

PAULO AUGUSTO DE FARIA SILVA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE FILMES
SINTETIZADOS MEDIANTE TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO E
IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMAS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais.

ORIENTADORA: **PROF^A. DRA. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL.**

CO-ORIENTADOR: **PROF. DR. NILSON CRISTINO DA CRUZ.**

GUARATINGUETÁ
2004

DADOS CURRICULARES

PAULO AUGUSTO DE FARIA SILVA

NASCIMENTO 11.04.1972 – Guaratinguetá – SP

FILIAÇÃO Álvaro Silva

Emilia de Faria Silva

1987/1992 Curso Técnico em Mecânica

Fundação Paula Sousa – ETESG – Guaratinguetá

1997/2001 Graduação em Licenciatura em Física

UNESP- Guaratinguetá

2002/2004 Curso de Pós Graduação, nível de Mestrado em Engenharia Mecânica

Área de Projetos e Materiais – UNESP- Guaratinguetá

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Prof^a Dr. Elidiane Cipriano Rangel, pelo total apoio, pela confiança, paciência, discussões e revisão da minha tese, pois sem a mesma isso não seria possível.

Aos professores Nilson Cristino da Cruz, Sergio João Crnkovic, Rogério Pinto Mota e Roberto Yzumi Honda, pelas valiosas discussões sobre os resultados experimentais, mais principalmente pelo apoio e amizade nas horas difíceis.

A Prof^a Dra Annette Gorenstein (Unicamp) pelos ensaios de perfilometria realizado nas amostras, meu muito obrigado.

Aos professores Maurício Algatti e Amorim por todo incentivo.

Aos meus amigos de curso: Deborah, Ana Paula, Priscila, Thomas Barone, Simone Alberigi, Robinson (tx), Erica Freire e Úrsula pelo apoio e companheirismo.

Aos meus amigos de laboratório: Galhardo e Fátima, por toda colaboração.

Aos meus pais Álvaro Silva e Emilia de Faria Silva e meus irmãos pelo incentivo apoio e compreensão nas horas difíceis.

A uma pessoa muito especial, Sandra Maria Zangrandi, minha namorada que soube ter calma, paciência, carinho e compreensão, muitas vezes abrindo mão de passeios e de seus momentos de descanso para a concretização das minhas metas.

A todos que por algum motivo possa ter me esquecido, meu muito obrigado.

A Deus, por permitir conhecer pessoas brilhantes e de desenvolver trabalhos que auxiliam a ciência e o ensino.

Este trabalho contou com apoio das seguintes entidades:

CAPES – Bolsa concedida

FAPESP – Apoio financeiro na compra de todo o equipamento utilizado neste trabalho.

“O cientista não estuda a natureza porque ela é útil; estuda-a porque se delicia com ela, e se delicia com ela porque ela é bela. Se a natureza não fosse bela, não valeria a pena conhecê-la e, se não valesse a pena conhecê-la, não valeria a pena viver”

Poincaré

FARIA, P.A.F. **Propriedades mecânicas e tribológicas de filmes sintetizados mediante técnica de deposição e implantação iônica por imersão em plasmas.** 2004. 67f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

1. RESUMO

Neste trabalho, a técnica de implantação iônica e deposição por imersão em plasmas foi utilizada para a síntese de filmes finos de polímero com características distintas dos preparados pelo método convencional de PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Plasmas de radiofrequência (13,56 MHz) de benzeno e de misturas de acetileno/argônio e metano/argônio foram empregados. Para promover bombardeamento iônico do filme em crescimento, os substratos foram polarizados com pulsos de alta tensão negativa (25 kV). A frequência e o ciclo de trabalho dos pulsos foram variados simultaneamente entre 0 - 125 Hz e 0 – 1, respectivamente. Investigou-se o efeito destes parâmetros nas propriedades dos filmes. Com as técnicas de nanoindentação e nanoriscos, avaliou-se as propriedades mecânicas (dureza, e parâmetro de resistência plástica) e tribológicas (coeficiente de atrito e resistência ao risco) dos filmes. A composição elemental foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e a rugosidade por imagens de microscopia de varredura de força atômica. Resultados revelam a presença de oxigênio atmosférico em todas as amostras e que esta incorporação cresce com a intensidade do bombardeamento iônico. Houve aumento de mais de duas vezes na dureza e de cerca de oito vezes no parâmetro de resistência plástica dos filmes quando os parâmetros de pulso foram aumentados de 0 - 125 Hz (0 – 1). Para esta mesma faixa, a rugosidade e o coeficiente de atrito diminuíram enquanto a resistência ao risco aumentou. Pôde-se constatar também que a taxa de deposição e a pressão dos gases afetam as características dos polímeros. Filmes mecanicamente mais resistentes foram obtidos quando plasmas de hidrocarbonetos diluídos em argônio foram empregados. Por outro lado, o aumento na pressão dos

gases induziu queda na dureza como consequência da diminuição da energia média dos íons implantados. Estes resultados mostram que o crescimento de filmes mediante bombardeamento iônico é benéfico para as propriedades mecânicas e tribológicas de polímeros.

FARIA, P.A.F. **Mechanical Properties and tribológicas of films synthesized by deposition technique and ionic implantation by immersion in plasmas.** 2004. 67f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

ABSTRACT

In this work, plasma immersion ion implantation and deposition was employed to prepare thin polymer films with properties different from those synthesized by the conventional PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) technique. Radiofrequency (13.56 MHz) benzene, acetylene/argon and methane/argon glow discharges were employed. To promote ion bombardment of the growing layer, the substrates were biased with high voltage negative pulses (25 kV). Pulse frequency and duty cycle were simultaneously varied between 0 – 125 Hz and 0 – 1, respectively. It was investigated the effect of such parameters on the film properties. Nanoindentation and nanoscratch techniques allowed the evaluation of mechanical (hardness and plastic resistance parameter) and tribological (friction coefficient and scratch resistance) properties of the films. Elemental composition was assessed by X-ray photoelectron spectroscopy while roughness was evaluated from scanning probe microscopy images. Results reveal the presence of atmospheric oxygen in all the samples and that such incorporation grows with the bombardment intensity. Hardness increased more than twice and plastic resistance parameter around eight times as the pulse parameter was enhanced from 0 – 125 Hz (0 – 1). In the same range, roughness and friction coefficient decreased while the scratching resistance increased. It could be also verified the influence of the deposition rate and gas pressure on the film characteristics. Films mechanically more resistant were obtained as hydrocarbon plasmas were diluted in argon. On the other hand, the enhancement of the gas pressure induced fall in the hardness due to the lowering of the ion mean energy. The results showed that ion bombardment during film deposition is beneficial to the mechanical and tribological properties of polymers.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO	
2	O PLASMA	03
2.1	DEFINIÇÃO E MÉTODOS DE EXCITAÇÃO	03
2.2	CLASSIFICAÇÃO DOS PLASMAS	06
2.3	POLIMERIZAÇÃO A PLASMA	07
2.4	MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO	10
2.5	TIPOS DE DESCARGAS E REATORES	12
2.5.1	TIPOS DE REATORES	12
2.5.1.1	REATORES PARA DESCARGAS EXCITADAS POR TENSÃO CONTÍNUA	12
2.5.1.2	REATORES PARA DESCARGAS EXCITADAS POR TENSÃO VARIÁVEL	13
3	IMPLANTAÇÃO IÔNICA	
3.1	TÉCNICAS DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA	15
3.2	EFEITOS DA IMPLANTAÇÃO IÔNICA NA ESTRUTURA POLIMÉRICA	18
3.3	IMPLANTAÇÃO IÔNICA E DEPOSIÇÃO POR IMERSÃO EM PLASMAS	20
4	DETALHES EXPERIMENTAIS	23
5	TÉCNICAS DE ANÁLISE	

5.1	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X	27
5.2	NANOINDENTAÇÃO E NANORISCOS	30
5.3	MICROSCOPIA DE VARREDURA DE FORÇA ATÔMICA	34
5.4	PERFILOMETRIA	34
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	
6.1	CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DEPOSITADOS A PARTIR DE BENZENO	36
6.1.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESPESSURA	36
6.1.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS	43
6.2	EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO PLASMA NA DUREZA DOS FILMES	57
7	CONCLUSÕES	60
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
	REFERÊNCIAS	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Processos envolvidos na geração e manutenção de uma descarga elétrica.	04
FIGURA 2.2	Mecanismo de crescimento por etapas rápidas proposto por Yasuda.	09
FIGURA 2.3	Mecanismos que ocorrem durante um processo de polimerização a plasma.	10
FIGURA 2.4	Representação esquemática de reatores do tipo diodo em configuração vertical (a) e horizontal (b).	13
FIGURA 2.5	Representação do acoplamento indutivo em torno do reator (a) e em torno de um apêndice do reator (b).	14
FIGURA 3.1	Representação esquemática da implantação iônica por imersão em plasma.	16
FIGURA 3.2	Processo de evolução temporal da bainha de íons do plasma durante a aplicação do pulso.	17
FIGURA 3.3	Representação esquemática dos processos de entrelaçamento (a), insaturação (b) e degradação da cadeia (c).	19
FIGURA 3.4	Ciclo de trabalho	22
FIGURA 4.1	Aparato experimental utilizado para a síntese de filmes pela IIDIP.	23
FIGURA 4.2	Foto do reator utilizado neste trabalho.	24
FIGURA 5.1	Ilustração esquemática do experimento de XPS.	28
FIGURA 5.2	Espectro XPS de um filme de benzeno preparado por PECVD e subsequentemente implantado com íons de argônio.	29
FIGURA 5.3	Curva característica de carga em função da profundidade (carga e descarga) obtida em um processo de nanoindentação.	31
FIGURA 5.4	Nanoindentador Hysitron Triboindenter.	33
FIGURA 5.5	Representação do processo de construção de um degrau para determinação da espessura de filmes.	35
FIGURA 6.1	Ciclo de trabalho dos pulsos em função da frequência dos pulsos de polarização.	36

FIGURA 6.2	Espessura dos filmes em função dos parâmetros dos pulsos empregados na IIDIP.	37
FIGURA 6.3	Espectros XPS de alta resolução da linha do C 1s de filmes depositados com diferentes parâmetros de pulso.	39
FIGURA 6.4	Razão atômica O/C em função dos parâmetros de pulso.	41
FIGURA 6.5	Curvas de carga e descarga de nanoindentações realizadas em filmes sintetizados com diferentes pulsos de polarização.	43
FIGURA 6.6	Imagens de superfícies preparadas com pulsos de diferentes frequências e indentadas com cargas de 1500 μ N.	45
FIGURA 6.7	Dureza dos filmes em função da profundidade da camada analisada.	46
FIGURA 6.8	Representação esquemática da propagação da tensão em torno da ponta do indentador.	47
FIGURA 6.9	Dureza dos filmes em função dos parâmetros de pulso.	48
FIGURA 6.10	Parâmetro de resistência plástica dos filmes em função dos parâmetros do pulso.	49
FIGURA 6.11	Topografia dos filmes depositados por PECVD (a) e pela IIDIP com pulsos de 63 Hz (b) e 125 Hz (c).	50
FIGURA 6.12	Rugosidade dos filmes em função dos parâmetros dos pulsos.	52
FIGURA 6.13	Imagens da superfície riscada com cargas entre 20 e 400 μ N para as amostras preparadas com diferentes parâmetros dos pulsos.	54
FIGURA 6.14	Resistência ao risco em função dos parâmetros e ciclo de trabalho.	55
FIGURA 6.15	Coefficiente de atrito dos filmes em função da profundidade de penetração da ponta.	56
FIGURA 6.16	Dureza de filmes preparados a partir de plasmas de diferentes composições, variando-se os parâmetros de pulso.	57

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1	Energia Típica de Ligações Moleculares	05
TABELA 1.2	Energias de Ionização de Algumas Espécies	06
TABELA 4.1	Condições empregadas na deposição de filmes pela IIDIP	25
TABELA 6.1	Proporção de diferentes ligações de C no filme em função dos parâmetros empregados no processo de IIDIP	40

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de polímero depositados a plasma representam uma classe de materiais extremamente atrativos devido às suas propriedades únicas e a seu baixo custo de produção. Filmes homogêneos, uniformes, livres de defeitos e com espessuras controladas podem ser facilmente obtidos pelo processo de polimerização a plasma. As propriedades destes materiais são fortemente dependentes das condições de deposição, possibilitando a síntese de filmes com características específicas. Como consequência, há um vasto campo de aplicações práticas que incluem revestimentos ópticos, eletrônicos e biológicos.

Entretanto, polímeros a plasma são mecanicamente frágeis. A adesão a diversos substratos é fraca e a tensão interna gerada no processo de deposição é geralmente significativa. Além disto, eles são macios e pouco resistentes a riscos e ao desgaste. Estes fatores limitam a espessura máxima do filme depositado e algumas de suas aplicações. A obtenção de filmes, com propriedades mecânicas melhoradas, tem importantes implicações práticas.

A implantação iônica (ZIEGLER et al., 1988), também chamada de irradiação ou bombardeamento iônico, vem se destacando nos últimos anos, como uma técnica poderosa para a modificação das propriedades da região próxima da superfície de polímeros. Essencialmente, a implantação iônica consiste na geração de íons, na sua aceleração e implantação em sólidos. Este processo é bem estabelecido e geralmente realizado em implantadores iônicos, inicialmente desenvolvidos para o processamento de semicondutores (KRÖTZ et al., 1993; DEMICHELIS, 1995; SHEN, 1995). Estes equipamentos promovem implantação com alto grau de pureza, uniformidade e repetibilidade. Entretanto, eles são extremamente caros e limitados para certos tipos de tratamento.

Com o intuito de solucionar problemas apresentados pela implantação com feixe de íons, Conrad (1987) e Tendys (1988) desenvolveram uma técnica alternativa de bombardeamento iônico: a implantação iônica por imersão em plasmas, IIP. Nesta técnica, o sólido é colocado diretamente em contato com a fonte de íons: o plasma.

Pulsos de alta tensão negativa são aplicados na amostra pelo porta-amostra. Íons da descarga são atraídos pelo potencial negativo e implantados no alvo com energias que dependem das características dos pulsos, assim como dos parâmetros do plasma (CONRAD, 2000 cap. 1) (XUCHU, BAOYIN E CHU, 1996).

Atualmente, a IIP vem sendo empregada para a modificação de filmes finos durante o processo de deposição, conferindo propriedades únicas ao sólido sintetizado. Esta técnica é conhecida como implantação iônica e deposição por imersão em plasmas, IIDIP (CONRAD, 1987). O processo é essencialmente o mesmo da IIP com exceção que o plasma é estabelecido a partir de compostos metálicos ou orgânicos que formam filmes. Durante o tempo ligado dos pulsos, há bombardeamento iônico. No período entre os pulsos, há deposição de uma camada, como ocorre na polimerização a plasma. Assim, o filme é modificado durante o seu crescimento. A densidade, textura, morfologia assim como propriedades que dependem da microestrutura do material como óticas, elétricas e mecânicas, são fortemente afetadas pelos parâmetros da IIDIP.

Neste trabalho, utilizou-se a IIDIP para a deposição de filmes com propriedades mecânicas e tribológicas melhoradas. Amostras foram depositadas a partir de plasmas de benzeno, polarizando-se o porta substrato com pulsos de 25 kV negativos. Avaliou-se o efeito dos parâmetros dos pulsos (frequência e ciclo de trabalho) na composição química, estrutura molecular, propriedades mecânicas (dureza, módulo de elasticidade) e tribológicas (coeficiente de atrito e resistência a risco) dos filmes. Em um estudo seguinte, dois novos conjuntos de filmes foram preparados, utilizando-se plasmas de diferentes composições: acetileno-argônio e metano-argônio. Investigou-se a influência da composição do plasma de deposição na dureza das amostras.

2. O PLASMA

2.1 Definição e Métodos de Produção

O termo plasma descreve o estado de gás ionizado, onde elétrons, espécies carregadas positivamente, átomos e moléculas em estados neutros e excitados coexistem. O plasma pode ser criado de várias formas, mas em geral surge quando um gás está sujeito a condições severas como altas temperaturas (>10.000 K), ou a um campo elétrico (YASUDA, 1985, cap. 4).

A definição clássica de plasma limita o termo a um vapor ou gás, apreciavelmente ionizado, que conduz eletricidade e é ao mesmo tempo, eletricamente neutro, fluídico, quente e viscoso. Atualmente, a definição de plasma é menos restritiva, denota um gás parcialmente ionizado, um complexo gasoso que deve conter elétrons, íons de qualquer polaridade, átomos gasosos e moléculas no estado fundamental e excitado. A princípio, a concentração de íons e elétrons no plasma deve ser a mesma e os plasmas são ditos eletricamente neutros. Desta forma, o plasma pode ser frio.

Em laboratórios, plasmas são geralmente produzidos em câmaras de vácuo contendo gases ou vapores orgânicos a baixa pressão (10^{-1} a 10^3 Pa). Em virtude da facilidade de geração e manutenção, são utilizados campos elétricos contínuos ou alternados com baixa (60 Hz), média (> 60 Hz a KHz) ou alta (MHz a GHz) frequência (INAGAKI, 1996, Cap. 1).

Elétrons livres presentes no gás são acelerados pelo campo elétrico, ganhando energia. De uma forma geral, a energia média dos elétrons do plasma encontra-se entre 2 e 4 eV, que corresponde a altas temperaturas (22.400 – 44.800 K). Entretanto, como os elétrons não se encontram em equilíbrio termodinâmico com o gás, a temperatura do plasma é próxima da ambiente. Assim, o plasma é frio – plasma de baixa temperatura.

Espécies neutras (átomos e moléculas) não são diretamente afetadas pelo campo elétrico, mas podem ser excitadas, ionizadas e fragmentadas por colisões inelásticas

com elétrons rápidos. A Figura 2.1 mostra os principais processos envolvidos na geração e manutenção da descarga luminescente.

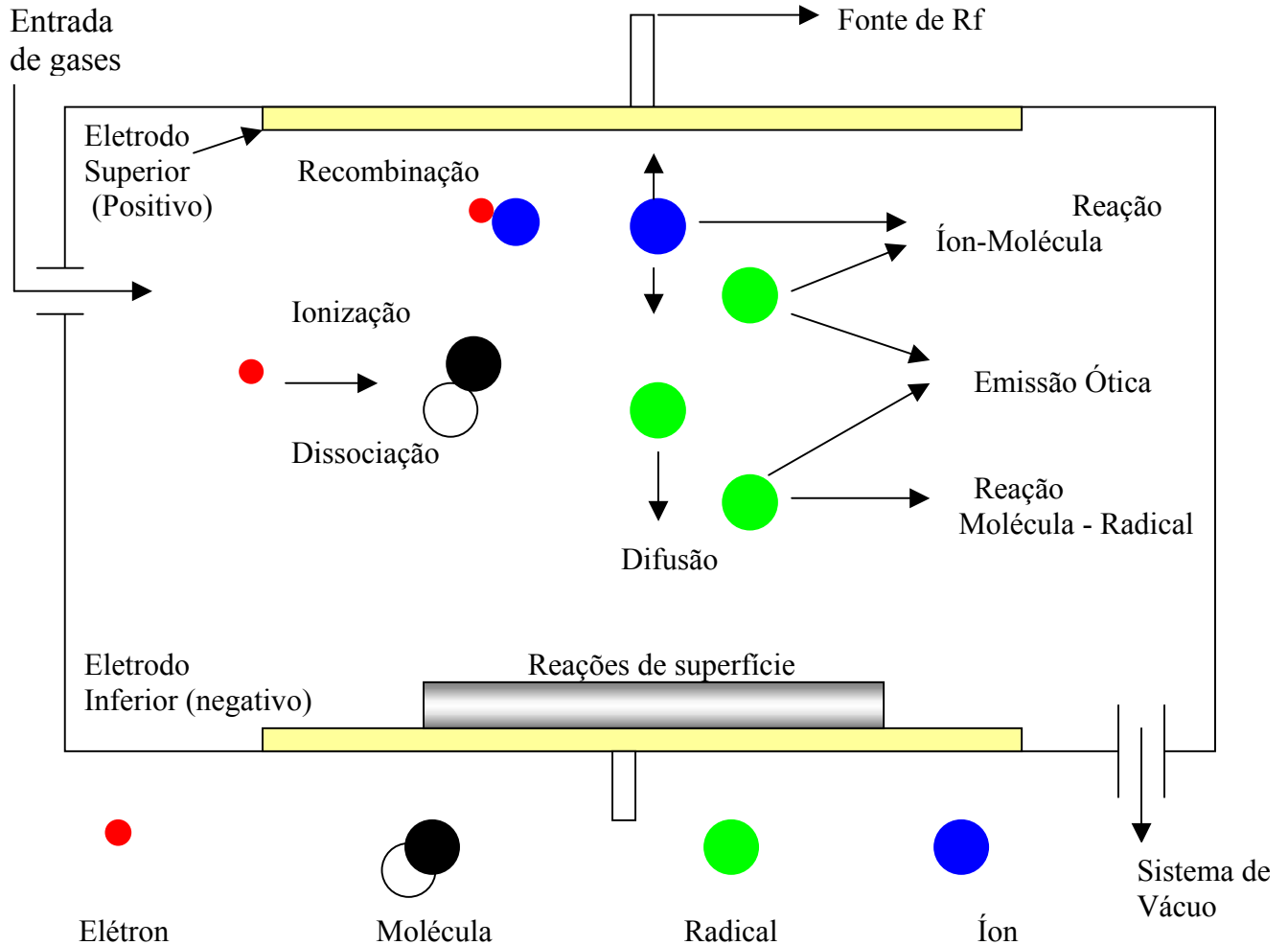


Figura 2.1 - Processos envolvidos na geração e manutenção de um plasma de descarga elétrica

Espécies excitadas são geradas quando a energia depositada na colisão é suficiente para promover elétrons dos átomos para níveis mais elevados. Contudo, os estados excitados são pouco estáveis, e os elétrons tendem a retornar ao estado fundamental, devolvendo a energia excedente na forma de fótons. Este processo é o responsável pelo surgimento de uma região luminescente entre os eletrodos e pela denominação **descarga luminescente** atribuída ao plasma.

