados em plasmas alimentados com dietilsilano, amônia e nitrogênio. Durezas semelhantes foram encontradas para filmes Si-N-C-H pelo mesmo grupo, e os valores são entre 6 e 8 GPa (LEVY, CHEN, *et al.*, 2002).

A dureza máxima e o módulo de Young observados são consistentes com a magnitude dessas propriedades relatadas por Gan *et al.* (GAN, WANG e CHEN, 2018) para filmes de  $SiO_xN_y$  obtidos por PECVD a partir de misturas de  $SiH_4/N_2O$  e  $NH_3$ . No trabalho desenvolvido por eles, a dureza variou entre 4,7 e 9,7 GPa e o módulo de elasticidade, entre 76,8 e 89,2 GPa. Os autores também verificaram que a dureza e o módulo de Young dos filmes  $SiN_x$  eram maiores que dos filmes  $SiO_xN_y$ . Como o módulo de elasticidade é predominantemente dependente dos estados de ligação, este achado concorda com o fato conhecido de que a ligação Si-N é mais forte que a ligação Si-O.

As durezas observadas para os filmes a-C:H:Si:O:N são inferiores às aquelas observadas para filmes finos de carbono tetraédrico nitrogenado (27,8 GPa) (TRIPATHI, PANWAR e CHOCKALINGAM, 2016) e revestimentos DLC (*diamond-like carbon*) ( $10 \pm 0,4$  GPa) (DING, FRIDICI, *et al.*, 2019). Por isso, esses filmes podem ser utilizados em aplicações onde a transparência óptica, propriedade que normalmente não é exibida por filmes com carbono amorfo, são mais relevantes do que elevada dureza. Um exemplo de aplicação é como revestimento de barreira ao oxigênio e à água para materiais de embalagem.

#### 4.1.9.2 Recuperação elástica e energia de deformação plástica

A recuperação elástica e a energia de deformação plástica são apresentadas na Figura 35.

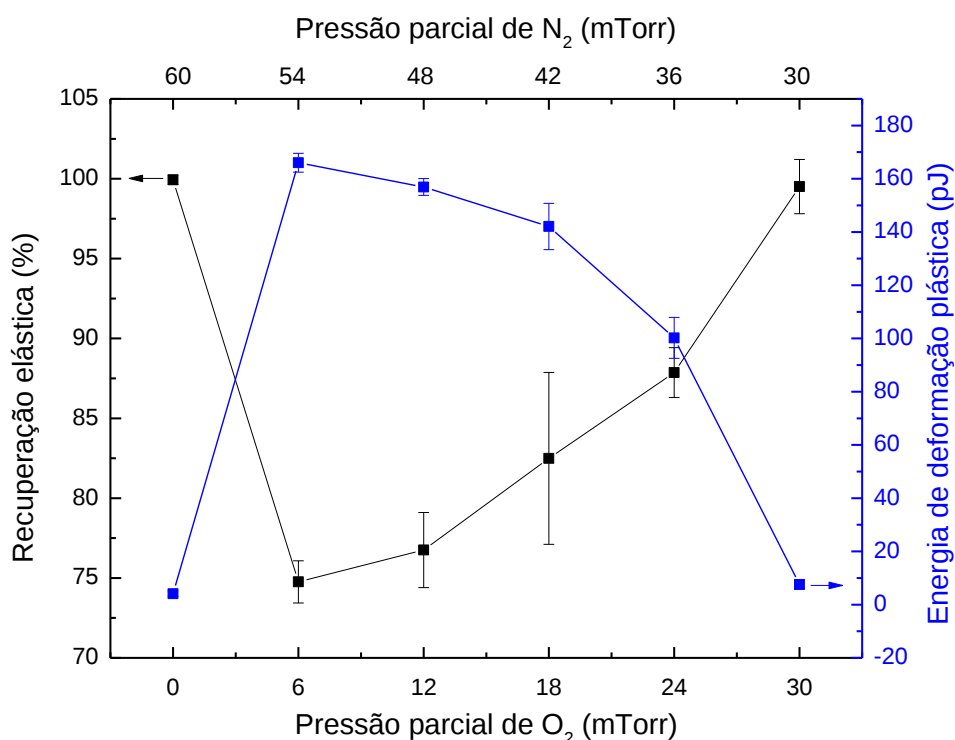


Figura 35. Recuperação elástica (%) e energia de deformação plástica (pJ) em função da  $P_{O_2}$  para filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD.

A recuperação elástica indica a proporção em que a deformação sofrida pelo material é recuperada após a remoção da carga. Os maiores valores de recuperação elástica podem ser observados nas amostras com pressões de oxigênio de 0 e 30 mTorr. Nesse intervalo, os valores ficaram entre 75 e 88 %.

A energia de deformação plástica representa a quantidade de energia necessária para o material deformar plasticamente. A tendência da recuperação elástica é oposta àquela da energia de deformação plástica, da dureza e do módulo de elasticidade. Esses resultados foram

coerentes com os valores encontrados para carbono amorfo tetraédrico na literatura (TRIPATHI, PANWAR e CHOCKALINGAM, 2016).

#### 4.1.9.3 Relações entre dureza e módulo de elasticidade

A razão entre dureza e módulo de elasticidade ( $H/E$ ) é um parâmetro de índice plástico para explicar as propriedades elástico-plásticas e de resistência ao desgaste de filmes finos. Elevados (baixos) valores de  $H^3/E^2$  são relacionados a comportamento altamente elástico (plástico) (TRIPATHI, PANWAR e CHOCKALINGAM, 2016). Os parâmetros  $H/E$  e  $H^3/E^2$  são apresentados na Figura 36.

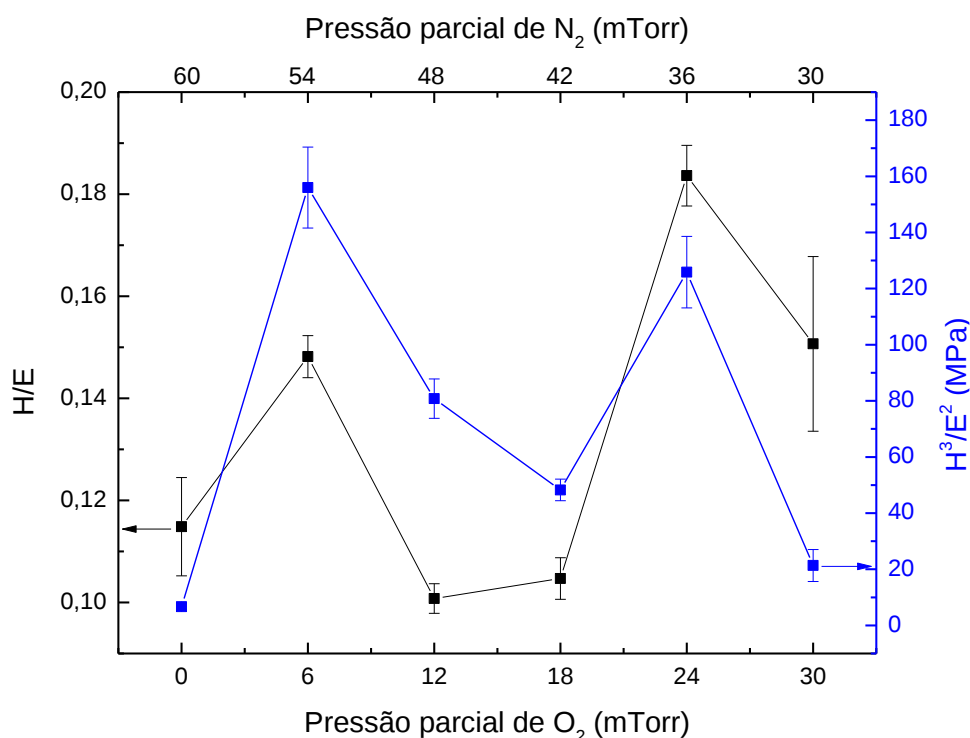


Figura 36. Razão entre dureza e módulo de elasticidade ( $H/E$ ) e  $H^3/E^2$  (MPa) em função da  $P_{OX}$  para filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD.

Os melhores parâmetros foram observados em  $P_{OX}$  de 6 e 24 mTorr, que indicam que nessas pressões parciais de oxigênio os filmes apresentam melhor resistência ao desgaste.

Pela análise de Johnson, que estima a carga ( $P_y$ ) necessária para iniciar a deformação plástica quando uma esfera rígida de raio  $r$  é pressionada em contato com espaço elástico-plástico, têm-se a Equação 26:

$$P_y = 0,78 r^2 \frac{H^3}{E^2} \quad \text{Equação 26}$$

Essa equação mostra que a carga necessária para induzir a plasticidade é maior em materiais com elevados valores de  $H^3/E^2$ , isto é, a probabilidade de deformação plástica é reduzida em materiais com elevada dureza e baixo módulo, sendo  $H^3/E^2$  um parâmetro de controle do material (TSUI, PHARR, *et al.*, 1995).

Apesar do alto valor de  $H^3/E^2$  observado para a amostra depositada com  $P_{Ox}$  de 24 mTorr, esta amostra apresenta baixa resistência mecânica (dureza). Assim, a amostra obtida em  $P_{Ox}$  de 6 mTorr combina alta dureza e módulo de Young reduzido, produzindo a melhor combinação de propriedades mecânicas.

#### 4.1.9.4 Energias de deformação

A Figura 37 apresenta a curva de carga/descarga para o filme com 0 mTorr de  $O_2$  que foi utilizada para o cálculo das energias. Para selecionar qual curva seria utilizada, encontramos aquela em que a penetração máxima do indentador,  $h_{max}$ , fosse próximo ao valor estabelecido (15% da espessura do filme) para garantir que a medida seja realmente do filme.

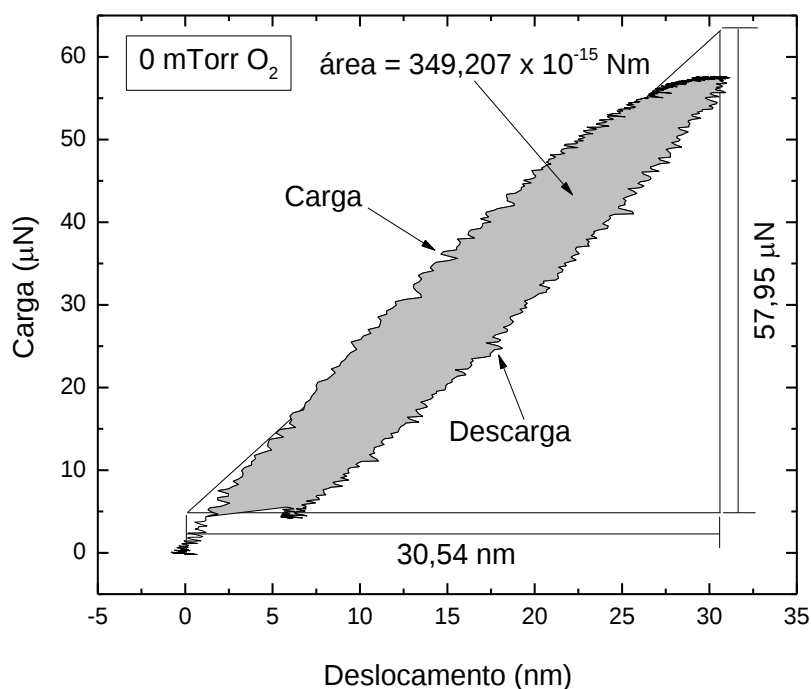


Figura 37. Curva de carga/descarga do filme a-C:H:Si:O:N com  $P_{\text{OX}} = 0 \text{ mTorr}$ . A região cinza é a área calculada entre as curvas.

A área calculada entre as curvas de carga/descarga, destacada em cinza na Figura 37, corresponde à energia dissipada (temos  $\text{N} \times \text{m}$ , portanto, Joule – J). Em seguida, calculamos a área total do triângulo formado entre a curva de carga e a reta em que  $x = h_{\text{max}}$  (30,54 nm). Essa área corresponde à energia total. Podemos, por fim, fazer a diferença entre a área total e a área entre as curvas de carga/descarga, e temos a área relacionada à energia armazenada.

A energia total de deformação, a energia armazenada e a energia dissipada são apresentadas na Figura 38, em função da  $P_{\text{OX}}$ .

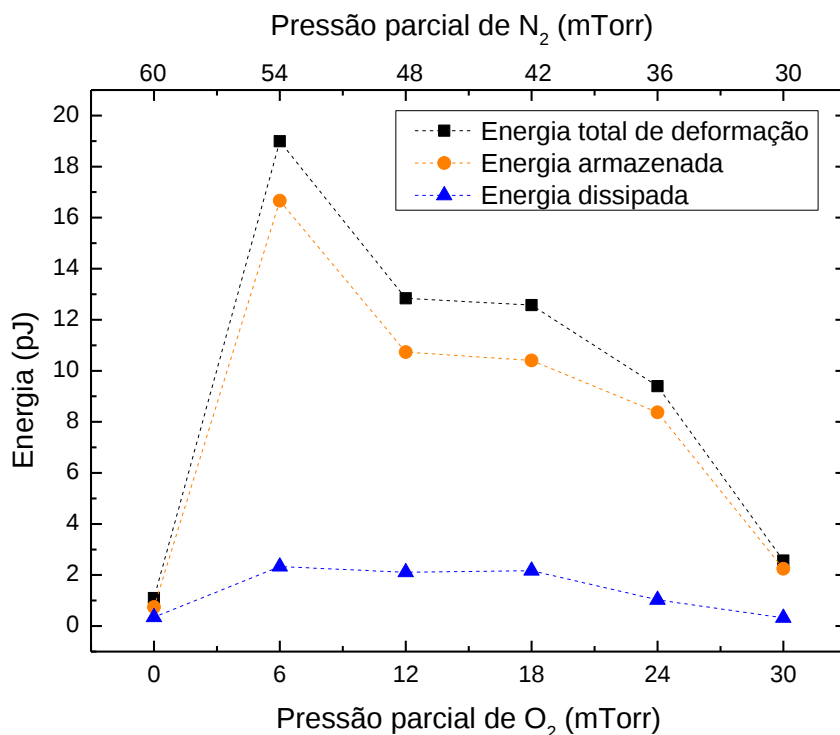


Figura 38. Energia total de deformação, armazenada e dissipada (pJ) em função da  $P_{Ox}$  para filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD.

Os valores máximos de energia foram observados para  $P_{Ox}$  de 6 mTorr. A componente armazenada foi mais relevante para o aumento na energia total de deformação. Nessa mesma condição, encontramos menores valores de recuperação elástica do filme (cerca de 75 %) e maior energia de deformação plástica (cerca de 170 pJ).

#### 4.1.9.5 Módulo de dissipação

A Figura 39 mostra o módulo de dissipação em função da pressão parcial de oxigênio.

