

ELISEU ANTONIO CAVALINI

**Filmes Nanométricos Obtidos a Plasma da Mistura
Ácido Cítrico - Etilenoglicol - Metal Complexador**

Guaratinguetá - SP
2016

C376f	Cavalini, Eliseu Antonio Filmes nanométricos obtidos a plasma da mistura ácido cítrico - etilenoglicol - metal complexador / Eliseu Antonio Cavalini – Guaratinguetá, 2016 77 f. : il. Bibliografia: f. 72-77 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016. Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota Coorientador: Prof. Dr. Elson de Campos 1. Filmes finos - Propriedades óticas. 2. Filmes finos - Propriedades elétricas. 3. Polimerização em plasma. Título CDU 539.23(043)
-------	---

Eliseu Antonio Cavalini

**Filmes Nanométricos Obtidos a Plasma da Mistura
Ácido Cítrico - Etilenoglicol - Metal Complexador**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual
Paulista, para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota
Coorientador: Prof. Dr. Elson de Campos

Guaratinguetá - SP
2016

ELISEU ANTONIO CAVALINI

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. MAURICIO ANTONIO ALGATTI
UNESP/FEG


Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
UNESP/FEG


Prof. Dr. EMERSON FERREIRA DE LUCENA
EEAR / Departamento de Física


Prof. Dr. NAZIR MONTEIRO DOS SANTOS
INPE/São José dos Campos

Dezembro de 2016

DADOS CURRICULARES

ELISEU ANTONO CAVALINI

NASCIMENTO	13. 01. 1956 – Piratininga / SP
FILIAÇÃO	Eliseu Moisés Cavalini Ana dos Santos Cavalini
1969/1974	Curso Ginásial e Colegial Colégio Estadual e Escola Normal Professor Eduardo Velho Filho – Piratininga, SP
1975	3º Ano do Curso Colegial Instituto de Educação Estadual de Pirassununga, SP
1977/1979	Curso de Formação de Sargentos Especialistas Escola de Especialistas de Aeronáutica – Guaratinguetá, SP
1993/1999	Curso de Graduação de Licenciatura em Física Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista – UNESP
2011/2012	Mestrado em Engenharia Mecânica Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista – UNESP

Dedico à minha família; por ter motivado-me a voltar ao ambiente acadêmico; esposa Maria José e filhas Amábile, Carolina e Mariani; jamais poderia esquecer-se de mencionar seus apoios e incentivos. “Em memória” da primeira professora da família, tia Aparecida Iracy Cavalini, que sempre me incentivou desde minha infância a prosseguir em meus estudos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela inspiração que recebi ao retornar aos meios acadêmicos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rogério Pinto Mota pela confiança, apoio, paciência e tratamento amigável em todos os momentos na confecção desta tese.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Elson de Campos, pela amizade, dedicação e todo apoio que ajudou-me a realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões, pela atenção e auxílio no preparo do monômero e pelas valiosas orientações.

Ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein pelo auxílio na espectroscopia de energia dispersiva e valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. José Roberto Bortoleto pelo auxílio na caracterização da microscopia de força atômica e apoio na confecção deste trabalho.

À Prof. Dra. Nazir Monteiro dos Santos pelo auxílio na caracterização por espectroscopia de raios-X e apoio para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda pelo valioso apoio técnico e orientação referente ao funcionamento do reator a plasma.

Aos colegas de laboratório Prof. Dr. Vadym, Alonso, Felipe, Diego, André, Pedrão e Taiana pelo apoio, compartilhamento de conhecimentos e vivência amigável.

Ao técnico Sr. José Benedito Galhardo, pela disposição e atenção em auxiliar os alunos do laboratório de Plasma na realização de suas experiências.

A cidade de Guaratinguetá; terra de Frei Galvão e Conselheiro Rodrigues Alves e tantos outros notáveis, por dar-me a oportunidade de residir, trabalhar e realizar mais este sonho.

Por último, agradeço todos os professores que participaram da minha formação acadêmica, desde os Ensinos Fundamental, Médio e Superior; e também a todos os funcionários destas instituições.

RESUMO

Plasmas de gases e / ou vapores orgânicos produzem filmes finos ou pós apresentando características poliméricas, especialmente quando os plasmas são derivados de monômeros das famílias dos hidrocarbonetos alcoóis, siloxanos, silazanos, e outro. Neste trabalho, os filmes finos foram obtidos a partir da mistura de ácido cítrico-etilenoglicol-metal complexador depositado a plasma, com 13,56 MHz de radiofrequência na potência de 10 a 50 W e pressão fixada a 10 Pa. Os resultados da análise de espectroscopia de infravermelho FTIR mostrou que os grupos vibracionais dos filmes estavam preservados, mas com modificações em suas estruturas moleculares. Foram observados nos resultados obtidos por espectroscopia fotoelétrica de raios-X modificações na composição química da ligação oxigênio-carbono e oxigênio-hidrogênio com variação da potência de 10 a 50 W. A taxa de deposição dos filmes finos diminuiu de 0,10 a 0,08 nm/minuto com o aumento da potência de 10 a 50 W. As propriedades óticas das amostras como o índice de refração, coeficiente de absorção, gap ótico foram investigados por espectroscopia UV- visível. Destas análises foram possíveis obter valores n de 1,54 a 1,50 e energia do gap entre 4,75 e 4,85 eV. A técnica de ângulos de contato e foi utilizada para investigar a molhabilidade das amostras, que apresentaram caráter hidrofílico em todas as condições de deposição dos filmes. A técnica de EDS foi usada para investigar as composições químicas das amostras. Além disso, os filmes obtidos apresentaram valores de condutividade elétrica superior a $10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$ e constantes dielétricas entre 2,4 e 2,7.

PALAVRAS-CHAVE: Ácido cítrico-etilenoglicol-metal complexador, filmes poliméricos a plasma, FTIR, propriedades óticas e elétricas, análises EDS, molhabilidade.

ABSTRACT

Plasmas from gases and / or organic vapors produce thin films or powders presenting polymeric characteristics, especially when the plasmas are derived from monomers of the families of hydrocarbons, alcohols, siloxanes, silazanes, and others. In this work, thin films were obtained by citric acid / ethylene glycol / complex metal deposited by 13.56 MHz RF plasma at 10 and 50 W fixed pressure 10 Pa. FTIR spectroscopy showed that the main vibrational groups of the films were preserved, but with modifications in their molecular structures. It was observed by X –ray photoelectron spectroscopy chemical composition modifications in oxygen – carbon and oxygen – hydrogen bond while the deposition power changed from 10 to 50 W. The deposition rate of the samples decreased from 0.10 to 0.08 nm / minute while the RF power increases from 10 to 50 W. The samples optical properties as refractive index n , absorption coefficient, optical gap E_g were investigated by UV – Visible spectroscopy. From these analysis were possible to obtain values of n from 1.54 to 1.50 and E_g between 4.75 and 4.85 eV. Contact angle and surface energy measurements were used to investigate the wettability of composite Polymer films, for all depositions conditions the films presented hydrophilic character. EDS was used investigate components of the samples. Moreover, the film showed electrical conductivity values greater than $10^{-8}(\Omega\text{cm})^{-1}$ and dielectric constant between 2.2 and 2.7.

KEYWORDS:

Citric acid / ethylene glycol / complex metal, plasma polymer films, FTIR, optical and electric properties, EDS, wettability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mecanismos dos processos de formação do filme e/ou polímero via plasma	16
Figura 2 – Primeira etapa de preparação do monômero	21
Figura 3 – Elementos da fórmula estrutural da mistura que constitui o monômero.	21
Figura 4 – Fórmula estrutural do monômero	22
Figura 5 - Modos vibracionais moleculares	24
Figura 6 – Representação dos parâmetros para o cálculo aproximado da absorção integrada	25
Figura 7 – Transmitância em função do número de onda.....	28
Figura 8 – Fotografia de uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida.....	33
Figura 9 – Diagrama da gota com suas respectivas tensões	34
Figura 10– Diagrama esquemático do sistema de deposição.....	37
Figura 11 – Fotografia mostrando uma visão global do sistema	38
Figura 12 – (a) sistema de admissão no eletrodo superior e (b) reservatório	39
Figura 13 - Eletrodo superior: (a) destacando os orifícios e (b) a sua montagem final	39
Figura 14 - Tampa que constitui a superfície do eletrodo superior: (a) interior, (b) exterior .	40
Figura 15 - Reator em funcionamento	41
Figura 16 – Espectrômetro Infravermelho FTIR Spectrum 100 Perkin Elmer -FEG-UNESP	43
Figura 17 - Fotografia do sistema XPS.....	43
Figura 18 - Fotografia do espectrômetro Lambda 25	44
Figura 19 - Microscópio EVO LS 15 pertencente à FEG-UNESP	44
Figura 20 - Microscópio de força atômica XE-100 Park System – UNESP/Sorocaba.....	45
Figura 21 - Microscópio óptico confocal LEICA DCM3D	45
Figura 22 - Fotografia do sistema contendo goniômetro automatizado.....	46
Figura 23 – (a) Diagrama esquemático (b) detalhe do sistema de medição da condutividade	47
Figura 24 - Medidas da capacitância com o método da ponte Schering.....	48
Figura 25 - Espectro infravermelho do filme e do monômero.....	50
Figura 26 - Espectro infravermelho do filme potência de 10W e 50W	51
Figura 27 - Espectros de longa varredura XPS	52
Figura 28 - Deconvoluções dos espectros de alta resolução do pico do carbono (C 1s) dos filmes poliméricos obtidos com potências: (a)10 e (b) 50 W	53
Figura 29 - Imagem obtida por MEV com a indicação do local de análise do EDS e (b) gráfico com as indicações dos elementos observados na ilha 3.....	55
Figura 30 - Taxa de deposição do filme em função da potência.....	56
Figura 31 - Imagens obtidas por MFA para os filmes obtidos com a potência de 10 W	58

Figura 32 - Imagens obtidas por MFA para os filmes obtidos com a potência de 50 W	59
Figura 33 - Rugosidade do substrato e espessura do filme polimérico (10W)	60
Figura 34 - Rugosidade do substrato e espessura do filme polimérico (50W)	61
Figura 35 - Curva transmitância em função do número de onda	62
Figura 36 - Coeficiente de absorção em função da energia do fóton.....	63
Figura 37 - Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento do filme nas potências de 10 e 50 W	64
Figura 38 - Energia de superfície em função do tempo de envelhecimento do filme.....	65
Figura 39 - Condutividade em função da (a) temperatura e do (b) tempo	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de operação.....	40
Tabela 2 – Métodos utilizados para caracterização dos filmes.....	42
Tabela 3 – Modos vibracionais	49
Tabela 4 – Valores da absorção integrada	51
Tabela 5 – Ligações químicas, energias de ligação e proporções relativas das componentes do pico C 1s dos filmes preparados com potências de 10 W e 50 W	54
Tabela 6 – Percentual de elementos na região “ilha 3” analisada.....	55
Tabela 7 – Índice de refração	62
Tabela 8 - Valores medidos da capacitância e determinação da constante dielétrica.....	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1	O PLASMA POLIMERIZANTE.....	14
2.2	OS MECANISMOS ENVOLVIDOS NO PLASMA POLIMERIZANTE	16
2.3	FATORES OPERACIONAIS VINCULADOS AO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA A PLASMA	18
2.4	MONÔMERO ÁCIDO CÍTRICO-ETILENOGLICOL/METAL COMPLEXADOR	19
2.4.1	Ácido cítrico	19
2.4.2	Etilenoglicol.....	20
2.4.3	Metal complexador.....	20
2.4.4	Monômero: ácido cítrico-etilenoglicol-metal complexador – preparação	21
2.5	CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS	22
2.5.1	Espectroscopia Infravermelho	22
2.5.2	Espectroscopia de fotoéletrons excitados por raio-x (XPS).....	26
2.5.3	Espectroscopia ultravioleta-visível	27
2.5.3.1	Função dielétrica e determinação do gap óptico	30
2.5.4	Espectroscopia de energia dispersa	31
2.5.5	Microscopia de Força Atômica	31
2.5.6	Microscopia óptica confocal	32
2.5.7	Ângulo de contato e energia de Superfície.....	33
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
3.1	PREPARAÇÃO DO MONÔMERO.....	36
3.2	SISTEMA UTILIZADO PARA A DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS	36
3.3	SUBSTRATO.....	41
3.4	CARACTERIZAÇÃO	42
3.4.1	Espectroscopia Infravermelha	42
3.4.2	Espectroscopia de fotoéletrons excitados por raio-x (XPS).....	43
3.4.3	Espectroscopia ultravioleta-visível	43
3.4.4	Espectroscopia de energia dispersa	44
3.4.5	Microscopia de força atômica	45
3.4.6	Microscopia óptica confocal	45
3.4.7	Ângulo de contato e energia de superfície.....	46

3.4.8	Medidas da condutividade elétrica	46
3.4.9	Medidas da capacitância com o método da ponte Schering.....	47
4	RESULTADOS	49
4.1	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA	49
4.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOÉLETRONS POR RAIOS-X	52
4.3	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSA.....	54
4.4	MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL.....	56
4.5	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – MFA	57
4.6	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	61
4.7	MOLHABILIDADE	64
4.8	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	66
4.9	MEDIDAS DA CAPACITÂNCIA COM O MÉTODO DA PONTE SCHERING ...	68
5	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

A mistura ácido cítrico-etilenoglicol, em proporções adequadas, forma um monômero de baixa viscosidade que pode ou não polimerizar-se quimicamente, no entanto usando plasma este monômero certamente pode ser convertido num filme com características poliméricas (CAVALINI, 2012). Os filmes polimerizados a plasma podem atingir espessuras da ordem de 100 nm após aproximadamente 4 horas de deposição com potências de radiofrequência de 5 a 100 W (SIMÕES, 2003).

Este monômero em si não é estável quimicamente por muito tempo, após 3 meses de sua preparação este se torna muito viscoso e se precipita rapidamente dificultando atingir seu estado de vapor. Porém, quando o monômero passa a ser feito com ácido cítrico-etilenoglicol e um metal complexador, torna-se estável temporalmente e não se observa decantação (CAVALCANTE et al, 2008). Neste caso, ele pode ser convertido em filme fino através de processo químico convencional, contudo à baixíssima taxa de deposição com filme de espessura próxima de 100 nm crescida por um período de tempo longo, aproximadamente 70 horas. Este monômero depois de transformado em filme por processo químico convencional, dependendo do tipo de metal complexador, pode exibir propriedades ferroelétricas e em alguns casos magnéticas que favorece a utilização do mesmo nas indústrias óptico-eletrônicas e de informática.

A presente pesquisa busca, através do processo a plasma, transformar o monômero ácido cítrico-etilenoglicol e um metal complexador em filme fino, até onde se sabe da literatura algo ainda não feito. Como o processo de deposição a plasma envolvendo monômeros orgânicos e organometálicos produz filmes e/ou pós com estrutura polimérica (BIEDERMAN, 2004) pode-se esperar que ácido cítrico-etilenoglicol e um metal complexador também seja transformados em polímero. Há de se ressaltar que, a partir de um mesmo tipo de monômero, as estruturas moleculares, composições químicas e propriedades químicas e físicas dos filmes resultantes destes processos químico convencional ou plasma são diferentes (BIEDERMAN; OSADA, 1992). Justamente pelas energias e temperaturas envolvidas nos processos que são bastante diferentes (RICHARD, et al, 2013; FRIEDRICH, 2011). Normalmente um filme fino polimérico depositado a plasma apresenta uma estrutura muito entrelaçada e ramificada o que contribui para que não se dissolva em meios ácidos e básicos (BIEDERMAN, 2000) conferindo ao mesmo importantes aplicações tecnológicas nas indústrias de recobrimento, eletro-eletrônica, ótica, biomateriais entre outras (MARASESCU; WERTHEIMER, 2008; D'AGOSTINHO, 1990; KILIÁN, et al, 2012).

Logo, o objetivo desse trabalho é transformar o monômero ácido cítrico-etilenoglicol-metal complexador em filme fino com características poliméricas, reconhecendo sua estrutura

molecular, composição química, morfologia de superfície, taxa de deposição e algumas propriedades físicas, elétricas e molháveis.

OBJETIVO ESPECIFICOS

Obtenção de filmes finos a partir da mistura ácido cítrico – etilenoglicol – metal complexador, por meio de plasma. Para provar o proposto nesta pesquisa definiram-se os seguintes objetivos:

- Produzir filmes finos por meio de plasma excitado por uma fonte de RF à baixa pressão (10 Pa).
- Caracterizar a estrutura molecular e a composição química dos filmes obtidos.
- Estudar a taxa de deposição e morfologia de superfície dos filmes.
- Investigar as propriedades óticas dos filmes (índice de refração, coeficiente de absorção e gap óptico).
- Investigar a molhabilidade das amostras (ângulo de contato e energia de superfície).
- Estudar propriedades elétricas (capacitância e condutividade elétrica).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O PLASMA POLIMERIZANTE

O plasma é um estado que contém uma mistura de elétrons, partículas carregadas positiva e negativamente, átomos e moléculas neutras, radiação ultravioleta, etc. Nele, a densidade de partículas carregadas positivamente se iguala à de partículas negativas, tudo confinado em uma região delimitada (CHAPMAN, 1980).

Nos primeiros anos do século XX, observaram-se a formação de películas ou pós no interior, nas paredes de tubos de vidro contendo óleo, e no exterior de isoladores elétricos, quando ocorria algum tipo de descarga elétrica próxima daqueles meios. Aquelas películas e pós apresentavam características dielétricas e que até então eram indesejáveis. Ou seja, naquele momento não despertavam interesse científico.

Alguns anos mais tarde, por volta de 1960 (GOODMAN, 1960), aqueles tipos de descargas e seus produtos na forma de filme fino e/ou pó começaram a ser investigados. A razão da investigação era que os filmes ou pós não se dissolviam em meios ácidos ou básicos (MILLARD, 1980).

O interesse maior era saber como e porque se formavam filmes finos através de descargas elétricas em meios orgânicos. Até então, só se compreendia a formação de material sólido orgânico, na forma de película, quando produzidos por métodos químicos envolvendo íons e radicais (MILLARD, 1980).

Para explicar aqueles fenômenos, muitos pesquisadores passaram a discutir os efeitos das condições de descargas, tais como: tempo de polimerização, correntes e tensões elétricas, temperaturas de substratos, entre outros. Destas investigações, foram propostos alguns mecanismos iniciais que relacionavam o crescimento daqueles filmes a recombinação de radicais por polimerização atômica (YASUDA; BUMGARNER, 1976). Logo, este campo da ciência passou a despertar grande interesse científico (YASUDA, 1985).

Na reunião quadrianual da associação internacional de química realizada em 1974 ficou estabelecido que a obtenção de materiais sólidos na forma de pó ou filme, através de descargas elétricas em meios orgânicos, caracterizava um outro meio de se produzir polímeros. Estava reconhecida com rigor científico, a polimerização a plasma.

A polimerização a plasma vem se mostrando uma técnica bastante eficiente para a produção de filmes finos orgânicos, apresentando uma vasta gama de aplicações tecnológicas, desde sensores óticos a recobrimentos de superfícies de interesse nas indústrias de alimentos, fármacos e biomateriais, entre outras (D'AGOSTINO, 1990, BIEDERMAN; OSADA, 1992).

Esta técnica de polimerização permite que as estruturas moleculares de seus polímeros sejam densas com relação às altas ramificações e entrelaçamentos de suas cadeias (YASUDA, 1985). Tal característica faz com que os filmes poliméricos sejam bastante resistentes a meios agressivos, não sendo solúveis em ambiente ácidos e básicos.

A polimerização a plasma é o processo de formação de um filme fino, depositado diretamente sobre as superfícies dos substratos. Neste processo, o mecanismo de crescimento, pode não ser único. A deposição do filme a plasma normalmente ocorre em situação onde o monômero ou monômeros orgânicos são mantidos a baixa pressão. Contudo, ele pode também ser produzido na pressão atmosférica, como foi observado no recobrimento de partes de isoladores elétricos por camadas finas de dielétricos, oriundos de compostos orgânicos do meio atmosférico (HARKINS, 1933) e recentemente descargas com barreira dielétrica – DBD (BARDOS; BARANKOVÁ, 2010; LU; LAROUSSI, 2012; FANELLI, FRACASSI, 2014).

Tanto numa situação quanto na outra, o processo de deposição do filme é iniciado a partir dos elétrons do plasma. Para se estudar um sistema, devem-se estabelecer condições de contorno sobre ele de modo a delimitá-lo. Logo, nos plasmas constituídos de descargas luminescentes em vapores e/ou gases orgânicos a baixa pressão, os elétrons do plasma apresentam energia cinética com valores entre centésimos a poucos elétron-volts, o que caracteriza este tipo de deposição, como um plasma frio. Nele, a distribuição de velocidades de seus elétrons segue aproximadamente uma distribuição tipo Maxwelliana (BITTENCOURT, 2004).

Estes elétrons, por serem leves e velozes podem provocar ionizações, excitações ou quebrar ligações químicas nas moléculas orgânicas, criando espécies ativas quimicamente, como átomos, moléculas excitadas, íons e radicais livres que poderão desencadear ou iniciar um processo de subsequentes reações.

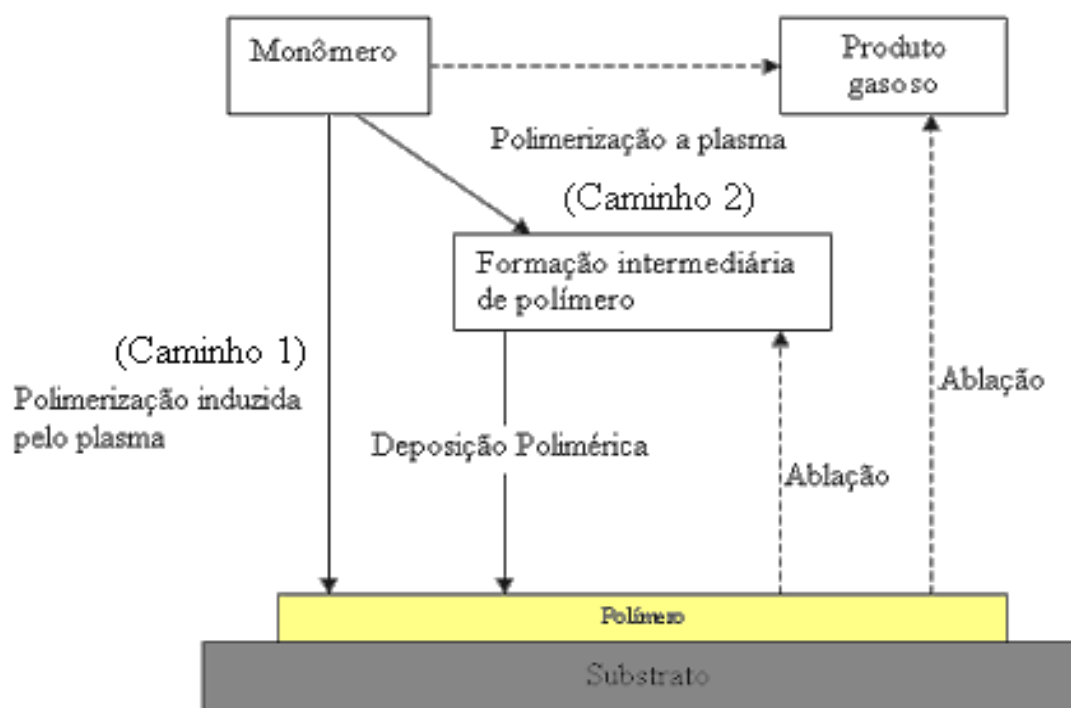
Tanto para a ionização de átomos, assim como as dissociações de moléculas orgânicas, são necessários décimos de elétron-volt a poucos elétron-volts (BITTENCOURT, 2004), após colisões destas espécies com elétrons do plasma. Bell (1974) observou que a quebra de ligações durante o plasma ocorre com maior frequência do que a formação de íons, e ainda, que a concentração de radicais livres superava a concentração de íons em pelo menos cinco ordens de grandeza. Logo, entre as várias espécies ativas presentes no plasma a quantidade de radicais livres era bastante significativa.