Íons são gerados pela remoção de elétrons de átomos ou moléculas quando a energia transferida na colisão é suficiente para tal.

A ionização de uma molécula por colisões com elétrons acelerados é um processo essencial para gerar um plasma. Porém, é prematuro assumir que a ionização seja o processo elementar. É importante também, reconhecer a diferença entre a ionização de átomos e de moléculas, particularmente as moléculas orgânicas. Elétrons de baixa energia e aqueles que sofrem colisões não centradas, não podem ionizar as moléculas. Entretanto, eles possuem energia suficiente para fragmentá-las (Tabela 2.1), gerando moléculas orgânicas dissociadas - radicais livres - em estados neutros ou carregados. Como tais espécies são geralmente muito reativas, elas desencadeiam reações químicas.

A ionização de uma molécula orgânica é muito mais complexa do que a ionização de um átomo. Pode-se estimar a extensão das reações secundárias associadas com a ionização, pela comparação das energias necessárias para as reações secundárias e a energia de ionização de uma molécula.

Tabela 2.1 – Energia típica de ligações moleculares.(eV)

Observação: $1\text{eV} \cong 1,16 \times 10^4 \text{ K}$

Espécie	Energia de Ligação (eV)	Espécie	Energia de Ligação (eV)
C - C	3,61	C = O	7,78
C = C	6,35	C - F	5,35
C - H	4,30	C - Cl	3,52
C - N	3,17	N - H	4,04
C = N	9,26	O - H	4,83
C - O	3,74	O - O	4,52

Tabela 2.2 - Energias de ionização de algumas espécies.

Observação: $1\text{eV} \cong 1,16 \times 10^4 \text{ K}$

Átomos	Energia de Ionização (eV)	Átomos/Moléculas	Energia de Ionização (eV)
H	13,56	CH ₄	12,60
He	24,59	C ₂ H ₂	11,40
C	11,27	C ₂ H ₄	10,50
N	14,53	C ₃ H ₆	11,50
O	13,62	Si	8,15
F	17,42	Ar	14,76
Ne	21,57	Cl	12,97

A fragmentação de ligações químicas em moléculas ocorre com uma frequência muito maior do que a formação de íons. Isto ocorre devido às diferentes energias envolvidas nestes processos. As Tabelas 2.1 e 2.2 mostram as energias típicas de dissociação e ionização de algumas espécies. De acordo com Bell (1974), a concentração de radicais livres em plasmas é geralmente de cinco a seis ordens de grandeza maior que a de íons. Em outras palavras, a quebra das ligações não ocorre como uma consequência da ionização de moléculas, mas ocorre simultaneamente a ela.

2.2 Classificação dos Plasmas

Baseado em sua composição química, isto é, no tipo de gás utilizado no processo, o plasma pode ser dividido em três grandes grupos: reativos, não-reativos e polimerizantes ou formadores de polímeros.

Os plasmas reativos são estabelecidos a partir de gases como N_2 , O_2 , SF_6 , que reagem quimicamente, mas não formam depósitos em seu estado puro. Espécies ativadas da descarga interagem com átomos do material e são incorporadas em sua estrutura. Este processo pode ser acompanhado pela emissão de outras espécies, alterando, portanto a composição química do sólido exposto ao plasma.

Entretanto, dependendo das condições de excitação, plasmas reativos podem promover remoção ao invés de incorporação de espécies químicas. Como será detalhado na seção 2.4, a remoção de material pode ocorrer por dois processos distintos: **o etching e o sputtering**.

Plasmas não reativos são aqueles gerados a partir de gases inertes monoatômicos como o argônio, que podem ionizar outras moléculas ou remover material. Entretanto, eles não são consumidos em reações químicas. A modificação da composição química neste caso ocorre pelo processo de transferência de energia entre espécies do plasma e da superfície.

Finalmente, os plasmas formadores de polímero são gerados a partir de compostos orgânicos e de suas misturas com gases reativos e nobres. Neste caso há formação de uma camada sólida sobre todas as superfícies expostas ao plasma, processo conhecido como deposição de filmes a plasma.

2.3 Polimerização a Plasma

Quando plasmas são estabelecidos a partir de gases ou misturas de gases contendo compostos orgânicos, há formação de um material semelhante a um polímero em todas as superfícies em contato com a descarga. Neste sentido, o processo é chamado polimerização a plasma, e o produto formado de polímero a plasma (INAGAKI, 1996, Cap. 2).

Muito embora trabalhos com plasmas de vapores orgânicos tenham se iniciado em 1870, os filmes de polímero eram considerados produtos indesejáveis das

descargas. Somente a partir de 1960, investigações sistemáticas destes materiais e da técnica de deposição foram conduzidas.

Em plasmas, moléculas unitárias do composto orgânico, também chamado de monômero, são dissociadas pela ação de elétrons energéticos em fragmentos ativados. Como estes fragmentos são muito reativos, eles podem se recombinar, originando moléculas de grande peso molecular. Estas, por sua vez, podem ser novamente dissociadas pela ação do plasma, sendo que sucessivas dissociações e recombinações podem ocorrer antes que a espécie seja depositada. A Figura 2.2 ilustra os possíveis mecanismos de crescimento por polimerização em etapas rápidas, **PCER** (YASUDA, 1985, Cap.6).

Analisando-se a Figura 2.2, nota-se a existência de dois caminhos para o crescimento do polímero: o **ciclo I** e o **ciclo II**. No primeiro, o processo é iniciado por um monoradical e no segundo por um diradical.

Na reação (2.0) o monoradical M_i^* e a espécie M se juntam formando um outro radical $M_i - M^*$. Na reação (2.1) o monoradical M_i^* recombina-se com o monoradical M_j^* , formando uma molécula neutra. As reações (2.2) e (2.4) são reações de recombinação de um monoradical com um biradical, formando um novo monoradical. Há também a possibilidade de recombinação entre biradicaís (2.5), formando um outro biradical $*M_k - M_j^*$. As espécies resultantes de quaisquer destas reações podem reiniciar o ciclo como novas espécies ativadas pelo plasma ou ainda ser incorporadas como material depositado.

A deposição ocorre quando a partícula alcança uma superfície e é adsorvida por perder energia cinética ou formar uma ligação química. O grande número de vias de deposição resulta em um material com estrutura altamente desordenada e sem uma unidade básica de repetição.

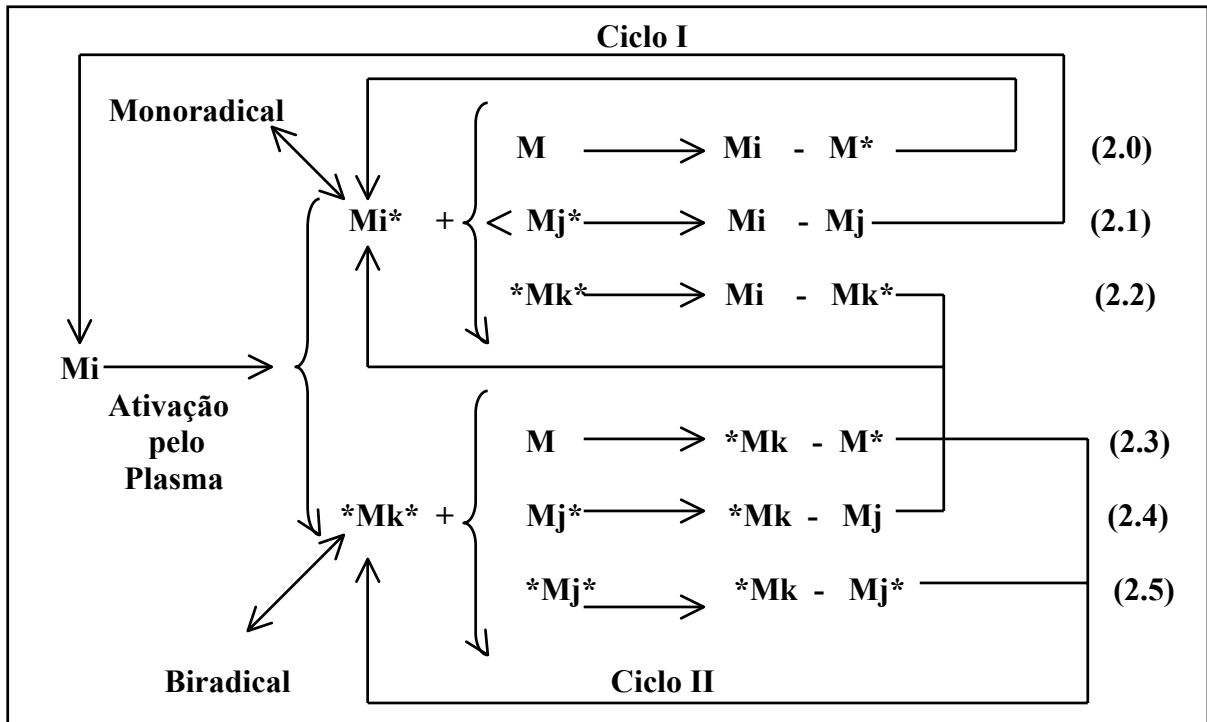


Figura 2.2 – Mecanismos de crescimento por etapas rápidas proposto por Yasuda.

Filmes depositados a plasma também são chamados de polímeros, muito embora suas propriedades sejam diferentes dos polímeros convencionais. Eles também são constituídos por cadeias carbônicas, entretanto, o grau de entrelaçamento e ramificação é muito maior que nos polímeros convencionais.

No processo de polimerização convencional, unidades do monômero de partida se unem consecutivamente, sem que haja alteração na estrutura química das mesmas. Diz-se que a polimerização convencional ocorre a nível molecular. Neste caso, o polímero é constituído por cadeias longas, com baixo grau de entrelaçamento e ramificação, fornecendo elasticidade ao material.

Como na polimerização a plasma o grau de fragmentação molecular pode ser elevado, diz-se que a deposição ocorre em nível atômico. Como consequência, não há uma unidade de repetição mínima e a estrutura molecular do composto orgânico geralmente não é evidenciada no material sintetizado. Neste processo, há melhor conformação das espécies durante a deposição, gerando filmes uniformes, livres de defeitos e brilhantes.

As propriedades dos polímeros a plasma são dependentes dos parâmetros de deposição. Variando-se, por exemplo, composição química, pressão, potência e

frequência de excitação, fluxo dos gases, geometria do reator, etc., alteram-se os parâmetros de plasma (tempo de residência, energia e densidade média dos elétrons e íons do plasmas, etc.) e conseqüentemente os mecanismos de deposição. Portanto, pode-se obter filmes com propriedades adequadas para uma série de aplicações práticas. Estas incluem camadas isolantes ou condutoras para a fabricação de dispositivos eletrônicos, filmes transparentes e absorvedores para aplicações óticas, materiais hidrofílicos e hidrofóbicos para embalagens alimentícias, dispositivos biológicos e membranas permosselativas para separação de compostos e refinamento (MORROSOFF, 1990, Cap. 1).

2.4 Mecanismo de Polimerização

Durante a deposição, muitas reações ocorrem simultaneamente no sistema de polimerização a plasma. Dois processos competitivos co-existem durante a formação do polímero: a polimerização propriamente dita e a ablação. Esta é a concepção do **CAP (competitive ablation and polymerization)**, mecanismo que foi proposto por Yasuda (1985) e é ilustrado na Figura 2.3.

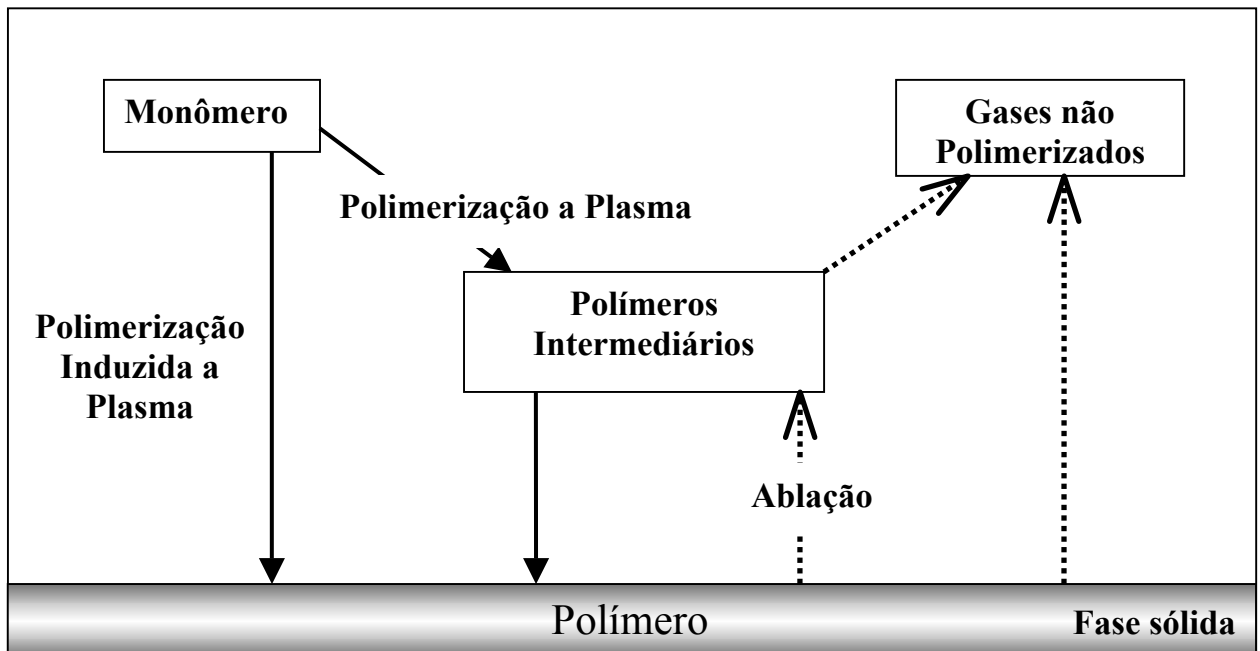


Figura 2.3 – Mecanismos que ocorrem durante um processo de polimerização a plasma.

No esquema da Figura 2.3, pode-se identificar dois processos de deposição: a **polimerização induzida a plasma** e a **polimerização a plasma**.

A **polimerização induzida a plasma** é essencialmente uma polimerização convencional. Moléculas do monômero ativadas pelo plasma agrupam-se consecutivamente através do mecanismo de propagação de cadeia. Quando a deposição ocorre preferencialmente por este mecanismo, a estrutura do monômero é preservada no filme. Entretanto, este processo ocorre somente quando a estrutura do monômero é polimerizável.

Na **polimerização a plasma** ou **polimerização atômica**, o monômero sofre intensa fragmentação por ação do plasma. Há recombinações de espécies ativadas, formando aglomerados de alto peso molecular na fase plasma. Estes são chamados de polímeros intermediários, que podem ser depositados pela ação da gravidade ou forças eletrostáticas, reativados pelo plasma ou ainda removidos do reator pelo sistema de vácuo. Quando este mecanismo de deposição é predominante, a estrutura do filme não apresenta unidades de repetição, mas ao invés disto, é completamente desordenada.

O processo de remoção ou **ablação**, pode ocorrer pelo método químico de **etching** (MOROSOFF, 1990) ou físico de **sputtering** (YASUDA, 1981). No primeiro, espécies reativas do plasma interagem quimicamente com espécies da superfície, formando grupos voláteis que são ejetados do sólido. Já no **sputtering**, espécies com alta energia cinética da descarga transferem energia para a superfície, rompendo ligações químicas e liberando espécies para a fase gasosa. Os produtos gasosos gerados tanto pelo **etching** quanto pelo **sputtering** podem ser reativados e incorporados como material depositado ou ser removidos como subprodutos gasosos.

O **etching** é mais comumente observado em plasmas contendo oxigênio, flúor e cloro, enquanto o **sputtering** (YASUDA, 1981), ocorre em plasmas que possuem espécies massivas e não reativas, como por exemplo, argônio. Ambos os processos são muitas vezes indesejáveis por danificarem a superfície do sólido. Entretanto, existem casos onde eles são convenientes como em processos de limpeza de superfícies (COHEN et al., 2000), técnicas de deposição e análise de materiais

(SUBRAMANYAM, NAIDU, UTHANNA, 2000), tecnologia de semicondutores (EDGAR et al., 2000), entre outros.

Portanto, a taxa segundo a qual o filme é depositado é um balanço entre a taxa de polimerização e de ablação do material. Ajustando-se os parâmetros de deposição pode-se controlar o grau de importância de cada um destes processos e então, as características do material resultante.

2.5 Tipos de Descargas e Reatores

Com o objetivo de se conseguir condições otimizadas de descarga, isto é, condições que resultem em filmes com propriedades desejadas, diferentes tipos de excitação e reatores são utilizados no processo de polimerização a plasma.

2.5.1 Tipos de Reatores

Processos de plasma são geralmente conduzidos em reatores com formato de tubo cilíndrico, nos quais são dispostos eletrodos internos ou externos, dependendo do tipo de excitação empregada (contínua ou variável).

2.5.1.1 Descargas Excitadas por Tensão Contínua

As descargas de tensão contínua necessitam de eletrodos internos à câmara. O plasma fica normalmente confinado entre eles. Os eletrodos são duas placas paralelas, preferencialmente planas e circulares, que caracterizam o acoplamento capacitivo.

Os eletrodos podem ser dispostos horizontal ou verticalmente, conforme ilustrado na Figura 2.4. O diâmetro dos eletrodos e a distância entre eles devem ser ajustados de modo a garantir uma distribuição uniforme de campo elétrico.

A saída para o sistema de bombeamento geralmente é na base, e a entrada do gás precursor e do monômero pode ser feita na base, no centro ou sobre os eletrodos.

Os polímeros podem ser depositados sobre substratos colocados em um dos eletrodos ou entre os dois eletrodos, como mostra a Figura 2.4. Porém as taxas de

deposição são maiores próximas à superfície dos eletrodos, onde o plasma é mais intenso.

2.5.1.2 Descargas Excitadas por Tensão Variável

As descargas geradas por sinais alternados de alta frequência não necessitam de eletrodos internos. Os eletrodos podem ser curvados para se ajustarem ao tubo cilíndrico de vidro, e criar um campo perpendicular ao eixo do reator. Eles também podem ser colocados em torno da câmara de vácuo, como dois anéis, criando um campo elétrico paralelo. Em qualquer dos dois casos, o gás precursor do monômero deve entrar por um lado e sair por outro.

Um outro arranjo possível é ilustrado na Figura 2.5(a). Enrola-se uma bobina em torno do reator. A passagem de corrente elétrica na bobina induz um campo elétrico entre suas extremidades. Neste caso, o acoplamento é denominado indutivo e a descarga é mais intensa na região da bobina. Uma maneira de minimizar a falta de homogeneidade causada por esta configuração é colocar a bobina num apêndice do reator principal, como mostra a Figura 2.5(b).