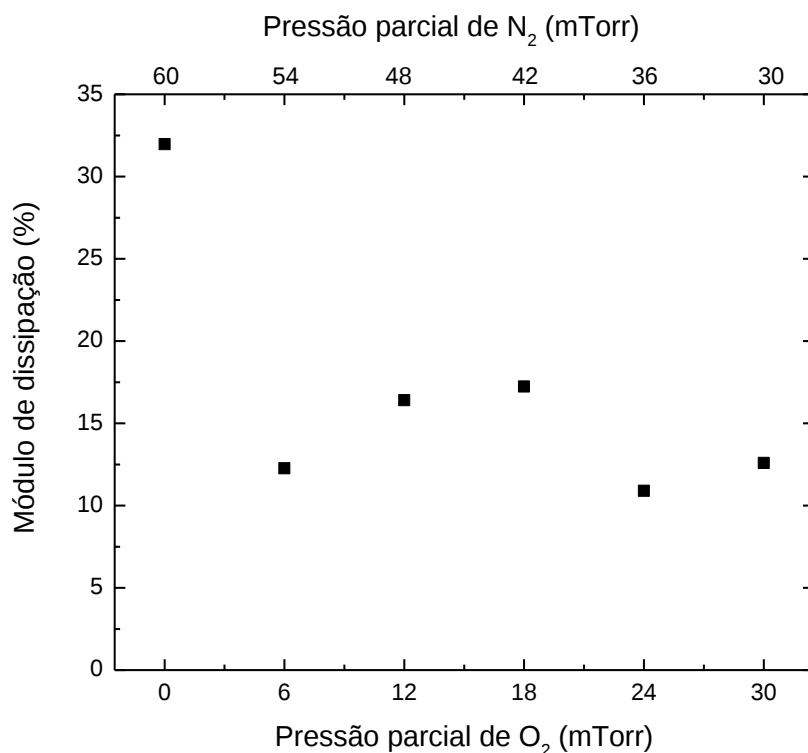


Figura 39. Módulo de dissipação (%) em função da  $P_{OX}$  para filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD.

O módulo de dissipação tende a diminuir com o aumento da  $P_{OX}$ , representando a diminuição da tendência do material em dissipar energia por deformação plástica. O filme depositado com  $P_{OX}$  de 6 mTorr apresentou dureza de  $\sim 7$  GPa, H/E de  $\sim 0,15$  e baixo módulo de dissipação ( $\sim 12,5$  %), indicando boa resistência à deformação plástica.

#### 4.2 Filmes a-C:H:Si:F:N

Os resultados dos filmes a-C:H:Si:F:N serão apresentados em função da pressão parcial de hexafluoreto de enxofre ( $P_{SF}$ ), que aumentou de 0 a 6 mTorr, em intervalos de 1,2 mTorr.

#### 4.2.1 Taxa de deposição

A Tabela 8 apresenta as espessuras dos filmes a-C:H:Si:F:N depositados em substratos de vidro por PECVD medidas por perfilometria.

*Tabela 8. Espessuras dos filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD.*

| <b>Pressão parcial de SF<sub>6</sub><br/>(mTorr)</b> | <b>Espessura<br/>(nm)</b> |
|------------------------------------------------------|---------------------------|
| 0,0                                                  | 245 ± 16                  |
| 1,2                                                  | 358 ± 12                  |
| 2,4                                                  | 565 ± 14                  |
| 3,6                                                  | 265 ± 25                  |
| 4,8                                                  | 163 ± 8                   |
| 6,0                                                  | 141 ± 9                   |

A Figura 40 apresenta as taxas de deposição dos filmes fluorados em função da pressão parcial de hexafluoreto de enxofre, P<sub>SF</sub>.

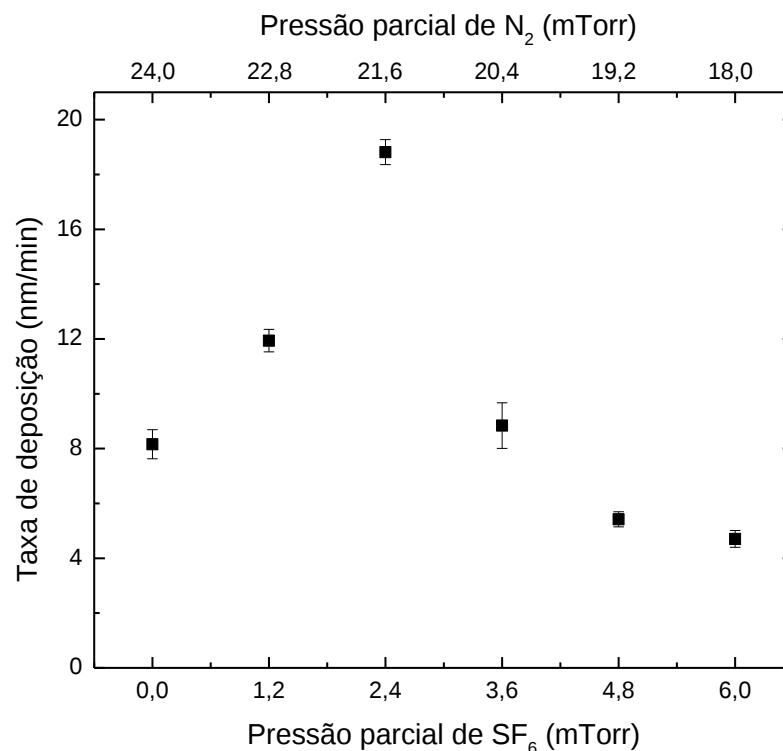


Figura 40. Taxa de deposição dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em função da  $P_{\text{SF}}$ .

A taxa de deposição aumentou conforme hexafluoreto de enxofre foi adicionado na alimentação do reator. Atinge o valor máximo de 19 nm/min, com a  $P_{\text{SF}}$  de 2,4 mTorr e, a partir deste ponto, começa a decair. O flúor tem comportamento semelhante ao do oxigênio: inicialmente causa fragmentações do monômero produzindo os precursores dos filmes, como  $\text{CH}_x$  e  $\text{CF}_x$ . Porém com maiores  $P_{\text{SF}}$ , o *etching* começa a prevalecer, e notamos a diminuição da taxa de deposição até a não formação do filme.

O flúor, porém, apresenta caráter mais reativo que o oxigênio. Testes foram realizados na mesma proporção utilizada nos plasmas de HMDSO- $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$ , porém não se verificou evidências de filme. Somente a partir de testes com concentrações reduzidas de  $\text{SF}_6$  pôde-se identificar a condição mais apropriada para a produção destes filmes.

A Figura 41 mostra uma representação esquemática da polimerização do TMS, utilizado nas deposições dos filmes a-C:H:Si:F:N. Os processos de polimerização a plasma

normalmente envolvem dissociação, geração e recombinação de espécies polimerizáveis dentro do gás parcialmente ionizado e/ou na superfície do substrato (FONSECA, APPERLEY e BADYAL, 1993).

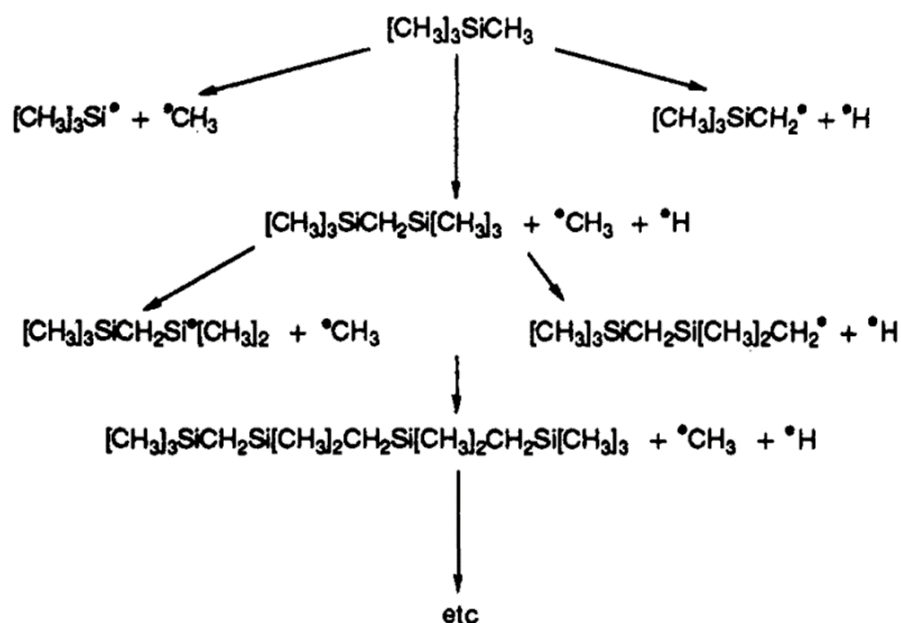


Figura 41. Representação esquemática da polimerização a plasma do TMS (FONSECA, APPERLEY e BADYAL, 1993).

#### 4.2.2 Rugosidade

A rugosidade aritmética dos filmes fluorados evoluiu, conforme a  $P_{SF}$ , de acordo com o gráfico apresentado na Figura 42.

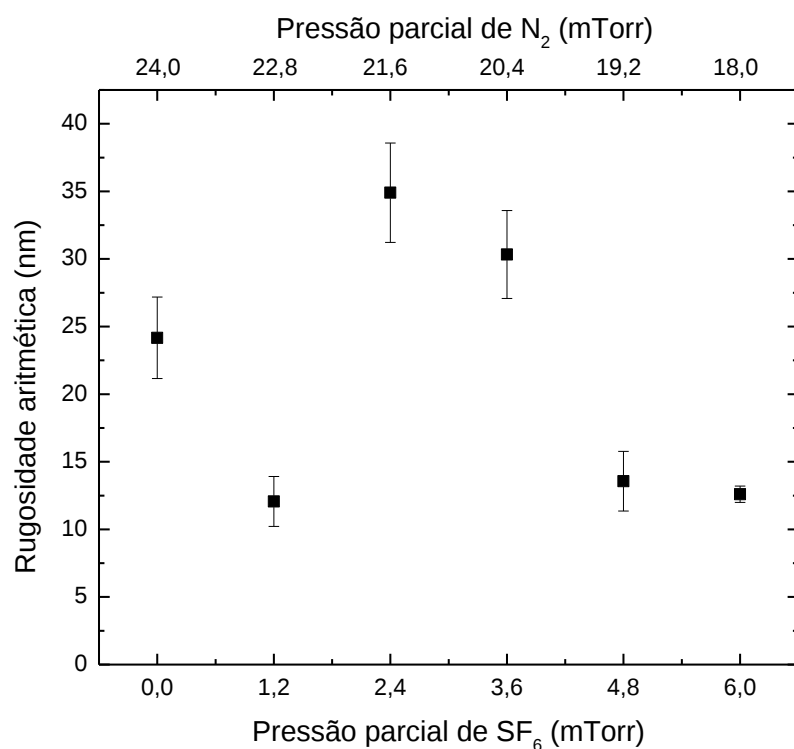


Figura 42. Rugosidade aritmética obtida por perfilometria dos filmes  $a\text{-C:H:Si:F:N}$  produzidos por PECVD em função da  $P_{\text{SF}_6}$ .

A variação da rugosidade aconteceu conforme a taxa de deposição dos filmes. A rugosidade dos filmes na condição extrema foi de 35 nm, pouco superior àquela verificada para os filmes com oxigênio, que foi de ~10 nm. Considerando que a pressão parcial de  $\text{SF}_6$  foi bastante inferior em relação às pressões parciais de oxigênio, o flúor parece ser mais influente na rugosidade dos filmes.

#### 4.2.3 Microestrutura

As micrografias das amostras de aço inoxidável com filmes  $a\text{-C:H:Si:F:N}$  estão apresentadas na Figura 43.

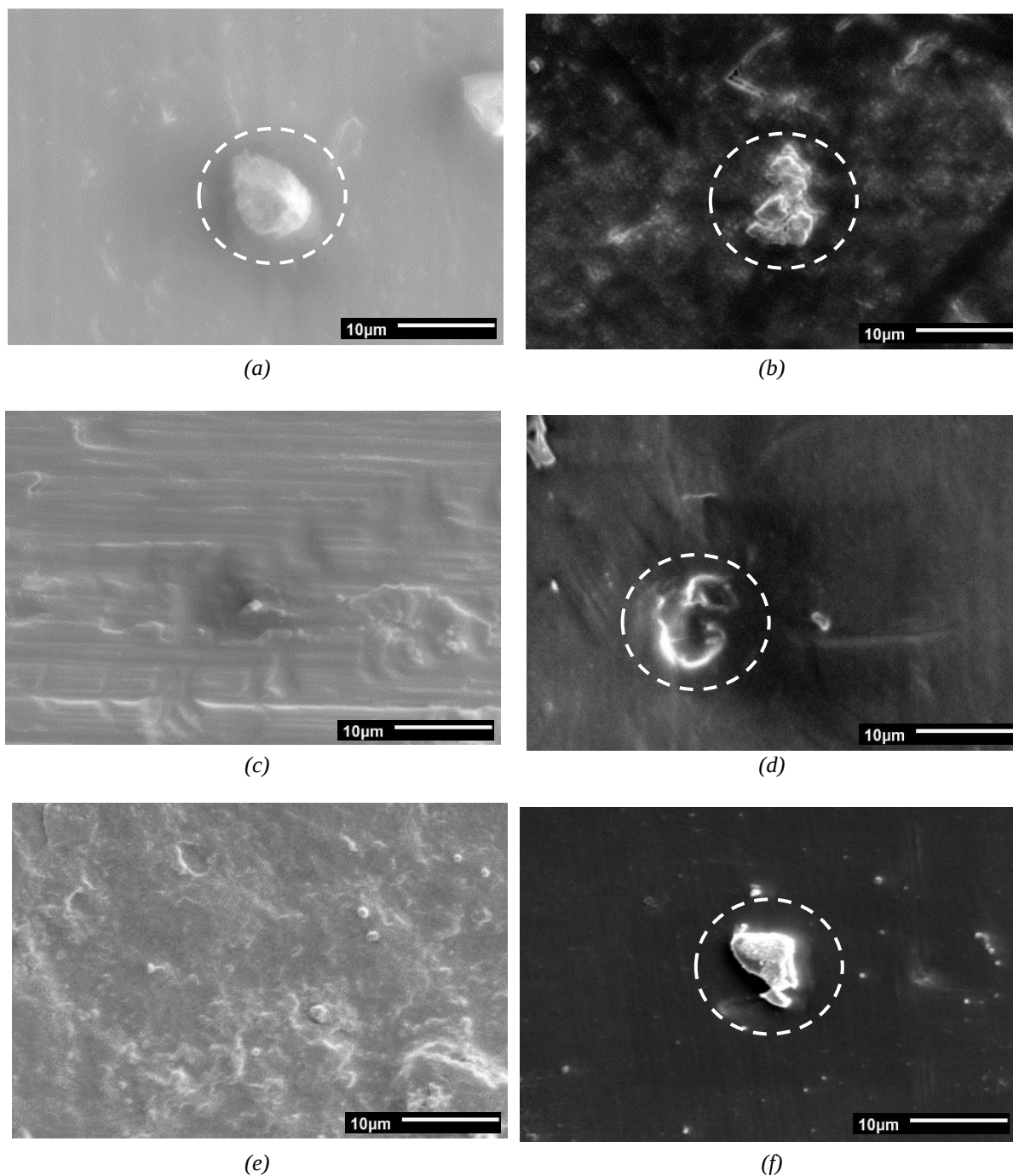
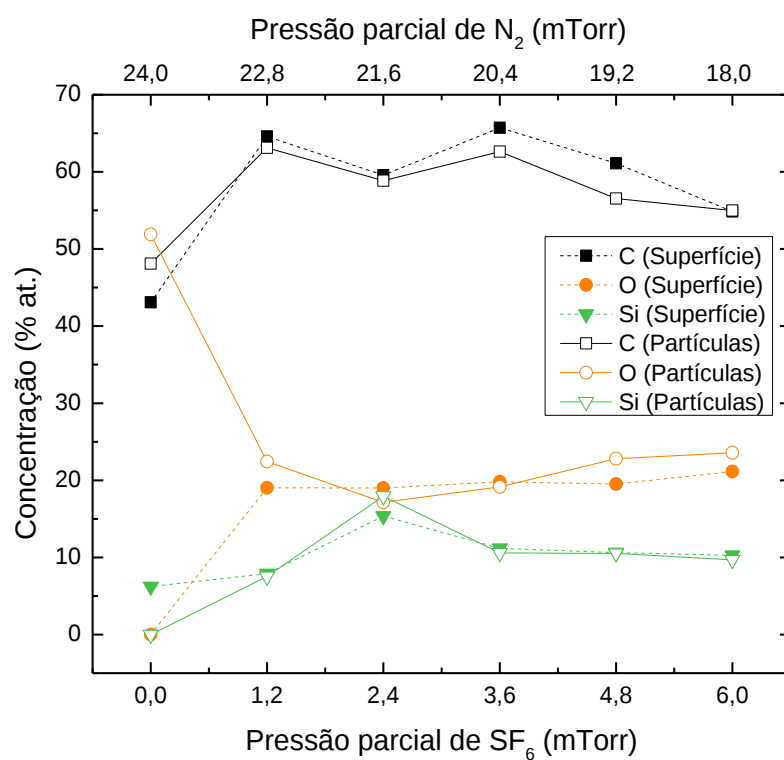


Figura 43. Micrografias obtidas por MEV dos filmes a-C:H:Si:F:N depositados em aço inoxidável polido, com ampliação de 2500x com  $P_{SF_6}$  de (a) 0 mTorr  $SF_6$ , (b) 1,2 mTorr  $SF_6$ , (c) 2,4 mTorr  $SF_6$ , (d) 3,6 mTorr  $SF_6$ , (e) 4,8 mTorr  $SF_6$  e (f) 6,0 mTorr  $SF_6$ .