2.2 MECANISMOS ENVOLVIDOS NO PLASMA POLIMERIZANTE

Quando o plasma é gerado, em um ambiente contendo algum tipo de gás ou vapor orgânico os elétrons no plasma iniciam processos de reações que fragmentam aquele gás ou vapor. Destes fragmentos surgem radicais livres espécies ionizadas, excitadas, neutras e outros produtos gasosos. Nesta mistura complexa, podem ocorrer vários processos químicos, estando o plasma fora do equilíbrio termodinâmico. Assim, várias energias associadas às diferentes espécies estão presentes, o que propicia várias temperaturas simultâneas para o plasma.

Neste tipo de plasma são identificados dois caminhos principais, como mostrada na Figura 1. O caminho 1 é formado por ruptura direta de ligações químicas de moléculas do gás ou vapor e recombinação imediata de nova estrutura com característica de cadeia química ordenada. Este mecanismo é conhecido como polimerização induzida pelo plasma. Nele, o polímero se deposita diretamente sobre o substrato e se assemelha a polímeros feitos por mecanismos convencionais. (YASUDA, 1976).

Figura 1- Mecanismos dos processos de formação do filme e/ou polímero via plasma.



Fonte: (Próprio autor)

Para que ocorra a polimerização induzida pelo plasma é necessário que o monômero tenha estrutura polimerizável do ponto de vista químico convencional. Isto é, o monômero deve

apresentar estrutura molecular com ligações simples, duplas ou triplas entre carbonos o que favorecerá manter a estrutura ou parte dela no polímero. Em alguns casos a literatura trata o processo de polimerização induzido pelo plasma como um processo molecular (YASUDA, 1976). A polimerização induzida pelo plasma ocorre no processo, porém a formação do filme no substrato com característica de polímero convencional é praticamente improvável. Pois, no instante em que as recombinações moleculares ordenadas estão ocorrendo, elas também estão sendo destruídas devido às colisões com outros elétrons.

A polimerização a plasma indicada no caminho 2 da Figura 1, é conhecida como polimerização atômica (YASUDA, BUMGARNER, 1976). Nela, o monômero ou elemento de partida sofre extensa fragmentação entre seus átomos e moléculas na fase intermediária, antes mesmo do contato com superfícies sólidas no reator. Na sequência, ocorrem recombinações entre átomos, moléculas e radicais, formando estruturas maiores que se originam do monômero ou elemento de partida. Assim, a polimerização a plasma produz um material resultante, muito diferente daquele obtido por processo químico convencional, ainda que seja o mesmo monômero (YASUDA, BUMGARNER, 1976). Este caminho 2 prevalece predominantemente quando se utiliza plasma para depositar filme fino.

Durante a deposição do filme ou pó, também ocorre no plasma um processo chamado de “ablação”, que atua como destruidor do filme fino depositado. A ablação ocorre de duas formas distintas: por “sputtering” ou por “etching” do material sólido depositado.

A ablação por “sputtering” é causada pelo impacto dos íons mais pesados do plasma com a superfície do filme depositado. Neste caso, há transferência de momentum acarretando ejeção de material do filme na forma de espécies atômicas. A ablação por “sputtering” depende de vários fatores, tais como: do tipo de material; do potencial do substrato em relação ao do plasma; da massa do íon incidente; dos parâmetros externos ao plasma como pressão no interior do reator e potência incidente; entre outros (CHAPMAN, 1980).

Na ablação por “etching” ocorrem reações químicas, nas quais as espécies reativas eventualmente existentes no plasma, tais com flúor, oxigênio e nitrogênio atômicos, reagem com o filme formando espécies voláteis do tipo vapor CF_4 , CO_2 e NH_3 que desorvem do filme e são eliminadas do reator por meio do sistema de vácuo (CHAPMAN, 1980).

Como polimerização e ablação ocorrem simultaneamente durante a formação do filme fino, a deposição é o resultado da diferença entre as taxas de polimerização e ablação, que não podem ser medidas separadamente.

2.3 FATORES OPERACIONAIS VINCULADOS AO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA A PLASMA QUE INFLUENCIAM NA TAXA DE DEPOSIÇÃO.

A taxa de deposição de um filme polimérico qualquer, produzido num mesmo reator, depende de diversos fatores, dentre os quais se podem citar: a pressão de operação do sistema; a energia fornecida para a geração do plasma seja por tensão contínua ou alternada; a potência elétrica fornecida ao sistema; o fluxo de gás ou de vapor do monômero e o tipo de monômero, (YASUDA, 1985; d'AGOSTINO, 1997). Estes são fatores e parâmetros externos ao plasma, ou seja, podem ser definidos ou alterados durante o estudo da polimerização a plasma.

A variação de pressão e/ou potência fornecida ao plasma faz com que a taxa de deposição do filme seja imediatamente alterada, pois nestes casos, os livres caminhos médios das espécies presentes no plasma são afetados, interferindo nos processos de colisões elásticos e/ou inelásticos. Isto pode alterar a variação nas taxas de deposições poliméricas obtidas, por exemplo, a partir de um mesmo tipo de monômero. A variação nestes parâmetros pode produzir diferentes polímeros com diferentes estruturas moleculares.

Outro fator que pode alterar a taxa de deposição dos filmes é a forma geométrica do reator e a disposição dos substratos dentro do mesmo. Isto se deve ao fato do caminho percorrido pelo gás ou vapor, que constitui o monômero, estar próximo ou distante das posições de entrada e saída dos mesmos, ou seja, em relação às posições das válvulas de admissão e de saída do sistema de evacuação na câmara.

A natureza ou o tipo de monômero também afeta a taxa de deposição do filme. Tomando como exemplo uma categoria de monômero cuja estrutura molecular seja constituída apenas por átomo de carbono e hidrogênio com ligações, simples ou duplas ou triplas, a taxa de deposição do filme é maior quando obtida por monômeros com ligações carbono-carbono triplas. Diminuindo quando as ligações carbono-carbono são duplas e simples sucessivamente, ou seja, quando se utiliza o monômero etino ou acetileno são produzidos filmes mais espessos em relação aos produzidos a partir dos monômeros eteno e etano, nas mesmas condições de plasma. A razão disto decorre do fato do etino propiciar mais radicais livres e mais ligações pendentes que o eteno ou etano, mediante a ação do plasma polimerizante (YASUDA, 1985). Como os radicais livres ao se recombinarem, constituem a principal fonte de crescimento das cadeias, a descarga com etino promoverá filmes mais espessos e depositados mais rapidamente.

Os monômeros cujas estruturas moleculares tenham átomos de carbono ligados a átomos de flúor, cloro e enxofre por ligações simples, apresentam taxa de deposição polimérica muito baixa. Neste caso, quando o plasma é estabelecido e o polímero está sendo depositado, os

processos entre deposição e ablação se tornam competitivos, ocorrendo taxas elevadas de “etching” durante a descarga.

2.4 MONÔMERO ÁCIDO CÍTRICO-ETILENOGLICOL-METAL COMPLEXADOR.

De acordo com Araújo (2009) a patente original do método Pechini descreve a formação de uma resina polimérica obtida mediante a poliesterificação entre o complexo metal-quelato usando ácidos alfa-hidrocarboxílicos e um polihidroxiálcool. Ácido cítrico e etilenoglicol são muito utilizados no processo Pechini por apresentarem certas características peculiares como: o fato de muitos íons metálicos, exceto cátions monovalentes, formarem complexos do tipo quelato estáveis com ácido cítrico; e o complexo formado (metal-ácido cítrico) pode ser estabilizado em etilenoglicol.

Este método vem sendo largamente aplicado na preparação de óxidos simples e complexos, apresentando grande versatilidade na preparação de pós nanométricos, com temperatura de calcinação relativamente baixa, garantindo um controle sobre a estrutura estequiométrica e morfologia destes (ARAÚJO, 2009)

Cerâmicas piezelétricas e filmes finos já foram preparados pelo método dos precursores poliméricos (PECHINI, 1967); com a preparação de titanatos e niobatos por meio de resina obtida através de um ácido carboxílico e um poliálcool. Este método apresenta vantagens como: síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e possibilidade de obtenção de pós nanométricos. Além disso, é possível incorporar os mais variados cátions metálicos na rede polimérica, os quais acabam se distribuindo homogeneamente.

2.4.1 Ácido cítrico

O ácido cítrico é um ácido orgânico tricarboxílico fraco, encontrado no estado sólido em temperatura ambiente, de cor branca ou translúcida, inodora, de sabor azedo, solúvel em água, biodegradável, com baixo ponto de fusão, atóxico, não inflamável e presente nos compostos cítricos. Ele apresenta propriedades antioxidantes, acidulantes, flavorizantes e reguladoras de acidez. O ácido cítrico apresenta fórmula $C_6H_8O_7$. Ele pode existir na forma anidra (sem água), ou como monohidratado, que contém uma molécula de água para cada molécula de ácido cítrico. A forma anidra se cristaliza em água quente, enquanto a forma monohidratada se cristaliza em água fria.

A acidez do ácido cítrico é devido aos três grupos carboxilas - COOH que podem perder um próton em soluções. Como consequência, forma-se um íon citrato. Os citratos podem quelar íons metálicos, e utilizar como conservantes e suavizadores de água.

2.4.2 Etilenoglicol

É um álcool com dois grupos OH, um composto químico largamente utilizado como anticongelante automotivo (ALMOF, 1995). Na sua forma pura, é um composto inodoro, incolor, xaroposo líquido com sabor doce. Ele é tóxico e apresenta forma molecular $C_2H_4(OH)_2$ sendo solúvel em água.

2.4.3 Metal complexador

Neste trabalho foi utilizado como metal complexador os precursores usados para obter o titanato zirconato de chumbo o $[Pb(Zr_{0,5} Ti_{0,5})O]$, ou seja, um composto contendo chumbo, titânio e zircônio.

O chumbo (Pb^0) estado metálico não oxidado é um elemento químico de número atômico 82 e massa atômica igual a 272,2 u.m.a., pertence ao grupo 14 ou IVA na classificação periódica dos elementos químicos. É um metal pesado (densidade relativa 11,35 a 20 °C). Muito macio, altamente maleável, baixa condutividade elétrica e resistente à corrosão. O chumbo se funde a 327,5 °C; é relativamente resistente ao ataque dos ácidos sulfúricos e clorídrico, mas se dissolve em ácido nítrico. O chumbo é um anfótero, já que forma sais de chumbo dos ácidos, assim como sais metálicos do ácido plúmbico. Ele é um metal tóxico cujo número atômico é o mais elevado entre todos os elementos estáveis.

O titânio (Ti^0) estado fundamental apresenta número atômico 22 e massa atômica 47,90 u.m.a. e ponto de fusão 1660°C é um metal de transição. Massa específica na ordem de 4,54 g/cm³ de condutividade térmica baixa, menor que o aço inoxidável e alumínio. O titânio não é um bom condutor de eletricidade, pois sua condutividade elétrica é de 3,1% da condutividade do cobre. O titânio é levemente paramagnético, apresentando elevada afinidade pelo oxigênio, o qual reage em condições normais de temperatura e pressão para formar óxidos. Reage também com hidrogênio para formar hidretos do tipo TiH.

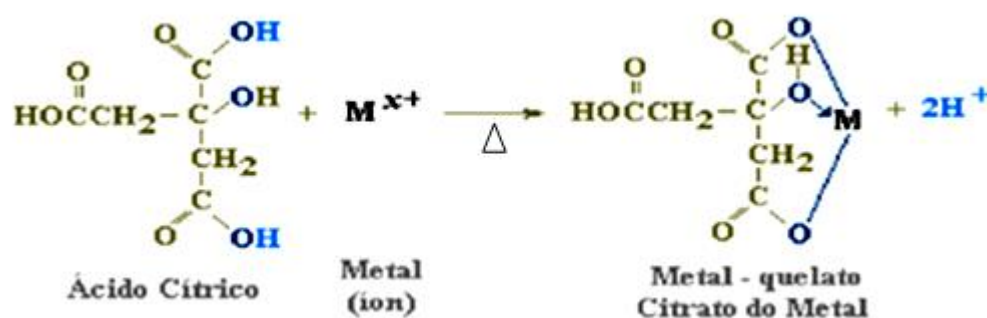
O zircônio metálico (Zr^0) estado fundamental tem número atômico 40 e situa-se no grupo IV ou IVB na classificação da tabela periódica, sendo um elemento de transição. Sua massa atômica relativa é 91,22 u, seu ponto de fusão é de 1852 °C e densidade relativa 6,5, metal de

propriedades semelhantes ao titânio; não é atacado pela maioria dos ácidos; somente pelo ácido fluorídrico em qualquer concentração.

2.4.4 Monômero: ácido cítrico-etilenoglicol-metal complexador – preparação

A primeira etapa para preparação de uma mistura, seguindo o método Pechini, baseia-se na formação de quelatos estáveis entre cátions metálicos em solução aquosa com um ácido hidrocarboxílico (como é o caso do ácido cítrico), como apresentado na Figura 2. Dessa mistura obtêm-se o metal quelato (citrato do metal). Ou seja, a metodologia básica para preparação da mistura consiste na dissolução de um metal (por exemplo, na forma de nitrato) em um béquer contendo água deionizada em agitação constante, sob temperatura que variam de 60 a 70°C. Em seguida, adiciona um ácido cítrico, para que forme um citrato metálico.

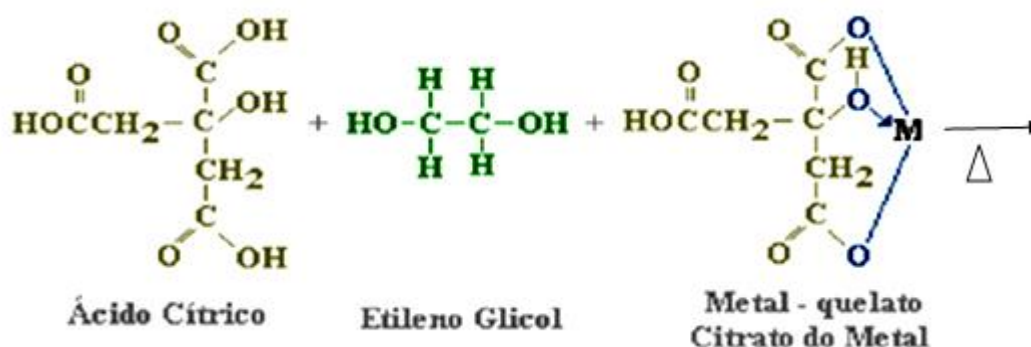
Figura 2 - Primeira etapa de preparação do monômero.



Fonte: (SAFARI; PANDA; JANES, 1999)

Na Figura 3 apresenta-se a segunda etapa da preparação; logo após da síntese da solução de citrato, adiciona-se um poliálcool a fim de promover a polimerização entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol.

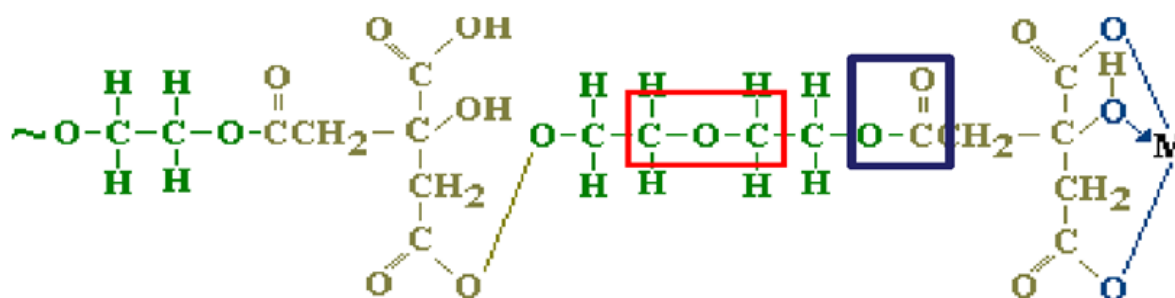
Figura 3 - Elementos da fórmula estrutural da mistura que constitui o monômero.



Fonte: (SAFARI; PANDA; JANES, 1999)

Na Figura 4 mostra-se o que ocorre a 3ª etapa da preparação do monômero; aquecendo até temperaturas moderadas de 110 °C sob atmosfera ambiente causa a reação de poliesterificação resultando numa resina polimérica viscosa.

Figura 4 - Fórmula estrutural do monômero.



Fonte: (SAFARI, PANDA, JANES, 1999)

Polimerização – Poliesterificação

2.5 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS

Para compreender melhor os parâmetros analisados nesta pesquisa, neste item são apresentados, de forma sucinta, algumas técnicas, que requerem maior discussão e que foram utilizados para a caracterização dos filmes finos.

2.5.1 Espectroscopia Infravermelho

O espectro infravermelho pode ser obtido por meio da interação da radiação infravermelha com vários estados físicos da matéria, e as informações nele contidas são de natureza qualitativa e quantitativa. Para se quantificar a concentração de uma determinada ligação química ou elemento químico num grupo funcional dentro de uma banda de absorção, parte-se do princípio de que num gás rarefeito, onde não há interações entre as moléculas, a absorção numa banda é linearmente proporcional à concentração deste gás. Este mesmo princípio pode ser estendido para se encontrar a concentração de grupos funcionais em filmes finos poliméricos (WOOTEN, 1972).

As moléculas são formadas por átomos que se unem por ligações químicas. Cada tipo de ligação tem sua própria frequência de vibração vinculada a uma banda de absorção, cuja intensidade dependerá da quantidade de grupos absorventes e de seus respectivos momentos dipolares. As moléculas quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas de modo a

atingirem um maior estado de energia. Este tipo de absorção é um processo quantizado, portanto uma molécula absorve apenas frequências ou energias selecionadas de radiação infravermelha com alterações de radiações de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol. Nesta faixa de energia, a radiação engloba frequências vibracionais de esticamentos e de deformações das ligações na maioria das moléculas.

Como cada tipo de ligação apresenta sua própria frequência natural de vibração, e tipos idênticos de ligações em diferentes compostos estão em ambientes diferentes, os padrões de absorção no infravermelho para moléculas de estruturas diferentes não são idênticas. Apesar das frequências absorvidas poderem se igualar. Desta forma, o espectro infravermelho será único e poderá ter uma correspondência para as moléculas como se fosse sua impressão digital. Logo, esta técnica é um meio eficiente de reconhecer a estrutura molecular de um material. A região vibracional do infravermelho inclui radiação com comprimentos de onda entre 2,5 a 25 μm .

A maior parte dos usuários que utiliza a espectroscopia por radiação infravermelha, voltada para a caracterização estrutural de materiais, refere-se a esta radiação em termos de uma unidade conhecida por número de onda, em vez de comprimento de onda. Os números de onda são expressos em centímetros recíprocos (cm^{-1}) e são computados ao calcular o recíproco do comprimento de onda expresso em centímetro como mostra a relação (1), sendo J o número de onda e λ o comprimento (PAVIA, 2010).

$$J(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda (\text{cm}) \quad (1)$$

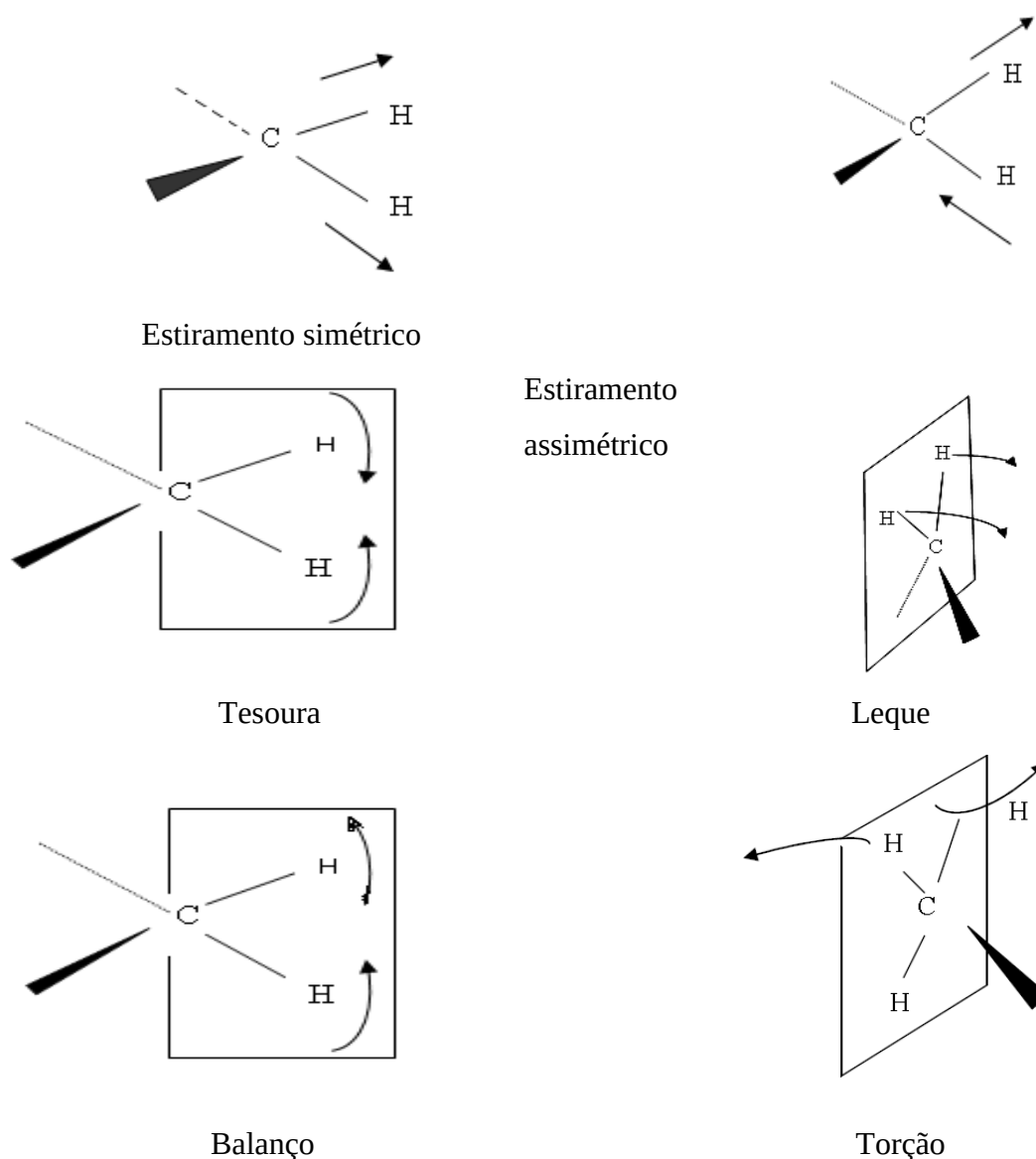
O principal motivo da escolha para este tipo de unidade consiste dela ser diretamente proporcional à energia. Logo, em função do número de onda, o infravermelho vibracional abrange o intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

Os modos de movimento vibracional em uma molécula ativa no infravermelho e que são responsáveis pelas absorções, são de duas naturezas: esticamento ou estiramento e dobramento ou deformação. As vibrações de estiramento são de natureza simétrica e assimétrica e as de deformação são tipo tesoura, leque, balanço e torção (PAVIA, 2010), representados na Figura 5.

As vibrações tipo esticamento caracterizam-se por oscilações rítmicas ao longo do eixo de ligação entre dois átomos, ao passo que nas vibrações do tipo deformação ocorrem variações angulares nos ângulos de ligações.

