



PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DLC:  $\text{SiO}_x$  A PARTIR DE  
MISTURAS GASOSAS DE HIDROCARBONETOS COM SILANO E ÓXIDO  
NITROSO.

Leandro Ribeiro da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Rio de Janeiro

Dezembro de 2013

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DLC:  $\text{SiO}_x$  A PARTIR DE  
MISTURAS GASOSAS DE HIDROCARBONETOS COM SILANO E ÓXIDO  
NITROSO.

Leandro Ribeiro da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Junior, D.Sc.



Prof.ª: Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.



Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2013

Silva, Leandro Ribeiro da

Produção e Caracterização de Filmes de DLC: SiO<sub>x</sub> a Partir de Misturas Gasosas de Hidrocarbonetos com Silano e Óxido Nitroso / Leandro Ribeiro da Silva. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XV, 79 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Dissertação (mestrado) - UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 76-79.

1. Carbono amorfo . 2. Óxido Nitroso. 3.

DLC:SiO<sub>x</sub>. I. Camargo Jr., Sérgio Álvaro de Souza. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*A minha família  
e aos meus amigos.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus

A minha mãe que mesmo não estando presente em vida com certeza é a pessoa mais importante.

A Michelle e Marcos que são os principais responsáveis pelo término deste trabalho e meu pai pelo apoio e compreensão nos momentos de dificuldades.

A minha namorada Luane que sempre me deu força nas horas difíceis.

Ao meu orientador Sérgio Camargo pela oportunidade, incentivo, orientação e paciência.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro fornecido pela bolsa de estudos.

Ao Francisco funcionário da secretaria pela tamanha eficiência.

Aos meus amigos de laboratório Ricardo, Alexandre e Emanuel pelas inúmeras ajudas que solicitei.

Ao professor Dr. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa do Laboratório Van der Graaf da PUC-Rio que gentilmente me possibilitou fazer medidas de Raman.

A todos os amigos do Laboratório de Recobrimentos Protetores que de alguma forma colaboraram com o meu trabalho, seja dando apoio ou ajudando com informações.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DLC:  $\text{SiO}_x$  A PARTIR DE  
MISTURAS GASOSAS DE HIDROCARBONETOS COM SILANO E ÓXIDO  
NITROSO.

Leandro Ribeiro da Silva

Dezembro/2013

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho visa investigar e caracterizar filmes de carbono amorfo dopados com silício e oxigênio, depositados sobre substratos de silício e policarbonato pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma com rádio frequência (rf-PACVD). As técnicas empregadas para caracterização dos filmes foram Infravermelho (FTIR) Espectroscopia Raman. Para investigação das propriedades físicas e mecânicas foi usada a técnica de Nanoindentação para medir dureza e módulo elástico pelo método de Oliver e Pharr. Os resultados exibidos mostram que a utilização do Óxido Nitroso para a substituição do oxigênio puro não provocou grandes alterações nos resultados mecânicos dos filmes depositados sobre os substratos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF FILMS DLC: SIOX  
FROM GAS MIXTURES OF HYDROCARBONS WITH SILANE AND  
NITROUS OXIDE

Leandro Ribeiro da Silva

December/2013

Advisor: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present study aims to investigate and characterize amorphous carbon films doped with silicon and oxygen, deposited on silicon substrates and polycarbonate by chemical deposition technique assisted vapor plasma with radio frequency (rf-PACVD). The techniques used to characterize the films were infrared Fourier transformed (FTIR), Raman spectroscopy. Order to investigate the physical and mechanical properties of the technique was used to measure Nanoindentation hardness and elastic modulus using the method of Oliver & Pharr. The displayed results show that the use of nitrous oxide for replacement of pure oxygen caused no major changes in mechanical results of films deposited on the substrates.

## ÍNDICE

i.	Lista de Figuras	X
ii.	Lista de Tabelas	XIII
1.	Introdução	1
2.	Objetivo	3
3.	Revisão Bibliográfica	4
3.1.	Carbono	4
3.2.	Recobrimentos de Carbono Amorfo	5
3.3.	Propriedades de filmes de carbono amorfo hidrogenado	8
3.3.1.	Propriedades mecânicas	8
3.3.1.1	Tensões internas e adesão	10
3.4.	Incorporação de átomos de Si em filmes de carbono amorfo	11
3.5.	Incorporação de átomos de oxigênio em filmes de Si-DLC	15
3.5.1.	Influência do potencial de auto-polarização na taxa de deposição	16
3.5.2.	Tensão interna	17
3.5.3.	Dureza	18
4.	Procedimento Experimental	19
4.1.	Deposição dos filmes	19
4.2.	Caracterização dos filmes	21
4.2.1	Nanoidentação	21
4.2.2	Espessura e tensão interna	23
4.2.3	Espectroscopia no infravermelho	24
4.2.4	Espectroscopia Raman	25
5.	Resultados e Discussão	26
5.1.	Espessuras e taxa de deposição	26
5.2.	Nanoidentação	28
5.2.1.	Módulo elástico e dureza	36
5.3.	Tensão interna	55
5.4.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	56
5.5.	Espectroscopia Raman	67



6. Conclusão	75
7. Referências Bibliográficas	77

## i. LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema dos três tipos de hibridizações do carbono.	4
Figura 2. Estruturas cristalinas do diamante e do grafite.	5
Figura 3. Diagrama de fase ternária do carbono amorfo.	6
Figura 4. Comportamento da dureza e do módulo elástico com a variação do Potencial de auto-polarização.	9
Figura 5. Comportamento da tensão interna com o aumento do potencial de auto-polarização para filmes a-C:H.	10
Figura 6. Teor de Si incorporado em função da fração de SiH <sub>4</sub> na mistura gasosa.	12
Figura 7. Variação da concentração de carbono, silício e hidrogênio em relação a variação do potencial de auto-polarização.	13
Figura 8. Comportamento da dureza e da tensão residual interna para filmes de Si-DLC, para dois conteúdos de SiH <sub>4</sub> variando o potencial de auto-polarização.	14
Figura 9. Taxa de deposição em função do potencial de auto-polarização para duas diferentes séries de filmes.	16
Figura 10. Valores tensão interna em função da fração de O <sub>2</sub> na produção de filmes SiO <sub>x</sub> -DLC.	17
Figura 11. Ilustração do sistema de deposição, para deposição de filmes.	20
Figura 12. Representação estrutural da ponta de um indentador	22
Figura 13. Modelo de uma curva carga versus descarga.	23
Figura 14. Taxa de deposição versus potencial de auto-polarização relacionando todas as séries	27
Figura 15. Série GDA400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato Gráficos de indentação.	28
Figura 16. Série GDA400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	28
Figura 17. Série GDA400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	29

Figura 18. série GDA400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	29
Figura 19. Série GDA300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	30
Figura 20. Série GDA300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	30
Figura 21. Série GDA300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	31
Figura 22. Série GDM400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	31
Figura 23. Série GDM400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	32
Figura 24. Série GDM400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	32
Figura 25. Série GDM300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	33
Figura 26. Série GDM300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	33
Figura 27. Série GDM300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.	34
Figura 28. Gráficos Módulo elástico versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -100V, -200V, -300V e -400V da serie GDA400.	39
Figura 29. Gráficos Módulo elástico versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -100V, -200V e -400V da série GDA300.	41
Figura 30. Gráficos comparativo Módulo elástico versus potencial de auto-polarização das séries GDA400 e GDA300.	41
Figura 31. Gráficos Módulo elástico versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -200V, -300V e -400V da série GDM400.	43
Figura 32. Gráficos Módulo elástico versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -200V, -300V e -400V da série GDM300.	45

Figura 33. Gráficos comparativo Módulo elástico versus potencial de auto-polarização das séries GDM400 e GDM300.	45
Figura34 . Comparação entres as curvas de módulo elástico versus potencial de auto-polarização para todas as séries.	46
Figura 35. Gráficos Dureza versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -100V, -200V, -300V e -400V da serie GDA400.	48
Figura 36. Gráficos Dureza versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -100V, -200V, -300V e -400V da serie GDA300.	50
Figura 37. Gráficos comparativo Dureza versus potencial de auto-polarização das séries GDA400 e GDA300.	50
Figura 38. Gráficos Dureza versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -200V, -300V e -400V da série GDM400.	52
Figura 39. Gráficos Dureza versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -200V, -300V e -400V da série GDM300.	53
Figura 40. Gráficos comparativo Dureza versus potencial de auto-polarização das séries GDM400 e GDM300.	54
Figura:41 Comparação entres as curvas de dureza versus potencial de auto-polarização para todas as séries.	54
Figura:42 Tensão Interna versus potencial de auto-polarização comparação entre os diferentes tipos de séries.	54
Figura:43 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA400 com um potencial de auto-polarização de 100 V.	55
Figura:44 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA400 com um potencial de auto-polarização de 200 V.	56
Figura:45 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA400 com um potencial de auto-polarização de 300 V.	57
Figura:46 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA400 com um potencial de auto-polarização de 400 V.	57
Figura:47 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA300 com um potencial de auto-polarização de 100 V.	58
Figura:48 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA300 com um potencial de auto-polarização de 200 V.	59