Pelas micrografias podemos identificar a formação de partículas, porém com diâmetros pouco maiores do que nos filmes a-C:H:Si:O:N (que eram de  $\sim 1 \mu m$ ), entre 2 e 8  $\mu m$ . Na próxima seção (4.2.4) será abordada a composição elementar dessas partículas.

#### 4.2.4 Concentração dos elementos

A concentração dos elementos no filme a-C:H:Si:F:N está apresentada na Figura 44. Nestes filmes, além da análise elemental da superfície, também analisamos as partículas formadas.



(a)

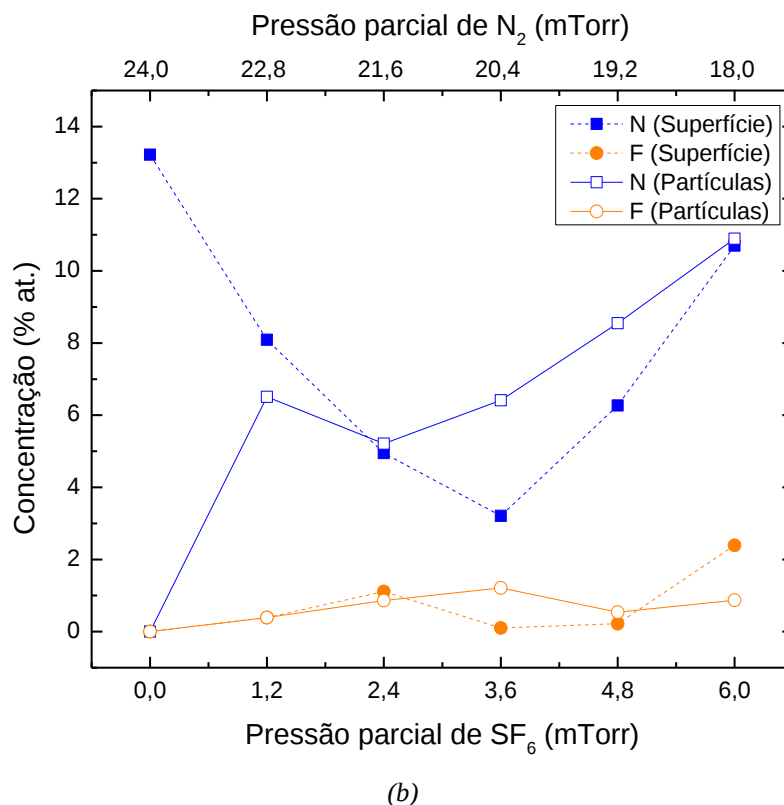


Figura 44. Concentração, em porcentagem atômica, de carbono (C), oxigênio (O) e silício (Si) e (b) de nitrogênio (N) e flúor (F) presentes nas superfícies e nas partículas dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em função da  $P_{\text{SF}_6}$ .

Com a introdução de  $\text{SF}_6$  no plasma, aumentou a concentração de carbono (de 43 para 65 % at.), a de oxigênio (de 0 a 19 % at.) e a de silício (de 6 para 8 % at.), enquanto a concentração de nitrogênio diminuiu de 13 para 8 % at. e a de flúor permaneceu próxima a 0 % at..

A presença de oxigênio nos filmes com plasmas formados por TMS- $\text{N}_2$ - $\text{SF}_6$  acontece devido às reações após as deposições entre radicais livres do filme e o oxigênio e vapor de água no ambiente e ao oxigênio residual presente na câmara durante as deposições.

O aumento relativo de silício (de 47 %) foi superior ao do carbono e do oxigênio (de 15 e 10 %, respectivamente). O aumento na concentração de oxigênio para os filmes com  $P_{\text{SF}_6} > 0$  mTorr, sugere que a presença de flúor no plasma pode tornar a superfície mais reativa, formando mais radicais livres que promovem a incorporação de oxigênio.

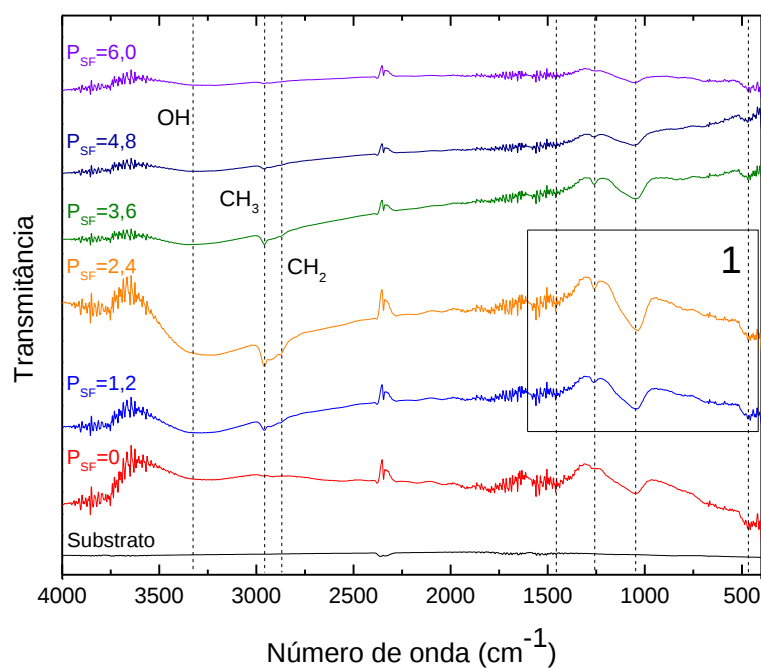
A concentração de nitrogênio, após a queda inicial, aumentou até 11 % at., com  $P_{SF} = 6,0$  mTorr. A concentração máxima de flúor foi de ~2 % at., nos filmes com maior  $P_{SF}$ .

Os filmes depositados com  $P_{SF} = 2,4$  mTorr, que apresentaram maiores taxa de deposição (19 nm/min) e rugosidade (35 nm), pela análise elementar, são os que apresentaram maior concentração de silício (15 % at.) e a segunda maior concentração de flúor (1,1 % at.) na superfície.

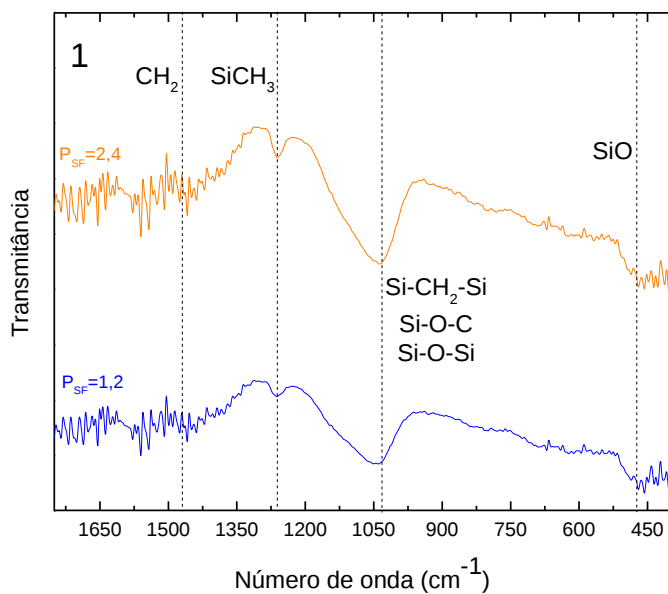
A análise elementar das partículas observadas nas micrografias chama a atenção por indicar maior concentração de oxigênio do que na superfície (diferença de ~50 % at.) para plasmas de TMS- $N_2$  (ou seja,  $P_{SF} = 0$  mTorr). Possivelmente o oxigênio, que tem tendência de ganhar elétrons quando estabelece ligações químicas com outros átomos (já que tem 6 elétrons na camada de valência), compõe as partículas que ficam suficientemente grandes e carregadas negativamente, e mantidas suspensas.

#### **4.2.5 Caracterização estrutural**

A Figura 45 apresenta os espectros obtidos por Espectroscopia de Transmitância no Infravermelho dos filmes a-C:H:Si:F:N depositados em aço inoxidável. Os grupos químicos também estão identificados na Tabela 9.



(a)



(b)

Figura 45. (a) Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes  $a\text{-C:H:Si:F:N}$  produzidos por PECVD em diferentes  $P_{SF}$  (em mTorr). (b) Ampliação dos espectros entre 1700 e 450 cm<sup>-1</sup> dos filmes com  $P_{SF}$  de 1,2 e 2,4 mTorr.

Tabela 9. Bandas de absorção dos espectros no infravermelho dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD.

| Ligação                            | Tipo de vibração                                             | Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Referência                                               |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| OH                                 | Estiramento                                                  | 3323                               | (RICCI, DORIER, <i>et al.</i> , 2011)                    |
| CH <sub>3</sub>                    | Estiramento assimétrico de C-H                               | 2951                               | (FONSECA, APPERLEY e BADYAL, 1993)                       |
| CH <sub>2</sub>                    | Estiramento simétrico de C-H                                 | 2871                               | (CRUZ, DURRANT e MORAES, 1998)                           |
| CH <sub>2</sub>                    | Dobramento simétrico no plano (tesoura)                      | 1455                               | (KISS e CECH, 2020)                                      |
| Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> | Dobramento simétrico de CH <sub>3</sub>                      | 1260                               | (MOTA, GALVÃO, <i>et al.</i> , 1995) (KISS e CECH, 2020) |
| Si-O-C                             | Estiramento assimétrico                                      | 1050                               | (CRUZ, DURRANT e MORAES, 1998) (KISS e CECH, 2020)       |
| Si-O-Si                            | Estiramento                                                  | 1050                               | (MORENT, GEYTER, <i>et al.</i> , 2009)                   |
| Si-CH <sub>2</sub> -Si             | Angular assimétrica fora do plano (abano) de CH <sub>2</sub> | 1050                               | (CRUZ, DURRANT e MORAES, 1998)                           |
| Si-O                               | Angular assimétrica no plano (balanço)                       | 462                                | (ABBASI-FIROUZJAH e SHOKRI, 2021)                        |

Grupos hidroxila indicados na banda de absorção em 3323 cm<sup>-1</sup> estão presentes em todos os espectros, porém mais proeminentes nos filmes depositados com 2,4 mTorr de P<sub>SF</sub>. Bandas de absorção em 2951 cm<sup>-1</sup> e 2871 cm<sup>-1</sup> são atribuídas a estiramentos de CH em CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>, respectivamente. Esses grupos químicos estão presentes no monômero utilizado (TMS). A banda de absorção causada por Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> em 1260 cm<sup>-1</sup>, visível em todos os espectros, pode ter sido formada pela fragmentação de moléculas de TMS. A banda em 1050 cm<sup>-1</sup> pode ser

atribuída a estruturas Si-O-Si, Si-O-C e Si-CH<sub>2</sub>-Si. A absorção desses três grupos fica na mesma região no espectro por FTIR, por isso é difícil distingui-los. A presença de Si-O-Si e Si-O-C, pode ser reforçada pela pequena banda em 462 cm<sup>-1</sup>, atribuída a SiO, observada em todos os espectros. Não foram observadas absorções causadas pelo flúor ou pelo nitrogênio.

A Figura 46 mostra as bandas de absorção que foram analisadas para quantificação relativa dos grupos químicos anteriormente identificados para os filmes fluorados, e a Tabela 10 mostra as áreas relativas das bandas.

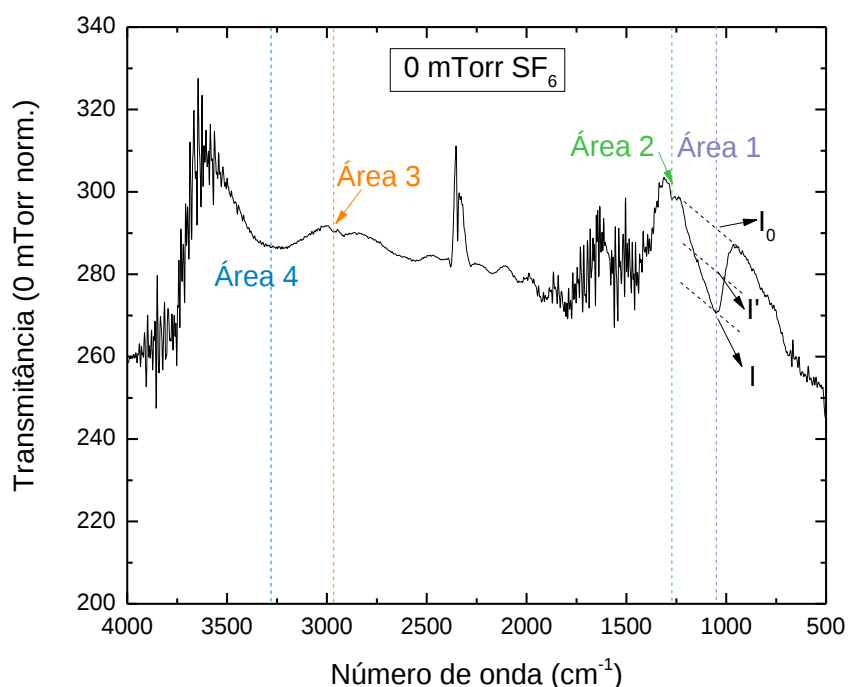


Figura 46. Bandas de absorção em 1050 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Si e Si-O-C), 1260 cm<sup>-1</sup> (Si-CH<sub>3</sub>), 2951 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>) e 3323 cm<sup>-1</sup> (OH). As linhas pontilhadas verticais representam o centro das bandas. Na banda a 1050 cm<sup>-1</sup>, as linhas pontilhadas horizontais mostram os valores da transmitância nos três pontos demarcados para cálculo da área.