Em um gás rarefeito onde não há interação entre as moléculas, a absorção numa banda é linearmente proporcional à concentração deste gás. Esta relação de linearidade pode ser utilizada para a determinação da concentração de uma dada espécie.

Figura 5 - Modos vibracionais moleculares.



Fonte: (Cavalini, 2012)

Este princípio pode ser também usado para se calcular às concentrações de grupos funcionais de filmes poliméricos, a partir de suas bandas de absorção.

A densidade de ligação em uma banda é dada pela expressão (2), (MOTA, 1992)

$$N = \gamma \int_{banda} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2)$$

Sendo N o número de ligações químicas por unidade de volume, ω a frequência do fóton da radiação infravermelha, α o coeficiente de absorção determinado na banda correspondente e γ constante de proporcionalidade dependente do tipo de ligação, composição e estrutura do material.

A partir da expressão (2) pode se determinar a absorção integrada (I) sobre a banda em estudo, ficando:

$$I = \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3)$$

A integral descrita na expressão (3) pode ser aproximada, ficando:

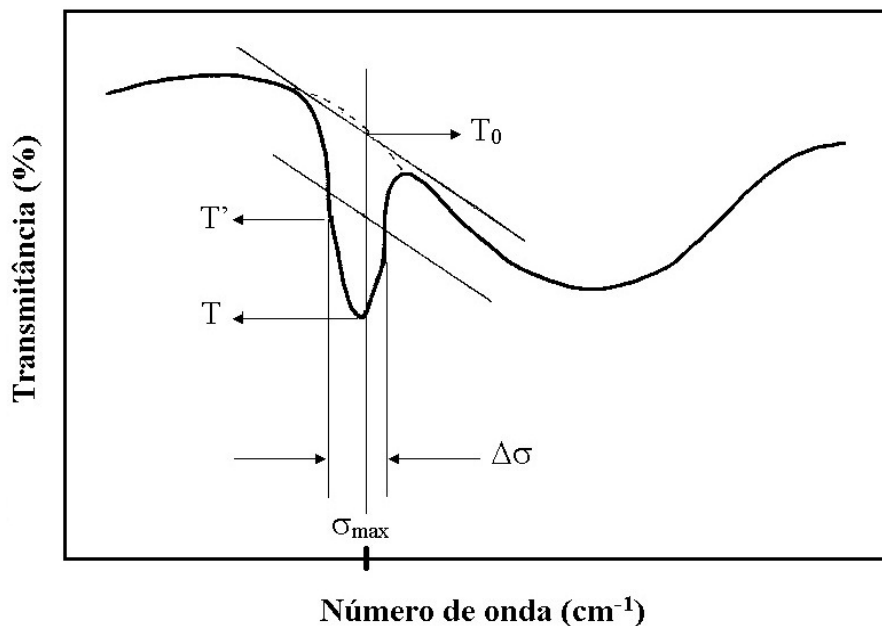
$$I = \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \approx \frac{\alpha_{\text{máx}}}{\sigma_{\text{máx}}} \Delta\sigma \quad (4)$$

Sendo $\alpha_{\text{máx}}$ o coeficiente de absorção, $\Delta\sigma$ a largura da banda e $\sigma_{\text{máx}}$ o número de onda correspondente à transmitância T_0 .

Com a expressão (4) é possível calcular a área integrada numa banda de absorção do espectro infravermelho. Este procedimento foi descrito por Mota (1992) e Lanford, Rand (1988).

O valor do coeficiente de absorção pode ser determinado por $\alpha_{\text{máx}} = \frac{1}{h} \ln \frac{T_0}{T}$, sabendo que h é a espessura do filme e os valores de transmitância mínima T e máxima T_0 são obtidos diretamente na curva de transmitância em função do número de onda, como pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 - Representação dos parâmetros para o cálculo aproximado da absorção integrada



Fonte: (Baseado em Mota 1992)

2.5.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Segundo Nascente (2010), há várias técnicas de análise de superfícies que empregam a interação de fótons, elétrons, íons ou átomos com as superfícies de materiais. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (X- ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) é a técnica analítica mais usada na caracterização de superfícies, sendo empregada na análise de vários tipos de amostras: metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas; na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes

Para quantificar a composição química dos filmes finos, irradia-se sobre as amostras fótons monocromáticas de raios-X com energia $h\nu$ (sendo h constante de Planck e ν a frequência do fóton), de tal maneira que está seja o suficiente para ejetar os elétrons dos átomos das amostras por efeito fotoelétrico.

Na espectroscopia de fotoelétrons por raios-X, os fotoelétrons apresentam uma distribuição de energia cinética E_c com picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado.

Compensando o termo associado à função trabalho, a energia cinética do fotoelétron é dada por (5):

$$E_c = h\nu - E_L \quad (5)$$

sendo $h\nu$ a energia do fóton incidente e E_L a energia de ligação do elétron no átomo (WATTS, 2008).

Conhecidas as energias do fóton incidente e a função trabalho do espectrômetro XPS, obtém-se a energia de ligação ao se medir a energia cinética após o elétron “abandonar” o átomo. Tais energias são características de cada elemento e possibilitam a identificação de todos os tipos de átomos existentes nos filmes finos, excetuando-se hidrogênio e hélio.

Esta análise também pode fornecer informações sobre o ambiente químico, uma vez que podem produzir deslocamentos detectáveis da ordem de vários elétrons-volts na energia final dos materiais. Tais deslocamentos são de grande importância na identificação dos tipos de ligações químicas presentes nos filmes finos.

Num processo XPS de emissão de fotoelétrons aparecem picos devido à fotoemissão de níveis internos, fotoemissão de níveis de valência e picos devidos às transições Auger.

Um sistema XPS típico é constituído por uma câmara mantida em alto vácuo, uma fonte de raios-X com anodo duplo (Mg /Al), um canhão de íons, um canhão de elétrons, um neutralizador de cargas, um detector de elétrons, um analisador de energia de elétrons de alta resolução,

normalmente esférico e eletrostático, um manipulador de amostras e um sistema computadorizado para aquisição e processamento dos dados.

Uma fenda ajustada de energia filtra alguns dos fotoelétrons ejetados que entram no analisador de elétrons. Este analisador é constituído por duas placas polarizadas por um potencial elétrico que força os elétrons a viajarem com energia cinética conhecida ou filtrada.

Estes elétrons são contados pelo detector e utiliza-se um sistema de aquisição de dados para plotar um espectro do número de elétrons por unidade de tempo em função de suas energias de ligações. Assim, obtém-se um espectro survey de longa varredura para a amostra analisada. Muitas linhas podem ser observadas neste espectro, as mais intensas, relativamente simétricas e estreitas são os fotoelétrons ou picos principais do filme.

A análise quantitativa se faz através da determinação das áreas deconvoluídas sob os picos fotoelétrons, as quais são proporcionais ao número de átomos levando em conta seus fatores de sensibilidade (JACKSON, 1995).

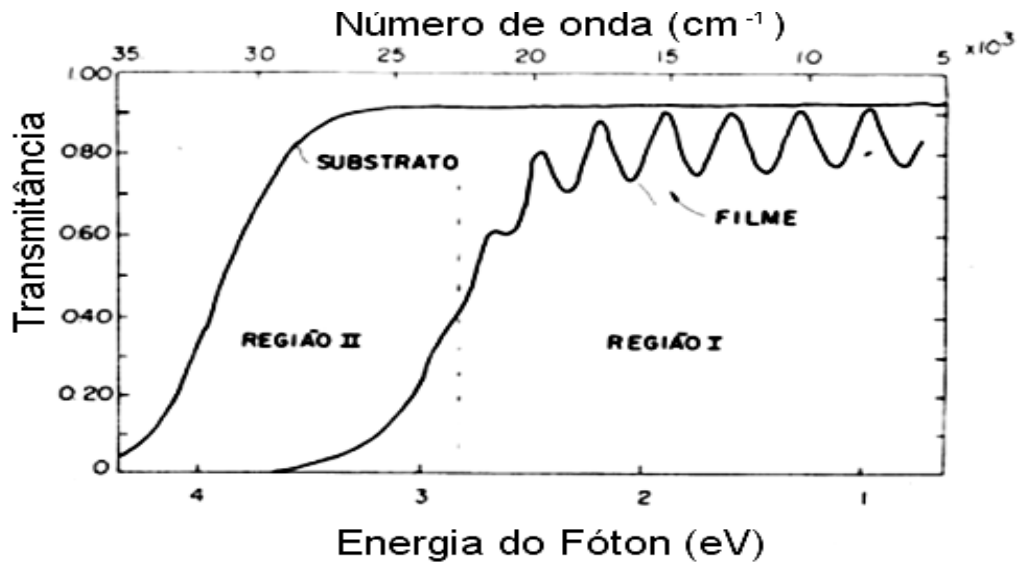
Pelas deconvoluções dos espectros de alta resolução de cada elemento, feitos por programas computacionais gráficos apropriados se determinam os estados químicos dos elementos ou seus grupos funcionais. Para tanto, utilizam-se valores de energias de ligações conhecidas e/ou tabeladas em consonância com as espécies presentes na estrutura do material investigado.

2.5.3 Espectroscopia ultravioleta-visível

Os índices de refrações dos filmes foram determinados por meio de medidas de transmitâncias na região compreendida entre 200 a 800 nm do espectro eletromagnético para energias do fóton de 1 a 5 eV. Foi utilizado o método desenvolvido por Silva (SILVA, 1994), para calcular os parâmetros óticos. Este método considera as reflexões múltiplas e coerentes no substrato.

Na Figura 7 é apresentado um gráfico da transmitância em função da energia do fóton, ou em função do número de onda – neste variando de 35 a 5.10^3 cm^{-1} . Neste gráfico observa-se a existência de duas regiões I (ultravioleta) e II (visível), definidas pelas ondulações observadas na curva com relação ao no filme.

Figura 7 – Transmitância em função do número de onda e energia do fóton.



Fonte: (SILVA, 1987).

A espessura e o índice de refração n do filme são determinados na região I do espectro de transmissão do conjunto filme-substrato, onde a modulação de interferência é pronunciada. O cálculo é feito usando as expressões 6, 7 e 8 (MOTA, 1992):

$$n = \left\{ \frac{B + \left[B^2 - 4(T_{\text{ext}}^0)^2 n_s^2 \right]^{1/2}}{2T_{\text{ext}}^0} \right\} \quad (6)$$

$$4\pi(nh)_m \bar{\nu}_m = m\pi \quad (7)$$

$$m = \frac{\bar{\nu}_m}{\bar{\nu}_{m+1} - \bar{\nu}_m} \quad (8)$$

sendo:

$$B = \left[4n_s - T_{\text{ext}}^0 (n_s^2 + 1) \right]$$

T_{ext}^0 = transmitância nos extremos de interferência

n_s = índice de refração do substrato

$(nh)_m$ = espessura ótica no extremo de ordem m

m = ordem de interferência, número inteiro

h = espessura do filme

$\bar{\nu}_m$ = número de onda no extremo

Na região II da Figura 7, onde não há modulação de interferência, os valores do índice de refração n dos filmes poliméricos são extrapolados segundo relação de dispersão de Wemple (1971), que utiliza para a dispersão do índice de refração, uma aproximação do tipo oscilador harmônico.

O coeficiente de absorção (α), que indica o decréscimo da intensidade da radiação conforme ela penetra no filme é dado por,

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (9)$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo, λ o comprimento de onda no vácuo, ω a frequência da radiação e κ o coeficiente de extinção.

O cálculo de α é feito por um processo computacional, utilizando a equação de Knittl (1976), que sofreu modificações e que foi descrita por Mota (1992), sendo:

$$T = \frac{Ax}{Bx^2 + Cx + D} \quad (10)$$

Para a equação (10) tem-se $x = \exp(\alpha d)$, na qual α é o coeficiente de absorção e d a espessura do filme. Os demais elementos da equação são:

$$A = 16n_s(1 - \rho_s)(n^2 + k^2)U;$$

$$B = st - \rho_s s v U^2;$$

$$C = 2(4n_s k^2 - ZY)\cos\Phi + 4k^2(Z + n_s Y)\sin\Phi - \rho_s U^2 [(4k - n_s Y)\sin\Phi - 2(ZY + 4n_s k^2)\cos\Phi]; \text{ e}$$

$$D = \mu v - \rho_s t \mu U^2.$$

Sendo n_s e n os índices de refração do substrato e do filme, respectivamente, k o coeficiente de extinção. As demais variáveis são definidas como:

$$\rho_s = [(1 - n_s)(1 + n_s)]^2;$$

$$U = \exp(-\alpha_s d);$$

$$t = (n + n_s)^2 + k^2$$

$$v = (n - n_s)^2 + k^2$$

$$Z = n^2 + k^2 - n_s^2$$

$$\Phi = 4\pi n h / \lambda$$

$$s = (1 + n^2) + k^2$$

$$\mu = (1 - n^2) + k^2$$

$$Y = n^2 + k^2 - 1$$

Sendo α_s o coeficiente de absorção do substrato.

2.5.3.1 Função dielétrica e determinação do gap óptico

Os filmes amorfos podem ser tratados como uma perturbação de um cristal, de modo que as funções de onda dos elétrons no amorfo possam ser escritas como uma combinação linear das funções do cristal correspondente (MOTA, 1992; WOOTEN, 1972; TSAI, 1987).

Nos amorfos, as transições eletrônicas obedecem a uma regra de seleção para a energia, da mesma forma nos cristais. Todavia, não há conservação do momento cristalino, pois esta conservação é uma consequência da simetria translacional do cristal, o que não ocorre nos materiais amorfos.

A partir destas considerações, pode-se chegar à parte imaginária ε_2 da função dielétrica, definida em função da estrutura eletrônica de bandas nos amorfos:

$$\omega^2 \varepsilon_2(\hbar\omega) = A \int_0^{\hbar\nu} d\omega g_c(E) g_v(E - \hbar\omega) \quad (11)$$

Sendo que:

ε_2 = a parte imaginária da função dielétrica.

$g_c(E)$ = densidade de estado na banda de condução

$g_v(E - \hbar\omega)$ = densidade de estados na banda de valência

$\hbar\omega$ = energia do fóton incidente

No segundo membro da expressão (11) a constante A depende da probabilidade de transição de um estado da banda de valência (BV) para um estado da banda de condução (BC), do volume sobre o qual se estendem a função de onda do elétron no espaço real e da relação carga/massa do elétron.

As medidas de ε_2 em função da energia do fóton E, podem fornecer informações a respeito da densidade de estados na margem de BV e de BC. Frequentemente para fazer este estudo plota-se o produto $E\sqrt{\varepsilon_2}$ em função de E.

Em um gráfico quando há linearidade entre $E\sqrt{\varepsilon_2}$ e E; isto implica na validade da equação

$$E\sqrt{\varepsilon_2} = B(\hbar\omega - E_g) \quad (12)$$

sendo B uma constante e E_g definido como gap óptico do material. Esta equação é deduzida a partir da equação (11) quando a dependência da densidade de estados nas bandas de valência e de

condução for quadrática em energia, conforme o modelo de Tauc (1972). Neste caso, o gap óptico pode ser obtido por extrapolação da região linear do gráfico $E\sqrt{\epsilon_2}$ versus E com o eixo da energia. Porém, como o modelo de Tauc geralmente não se aplica aos filmes obtidos neste trabalho, precisamos de um outro método para definir o gap óptico. Seguindo um procedimento adotado por Freeman e Paul (1979), definimos o gap óptico como o valor E_0^4 , que é o valor da energia do fóton para a qual é igual a 10^{-4} cm^{-1} .

2.5.4 Espectroscopia de energia dispersa

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ou Scanning Electron Microscope (SEM) é um equipamento versátil que mostra a imagem topografia da amostra, e permite verificar a "microestrutura", serve para ver o formato e tamanho de partículas, grãos, e verificar defeitos de diversas amostras.

Os tipos de sinais produzidos quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra incluem para o espalhamento elástico: elétrons retro-espalhados (retro-espalhamento-backscattered); e para espalhamento inelástico: elétrons secundários, Auger elétrons, raios-X característico e fótons de energia variada (GOLDSTEIN, et al, 1992)

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição química qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes no material analisado.

2.5.5 Microscopia de Força Atômica

Segundo Salvador (2009), na década de 80 a invenção da Microscopia de Varredura por Sonda (SPM – Scanning Probe Microscopy), em especial o Microscópio de Força Atômica (AFM – Atomic Force Microscope), proporcionou um grande avanço na ciência fundamental. Contrariamente aos microscópios óptico e eletrônico, os microscópios de sonda revelam detalhes não apenas dos eixos laterais, x e y , mas também do eixo z , perpendicular à superfície,

produzindo imagens topográficas de superfícies condutoras e não condutoras, que podem atingir resolução nanométrica. Tipicamente, sua resolução varia de 20Å até 1Å.

A microscopia de força atômica é uma técnica que permite a investigação morfológica de superfície de uma amostra até o nível atômico. Ela contribui de forma significativa no estudo de fenômenos de superfícies/interfaces, pois pode avaliar interações entre espécies ali presentes. Permite também observar efeitos da estrutura e da composição das interfaces em processos que envolvem estudos de absorção, entrelaçamento e formação de ligações químicas, adesão entre outros (EATON, 2010; GARCIA, 2010; MORTIA, 2009). Ao se utilizar um microscópio de força atômica para investigar uma superfície, a varredura pode ser feita por meio de uma agulha fina que é uma ponta de prova montada em uma haste móvel. Varre-se a superfície da amostra onde se avalia as forças de interação entre a amostra e a agulha. Os resultados obtidos são traduzidos em forma de imagens em duas ou três dimensões por meio de softwares apropriados.

Num microscópio de força atômica, as forças de interações ponta/amostra são de atração e repulsão, e através delas se caracterizam os modos básicos de operação que podem ser contato, não-contato e contato intermitente.

No modo contato, o braço do microscópio, também chamado de cantilever ou alavanca, é mantido a poucos angstroms da superfície da amostra a ser investigado. No modo de operação não-contato de um AFM, a agulha de prova e a superfície da amostra a ser estudada são separadas a uma distância da ordem de 10 a 100Å e as forças que atuam entre os átomos presentes em ambas são de muito baixa intensidade, geralmente da ordem de 10^{-12} N e são forças interativas de origem atrativa.

No modo contato intermitente é uma alternativa para casos nos quais a amostra é muito macia, podendo ser danificada pelo arraste da ponta sobre a amostra no modo contato, e que ainda não possa ser contaminada pelo contato das mesmas com a agulha. O modo contato intermitente é muito similar ao modo não-contato, exceto que no modo intermitente a vibração da agulha do braço é trazida para mais próximo da amostra, sendo que esta última sofre toques suaves da agulha, porém esses toques não são contínuos (TEIXEIRA, 2003).

2.5.6 Microscopia óptica confocal

A microscopia óptica confocal é uma ferramenta de metrologia de superfície; tem como característica a própria microscopia e interferometria com iluminação a LED e detector CCD.

O interferômetro e microscópio confocal possuem resolução que variam de 0,1 a 3,5 nm, respectivamente. A microscopia óptica confocal foi especificadamente desenvolvida para efetuar medidas com alta velocidade. O sistema permite analisar a rugosidade confocal de superfícies

lisas e super-lisas. A resolução lateral de alcance sub-mícrons e a vertical são obtidas no modo confocal, enquanto as de grandes campos de visão em combinação com as resoluções em Z (eixo vertical) são conseguidas no modo de interferometria. Existem 3 modos de interferometria: de varredura vertical, de modulação de fase e estendida, para resolução até 0.1 nm. Estes modos são para análise de superfície lisa com micro picos e vales.

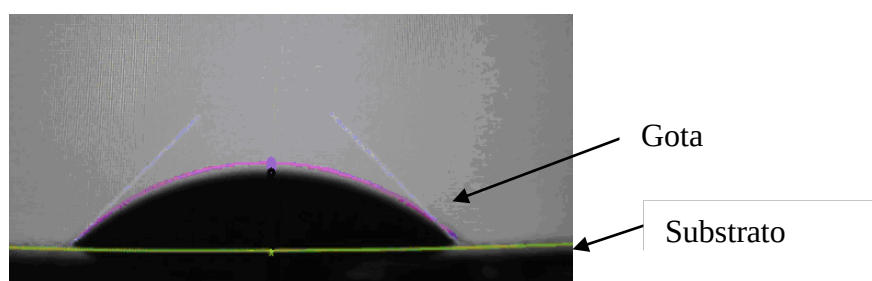
Diferentemente da Microscopia Eletrônica de Varredura que varre a área da amostra no plano horizontal (XY), a Microscopia Confocal varre a área no eixo Z (vertical) (PARTICHELI, 2015). O modo confocal é utilizado para medir a topografia de superfícies rugosas e lisas; mesmo em estruturas de superfícies finas. Depois a amostra é escaneada verticalmente em degraus pré-definidos na qual cada ponto da superfície é focalizado. As imagens confocal obtidas fornecem os detalhes da amostra em alta resolução e contraste de três dimensões, duas dimensões e por último o gráfico apresentando a espessura do filme sobre o substrato.

2.5.7 Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato são normalmente utilizadas para a investigação da molhabilidade e da energia de uma superfície. A molhabilidade de uma superfície é dependente do equilíbrio termodinâmico entre um sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor.

Para que a molhabilidade de uma determinada superfície seja estudada, é colocada uma gota de um líquido polar (água deionizada) sobre esta superfície, com mostra a Figura 8, e determina-se o ângulo de contato θ , o qual é definido como ângulo entre o plano tangente à gota do líquido e um plano que contém a superfície onde o líquido se encontra depositado.

Figura 8 - Fotografia de uma gota de água deionizada sobre uma superfície sólida.



Fonte: Próprio autor

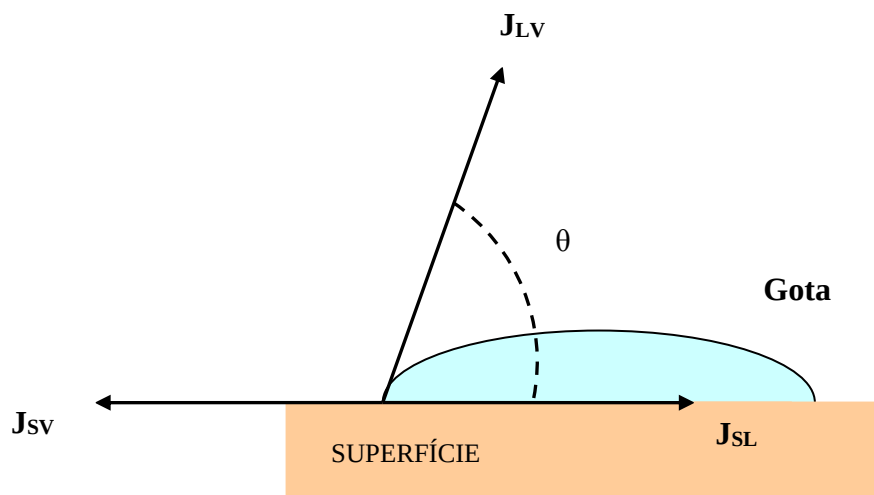
O ângulo de contato θ está relacionado diretamente com as interações das energias superficiais das interfaces: entre o sólido e o vapor (J_{sv}), entre a gota do líquido e o vapor (J_{lv}) e entre sólido e a gota do líquido (J_{sl}), como pode ser visto na figura 9.

Utiliza-se a variação da energia livre da superfície para calcular o espalhamento da gota de um líquido (ΔV_s) sobre a superfície sólida (ADAMSON, 1997) dado pela equação (13).

$$\Delta V_s = (J_{SL} - J_{SV})\Delta A + J_{LS} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (13)$$

Nesta equação (13), ΔA é a variação da área coberta pela gota e $\Delta\theta$ a variação do ângulo de contato.

Figura 9- Diagrama da gota com suas respectivas tensões.