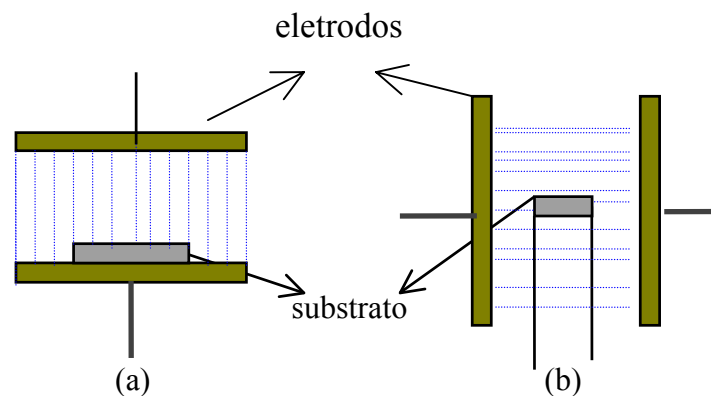


Figura 2.4 – Representação esquemática de reatores do tipo diodo em configuração vertical (a) e horizontal (b).

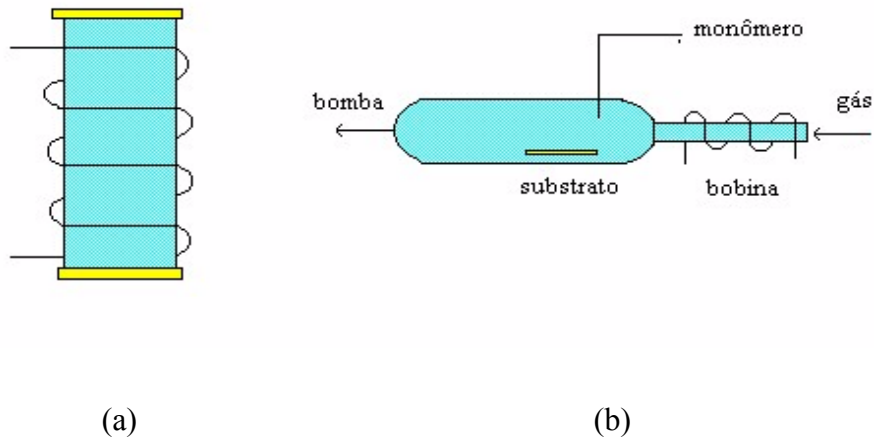


Figura 2.5 - Representação do acoplamento indutivo em torno do reator (a) e em torno de um apêndice do reator (b).

Assim, embora o fluxo do monômero se desvie do apêndice, o plasma se propaga para dentro do reator. Como a ativação das espécies do plasma é realizada dentro do apêndice, os gases devem ser introduzidos por ele.

3. IMPLANTAÇÃO IÔNICA

3.1 Técnicas de Implantação de Iônica

A implantação iônica é uma técnica de tratamento que permite a alteração controlada das propriedades de sólidos. Neste processo, a amostra é bombardeada com íons, cujas energias variam de décimos a milhões de eV. As modificações são devidas à alteração composicional, induzida pela introdução de impurezas, ou pelo rearranjo estrutural, induzido pela transferência de energia dos íons projetéis para o alvo.

Na verdade, a implantação iônica foi inicialmente desenvolvida para dopar semicondutores. O efeito físico de transferência de energia era considerado indesejável por promover desordem na estrutura cristalina. Somente em anos mais recentes, o efeito físico da implantação foi considerado como uma técnica poderosa para o tratamento de materiais.

Na implantação iônica convencional com feixe, íons são gerados em plasmas, extraídos por um campo eletrostático, separados por um filtro de massa, acelerados e implantados no material alvo. As modificações induzidas nas propriedades de materiais por este processo são fortemente dependentes da massa, energia e dose de íons (que indica o número de íons implantados por unidade de área). As características do alvo também definem o grau de alteração induzida. Em polímeros, por exemplo, as ligações químicas são mais fracas que em metais. Assim, o grau de modificação induzida pela implantação iônica é geralmente maior que em metais, cerâmicas e semicondutores

Algumas limitações fundamentais para o uso mais difundido da implantação iônica convencional em larga escala e altas doses são o tempo de tratamento, o custo e a complexidade associada com a geração e varredura do feixe. A manipulação de peças complexas, como ferramentas, pode ser complicada a um custo muito elevado.

Tentando contornar tais inconvenientes, Conrad et al. (1987) propuseram uma técnica híbrida de implantação iônica: a implantação iônica por imersão em plasmas,

IIP. Este processo de tratamento de materiais tem a capacidade de superar as limitações da implantação convencional pela produção de altas doses de íons de maneira simples, rápida, eficiente e com custo relativamente menor.

Na IIP, pulsos de alta tensão negativa são aplicados em sólidos imersos no plasma. Íons positivos do plasma são acelerados pelo potencial elétrico negativo sendo implantados no alvo com energias que variam de centenas a milhares de eV. A Figura 3.1 ilustra um típico processo de IIP.

Como a IIP é um processo intrinsecamente pulsado, há evolução do plasma durante a aplicação do pulso, como mostrado na Figura 3.2. Num curto período após a aplicação do pulso, os elétrons do plasma são repelidos para longe da superfície da peça, “descobrimo” os íons. Durante esta fase, os íons permanecem essencialmente parados devido à sua grande inércia. Esta camada uniforme inicial é chamada de matriz de íons da bainha (SCHEUER et al., 1990). Somente elétrons são deslocados de forma que o potencial elétrico na borda mais externa da bainha é zero. A espessura da matriz iônica (s_0), aumenta com a tensão aplicada (V) e diminui com a densidade do plasma (n_e).

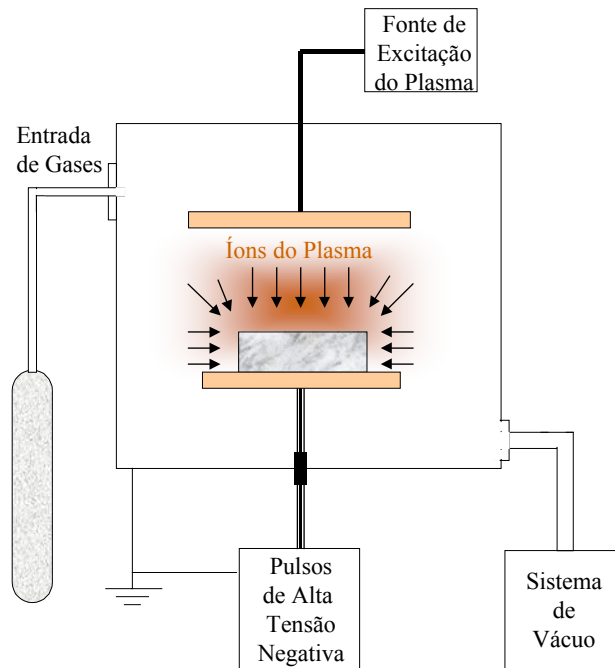


Figura 3.1 – Representação esquemática da implantação iônica por imersão em plasma.

Numa escala de tempo maior, geralmente alguns microsegundos, os íons do plasma são acelerados através da bainha pelo potencial elétrico em direção à superfície da peça. À medida que os íons são implantados, o desequilíbrio de cargas repele mais elétrons para longe do alvo, forçando, portanto, a expansão da bainha para “descobrir” mais íons. O comprimento do pulso e a densidade de íons do plasma são geralmente ajustados para que a bainha permaneça entre os eletrodos. A pressão do gás é mantida baixa de forma a evitar perda de energia dos íons por colisões, à medida que são acelerados através da bainha. No intervalo entre os pulsos, íons são realocados próximos à peça por difusão ou ionização.

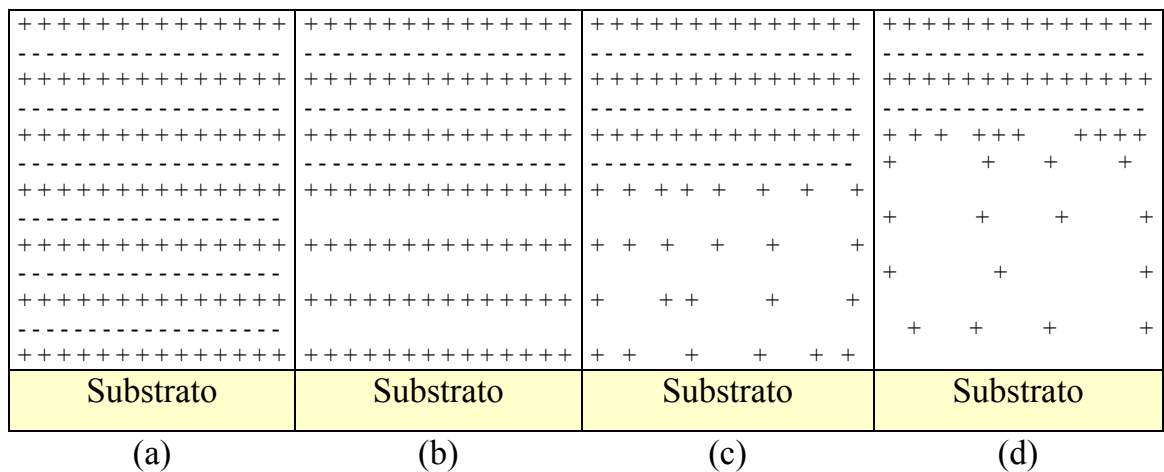


Figura 3.2 – Processo de evolução temporal da bainha de íons do plasma durante a aplicação do pulso: (a) $t = 0$, condição inicial; (b) $t \approx 5$ ns, repulsão de elétrons que se encontram na proximidade do substrato, formando a matriz iônica; (c) $t \approx 1$ μ s, bainha quase estável, fluxo de íons limitados pela carga espacial da bainha; (d) $t \approx 10$ μ s, bainha expandida, fluxo de íons limitado pela carga espacial.

Portanto, a fração de íons implantados, dependerá dos parâmetros do plasma e das características do pulso de alta tensão. Estes podem ser otimizados de forma a proporcionar tratamentos adequados e conseqüentemente, materiais apropriados para determinadas aplicações práticas.

A IIP não causa modificações dimensionais na amostra, pois é geralmente realizada a baixas temperaturas. Assim que o pulso é aplicado, íons são acelerados

simultaneamente para todas as superfícies da amostra. Conseqüentemente, a manipulação da peça não é necessária. O tempo de tratamento e os custos são drasticamente reduzidos, especialmente quando comparados com irradiações utilizando feixe de íons. Como grandes áreas podem ser implantadas simultaneamente, as densidades de corrente dos íons podem ser mantidas baixas para evitar os problemas de superaquecimento, algumas vezes encontrados nos bombardeamentos com feixe .

3.2 Efeitos da Implantação Iônica em Polímeros

Recentes trabalhos demonstram que as propriedades de polímeros são fortemente afetadas pela implantação iônica. Observa-se aumento na molhabilidade, no desempenho mecânico e tribológico dos polímeros irradiados com feixe de íons (LEE; RAO, MANSUR, 1996). Tais modificações são atribuídas às alterações da estrutura química e topografia superficial.

Quando um íon penetra em um material, ele é continuamente desacelerado até que sua energia torna-se muito baixa, e ele deixa de se mover. O freamento dos íons ocorre pela transferência de energia em colisões inelásticas com elétrons e elásticas com núcleos. Nas colisões com a nuvem eletrônica do polímero (freamento eletrônico), a energia dissipada é suficiente para promover excitações, ionizações, vibrações e fragmentações de ligações químicas. Formam-se, entre outras espécies, radicais livres ou ligações pendentes que desempenham papel marcante nas modificações induzidas pela implantação iônica.

Radicais livres são espécies instáveis que tendem a ser consumidas pela própria estrutura. Em polímeros este fenômeno pode ocorrer pela reticulação, isto é, pela recombinação de radicais em cadeias vizinhas, unindo-as por uma ligação covalente. A Figura 3.3 exemplifica esquematicamente um processo de entrelaçamento também conhecido como reticulação. Outra maneira de consumo de radicais pela estrutura polimérica é através da formação de ligações de carbono insaturadas (duplas e triplas), também esquematizada na Figura 3.3.

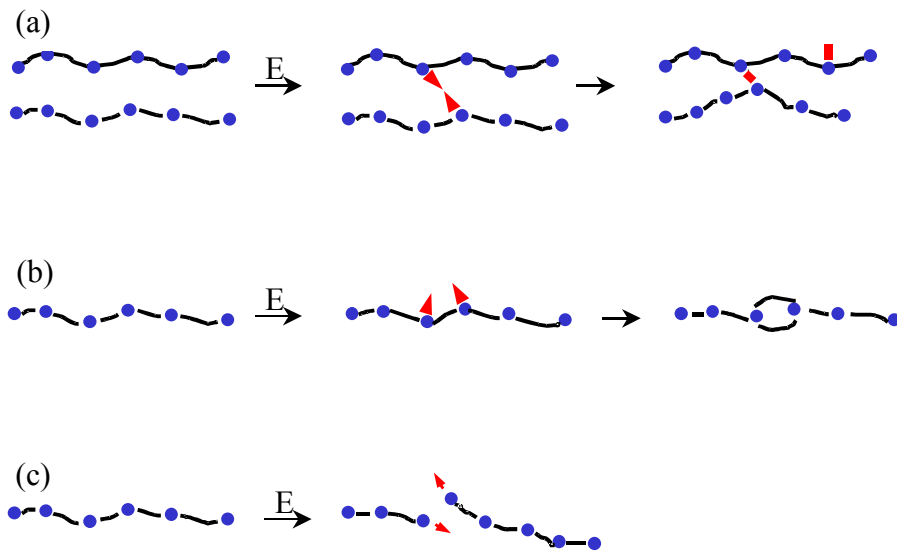


Figura 3.3 – Representação esquemática dos processos de entrelaçamento (a), insaturação (b) e degradação da cadeia (c).

Por outro lado, quando os íons sofrem colisões com os núcleos atômicos (freamento nuclear), ocorrem deslocamentos de átomos de suas posições, promovendo quebra das cadeias carbônicas (Figura 3.3c). Há liberação de espécies químicas de alto peso molecular e fragilização da estrutura polimérica.

Se o freamento nuclear é o mecanismo de desaceleração predominante, o resultado é a degradação da cadeia polimérica. Entretanto, se o freamento eletrônico é o processo mais importante, a estrutura carbônica torna-se fechada e coesa. Criam-se pontos de ancoramento, que retém o movimento das cadeias e melhoram a estabilidade dimensional do polímero. Consequentemente aumenta-se a rigidez mecânica e demais propriedades a ela relacionadas, como a dureza, o módulo de elasticidade e a resistência ao desgaste (DONG; BELL, 1997).

O aumento no grau de entrelaçamento aumenta a densidade e altera a permeabilidade do material, afetando a molhabilidade superficial (FOERCH; KILL; WALZAK, 1994). As propriedades elétricas e óticas de polímeros também são fortemente afetadas pela implantação iônica (RANGEL et al., 2000; WANG et al., 2000). Pode-se dizer então, que o tipo e a intensidade das modificações são

dependentes da proporção de energia dissipada pelos processos eletrônico e nuclear.

Em geral, os freamentos eletrônicos e nucleares ocorrem simultaneamente em um processo de implantação iônica. Entretanto, um deles é predominante para determinado tipo de estrutura polimérica e para os parâmetros de implantação utilizados. Enquanto na implantação iônica convencional, o efeito da irradiação depende diretamente da espécie, energia, fluência e das características do alvo (NASTASI, 1996), na IIP estes parâmetros são controlados pelos parâmetros do plasma e dos pulsos:

a) Parâmetros do plasma: pressão, frequência e potência de excitação, tempo de exposição e composição química do plasma.

b) Características dos pulsos: amplitude, frequência, comprimento e formato (triangular, quadrado, senoidal, etc.) dos pulsos.

Na IIP, a amplitude dos pulsos determina a aceleração ou energia dos íons. O tempo de exposição, juntamente com a frequência e tempo de duração dos pulsos, determinam a dose dos íons. Já o tipo de gás empregado (inerte, reativo) determina a espécie de íons implantados. Quando compostos orgânicos são adicionados, o processo de IIP é modificado, conforme detalhado na próxima seção.

3.3 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasmas

É bem estabelecido que plasmas de compostos orgânicos e organometálicos e de suas misturas com gases reativos e nobres resultam na deposição de filmes finos (YASUDA, 1985). Da mesma forma, sabe-se que as propriedades de sólidos são amplamente modificadas quando expostas a implantação por imersão em plasmas de gases reativos e nobres (CONRAD, 1987; TENDYS et.al.,1988).

Quando o processo de implantação iônica por imersão em plasmas é conduzido utilizando-se um gás ou composto que polimerize, resultados diferentes são obtidos. Este processo é conhecido como implantação iônica e deposição por imersão em plasmas, IIDIP, (CONRAD, 2000) e vem sendo amplamente utilizado para a deposição de filmes com características bastante atrativas.

De acordo com esta técnica, o substrato é colocado em contato com um plasma de um gás ou composto que resulte em depósito. Simultaneamente ao estabelecimento da descarga, pulsos de alta tensão negativa são aplicados ao substrato de modo que a deposição do filme ocorra mediante o bombardeamento iônico.

No período entre os pulsos, há polimerização de espécies de baixa energia presentes no plasma. Durante os pulsos, íons são atraídos pelo potencial negativo e implantados no sólido, conforme ocorre na IIP. Nos instantes iniciais do processo, a implantação promove incorporação de espécies da descarga no substrato, resultando em uma interface filme/substrato diluída. A implantação direta e de recuo são características da IIDIP e resultam em uma camada do substrato gradualmente misturada com o material do filme (VOLZ et al., 1999; ANDERS et al., 1994). Esta região é a principal responsável pela melhoria na adesão devido a redução na diferença estrutural entre os dois materiais. Este processo também diminui a tensão mecânica induzida no filme durante o seu crescimento (MONTEIRO, 1999).

À medida que o filme cresce, os íons não alcançam mais o substrato e são implantados na camada recém depositada. Neste caso, o ciclo de implantação iônica não contribui mais para a diluição do material do substrato, mas é essencial para as propriedades do filme em crescimento.

Assim como na IIP, as propriedades dos filmes são dependentes dos parâmetros empregados para excitar o plasma e das características dos pulsos de polarização. Dentre eles, o ciclo de trabalho dos pulsos, C_T , (ANDERS et.al,1995) é um parâmetro que indica a contribuição das fases de bombardeamento iônico e deposição num processo de IIDIP, e é definido como:

$$C_T = \frac{t}{(t + t_d)} \quad (3.1)$$

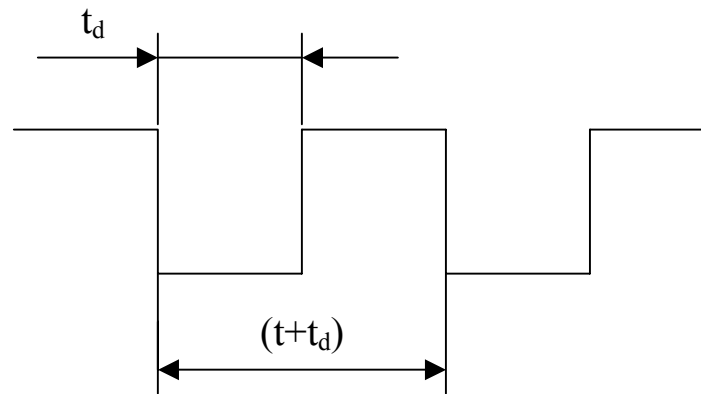


Figura 3.4 - Representação de pulsos ideais (com tempos de subida e descida nulos). Nesta representação $t+t_d$ representa o tempo total e t_d o tempo desligado do pulso.

onde t é a largura do pulso (tempo ligado) e t_d é o tempo entre pulsos consecutivos. Amostras preparadas com altos ciclos de trabalho, isto é, com valores de t grandes comparados a t_d , possuem o processo de implantação mais efetivo. Neste caso, a formação de filmes ocorre a taxas muito baixas. Para ciclos de trabalho pequenos, isto é, para longos períodos entre pulsos consecutivos, o processo de deposição é favorecido.

Portanto, controlando-se os parâmetros envolvidos na IIDIP, define-se a influência dos processos de deposição e bombardeamento e assim, as características do material resultante.