*Tabela 10. Áreas relativas das bandas de absorção para análise quantitativa dos grupos químicos observados no espectro por FTIR dos filmes a-C:H:Si:F:N.*

| <b>Pressão parcial de SF<sub>6</sub> (mTorr)</b> | <b>Área 1<br/>Si-O-Si / Si-O-C</b> | <b>Área 2<br/>SiCH<sub>3</sub></b> | <b>Área 3<br/>CH<sub>3</sub></b> | <b>Área 4<br/>OH</b> |
|--------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| 0,0                                              | 0,464                              | 0,123                              | 0,008                            | 0,282                |
| 1,2                                              | 0,738                              | 0,594                              | 0,393                            | 0,633                |
| 2,4                                              | 1,000                              | 0,905                              | 1,000                            | 1,000                |
| 3,6                                              | 0,866                              | 1,000                              | 0,529                            | 0,683                |
| 4,8                                              | 0,559                              | 0,533                              | 0,182                            | 0,425                |
| 6,0                                              | 0,430                              | 0,265                              | 0,101                            | 0,336                |

A intensidade das bandas aumenta gradativamente até P<sub>SF</sub> de 2,4 mTorr, e depois diminui, até o espectro ficar bastante semelhante ao substrato (aço inoxidável) quando a P<sub>SF</sub> é de 6,0 mTorr.

As maiores bandas de absorção dos grupos químicos localizados nas áreas 1, 3 e 4 foram nos filmes depositados com P<sub>SF</sub> igual a 2,4 mTorr, enquanto a maior banda da área 2 aconteceu para P<sub>SF</sub> de 3,6 mTorr.

Os resultados foram coerentes com os dados analisados pelo EDS apresentados anteriormente. Para o carbono, espera-se aumento das bandas identificadas como áreas 2 e 3 (dos grupos químicos SiCH<sub>3</sub> e CH) com a introdução de SF<sub>6</sub>, e diminuição com P<sub>SF</sub> acima de 3,6 mTorr. Para o oxigênio, espera-se aumento com a adição de SF<sub>6</sub> e certa estabilidade a partir dessa P<sub>SF</sub>, e pode ser verificado nas bandas das áreas 1 e 4 (dos grupos SiO e OH). Para o silício, espera-se aumento até 2,4 mTorr de SF<sub>6</sub>, e a partir de então uma pequena queda, que será comparada às bandas de áreas 1 e 2 (dos grupos SiO e SiCH<sub>3</sub>). O pequeno aumento da banda de área 2 possivelmente se deve a concentração pouco superior de carbono (de 60 para 65 %at.) para os filmes com P<sub>SF</sub> de 3,6 mTorr.

#### 4.2.6 Ângulo de contato

A Figura 47 (a) mostra os ângulos de contato dos filmes a-C:H:Si:F:N depositados em substratos de vidro.

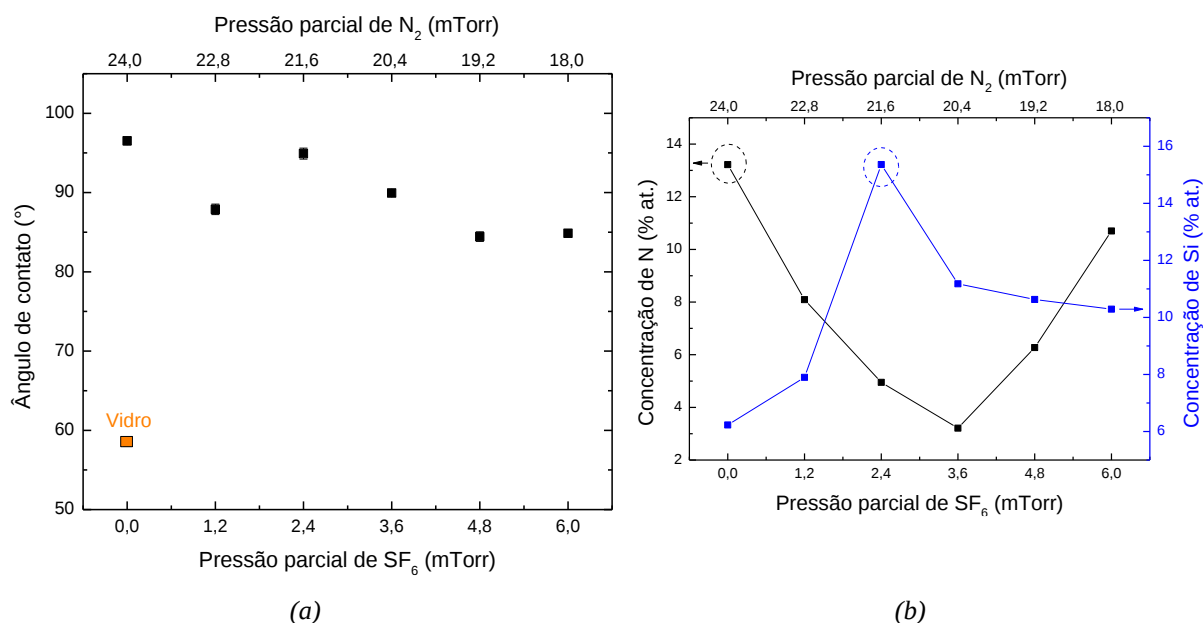


Figura 47. (a) Ângulos de contato e (b) a concentração atômica de nitrogênio e silício dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em função da  $P_{SF_6}$ .

Ângulos de contato de cerca de  $95^\circ$  foram observados nos filmes com  $P_{SF_6}$  igual a 0 e 2,4 mTorr. Nas demais condições, houve pouca variação, entre 85 e  $90^\circ$ . Em todas as condições de deposição, os ângulos de contato foram superiores ao do vidro ( $58^\circ$ ), evidenciando que os filmes tornaram a superfície mais hidrofóbica, que é uma característica interessante para aplicações como superfícies protetivas e autolimpantes (SONG, PARK e KIM, 2021).

Amorim *et al.* (AMORIM, RANGEL, *et al.*, 2020) estudaram os efeitos de tratamentos a plasma com  $SF_6$ , e concluíram que este gás aumentou a hidrofobicidade dos filmes, em magnitudes que dependem da pressão e potência aplicadas. Esse fato também pode ser verificado nos filmes aqui estudados.

Apesar disso, nos filmes com  $P_{SF} = 0$  mTorr (ou seja, sem adição de  $SF_6$ ), identificamos ângulos de contato de  $95^\circ$ . Nessa pressão, a concentração de  $N_2$ , mostrada na Figura 47 (b), pode justificar o aumento da hidrofobicidade do filme, já que esta molécula é apolar. Moléculas apolares tendem a aumentar a hidrofobicidade, enquanto moléculas polares tendem a ser hidrofílicas. Isso acontece porque a água é dipolar, e pode se ligar a moléculas carregadas positiva ou negativamente.

Quando a  $P_{SF}$  é igual a 2,4 mTorr, também apresenta ângulos de contato de  $\sim 95^\circ$ . A partir dos dados observados pelo EDS na Figura 47 (b), percebemos a maior concentração de silício nessa pressão de  $SF_6$ . Possivelmente o silício contribui para a hidrofobicidade dos filmes fluorados.

#### 4.2.7 Energia de superfície

A Figura 48 (a) apresenta as energias de superfície dos filmes fluorados depositados em substratos de vidro.

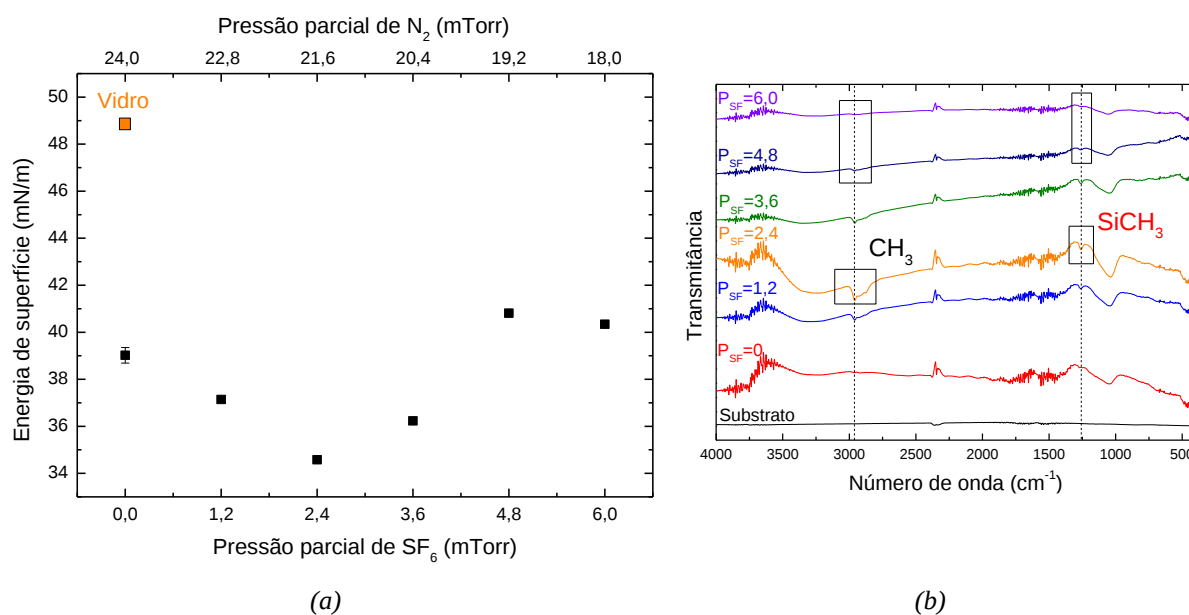


Figura 48. (a) As energias de superfície e (b) os espectros de transmitância no infravermelho dos filmes a- $C:H:Si:F:N$  produzidos por PECVD em função da  $P_{SF}$ .

As energias de superfície foram superiores às obtidas nos filmes com oxigênio, cujo valor máximo obtido foi de 33 mN/m com  $P_{OX}$  de 24 mTorr. Nos filmes fluorados encontramos valores entre 35 e 40 mN/m. É esperado que a energia de superfície seja coerente com os ângulos de contato. Quanto mais hidrofóbico o material, maior o ângulo de contato e menor a energia superficial. Pela análise das Figuras 47 e 48, percebe-se esse comportamento em todas as condições de deposição, com exceção daquela com  $P_{SF}$  de 0 mTorr.

Conforme visto nas análises de molhabilidade dos filmes com oxigênio, grupos  $CH_3$  tendem a tornar a superfície mais hidrofóbica e, conseqüentemente, com menores energias livres de superfície (BASHIR e BASHIR, 2015). Aqui, a menor energia de superfície, de cerca de 35 mN/m, pode ser verificada para  $P_{SF} = 2,4$  mTorr, que apresenta grandes bandas de absorção nos espectros de transmitância no infravermelho (FTIR) para grupos  $CH_3$  (verificadas em  $1260\text{ cm}^{-1}$  e  $2951\text{ cm}^{-1}$  na Figura 48 (b)). Já maiores energias livres de superfície verificadas em  $P_{OX} > 4,8$  mTorr, estão associadas a menores bandas de absorção de  $CH_3$ , também observadas nas análises por FTIR.

#### 4.2.8 Propriedades ópticas

A Figura 49 mostra os espectros obtidos pelo UV-Vis para os filmes a-C:H:Si:F:N depositados em substratos de quartzo.

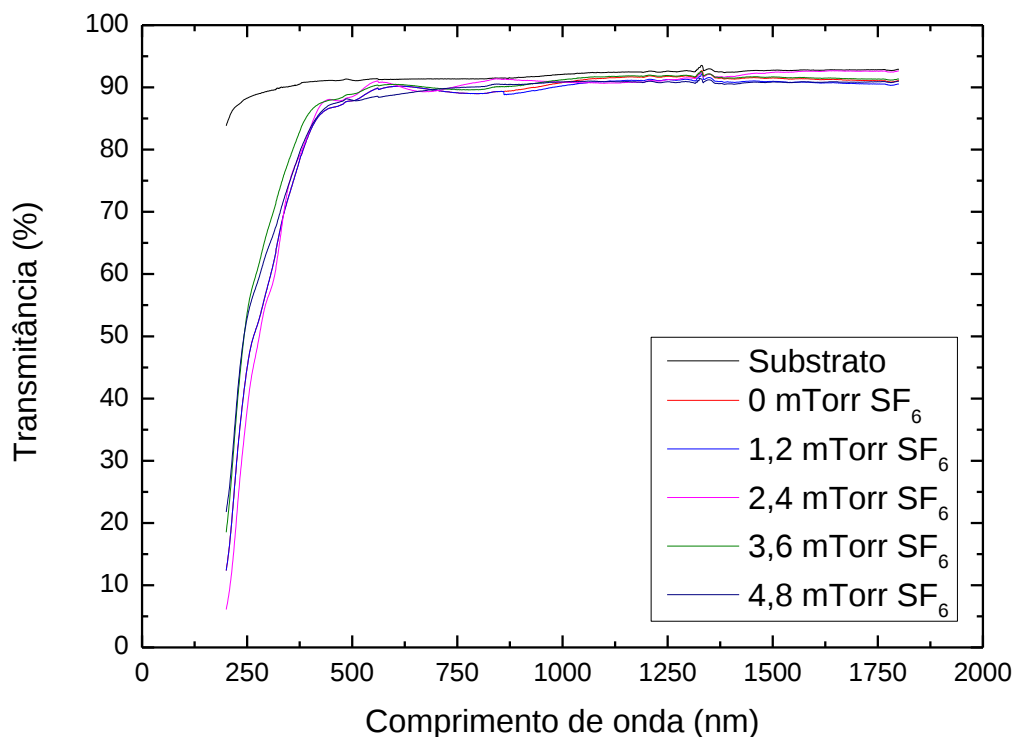


Figura 49. Espectro de transmitância obtido por UV-Vis para filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD.

#### 4.2.8.1 Índice de refração

Os índices de refração foram calculados para os filmes com a pressão parcial de  $\text{SF}_6$  até 3,6 mTorr. Nos filmes com pressões maiores de  $\text{SF}_6$  não foi possível identificar as franjas de interferência nas regiões de baixa absorção que possibilitam os cálculos desta propriedade.

A Figura 50 (a) apresenta os índices de refração dos filmes fluorados.

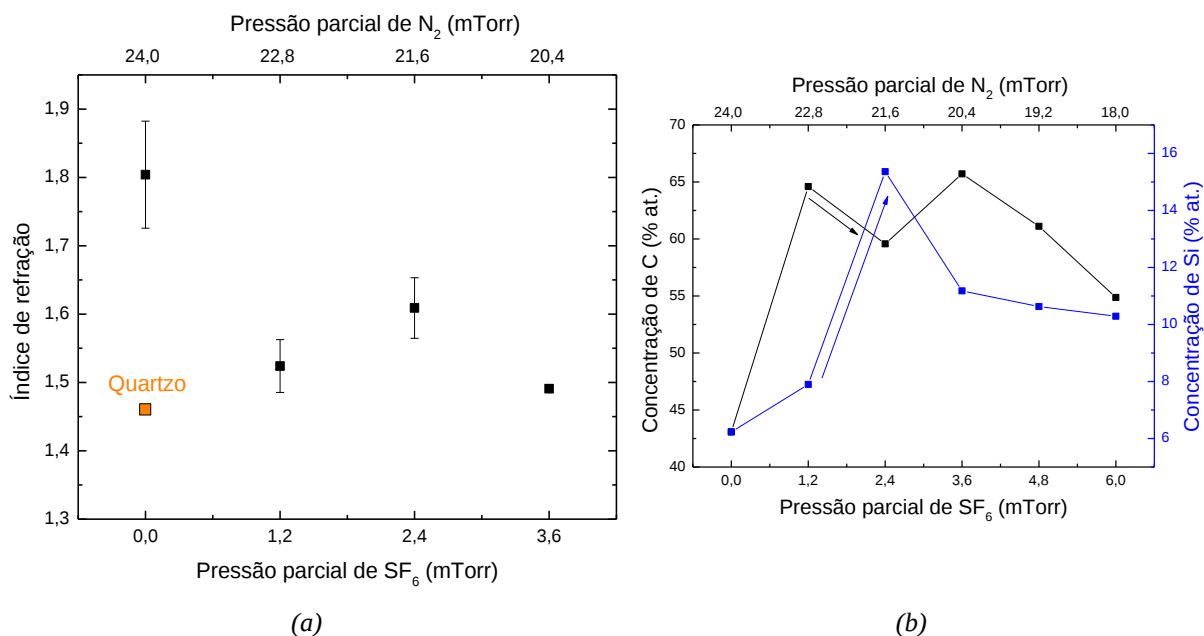


Figura 50. (a) Índices de refração e (b) concentração dos elementos dos filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em função da  $P_{\text{SF}}$ .