Fonte: Próprio autor

A equação (13) se simplifica na equação (14) partindo do equilíbrio termodinâmico em que $\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta V_s}{\Delta A} \right) = 0$.

$$J_{SV} = J_{SL} + J_{LV} \cos \theta \quad (14)$$

A equação (14) é conhecida como Lei de Young (SAFRAN, 1994) e é utilizada para se determinar o ângulo de contato θ por meio da expressão (15).

$$\cos \theta = (J_{SV} - J_{SL}) / J_{LV} \quad (15)$$

Superfícies sólidas apresentando $\theta < 90^\circ$ podem ser molhadas por um líquido polar e classificadas como hidrofílicas, sendo que o espalhamento total do líquido ocorre para $\theta = 0^\circ$.

Sólidos que apresentam $\theta > 90^\circ$ não são molháveis repelindo água e se classificam como hidrofóbicos. Neles, as gotas do líquido se movimentam sobre a superfície (YAAKOV, 1999).

A tensão interfacial, J_{sv} , não é a energia de superfície do sólido, J_s , pois ela é determinada no vácuo. A diferença entre estes valores é a tensão de espalhamento π_0 devido a adsorção de vapor saturado pela superfície sólida (MA, 2000). Assim, a relação entre elas é dada pela equação (16).

$$J_s = J_{sv} - \pi_0 \quad (16)$$

Para superfícies de baixa energia, como filmes finos poliméricos, π_0 é desprezível (YAAKOV, 1999), de modo que $J_s = J_{sv}$. As medidas dos ângulos de contato de líquidos puros, com tensões superficiais conhecidas, sobre uma determinada superfície sólida são normalmente utilizadas para se obter a energia de superfície (J_s) do material sólido. Os estudos das forças atrativas nas interfaces (MA, 2000) sugerem que a energia livre total numa superfície seja a soma da contribuição de diferentes forças intermoleculares. Logo a energia de superfície poderá ser dada pela equação (17).

$$J_s = J_p + J_D \quad (17)$$

J_p e J_D são as tensões das componentes polar (P) e dispersiva (D). A componente polar inclui interações do tipo dipolo-dipolo, dipolo induzido, ligações de hidrogênio, etc. A componente dispersiva vincula-se a dipolos instantâneos devido aos movimentos dos elétrons no interior das moléculas.

A partir das componentes polar e dispersiva podem ser calculados através dos métodos harmônicos (eq. 18) e geométricos (eq. 19) a energia de superfície. (WU, 1971).

$$J_{LV} (1 + \cos \theta) = \left(4 J_s^D J_{LV}^D \right) / \left(J_s^D + J_{LV}^D \right) + \left(4 J_s^P J_{LV}^P \right) / \left(J_s^P + J_{LV}^P \right) \quad (18)$$

$$J_{LV} (1 + \cos \theta) = 2 \left(J_s^D J_{LV}^D \right)^{1/2} + 2 \left(J_s^P J_{LV}^P \right)^{1/2} \quad (19)$$

Com a utilização de dois líquidos (um polar e outro apolar) para a medida de ângulo de contato, cujas componentes polar J_{LV}^P e dispersiva J_{LV}^D sejam conhecidas, determinam-se as componentes J_s^P e J_s^D da energia de superfície do sólido, pela solução das equações (18) e (19).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DO MONÔMERO

A preparação do monômero ácido cítrico-etilenoglicol-metal complexador foi realizada no Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP; tendo como base para sua obtenção o método Pechini (PECHINI, 1967).

Esta mistura, que constituiu o monômero, foi composta em molar de:

16 partes de etilenoglicol;

04 partes de ácido cítrico e

01 parte de metal.

Nas atividades desenvolvidas anteriormente por Cavalini (2012) verificou-se, experimentalmente, que o ácido cítrico juntamente com etilenoglicol formava uma mistura líquida volátil e estável por um determinado período. Normalmente, após três meses da preparação desta mistura, começava a ocorrer uma precipitação, com a formação de uma nova fase mais viscosa.

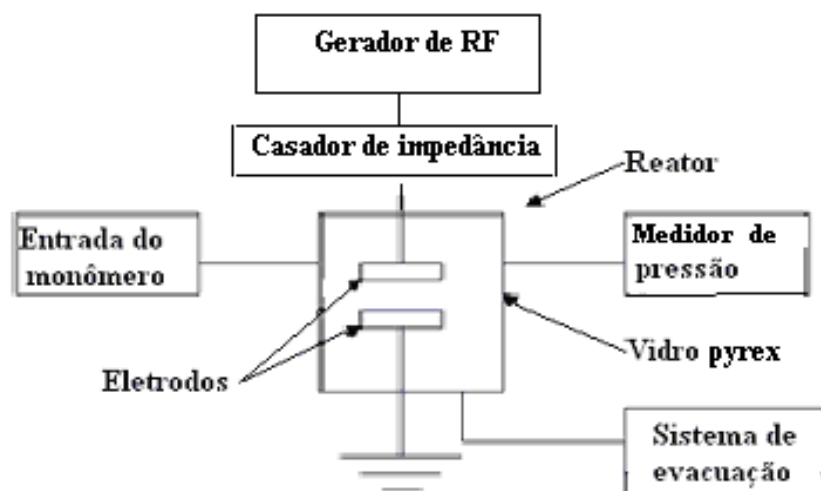
Contudo, quando foi realizada a adição do metal complexador (Método Pechini), que apresenta afinidade com o ácido e com o álcool, uma nova mistura, quimicamente mais estável, foi formada. O composto formado apresenta-se líquido, e, portanto, foi colocado em um recipiente metálico e utilizado para realização das deposições.

3.2 SISTEMA UTILIZADO PARA A DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS.

A deposição dos filmes finos, provenientes do monômero, foi realizada no Laboratório de Plasmas e Aplicações do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP.

Na Figura 10 apresenta-se um diagrama esquemático do sistema de deposição, dando ênfase às principais partes deste. O sistema experimental é constituído por uma câmara de vidro pyrex com formato cilíndrico 15,0 cm de altura por 19,0 cm de diâmetro, contendo dois eletrodos internos de aço inox com formatos circulares, planos e paralelos medindo 10 cm de diâmetro cada um deles. Eles foram mantidos na configuração capacitiva e espaçados por 3,0 cm. O eletrodo superior foi acoplado a um sistema de radiofrequência Tóquio HY-POWER, modelo RF – 300 operando na frequência de 13,56 MHz com potência variável de 0 a 300 W.

Figura 10 - Diagrama esquemático do sistema de deposição.



Fonte: (Cavalini, 2012)

O gerador de radiofrequência foi conectado a um casador de impedâncias TOKIO HY-POWER modelo MB 3CO, para permitir maior eficiência de acoplamento da potência da radiofrequência à câmara de deposição. O eletrodo inferior medindo 10,0 cm de diâmetro foi aterrado e utilizado como porta-substrato. Na Figura 11 é apresentada uma fotografia mostrando uma visão global do sistema.

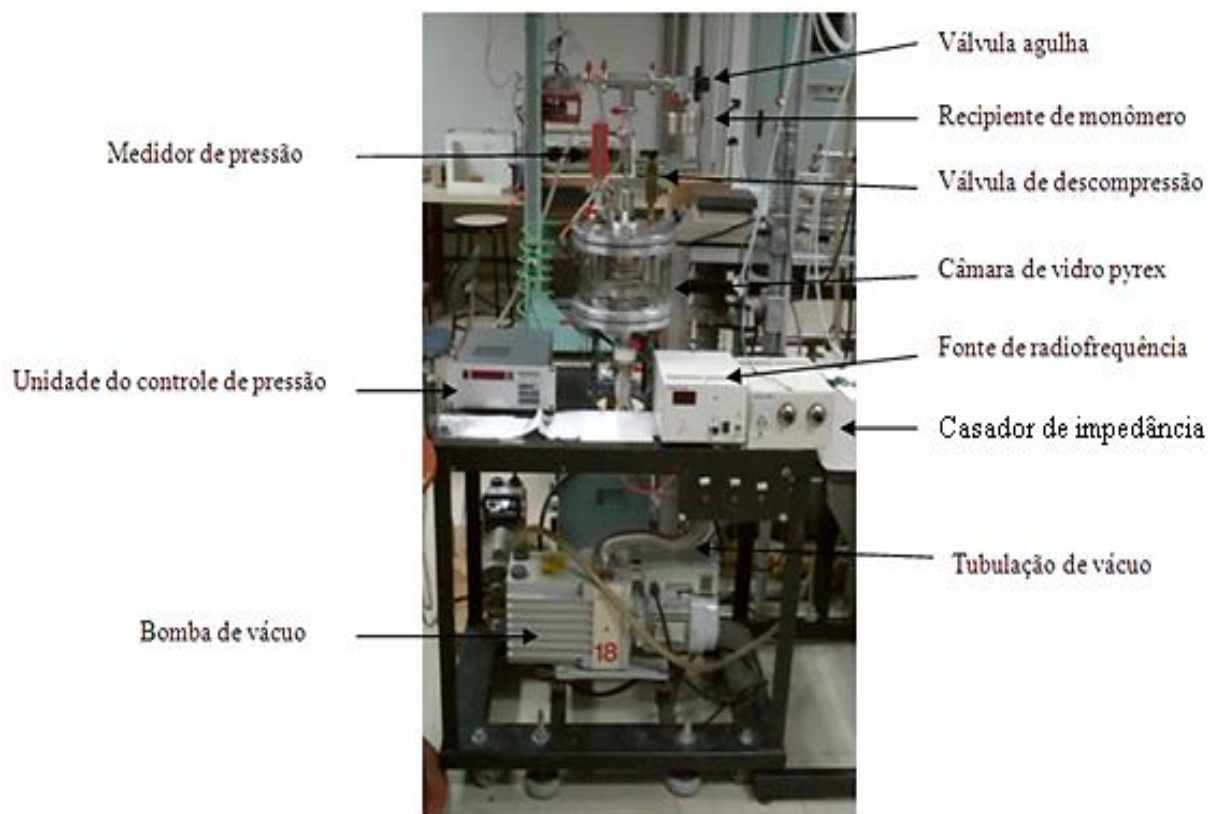
Antes do início de cada deposição, a câmara era evacuada por um sistema constituído por uma bomba mecânica de duplo estágio, modelo E2M18 Edwards com velocidade de bombeamento de 25 m³/h capaz de atingir pressão de fundo de 0,5 Pa. Para evitar refluxo de óleo da bomba para a câmara de deposição, instalou-se junto á bomba mecânica uma válvula mecânica solenóide modelo IPVA – 10 EK Edwards.

A tubulação entre a bomba e a câmara é de aço inox e parte dela sanfonada, a fim de minimizar vibrações mecânicas.

A pressão no interior da câmara de deposição foi avaliada por um sensor tipo Pirani TM, Edwards, operando entre 10⁵ e 10⁻² Pa.

A leitura do valor da pressão foi feita por meio de uma unidade digital controladora de pressão modelo D 3866 Edwards, composta por seis canais independentes capaz de efetuar leituras de pressão de 2 x 10⁻⁸ a 2 x 10⁵ Pa.

Figura 11 - Fotografia do sistema utilizado para a deposição dos filmes.

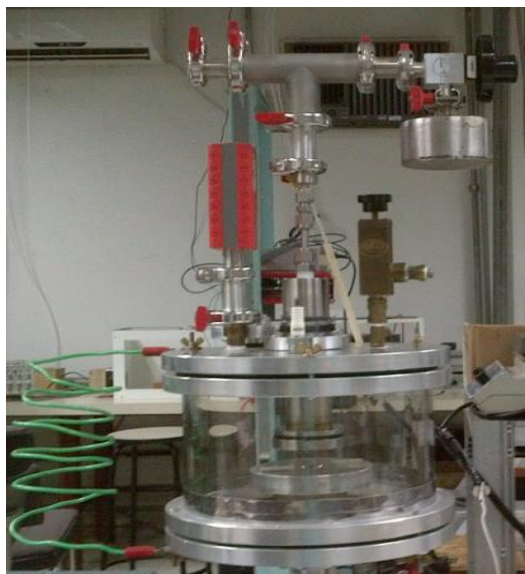


Fonte: Próprio autor

O etilenoglicol/ácido cítrico/metal complexador, na forma líquida, foi mantido num reservatório cilíndrico de aço inox com volume de 100 ml. A entrada do vapor do monômero foi controlada por válvula agulha de precisão, Edwards, modelo LV10K 2.1.

Na Figura 12(a) apresenta-se o eletrodo superior, com o sistema utilizado para a admissão do monômero ao interior do reator e fixado à tampa superior do reator, e na Figura 12(b) mostra-se o recipiente no qual o monômero fica mantido.

Figura 12 - (a) sistema de admissão do vapor no eletrodo superior e (b) reservatório ou recipiente contendo monômero.



(a)

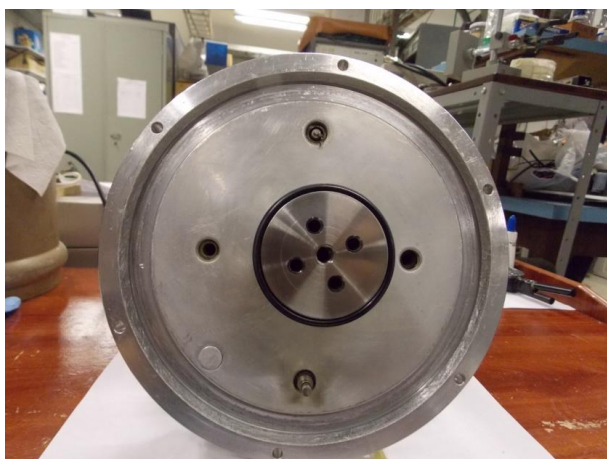


(b)

Fonte: Próprio autor

Nas Figuras 13(a) e 13(b) são mostradas duas fotografias do eletrodo superior, que apresenta um sistema para a inserção do monômero no reator. Na Figura 13(a) apresenta-se o eletrodo, sem a tampa que garante maior dispersão do monômero, que possui quatro orifícios circulares para passagem do gás, além disso, possui um furo com rosca no centro que permite um encaixe da superfície do eletrodo (tampa). Na Figura 13(b) observa-se a montagem final do eletrodo superior com a tampa rosqueada ao tubo de condução do vapor à câmara do reator.

Figura 13- Eletrodo superior: (a) destacando os orifícios e (b) a sua montagem final



(a)



(b)

Fonte: (próprio autor)

Nas Figuras 14(a) e 14(b) mostram-se em detalhe a parte inferior e superior da tampa que constitui a superfície do eletrodo e que garante a melhor inserção do vapor do monômero no sistema.

Figura 14 - Tampa que constitui a superfície do eletrodo superior: (a) interior e (b) exterior.



Fonte: (próprio autor)

Na Tabela 1 são apresentados os valores dos parâmetros utilizados durante as deposições. Sendo que foram definidos dois valores para a potência de excitação do plasma, porém para o estudo da taxa de deposição, foi necessário que os valores de potência variassem de 10 W até 50 W, permitindo compreender melhor o comportamento do sistema e relacionar com a taxa de deposição.

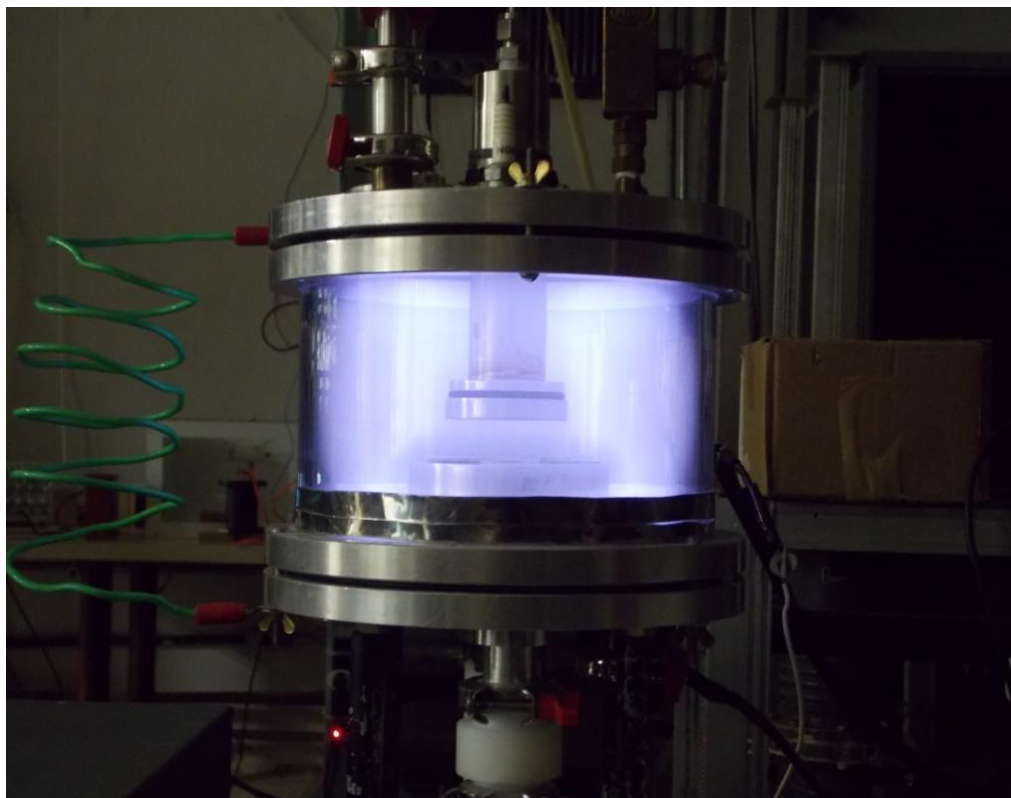
Tabela 1- Parâmetros de operação:

Parâmetros definidos	Valores
Pressão de fundo na câmara	~1,0 Pa
Pressão de operação	10,0 Pa
Potência de excitação do plasma	10 e 50 W
Frequência	13,56 MHz
Tempo de deposição dos filmes em cada potência	0,5; 1,0; 2,0; 10,0; 20,0 e 30 min

Fonte: (Próprio autor)

Na Figura 15 é mostrado o reator em funcionamento durante uma deposição, permitindo observar a espaçamento entre os eletrodos, o eletrodo inferior é o porta-substrato.

Figura 15 - Reator em funcionamento



Fonte: (Próprio autor)

3.3 SUBSTRATO

Foram usados diferentes tipos de substratos a fim de caracterizar os filmes finos e estudar suas composições químicas, estruturas moleculares, morfologias de superfícies, molhabilidade e espessuras. Foram usadas lâminas de vidro planas e polidas para determinar a molhabilidade, espessura e morfologia, e também para investigação ultravioleta. Utilizaram-se substratos de lamínula de vidro e lamínula de silício para determinar a estrutura molecular, enquanto substratos de vidro foram usados para determinar a composição química. Alumínio plano e polido foi utilizado para análise EDS na microscopia de varredura eletrônica.

As limpezas dos substratos foram realizadas de acordo com a seguinte rotina:

- 1) Os substratos de vidro, lamínulas de silício foram limpos em banho ultrassônico durante 20 minutos com água deionizada/detergente, éter de petróleo, acetona e álcool iso-propílico; respectivamente. Por último os substratos foram aquecidos em estufa a 70°C por 60 minutos para secagem.
- 2) Os substratos de alumínio foram polidos em politriz de alto rendimento e limpos em éter de petróleo e álcool iso-propílico.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

Na Tabela 2 são apresentadas as técnicas utilizadas durante a realização desta pesquisa e o objetivo de cada uma das técnicas.

Tabela 2- Técnicas utilizados para caracterização dos filmes.

Técnica	Objetivo
Espectroscopia Infravermelha	análise da estrutura molecular
Espectroscopia de fotoelétrons por raio-X	composição química
Espectroscopia ultravioleta-visível	propriedades ópticas (gap óptico, ind. refração, coef. absorção)
Espectroscopia de energia dispersa	composição química
Microscopia de força atômica	rugosidade (topografia)
Microscopia óptica confocal	espessura do filme e taxa de deposição
Ângulo de contato	molhabilidade e energia de superfície
Medidas na ponte Schering	propriedade elétrica (capacitância)
Medidor térmico de condutividade elétrica	condutividade elétrica

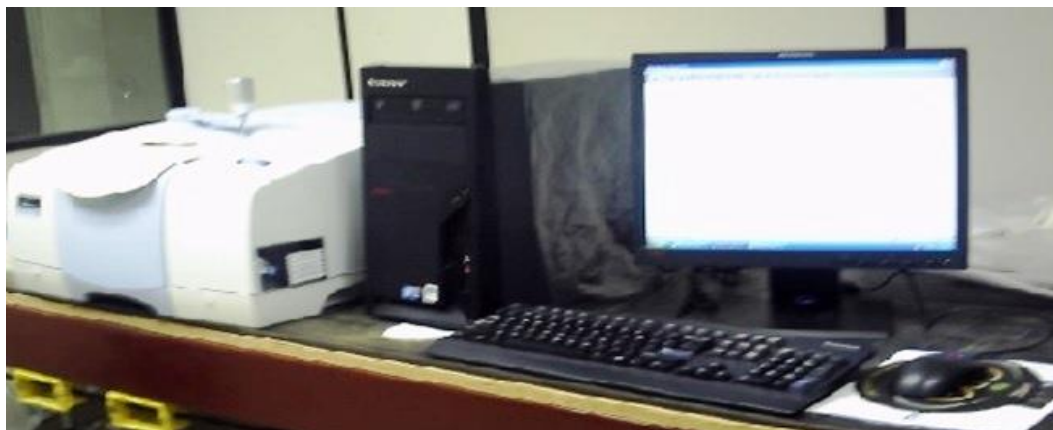
Fonte: Próprio autor

3.4.1 Espectroscopia Infravermelha

A Figura 16 mostra a fotografia do espectrômetro infravermelho, com Transformada de Fourier pertencente ao Laboratório de Plasmas e Aplicações FEG-UNESP, modelo Spectrum 100 Perkin Elmer, operando entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

Na análise por espectroscopia infravermelha foram investigadas as estruturas moleculares dos filmes poliméricos.

Figura 16 - Espectrômetro infravermelho FTIR Spectrum 100 Perkin Elmer - FEG-UNESP

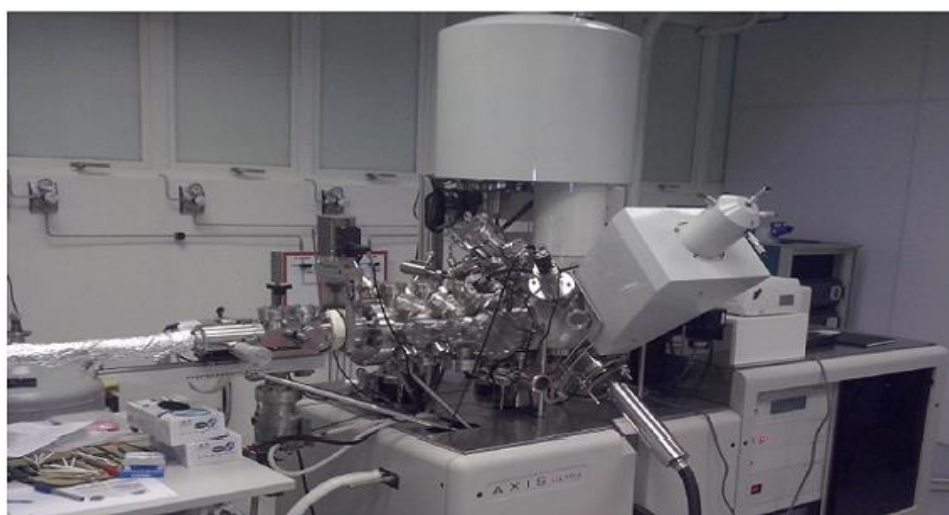


Fonte: Próprio autor

3.4.2 Espectroscopia de fotoéletrons excitados por raio-X (XPS)

Neste trabalho foi utilizado o analisador XPS (Kratos Axis Ultra Electro Spectrometer) do laboratório de Materiais e Sensores que pertence ao LAS/INPE. Na Figura 17 apresenta-se uma foto do equipamento utilizado. As análises foram realizadas em ambiente de ultra-vácuo, com energia de ($P_a = 2,1 \times 10^{-8}$ Torr) empregando radiação monocromática $K\alpha$ do alumínio como fonte excitadora de raios-X de 1486.6 eV, potência de 150 W e tensão de aceleração de 15 Kv. O ajuste dos picos fotoelétricos foi feito usando-se o programa Casa XPS versão 2.3.16.