4. DETALHES EXPERIMENTAIS

A Figura 4.1 ilustra o sistema empregado no processo de síntese de filmes finos de polímero pela IIDIP. Este equipamento é constituído por um reator ou câmara de vácuo cilíndrica de aço inoxidável de 21,5 cm de diâmetro e 24,5 cm de altura (Figura 4.2). Existem oito extensões laterais, dispostas perpendicularmente ao eixo de simetria do sistema e diametralmente opostas entre si. As extensões laterais permitem o acoplamento de janelas óticas, válvulas para a injeção de gases, saídas para o sistema de bombeamento de baixo e alto vácuo, além de possibilitar o acoplamento de sondas para o diagnóstico da descarga.

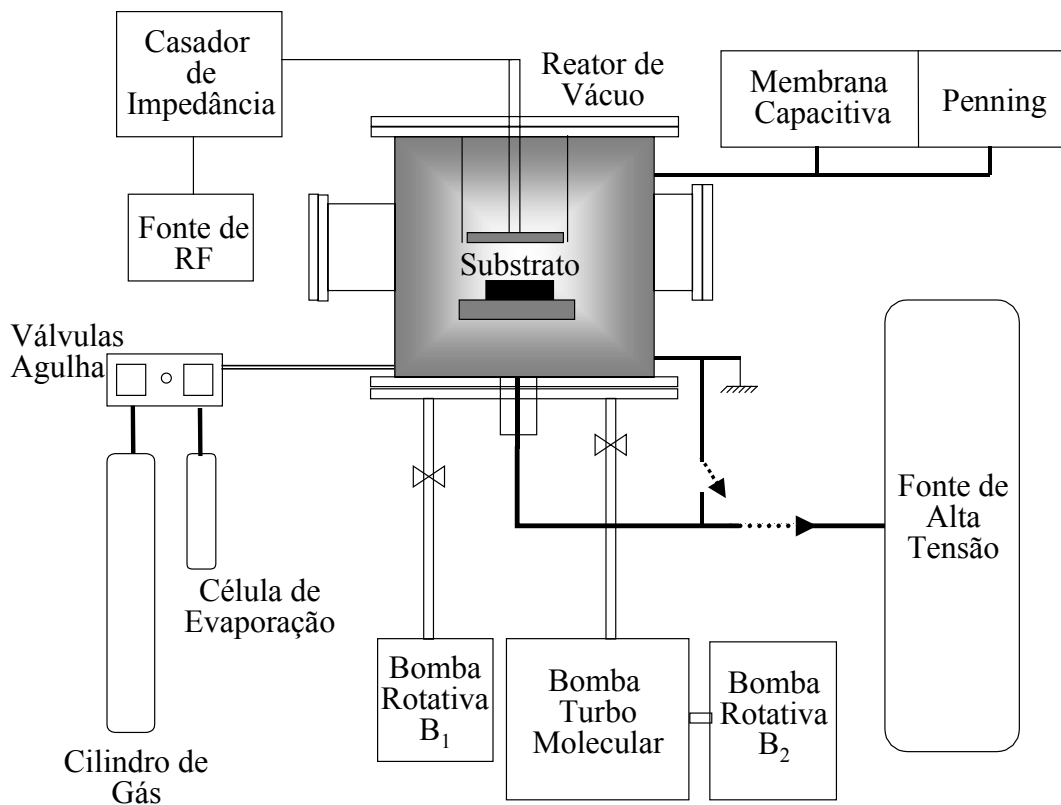


Figura 4.1 - Aparato experimental utilizado para a síntese de filmes pela IIDIP.

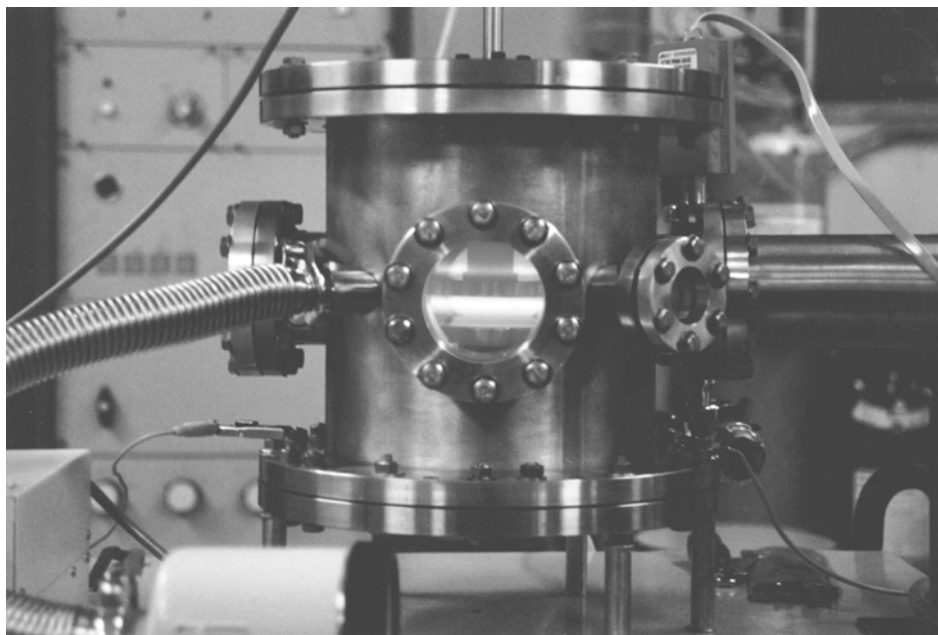


Figura 4.2 – Foto do reator utilizado neste trabalho.

Dentro do reator, dois eletrodos de aço inoxidável planos e paralelos são acoplados capacitivamente a uma fonte de radiofrequência Tokyo Hy — Power (RF-300), através de um circuito casador de impedância Tokyo Hy (MB-300). O eletrodo inferior é utilizado como porta-amostras.

O eletrodo superior é envolto por uma carcaça aterrada para concentrar o plasma na região entre os eletrodos. O suporte do eletrodo inferior é de nylon, tornando-o eletricamente isolado das paredes da câmara. Uma haste de cobre percorre toda a extensão do suporte de nylon, permitindo a polarização do porta amostras.

Antes da ignição do plasma, a câmara é evacuada por uma bomba rotativa ($18 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) e por uma turbomolecular (250 ls^{-1}). A pressão de base chega a 10^{-3} Pa , que é baixa o suficiente para proporcionar processamentos de boa qualidade. Medidores de pressão do tipo Penning ($1\text{-}10^{-5} \text{ Pa}$) e de membrana capacitiva (10^{-1} a 10^3 Pa), são empregados para monitorar a pressão no reator. Compostos líquidos como o benzeno, são acondicionados em células de evaporação. Estas são acopladas às flanges do reator através de válvulas agulha e conectores NW. O gradiente de pressão entre a câmara de vácuo e a célula de evaporação, permite que o composto seja evaporado para o reator.

Usando este sistema é possível preparar filmes por PECVD, limpar superfícies através de processos de etching e sputtering e tratar materiais pela exposição a

plasmas, pela IIP e IIDIP. Para proporcionar polimerização de filmes e limpeza de superfícies, os substratos são colocados no eletrodo aterrado e a descarga é estabelecida pela aplicação de radiofrequência ao eletrodo superior. Para experimentos de IIP, a descarga também é excitada pelo eletrodo superior, mas o porta amostras não é mais aterrado. Ele é polarizado com pulsos de alta tensão negativa enquanto as paredes do reator são aterradas (Figura 4.1).

Após o procedimento de limpeza, gases ou vapores orgânicos são admitidos no reator. A pressão de trabalho é ajustada controlando-se o fluxo de entrada de gases e a taxa de bombeamento do sistema. Assim, a bomba rotativa permanece continuamente operante durante o processo de deposição.

Neste trabalho, plasmas de radiofrequência (13,56 MHz) de benzeno, acetileno-argônio e metano-argônio foram empregados para preparar filmes pela IIDIP. As condições de deposição dos filmes são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Condições empregadas na deposição de filmes pela IIDIP.

	1	2	3
Composição dos Plasmas	C ₆ H ₆ (Benzeno)	C ₂ H ₂ + Ar (Acetileno)	CH ₄ + Ar (Metano)
Proporção dos Gases	100%	98,3% Ar e 1,7% C ₂ H ₂	65% Ar e 35% CH ₄
Pressão Total (Pa)	0,3	0,59	2,0
Potência (W)	8	45	20
Frequência do Plasma (MHz)	13,56	13,56	13,56
Tempo de Exposição (s)	1200	1500	3600
Características dos Pulsos de Polarização			
Formato	Tipo Dente de Serra		
Magnitude (kV)	25	25	25
Frequência (Hz)	2 – 125	2 – 125	2 – 125
Ciclo de Trabalho	0 - 1	0 - 1	0 - 1

Para prevenir a formação de uma interface filme-substrato não modificada, o porta amostras foi polarizado simultaneamente ao estabelecimento do plasma. Um gerador de pulsos da Carl Zeiss (UBI2), fornecendo sinais com frequências entre 2 e 125 Hz, foi utilizado para tal. Neste equipamento, a variação da frequência do pulso é acompanhada por mudanças no ciclo de trabalho. Portanto, nos experimentos realizados neste estudo, diferentes parâmetros de pulso representam sinais com diferentes frequências e ciclos de trabalho.

5. TÉCNICAS DE ANÁLISE

5.1 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

As propriedades da superfície e da interface de materiais são de suma importância científica e tecnológica. Por um lado, é importante saber se uma superfície sintetizada possui as características desejadas, seu estado de limpeza e contaminação. Por outro lado, conhecendo-se suas propriedades, tais como elétricas, termodinâmicas, mecânicas e tribológicas, pode-se prever a qualidade do produto final.

Pode-se mencionar como exemplo, o efeito da superfície sobre o desempenho de materiais semicondutores, lentes, janelas e filtros ópticos, revestimentos duros aplicados sobre peças automotivas, desgaste de implantes ósseos, etc. O espalhamento e a adesão de tintas, lubrificantes, culturas biológicas e fluídos corpóreos também são governados pelas propriedades superficiais do material.

Dentre as várias técnicas de análise existentes, a espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) ou *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA), destaca-se pela alta sensibilidade na detecção de espécies químicas presentes na superfície assim como seus estados de ligação.

Em uma análise XPS, a amostra é irradiada em uma câmara de ultra-alto vácuo com raios-X monoenergéticos. A Figura 5.1 ilustra esquematicamente este processo. A radiação incidente fornece energia suficiente para liberar elétrons de camadas mais internas dos átomos do material. É a detecção da energia cinética com que o elétron é liberado que permite identificar seu átomo de origem. A expressão básica que representa este processo é a seguinte:

$$h\nu = E_L + K + \phi \quad 5.1$$

onde $h\nu$ é a energia da radiação incidente, E_L é a energia de ligação do elétron e K sua energia cinética ao ser detectado. O termo ϕ nesta expressão, chamado de função trabalho, é um parâmetro que representa a energia necessária para que o elétron, após liberado, consiga sair do material.

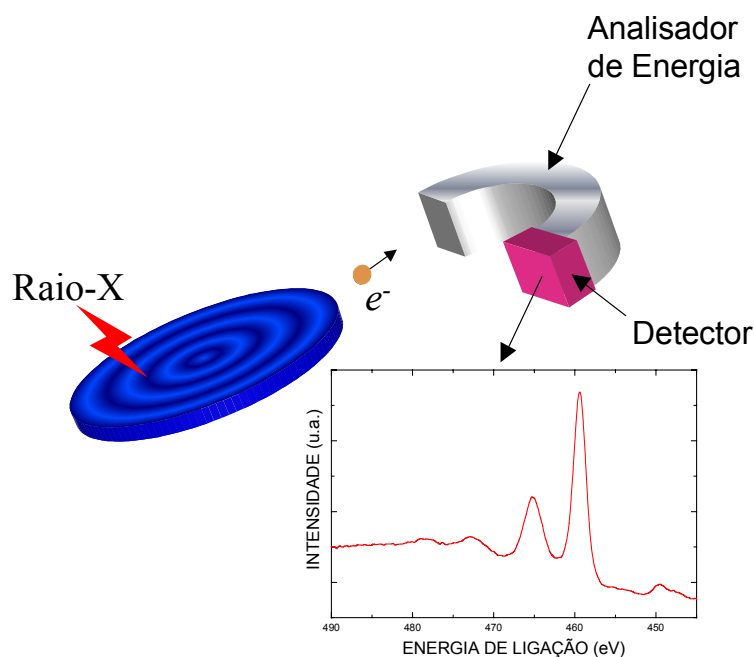


Figura 5.1 – Ilustração esquemática de um experimento XPS.

Em uma análise XPS, a energia da fonte de raios-X é conhecida assim como a função trabalho. Portanto, a medição da energia cinética com que os elétrons deixam a amostra possibilita a determinação de sua energia de ligação. Como cada elemento químico apresenta níveis energéticos bem característicos, elétrons emitidos de diferentes átomos produzem picos em posições distintas do espectro. Mesmo espécies químicas vizinhas na tabela periódica que façam parte de um mesmo composto, podem ser identificadas sem ambigüidades por esta técnica.

Em um espectro XPS como o mostrado na Figura 5.2, é desejável saber não somente quais elementos estão presentes como também sua concentração. A intensidade de um pico neste espectro depende não somente da proporção do elemento

na amostra como também de sua sensibilidade para a absorção de raios-X e do livre caminho médio dos elétrons no sólido. Portanto, comparações diretas das intensidades dos picos não fornecem informações precisas.

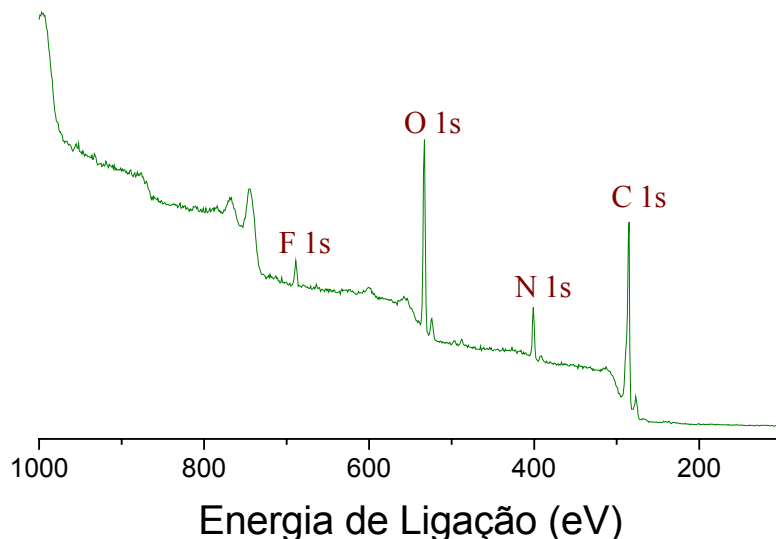


Figura 5.2 – Espectro XPS de um filme de benzeno preparado por PECVD e subsequentemente implantado com íons de argônio. Picos do N 1s, O 1s e F 1s demonstram contaminação do filme.

Estudos experimentais demonstram que cada elemento da tabela periódica apresenta uma determinada sensibilidade para absorção de raios-X (SCOFIELD; 1976), influenciando a intensidade do pico. Já o livre caminho médio aumenta com a energia cinética do elétron (RIGGS ; PARKER,1975) mas depende também do tipo de material analisado. Investigações sistemáticas permitem estimar o livre caminho médio dos elétrons em torno de 15 a 40 Å em óxidos, 5 a 20 Å em metais e 40 a 100 Å em polímeros (para energias típicas utilizadas em XPS). Portanto, conhecendo-se como os dois últimos parâmetros afetam os experimentos, pode-se descontar seus efeitos e então obter informações quantitativas dos elementos químicos presentes.

Outra informação que pode ser extraída de espectros XPS é o estado de ligação do átomo. Isto é possível devido ao fenômeno de deslocamento químico: quando o elemento investigado está ligado a espécies eletronegativas, sua nuvem eletrônica é deslocada em direção a tais espécies. Há redução na blindagem eletrostática do núcleo, aumentando a energia de ligação dos elétrons de níveis mais internos. Elétrons emitidos de átomos que possuem grupos eletronegativos em sua vizinhança, possuem

energias maiores do que se estivessem ligados a espécies menos eletronegativas. Assim, a determinação exata da posição dos picos permite identificação das espécies químicas presentes e dos grupos funcionais a que pertencem.

Muito embora qualquer material possa ser analisado por XPS, esta técnica não é sensível a hidrogênio e hélio. Além disto, espectros XPS não fornecem diretamente o perfil de composição química ao longo da espessura. Entretanto, aliando-a a processos de remoção de camadas por bombardeamento iônico, pode-se obter o perfil de composição química do material.

Em polímeros submetidos a tratamentos superficiais, onde investigações sobre adesão, molhabilidade, lubrificação, impressão, etc, são importantes, XPS torna-se especialmente interessante por acessar somente a região compreendida entre 40 e 100 Å. Isto não é permitido, por exemplo, em técnicas como espectroscopia no infravermelho, que avalia camadas com espessuras da ordem de micrometros.

Neste trabalho as análises XPS foram realizadas em um sistema VG Microtech ESCA 3000 no Laboratório de Superfícies e Interfaces da Universidade Federal do Paraná, com a colaboração do Prof. Dr. Wido Schreiner. Os espectros foram adquiridos a uma pressão de base de 2×10^{-8} Pa, utilizando-se radiação não monocromática $MgK\alpha$. Nestes experimentos, a resolução de energia foi de 0,8 eV. Os filmes foram depositados sobre silício polido e a superfície não foi removida pelo feixe de íons antes das análises. O pico de C 1s, centrado em 284,6 eV, foi tomado como referência para calibração de energia de outras espécies. As regiões do C 1s, N 1s e O 1s foram investigadas com maior resolução e então decompostas em suas componentes, usando um perfil Gaussiano com base linear.

5.2 Nanoindentação e Nanoriscos

As propriedades mecânicas dos filmes investigados neste trabalho foram determinadas por nanoindentação. Esta técnica permite a determinação da dureza, módulo de elasticidade e rigidez de camadas finas sem a interferência das características do sólido utilizado como substrato.

Em um procedimento de nanoindentação, uma ponta de diamante com formato conhecido é posicionada na superfície do sólido e uma carga ou força é controladamente aplicada, fazendo-a penetrar no material. O monitoramento contínuo do deslocamento da ponta à medida que a carga é aplicada permite a construção de curvas de carga e descarga, como a mostrada na Figura 5.3.

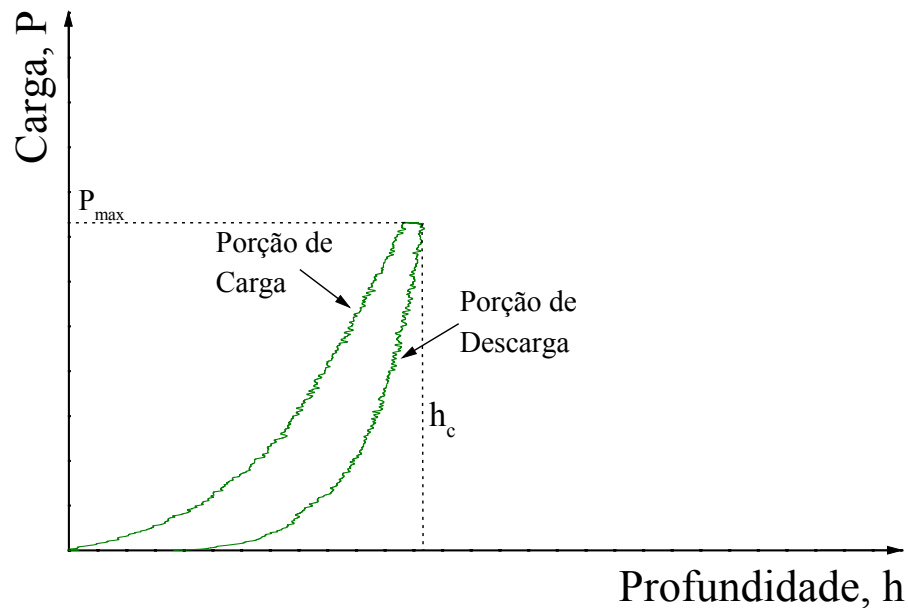


Figura 5.3 – Curva característica de carga em função da profundidade (carga e descarga) obtida em um processo de nanoindentação.