Figura:49 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA300 com um potencial de auto-polarização de 400 V.	60
Figura:50 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM400 com um potencial de auto-polarização de 200 V.	60
Figura:51 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM400 com um potencial de auto-polarização de 300 V.	61
Figura:52 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM400 com um potencial de auto-polarização de 400 V.	62
Figura:53 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM300 com um potencial de auto-polarização de 200 V.	63
Figura:54 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM300 com um potencial de auto-polarização de 300 V.	64
Figura:55 Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM300 com um potencial de auto-polarização de 400 V.	65
Figura:56 Espectro Raman para o filme GDA400 com um potencial de auto-polarização de 100 V.	66
Figura:57 Espectro Raman para o filme GDA400 com um potencial de auto-polarização de 200 V.	67
Figura:58 Espectro Raman para o filme GDA400 com um potencial de auto-polarização de 300 V.	67
Figura:59 Espectro Raman para o filme GDA400 com um potencial de auto-polarização de 400 V.	68
Figura:60 Espectro Raman para o filme GDA300 com um potencial de auto-polarização de 100 V.	68
Figura:61 Espectro Raman para o filme GDA300 com um potencial de auto-polarização de 200 V.	69
Figura:62 Espectro Raman para o filme GDA300 com um potencial de auto-polarização de 400 V.	69
Figura:63 Espectro Raman para o filme GDM400 com um potencial de auto-polarização de 200 V.	71
Figura:64 Espectro Raman para o filme GDM400 com um potencial de auto-polarização de 300 V.	71
Figura:65 Espectro Raman para o filme GDM400 com um potencial de auto-polarização de 400 V.	72

Figura:66 Espectro Raman para o filme GDM300 com um potencial de auto-polarização de 200 V.	72
Figura:67 Espectro Raman para o filme GDM300 com um potencial de auto-polarização de 300 V.	73
Figura:68 Espectro Raman para o filme GDM300 com um potencial de auto-polarização de 400 V.	73

ii. LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades dos diversos materiais formados pelo carbono.	7
Tabela 1. Principais propriedades dos diversos materiais formados pelo carbono.	21
Tabela 2. Composição dos diferentes tipos de series.	26
Tabela 3. potencial de auto-polarização, espessura e taxa dedeposição dos filmes depositados.	35
Tabela 4. Relação entre a profundidade máxima de penetração e a espessura.	
Tabela 5. Valores de módulo elástico e dureza de todas as séries.	35
Tabela 6. Tabela de posição e intensidades dos picos (D e G)	70

# 1. INTRODUÇÃO

Os recobrimentos protetores são largamente utilizados pelas indústrias para otimizar o desempenho, a durabilidade e o custo, obtendo benefícios no processo produtivo. As aplicações são muito abrangentes e atuantes nas mais diversas áreas, como automotiva, aeroespacial, eletrônica, alimentícia, ópticas, ferramentas e utensílios no geral. Alguns problemas como desgaste corrosivo, perda de eficiência por atrito, desgaste mecânico, entre outros, podem ser minimizados ou resolvidos com a aplicação de recobrimentos adequados, o que pode representar um aumento significativo de lucratividade na produção.

Os filmes de carbono tipo diamante (*diamond-like-carbon*, em inglês), DLC, são conhecidos por sua elevada dureza, baixo coeficiente de atrito contra metais, alta resistência ao desgaste e inércia química. Entretanto, existem algumas desvantagens que limitam a sua aplicabilidade, como altas tensões residuais compressivas, baixa estabilidade térmica e coeficiente de atrito dependente da umidade. Dentre elas, a primeira é a mais crítica na área de recobrimentos protetores. Logo, para melhorar essas propriedades e diminuir estes problemas que o filme puro apresenta, tem se utilizado a incorporação de elementos. Um dos elementos que mais se destacam é o silício. Os filmes de DLC incorporado com Si (Si-DLC) apresentam reduzida tensão interna, alta taxa de deposição, boa adesão para diversos tipos de substratos, alta dureza, boa estabilidade térmica, baixo coeficiente de atrito entre outros. Devido a esta variedade de propriedades, os filmes de Si-DLC têm sido utilizados para um grande número de aplicações tecnológicas [1].

Quando incorporamos oxigênio simultaneamente com silício em filmes de DLC, estes filmes apresentam redução em sua tensão interna melhorando sua adesão, também se observa um aumento na taxa de deposição e um aumento do gap óptico deixando os filmes mais transparentes, o que é conveniente em recobrimentos protetores para aplicações ópticas. Estas mudanças na estrutura dos filmes e conseqüentemente em suas propriedades ocorrem devido à relaxação estrutural relacionada à ocorrência da segregação



de uma fase rica em a-Si:O, dispersa na matriz a-C:H. Estes filmes possuem interessantes propriedades ópticas, mecânicas e tribológicas [21].

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é produzir filmes de DLC: SiO<sub>x</sub> a partir de misturas gasosas de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O, depositados sobre substratos de silício e policarbonato pela técnica de deposição química a vapor assistida por plasma com rádio frequência (rf-PACVD), variando os parâmetros de deposição, como a tensão de auto-polarização e composição da mistura gasosa, analisando propriedades como dureza, modulo elástico, tensão interna e taxa de deposição. Os filmes com esta característica normalmente são depositados com oxigênio puro, o que torna a deposição muito perigosa, mostramos que o óxido nitroso pode ser usado como substituto, apresentando as mesmas propriedades com menor risco de acidentes.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. Carbono

O carbono é o único entre os elementos que forma um vasto número de compostos, mais do que todos os outros elementos combinados com exceção do hidrogênio. Este elemento apresenta distribuição eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , possui em sua camada de valência quatro elétrons podendo fazer quatro ligações covalentes consigo mesmo ou com outros elementos. O carbono pode formar uma ampla variedade de estruturas, tanto cristalinas como desordenadas, devido a apresentar três diferentes hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ , que consistem basicamente na excitação dos elétrons do nível  $2s$  para o orbital  $2p$ . Esses orbitais híbridos correspondem às ligações simples, duplas e triplas. A figura 1 mostra uma representação das três formas de ligação do carbono.

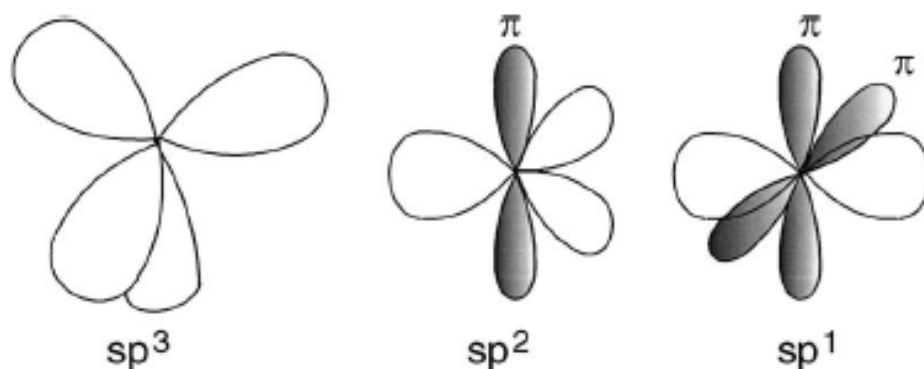


Figura 1. Esquema dos três tipos de hibridizações do carbono [3].

O diamante é um material que apresenta apenas carbono no estado  $sp^3$ , sendo que os orbitais se organizam no espaço em uma geometria tetraédrica, cada um dos quatro elétrons de valência está em um orbital  $sp^3$  fazendo uma ligação forte  $\sigma$  com seu átomo adjacente, apresentando alta dureza e apresentando alto gap, se caracterizando um semiconductor. O grafite é formado por planos empilhados de anéis hexagonais onde o carbono encontra-

se no estado de hibridização  $sp^2$ . Três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais  $sp^2$  trigonalmente direcionados [3]. Na figura 2 podemos ver estas duas formas alotrópicas do carbono.

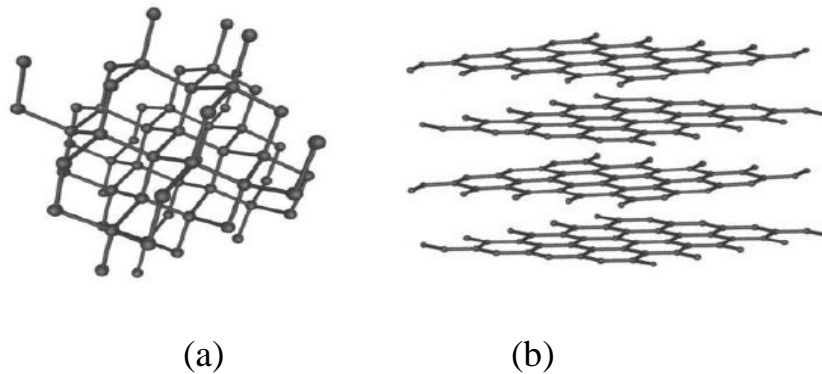


Figura 2 (a) estruturas cristalinas do diamante, (b) estruturas cristalinas do grafite. Imagens obtidas <http://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono> acessadas em agosto de 2010.

### 3.2 Recobrimentos de Carbono Amorfo

Filmes de carbono amorfo (a-C) são compostos principalmente por átomos de carbono ligados por hibridações  $sp^3$  e  $sp^2$ , e as concentrações relativas das hibridações estabelecem a variação de sua estrutura e, conseqüentemente suas propriedades. Filmes a-C com alto grau de ligações  $sp^3$  apresentam propriedades semelhantes as propriedades do diamante, por este motivo são conhecidos como carbono tipo diamante (*diamond-like carbon* - DLC) [3].