Figura 17 - Foto do equipamento XPS



Fonte: Próprio autor

3.4.3 Espectroscopia ultravioleta-visível

Na Figura 18 apresenta-se a fotografia do espectrômetro Perkin Elmer Lambda 25 do Laboratório de Plasmas e Aplicações FEG-UNESP utilizado para a caracterização das amostras.

Figura 18 - Fotografia do espectrômetro ultravioleta-visível Lambda 25



Fonte: Próprio autor

3.4.4 Espectroscopia de energia dispersa(MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura no modo EDS foi realizada por meio de um aparelho, modelo EVO LS 15, pertence ao Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá - UNESP. Durante a operação do microscópio adotou-se a tensão de aceleração entre 0,2 a 30,0 kV e a pressão de trabalho 10^{-3} Pa (denominado alto vácuo). Na Figura 19 mostra-se a foto do microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho.

Figura 19 - Microscópio EVO LS 15 pertencente à FEG-UNESP.



Fonte: Próprio autor

3.4.5 Microscopia de força atômica

A Microscopia de força atômica foi realizada por meio do microscópio modelo XE-100 Park System do Campus de Sorocaba- UNESP, apresentado da Figura 20, utilizando o modo contato-intermitente. Este modo de operação foi escolhido por se tratar de um filme fino e por reduzir o contato da ponta de prova com a superfície da amostra.

Figura 20 - Microscópio de força atômica XE-100 Park System – UNESP/Sorocaba.



Fonte: Próprio autor

3.4.6 Microscopia óptica confocal

Na Figura 21 mostra-se o Microscópio óptico confocal LEICA DCM3D pertencente ao laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da FEG-UNESP campus de Guaratinguetá. Utilizando o modo de interferometria e resolução vertical de 4 nm.

Figura 21. Microscópio óptico confocal LEICA DCM3D



Fonte: Próprio autor

3.4.7 Ângulo de contato

Na Figura 22 apresenta-se o goniômetro automatizado Ramé-Hart modelo F-300, pertencente ao Laboratório de Plasmas e Aplicações da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá - UNESP, utilizado para análise de ângulo de contato dos filmes poliméricos.

O goniômetro automatizado é constituído de uma plataforma, para as amostras, um reservatório calibrado para a colocação dos líquidos (água deionizada e diiodometano), uma câmara CCD que capta as imagens das gotas depositadas sobre as amostras, e um computador com programas próprios que determinam os perfis das gotas e executar os cálculos dos ângulos de contato. Para garantir confiabilidade foram utilizadas 3 gotas de cada líquido medindo 20 vezes cada uma delas.

Figura 22 - Fotografia do sistema contendo goniômetro automatizado.



Fonte: Próprio autor

3.4.8 Medidas da condutividade elétrica

As medidas da condutividade elétrica do filme foram realizadas num sistema montado na Universidade Federal do Espírito Santo. Na Figura 23(a) apresenta-se o esquema da montagem do experimento e na 23(b) em detalhe da colocação do filme.

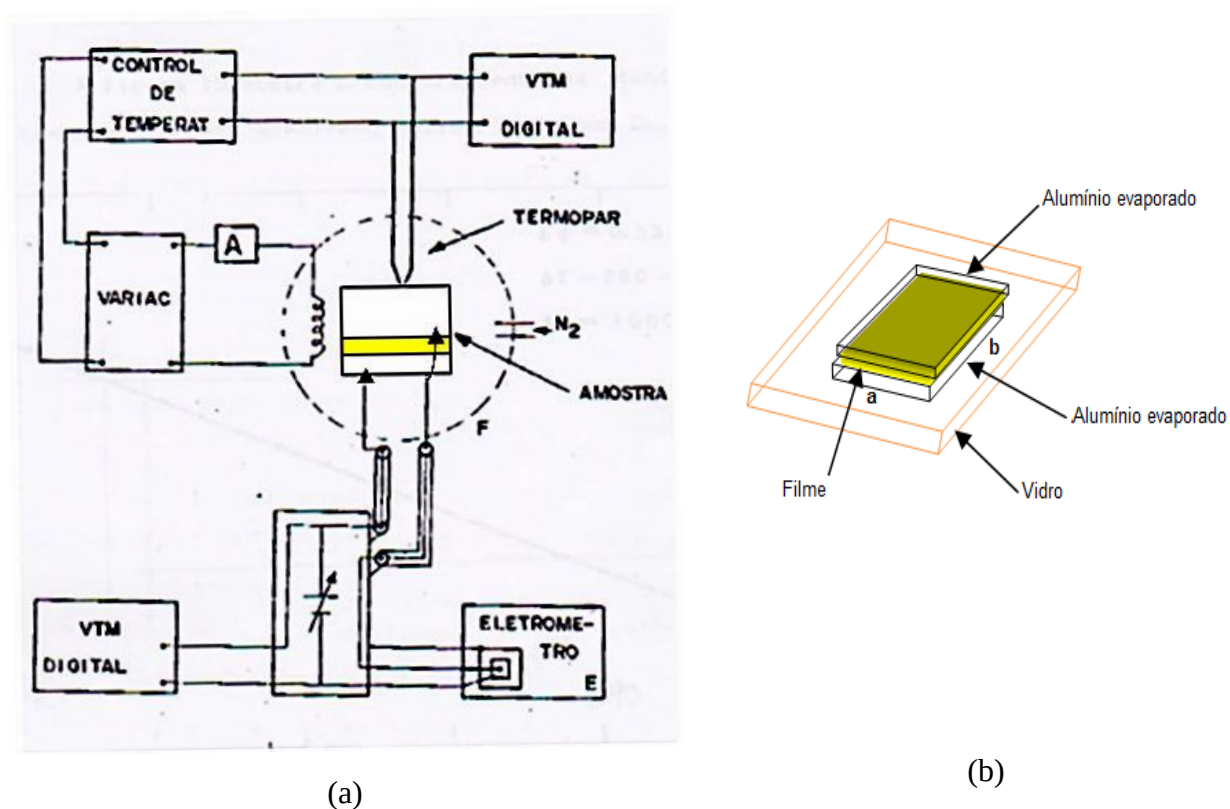
Durante a realização da medição, a tensão (V) é fornecida por um conjunto de baterias e a amostra foi aquecida no forno (F) por meio de um VARIAC. Acoplado ao VARIAC encontra-se um controlador de temperatura, sendo a leitura feita por um termopar que está conectado a um voltímetro digital.

Além disso, tem-se um fluxo de N_2 , que é introduzido ao forno para evitar oxidação da amostra. A condutividade (σ), medida em $(\Omega m)^{-1}$, é dada pela equação:

$$\sigma = \frac{i}{V} \frac{\ell}{ab} \quad (20)$$

sendo i a intensidade de corrente elétrica, V a tensão aplicada, ab a área do filme e ℓ a espessura do mesmo. Para esta medida foram depositados contatos metálicos (alumínio) nas partes superiores e inferiores dos filmes. Preparo da amostra: Foi depositado alumínio sobre lâmina de vidro, depois um filme polimérico e sobre este novamente alumínio.

Figura 23 - (a) Diagrama esquemático e (b) detalhe da amostra.



3.4.9 Medidas da capacitância com o método da ponte Schering

A medição da capacitância do filme foi realizada por um método baseado na ponte de Schering, em um equipamento pertencente à Universidade Federal do Espírito Santo.

A Figura 24(a) apresenta uma foto da ponte na qual foram realizadas as medições e na 24(b) o esquema elétrico para a realização da leitura.

Sendo que para as medições adotou-se:

E - Fonte de tensão C. A.

r_1 - resistor de valor fixo

r_3 – resistor variável

r_4 - resistor variável

C_1 - capacitor de reatância desconhecida

C_2 - capacitor fixo de valor conhecido

C_4 - capacitor variável

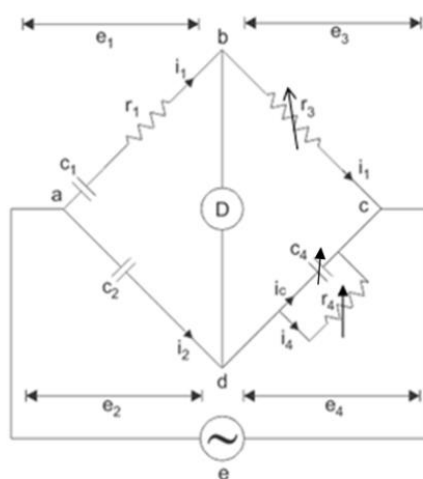
Quando a ponte está em equilíbrio as tensões nos pontos a e c ficam $E_a = E_c$ e a capacitância é definida pela equação (21):

$$C_1 = C_2 \frac{r_4}{r_3} \quad (21)$$

Figura 24- Medidas da capacitância com o método da ponte Schering.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

A ponte de Schering é comumente utilizada para medir a capacitância, porém, indiretamente possibilita a determinação da constante dielétrica do material (k). Para filmes

poliméricos, como apresentado no trabalho de Xu, et al (2004), utiliza-se $k = \frac{Ct}{\epsilon_0 A}$, sendo C a capacitância, A área do filme, ϵ_0 a permissividade do vácuo (8,85 pF/m) e t a espessura do isolante (filme polimérico) .

4 RESULTADOS

4.1 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA

Por meio da análise por espectroscopia infravermelha foi possível identificar a estrutura molecular e os modos vibracionais. Na Tabela 3 são apresentados os principais modos vibracionais do ácido cítrico-etilenoglicol-metal complexador e dos filmes poliméricos produzidos a plasma a partir deste monômero.

Tabela 3 - Modos vibracionais

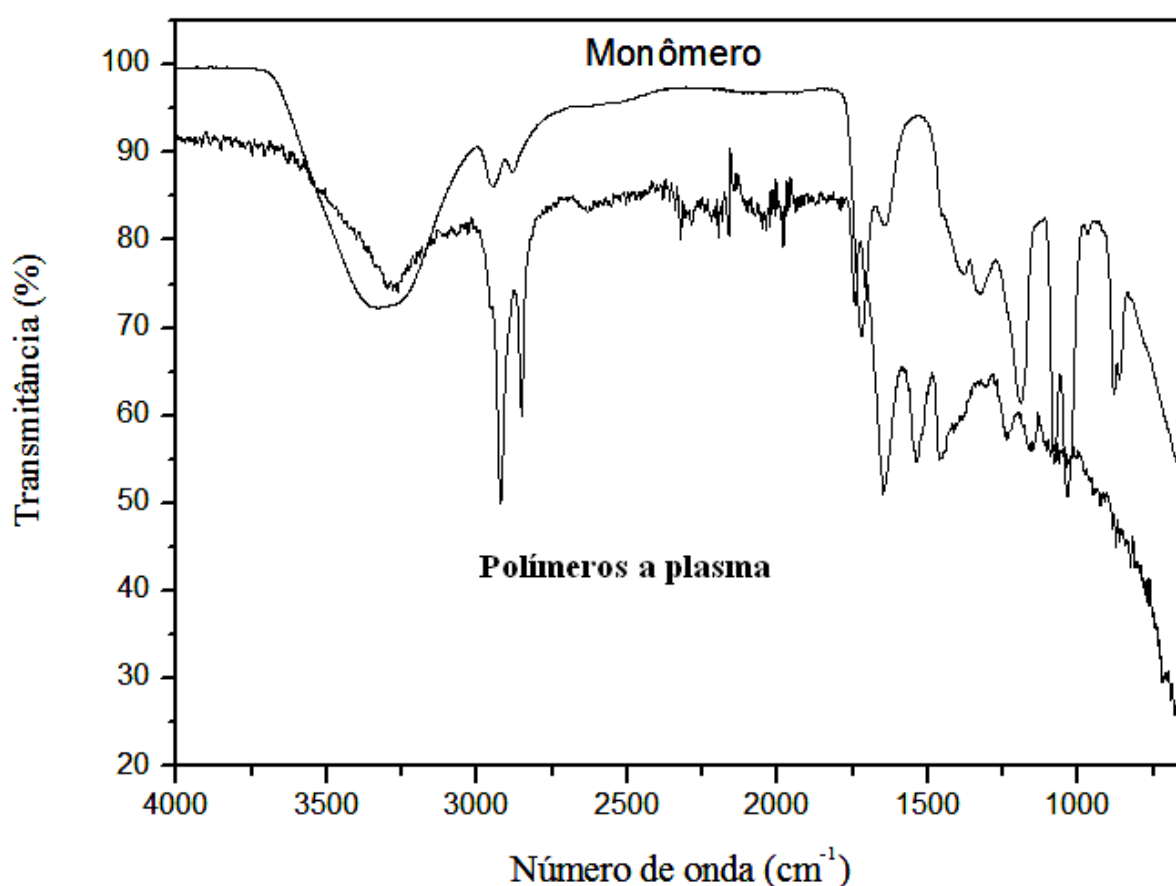
Número de onda (cm⁻¹)	(Modos vibracionais)
779	C-C; estiramento
862	C-C; estiramento, CO, estiramento
882	CH; deformação balanço; CO; estiramento
894	C-C; estiramento
943	C-OH; deformação torção
1038	CO; estiramento
1084	CH ₂ ; deformação balanço
1106	C-OH; estiramento
1201	CH ₂ ; deformação torção; CH ₂ ; deformação balanço
1271	CH ₂ ; deformação torção
1381	COH; deformação leque; CH ₂ ; deformação torção; CH ₂ ; deformação balanço
1418	C-C; estiramento
1450	CH; deformação balanço
1567	CH; deformação tesoura; C-H; C-H
1670	C=C; estiramento
1686	COO; estiramento; C-O estiramento em COO
1754	C=O; carbonila
2865	CH ₂ ; estiramento; C-H em CH ₂
2936	CH ₂ ; estiramento; C-H em CH ₂
3200/3400	OH; hidroxila OH

Fonte: (Próprio autor)

Na Figura 25 pode-se observar o espectro infravermelho, dado pela transmitância em função do número de onda, do filme polimérico e do monômero. Nota-se uma semelhança entre os comportamentos das curvas, com as indicações dos pontos de inflexões. Isto é indicativo que os grupos funcionais presentes no monômero se conservam no polímero. O tempo de crescimento deste filme produzido foi de 6 horas.

Observa-se que os principais modos vibracionais presentes no monômero estão preservados no espectro infravermelho do filme. O alargamento na região entre 3400 e 3200 cm^{-1} pode ser creditado à intensificação do grupo OH no monômero. As absorções, entre 2936 a 2865 cm^{-1} , correspondem aos modos vibracionais de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente; pertencem ao grupo CH_2 . No espectro também se observa bandas de absorção nas proximidades de 1750 e 1685 cm^{-1} que podem ser atribuídos a grupos com vibrações simétricas e assimétricas nos grupos COO e C=O.

Figura 25 - Espectro infravermelho do filme polimérico e do monômero.

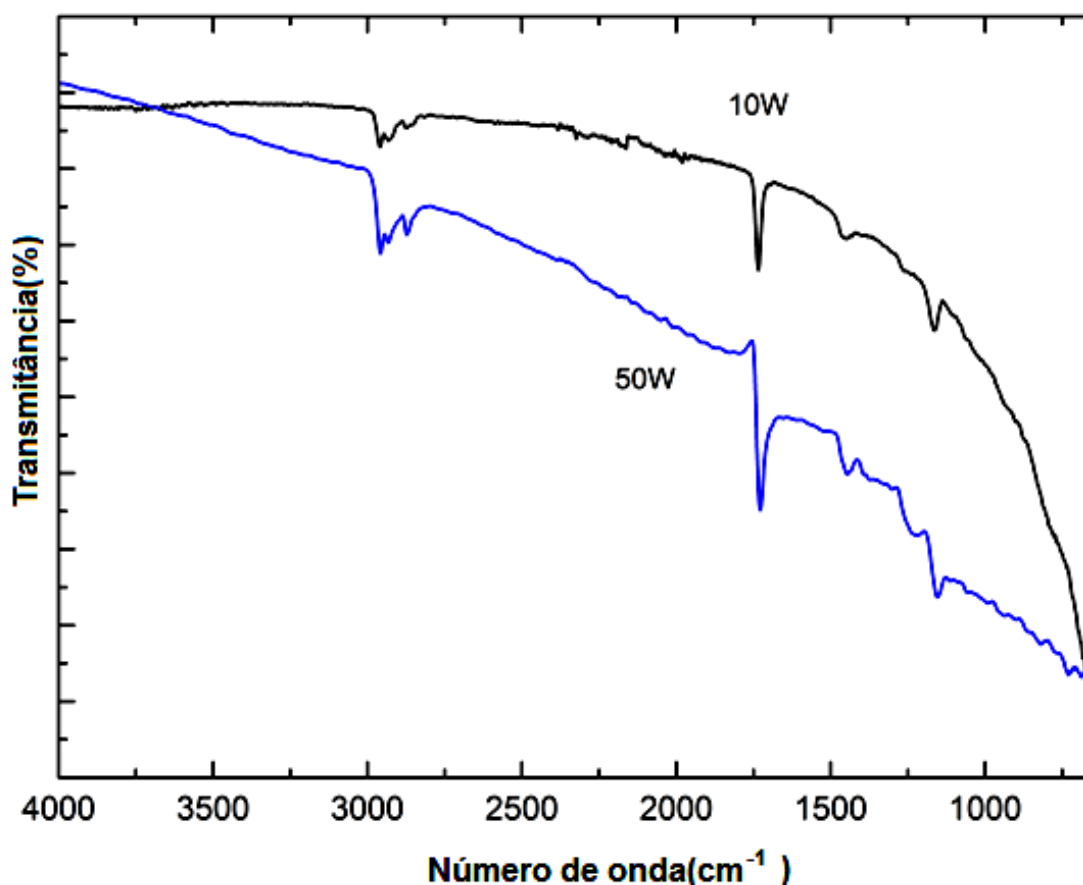


Fonte: Próprio autor

Na Figura 26 complementa-se a análise apresentando-se os espectros infravermelhos dos filmes depositados a 10 e 50 W, novamente, os grupos funcionais são os mesmos. Contudo suas

estruturas moleculares se diferenciam. Para chegar a esta conclusão foi necessário calcular a absorção integrada cujo método foi descrito em 2.5.1. Para evidenciar mudança na estrutura molecular basta que haja modificações dentro de uma única banda no modo vibracional. Isto foi feito para a vibração em torno de $1150 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ nos filmes depositados a 10 e 50 W, resultado que se encontra na tabela 3.

Figura 26 - Espectro infravermelho dos filmes poliméricos obtidos potência RF de 10W e 50W.



Fonte: Próprio autor

Na tabela 4 apresentam-se os valores da absorção integrada em função da potência utilizada para a deposição dos filmes.

Tabela 4 - Valores da absorção integrada

Potência (W)	Absorção Integrada normalizada
10	1,0
50	0,7

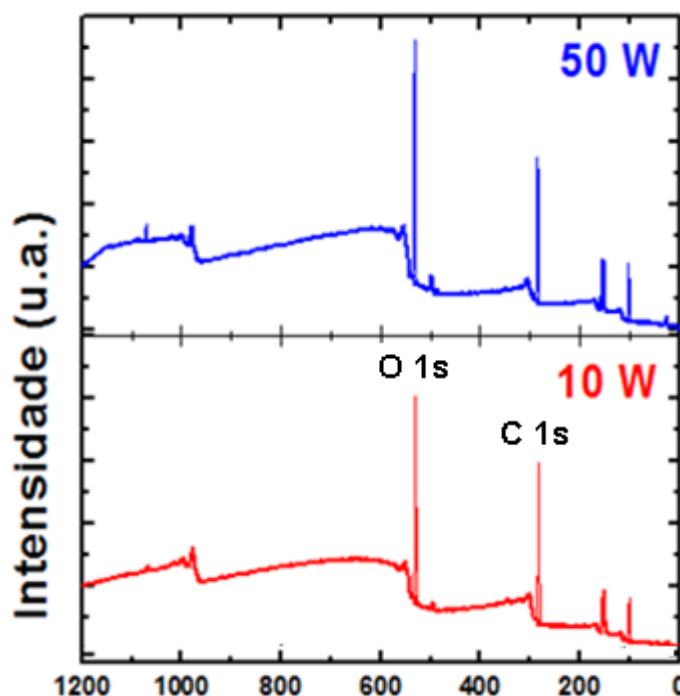
Fonte: Próprio autor

4.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOÉLETRONS POR RAIOS-X

Na Figura 27 apresentam-se os espectros (XPS) de longa varredura dos filmes depositados a partir das potências com 10 W e 50 W. Vale destacar, quando a potência de RF aumenta favorece o aumento da fragmentação de monômero e a indução de quebras nas ligações químicas dos filmes finos.

Pode-se observar nos espectros de longa varredura que surgem linhas mais intensas com os picos principais relacionados ao carbono (C1s) com energia de ligação BE = 284,6 eV e oxigênio (O 1s) BE = 526,8 eV.

Figura 27 - Espectros de longa varredura XPS

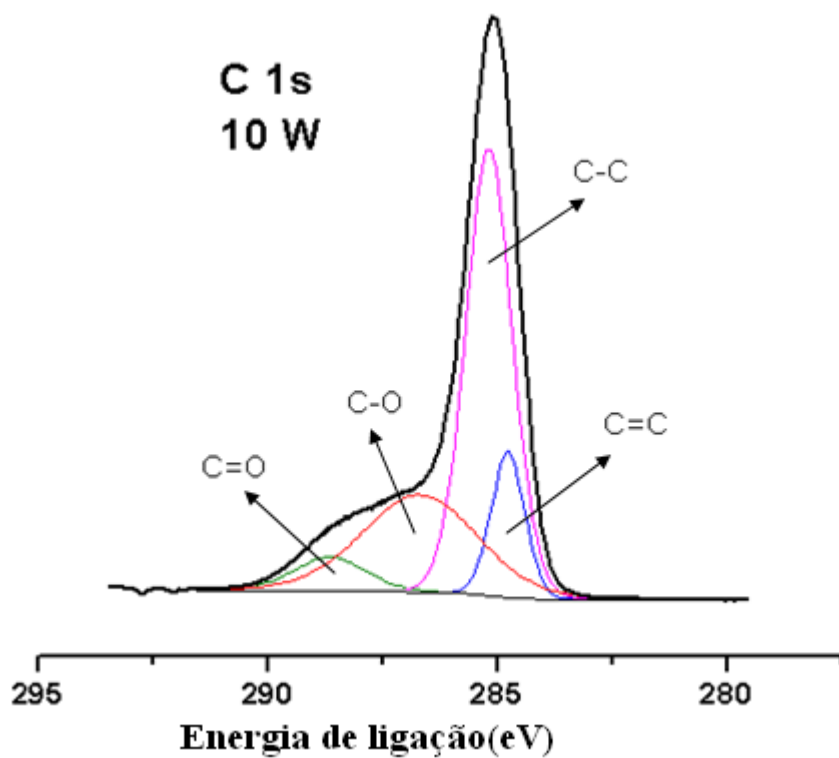


Fonte: Próprio autor

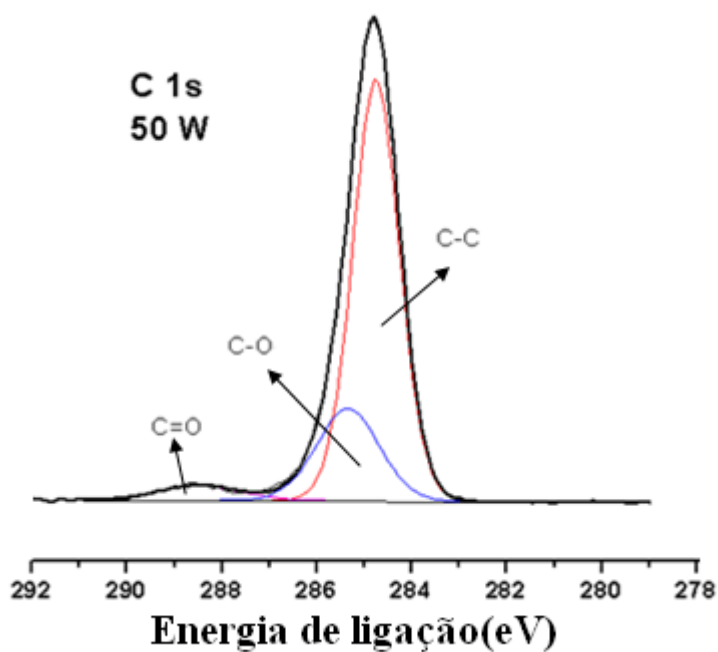
Espectros de alta resolução do pico do carbono (C1s) também foram feitos e suas deconvoluções resultaram em componentes com presenças de ligações C-C, C-O, C=O e C=C para as amostras investigadas por XPS, depositadas a plasma na potência de 10W, conforme pode ser visto na Figura 28(a). Na Figura 28(b) foi apresentado o espectro do pico C1S da amostra depositada na potência de 50 W. Observam-se a presença de ligações C - C, C - O e C = O.