O índice de refração diminuiu significativamente com a introdução de flúor, indo de 1,80 para 1,52. Com o aumento da  $P_{\text{SF}}$ , o índice variou entre 1,49 e 1,61. Os filmes fluorados, assim como os filmes a-C:H:Si:O:N, apresentaram possíveis relações entre a concentração elementar e os índices de refração. Os índices de refração aumentaram com o aumento da concentração de silício e com a diminuição na concentração de carbono, conforme pode ser verificado na Figura 50 (b). Não é possível estabelecer as relações com o flúor, devido a sua baixa concentração no filme, e com o nitrogênio, que não apresentou variações sistemáticas.

No trabalho desenvolvido por Neto *et al.*, sobre filmes produzidos por PECVD a partir dos gases acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ),  $\text{SF}_6$  e argônio (Ar), os autores verificaram que quanto maior a concentração de flúor no filme, menor o índice de refração observado (NETO, SCHREINER, *et al.*, 2019). De forma geral, com a introdução de  $\text{SF}_6$  no sistema, também aqui verificamos a queda do índice de refração.

#### 4.2.8.2 Gap óptico

A Figura 51 mostra como foram realizados os procedimentos para obtenção do gap óptico dos filmes com 0 mTorr de SF<sub>6</sub> a partir do coeficiente de absorção e o gap óptico de Tauc. Nos filmes fluorados encontramos o gap óptico referente ao ponto onde o coeficiente de absorção foi de 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> (denominado E<sub>04</sub>). O procedimento foi repetido para todas as condições.

O gap óptico está relacionado à condução elétrica do material. Quanto maior o gap óptico, maior a energia necessária para elevar os elétrons da camada de valência para a camada de condução. Portanto, maiores gaps ópticos indicam menor condutividade elétrica do filme.

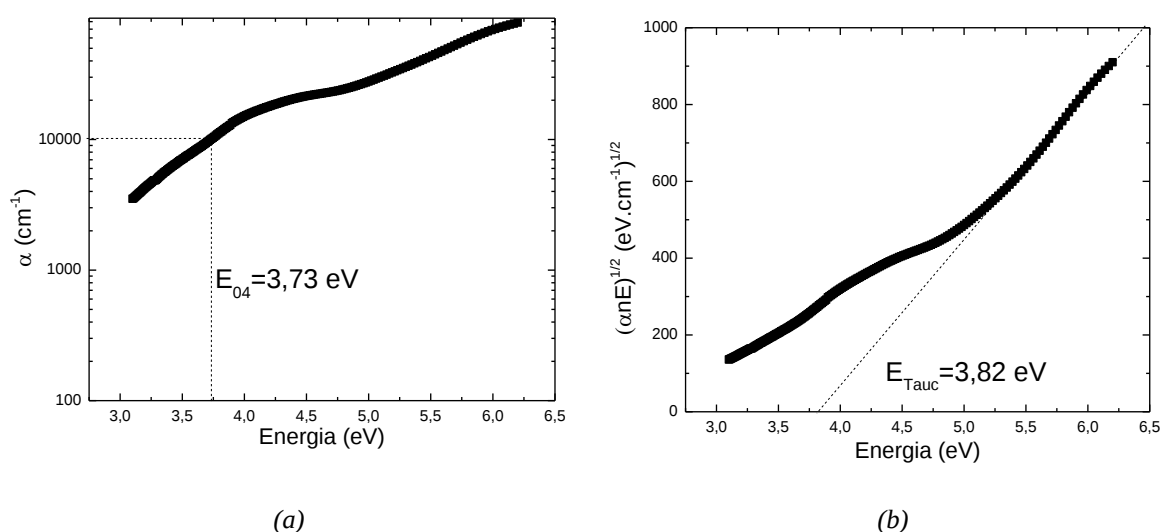


Figura 51. Demonstração da obtenção do gap óptico a partir (a) do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e (b) do gap óptico de Tauc para filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD com  $P_{SF} = 0$  mTorr.

A Figura 52 mostra os valores obtidos para E<sub>04</sub> e E<sub>Tauc</sub> em função da P<sub>SF</sub>, evidenciando a semelhança entre os resultados obtidos por diferentes formas para o gap óptico.

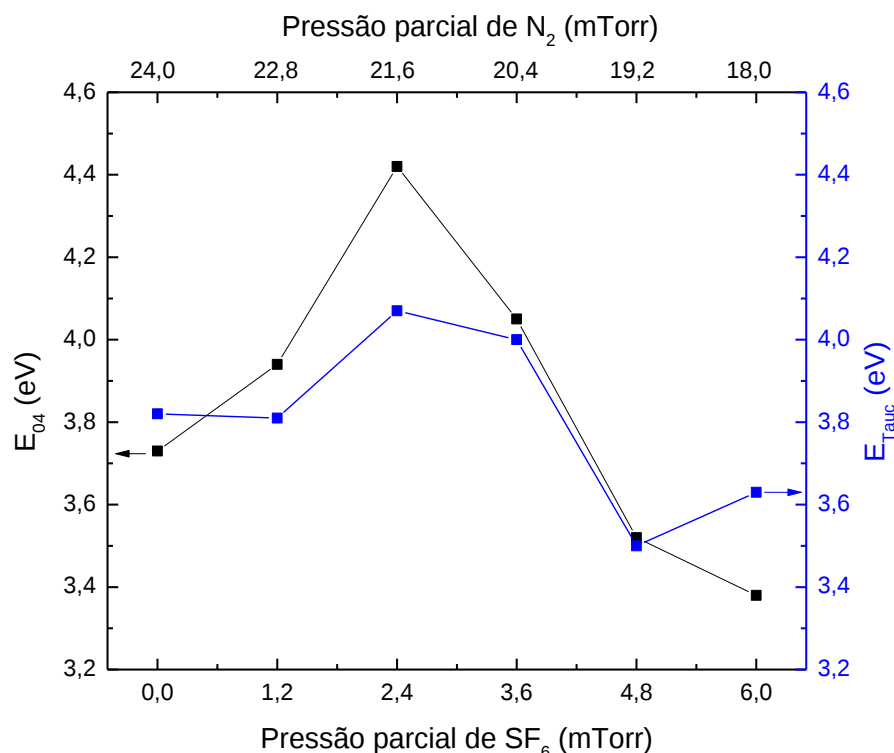


Figura 52. Gap óptico dos filmes  $\alpha\text{-C:H:Si:F:N}$  produzidos por PECVD em função da  $P_{\text{SF}}$ .

O gap óptico de Tauc dos filmes fluorados variou entre 3,5 e 4,1 eV, valores superiores aos observados para os filmes com oxigênio, cujos valores ficaram entre 2,3 e 3,3 eV. Se em uma molécula de HMDSO há 2 átomos de silício para cada 6 átomos de carbono, nas moléculas de TMS (utilizado nos filmes fluorados), de fórmula  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}$ , temos 1 átomo de silício para cada 4 de carbono. Como o gap óptico do carbono (3,7 eV) é superior ao do silício (1,65 eV), os valores parecem ser coerentes.

De forma geral, o gap óptico de Tauc aumentou até a  $P_{\text{SF}}$  de 2,4 mTorr, e depois diminuiu até  $P_{\text{SF}}$  de 4,8 mTorr, seguido de um pequeno aumento. Quando observamos as absorções relativas a partir do FTIR, percebemos que acontece um aumento gradual do grupo químico  $\text{CH}_3$  até 2,4 mTorr de  $\text{SF}_6$ , e também um decaimento a partir dessa  $P_{\text{SF}}$ . Pela análise da concentração elemental, verificamos um aumento significativo de carbono nas baixas pressões

de SF<sub>6</sub>, e depois pequenas variações. Possivelmente o aumento deste elemento contribua para o aumento do gap óptico.

De forma discreta também podemos notar a semelhança da variação do gap óptico com a de concentração atômica de flúor, mesmo que muito sutil, já que a variação máxima desse elemento foi de 2 % at.. Portanto, maiores concentrações de flúor, sugerem maiores gaps ópticos.

#### 4.2.8.3 Energia de Urbach

A Figura 53 exemplifica como foi realizado o cálculo para estimar a energia de Urbach, em eV. Utilizamos a região do gráfico com valores de  $\ln(\alpha(\nu))$  associados a energias inferiores aos gaps ópticos apresentados pelos filmes. Para o cálculo de  $\Delta E$  do filme com 0 mTorr de SF<sub>6</sub>, que será mostrado como exemplo, selecionamos a região do gráfico com energias entre 3,3 e 3,8 eV (ou seja, com  $\ln(\alpha(\nu))$  entre 8,5 e 9,5). O mesmo procedimento foi repetido para todos os filmes.

A energia de Urbach está relacionada as medidas das larguras das caudas de bandas de estados localizados do gap óptico. A variação do gap óptico e da largura das caudas Urbach é atribuída ao estado amorfo e a defeitos na rede da estrutura cristalina (VAMADEVAN, KUMAR e SAJI, 2020).

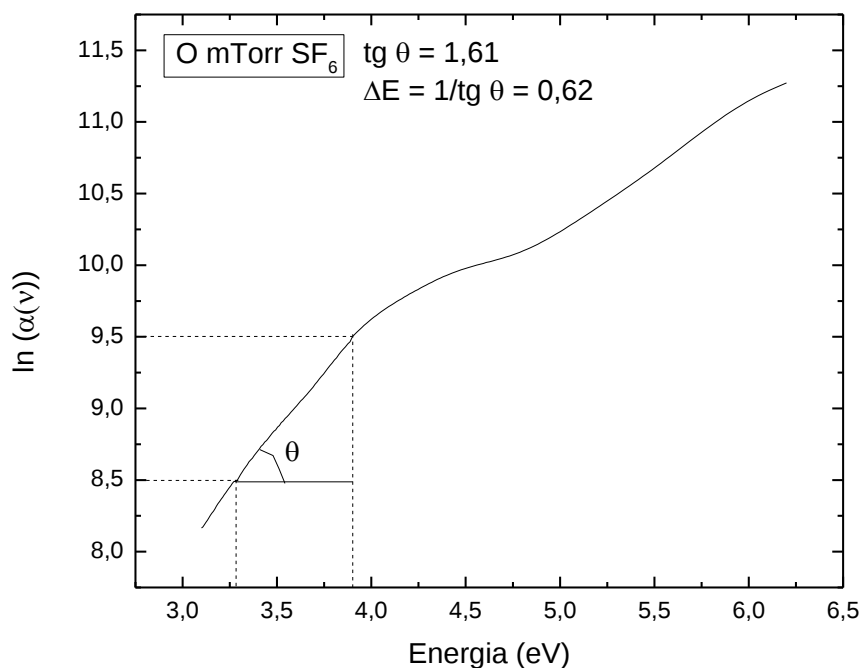


Figura 53. Logaritmo neperiano do coeficiente de absorção em função da energia do fóton, utilizado para estimar a energia de Urbach. Neste exemplo, para filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD com  $P_{SF} = 0$  mTorr.

Na Tabela 11 são apresentados os gaps ópticos e as energias de Urbach calculadas para o filme a-C:H:Si:F:N.

Tabela 11. Relação entre gaps ópticos ( $E_{04}$  e  $E_{Tauc}$ ) e energias de Urbach ( $\Delta E$ ) para filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD.

| Pressão parcial de<br>$SF_6$ (mTorr) | $E_{04}$<br>(eV) | $E_{Tauc}$<br>(eV) | $\Delta E$<br>(eV) |
|--------------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| 0,0                                  | 3,73             | 3,82               | 0,62               |
| 1,2                                  | 3,94             | 3,81               | 0,61               |
| 2,4                                  | 4,42             | 4,07               | 0,61               |
| 3,6                                  | 4,05             | 4,00               | 0,42               |
| 4,8                                  | 3,52             | 3,50               | 0,37               |
| 6,0                                  | 3,38             | 3,63               | 0,61               |

A energia de Urbach dos filmes variou entre 0,37 e 0,62 eV para os filmes fluorados. Conforme discutido nos resultados dos filmes com oxigênio, espera-se que maiores valores de energia de Urbach estejam relacionados àqueles com menores gaps ópticos, já que representariam aumento de estados desordenados e defeitos. Essa relação, porém, não é muito clara para os filmes a-C:H:Si:F:N.

Na Figura 54, que mostra a relação entre as energias de Urbach e os gaps ópticos, verificamos que com maior  $P_{SF}$  (de 6,0 mTorr) encontramos elevado  $\Delta E$  (de 0,61 eV) e gap óptico reduzido ( $E_{Tauc} = 3,63$  eV). A relação entre as energias de Urbach e os gap ópticos de Tauc não apresentou uma queda característica dos materiais semicondutores, tal como os filmes a-C:H:Si:O:N. Uma possível explicação, é que os filmes a-C:H:Si:F:N apresentaram gaps ópticos mais elevados, e podem estar mais próximos à região dos materiais isolantes – e que apresentam maiores gaps ópticos (BARROS, 2018).

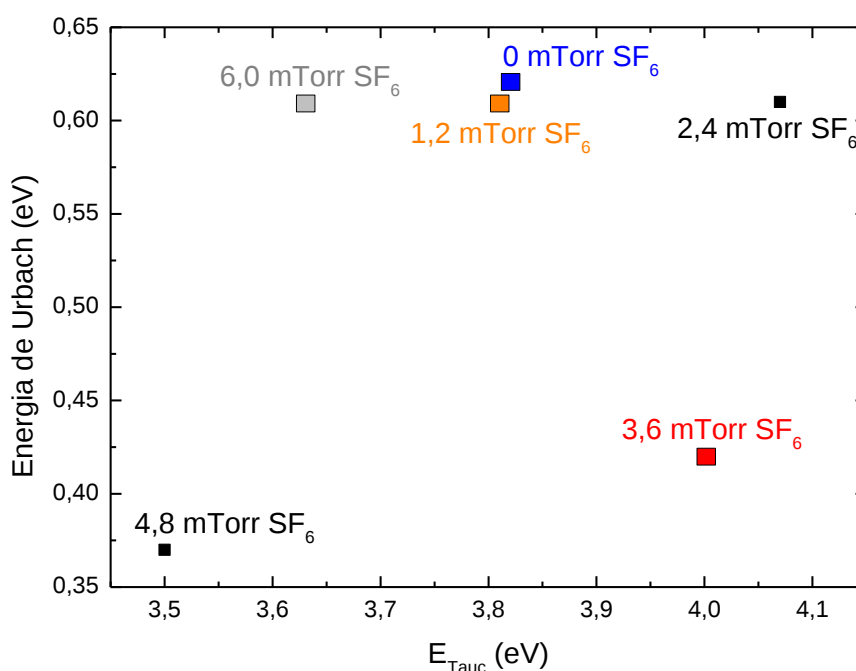


Figura 54. Energia de Urbach em função do gap óptico de Tauc para filmes a-C:H:Si:F:N produzidos por PECVD em diferentes  $P_{SF_6}$ .