DLC é o nome atribuído a uma variedade de revestimentos de materiais de carbono amorfo, alguns contendo cerca de até 50% de hidrogênio (a-C: H), outros contendo menos do que 1% de hidrogênio (a-C). O DLC contém significantes frações de ligação do tipo  $sp^3$ , lhe dando atrativas propriedades físicas e mecânicas similares às propriedades do diamante. As ligações  $sp^3$  do DLC conferem a ele boas propriedades tal como elevada dureza, inércia química resistência ao desgaste, transparência óptica, baixo coeficiente de atrito e alto gap [3,4]. Na figura 3 vemos o diagrama de fase ternário com as

composições de alguns tipos de filmes de DLC. No diagrama podemos observar a composição das hibridações do carbono ( $sp^2$  e  $sp^3$ ) e do hidrogênio presentes nos principais filmes de DLC. Os tipos de filmes de carbono amorfo presentes no gráfico são a-C:H, ta-C:H, ta-C, cuja principal diferença entre estes filmes é a diferença entre a quantidade de hidrogênio e a quantidade de ligações do tipo  $sp^3$ .

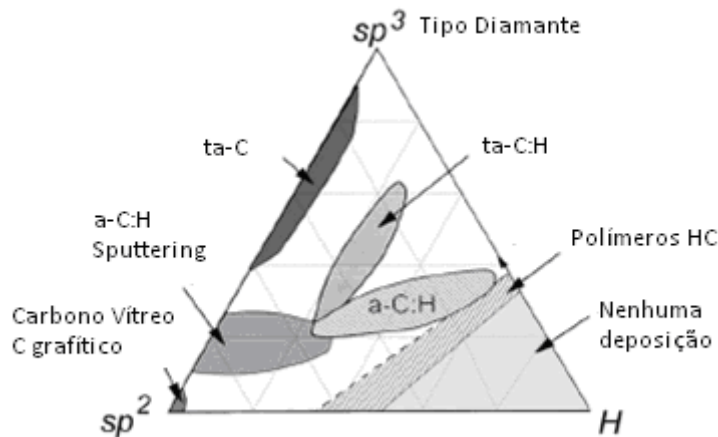


Figura 3. Diagrama de fase ternária que mostra os diferentes tipos carbono em função do conteúdo de ligações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e hidrogênio [3].

Devido suas propriedades, os revestimentos de DLC podem ser aplicados em diversas áreas, mas são mais utilizados como revestimentos protetores resistentes ao desgaste, revestimentos anti-corrosivos, revestimentos anti-atrio, anti-reflexivos, em materiais biomédicos e em diversos dispositivos eletrônicos [2,6]. Além do hidrogênio, é possível incorporar vários outros elementos aos filmes a-C a fim de aumentar a gama de propriedades desejáveis que estes filmes podem alcançar. Os elementos que pode ser incorporados são Si, F, N e vários outros metais (Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ru, Fe, Co, Ni, Al, Cu, Au, Ag) [4]. A Tabela 1 mostra as propriedades de alguns filmes de carbono amorfo.

	sp <sup>3</sup> (%)	H (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza (GPa)	gap (eV)
ta-C	5	0	2,1	80	2,5
a-C:H duro	40	30 - 40	1,6 - 2,2	10 - 20	1,1 - 1,7
a-C:H macio	60	40 - 50	1,2 - 1,6	< 10	1,7 - 4
a-C:H	70	30	2,4	50	2,0 - 2,5

Tabela 1: Principais propriedades dos diversos materiais formados pelo carbono [3].

Apesar de apresentar alta dureza e diversas outras propriedades, o diamante apresenta dois problemas: na deposição química por vapor (CVD) se requer altas temperaturas, não sendo apropriado para diversos tipos de substratos, o segundo problema é que o diamante é mais áspero que os filmes de carbono amorfo além de se conformarem melhor com a rugosidade do substrato. Além disto, o carbono amorfo pode ser depositado até em temperatura ambiente. Por causa dessas vantagens, as propriedades tribológicas do carbono amorfo têm sido fortemente estudadas [8]. Filmes de a-C podem ser depositados por diversos métodos entre eles estão deposição por feixe iônico, deposição química a vapor assistida a plasma por radio frequência (rf-PACVD), *sputtering*, arco catódico e dependendo das condições de deposição esse filmes podem apresentar-se hidrogenados ou não hidrogenados. Os conteúdos relativos de ligações sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> podem ser controlados pelas condições da deposição, principalmente a energia com que as espécies iônicas bombardeiam a superfície do substrato. Com baixa energia de impacto (aproximadamente 20 eV) no substrato, os filmes são ricos em hidrogênio, resultando em um filme macio. Com alta energia de impacto (acima de 300 eV) os filmes contém baixo conteúdo de hidrogênio, mas se formam muitas ligações sp<sup>2</sup> os tornando ainda macios. Somente na faixa de energia intermediária (50-200 eV) os filmes contém ótimas concentrações de hidrogênio e ligações sp<sup>3</sup> que produzem filmes muito duros [8].

O conteúdo de hidrogênio que é incorporado nos filme de carbono amorfo tem um papel importante, uma vez que está relacionado com as constantes ópticas, gap óptico, densidade, razão  $sp^3/sp^2$  e resistividade elétrica. Como foi mencionado anteriormente é possível preparar filmes com conteúdo de hidrogênio e de ligações  $sp^3$  e  $sp^2$  variando as condições de deposição [9].

Os filmes de carbono amorfo também são caracterizados por altas tensões compressivas internas. Estas tensões podem ser aumentadas por diversos fatores como: inclusão de impurezas na interface entre o filme e o substrato, composição do filme e o bombardeamento durante sua deposição. Estas tensões existentes nos filmes têm que ser reduzidas, pois resultam em uma baixa adesão dos filmes ao substrato [10]. Para diminuir essas tensões e melhorar algumas propriedades se faz uso da incorporação de outros elementos como foi mencionado anteriormente.

### 3.3 Propriedades de filmes de carbono amorfo hidrogenado

#### 3.3.1. Propriedades mecânicas

Basicamente a dureza e o módulo elástico são as medidas mais comuns das propriedades mecânicas de filmes de carbono amorfo, estas medidas têm sido possíveis devido ao desenvolvimento da técnica de nanoindentação [11]. Essas propriedades podem variar dependendo das diferentes fontes de gases empregados para depositar os filmes, alguns exemplos de fontes gasosas são: acetileno, metano ou benzeno.

Segundo J.Robertson et al. [3] as propriedades de filmes macios dependem fortemente do gás precursor, enquanto que os filmes duros tendem a serem menos dependentes, devido a maior dissociação do gás no plasma. O regime DLC do a-C: H se encontra acima de  $-300$  V para filmes depositados a partir de benzeno e acima de  $-100$  V para filmes depositados a partir de metano. Para valores elevados de self-bias, acima de aproximadamente  $-1200$

V existe uma grande quantidade de carbono  $sp^2$  proporcionando um caráter grafitico [1, 3].

Na figura 4 [1] vemos o comportamento da dureza e o do módulo de elasticidade de filmes a-C: H depositados por rf-PACVD em diferentes potenciais de auto-polarização.

A dureza é uma medida da resistência do material a uma deformação plástica localizada. A dureza dos filmes a-C: H depende da razão  $sp^3/sp^2$  e da quantidade de hidrogênio. Na Figura 4 vemos que para valores de self-bias menores que -200 V o filme apresenta valor menor para a dureza devido à grande concentração de hidrogênio e a dureza apresenta valor máximo para o potencial de aproximadamente -200 V a -300 V, e a partir deste valor a dureza tende a diminuir devido o aumento da quantidade de sítios  $sp^2$  [3].

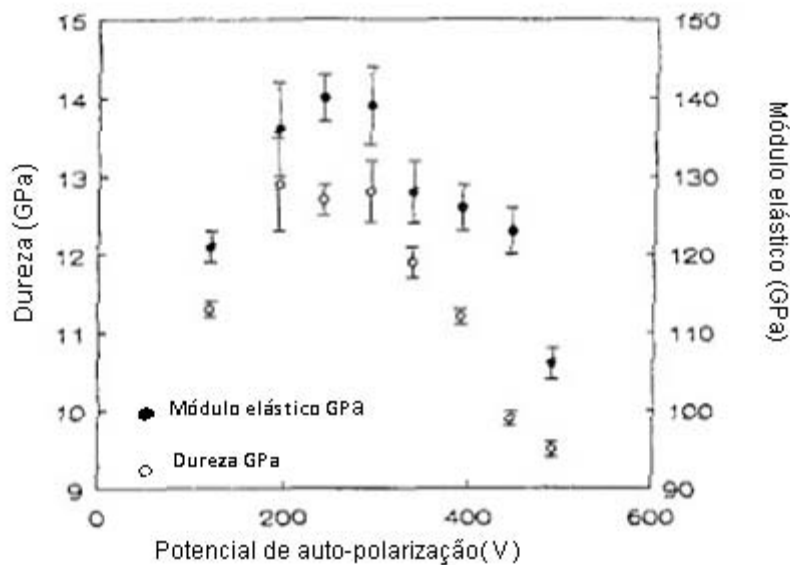


Figura 4. Comportamento da dureza e do módulo elástico com a variação do self- bias. [1]

O módulo de elasticidade ou módulo de Young é uma medida da rigidez, ou resistência do material à deformação elástica. Os valores do módulo de elasticidade como vemos na Figura 4 são baixos para pequenos valores do



self-bias e decrescem para altos valores de self-bias devido o aumento na quantidade de sítios  $sp^2$  favorecendo a formação de clusters grafiticos.

### 3.3.1.1 Tensões internas e adesão

Filmes de DLC apresentam altos valores de tensões internas. Essas tensões podem ser originadas de defeitos na rede, do intenso bombardeio durante o processo de deposição e de tensões térmicas geradas no resfriamento devido à diferença dos coeficientes de expansão do substrato e recobrimento. [13].

Estas tensões internas são muito prejudiciais, pois filmes muito tensionados apresentam baixa adesão, limitando a espessura do filme. Na Figura 5 vemos como a tensão interna se comporta com o aumento do potencial de auto-polarização em filmes de a-C: H.