A partir destas figuras pode-se observar que as proporções de cada tipo de ligação química é alterada para deposição com diferentes potências, e pode também ser observado que existem variações entre os diferentes tipos de ligações químicas (BIEDERMAN, 1992).

Figura 28 - Deconvoluções dos espectros de alta resolução do pico do carbono (C 1s) dos filmes poliméricos obtidos com potências: (a) 10 e (b) 50 W.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

Na tabela 5 são listadas as ligações químicas, energias e proporções atômicas de cada ligação presente nas amostras investigadas por XPS, depositadas a plasma nas potências de 10 e

50 W. Mudando a potência observa-se que a quantidade de ligações químicas são diferentes de um material (filme) para o outro; então a estrutura química de um material para o outro é também diferente.

Nota-se a presença predominante de ligações C-C quantitativas que é característico de filmes poliméricos em comparação com C-O e C=O.

Para o pico (O1s) foram encontradas as ligações C=O e C-O, tanto para as deposições de 10 quanto de 50W, contudo não foi possível obter bom ajuste para exibir a deconvolução. Há de se ressaltar que mesmo com a deconvolução do (C1s) foi possível inferir que os filmes são diferentes as potências de deposição utilizadas, o que corrobora os resultados obtidos com a investigação das estruturas moleculares por FTIR e com as absorções integradas calculadas.

Tabela 5 - Ligações químicas, energias de ligação e concentrações atômicas das componentes do pico C 1s dos filmes preparados com potências de 10 W e 50 W.

		C 1s	
	Estado químico	Energia de ligação (eV)	Conc. Atômica (%)
10 W	C-C e/ou C-H	284,8	52,83
	C=C	284,4	12,37
	C-O	286,3	28,72
	C=O	288,3	6,08
50 W	C-C e/ou C-H	284,8	73,57
	C-O	285,7	21,18
	C=O	288,5	4,63

Fonte: Próprio autor

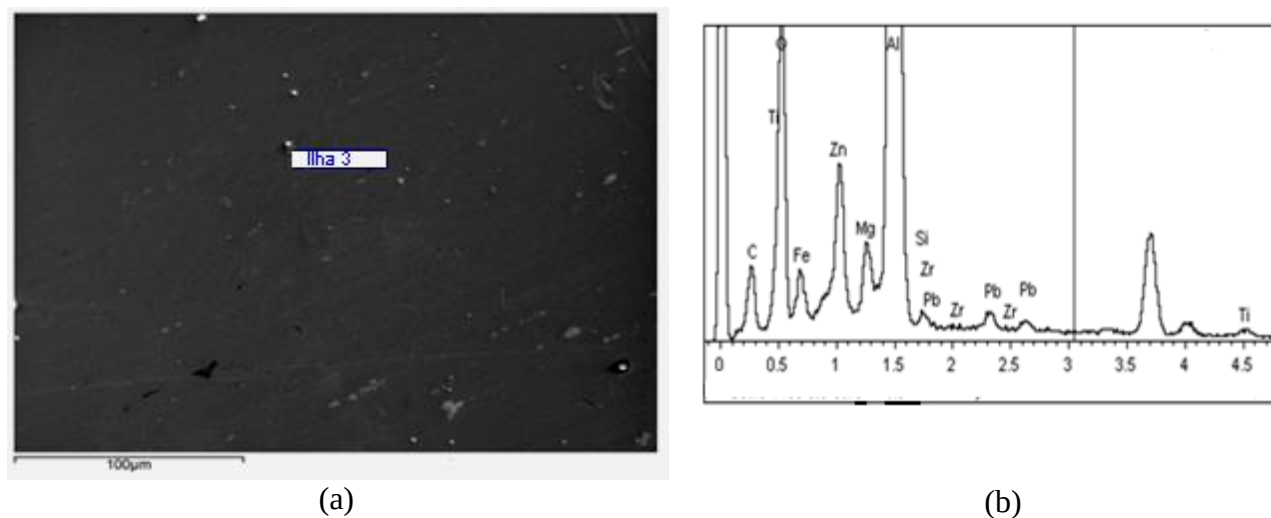
4.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSA

Nas análises efetuadas por espectroscopia de fotoéletrons por raios-X e por espectroscopia infravermelho não apareceram indicação da presença do metal complexador - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$. Portanto, surgiu à necessidade de se realizar uma análise para determinar a presença, ou não, dos elementos que constituem o metal complexador. Nesse sentido, as amostras foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura no modo EDS, que mostraram a presença de chumbo, titânio e zircônio.

Na Figura 29(a) mostra-se uma imagem, capturada de forma aleatória, de uma região do filme na qual foi realizada a análise por EDS. Observou-se a presença dos elementos metálicos somente nos pontos claros da imagem, como é o caso da “ilha 3”, indicando uma quantidade

mínima em relação à área imageada do filme. O que dificultava essa observação nas análises anteriores (espectroscopia infravermelha e XPS).

Figura 29 - (a) Imagem obtida por MEV com a indicação do local de análise do EDS e (b) gráfico com as indicações dos elementos observados na ilha 3.



Fonte: Próprio autor

Na Tabela 6 são apresentados os valores de elementos observados na região analisada (ilha 3). Para esta análise os substratos utilizados para a deposição do filme, oriundo do monômero composto de ácido cítrico-etilenoglicol/metal complexador, foram lâminas de alumínio polidas e limpas. Por esse motivo, e pelo fato de ser um filme fino, observa-se a presença de grande quantidade de alumínio.

Tabela 6 - Percentual de elementos na região “ilha 3” analisada

ELEMENTOS	PESO%	PORCENTUAL ATÔMICO
O K	19,13	27,16
Mg K	1,26	1,18
Al K	54,95	46,25
Si K	0,41	0,33
Ti K	0,76	0,36
Fe L	5,79	2,35
Zn L	5,99	2,08
Zr L	0,05	0,01
Pb M	0,98	0,11
Totais	100,00	

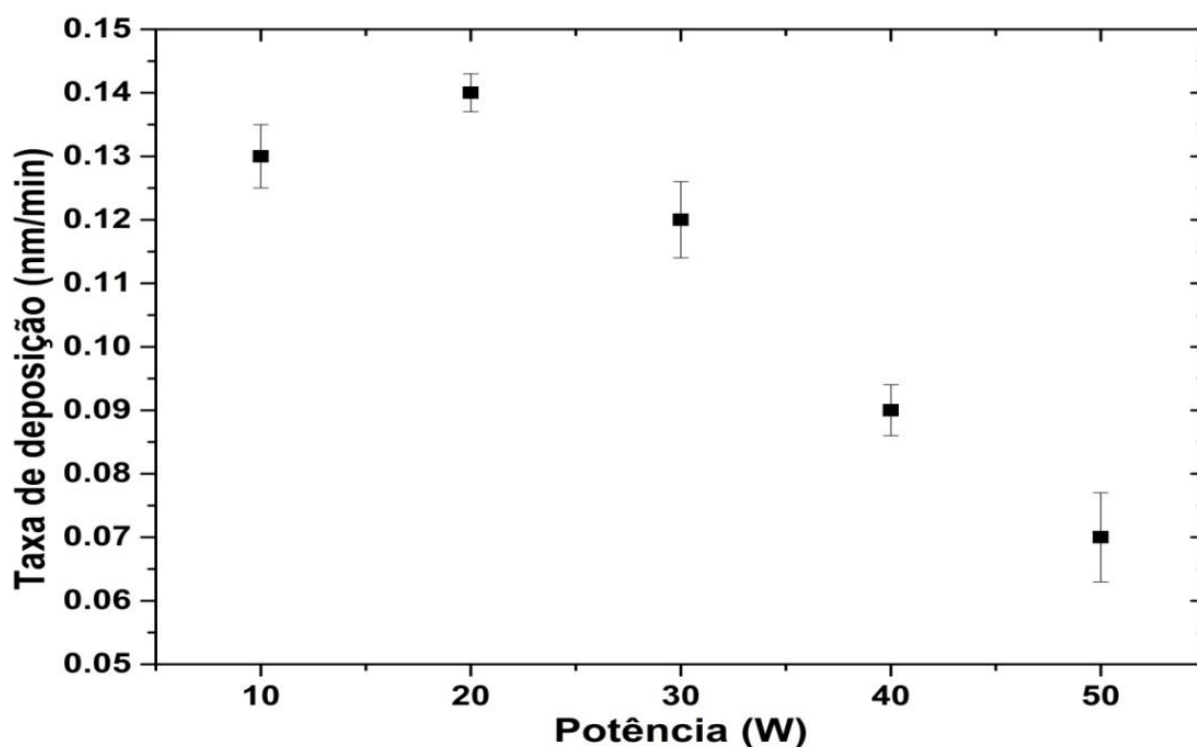
Fonte: Próprio autor

4.4 MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL

Na Figura 30 mostra-se a taxa de deposição média dos filmes produzidos nas potências de 10 a 50 W. Este resultado corrobora o fato de monômeros cuja estrutura molecular é rica em átomos de oxigênio e de carbonos ligados a carbonos apenas por ligações simples possuírem baixa capacidade de deposição, como foi discutido no capítulo 2.

As espessuras dos filmes produzidos neste trabalho atingiram valores de 21 a 42 nm. Nas potências mais altas o porta-substrato se aquecia mais rapidamente que nas deposições a potências mais baixas. Salienta-se que o sistema não foi refrigerado e que o acréscimo na temperatura entre potências de deposições de 10 para 50 W, foi próximo de 70° C, medido por termopar, no porta-substrato.

Figura 30 – Taxa de deposição do filme em função da potência



Fonte: Próprio autor

Para interpretar o comportamento da taxa de deposição apresentado na Figura 30, salienta-se que durante o estado de plasma, os elétrons nele presentes, além, de contribuírem para a formação de blocos formadores do filme e das espécies corrosivas via colisões na fase gasosa/vapor, eles podem produzir também sítios ativos via colisões com a superfície do filme em deposição durante seu crescimento.

d'Agostino e outros (d'AGOSTINO, 1997) propuseram um mecanismo que pode ser aplicado no crescimento de filmes polimerizados via plasma, conhecido como mecanismo do crescimento ativado. Este mecanismo considera a interação da descarga com o filme em crescimento, através de uma interação contínua de partículas sobre os sítios ativos nos polímeros em crescimento e promovendo mudanças estruturais nos mesmos. Esta interação pode ser creditada a partículas energéticas tais como elétrons e íons positivos e negativos. Os sítios ativos criados na superfície do filme se originam da quebra de ligações e/ou através de excitações de átomos ligados à superfície polimérica.

Logo, enquanto o filme é depositado, ele também sofre ablação mediante as reações destes sítios ativos com as espécies químicas existentes no plasma. Assim, até certo nível de potência aplicada ao plasma, o crescimento do filme é mais rápido com aumento na taxa de deposição.

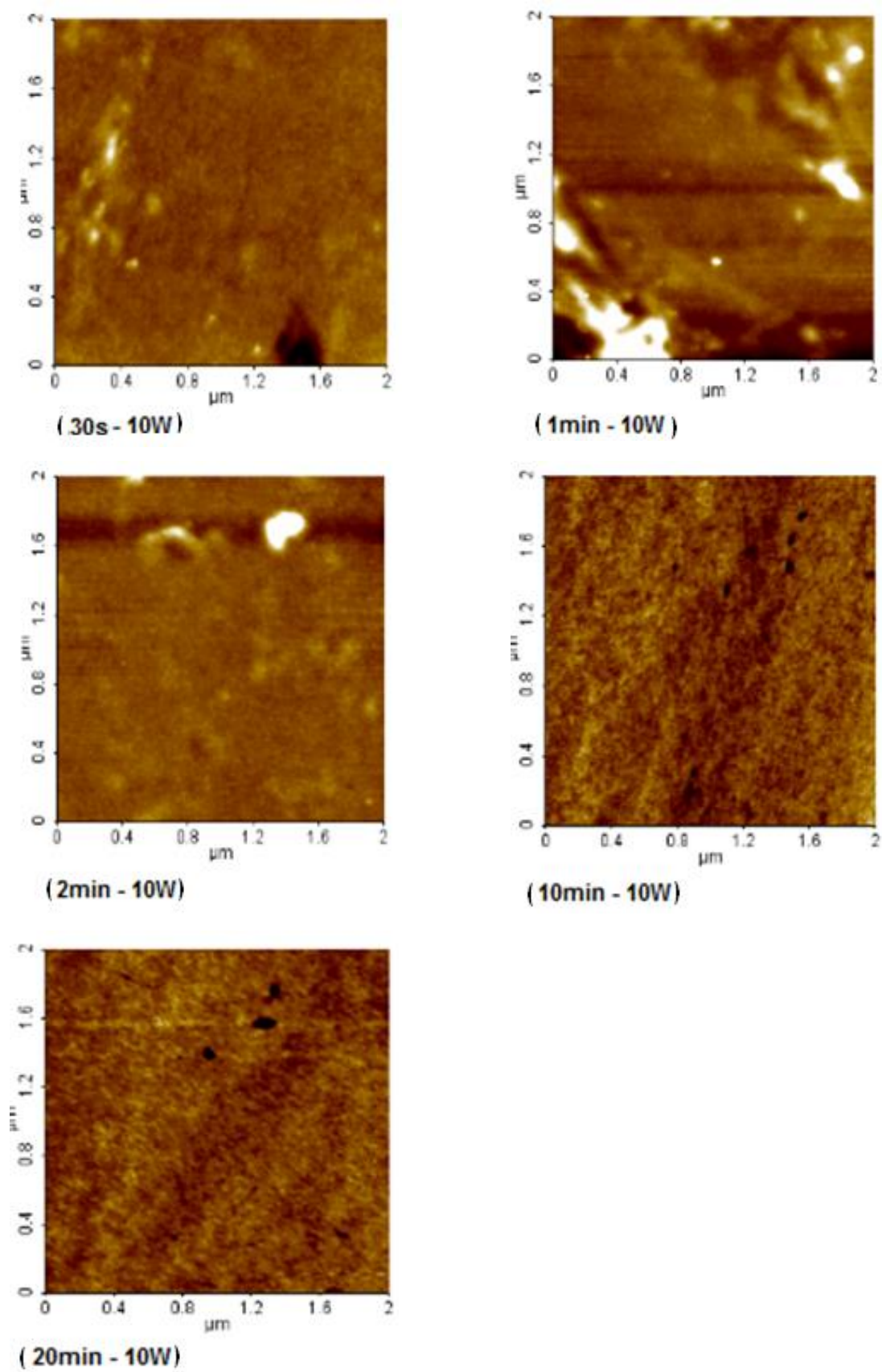
Contudo, para potências elevadas, observa-se uma diminuição no crescimento dos filmes. Com isto é bastante provável que os átomos tipo oxigênio presentes na descarga contribuíram parcialmente para a formação do filme e também promoveram efeito de ablação no polímero, por mecanismo de “etching”. Este fato ainda é favorecido pelo aquecimento do substrato ao se aumentar às potências de deposição. Isto facilita a quebra nas cadeias poliméricas e a ação do efeito “etching”, com a formação de espécies voláteis, tais como CO_2 , eliminadas pelo sistema de vácuo.

4.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – MFA

A microscopia de força atômica é uma técnica muito importante e abordou os aspectos fundamentais no crescimento dos filmes. As imagens ilustram a deposição dos filmes poliméricos provenientes do monômero sobre substratos de silício.

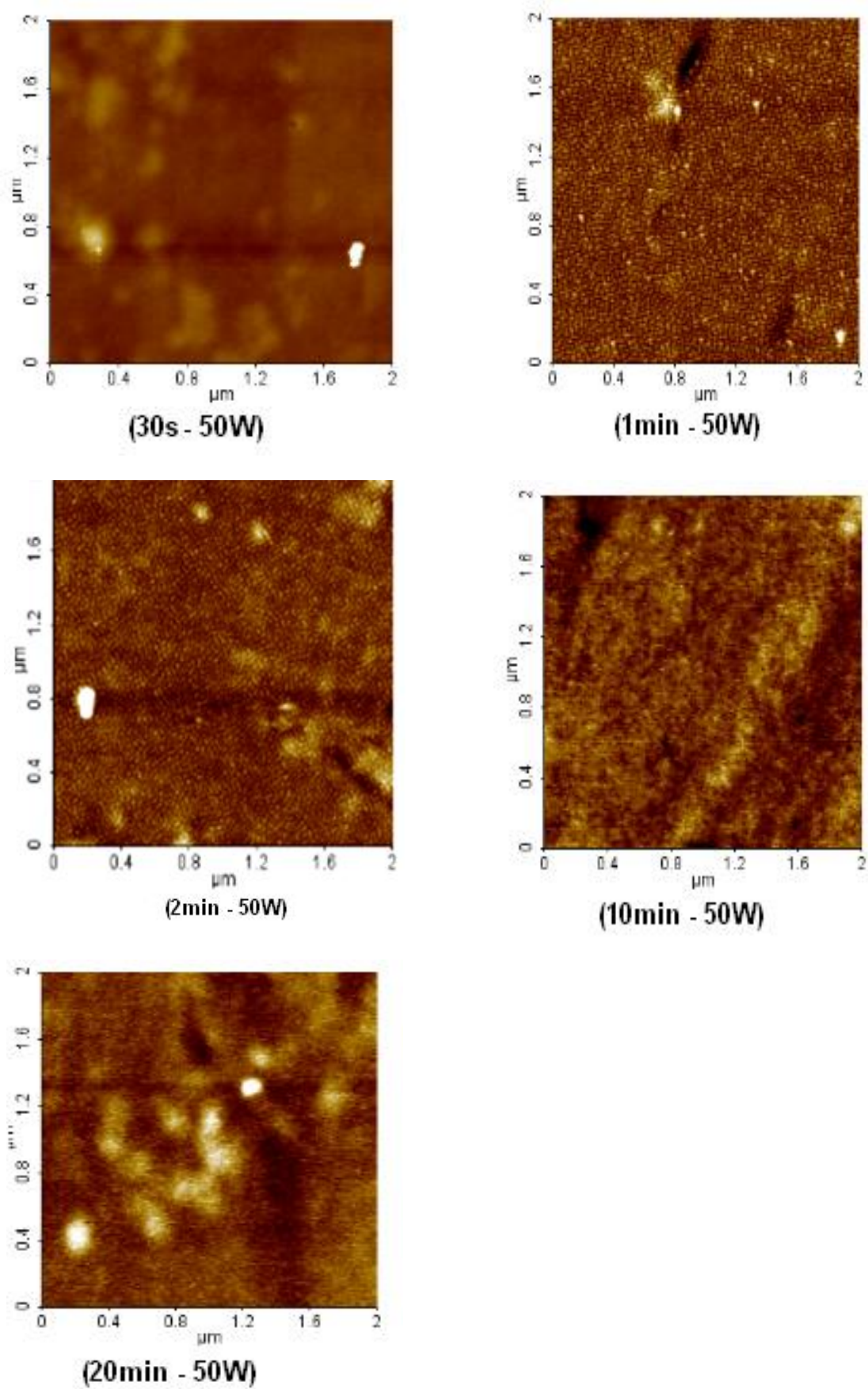
Na Figura 31 apresentam-se as imagens obtidas pela MFA para os filmes obtidos com a potência de 10 W e na Figura 32 as imagens obtidas com potência de 50 W, em diferentes tempos de deposição.

Figura 31 - Imagens obtidas por MFA para os filmes obtidos com a potência de 10 W



Fonte: Próprio autor

Figura 32 - Imagens obtidas por MFA para os filmes obtidos com a potência de 50 W

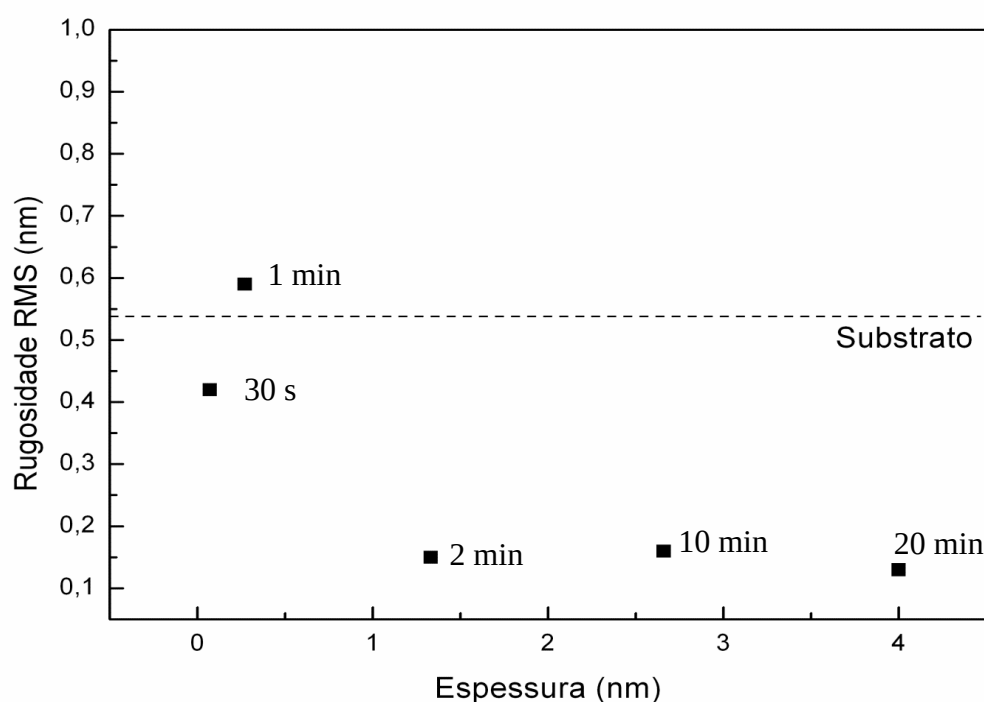


Fonte: Próprio autor

Na Figura 33 observa-se o gráfico construído a partir dos valores obtidos nas microscopias por força atômica para o filme obtido com 10 W. O mecanismo de crescimento do polímero é regido principalmente pela recombinação de radicais livres e os elétrons no plasma são os agentes responsáveis principais pelas fragmentações do monômero; e são eles os responsáveis pela formação de radicais livres. Estes elétrons formam-se imediatamente na excitação do plasma e interagem com a superfície do substrato; efetuando um acúmulo de cargas superficiais sobre o substrato de silício, um material semiconductor. Ao analisar o perfil topográfico da imagem tendo as partes mais claras tornando mais elevadas, o acúmulo de cargas estará no topo da superfície, dentro das condições de equilíbrio local (JACHSON, 1998).