O processo ocorre em três estágios distintos: a primeira etapa diz respeito ao estágio de carregamento quando a carga é aplicada segundo uma determinada taxa até atingir o valor P_{max} , e a penetração h_c . Na segunda etapa, a carga é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, durante o qual ocorrem relaxações no material. Finalmente a última etapa é a do descarregamento, quando a superfície do material se eleva até atingir um valor de profundidade final que é uma função das propriedades elásticas e plásticas do material.

A partir de gráficos como o da Figura 5.3, pode-se determinar h_c , a profundidade de contato para a carga máxima (P_{max}) e então a dureza através da seguinte expressão:

$$h = \frac{P_{\max}}{A} = \frac{P_{\max}}{Ch_c^2} \quad 5.2$$

onde A é a área projetada para a carga máxima e C é a constante de calibração da ponta, igual a 24,5 para um indentador Berkovich ideal. A partir da inclinação ($S = dP/dh$) da porção de descarga dos gráficos de nanoindentação, o módulo de elasticidade reduzido, E_r , pode ser determinado pela expressão:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} S \quad 5.3$$

Neste trabalho, a caracterização das propriedades mecânicas dos filmes foi realizada em um nanoindentador Hysitron Triboindenter (Figura 5.4), instalado no Laboratório de Plasmas da UNESP de Guaratinguetá. Neste equipamento, a carga aplicada à ponta pode ser variada de 1 a 10.000 μN (0,1 a 1 mg) com resolução de 1 nN. Um transdutor capacitivo de três placas é designado para gerar a força e medir o deslocamento da ponta no material com 0,2 nm de resolução. As propriedades mecânicas de filmes ultra finos podem ser determinadas por este equipamento.

Para aumentar a precisão, a constante de calibração da ponta foi calculada através de indentações em uma placa de quartzo padrão, com dureza e módulo de elasticidade conhecidos. Para investigar a dureza em função da profundidade, experimentos foram realizados variando-se a carga máxima aplicada à ponta entre 20 e 700 μN . Tais testes foram realizados em filmes depositados sobre lâminas de vidro.

Através de um programa computacional baseado no método de Oliver and Pharr (OLIVER; PHARR, 1992), as curvas de nanoindentação foram analisadas e as propriedades mecânicas determinadas. Os resultados apresentados neste trabalho correspondem à média aritmética de pelo menos 8 indentações.



Figura 5.4 – Nanoindentador Hysitron Triboindenter.

Além de testes de nanoindentação, o equipamento da Hysitron permite experimentos de riscos. Neste caso, a ponta toca a superfície e através do deslizamento longitudinal, produz riscos com profundidade e extensão controladas pelos parâmetros de trabalho (carga, varredura, velocidade de aplicação da carga, etc).

Com o auxílio de um transdutor capaz de medir a força lateral induzida na ponta deslizante, pode-se determinar o coeficiente de atrito, a resistência ao risco e ao desgaste, assim como obter informações qualitativas sobre a adesão do filme ao substrato. Neste trabalho, riscos foram realizados em forma de rampa, variando-se a carga aplicada à ponta entre 20 e 400 μN e 10 μm de extensão. Investigou-se o coeficiente de atrito e a resistência ao risco para o par tribológico ponta de diamante-filme de polímero.

5.3 – Microscopia de Varredura de Força Atômica

Revestimentos aplicados como camadas protetivas devem possuir, além de outras características, baixa rugosidade. O coeficiente de atrito de um material e conseqüentemente seu desempenho tribológico, está diretamente relacionado com este parâmetro. Além de inviabilizar aplicações tecnológicas, a rugosidade pode interferir em resultados obtidos por algumas técnicas de análise (LOGOTHETIDIS ; POLATOGLU ; VES ,1988) (BRUSIC; GENSHAW ; BOCKRIS ,1972).

De modo a investigar o efeito dos parâmetros de deposição na rugosidade dos filmes, imagens topográficas de superfície foram produzidas utilizando-se o nanoindentador. Quando no modo de contato, este equipamento opera como um microscópio de varredura de força atômica. Neste caso, a ponta varre uma área pré-definida x-y e a topografia da superfície produzem deslocamentos verticais (eixo z) no indentador, que são detectados por um dispositivo piezoelétrico. Através da combinação das informações geradas pela varredura longitudinal e deslocamentos transversais, imagens topográficas da superfície são construídas. Com isto, pode-se determinar a rugosidade, a morfologia e a topografia de sólidos. O imageamento da superfície logo após a indentação ou o risco, fornece informações adicionais sobre o comportamento elástico, propagação de trincas e descolamento de material.

Neste trabalho, imagens de filmes depositados sobre lâminas de vidro foram obtidas utilizando-se o nanoindentador Hysitron. A área varrida pela ponta foi de $54 \mu\text{m}^2$, aplicando-se força constante à ponta de $1,5 \mu\text{N}$.

5.4 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica utilizada para se caracterizar a rugosidade e as dimensões físicas de filmes e estruturas. Tais medidas são realizadas em um equipamento chamado perfilômetro.

Essencialmente, um perfilômetro é constituído por uma ponta de diamante com formato cônico, que pode se movimentar horizontalmente ao longo da superfície de

uma amostra. Nesta varredura, deslocamentos verticais produzidos pela topografia são detectados por um sensor de deslocamento e então digitalizados. Permite-se, assim, o monitoramento do perfil topográfico da amostra.

Para as análises conduzidas no presente trabalho, as amostras foram preparadas sobre lâminas de vidro de microscópio. Para a sua confecção, utilizou-se uma segunda lâmina de vidro como máscara, cuja função era a de prevenir a formação do filme sobre determinada região da superfície do substrato. Formou-se um degrau entre as partes protegida e a exposta ao plasma. A Figura 5.5 ilustra esquematicamente o processo, onde a altura do degrau, h , corresponde à espessura do filme.

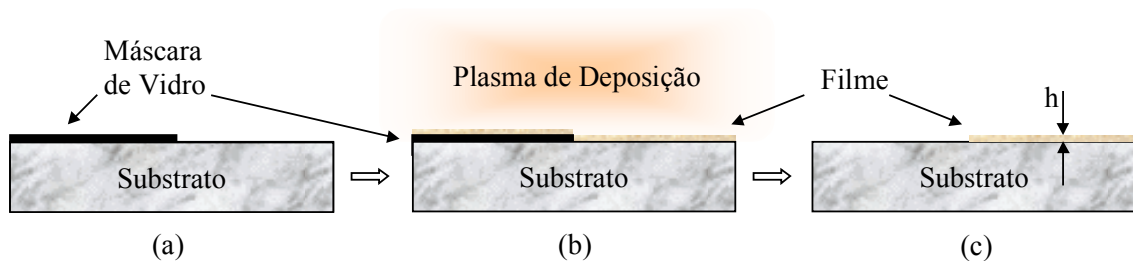


Figura 5.5 – Representação do processo de construção de um degrau para determinação da espessura de filmes (a) máscara cobrindo parte do substrato; (b) deposição de filme sobre o conjunto; (c) configuração final após remoção da máscara.

Amostras preparadas com tal configuração foram então submetidas a análises de perfilometria. Pôde-se avaliar como a espessura dos filmes varia com os parâmetros empregados no processo de deposição. Tais estudos foram realizados em um sistema Alfa-Step Tencor, com a colaboração da Prof^a Dra Annette Gorenstein, do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 – Caracterização de Filmes Depositados a partir de Benzeno

Os filmes investigados nesta etapa do trabalho foram depositados a partir de descargas de radiofrequência (13,56 MHz, 8 W) de benzeno, C_6H_6 . A pressão do vapor de benzeno foi de 0,3 Pa e o tempo de deposição 1200 segundos. A amplitude dos pulsos de alta tensão negativa aplicados ao porta substratos foi de 25 kV com frequências de 2 a 125 Hz.

Investigou-se o efeito da frequência dos pulsos na composição química e nas propriedades mecânicas e tribológicas dos polímeros.

6.1.1 - Composição Química e Espessura.

A Figura 6.1 mostra o comportamento do ciclo de trabalho em função da frequência, ν , dos sinais empregados neste estudo. Analisando-se esta figura nota-se crescimento progressivo de C_T com ν . Conforme discutido na seção 3.3, altos ciclos de trabalho representam maiores contribuições do processo de bombardeamento com relação ao de deposição.

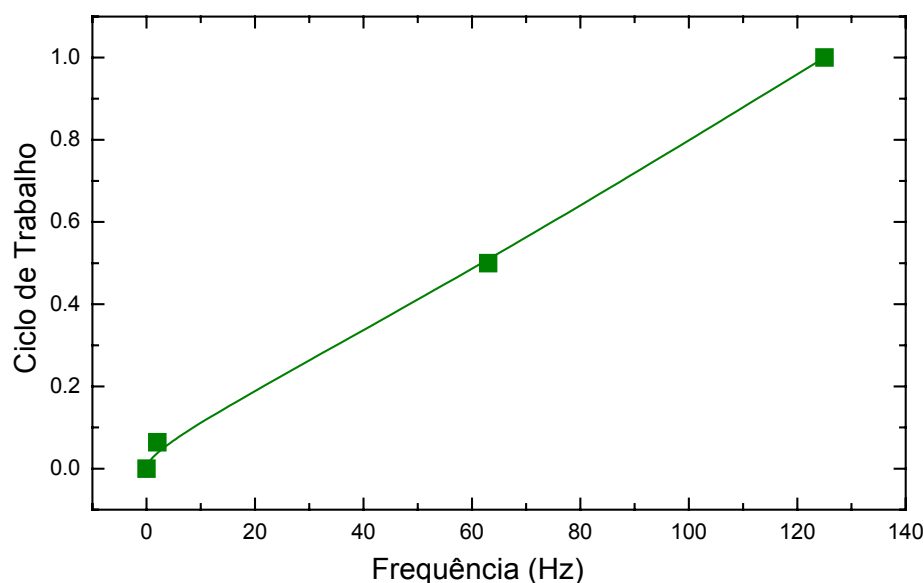


Figura 6.1 – Ciclo de trabalho dos pulsos em função da frequência.

Para o mesmo tempo de bombardeamento, o aumento na frequência dos pulsos resulta em um maior número de íons chocando-se com a camada em deposição. O crescimento de C_T , também eleva a proporção de projéteis alcançando a superfície. Assim, o aumento simultâneo de v e C_T , conforme conduzido neste trabalho, contribui para intensificar a fase de bombardeamento. Os resultados apresentados são discutidos em função deste parâmetro de pulso composto, P .

A espessura dos filmes é mostrada na Figura 6.2 em função de P . O ponto apresentado em $v = 0$ Hz ($C_T = 0$), representa a espessura do filme preparado pelo método convencional de PECVD, ou seja, com o porta amostras aterrado. Como uma tendência geral, a quantidade de material depositado diminui com o crescimento dos parâmetros de pulso. Este resultado é consistente com o aumento da contribuição da fase de bombardeamento com P , aumentando a energia total entregue à superfície em crescimento.

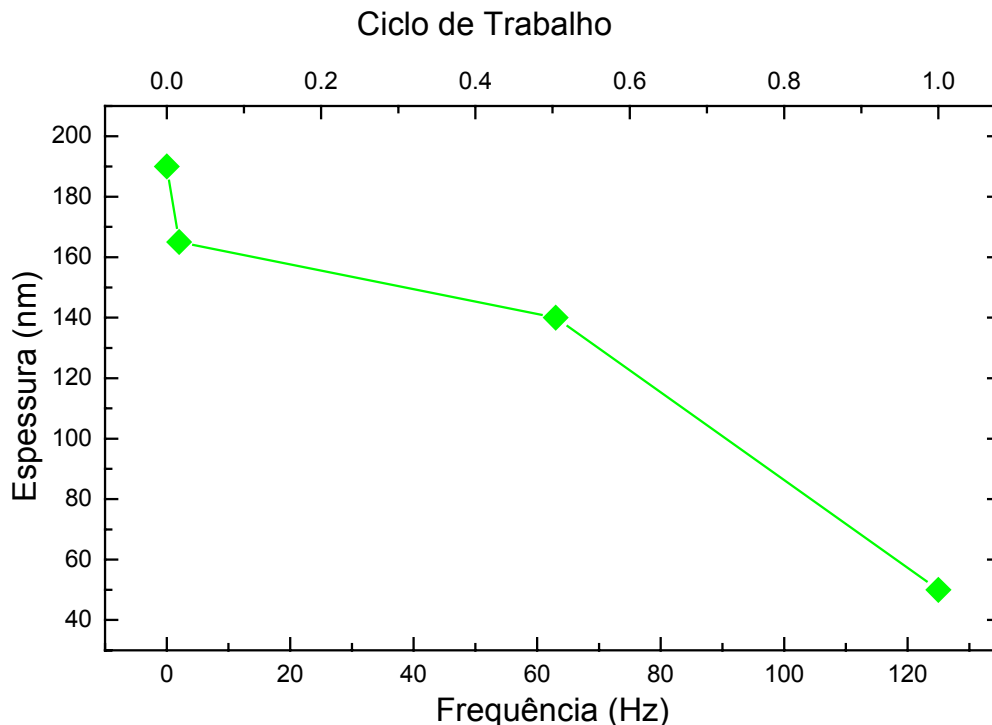


Figura 6.2 – Espessura dos filmes em função dos parâmetros dos pulsos empregados na IIDIP.

Durante o processo de IIDIP, qualquer íon formado no plasma pode ser implantado. Como o plasma foi gerado a partir de benzeno (C_6H_6), espécies como C_x^+ , $C_xH_y^+$ and H^+ são esperadas ser os íons projéteis neste caso. Juntamente com as diferentes massas dos íons, o formato tipo dente de serra dos pulsos gera espécies com uma grande faixa de energias que são então implantadas em diferentes profundidades. Esta característica da IIDIP pode ser tomada como vantajosa como comprovam trabalhos na literatura (SWAIN, et.al, 1997) (RAO; LEE, 1996) que demonstram a otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de polímeros quando implantações consecutivas com íons de mesma energia e diferentes massas são utilizados.

A Figura 6.3 mostra espectros XPS da linha do C 1s para filmes preparados com diferentes parâmetros de pulso. Tais espectros foram decompostos em três Gaussianas centradas em 284,6; 287,2 e 291,6 eV. O primeiro pico é atribuído a grupos C-H enquanto o segundo é relacionado a ligações C-O. A componente de maior energia (291,6 eV) pode ser associada à vibração do anel aromático do benzeno (MACKIE; CASTNER ; FISHER, 1998).

Muito embora oxigênio não tenha sido deliberadamente incorporado no plasma, o pico em 287,2 eV indica a presença deste elemento no filme. A existência de radicais ou ligações pendentes na estrutura de materiais preparados por processos de plasma, induz a incorporação de grupos contendo O através de reações com O_2 e H_2O atmosféricos (YASUDA,1985). Outra possível fonte de contaminação é a atmosfera residual no reator durante a preparação do filme.

Nitrogênio foi detectado somente na amostra preparada com $\nu = 125$ Hz ($C_T = 1$). Tal incorporação é caracterizada pelo pico em 286,3 eV, relacionado à contribuição

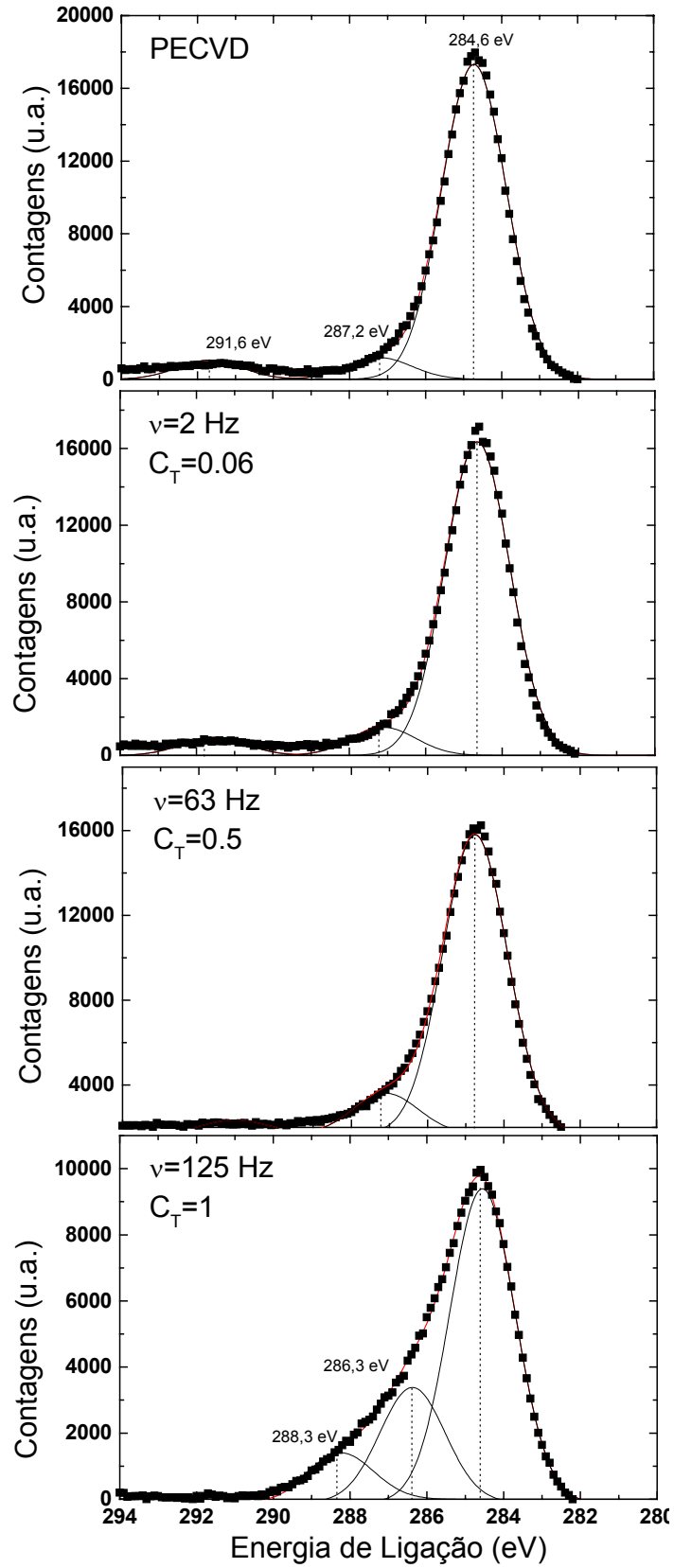


Figura 6.3 – Espectros XPS de alta resolução da linha do C 1s de filmes depositados com diferentes parâmetros de pulso.

de grupos C-N e C-O. A contaminação com nitrogênio foi devida a um pedaço de nylon empregado como substrato. O intenso bombardeamento a que o nylon descoberto é submetido nos instantes iniciais do processo libera algumas espécies que são incorporadas no filme pelo processo de deposição.

É interessante notar na Figura 6.3 que a forma envoltória do C 1s varia nos diferentes gráficos. Com o aumento de P ocorre alargamento do pico na região de maior energia do espectro, devido ao crescimento progressivo da intensidade da linha C-O (287,2 eV) (DURRANT et.al.,1996). Além disto, o surgimento da componente em 288,3 eV (C=O) no espectro da amostra preparada com a maior intensidade de bombardeamento, indica que ligações carbono-oxigênio saturadas estão sendo convertidas em insaturadas.

Tabela 6.1 – Proporção de diferentes ligações de C no filme em função dos parâmetros de pulso empregados no processo de IIDIP. Resultados obtidos dos espectros XPS.

Parâmetros de Pulso		Grupos	
Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho	C-H (%)	C-O (%)
0	0	88,5	6,1
2	0,06	87,2	7,8
63	0,5	84,6	11,5
125	1	66,0	-

Vale a pena ressaltar também o desaparecimento da linha em 291,8 eV com o aumento da intensidade de bombardeamento. Este resultado indica que anéis aromáticos são preservados nos filmes preparados pelo método convencional de PECVD e com bombardeamento de baixa intensidade, mas sofrem severa fragmentação nas amostras depositadas com os parâmetros de pulso mais elevados.

A partir da área dos picos do C 1s, a proporção de grupos C-H e C-O em cada amostra foi calculada. Os resultados são apresentados na Tabela 6.1. Enquanto a proporção de grupos C-O cresce com P, a devida a C-H segue a tendência oposta. Na amostra preparada em 125 Hz ($C_T = 1$), o cálculo correto da proporção de grupos C-O é impedida pela sobreposição das duas componentes (C-O e C-N) nesta Gaussiana.