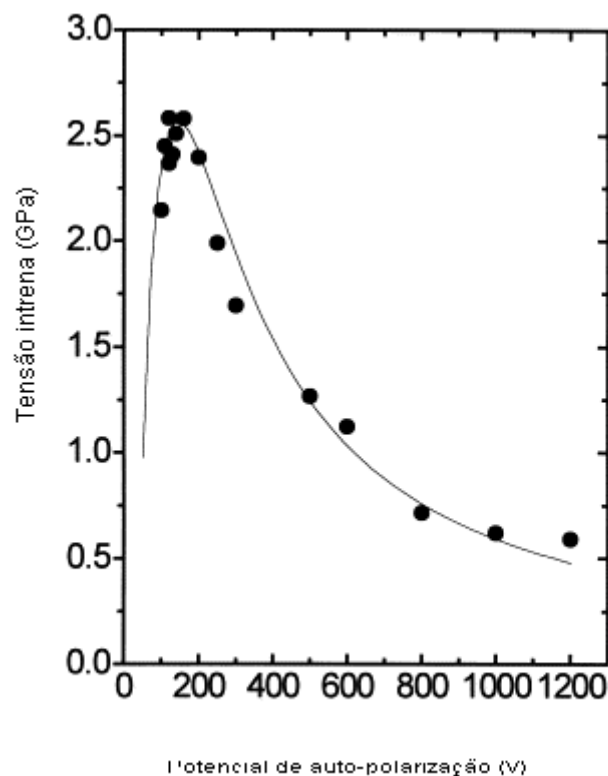


Figura 5. Comportamento da tensão interna com o aumento do potencial de auto-polarização para filmes a-C:H. [37]

Na figura 5 podemos ver que com o aumento do self-bias a tensão interna se eleva rapidamente chegando a seu valor máximo, e depois decresce rapidamente quando se eleva ainda mais o valor do self-bias. Este comportamento pode ser entendido considerando-se que o aumento do self-bias e conseqüentemente do bombardeio iônico durante o crescimento do filme, provoca um aumento na tensão interna. O aumento do self-bias também gera um aumento na energia das espécies depositadas que atingem o substrato, aumentando a temperatura local e provocando uma relaxação térmica, diminuindo progressivamente a tensão interna. A pressão do gás também contribui para diminuir a tensão interna uma vez que o livre caminho médio das partículas no interior do gás diminui com o aumento da pressão, gerando uma redução na energia das espécies que serão depositadas no substrato [14].

### **3.4 Incorporação de átomos Si em filmes de carbono amorfo**

A incorporação de elementos em filmes de carbono amorfo vem sendo utilizada para melhorar algumas propriedades e resolver alguns problemas que geralmente o filme puro apresenta. Dentre os vários elementos já estudados, o silício se mostrou bem interessante, devido ao fato de que pode amenizar uma série de problemas dos filmes a-C/ a-C:H.

Os filmes de DLC incorporados com Si apresentam reduzida tensão interna, alta taxa de deposição, boa adesão para a maioria dos substratos, alta dureza, boa estabilidade térmica entre outras. Por essa coleção de propriedades os filmes de Si-DLC vêm sendo utilizado em um grande número de aplicações tecnológicas [1].

Damasceno et al. [3,5] estudaram filmes de carbono amorfo hidrogenado com incorporação de silício (a-C:H:Si) produzidos por rf-PACVD a partir de misturas gasosas de SiH<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub> e os resultados obtidos são apresentados na Figura 7, estes resultados mostram como o conteúdo de Si na mistura gasosa

está relacionado com a fração de Si incorporado na amostra. Vemos que quanto mais  $\text{SiH}_4$ , maior é o conteúdo de Si incorporado no filme.

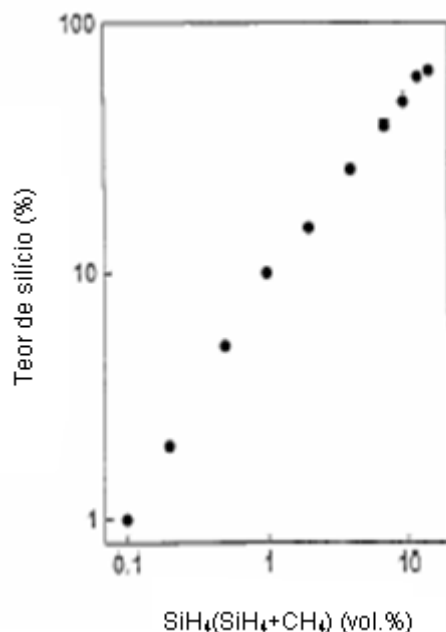


Figura 6. Teor de Si incorporado em função da fração de  $\text{SiH}_4$  na mistura gasosa [5]

A adição de  $\text{SiH}_4$  também contribui para a taxa de deposição já que o  $\text{SiH}_4$  tem baixa energia de dissociação em relação ao  $\text{CH}_4$ . Dessa forma com o aumento da  $\text{SiH}_4$  na mistura, há mais espécies dissociadas no plasma disponíveis para a reação, fazendo com que a taxa de deposição aumente [5].

Para baixos valores de self-bias a maioria das moléculas de  $\text{SiH}_4$  se decompõe enquanto que apenas uma pequena fração de  $\text{CH}_4$  é dissociada, com o aumento do self-bias o conteúdo de  $\text{SiH}_4$  não aumenta muito ao passo que o conteúdo de  $\text{CH}_4$  aumenta, gerando uma maior incorporação de carbono no filme.

Por outro lado, o conteúdo de hidrogênio nos filmes diminui com o aumento do self-bias, como acontece com filmes puros a-C: H, por causa do intenso bombardeio iônico, fazendo com que os átomos de hidrogênio sejam arrancados da superfície dos filmes em crescimento [5]. Na Figura 8 observamos como variam as concentrações de carbono, de silício e de hidrogênio com a variação do self-bias.

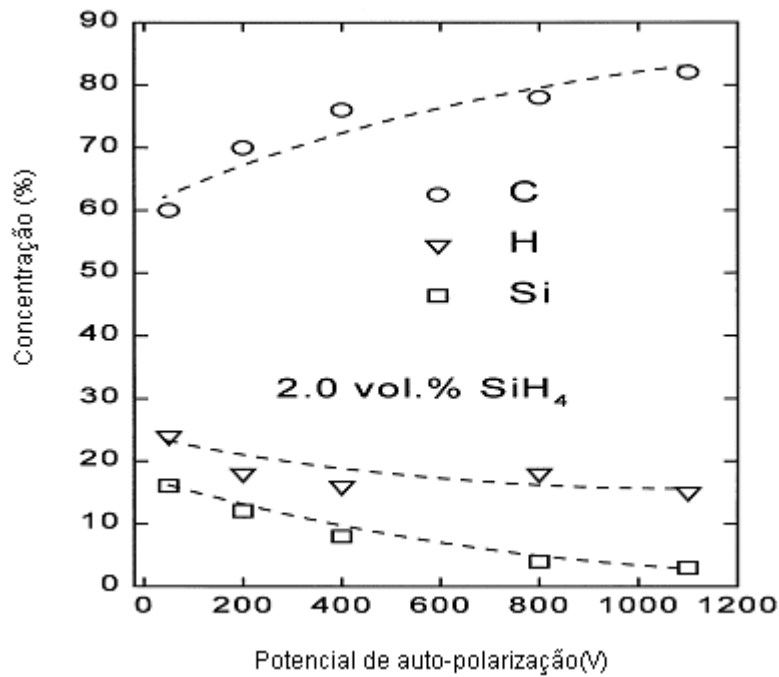


Figura 7. Variação da concentração de carbono, silício e hidrogênio em relação a variação do potencial de auto-polarização [1].

A incorporação de silício em filmes de (a-C: H) em até 50% at. reduziu as tensões residuais compressivas de filmes a-C: H mantendo a dureza (~23 GPa) praticamente inalterada. A incorporação de apenas 1% de Si em filmes de (a-C: H), reduziu a tensão interna de 4 GPa para 2 GPa. Esta redução se atribui ao aumento da densidade de poros na microestrutura do filme [17]. A tensão residual interna de filmes de Si-DLC depende fortemente do self-bias. Para baixos valores de self-bias, à medida que se aumenta o potencial, a tensão interna aumenta até um máximo na faixa de -200 V e decresce fortemente quando se eleva mais ainda o self-bias. Na figura 9 vemos o comportamento da tensão interna e da dureza com o aumento do self-bias para dois diferentes conteúdos de SiH<sub>4</sub> [1]. Pode se notar que filmes depositados com um maior conteúdo de SiH<sub>4</sub> na mistura apresentam menor tensão interna como previsto anteriormente por Baia Neto et al [17]. Para a dureza os resultados obtidos foram surpreendentes, pois com o aumento do potencial a dureza se manteve em torno de 20 GPa. Sendo assim filmes com dureza de até 25 GPa e tensão interna de menos de 1 GPa foram depositados com taxa de até 350Å/min [1].