### 4.2.9 Propriedades mecânicas

A Figura 55 mostra as curvas de carga/descarga obtidas por nanoindentação dos filmes a-C:H:Si:F:N, depositados em substratos de quartzo, de acordo com as diferentes  $P_{SF}$ . A partir dessas curvas foi possível estabelecer as propriedades mecânicas descritas a seguir.

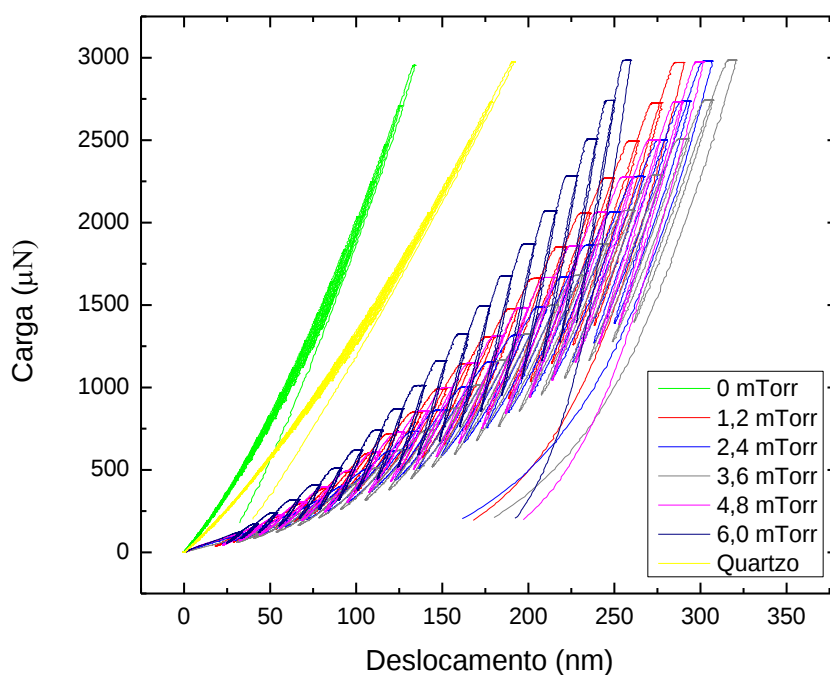


Figura 55. Curvas de carga/descarga em função da profundidade de filmes a-C:H:Si:F:N depositados por PECVD com diferentes  $P_{SF}$ .

#### 4.2.9.1 Dureza, módulo de elasticidade e rigidez

A Figura 56 mostra as relações entre a dureza, módulo de elasticidade e rigidez e a pressão parcial de  $\text{SF}_6$  para os filmes fluorados.

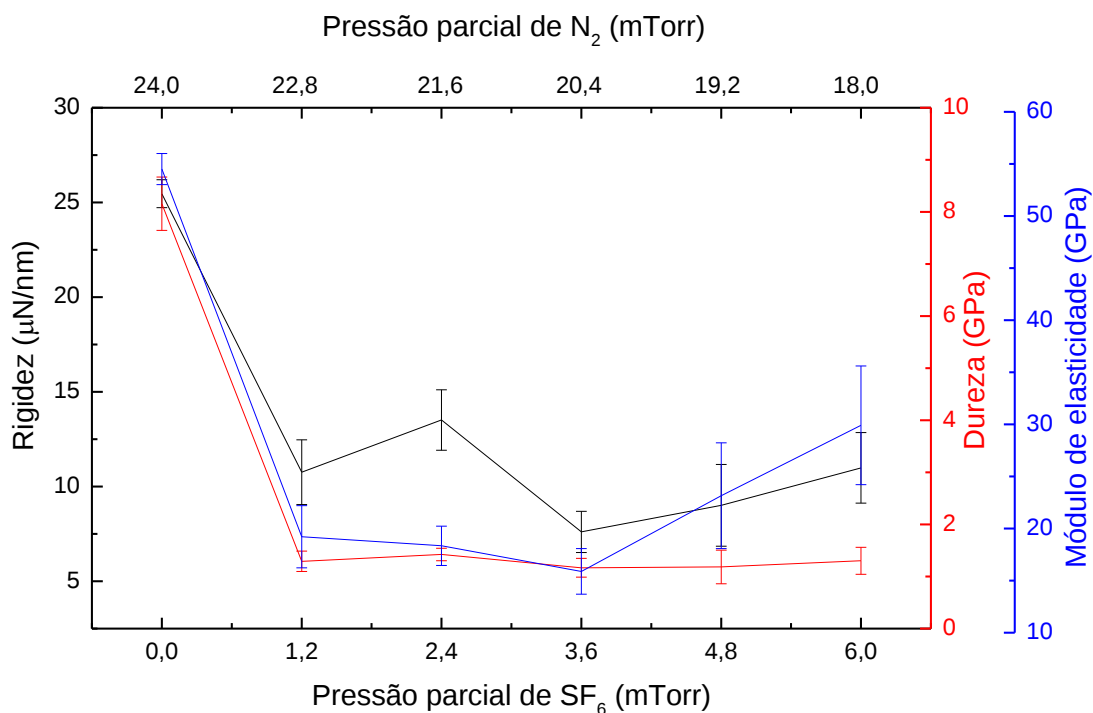


Figura 56. Dureza (GPa), módulo de elasticidade (GPa) e rigidez ( $\mu\text{N/nm}$ ) em função da pressão parcial de SF<sub>6</sub> para filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD.

Abdelal *et al.* (ABDELAL, KHATAMI e MASCHER, 2020) estudaram filmes a-SiCN:H depositados por ECR-PECVD (onde ECR significa *electron cyclotron resonance*) e observaram que a dureza diminui com o aumento da concentração atômica de carbono. Essa relação também pode ser observada aqui. Com o aumento de carbono (de ~40 para ~65 % at.) observada com o aumento da P<sub>SF</sub> de 0 para 1,2 mTorr, verifica-se uma diminuição acentuada da dureza (de 8 para 1 GPa). As pequenas variações na dureza com o aumento de SF<sub>6</sub> no sistema ocorreram também de forma inversa às variações observadas para a concentração de carbono nos filmes.

O módulo de elasticidade (E) e a rigidez (S), assim como a dureza, também aumentaram com o início das deposições (com P<sub>SF</sub> = 0 mTorr), com E aumentando de 36 para 54 GPa e S, de 16 a 25  $\mu\text{N/nm}$ . Em seguida apresentaram variações (E entre 16 e 30 GPa e S entre 8 e 13  $\mu\text{N/nm}$ ), de acordo com a variação das durezas.

Abbasi-Firouzjaha e Shokri (ABBASI-FIROUZJAH e SHOKRI, 2021) concluíram em seu estudo sobre propriedades mecânicas de filmes  $F:SiO_x$ , que a dureza e o módulo de elasticidade aumentam com a aumento na concentração de nitrogênio na composição química do filme. Esta relação também parece ser válida no nosso trabalho: a concentração atômica de nitrogênio diminuiu com a introdução de  $SF_6$  nas deposições (de 13 para 8 % at.), e apresentou pequenos aumentos a partir de 3,6 mTorr de  $SF_6$ . Tanto a dureza, quanto o módulo de elasticidade e a rigidez diminuíram com a introdução de  $SF_6$ , e também apresentaram aumentos a partir de  $P_{SF} = 3,6$  mTorr. Esses aumentos nas maiores  $P_{SF}$  podem ser facilmente vistos nos gráficos do módulo de elasticidade e rigidez, porém são mais sutis quando observamos a variação da dureza, porém esta grandeza variou de 1,15 GPa para 1,31 GPa com  $P_{SF}$  entre 3,6 e 6,0 mTorr.

Nesse mesmo trabalho, os autores destacaram que a adição de flúor em filmes com silício leva a degradação do comportamento mecânico. No nosso trabalho, em todas as deposições contendo  $SF_6$ , as propriedades mecânicas foram mesmo inferiores. Além disso, ligações como CH são relativamente fracas e também causam redução do módulo de elasticidade. Pela análise das absorções relativas por FTIR, nota-se aumento da absorção de  $CH_3$  até 3,6 mTorr, e depois uma diminuição gradativa. Esse aumento está relacionado à diminuição de E, nessas mesmas condições.

A dureza, o módulo de elasticidade e a rigidez apresentaram valores baixos para filmes fluorados.

#### 4.2.9.2 Recuperação elástica e energia de deformação plástica

A Figura 57 mostra a relação entre a recuperação elástica e a energia de deformação plástica com a variação da  $P_{SF}$ .

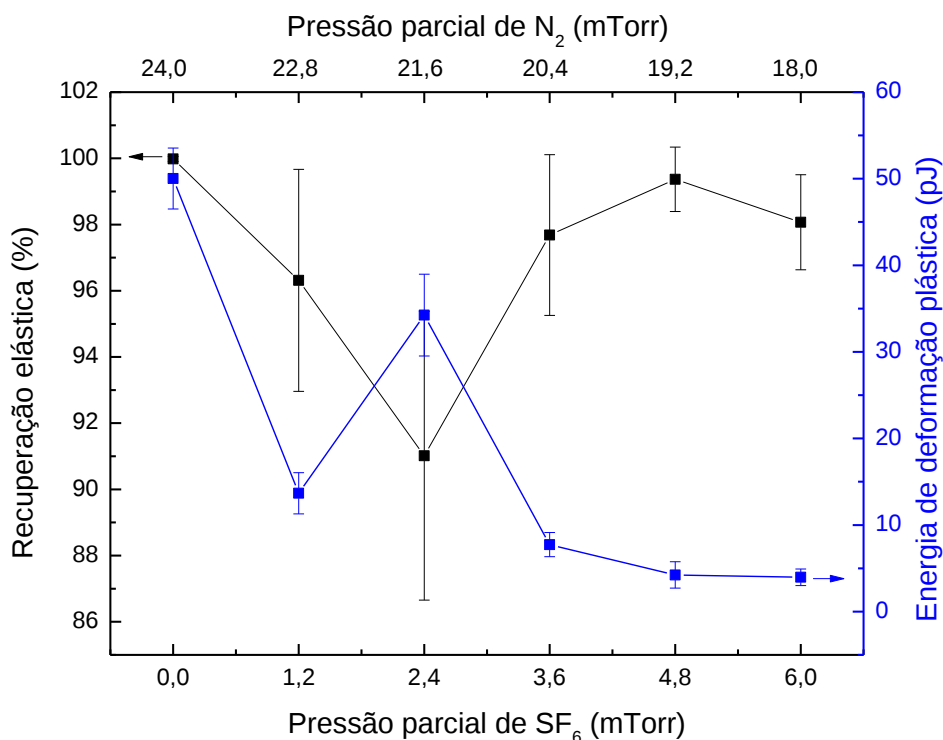


Figura 57. Recuperação elástica (%) e energia de deformação plástica (pJ) em função da  $P_{SF}$  para filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD.

A recuperação elástica foi elevada, apresentando valores superiores a 90% em todas as condições estudadas. Isto significa que a maior parte da deformação sofrida pelo material é recuperada após a remoção da carga. O comportamento entre esta propriedade foi inverso ao da energia de deformação plástica, com exceção quando  $P_{SF} = 1,2$  mTorr. A quantidade de energia necessária para deformar plasticamente o material diminuiu com o aumento da  $P_{SF}$ , atingindo valores entre 4 e 8 pJ nas maiores pressões parciais de  $SF_6$ .

### 4.2.9.3 Relações entre dureza e módulo de elasticidade

A Figura 58 apresenta as relações entre dureza e módulo de elasticidade ( $H/E$  e  $H^3/E^2$ ) para os filmes fluorados.

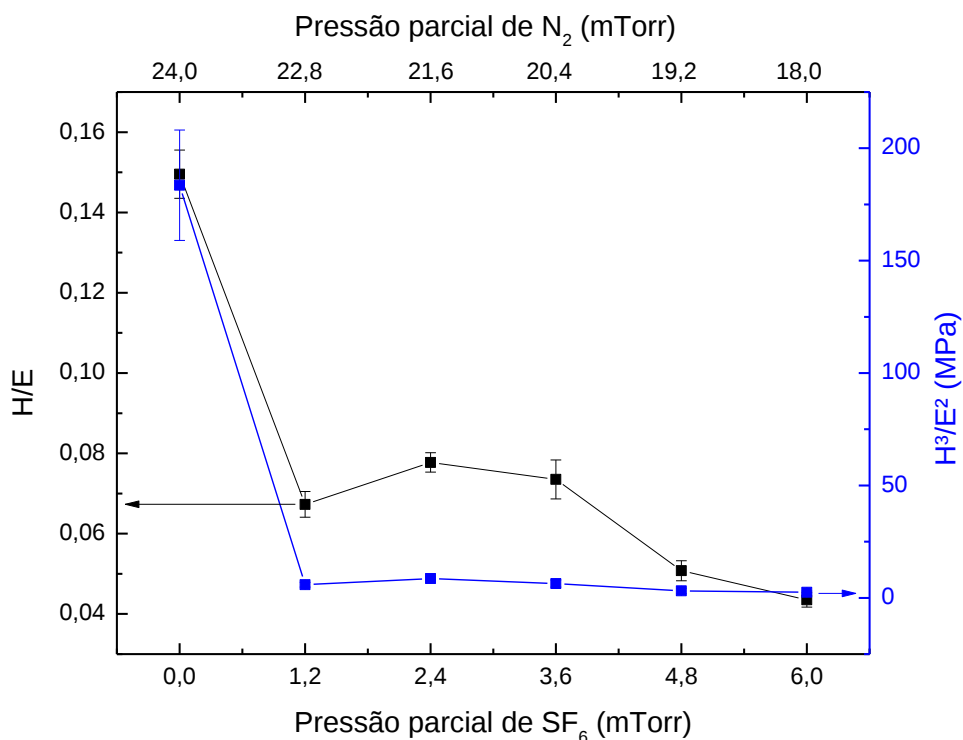


Figura 58. Razão entre dureza e módulo de elasticidade ( $H/E$ ) e  $H^3/E^2$  (MPa) em função da  $P_{SF}$  para filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD.

Tanto  $H/E$  quanto  $H^3/E^2$  diminuem nos filmes fluorados, já que a dureza diminuiu cerca de oito vezes com a introdução de  $SF_6$  nas deposições. O parâmetro  $H/E$  é indicativo de facilidade à deformação plástica, ou seja, menores  $H/E$  sugerem baixa resistência ao desgaste. Os filmes a-C:H:Si:O:N apresentaram índices em torno de 0,15, enquanto nos filmes fluorados, esses valores foram próximos a 0,05.

As cargas necessárias para induzir a plasticidade são maiores em materiais com maiores valores de  $H^3/E^2$ , ou seja, a probabilidade de deformação plástica é reduzida em materiais com alta dureza e baixo módulo. Nos filmes com  $P_{SF}$  maiores que 1,2 mTorr, esse índice ficou bem abaixo dos 180 MPa apresentados para os filmes com  $P_{SF} = 0$  mTorr, e apresentaram valores entre 0 e 8 MPa. Isto significa que o comportamento desse material é altamente plástico. Esses dados reforçam a baixa resistência do filme a-C:H:Si:F:N.