A partir da área total dos picos de alta resolução, as razões atômicas O/C foram calculadas e são mostradas na Figura 6.4. O ponto em $\nu = 0$ Hz ($C_T = 0$) corresponde à razão O/C do filme preparado sem a polarização do porta-amostras. Como pode ser notado, O/C aumenta continuamente com P.

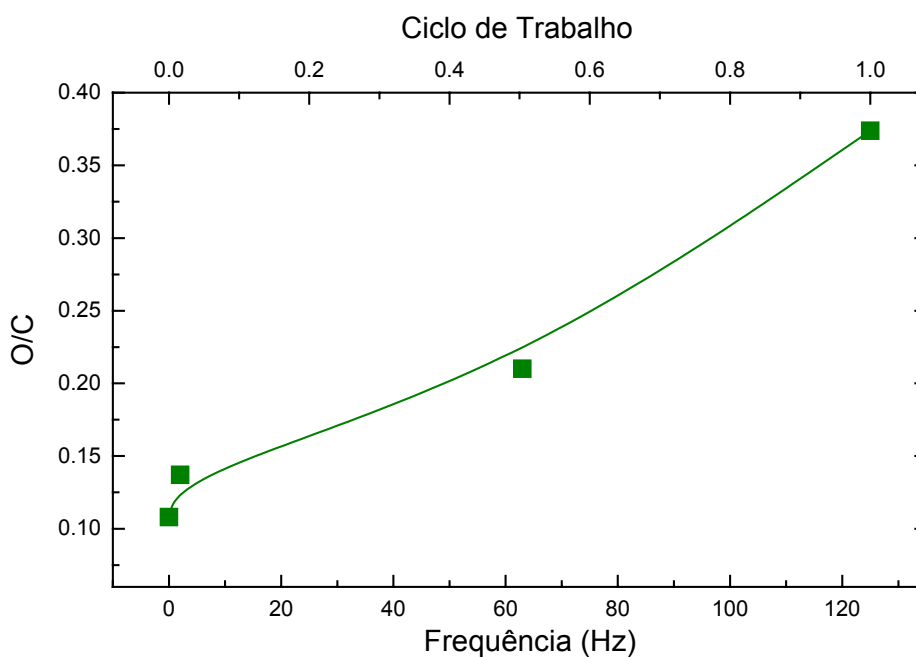


Figura 6.4 – Razão atômica O/C em função dos parâmetros de pulso. Resultados obtidos a partir de espectros XPS de alta resolução das linhas do C e O.

Para entender tal comportamento deve-se levar em consideração que o aumento de P aumenta a energia total entregue à camada em crescimento, produzindo ionizações, excitações, quebra de ligações, deslocamentos atômicos e moleculares assim como emissão de espécies químicas (LEE; GHOSH; MITTAL, 1996).

Juntamente com a ruptura de grupos aromáticos, o efeito primário do bombardeamento é o de emissão de espécies fracamente ligadas à estrutura. Em

polímeros, átomos de hidrogênio são encontrados em grupos laterais ou terminações de cadeias (YASUDA,1985) (TAJIMA ; YAMAMOTO,1985) e portanto sua perda durante o bombardeamento é bastante provável, gerando radicais livres. Tal idéia é corroborada pela tendência de queda na proporção de ligações C-H mostrada na Tabela 6.1.

Radicais livres são espécies instáveis e tendem a ser consumidos pela formação de ligações de carbono insaturadas (C=C ou C≡C) e pelo entrelaçamento das cadeias. Como na IIDIP o bombardeamento ocorre simultaneamente à deposição, ligações pendentes na interface filme-plasma também podem ser dissipadas através da recombinação com espécies formadoras de filme que chegam à superfície.

Assim, o consumo de radicais depende de uma série de fatores incluindo sua separação, concentração e mobilidade da cadeia. Quanto mais ligações pendentes são geradas, maior a probabilidade de recombinação entre elas (LEE; RAO; MANSUR ,1996). Entretanto, existem certas condições em que a estrutura não consegue mais absorver radicais e eles são deixados ativos na camada em crescimento. Quando expostos ao ar, estes reagem com O₂ e H₂O, incorporando grupos contendo O na estrutura. A variação na concentração de O na amostra pode então ser correlacionada com a variação na concentração de radicais residuais deixados ativos na estrutura polimérica.

Na literatura, há relatos de que a perda de átomos de C em polímeros irradiados com íons é mínima, quando comparada com outras espécies químicas que constituem o material (PIVIN, 1995). Assim, pode-se dizer que o aumento da razão O/C (Figura 6.4) é causado pelo crescimento na proporção de oxigênio devido ao aumento na proporção de radicais residuais.

A menor proporção de O no espectro da amostra preparada com a condição de bombardeamento mais suave ($v = 2$, $C_T = 0,06$) sugere que radicais livres são gerados em baixas concentrações e são dissipados pela reorganização estrutural. Mas é importante enfatizar que o grau de entrelaçamento e insaturação nesta amostra deve ser baixo. Por outro lado, a elevação na razão O/C na amostra depositada com mais altas

taxas de pulso indicam uma maior concentração de radicais e possivelmente de insaturação e entrelaçamento entre as cadeias.

6.1.2 Propriedades Mecânicas e Tribológicas

As propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes foram investigadas em escala nanométrica pelas técnicas de nanoindentação e nanoriscos, respectivamente. Estes testes foram realizados com cargas controladas, possibilitando a determinação da dureza, módulo de elasticidade, coeficiente de atrito, resistência ao risco e também da rugosidade das amostras. Como a ponta do indentador é de diamante, as propriedades tribológicas foram determinadas para o par diamante-filme de polímero.

A Figura 6.5 mostra curvas características de carga e descarga, obtidas a partir de indentações em amostras preparadas com diferentes pulsos. Neste ensaio, a carga aplicada à ponta variou de 0 a 180 μN .

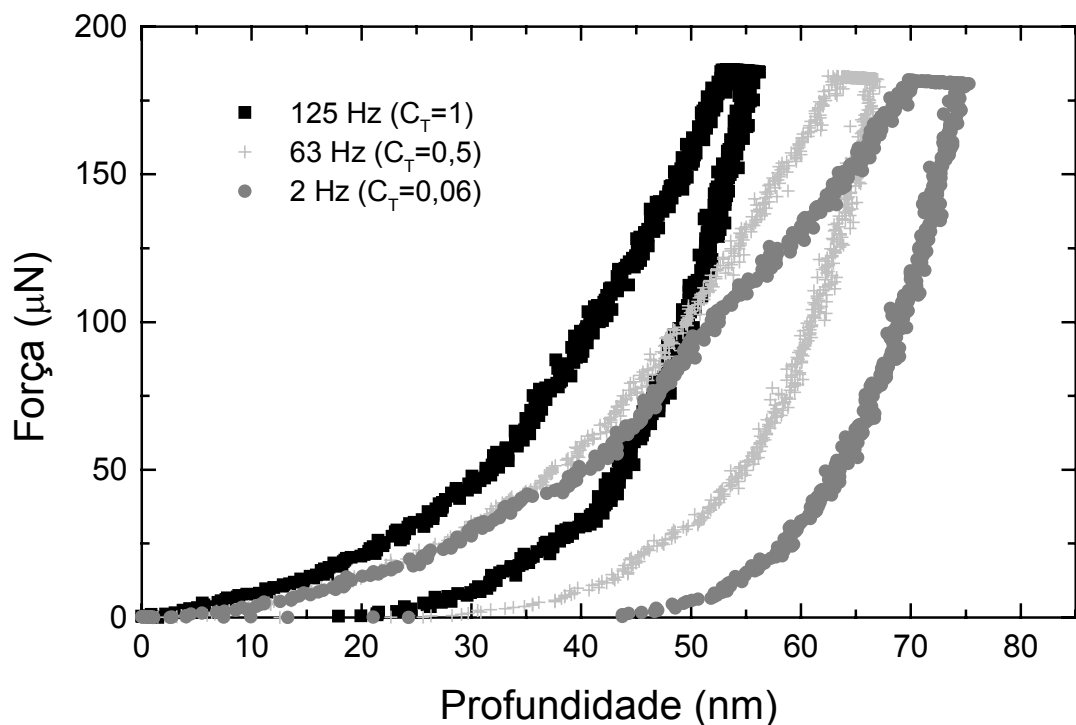


Figura 6.5 – Curvas de carga e descarga de nanoindentações realizadas em filmes sintetizados com diferentes pulsos de polarização.

Para qualquer uma das amostras, nota-se aumento na profundidade de penetração da ponta com o aumento da carga aplicada. Entretanto, para a carga máxima, a penetração foi maior para o filme depositado com pulsos de 2 Hz ($C_T = 0,06$). Isto indica que o polímero preparado com pulsos de mais alta frequência e ciclo de trabalho oferece maior resistência à penetração da ponta de diamante.

Outras informações podem ser obtidas deste gráfico através da análise da área sob as curvas. Nota-se diminuição no espaçamento entre os segmentos de carga e descarga com P. Este comportamento é associado ao aumento no caráter elástico do polímero.

Materiais poliméricos possuem comportamento elasto-plástico, isto é, sofrem deformações plásticas ou permanentes mediante a aplicação de uma tensão, mas também sofrem deformações elásticas. As deformações plásticas são causadas pela ruptura ou formação de ligações químicas, cristalização, redução de volume e entrelaçamento das cadeias (LEE, et al., 1993). Já as deformações elásticas são devidas ao estiramento, deformação e rotação de ligações covalentes.

Quando o material torna-se mais elástico, a área entre os segmentos de carga e descarga diminui, conforme observado nas curvas da Figura 6.5. Materiais que possuem comportamento elástico predominante, como as borrachas e os diamantes, apresentam alto grau de recuperação quando a tensão é removida, resultando em pouca ou nenhuma deformação permanente (LEE, et al., 1993). Já nos sólidos cuja forma de deformação predominante é a plástica, como os metais e as cerâmicas, há pouca ou nenhuma recuperação e a deformação resultante pode ser igual à produzida na carga máxima (LEE, et al., 1993).

Analisando-se as curvas da Figura 6.5 pode-se dizer que os filmes tornam-se progressivamente mais elásticos à medida que a intensidade do bombardeamento é aumentada. Este comportamento também pode ser observado nas imagens das superfícies indentadas com cargas de 1500 μN , mostradas na Figura 6.6. Estas imagens foram adquiridas por microscopia de varredura de força atômica, logo após as indentações terem sido realizadas.

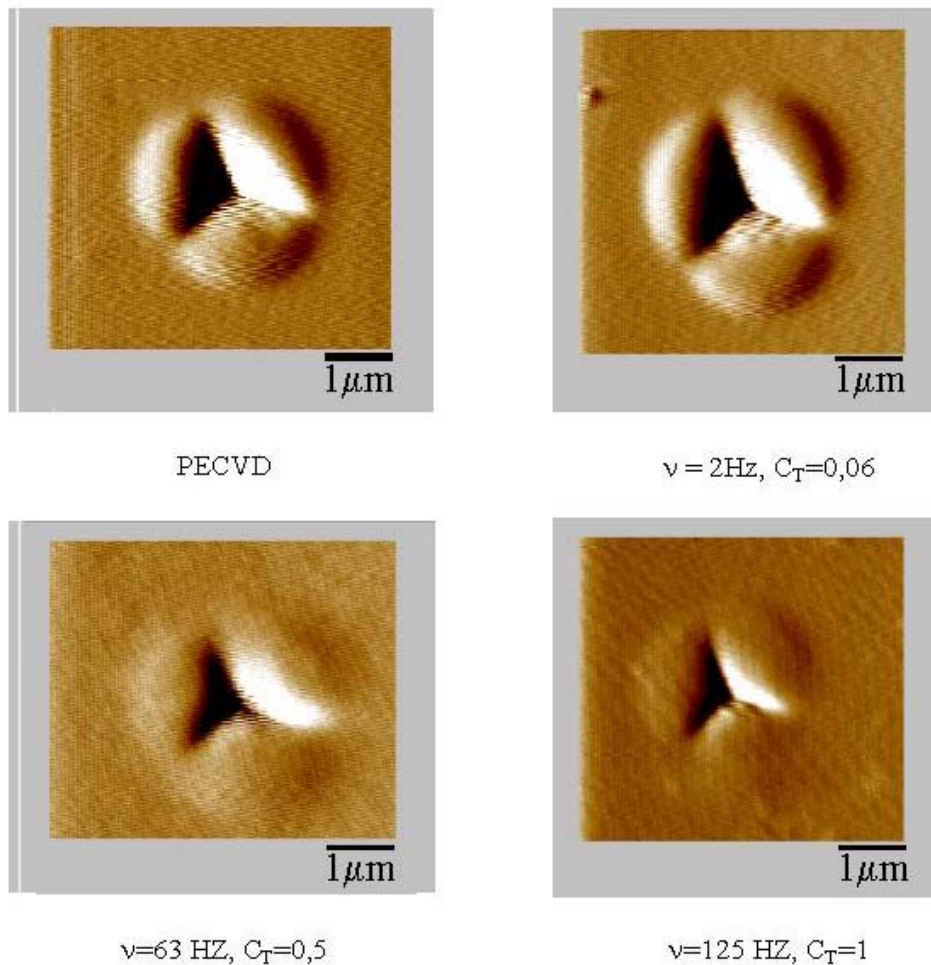


Figura 6.6 – Imagens de superfícies preparadas com diferentes pulsos e indentadas com cargas de $1500 \mu\text{N}$.

Nota-se que a dimensão da impressão deixada na amostra é reduzida com o aumento de P . Observa-se também, remontamento de material ao redor da impressão, característico de deformações plásticas. Contudo, a quantidade de material remontado é menor nos filmes preparados com pulsos de mais alta frequência e ciclo de trabalho.

De modo a investigar a dureza, h , ao longo da espessura das amostras, foram realizadas indentações variando-se a carga entre 20 e $700 \mu\text{N}$. Empregando-se um programa computacional baseado no método de Oliver and Pharr (1992) as curvas de carga e descarga foram analisadas e a dureza determinada. Os resultados são apresentados na Figura 6.7. Como uma tendência geral, há aumento da dureza com a

profundidade de penetração. Na verdade, o crescimento é mais rápido em regiões mais profundas.

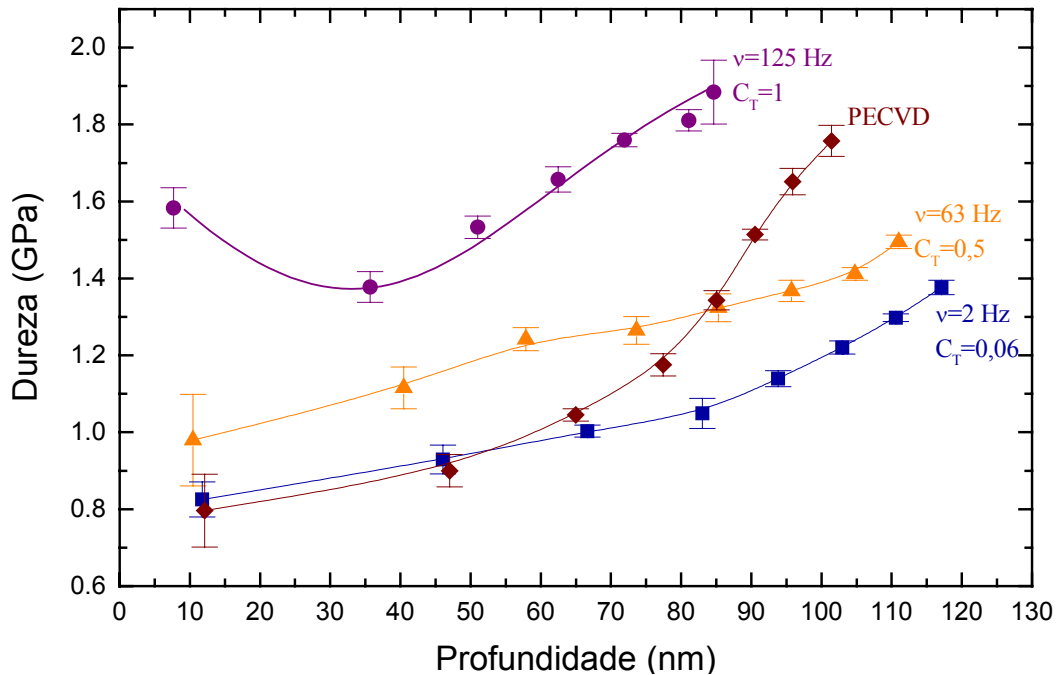


Figura 6.7 – Dureza dos filmes em função da profundidade da camada analisada. As várias curvas correspondem a amostras preparadas por PECVD e com diferentes pulsos de polarização.

A ausência de um patamar nestas curvas e a pequena espessura dos filmes indicam que há interferência das propriedades mecânicas do substrato nos resultados. A Figura 6.8 mostra um típico procedimento de nanoindentação, no qual uma ponta de diamante penetra uma profundidade x no filme, menor que sua espessura. A tensão gerada pelo indentador, propaga-se transversal e longitudinalmente alcançando o substrato. Como a tensão está se propagando no filme e no substrato, os resultados obtidos são uma combinação das propriedades mecânicas destes dois materiais. Assim, a maior inclinação das curvas em regiões mais profundas (Figura 6.7) indica crescente interferência da dureza das lâminas de vidro utilizadas como substratos.

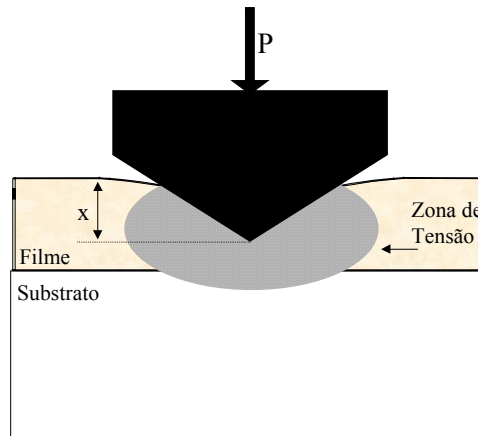


Figura 6.8 – Representação esquemática da propagação da tensão em torno da ponta do nanoindentador.

Quando o substrato é mais macio que a camada investigada, e uma tensão é aplicada ao sistema, o substrato pode deformar-se juntamente com o filme, resultando em valores de dureza menores que os reais. Em situações onde o filme é mais mole que o substrato, como é o caso dos materiais investigados neste trabalho, resultados superestimados podem ser obtidos. Estas interferências começam a se tornar importantes quando a profundidade do ensaio é maior que 25% da espessura total da camada investigada (PHARR, 1992). Para evitar estes problemas, medidas de dureza são geralmente tomadas em torno de 15 a 20% da espessura do filme.

A Figura 6.9 apresenta a dureza dos filmes em função de P , tomada na região livre da interferência do substrato. A amostra depositada sem polarização resultou em durezas na faixa de décimos de GPa, característica de polímeros convencionais (Lee, 1996). Há aumento progressivo de h com P .

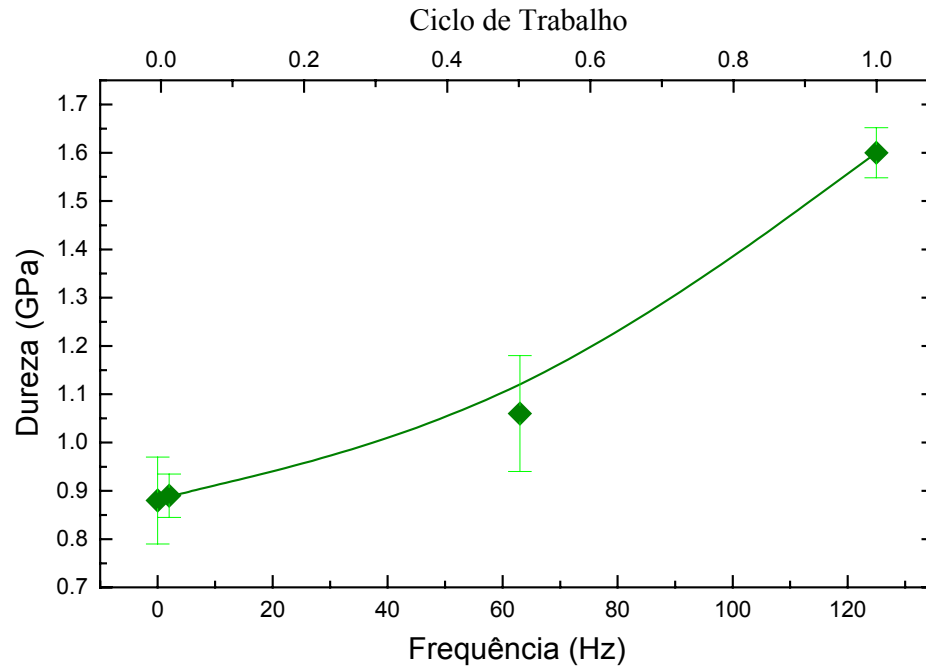


Figura 6.9 – Dureza dos filmes em função dos parâmetros de pulso. Dados adquiridos em camadas que correspondem a 20% da espessura dos filmes. O valor da amostra depositada pelo método convencional de PECVD é apresentado em 0 Hz.