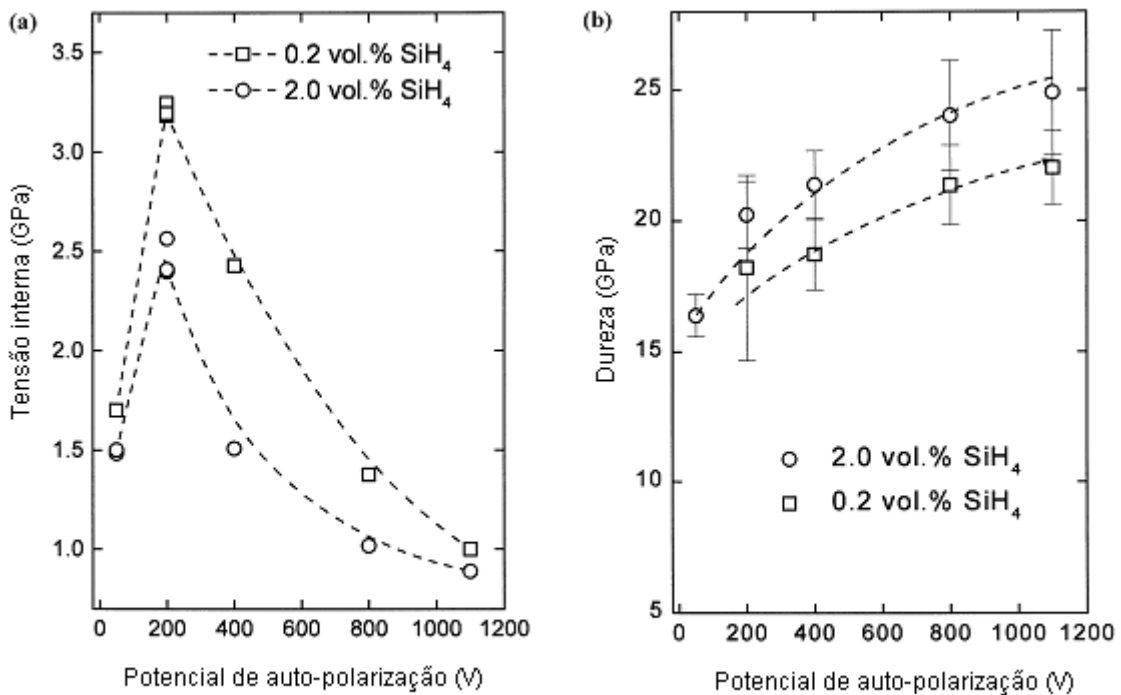


Figura 8. Comportamento da dureza e da tensão residual interna para filmes de Si-DLC, para dois conteúdos de SiH<sub>4</sub> variando o potencial de auto-polarização [1].

Uma das maiores dificuldades apresentadas para filmes de carbono amorfo é sua baixa estabilidade térmica. Estudos propostos por A.L. Baia Neto et al. [17] mostraram que a adição de silício em filmes de DLC ajuda a inibir o processo de grafitação e perda de hidrogênio que acontece em temperaturas elevadas. Essa explicação para que a adição de Si venha inibir o processo de grafitação é que o Si faz somente ligações com coordenação quatro, ou seja, é menos provável que a rede venha sofrer a conversão  $sp^3 \rightarrow sp^2$  devido à estabilização pelos átomos de Si [18].

Filmes de DLC geralmente apresentam bom desempenho com baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste. O comportamento do coeficiente de atrito de filmes de DLC puro é fortemente dependente de fatores no ambiente de teste, como por exemplo, a umidade. Diversos estudos mostram que a adição de Si tem diminuído a dependência do coeficiente de atrito com o meio de teste, e bons resultados foram alcançados com essas descobertas. Foram alcançados valores para o coeficiente de atrito cerca de 0,05 para uma ampla gama de ambientes incluindo o ar úmido[19].

O coeficiente de atrito decresce substancialmente com o aumento do conteúdo de Si. Segundo KIM, M.G. et. al.[19] a incorporação de 9,5% de Si em filmes de a-C:H reduziu o coeficiente de atrito, em ar atmosférico, de 0,3 para 0,06 além de diminuir a variação deste coeficiente durante os ensaios tribológicos. Este resultado mostra que um pequeno conteúdo de Si afeta significativamente os fatores tribológicos dos filmes de Si-DLC. Isto é atribuído a formação de resíduos ricos em óxidos de Si, entre o filme e a contraparte.

### **3.5. Incorporação de átomos de oxigênio em filmes de Si-DLC**

Átomos de oxigênio podem ser incorporados na rede amorfa de filmes de carbono, porém de uma forma limitada, segundo Durrant, et al [22] conteúdos de até 40% têm sido obtidos formando uma estrutura tipo policarbonato. Com isso foram obtidos aumento do gap óptico e o decréscimo do índice de refração com o aumento do conteúdo de oxigênio [21,22]. Quando o silício e oxigênio são incorporados nos filmes de DLC, importantes mudanças estruturais ocorrem segundo Dorfman, et al [24], é formado um material que consiste em um compósito em escala atômica de redes aleatórias de carbono e silício, onde a rede de carbono é estabilizada pelo hidrogênio e a rede de silício é estabilizada pelo oxigênio. Estes tipos de filmes podem ser considerados semelhantes aos filmes de DLC, mas possuindo um excelente conjunto de propriedades. Este material consiste de uma rede de átomos de carbono, com ligações  $sp^3$  em sua maioria semelhante aos filmes DLC e átomos de hidrogênio (a-C:H), e uma rede de átomos de silício e oxigênio (a-Si: O), resultando em uma estrutura amorfa [5].

As propriedades estruturais desses filmes DLC-SiO<sub>x</sub>, apresentam interessantes propriedades mecânicas, ópticas e tribológicas. Embora o material apresente dureza reduzida quando comparada com a dureza dos filmes de DLC puro, sua tensão interna é significativamente reduzida, resultando em uma boa adesão para os diversos tipos de substratos, e ainda apresentam outras benéficas propriedades, tal como, baixo coeficiente de atrito alta estabilidade térmica e tenacidade a fratura [21,24].

### 3.5.1. Influência do potencial de auto-polarização na taxa de deposição

A taxa de deposição dos filmes não é muito influenciada pela variação da fração de oxigênio utilizada no plasma. Já quando o potencial de auto-polarização é variado, há um aumento na taxa de deposição. Na Figura 10 [25] vemos como se comporta a taxa de deposição com a variação do potencial de auto-polarização para duas séries de filmes.

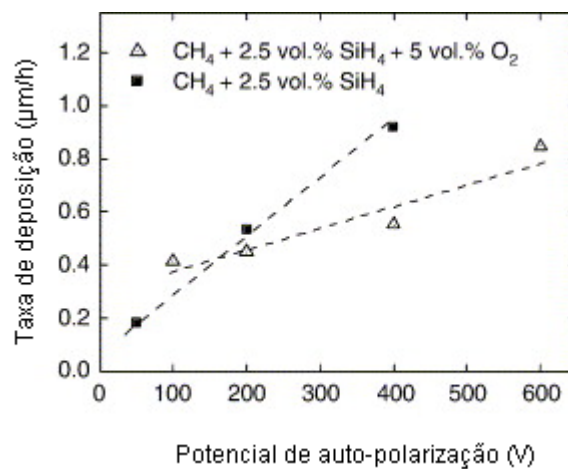


Figura 9. Taxa de deposição em função do potencial de auto-polarização para duas diferentes séries de filmes. [25]

Na figura 10 vemos que as duas séries de filmes aumentam a taxa de deposição com o aumento do potencial de auto-polarização. Pode se notar que para baixos valores de potencial de auto-polarização aproximadamente (-100 V) a série que contém oxigênio apresenta maior taxa de deposição se comparado com a série que não contém oxigênio. Esse aumento na taxa de deposição para a série oxigenada se dá devido à incorporação de oxigênio ou de espécies oxigenadas ao filme em crescimento. Para valores próximos ao valor de -200 V a adição de oxigênio quase não influencia na taxa de deposição. Já para valores a cima de -200 V os filmes com oxigênio incorporado diminui a taxa de deposição. Para altos valores de potencial de auto-polarização o oxigênio é bem dissociado no plasma resultando em um forte ataque químico diminuindo a taxa de deposição [5].

### 3.5.2. Tensão interna

Segundo Damasceno et. al.[5] a amostra ( $\text{CH}_4 + 2,5 \text{ vol } \% \text{ SiH}_4$ ) preparada sem oxigênio no plasma, apresenta tensão interna cerca de 1,65 GPa, quando se adiciona uma pequena fração de oxigênio, a tensão interna aumenta consideravelmente para cerca de 2,25 GPa. A medida que se adiciona mais oxigênio a tensão interna diminui até chegar a níveis muito inferiores a tensão dos filme preparados sem oxigênio, cerca de 0,9 GPa para 5 vol.% de  $\text{O}_2$ . Esta redução na tensão interna pode ser devido o crescimento da fase  $\text{SiO}_x$  que é menos tensionada do que a fase DLC. A Figura11 mostra como essa tensão interna varia com o conteúdo de  $\text{O}_2$ .