Os filmes produzidos nos tempos de 30 s e 1 min têm rugosidade muito próxima do valor da rugosidade do substrato, isto indica que os filmes acompanharam a superfície do mesmo, seguindo os perfis mais altos e baixos da superfície. A partir das outras espessuras os filmes não acompanharam o perfil do substrato.

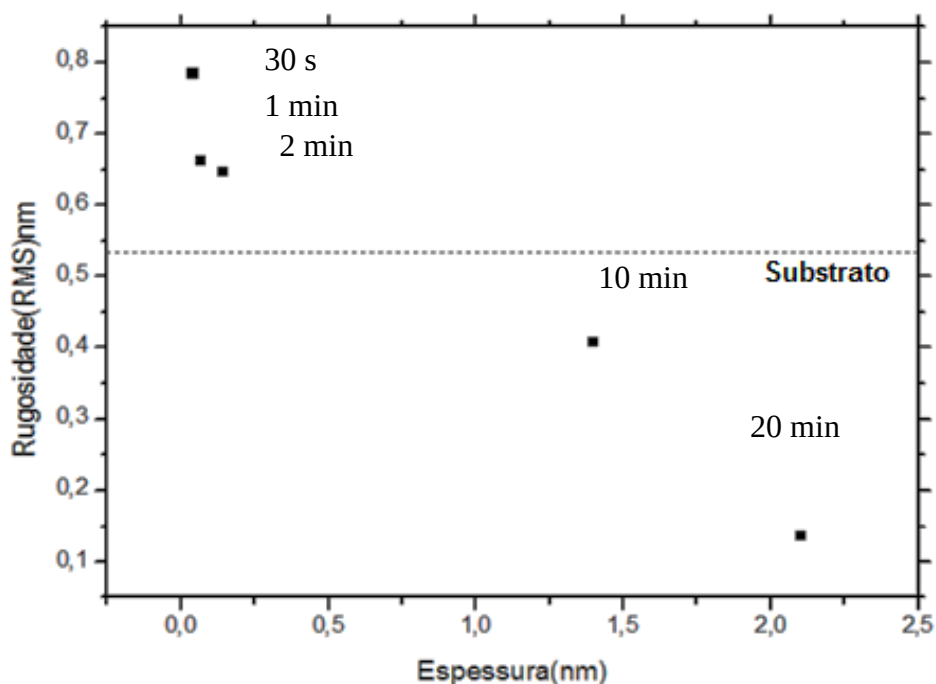
Figura 33 - Rugosidade do substrato de silício e espessura do filme polimérico (10W)



Fonte: Próprio autor

Os filmes depositados na potência de 50 W são mais finos ainda que aqueles depositados a 10W, como foi visto na taxa de deposição. O comportamento das rugosidades está apresentado na Figura 34.

Figura 34 - Rugosidade do substrato de silício e espessura do filme polimérico (50W)



Fonte Próprio autor

Para as deposições de 30 s a 2 min os filmes crescem em espessura e diminuíram suas rugosidades, contudo mantiveram mais rugosos que o substrato. Para filmes mais espessos depositados a 10 e 20 minutos suas rugosidades foram menores que a rugosidade do substrato.

Até este último valor, referente à 20 minutos de deposição, não se pode atribuir o comportamento seguindo o perfil do substrato e ou se mantendo constante.

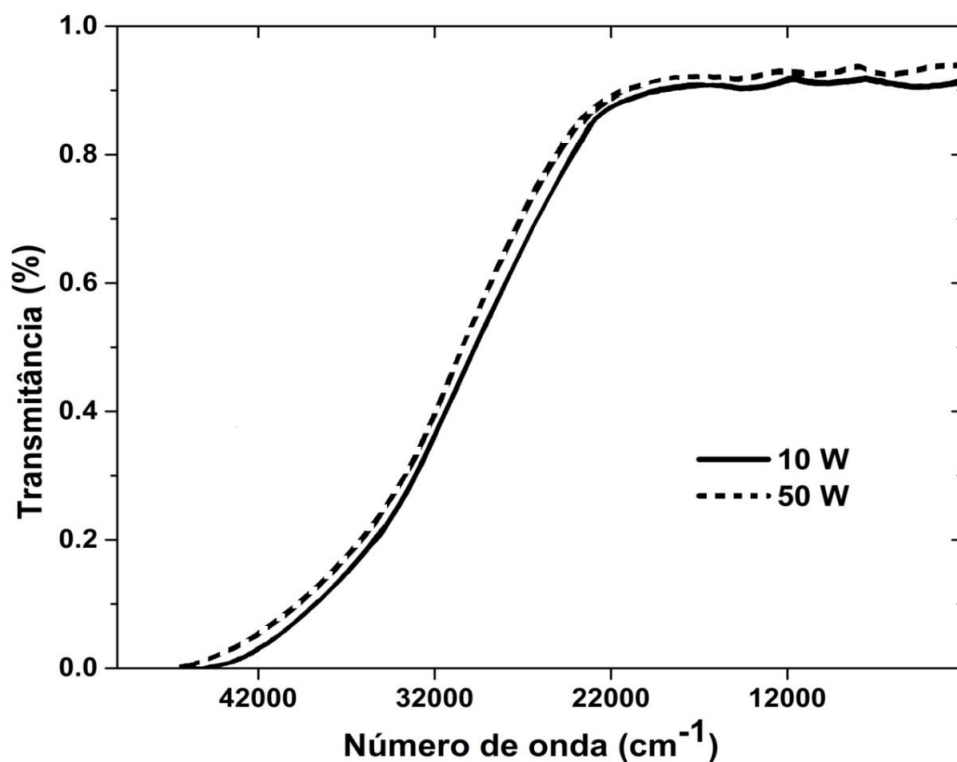
Para que isto tenha ocorrido; é provável que o crescimento tenha sido desordenado, mas diminuindo a diferença entre picos e vales para que a rugosidades dos filmes se tornem menor que dos substratos.

4.6 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Na Figura 35 apresentam-se os espectros referentes às curvas da transmitância em função do número de onda para os filmes depositados nas potências de 10 W e 50 W. Os comportamentos das curvas são semelhantes. As ondulações representam as interferências óticas. As intensidades das ondulações para os filmes depositados a 10 W são pouco mais extensos que as de filmes depositados a 50W. Com isto, os filmes depositados a 10 W são mais espessos, a partir de 22000 cm^{-1} , que abrange parte da região do visível.

A partir destes resultados é possível afirmar que os filmes podem apresentar comportamento que favorecem o seu uso como janelas óticas de boa qualidade e filtros para o ultravioleta.

Figura 35 - Curva transmitância em função do número de onda.



Fonte: Próprio autor

No filme depositado sobre lamínula de vidro e tempo de deposição de 30 minutos, o índice de refração n foi determinado a partir da expressão 6 do item 2.5.3 considerando os pontos de máximos e mínimos das curvas de transmitância e para comparação entre as potências foi adotado como comprimento de onda de referência padrão o valor de 624,8 nm (MOTA; HONDA, 2011). Na Tabela 7 são apresentados os valores dos índices de refração, demonstrando que o filme de 10 W, que se mostra mais espesso, também apresenta maior índice de refração.

Tabela 7 - Índice de refração

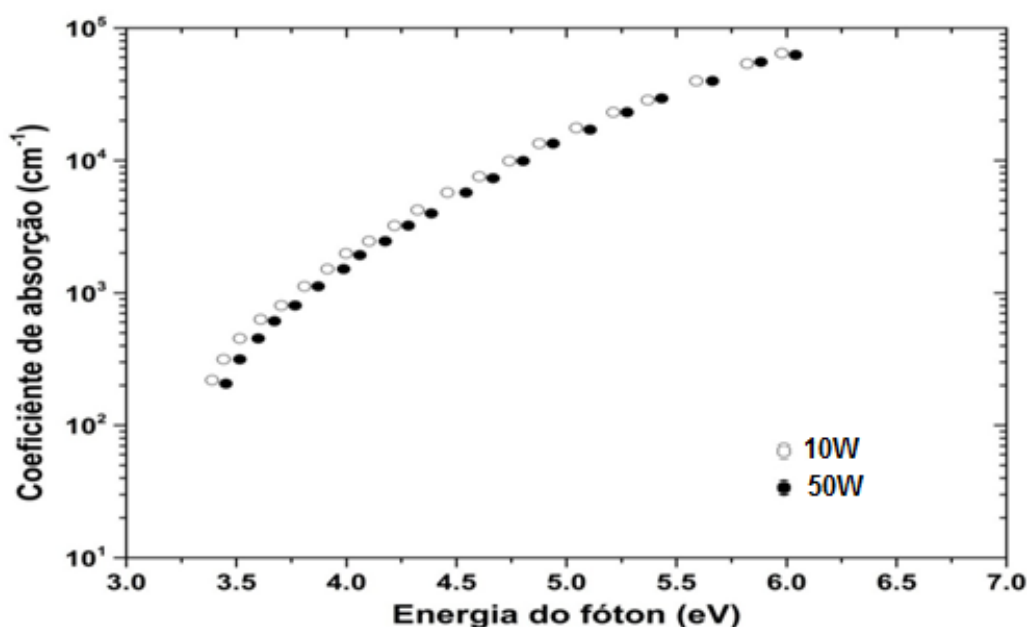
Potência (W)	Índice de refração
10	1,54
50	1,50

Fonte: Próprio autor

O aumento do valor do índice de refração n pode ser creditado às modificações nas estruturas moleculares dos polímeros observados pela espectroscopia infravermelha e nas composições químicas dos mesmos, conforme foi observado na análise por XPS.

Na Figura 36 apresenta-se os gráficos dos coeficientes de absorção, em cm^{-1} , em função da energia do fóton, em eV. Estes gráficos, que foram construídos a partir dos valores obtidos da transmitância, mostram que os valores dos coeficientes de absorção apresentados pelos filmes de 10 e 50 W não são iguais; apesar do comportamento ser parecido. O coeficiente de absorção que absorve mais ou menos quantidade de radiação serve para definir a diferença de energia entre uma curva e outra.

Figura 36 - Coeficiente de absorção em função da energia do fóton



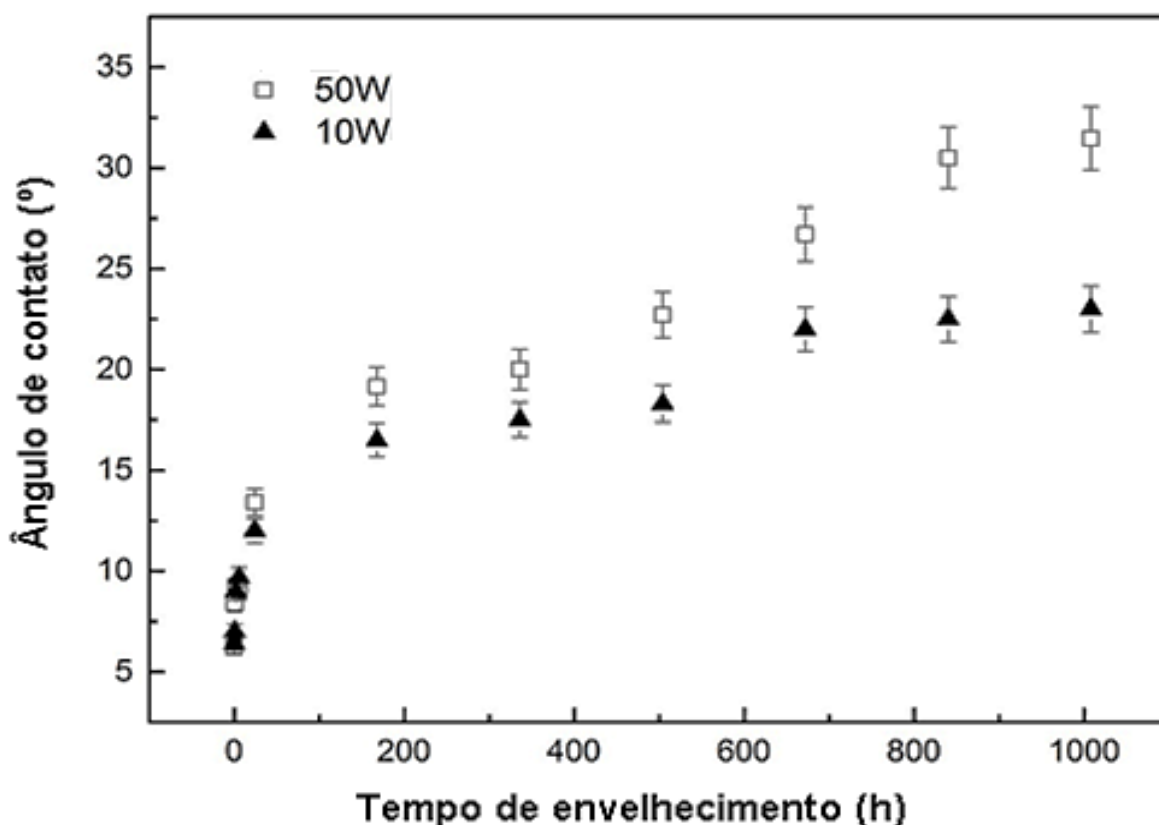
Fonte: Próprio autor

Seguindo o procedimento adotado por Freeman e Paul (1979) o valor do gap ótico é, respectivamente, de 4,75 e 4,85 eV, para 10 W e 50W considerando o coeficiente de absorção em 10^4 . Como esperado, o gap ótico, normalmente, tem comportamento inverso ao do índice de refração, valores semelhantes a estes foram encontrados para polímeros a plasma (MOTA; GALVÃO; DURANT; MORAIS; DANTAS; 1995) a partir de monômero como hexametildesiloxana e hexametildisilazano, cujos filmes finos são transparentes no visível, assim como os filmes obtidos neste trabalho.

4.7 MOLHABILIDADE

Na Figura 37 apresentam-se os valores do ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento do filme para as deposições nas potências de 10 e 50 W. Os resultados obtidos mostram que houve um aumento dos valores médio do ângulo de contato para as duas condições de deposição e que o crescimento destes valores foi lento e com tendência a uma estabilização. Os filmes depositados com potência 50 W apresentaram menor molhabilidade, após 200h de envelhecimento.

Figura 37 - Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento do filme para as deposições nas potências de 10 e 50 W



Fonte: Próprio autor

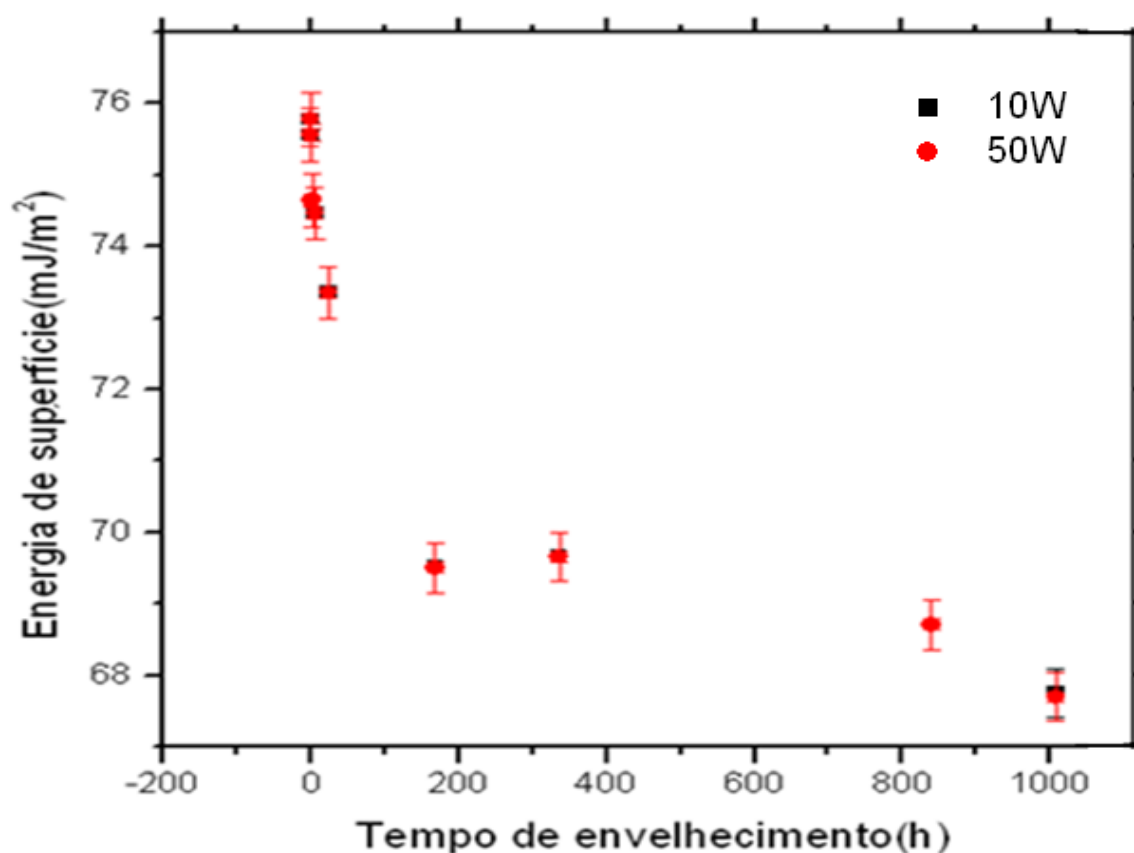
O fato do ângulo de contato aumentar com o tempo de envelhecimento significa que iniciou a saturação mais tarde e os grupos polares foram incorporados lentamente. O mecanismo de envelhecimento destes filmes finos é dependente da densidade de entrelaçamento e de ramificações induzidas no processo de polimerização a plasma. (MOROSOF, 1990; MATSURA, 1972; SANTOS, 2004). Pelo fato dos radicais livres não serem plenamente agrupados nos processos de entrelaçamento ou insaturação das cadeias ou ficarem presos dentro da estrutura do

filme fino polimérico, eles podem promover o ancoramento das cadeias dos filmes poliméricos e diminuindo os processos de recombinações dos radicais. Os radicais livres tendem a se estabilizar a partir de 850 h ou 35 dias; em todas as deposições, conforme as potências definidas, as amostras indicaram valores de ângulo de contato menores de 90° , confirmando o caráter hidrofílico desses filmes poliméricos.

Na Figura 38 são apresentados os valores da energia de superfície em função do tempo de envelhecimento do filme. As medidas da energia de superfície das amostras, depositadas nas potências de 10 e 50 W, foram analisadas assim que retiradas do reator e apresentaram valores iniciais de $\cong 75,5 \text{ mJ/m}^2$ e depois houve um decaimento acentuado estabilizando em $\cong 68 \text{ mJ/m}^2$, estes valores possivelmente se mantiveram inalterados após 1050 h ou 46 dias.

No gráfico da Figura 37 observou-se um aumento do ângulo de contato e, como esperado, ocorreu simultaneamente o decréscimo na energia de superfície. A análise da composição química das amostras está em conformidade com os resultados revelando diminuição das ligações polares OH, C=O e aumento nas ligações apolares C-C e/ou C-H. Com isto houve diminuição da molhabilidade. O líquido utilizado foi o diiodometano e para calcular a energia de superfície usou método harmônico.

Figura 38 - Energia de superfície em função do tempo de envelhecimento do filme.



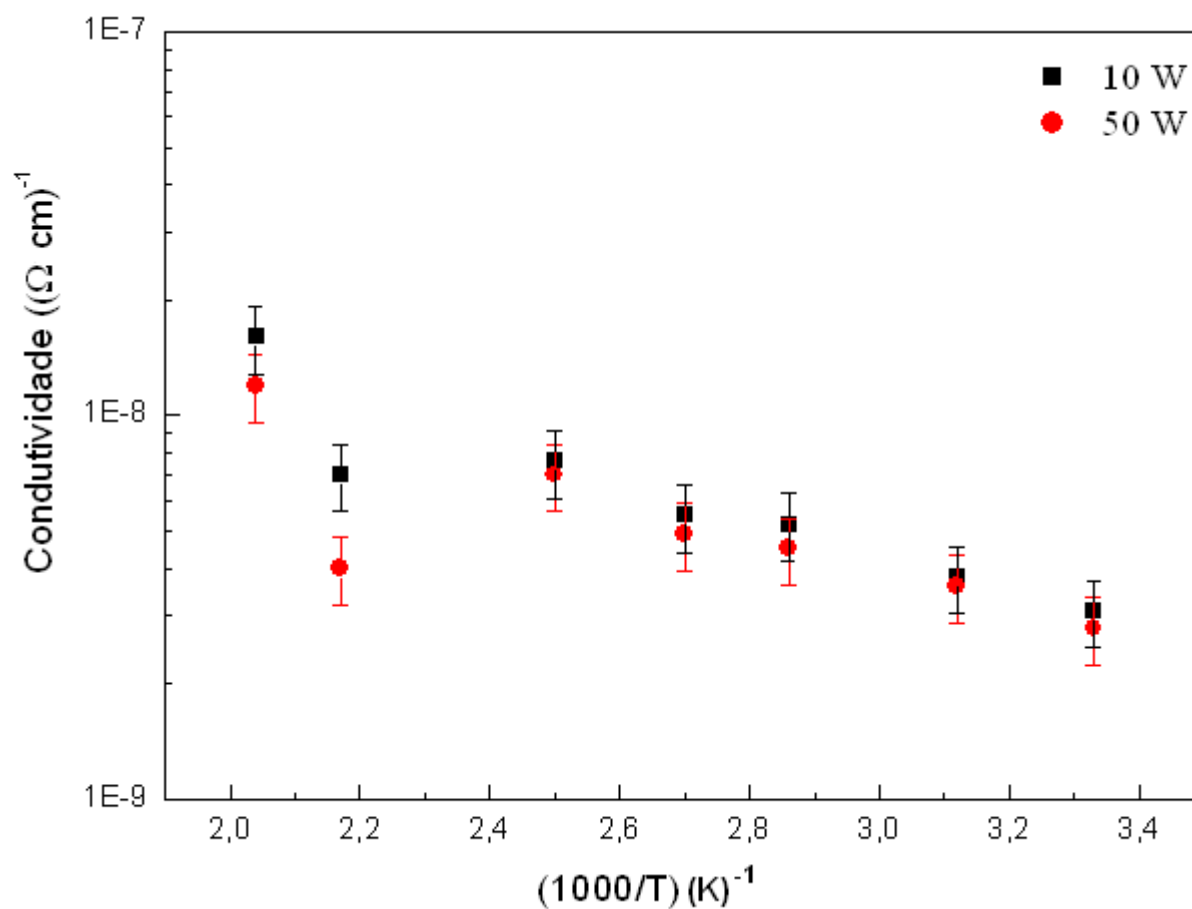
4.8 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Na Figura 39(a) apresenta-se o gráfico da condutividade elétrica em função da temperatura e em 39 (b) o comportamento da condutividade em função do tempo. Os resultados observados são muito próximos, uma vez que as estruturas moleculares e composições químicas dos filmes são muito parecidas.