Para interpretar tais resultados deve-se levar em consideração que o aumento nos parâmetros de pulso, intensifica a emissão de grupos contendo H. A perda destas espécies tem duas implicações importantes na estrutura resultante: há menor concentração de ligações químicas fracas e aumento no grau de entrelaçamento das cadeias. Ambos resultam em uma estrutura mais coesa e, portanto mecanicamente mais resistente.

Muito embora haja aumento na concentração de oxigênio nas amostras com P (Tab.6.1), esta alteração química não parece ter efeito significativo sobre a dureza. A alteração estrutural induzida pela desaceleração dos íons no sólido é mais efetiva na modificação das propriedades mecânicas de polímeros.

Uma característica importante em materiais aplicados como camadas protetivas é a alta resistência a deformação plástica. Ou seja, o filme tem que sofrer grandes proporções de deformação elástica durante a indentação, resultando em altos valores de dureza. Isto significa pouca deformação plástica e não somente alta dureza, como é geralmente exigido.

De acordo com Tabor (1951), a carga necessária para iniciar deformações plásticas é proporcional a h^3/E^2 , onde h é a dureza e E o módulo de elasticidade do material. Este fator, denominado de parâmetro de resistência plástica, pode ser utilizado como um indicador do comportamento elasto-plástico de um sólido. Baixos valores de h^3/E^2 indicam que o material possui caráter plástico predominante, como os metais e as cerâmicas. Já altos valores de h^3/E^2 indicam que o material possui caráter elástico predominante, como é o caso dos diamantes.

A partir dos valores de h e E , adquiridos em regiões que correspondem a 20% da espessura das amostras, as razões h^3/E^2 foram calculadas e são mostradas na Figura 6.10. Observa-se aumento progressivo no parâmetro de resistência plástica com o aumento de P . Isto indica que há diminuição do caráter plástico das deformações, conforme previsto pelas curvas de carga e descarga (Figura 6.5). Pode-se dizer então que o grau de deformação produzido pela ruptura, deformação, estiramento e rotação de ligações covalentes (LEE,1993) aumenta nos filmes crescidos com altos parâmetros de pulso. Estas tendem a retornar a suas configurações iniciais após a remoção da tensão.

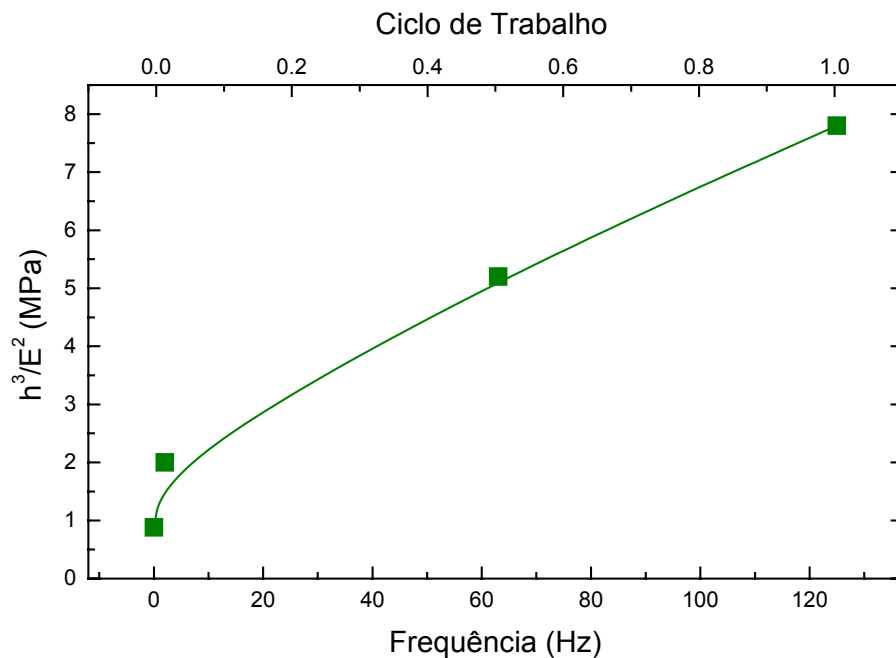
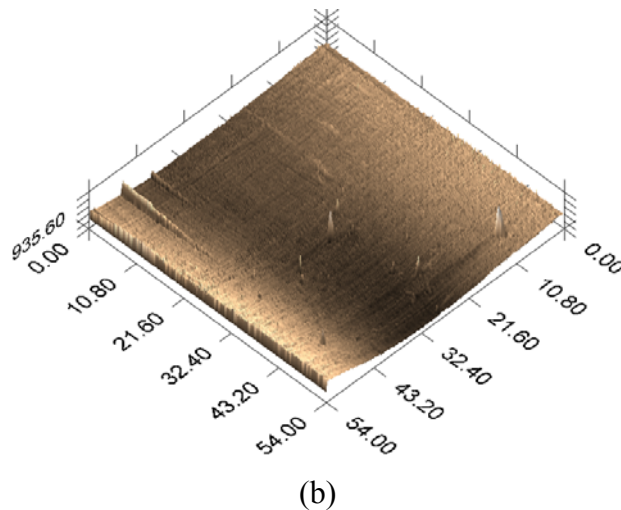
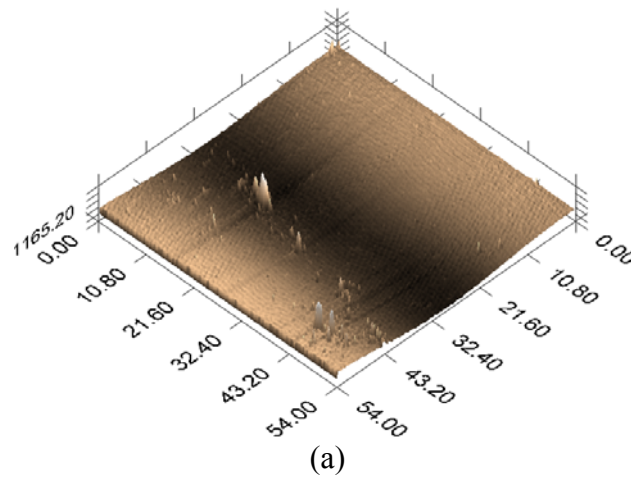


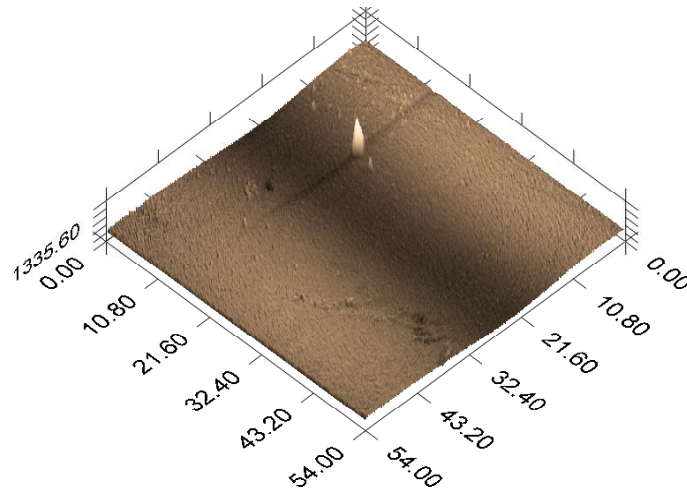
Figura 6.10 – Parâmetro de resistência plástica dos filmes em função dos parâmetros de pulso.

Outro fator importante neste estudo é a rugosidade das amostras. Além de interferir nos resultados obtidos por algumas técnicas de análise (BRUSIC, 1988; LOGOTHETIDIS,1998), ela afeta diretamente o desempenho de materiais em aplicações tribológicas.

De modo a investigar o efeito dos parâmetros de deposição na rugosidade dos filmes, imagens superficiais foram adquiridas por microscopia de varredura de força atômica. A Figura 6.11 mostra a topografia dos filmes depositados por PECVD (a) e com diferentes parâmetros de pulso (b) e (c). A área analisada foi de $54 \mu\text{m}^2$, aplicando-se força normal ao indentador de $1,5 \mu\text{N}$.

Observa-se nestas imagens, uma matriz uniforme na qual são dispersas algumas partículas. As partículas presentes na superfície do filme depositado por PECVD são grandes aglomerados poliméricos formados na fase plasma que assentam na superfície na etapa final do processo de deposição.





(c)

Figura 6.11 – Topografia dos filmes depositados por PECVD (a) e pela IIDIP com pulsos de 63 Hz, $C_T=0,5$ (b) e 125 Hz, $C_T=1$ (c).

A formação de partículas ou poeira na fase plasma é muitas vezes um processo indesejável que pode comprometer a qualidade do material resultante. Foi de fato observado em estudos desenvolvidos por Cruz (1999) que plasmas de benzeno são particularmente propensos à formação de particulados, sendo suas dimensões e concentrações dependentes dos parâmetros da descarga.

O filme depositado por PECVD foi o mais afetado por este fenômeno. As irregularidades são maiores e mais freqüentes nesta amostra, decrescendo em número e tamanho com P.

Através das imagens da Figura 6.11, a rugosidade média, R_a , (PETRIK, 1998) foi determinada para cada amostra. R_a é um dos parâmetros mais comumente utilizados para o estudo da rugosidade e é definido como a média aritmética dos picos a partir de uma linha média, para que a área do pico seja calculada como:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \quad 6.1$$

onde L é a extensão do perfil no eixo x utilizado para a medida e $z(x)$ é a variação da altura partir da superfície média de cada ponto.

A Figura 6.12 apresenta os valores de rugosidade média dos filmes, determinados por este método. Há diminuição em R_a com P , conforme evidenciado pelas imagens da Figura 6.11. O filme depositado pelo método convencional de PECVD apresenta R_a igual a 6,8 nm que é um valor razoavelmente alto comparado com o de uma lâmina de silício (0,32 nm). Entretanto ele é da mesma ordem de polímeros convencionais (HE, 1999). Aumentando-se a intensidade do bombardeamento resulta em filmes ligeiramente menos rugosos.

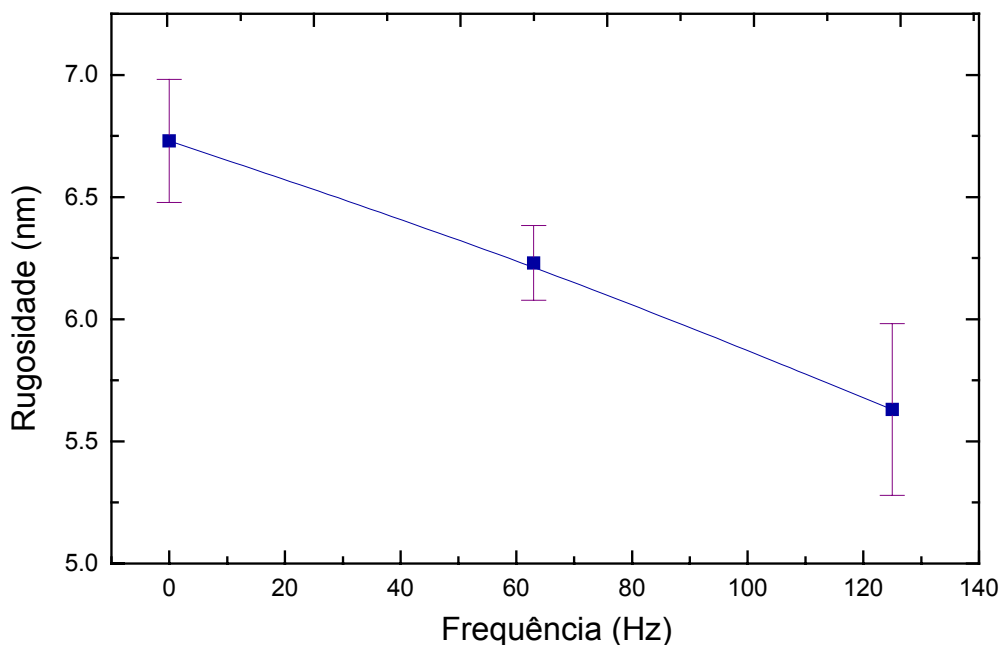


Figura 6.12 – Rugosidade dos filmes em função dos parâmetros dos pulsos de polarização.

A diminuição na rugosidade com P , é atribuída à diminuição na taxa de deposição dos filmes. Além disto, quando energia é depositada no sólido em crescimento, espécies inicialmente mal conformadas adquirem mobilidade e se rearranjam de modo a minimizar sua energia. Outro processo que contribui com esta tendência é o entrelaçamento das cadeias, que aproxima os átomos e moléculas do sólido, diminuindo espaços intermoleculares. O material torna-se mais compacto e com superfície mais regular.

Em estudos desenvolvidos por He et al (1999) foi observado que a rugosidade de filmes do tipo diamante é influenciada pelo material utilizado como substrato. Filmes depositados sobre silício apresentaram valores de rugosidades 10 vezes menores que os depositados sobre vidro. Este efeito foi atribuído às diferentes propriedades dielétricas destes substratos, modificando os mecanismos de bombardeamento durante a deposição dos filmes. Portanto, a utilização de lâminas de vidro como substratos é um fator que contribui para a alta rugosidade apresentada pelos filmes.

A Figura 6.13 mostra imagens das superfícies riscadas, adquiridas por microscopia de varredura de força atômica. Estes riscos foram realizados com $10\ \mu\text{m}$ de extensão, variando-se a carga entre 20 e $400\ \mu\text{N}$ e utilizando-se um indentador de diamante. Como as condições dos testes foram mantidas constantes entre as amostras, pode-se comparar diretamente estes resultados. Nota-se que o risco é maior e mais largo na amostra depositada por PECVD e com baixos parâmetros de pulso. Há acúmulo de material ao redor dos sulcos, característico de comportamentos plásticos.

Filmes depositados pela IIDIP com maiores valores de P , apresentam riscos com menores extensões e larguras. Além disto, a quantidade de material remontado é consideravelmente diminuída, sugerindo que há aumento na resistência a risco.

A resistência a risco, S , definida como a razão entre a força normal e a área da seção transversal da impressão (WIENSS, 2001), foi calculada para o par tribológico diamante-filme de polímero, para profundidades em torno de 20% da espessura dos filmes. Os resultados são apresentados na Figura 6.14.

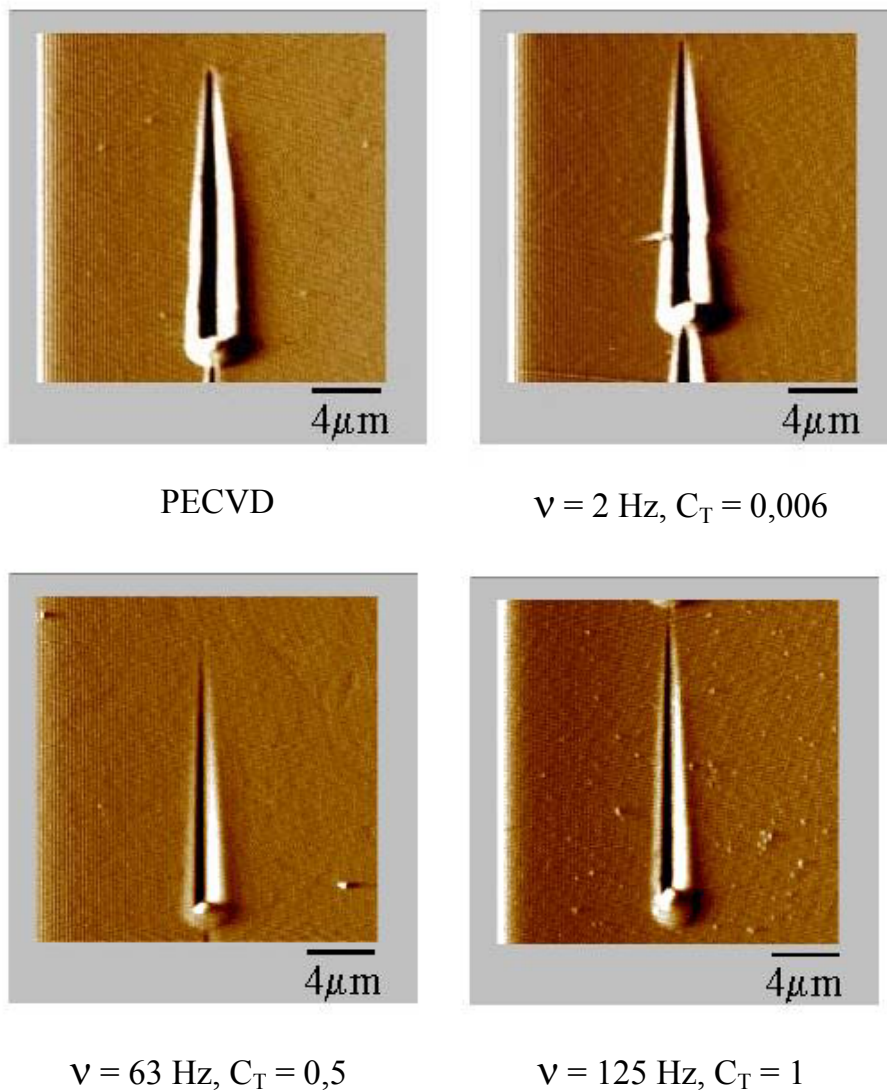


Figura 6.13 – Imagens das superfícies riscadas com cargas entre 20 e 400 μN para as amostras preparadas com diferentes parâmetros de pulso.

Conforme previsto pelas imagens da Figura 6.13, S é menor para o filme depositado sem a aplicação dos pulsos e aumenta cerca de sete (7) vezes para aqueles sintetizados com mais altos valores de P . Este comportamento indica que os filmes preparados mediante bombardeamento iônico apresentam desempenho tribológico superior àquele depositado pelo método convencional de PECVD.

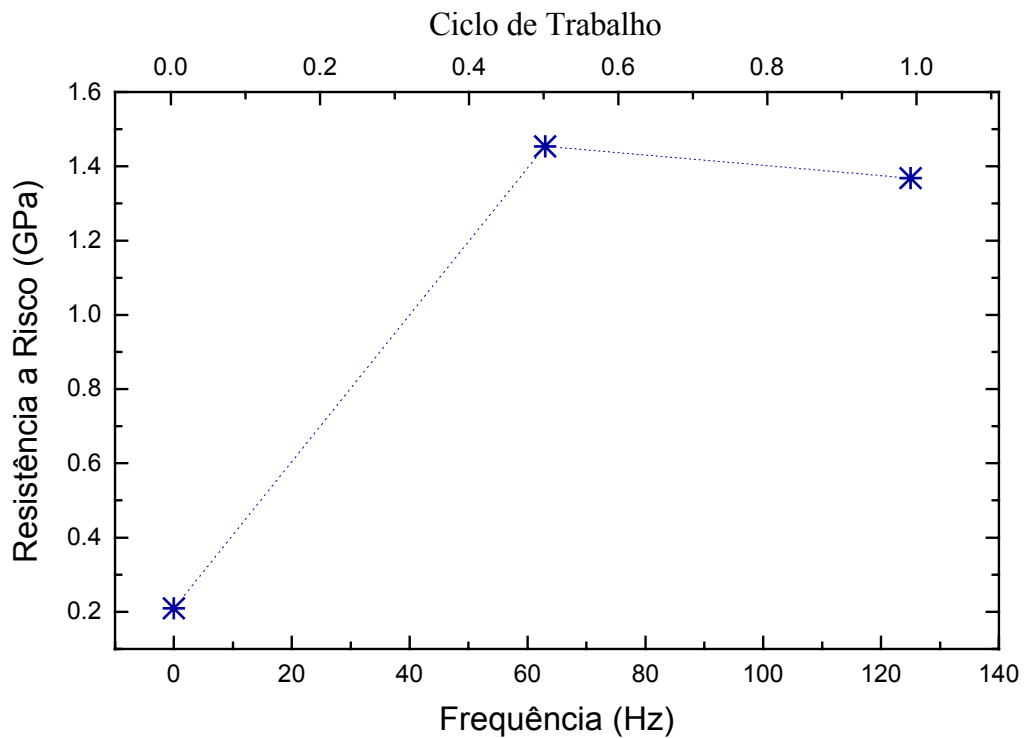


Figura 6.14 – Resistência a risco em função dos parâmetros de pulso. Resultados obtidos em camadas que correspondem a 20% da espessura dos filmes.