#### 4.2.9.4 Energias de deformação

A Figura 59 mostra um exemplo de como foram calculados os parâmetros para determinação da energia de deformação dos filmes fluorados. Neste gráfico há a curva de carga/descarga quando a profundidade máxima do indentador foi de 15% da espessura do filme depositado com 0 mTorr de  $SF_6$ . O método utilizado já foi descrito para os filmes a-C:H:Si:O:N.

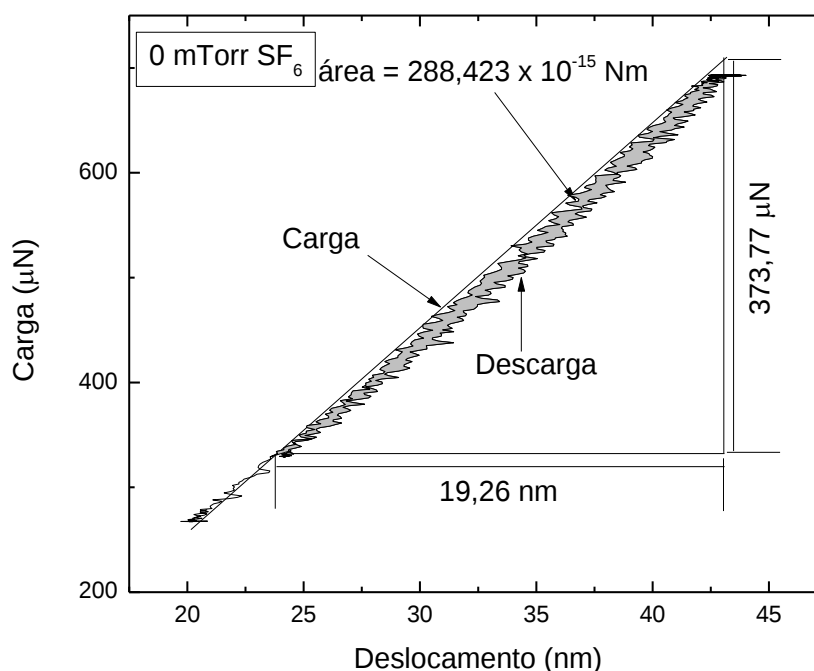


Figura 59. Curva de carga-descarga do filme a-C:H:Si:F:N com  $P_{SF} = 0$  mTorr. A região cinza é a área calculada entre as curvas.

A Figura 60 mostra as energias total de deformação, armazenada e dissipada dos filmes fluorados em função da  $P_{SF}$ .

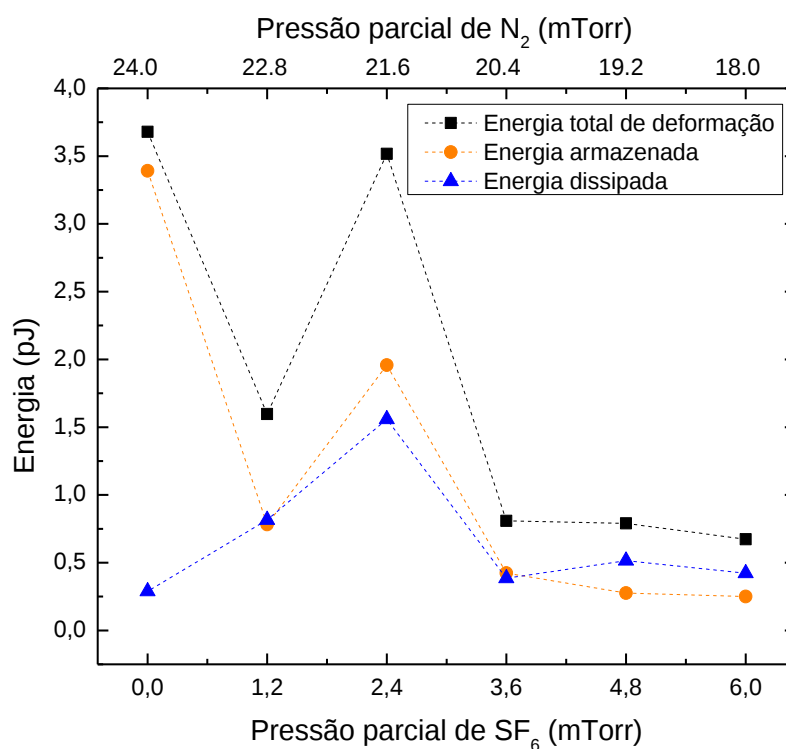


Figura 60. Energia total de deformação, armazenada e dissipada (pJ) em função da  $P_{SF}$  para filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD.

A energia total de deformação diminuiu com a introdução de  $SF_6$  no sistema (de 3,7 para 1,6 pJ). Com  $P_{SF}$  de 2,4 mTorr, a energia total aumentou para 3,5 pJ e depois diminuiu e ficou próxima a 0,8 pJ.

Nos filmes sem flúor ( $P_{SF} = 0$  mTorr), a contribuição da energia armazenada foi bastante superior em relação à dissipada, evidenciando que maior parte da energia foi devolvida ao sistema durante o descarregamento. Nos filmes com maiores  $P_{SF}$  (entre 3,6 e 6,0 mTorr), a energia dissipada, ou seja, a energia retida devido à deformação plástica, teve maior

contribuição. Esse fato pode ser confirmado pelos índices  $H^3/E^2$ , que também indicaram que com maiores  $P_{SF}$  o filme apresentou comportamento plástico.

#### 4.2.9.5 Módulo de dissipação

A Figura 61 mostra os módulos de dissipação dos filmes fluorados.

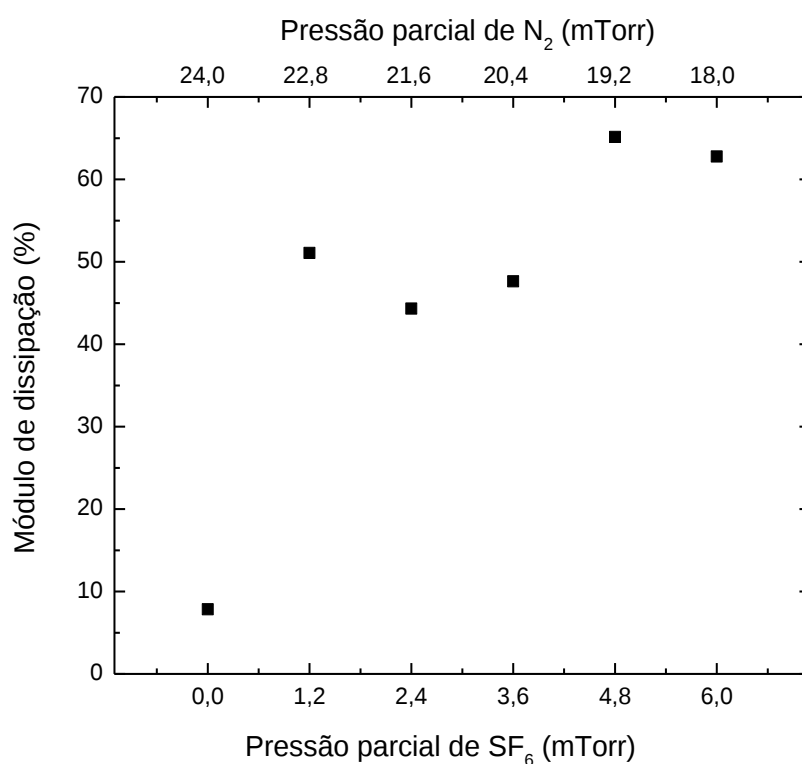


Figura 61. Módulos de dissipação (%) em função da  $P_{SF}$  para filmes  $a-C:H:Si:F:N$  obtidos por PECVD.

Os filmes fluorados com  $P_{SF} > 0$  mTorr têm módulos de dissipação entre 45 e 65%, comparado aos 8% dos filmes sem flúor. Percebe-se, portanto, o aumento da tendência do material em dissipar energia por deformação plástica durante o carregamento.

Para todos os filmes com  $P_{SF} > 0$  mTorr, as propriedades mecânicas foram, em geral, inferiores às dos filmes a-C:H:Si:O:N, com baixas durezas (de  $\sim 1$  GPa), baixo índice H/E (de 0,05) e elevados módulos de dissipação (de até 65%).

#### 4.3 Principais resultados dos filmes a-C:H:Si:O:N e a-C:H:Si:F:N

Os gráficos apresentados nas Figuras 62 e 63 apresentam os principais resultados sobre molhabilidade, propriedades ópticas e mecânicas dos filmes a-C:H:Si:O:N e a-C:H:Si:F:N, respectivamente. A Tabela 12 relaciona as siglas aos significados dos eixos dos gráficos.

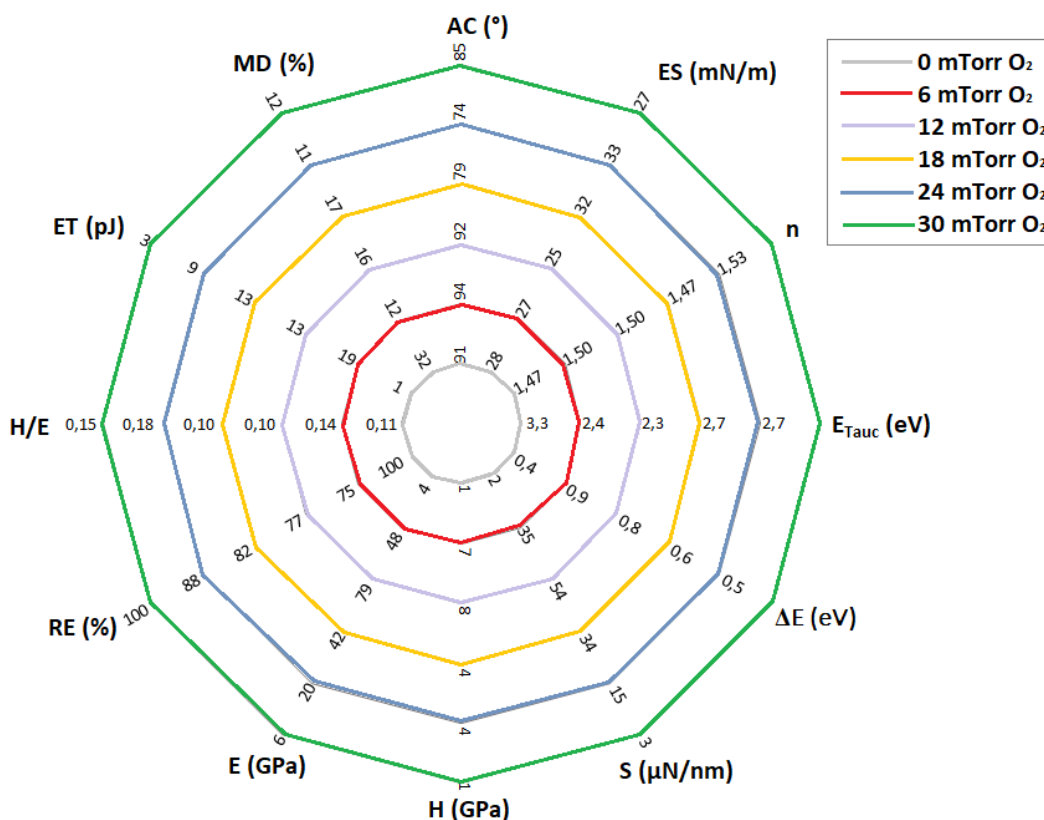


Figura 62. Resultados principais dos filmes a-C:H:Si:O:N obtidos por PECVD.

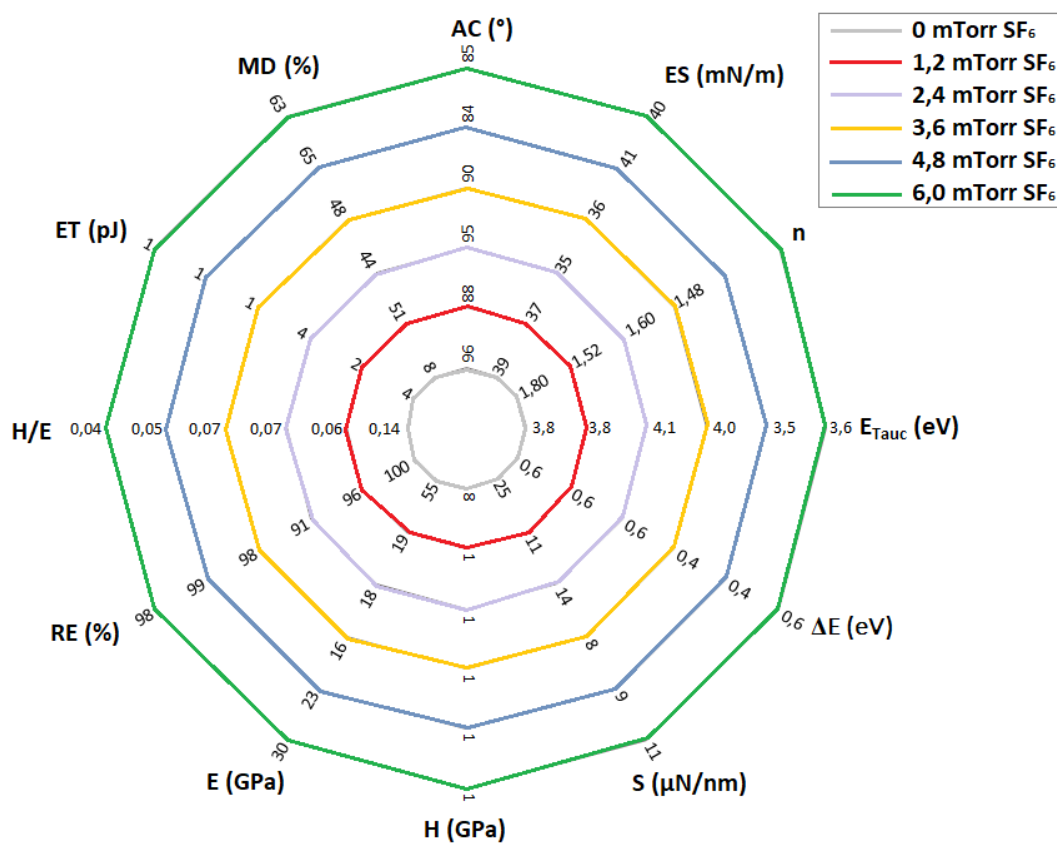


Figura 63. Resultados principais dos filmes a-C:H:Si:F:N obtidos por PECVD.

Tabela 12. Siglas e significados dos resultados apresentados nos gráficos das Figuras 62 e 63.

| Sigla             | Significado                     |
|-------------------|---------------------------------|
| AC                | Ângulo de contato               |
| ES                | Energia de superfície           |
| n                 | Índice de refração              |
| E <sub>Tauc</sub> | Gap óptico de Tauc              |
| ΔE                | Energia de Urbach               |
| S                 | Rigidez                         |
| H                 | Dureza                          |
| E                 | Módulo de elasticidade          |
| RE                | Recuperação elástica            |
| H/E               | Dureza / módulo de elasticidade |
| ET                | Energia total de deformação     |
| MD                | Módulo de dissipação            |

## 5 CONCLUSÕES

Filmes finos dos tipos a-C:H:Si:O:N e a-C:H:Si:F:N com diferentes estequiometrias e estruturas químicas foram depositados por PECVD a partir de misturas de HMDSO-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> e TMS-N<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub>, respectivamente.