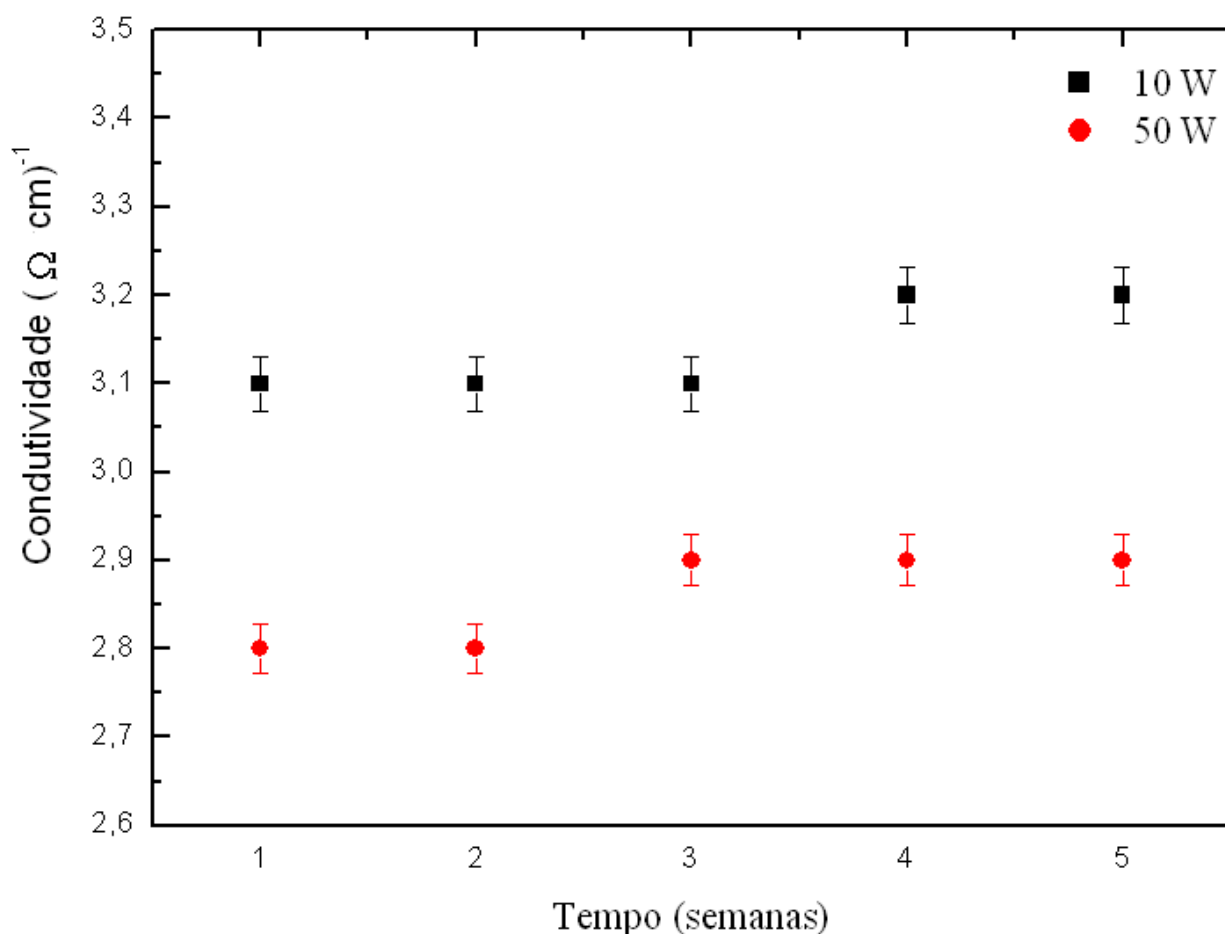
Observa-se também que existe uma redução da condutividade com a diminuição da temperatura, além disso, nota-se que o tempo não influenciou na condutividade elétrica do filme, tanto para 10 quanto para 50 W, o comportamento foi muito parecido.

Polímeros a plasma podem conter muitos grupos polares como C=O, C(O)O, OH que são formados a partir de reações com radicais livres envolvendo ar ou oxigênio. Com estes elementos e/ou composições químicas espera-se que estes polímeros sejam bons dielétricos. Geralmente a constante dielétrica neste tipo de polímero é maior que nos polímeros feitos por processos convencionais (YASUDA, 1976)

Figura 39 – Condutividade em função da (a) temperatura e do (b) tempo



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

O movimento de relaxação na estrutura dos polímeros pode estar relacionado ao movimento de dipolos. Polímeros a plasma na maioria dos casos são isolantes e suas condutividades elétricas são menores que $10^{-12} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Contudo, algumas categorias de monômeros como tiofeno e anilina podem conduzir corrente elétrica, mas sua condutividade ainda é baixa. Moléculas dopantes doadoras ou aceitadoras no plasma não necessariamente aumentam a condutividade do polímero. Para conduzir, o polímero deve apresentar ao menos um número apresentável de ligações duplas entre carbono ou em alguns casos o polímero resultante de algum monômero organometálico, ou apresentar algum tipo de estrutura organometálica. Polímeros derivados de monômeros tipo estireno, benzeno, clorobenzeno, acetileno e outros apresentam baixa condutividade elétrica, isto é; menor que $10^{-12} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Contudo, observou-se também que a condutividade elétrica de alguns polímeros a plasma aumentava quando eles recebiam mais umidade ao serem colocados em um ambiente úmido (INAGAKI, N. 1996). Assim justificam-se os comportamentos para a condutividade elétrica, apresentados nas Figuras 39(a) e 39(b). Embora a umidade relativa tenha se mantido constante no

ambiente onde as medidas foram feitas, os grupos polares se reorganizam e/ou agruparam nos filmes poliméricos durante o tempo de medição das amostras indicado na Figura 39(b).

4.9 MEDIDAS DA CAPACITÂNCIA COM O MÉTODO DA PONTE SCHERING

Na Tabela 8 são apresentados os valores medidos da capacitância e os valores calculados para a constante dielétrica para os filmes finos. As capacitâncias foram medidas 30 horas após o processo de deposição. Passado 5 semanas das primeiras medidas, a capacitância foi novamente medida e não ocorreu variação nos resultados com o tempo.

Tabela 8 - Valores medidos da capacitância e determinação da constante dielétrica

Potência (W)	Capacitância (pF)	Constante dielétrica
10	0,18	2,4
50	0,20	2,7
Após cinco semanas		
10	0,18	2,4
50	0,20	2,7

Fonte: Próprio autor

Assim, mesmo que tenha havido modificações nas estruturas moleculares e composições químicas dos filmes, elas não foram suficiente para afetar os valores das capacitâncias medidas com 5 semanas de diferença temporal. Isto, contudo não ocorreu para as medidas de ângulo de contato e energia de superfície, vistos anteriormente, quando investigou-se o envelhecimento das amostras. Logo, o rearranjo estrutural no interior do filme ou em seu volume deve ter ocorrido mais rapidamente que em sua superfície. Foram encontrados na literatura (SANG-JIN CHO; JIN-HYO BO, 2012) valores de capacitância entre 0,5 e 4 pF para filmes depositados a plasma a partir dos monômeros etileno, tolueno, tetraflúor-etileno e hexametildissiloxano e suas respectivas constantes dielétricas entre 3,57 e 5,23.

5 CONCLUSÃO

O processo por plasma permitiu a deposição de filmes finos a partir do monômero ácido cítrico-etilenoglicol-metal complexador a várias potências de radiofrequência. Em todas elas as estruturas moleculares dos filmes foram preservadas, contudo as vibrações moleculares dentro de cada banda distinta apresentaram valores diferentes. Com isto, a estrutura molecular do filme para cada potência de deposição foi diferente. Este resultado foi corroborado pela análise de XPS que indicou composições químicas diferentes para os filmes depositados. A presença de metais e/ou óxidos metálico nas amostras só foi possível ser encontrada utilizando microscopia eletrônica de varredura através da técnica EDS acoplado ao MEV, cujas concentrações nas amostras podem ser consideradas mínimas.

A taxa de deposição do filme cresceu entre 10 e 20 W nas potências de deposição RF e decresceu após este valor. Este comportamento é creditado ao mecanismo de crescimento ativado e efeitos de ablação causados por etching, sputtering e aumento da temperatura do porta-substrato conforme aumentava a potência de deposição. Os perfis de superfície dos filmes depositado num tempo entre 30 e 120 s tenderam seguir o perfil do substrato. Para tempos de deposição superiores essa característica não foi seguida, em alguns casos a superfície dos filmes apresentou valores de rugosidades quase constante para diferentes potências de deposição.

As propriedades óticas como índice de refração e gap ótico foram poucos influenciados nos filmes poliméricos feitos em diferentes potências de deposição. Isto implica que as modificações estruturais e composicionais dos filmes não sofreram mudança o suficiente para que elas afetassem as propriedades óticas.

As medidas de ângulo de contato e energia de superfície foram pouco influenciadas pelas potências de deposição de 10 e 50 W. Em função do tempo de envelhecimento de 0 a 1000 h, os valores de ângulo de contato aumentaram. Depois das 800 h de medição os valores de ângulo de contato mantiveram aproximadamente constante. Isto resulta de uma estabilidade química na superfície das amostras em que todas as recombinações de grupos polares teriam sido feitas. Para qualquer que fosse a potência de deposição e para qualquer medida de tempo de envelhecimento, os valores de ângulo de contato se mantiveram bem menores que 90°. Logo, as amostra apresentaram comportamento sempre hidrofílico.

A condutividade elétrica dos filmes poliméricos, medida a diferentes temperaturas acima da temperatura ambiente, apresentou valor superior a $10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$, o que permite considerar este material como um dielétrico. Neste caso, o mecanismo de condução elétrica provavelmente pode ser associado à condução por defeitos estruturais nas cadeias os quais podem se propagar. Medidas de capacitância indicaram valores da ordem de pico Farad e constantes dielétricas entre

2,4 e 2,7. Valores próximos a estes foram encontrados para famílias de polímeros depositados a plasma provenientes de hidrocarbonetos, siloxanos, etc. Com estas características elétricas estes filmes são promissores nas indústrias elétrica e eletrônica.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P., **Physical chemistry of surfaces**. 6 ed. New York: Wiley Interscience, 1997. 353 p.

ALMOF, J.; STYMNE, H., A conformational study of ethylene glycol. **Chemical Physics Letters**; v. 33, p.118–120, 1995.

ARAÚJO, V. D., **síntese e caracterização estrutural, morfológica e óptica de partículas de PbCrO₄ e Pb₂CrO₅ e sua dispersão em SiO₂**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.

BATOCKI, R. G. S., **Implantação iônica por imersão em plasma – IIIP- de argônio, nitrogênio e hélio em hexametildissilazano polimerizado a plasma**. 2009. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

BARDOS, L.; BARÁNKOVÁ, H., Cold atmospheric plasma: sources, processes and applications. **Thin Solids Films** 518 (2010) 6705 – 6713.

BIEDERMAN, H.; OSADA, Y., **Plasma Polymerization Process**, Elsevier Science & Technology Books, London, 1992.

BIEDERMAN, H., RF Sputtering of polymers and its potential applications. **Vacuum**, 59 (2000) 594 – 599.

BIEDERMAN, H., **Plasma Polymer Films** – Published World Scientific Publishing Company, 2004.

BITTENCOURT, J.A., **Fundamentals of Plasma Physics**. New York. Springer – Verlag, 2004.

BELL, A. T; SHEN, M. KOBAYASHI, H., Plasma polymerization of saturated and unsaturated hydrocarbons. **Macromolecules**. ; v. 7, p.277 – 283, 1974.

CAVALCANTE, L.S.; SIMÕES, A.Z.; ESPINOSA, J.W.M.; SANTO, L.P.S.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S., Study of structural evolution and photoluminescent properties at room temperature of Ca(Zr Ti)O₃ powders. **Journal of Alloys and Compounds**, 464 (2008) 340 – 344.

CAVALINI, E. A., **Filmes finos obtidos a plasma em reagentes contendo ácido cítrico/etilenoglicol**. 2012. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. New York, John Wiley & Sons, 1980.

CHIANG, Y. M., BIRNIE III, D. P., KINGERY, W. D., **Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons / MIT, 1997. p. 32-34, 360, 361, 413-421, 485-486.

CISNEROS, J. H.; SILVA, J. H. D.; ALVAREZ, F., CHAMBOULEYRON I. (comunicação privada)

COBURN, J. W.; CHEN M., **Journal of Applied Physics**, 51(1980)3134.

d'AGOSTINHO, R., **Plasma Deposition Treatment and Etching of Polymers**. Academic Press Inc, London. 1990.

d'AGOSTINO, R; FAVIA, P; FRACASSI, F., **Plasma Processing of Polymers**, NATO ASI SERIES, Dordrecht, Kluwer Academic Publ. 1997.

EATON, P; P., **Atomic Force Microscopy**. New York, Oxford, 2010.

FANELLI F., FRACASSI, F., Aerosol-assisted atmospheric pressure cold plasma deposition of organic-inorganic nanocomposite coating. **Plasma Chem. Plasma Process.** 34 (2014) 473 – 487.

FAVIA P., VULPIO M., D'AGOSTINO R., MARINO, R., MOTA, R. P., CATALANO, M., **Plasmas and Polymers**, 5(2000)1.

FERNANDES, R. S., **Caracterização estrutural e propriedades óticas e mecânicas do diglime polimerizado a plasma**. 2004. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2004.

FRANCO, C. J. S., **Estudo de camadas anti-reflectoras para células solares**. 2016. 83f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e Ambiente). Faculdade de Ciências - Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia. Universidade de Lisboa. 2016.

FREEMAN E. C.; PAUL, W., **Phys. Rev. B**, 20, 716p. 1979.

FRIEDRICH, J., **Mechanisms of plasma polymerization – Reviewed from a chemical point of view**, **Plasma Processes and Polymers**; 8 (2011) 783 – 802.

FRUTIS, M. A.; GARCIA, M.; FALCONY, C., **Appl. Phys. Lett.** 72, 1700 (1998).

GARCIA, R., **Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy**. Weinheim, Wiley – VCH, 2010.

GOODMAN, J., The formation of thin polymer films in the gas discharges. **Journal Polymer Science**. V. 44, p.551-552, 1960.

GOLDSTEIN, J.I. et al; **Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis**. 2 ed. New York: Plenum Press, 1992. p. 69-79.

GRUGINSKIE, N., **Síntese de filmes finos de PbTiO₃, PbZrO₃ e Pb(Ti,Zr)O₃ via sol-gel polimérico e spin-coating e sua caracterização microestrutural e de propriedades fotofísicas**. 2015. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia, na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais). Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2015.

HARKINS, W.B; JACKSON, J. M.; A spectroscopy study of the decomposition and synthesis of organic compounds by electrical discharges electrodeless and glow discharges, **Journal Chemical Physics.**; v.1, p.37, 1933.

HIRANO, S.; YOGO, T.; KIKUTA, K.; ISOBE, Y.; ONO, S., Study of crystallization of LiNbO₃ films from metal alkoxides **Journal of Materials Science**, v. 28, p.4188-4192, 1993.

INAGAKI, N., **Plasma surface modification and polymerization**. Technical Publ. inc, Lancaster (1996).

JACKSON, S. T.; NUZZO R. G. **Applied Surface Science**, 90(1995)195.

KILIÁN, O. ; POLONSKYI, O.; KRATOCHVIL, J.; ARTEMENKO, A.; CHOUKOUV, A. ; DRÁBIK, M.; SOLAR, P.; SLAVINSKZ, D.; BIEDERMAN, H., **Control of wettability of plasma polymers by application of plasma Ti Nano Clusters**; Plasma Processes and polymers, 9 (2012) 180 – 187.

KNITTL, Z., **Optics of films**, Wiley Pub., London, (1976).

KRELING, A.; SILVA, L., Efeito da espessura e da temperatura de tratamento térmico nas propriedades ópticas e morfológicas de Filmes finos de nitreto de silício. In: **8º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO. Anais**. Salvador, Bahia, Brasil 2015.

LANFORD, W. A.; RAND, M. J. J., **Appl. Phys.** 49, 2473p. (1988).

LIU, J.; FEI, X., YU, X. TAO, Z.; YANG, L.; YANG, S., **Journal of Non-Crystalline Solids**, 353(2007)4697.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.

LEICA DCM3D - MCBain System. Disponível em www.mcbainsystem.com/Leica_DCM3D_Broch. Acessado em: 04 out. 2016.

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

MARASESCU, F. T.; WERTHEIMER, M. R., **Nitrogen rich plasma polymer films for biomedical applications**. Plasma Proceses and Polymers, 5 (2008) 44 – 57.

MARTINU, L. AND POITRAS, D., “Plasma deposition of optical films and coatings: A review”, **Jornal of Vaccum Science & Technology A**, Vol. 18, pp. 2619-2645, 2000.

MATSURA, H; HIRAISHI, M; MIYAZAWA, T., Raman Spectra and energy difference between rotational isomers of ethylene glycol. **Spectrochimica Acta.**; v. 28A, p.2299-2304, 1972.

MAX J.J.; CHAPADOS, C., Infrared spectroscopy of aqueous carboxylic acids: comparision between different acids and their salts. **Journal Phys. Chem. A**; v. 108, p.3824-3337, 2004.

MCSWEENEY, D. J.; ROWELL, R.M.; MIN, S. H. Effect of citric acid modification of aspen wood on sorption of copper íon. **Journal of Natural Fibers.**; v. p.3, 43 – 58, 2006.

- MILLARD, J., **Techniques and Applications of Plasma Chemistry**. New York, Wiley. 1980.
- MOROSOFF, N., **An Introduction to plasma polymerization in Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers**. R. d'AGOSTINO ed. San Diego, Academic Press, 1990.
- MOTA, R. P., **Estudos do processo de deposição e das Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Poliméricos Preparados em Plasma de C_2H_2 , $C_2H_2 - SF_6$ e Hexametildisiloxano**. Tese de Doutorado em Ciências, Instituto de Física, UNICAMP, 1992.
- MOTA, R.P.; GALVÃO, D.; DURANT, SF, MORAIS MAB, DANTAS SO., Film solid thin film; Volume 270. pag. 109 – 113, 1995.
- MOTA, R. P; MARINS, N, M; ALGATTI, M. A; KOSTOV, K. G; HONDA, R. Y; CRUZ, N, C; RANGEL, E. C; KAYAMA, M, E. Molecular structure, hydrophilic character and mechanical properties of diglyme plasma polymer. **Acta Technica**; v. 56, p.21 – 222, 2011.
- MORTIA, S; WIESENDANGER, R; MEYER, E., **Noncontact Atomic Force Microscopy**. New York, Springer, 2009.
- MOURA, F.; SIMÕES A.Z.; STOJANOVIC, B.D.; ZAGHETE, M.A.; LONGO, E; VARELA, J.A., Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramic prepared from mixed oxide method. **Journal of Alloys and compounds**, 462(2008) 129 -134.
- NASCENTE P. A. P., Caracterização de materiais por espectroscopia de Fotoelétrons. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMat. **Anais**, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010.
- OLIVEIRA, M. C. P. P., **Espectrofotometria no infravermelho por metodologia FTIR (Fourier Transform Infrared): validação da análise do teor de uréia e de outros parâmetros de qualidade do leite**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Veterinária, 2011.
- PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M; G. S. VYVYAN, J.R., **Introdução à Espectroscopia** (Traduzido por SANTOS, P. S) Bellingham, Cengage Learnig, 2010.
- PARTICHELI, M. J., **Estrutura e molhabilidade de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado expostos a radiação**. 2015. 84 p. : il. ; 21 Dissertação (mestrado Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em, Física) – Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015.
- PECHINI, M. P., Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coatings method using the same to form a capacitor. **US Patent**. 3.330.697, 1967.
- PERKAMPUS, H. H., **UV-VIS Spectroscopy and its Applications**, Springer-Verlag: Berlin, 1992.
- RICHARD, A; PETHRIK, ELI, PEARCE, M; ZAIKOV, E. G., **Polymer Products and Chemical Processes**, Apple Academic Press, Toronto (2013).
- ROCHA F. R. P.; TEIXEIRA L. S. G., Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, vol. 27, No. 5, 807-812, 2004.

SAFARI, A.; PANDA, R.; JANES, V., **Ferroelectric Ceramics: Processing, Properties and Applications**, Department of Ceramic Science and Engineering, 1999.

SAFRAN, S. A., **Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes**. New York, Addison-Wesley Publ.Co., 1994.

SALVADOR, M. A., **Análise de superfície de filmes finos poliméricos utilizando técnicas de processamento de imagens**. 2009. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais - Área de concentração: Análise e seleção de materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais. 2009.

SANG-JIN CHO, JIN-HYO BO., Characteristics of multilayered plasma- polymer thin films using toluene and TEOS by PECVD. **Micro-eletronic Engineering**, 89, 19 – 22, 2012.

SANTOS, D. C. R., **Efeito da Implantação Iônica por Imersão em Plasma em Filmes de Hidrocarbonetos Polimerizados a Plasma**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, FEG/UNESP, 2004.

SCIBAN, M., KLASNJA., Wood sawdust originates materials as absorbents of heavy metals ions. **Holz Roh Werkst.**; v.62, p.69-73, 2004.

SILVA, J. H. D., **Propriedades Ópticas e Vibracionais de JLigas Amorfas de Si1 – xNx:H Preparadas por Sputtering de radiofreqüência**. Dissertação de Mestrado, IFGW – UNICAMP, 1987.

SILVA, J. H. D., **Propriedades Ópticas e de Transporte Elétrico de Filmes Amorfos Semicondutores do Tipo III – V**. Tese de Doutorado em Ciências, IFGW – UNICAMP, 1994.

SIMÕES, A. Z., **Preparação e caracterização de filmes finos de LiNbO₃ dopado com Mg e KNBO₃ depositados por dip ou spin coating através do método dos precursores poliméricos (método Pechini)**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual Paulista – Campus de Araraquara, 2003.

SIMÕES, A. Z.; CAVALCANTE, L. S.; MOURA, F.; BATISTA, N. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A., Struture, microstruture, ferroelectric/electrochemical properties and retention characteristics of [Bi_{1-x} Nb_x] thin films. **Applied Physics A**, 109 (2012) 703 – 714.

TAUC, J, Inc: **Optical Properties of solids**, F. Abeles (ed), North Holland, Amsterdam, (1972).

TSAI, H. C. e BOGY, D. B. J., **Vac. Sci. Technol.**, A 5, 3287p. (1987).

TEIXEIRA A. P. G C. **Caracterização topográfica e estrutural de filmes poliméricos provenientes de acetileno (C₂H₂) depositados a plasma sobre substratos lisos e rugosos**. 2003. 71 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2003.

LANFORD, W. A; RAND, M. J., **J. Appl. Phys.**, 49, 2473p. (1988).

WATTS, J. F; WOLSTENHOLME, J., **An Introduction of Surface Analysis by XPS and AES**, New York, Wiley, 2008.

WEYER, L. G.; LO, S. C., **Handbook of Vibrational Spectroscopy**, Wiley, New York, 2006.

WEMPLE, S. H.; DIDOMENICO, M., Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials. **Phys. Rev. B**, v.3, p. 1338-1351, 1971.

WOOTEN, F., **Optical Properties of Solids**, Academic Press, Inc. New York, (1992).

WU, S., Calculation of interface tension in polymer system. **Journal of Polymer Science C**; v, 34. p.19, 1971.

XU, Y.; BERGER, P. R.; CHO, J.; TIMMENS, R. B., Capacitance-Voltage characterization of pulsed plasma polymerized allylamine dielectrics for flexible polymeric field effect transistors. **Journal of Electronic Materials**, 33(10), 1240 – 1247 (2004).

YAAKOV, Z., Work of adhesion of sessile drop to a clean surface. **Journal of Colloid and Interface Science**; v. 313, p.602, 1999.

YANG, C.O.; XA, Y., Paper; wet performance and ester crosslinking of wood, pulp cellulose by polycarboxylic acids. **Journal of Applied Polymer Science**; v.76, p. 649-056, 1998.

YASUDA, H., **Plasma Polymerization**. Orlando, Academic Press. Inc. 1985.

YASUDA, H., Plasma for modifications of polymers **Journal of Macromolecules Sci. Part A Chem.**; v, 10, p.383 - 420, 1976.

YASUDA, H; BUMGARNER, M. O. MARSH, H. C. MOROSOFF, N., Plasma polymerization of some organic compounds and properties of the polymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Chem.**; v. 32, p.195 – 224, 1976.