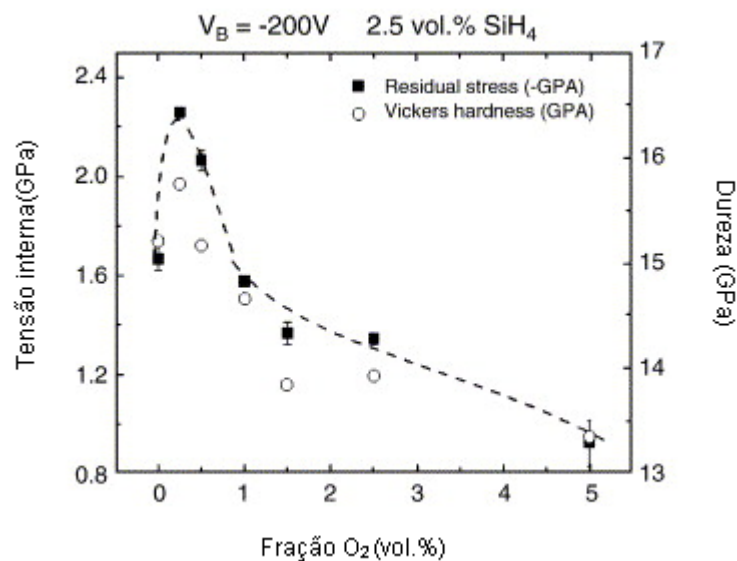


Figura 10. Valores tensão interna em função da fração de  $\text{O}_2$  na produção de filmes  $\text{SiO}_x$ -DLC. [25]



### 3.5.3. Dureza

Apesar das diversas propriedades que os filmes ( $\text{SiO}_x\text{-DLC}$ ) apresentam, foi observado que a dureza foi ligeiramente reduzida com o aumento da fração de  $\text{O}_2$  como podemos ver na figura 10. A dureza ficou em torno de 16 GPa, enquanto que a medida que se aumenta a fração de  $\text{O}_2$ , a dureza cai para cerca de 13 GPa. Esse comportamento pode ser devido ao crescimento da fase  $\text{SiO}_x$ , diminuindo a fase DLC mais dura. No entanto é muito importante observar que na faixa de 1 a 5 vol.% de  $\text{O}_2$ , consegue-se uma boa redução na tensão interna dos filmes, mantendo a dureza relativamente constante e suficientemente elevada para conferir resistência mecânica para diversos tipos de substratos [5].

Além das propriedades já mencionadas os filmes  $\text{SiO}_x\text{-DLC}$  apresentam diversas outras propriedades, tal como baixo coeficiente de atrito, boa resistência ao desgaste, alto gap óptico aumentando sua transparência, apresentou redução no índice de refração, boa resistência ao risco. Por causa dessa extensa gama de propriedades estes filmes são excelentes candidatos a diversas aplicações tecnológicas.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Deposição dos filmes

Os filmes produzidos neste trabalho foram depositados sobre substratos de Si monocristalino (100) e policarbonato pela técnica rf-PACVD a partir de misturas gasosas utilizando os gases:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{SiH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ . Para a deposição destes filmes foi utilizado um reator com eletrodos de placas paralelas e circulares, com  $50 \text{ cm}^2$  de área separadas por 3 cm. Esta técnica de deposição destaca-se devido algumas particularidades. O processo é realizado a baixa temperatura. Proporciona materiais uniformes, homogêneos, com propriedades dependentes fortemente dos parâmetros de deposição.

O equipamento possui um reator, que em seu interior se encontram duas placas paralelas que funcionam como eletrodos de deposição, onde é feita a decomposição dos gases precursores para a abertura do plasma, gerado pela diferença de potencial entre os eletrodos, induzidos pelo gerador de rádio frequência. Quando a rádio frequência é aplicada qualquer partícula no interior do reator que seja portadora de carga, será acelerada em direção ao eletrodo de polaridade oposta. No caminho os elétrons poderão colidir com partículas neutras, e se houver energia cinética suficiente que dependerá do livre caminho médio, poderá ionizá-las. Se o livre caminho médio for ideal, o processo de colisão irá se repetir e formará o plasma, gerando assim íons e espécies neutras que irão bombardear o substrato e formar o filme. Nesta técnica, o processo de bombardeamento e a deposição dos filmes ocorrem devido à formação de um potencial negativo no catodo. Esse potencial, chamado potencial de auto-polarização, irá atrair os íons positivos do gás em direção ao substrato, formando o filme. O potencial de auto-polarização pode representar a energia média com que os íons bombardeiam o substrato. E com isso os principais parâmetros que irão controlar o bombardeio da superfície do substrato é o potencial de auto-polarização e a pressão [1].

O esquema abaixo, representado pela Figura 12 [31], representa o sistema de deposição utilizado.

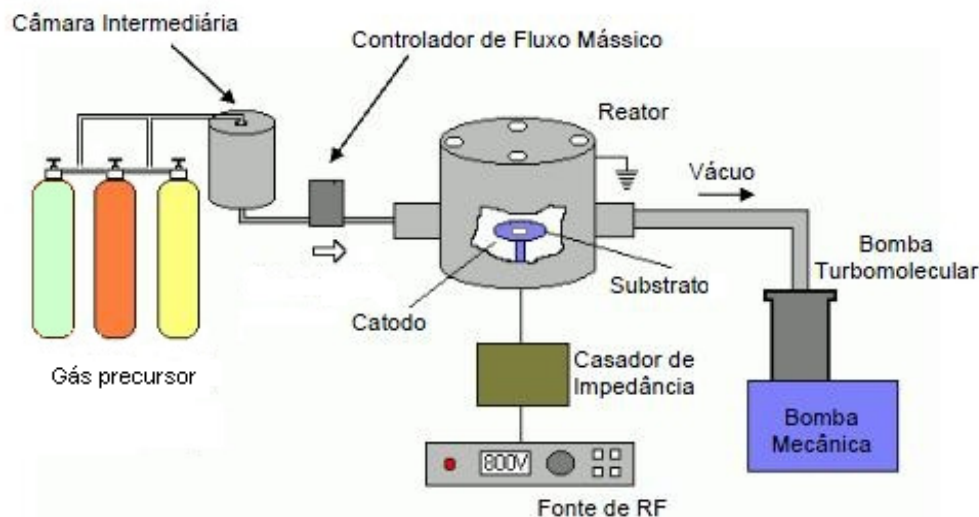


Figura 11. Ilustração do sistema de deposição, para deposição de filmes. [31]

A técnica PACVD permite a obtenção de filmes com uma ampla gama de aplicações através do controle dos parâmetros do processo. Exemplos são camadas isolantes condutoras com espessuras controladas usadas na fabricação de dispositivos eletrônicos, filmes transparentes apropriados para fabricações ópticas, revestimentos, entre outras [33,34].

Os filmes de DLC: SiOx foram depositados com os gases, metano ( $\text{CH}_4$ ), acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), silano ( $\text{SiH}_4$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), variando o self-bias e as frações gasosas com um tempo de 60 minutos para todas deposições. A escolha do óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) foi feita devido à mistura do gás silano com o oxigênio ser perigosa, por razão de possuir caráter explosivo, enquanto que o  $\text{N}_2\text{O}$  possui caráter não inflamável e não tóxico, e também por apresentar pouca investigação. Estes filmes foram depositados em quatro séries distintas, conforme a Tabela 2.

A identificação dos filmes foi feita conforme a quantidade de gás acetileno, nas séries GDA, e de gás metano nas séries GDM. Os valores, 300 e 400, representam as quantidades de acetileno e metano, medidos em mbar, presentes na mistura gasosa utilizada na deposição dos filmes.

	<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b> <b>(vol.%)</b>	<b>CH<sub>4</sub></b> <b>(vol.%)</b>	<b>SiH<sub>4</sub></b> <b>(vol.%)</b>	<b>N<sub>2</sub>O</b> <b>(vol.%)</b>	<b>(-V)</b>
<b>Série</b> <b>GDA400</b>	<b>80,0</b>	<b>0</b>	<b>10,0</b>	<b>10,0</b>	<b>100 a 400</b>
<b>Série</b> <b>GDA300</b>	<b>60,0</b>	<b>0</b>	<b>20,0</b>	<b>20,0</b>	<b>100 a 400</b>
<b>Série</b> <b>GDM400</b>	<b>0</b>	<b>80,0</b>	<b>10,0</b>	<b>10,0</b>	<b>200 a 400</b>
<b>Série</b> <b>GDM300</b>	<b>0</b>	<b>60,0</b>	<b>20,0</b>	<b>20,0</b>	<b>200 a 400</b>

Tabela 2. Composição das misturas gasosas e valores de potencial de Auto-polarização utilizados nas deposições das diversas séries de amostras

## **4.2. Caracterização dos filmes**

### **4.2.1- Nanoidentação**

As medidas de nanoidentação foram realizadas com um nanoidentador Agilent G200.

O principal objetivo é a medida da dureza (H) e do módulo elástico (E). Para a medida, uma carga (Q) é aplicada a uma ponta de diamante em contato com a superfície do filme. Durante este processo a profundidade de penetração da ponta de diamante é medida em função da carga (Q) que variou de 2mN a 28 mN. A carga é aplicada com um valor determinado até um valor máximo, depois a força é mantida constante para a acomodação do material, e em seguida a carga é retirada controladamente e o identador removido da superfície do filme.

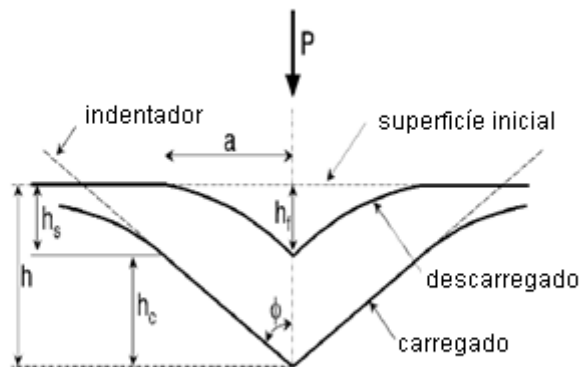


Figura 12. Representação estrutural da ponta de um indentador

Quando o indentador é removido, o material tende a voltar a sua forma original. No entanto devido a relaxação das tensões elásticas, existe um certo grau de relaxação após a retirada da carga, fornecendo uma estimativa do módulo de elasticidade. Conhecendo a profundidade de contato ( $H_c$ ) e a geometria do indentador, determina-se a área projetada ( $A$ ), e logo se obtêm a dureza ( $H$ ).