As conclusões sobre as propriedades ópticas e mecânicas dos filmes serão associadas às potenciais aplicações desses materiais, como revestimentos hidrofóbicos e antirreflexo, a serem utilizados em células solares e como camadas dielétricas, para aplicações em microeletrônica. Para essas aplicações, as propriedades mecânicas devem ser consideradas, já que implicam na durabilidade do filme.

As propriedades superficiais, ópticas e mecânicas dos filmes a-C:H:Si:O:N foram nas deposições em que a pressão parcial de oxigênio variou entre 6 e 12 mTorr. Na P<sub>OX</sub> de 6 mTorr, observamos a melhor taxa de deposição, de 27 nm/min, e as maiores absorções de estruturas como Si-O-Si e Si-CH<sub>3</sub>. O ângulo de contato foi de 94°, sendo mais hidrofóbicos do que a superfície do vidro. Os índices de refração nesse intervalo foram de 1,50, próximo ao valor desejado (1,45) para aplicações em painéis fotovoltaicos. O gap óptico de Tauc variou entre 2,3 e 3,3 eV, valores apresentados por materiais semicondutores. As energias de Urbach estiveram coerentes com os gaps ópticos de Tauc. Maiores energias de Urbach estão relacionadas a estados desordenados e defeitos, e diminuem o gap óptico. O melhor conjunto de propriedades mecânicas pode ser observado para filmes com P<sub>OX</sub> de 6 mTorr, com elevadas dureza (7 GPa), módulo de elasticidade (48 GPa) e rigidez (35 μN/nm). As durezas, porém, foram inferiores às observadas para filmes DLC, que chegam a 10 GPa. O parâmetro de índice plástico de 0,15 e o baixo módulo de dissipação (12%) indicam boa resistência à deformação

plástica. Os filmes a-C:H:Si:O:N podem ter aplicações onde seja mais interessante a transparência dos filmes do que elevada dureza.

Para os filmes a-C:H:Si:F:N, a taxa de deposição máxima observada foi de 19 nm/min, com a introdução de 2,4 mTorr de SF<sub>6</sub>. A intensidade das bandas de absorção de Si-O também foi maior para filmes nessa condição. Ângulos de contato entre 95 e 90° foram observados em P<sub>SF</sub> entre 2,4 e 3,6 mTorr. Filmes com P<sub>SF</sub> de 3,6 apresentaram o menor índice de refração, de 1,48. O gap óptico de Tauc variou entre 3,5 e 4,1 eV. As propriedades ópticas dos filmes fluorados foram similares às aquelas apresentadas pelos filmes a-C:H:Si:O:N. A dureza diminuiu com a introdução de SF<sub>6</sub> em cerca de oito vezes, apresentando pequenas variações em torno de 1 GPa. Da mesma forma, o módulo de elasticidade e a rigidez diminuíram para 21 GPa e 10 µN/nm, respectivamente. Apesar de apresentar valores altos de recuperação elástica (acima de 90%), as baixas durezas e baixos índices plásticos H/E (em média 0,06), além do elevado módulo de dissipação (em média 54%) evidenciam a baixa resistência mecânica dos filmes fluorados e podem estar relacionados à presença de flúor nos filmes.

O flúor parece exercer maior importância na cinética do plasma. Como a concentração máxima de flúor nos filmes foi de 2 % at., é difícil assegurar a sua influência nas propriedades ópticas e mecânicas apresentadas pelos filmes.

Como sugestão para estudos futuros é ampliar as investigações sobre as influências dos parâmetros de deposição, tais como as pressões parciais dos gases e a potência aplicada, para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes, especialmente dos filmes fluorados.

## REFERÊNCIAS

ABBASI-FIROUZJAH, M.; SHOKRI, B. Nanoindentation and nanoscratching analysis of high transparent F:SiO<sub>x</sub> thin films deposited by plasma polymerization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 551, 2021. 120410.

ABDELAL, A.; KHATAMI, F.; MASCHER, P. Influence of different carbon precursors on optical and electrical properties of silicon carbonitride thin films. **ECS Transactions**, 97, 2020. 59-67.

ALTAY, B. N. et al. Surface free energy estimation: a new methodology for solid surfaces. **Advanced Materials Interfaces**, 7, 2020. 1901570-1901581.

AMORIM, M. K. M. et al. Effects of cold SF<sub>6</sub> plasma treatment on a-C:H, polypropylene and polystyrene. **Surface & Coatings Technology**, 385, 2020. 125398.

ANGSTROM Engineering Inc. **angstromengineering.com**, 2021. Disponível em: <<https://angstromengineering.com/applications/introduction-optical-coatings/antireflection-coatings/>>. Acesso em: 4 Agosto 2021.

BARROS, W. S. **Crescimento de subóxidos de Ti por grid-assisted magnetron sputtering reativo: modificações das propriedades elétricas e ópticas através da inserção de oxigênio. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville. 2018.**

BASHIR, M.; BASHIR, S. Hydrophobic-hydrophilic character of hexamethyldisiloxane films polymerized by atmospheric pressure plasma jet. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 35, 2015. 739-755.

BIEDERMAN, H. **Plasma Polymer Films**. London: Imperial College Press, 2004.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**, 37, 1998. 5262-5270.

CRUZ, N.; DURRANT, S. F.; MORAES, M. A. B. Thin film deposition from plasmas of tetramethylsilane-helium-argon mixtures with oxygen and with nitrogen. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 36, 1998. 1873-1879.

D'AGOSTINO, R. **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**. San Diego, CA: Academic Press, INC., 1990.

D'AGOSTINO, R.; FAVIA, P.; FRACASSI, F. **Plasma Processing of Polymers**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

DING, H. H. et al. Investigation on mechanical properties of tribofilm formed on Ti-6Al-4V surface sliding against a DLC coating by nano-indentation and micro-pillar compression techniques. **Wear**, 432-433, 2019. 202954.

DONG, M. et al. Transparent SiOxCyHz barrier film prepared by PECVD with upper and lower pair electrode rolls structure. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, 692, 2021. 032086.

ENDO, K.; TATSUMI, T. Nitrogen doped fluorinated amorphous carbon thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition for low dielectric constant interlayer dielectrics. **Appl. Phys. Lett.**, 68, 1996. 3656.

ESPANHOL, V. **Análise dos esforços de corte e acabamento superficial no torneamento de aço com ferramenta de superfície lisa e com quebra-cavaco. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2008.**

FONSECA, J. L. C.; APPERLEY, D. C.; BADYAL, J. P. S. Plasma polymerization of tetramethylsilane. **Chemistry of Materials**, 5, 1993. 1676-1682.

FRACASSI, F.; D'AGOSTINO, R.; FAVIA, P. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of organosilicon thin films from tetraethoxysilane-oxygen feeds. **Journal of the Electrochemical Society**, 139, 1992. 2636-2644.

FRANCOMBE, M. H.; VOSSEN, J. L. **Plasma Sources for Thin Films Deposition and Etching**. London: Academic Press, 1994.

FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. New York: Cambridge University Press, 2008.

FRIEDRICH, J. **The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces: Advanced Techniques for Surface Design**. Weinheim: WILEY-VCH, 2012.

GAN, Z.; WANG, C.; CHEN, Z. Material structure and mechanical properties of silicon nitride and silicon oxynitride thin films deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. **Surfaces**, 1, 2018. 59-72.

GOSAR, Z. et al. PECVD of hexamethyldisiloxane coatings using extremely asymmetric capacitive RF discharge. **Materials**, 13, 2020. 2147.

GRENADYOROV, A. S.; OSKOMOV, K. V.; SOLOVYEV, A. A. Effect of deposition conditions on optical properties of a-C:H;Si:Ox films prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition method. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, 172, 2018. 107-116.

HEGEMANN, D.; BRUNNER, H.; OEHR, C. Plasma treatment of polymers to generate stable, hydrophobic surfaces. **Plasmas and Polymers**, 6, 2001. 221-235.

HOLLINS, P. Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, 2006. 1-17.

HUGGINS, M. L. Bonds energies and polarities. **Journal of the American Chemical Society**, 75, 1953. 4123-4126.

KISS, A.; CECH, V. **Infrared spectroscopy of thin films**. Institute of Materials Science, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology. Purkynova, p. 1-41. 2020.

KOSHIGAN, K. et al. Understanding the hydrogen and oxygen gas pressure dependence of the tribological properties of silicon oxide-doped hydrogenated amorphous carbon coatings. **Carbon**, 93, 2015. 851-860.

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

LEITE, D. O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 34, 2012. 2504.

LEVY, R. A. et al. Plasma enhanced chemical vapor deposition of Si-N-C-H films from environmentally benign organosilanes. **Materials Letters**, 24, 1995. 47-52.

LEVY, R. et al. A comparative study of plasma enhanced chemically vapor deposited Si-O-H and Si-N-C-H films using the environmentally benign precursor diethylsilane. **Materials Letters**, 54, 2002. 102-107.

MA, K. X. et al. Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide. **Thin Solid Films**, 371, 2000. 140-147.

MAGNI, D. et al. Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 34, 2000. 87-94.

MARTINO, C. D. et al. Mechanical and physical properties of amorphous carbon-based alloys. **Diamond and Related Materials**, 5, 1996. 461-465.

MAURAU, R. et al. Nitrogen introduction in pp-HMDSO thin films deposited by atmospheric pressure dielectric barrier discharge: an XPS study. **Plasma Processes and Polymers**, 9, 2012. 316-323.

MIYAKE, S.; SHINDO, T.; MIYAKE, M. Regression analysis of the effect of bias voltage on nano- and macrotribological properties of diamond-like carbon films deposited by a filtered cathodic vacuum arc ion-plating method. **Journal of Nanomaterials**, 2014, 2014. 1-13.

MORENT, R. et al. Organic-inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure. **Surface and Coatings Technology**, 10-11, 2009. 1366-1372.

MOTA, R. P. et al. HMDSO plasma polymerization and thin film optical properties. **Thin Solid Films**, 270, 1995. 109-113.

MULLEROVA, J.; SUTTA, P. On some ambiguities of the absorption edge and optical band gaps of amorphous and polycrystalline semiconductors. **Communications - Scientific Letters of the University of Zilina**, 19, 2017. 9-20.

NETO, A. M. O. et al. Characterization of amorphous carbon films by PECVD and plasma ion implantation: the role of fluorine and sulfur doping. **Materials Chemistry and Physics**, 227, 2019. 170-175.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, 7, 1992. 1564-1583.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 13, 1969. 1741-1747.

PINHEIRO, C. D. et al. Estudo do comportamento óptico-estrutural do LiNbO<sub>3</sub>. **Cerâmica**, 49, 2003. 36-39.

RAU, C.; KULISCH, W. Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers. **Thin Solid Films**, 1994. 28-37.

REECO, A. A. C.; VIÁFARA, C. C. . S. A.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Energia dissipation in depth-sensing indentation as a characteristic of the nanoscratch behavior of coatings. **Wear**, 267, 2009. 1146-1152.

RICCI, M. et al. Influence of argon and nitrogen admixture in HMDSO/O<sub>2</sub> plasmas onto powder formation. **Plasma Processes and Polymers**, 8, 2011. 108-117.

SALOUM, S. et al. Hydrogenated silicon carbonitride thin film nanostructuring using SF<sub>6</sub> plasma: structural and optical analyses. **Silicon**, 2020.

SALOUM, S.; NADDAF, M. Optical constants of silicone-like (Si:Ox:Cy:Hz) thin films deposited on quartz using hexamethyldisiloxane in a remote RF hollow cathode discharge plasma. **Vacuum**, 82, 2008. 50-55.

SANTOS, N. M. et al. Effect of the plasma excitation power on the properties of SiO<sub>x</sub>CyHz films deposited on AISI 304 steel. **Surface & Coatings Technology**, 311, 2017. 127-137.

SCIENTIFIC, T. F. **Materials Science: Energy Dispersive Spectroscopy** (Manual). Thermo Fisher Scientific, 2021. Acesso em: 24 mar. 2021.

SONG, J. S.; PARK, Y. S.; KIM, N. H. Hydrophobic anti-reflective coating of Plasma-Enhanced Chemical Vapor deposited diamond-like carbon thin films with various thicknesses for dye-sensitized solar cells. **Journal of Applied Sciences**, 11, 2021. 358.

STAPINSKI, T.; SWATOWSKA, B. a-Si:C:H and a-Si:N:H thin films obtained by PECVD for applications in silicon solar cells. **Journal of Electronic Materials**, 37, 2008. 905-911.

STEINBRUCHEL, C. et al. 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.

SUGAWARA, M. **Plasma Etching Fundamentals and Applications**. New York: Oxford University Press Inc., 1998.

SWATOWSKA, B. et al. The chemical composition and band gap of amorphous Si:C:N:H layers. **Applied Surface Science**, 371, 2016. 91-95.

TAUC, J. Electronic properties of amorphous materials. **Science**, 158, 1967. 1543-1548.

TAUC, J. Band tails in amorphous semiconductors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 97-98, 1987. 149-154.

TRIPATHI, R. K.; PANWAR, O. S.; CHOCKALINGAM, S. Nanoindentation study on nitrogenated tetrahedral amorphous carbon thin films with ultra low load. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, 54, 2016. 543-550.

TSUI, T. Y. et al. Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetics disks. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, 383, 1995. 447-452.

VALENTINI, L. et al. Nitrogen doping of fluorinated amorphous carbon thin films: structural and optical properties evolution upon thermal annealing. **Thin Solid Films**, 408, 2002. 291-296.

VAMADEVAN, R.; KUMAR, V. R.; SAJI, J. Optical bandgap and width of Urbach tail of lithium doped zinc oxide films deposited by SILAR method. **National Conference on Physics and Chemistry of Materials**, Indore - India, 14 a 16 Dezembro 2020. NCPCM1169.

XIAO, Z. G.; MANTEI, T. D. Plasma-enhanced deposition of hard silicon nitride-like coatings from hexamethyldisiloxane and ammonia. **Surface and Coatings Technology**, 172, 2003. 184-188.

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

ZANINI, S. et al. Characterization of SiO<sub>x</sub>CyHz thin films deposited by low-temperature PECVD. **Vacuum**, 82, 2008. 290-293.

**ANEXOS**

## ANEXO A – DEMONSTRAÇÃO DO CÁLCULO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Em equilíbrio, a energia livre de superfície da interface sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) pode ser expressa pela equação de Young:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta$$

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

O trabalho de adesão entre o sólido e o líquido ( $W_a$ ), é expresso pela equação de Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL}$$

onde  $\gamma_S$  é a energia livre do sólido (no vácuo). Portanto, a equação de Young-Dupré fica:

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1)$$

Fowkes propôs que a energia livre de superfície ( $\gamma$ ) pode ser descrita como a soma das contribuições das interações dispersivas ( $\gamma^d$ ) e não-dispersivas, também denominadas polares ( $\gamma^p$ ):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

Fowkes também apontou que apenas interações dispersivas eram importantes na interface e deveriam contribuir para o trabalho de adesão, conforme expresso na média geométrica da energia de superfície dispersiva:

$$W_a = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2}$$

Sendo assim, a equação de Young-Dupré pode ser escrita como:

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

Owens, Wendt e Kaelble estenderam a equação de Fowkes para a forma geral:

$$W_a = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_{LV}^p)^{1/2}$$

onde  $d$  refere-se a componente dispersiva e  $p$ , à componente polar.

Combinando as equações de Young-Dupré e a equação de Owens, Wendt e Kaelble têm-se:

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