É importante ressaltar que a resistência ao risco, conforme calculada neste trabalho, não indica somente a resposta do material à deformação plástica mas também seu recobrimento elástico. Então, o aumento de S pode ser interpretado como uma consequência do crescimento da dureza e do caráter elástico dos filmes com P , devidos à perda de hidrogênio e ao aumento no grau de reticulação das cadeias poliméricas.

O coeficiente de atrito, μ , definido como a razão entre a força lateral e a normal à ponta, foi determinado para o par diamante-filme de polímero e os resultados são mostrados na Figura 6.15. Considerando-se os primeiros 30 nm a partir da superfície, onde interferências devidas ao substrato podem ser desprezadas, nota-se diminuição de μ com o aumento dos parâmetros dos pulsos.

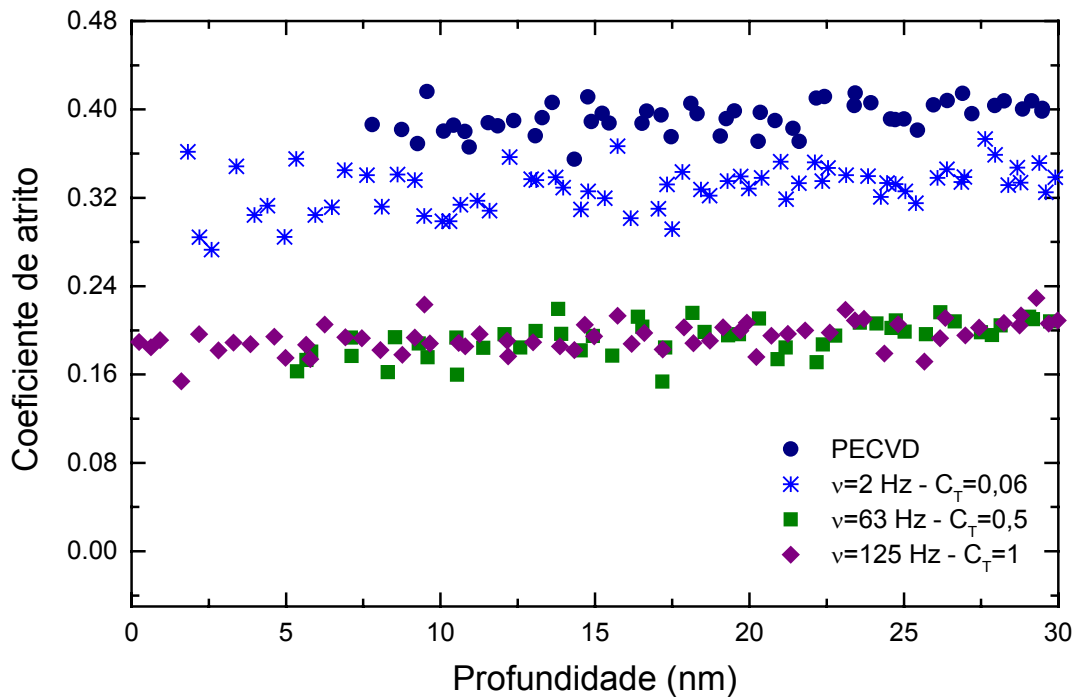


Figura 6.15 – Coeficiente de atrito dos filmes em função da profundidade de penetração da ponta, para o par ponta de diamante x filme.

O coeficiente de atrito da amostra depositada por PECVD permanece praticamente constante ($\sim 0,40$) em toda a extensão investigada. O filme preparado pela IIDIP com pulsos de 2 Hz ($C_T = 0,06$), apresenta μ ligeiramente menor (0,32). Aumentando-se os parâmetros de pulso, resulta em filmes com coeficientes de atrito duas vezes menores que o depositado por PECVD. Este valor é comparável com os obtidos em filmes do tipo diamante preparados sobre lâminas de vidro (HE, 1999).

O comportamento do coeficiente de atrito com P é consistente com a tendência apresentada pela rugosidade dos filmes. Além de outras características, amostras mais rugosas oferecem maior oposição ao deslocamento da ponta. Com estes resultados, pode-se dizer que o aumento na intensidade do bombardeamento iônico foi benéfico para as propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de polímero.

6.2 – Efeito da Composição do Plasma na Dureza dos Filmes, preparados a partir de Metano-Ar, Acetileno-Ar e Benzeno.

Nesta seção são apresentados os resultados de dureza de filmes preparados a partir de plasmas de diferentes composições químicas. Dois novos conjuntos de amostras foram depositados em descargas de acetileno e metano diluídos em argônio. As condições empregadas na deposição são apresentadas na Tab.4.1. Os resultados obtidos para os filmes de benzeno, apresentados na seção anterior, também são incluídos.

Na Figura 6.16 são apresentadas as tendências na dureza dos filmes preparados em plasmas de diferentes composições e parâmetros de pulso. Estes resultados foram obtidos em regiões livres da interferência das propriedades mecânicas do substrato. As durezas dos filmes preparados pelo método convencional de PECVD são apresentadas em $\nu = 0$ Hz ($C_T = 0$). As amostras preparadas nestas condições são mais macias que as crescidas mediante bombardeamento iônico.

Como uma tendência geral, há aumento na dureza com o aumento de P, conforme discutido na seção anterior para os filmes sintetizados a partir de benzeno. Analisando-se o comportamento da curva que representa estas amostras, nota-se aumento de cerca de 100% na dureza quando os parâmetros de pulso variam de 0 para 125 Hz ($C_T = 1$).

Entretanto, para toda a faixa de frequência investigada, os filmes preparados a partir de benzeno são os que apresentam os menores valores de dureza. Já os depositados a partir de misturas de acetileno e argônio são os mais duros, alcançando até 4,2 GPa. Para fins de comparação, as durezas de aços inoxidáveis e aços ferramentas variam respectivamente de 2 – 3 e 5 – 12 GPa. Isto indica que os filmes de polímeros estão se tornando tão duros quanto aços inoxidáveis, em certas condições de deposição e bombardeamento iônico.

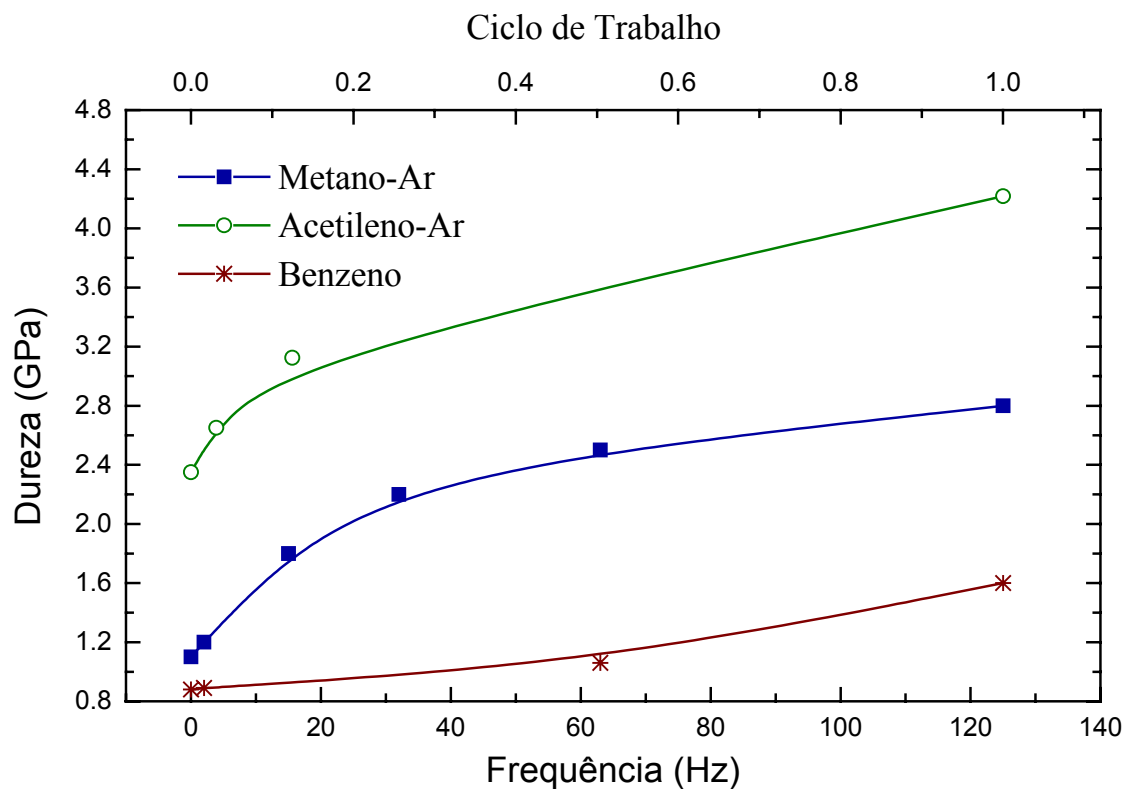


Figura 6.16 – Dureza de filmes preparados a partir de plasmas de diferentes composições, variando-se os parâmetros de pulso.

Para entender os diferentes resultados, deve-se levar em consideração que a taxa de deposição em plasmas de benzeno foi relativamente maior, visto que neste experimento, o composto não foi diluído com o argônio. Além disto, a presença do gás nobre na descarga deve ter resultado em um processo de bombardeamento mais efetivo que o produzido no plasma do hidrocarboneto puro. A introdução de um gás nobre altera a cinética do processo e assim as propriedades do material resultante.

Esta interpretação também justifica os menores valores de dureza obtidos nos filmes de metano quando comparados com os de acetileno. No último caso, a proporção do gás nobre foi de 98% contra 65% para os experimentos com o metano. Outro fator que desempenha papel extremamente relevante neste processo é a pressão dos gases durante a deposição. Os plasmas contendo metano foram excitados com pressões 3 vezes maiores que os de acetileno.

O aumento da pressão produz diminuição no livre caminho médio dos íons ao cruzarem a bainha. Colisões com espécies do plasma produzem espalhamento no

ângulo de incidência e alargamento da função distribuição de energia dos íons projéteis. A efetividade do processo de bombardeamento e conseqüentemente o grau de conectividade das cadeias carbônicas diminuem.

7. CONCLUSÕES

Foi verificado que o aumento na intensidade do bombardeamento é benéfico para as propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de polímero depositados pela IIDIP. A resistência ao risco aumentou e o coeficiente de atrito diminuiu com os parâmetros do pulso. Os filmes tornaram-se mais elásticos e a dureza foi aumentada. Estas modificações refletem a formação de uma estrutura mais coesa, pela perda de espécies químicas fracamente ligadas e aumento no grau de entrelaçamento.

Filmes depositados a partir de hidrocarbonetos diluídos em gases nobres apresentaram valores de dureza maiores que os preparados em plasmas de compostos orgânicos puros. Com a diluição do composto, aumenta-se a efetividade do bombardeamento iônico. Verificou-se também que a eficiência do processo de implantação com relação ao de deposição diminuiu com o aumento da pressão dos gases. Filmes tão duros quanto aços inoxidáveis foram obtidos por esta técnica. A associação de maiores valores de dureza, elasticidade e resistência ao risco com menores coeficientes de atrito são resultados promissores para esta classe de materiais considerados frágeis.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Deve-se mencionar neste ponto que filmes de polímeros com propriedades mecânicas e tribológicas melhoradas abrem um novo campo de aplicações práticas para tais materiais como revestimentos protetivos. É importante lembrar, entretanto, que a durabilidade de um material está diretamente relacionada com sua resistência física. Portanto, mesmo em aplicações onde resistência mecânica não seja importante, a durabilidade é um fator essencial. Aplicações de filmes de polímeros sobre dispositivos ópticos, eletro-eletrônicos e biológicos podem ser tomados como exemplos destes casos.

Os experimentos desenvolvidos neste trabalho mostram a importância dos parâmetros do processo de IIDIP nas propriedades dos filmes. Muito embora o formato dos pulsos seja do tipo dente de serra e, portanto, não haja estabilização do potencial de aceleração dos íons, resultados bastante promissores foram obtidos.

Trabalhos futuros devem ser realizados utilizando-se pulsos com características apropriadas e descargas contendo outros gases nobres como também gases reativos. Estudos da IIDIP como uma técnica de tratamento de sólidos, ou seja, sem que haja a deposição de um filme mas somente a diluição do sólido com espécies do plasma, podem proporcionar resultados inovadores para uma série de aplicações práticas.

REFERÊNCIAS

ANDERS, A., S. ANDERS, I. G. BROWN, M. R. DICKINSON AND R. A. MACGILL, **J. Vac. Sci. Technol. B** **12** (2) (1994) 815.

ANDERS, A., S. ANDERS, I. G. BROWN AND K. M. YU, **Nucl. Instr. Meth. B** **102** (1995) 132.

BELL T., KOBAYASHI H. AND SHEN M., **J. Macromol. Sci. Chem.** **A8** (1974) 1354.

BRUSIC, V., M. A. GENSHASW and J. O'M. BOCKRIS, **Surf. Sci.** **29** (1972) 653.

COHEN, W.E., R.M. GILGENBACK, R.L. JAYNES, C.W. PETERS, M.R. LOPEZ, Y.Y. LAU, S.A. ANDERSON, M.L. BRAKE AND T.A. SPENCER **Appl. Phys. Lett.** **77** (23) (2000) 3725.

CONRAD, J. R., **J. Appl. Phys.** **62** (1987) 777.

CONRAD, J. R., em **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**, editado por A. Anders (John Wiley and sons, N. Y., 2000) cap. 1.

CONRAD, J. R., J. L. RADTKE, R. A. DODD, F. J. WORZALA AND N. C. TRAN, **J. Appl. Phys.** **62** (11) (1987) 4591.

CRUZ, N. C., em **Propriedades Estruturais e Óticas de Filmes Finos de Óxido de Titânio Depositados por PECVD**, Tese de Doutorado (IFGW/UNICAMP, Campinas, 1999)

DEMICHELIS, F., G. CROVINI, C. F. PIRRI, E. TRESSO, R. GALLONI, C. SUMMONTE, R. RIZZOLI, F. ZIGNANI AND P. RAVA, **Thin Solid Films**, **265** (1995) 113.

DONG, H.; BELL, T. State-of-the-art-overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties. **Surface and Coatings Technology** 111, p. 29-40, 1999.

DOOLITE, R.L., **Nucl. Instr. Meth. B** **15**, 227 (1986)

DURRANT, S. F.; S. G. CASTRO, J. I. CISNEROS, N. C. CRUZ AND M. A. BICA DE MORAES, J. VAC. SCI. TECHNOL. A 14 (1996) 118.

EDGAR, T.F, S. W. BUTLER, W.J. CAMPBELL, C. PFEIFFER, C. BODE, S.B. HWANG, K.S. BALAKRISHNAN AND J. HAHN, **Automatica** **36** (11) (2000) 1567

FOERCH, R.; KILL, G.; WALZAK, M. J. Plasma surface modification of polyethylene: short-term vs. long-term plasma treatment. In: STROBEL, M.; LYONS, C.; MITTAL, K. L. (Eds) **Plasma Surface Modification of Polymers**, 1st ed., cidade: editora, 1994, p. 99-111.

HE, X. M., K. C. WALTER, M. NASTASI, S-T. LEE and X. S. SUN, **Thin Solid Films** **355-356** (1999) 167

INAGAKI, N., em **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization** (Technomic Publishing Company 1996).

KRÖTZ, G., W. HELLMICH, G. MÜLLER, G. DERST AND S. KALBITZER, **Nucl. Instr. Meth. B 80/81** (1993) 927.

LEE, E.H.;Y. LEE, W.C. OLIVER and L.K. MANSUR, **J. Mat. Res.**, **8** (1993) 377

LEE, E. H.; GHOSH, M. K.; MITTAL, M. K. (Eds) **Polyimidas: Fundamentals and Applications**, New York: Marcel Dekker, (1996) 471.

LEE, E. H, G.R. RAO and L.K. MANSUR, **Trip 4** (7) (1996) 5079

LEE E.H., G.R. RAO AND L.K. MANSUR, **Trends in Polymers Science 4** (1996) 229.

LEWIS, M. B. and E. H. LEE, **Nucl. Instrun. Meth. B 61** (1991) 457.

LOGOTHETIDIS.S, H. M. POLATOGLOU and S. VES, **Solid State Commun. 68**(1988) 1075.

MACKIE, N.M; D. G. CASTNER AND E. R. FISHER, **Langmuir 14** (1998) 1227.

MONTEIRO, O. R., **Nucl. Instr. Meth. B 148** (1999) 12

MOROSOFF, N., em **Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers**, editado por R. d'Agostino, (Academic Press, N.Y., 1990).

NASTASI, M.; MAYER, J. W.; HIRVONEN, J. K. **Ion-Solid Interactions**, Cambridge University Press, (1996).

OLIVER, W.C and G.M PHARR, **J. Mat. Res.** 7(4)(1992)1564

PETRIK, P., L. P. BIRO, M. FRIED, T. LOHNER, R. BERGER, C. SCHNEIDER, J. GYULAI and RYSEL, **Thin Solid Films** 315 (1998) 186

PHARR, G. M and W. C. OLIVER, **MRS Bull** 17 (1992) 28.

PIVIN, J.C., **Thin Solid Films**, 263 (1995) 185.

RANGEL, E. C. et al. Influence of Ar⁺ ion irradiation on the properties of plasma polymerized acetylene films. **Surface and Coatings Technology** 127, p. 93–98, (2000).

RAO, G. R; E. H. LEE, J. MATER. **RES.** 11 (1996) 2661.

RIGGS W.M AND M. J. PARKER in **Methods of Surface Analysis** ed. A. W. Czanderna (Elsevier, New York, 1975).

ROSS, G.G., L. LEBLANC, B. TERREAULT, J. F. PAGEU and P. GOLLIER, **Nucl. Instrum. Meth. B**, 66 (1992) 17.

SCHEUER, J. T.; SHAMIN, M.; CONRAD, J. R. Model of Plasma Source Ion Implantation in Planar, Cylindrical and Spherical Geometries. **Journal of Applied Physics** 67, p. 1241–X , (1990).

SHEN, D. S. AND R. Y. KWOR, **Nucl. Instr. Meth. B** 74 (1993) 113.

SCOFIELD J.H , **J. Elect. Spectros. Rel. Phen.** 8 (1976) 129.

SUBRAMANYAM, T.K., B.S. NAIDU AND S. UTHANNA CRYST. **Res. Techol** 35 (10) (2000) 1193.

TABOR, M., em **The Hardness of Metals** (Oxford Universit Press, Oxford, 1951)

TAJIMA.I AND M. YAMAMOTO, **J. Polym. Sci. Polym. Chem.** Ed. 23 (1985) 615.

TENDYS, J., I. J. DONNELLY, M. J. KENNY E J. T. ^a POLLOCK, **Appl. Phys. Lett.** 53 (1988) 2143.

VOLZ, K., B. RAUSCHENBACK, B. STRITZKER AND W. ENSINGER, **Nucl. Instr. Meth. B** 148 (1999) 540.

WANG, J. et al. Amorphous carbon nitride films irradiated with argon ions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 166–177, p. 420–425, 2000.

WIENSS, A., M. NEUHÄUSER, H.-H. SCHNEIDER, G. PERSCH-SCHUV, J. WINDELN, T. WITKE and U. HARTMAANN, **Diamond Related Material** 10

(2001) 1024

XUCHU, Z., T. BAOYIN E P. K. CHU, **Appl. Phys. Lett.** **69** (25), 1996, 3815.

YASUDA, H., M.O. BUGARNER, H.C. MARSH and N. MOROSOF, **J. Polym. Sci. Polym. Chem.** **14**, 195 (1976).

YASUDA, H., **MACROMOL. Rev.** **16** (1981) 199.

YASUDA, H em **Plasma Polymerization** (Academic Press, N. Y., 1985), cap. 4, 5, 6.

ZIEGLER, J.F., S. MADER, J. GYULAI E P. L. F. HEMMENT em **Ion Implantation-Science and Technology**, editado por J. F. Ziegler, Academic Press, San Diego, 1988.