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{A}$$

Segundo Oliver e Pharr, a profundidade de contato é dada por:

$$h_c = h_{\text{max}} - \epsilon \frac{P_{\text{max}}}{S}$$

onde, ( $\epsilon$ ) é uma constante associada a geometria do indentador, e ( $S$ ) denominada rigidez do material, é obtida através da inclinação da porção inicial da curvatura de descarga, figura13.

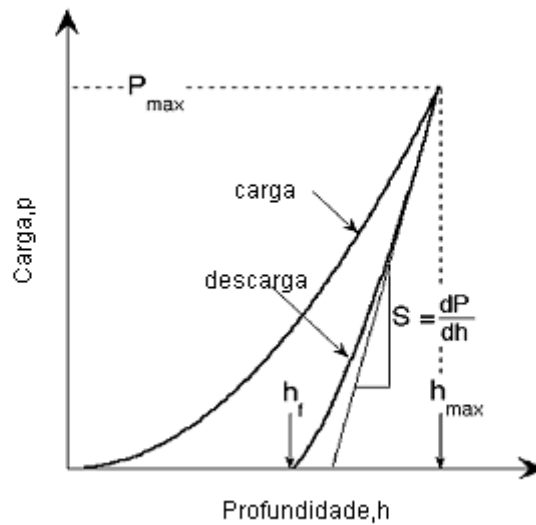


Figura 13. Modelo de uma curva carga versus descarga

Neste método, o efeito de indentadores não perfeitamente rígidos é levado em conta com a introdução do chamado módulo elástico reduzido  $E_r$ , definido pela equação abaixo [27].

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

Onde  $\nu_s$  e  $\nu_i$  são respectivamente os coeficientes de Poisson da amostra e do indentador. Finalmente o módulo de elasticidade pode ser obtido pela relação abaixo:

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

#### 4.2.2. Espessura e tensão interna

A medida da tensão interna foi realizada por meio de medidas de curvatura do substrato com o auxílio do perfilômetro DEKTAK IIA. Onde a

tensão interna é interpretada por medidas de curvatura do substrato, que são calculadas por meio da equação de Stoney [13].

$$\sigma_f = \frac{1}{6R} \frac{E_s h_s^2}{(1 - \nu_s) h_f}$$

onde ( $\sigma_f$ ) é a tensão interna, ( $E_s$ ) é o módulo elástico do substrato, ( $h$ ) é a espessura do substrato e do filme, ( $\nu$ ) é o coeficiente de Poisson do filme e do substrato e ( $R$ ) é o raio de curvatura.

Para medir a curvatura do substrato e a espessura dos filmes usa-se um perfilômetro, onde as medidas de curvatura são realizadas nos filmes depositados sobre o substrato de silício, por ser mais plano e mais liso que os substratos de policarbonato. As medidas de espessura são aferidas como a diferença de altura entre a superfície do substrato sem filme e o filme depositado. Isso pode ser feito devido a presença de uma pequena lâmina de vidro sobre uma pequena área do substrato antes de começar a deposição, formando assim um degrau.

### 4.2.3 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica muito utilizada na análise estrutural dos filmes de a-C:H, permitindo obter informações sobre as ligações químicas envolvendo o átomo de carbono. Esta técnica consiste em excitar os modos de vibração em cada ligação química, induzindo-a pela incidência de um feixe de radiação eletromagnética na faixa de frequência do infravermelho. Quando a frequência da radiação do laser coincide com um modo normal de vibração da ligação entre dois átomos ocorre a excitação da ligação. Para ocorrer a absorção no infravermelho é necessária uma mudança no momento de dipolo causada pela vibração dos átomos. Cabe mencionar que esta técnica não é confiável para obter informações sobre a quantidade de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  ou  $sp^2$ , já que só é

sensível ao carbono ligado ao hidrogênio. Da mesma forma não pode ser usada para avaliar a quantidade de H por só ser sensível ao H ligado.

Para caracterizar as amostras por absorbância utilizou-se o equipamento Nicolet 6700 FTIR e a região analisada foi entre 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma excelente técnica para caracterizar os agrupamentos e arranjo das estruturas dos átomos de carbono em materiais a base de carbono [40]. A técnica foi realizada no equipamento AFM confocal Raman da NTMDT – modelo NTegra Spectra no laboratório de física da Puc-RIO. Foi utilizado um feixe de laser de comprimento de onda de 473 nm com tempo de 120 segundos por varredura onde foi feito quatro varreduras por amostra. Os espectros foram ajustados com curvas gaussianas e com subtração de fundo (background).



## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Espessuras e Taxa de deposição

A tabela 3 exibe o potencial de auto-polarização, a espessura dos filmes e as taxas de deposição:

Nome	Bias (-V)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
GDA400	100	800	13,3
	200	1400	23,3
	300	2250	37,5
	400	2900	48,3
GDA300	100	1340	22,3
	200	2400	40
	400	1700	28,3
GDM400	200	-	-
	300	910	15,2
	400	400	6,67
GDM300	200	780	13
	300	1200	20
	400	900	15

Tabela 3. Potencial de auto-polarização, espessura e taxa de deposição dos filmes depositados.

Nos filmes da série GDA400 observou-se que a espessura do filme aumentou com o aumento do potencial de auto-polarização. Nesta série a espessura dos filmes depositado a -400V é aproximadamente 3,7 vezes maior que o filme depositado a -100V. Quando a quantidade de acetileno diminui e dobra-se a quantidade de SiH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O, série GDA300, observamos um crescimento irregular da espessura do filme, a espessura do filme aumenta quando o potencial de auto-polarização varia de -100V para -200V e diminui quando o potencial de auto-polarização aumenta -200 V para -400V.

Comparando os filmes de acetileno, séries GDA400 e GDA300, observou-se que diminuindo a quantidade de acetileno e aumentando as quantidades de SiH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O a espessura do filme aumenta para valores de

potencial de auto-polarização iguais a -100 e -200V e diminui com potencial de auto-polarização igual a -400V. Este comportamento diferente dos filmes que apresentam maior quantidade de  $N_2O$  é devido ao *etching* provocado pelo aumento do potencial de auto-polarização e da presença de oxigênio diminuindo a espessura e a taxa de deposição dos filmes.

Nos filmes da série GDM400 dos 3 filmes depositados, medimos a espessura de apenas dois deles, mas podemos observar que com o aumento do potencial de auto-polarização a espessura dos filmes diminui, apresentando um valor inferior a 50% do filme depositado a -300V. Nos filmes da série GDM300 observou-se que os filmes não são uniformes quando aumenta o potencial de auto-polarização de -200V para -300V e diminui de -300V para -400V. Observa-se que nas séries GDM400 e GDM300 a quantidade de gás precursor influencia nas taxas de deposição. As taxas de deposição da série GDM300, que apresenta menor quantidade de gás metano, são maiores que as apresentadas pela série GDM400.

A figura 14 mostra o comportamento da taxa de deposição de todas as séries com o potencial de auto-polarização. Observa-se que as séries de filmes com acetileno apresentam taxas de deposição maiores que as apresentadas pelos filmes com metano. Este comportamento já foi observado para filmes de a-C:H puros [38] e pode ser relacionado com as baixas energias de dissociação do  $C_2H_2$  em relação ao  $CH_4$ , a elevada razão C/H do  $C_2H_2$  relação ao  $CH_4$ , a menor quantidade de hidrogênio no caso do  $C_2H_2$  deixa uma quantidade maior de ligações insatisfeitas no filme em crescimento [39].

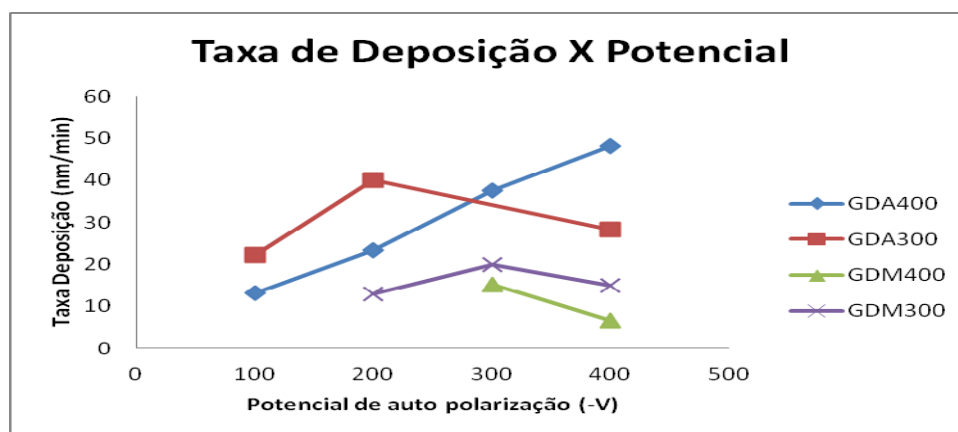


Figura 14- Taxa de deposição versus potencial de auto-polarização relacionando todas as séries

## 5.2 Nanoindentação

As figuras abaixo apresentam as curvas de indentação carga versus deslocamento.

### Série GDA400

#### Espessura 800 nm

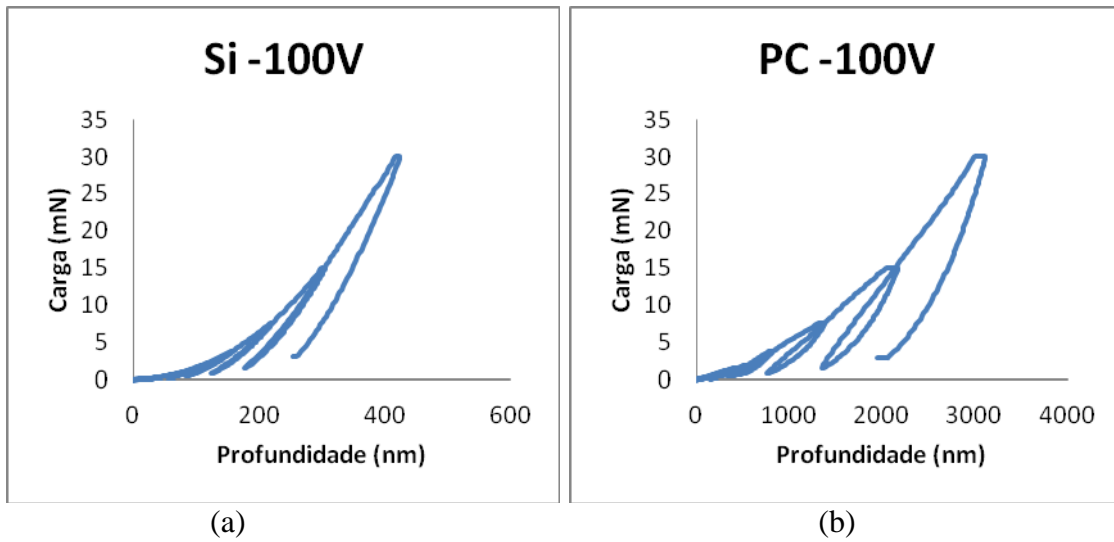


Figura 15 (a) e 15 (b) Série GDA400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

#### Espessura 1400 nm

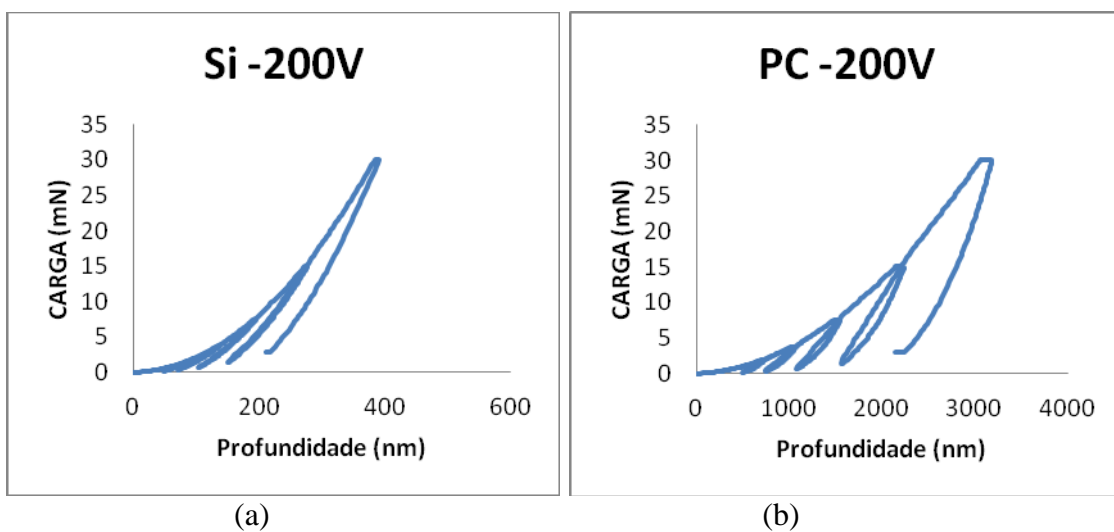


Figura 16 (a) e 16(b) série GDA400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

### Espessura 2250 nm

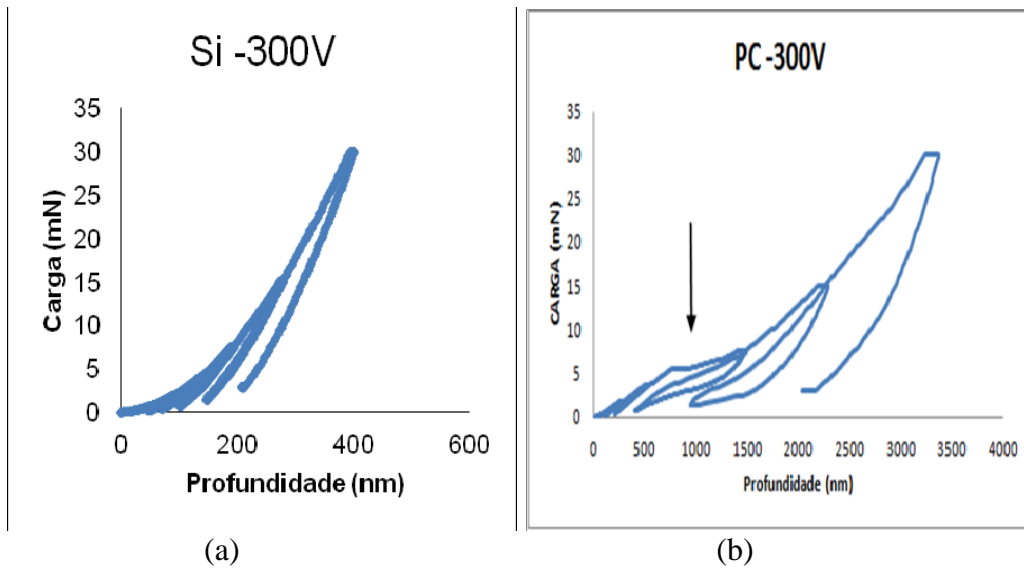


Figura 17 (a) e 17(b) série GDA400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

### Espessura 2900 nm

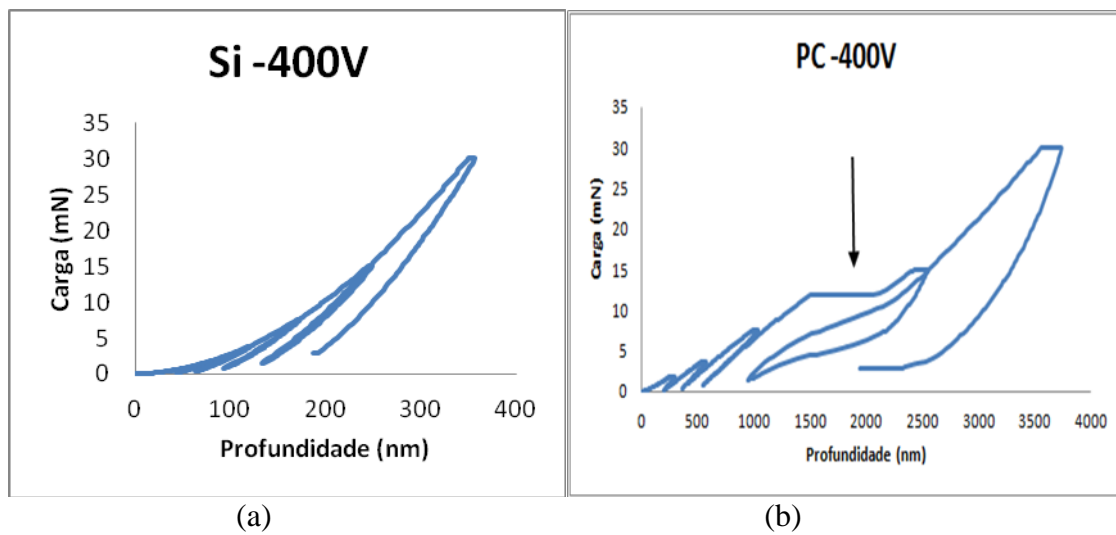


Figura 18(a) e 18(b) série GDA400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

## Série GDA300

### Espessura 1340 nm

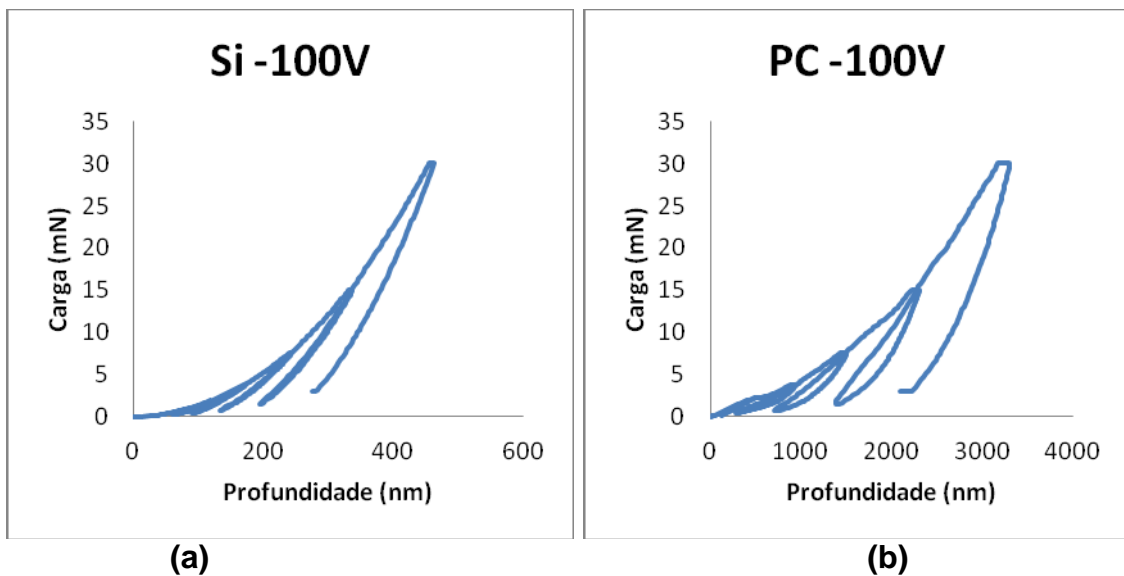


Figura 19(a) e 19(b) série GDA300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

### Espessura 2400 nm

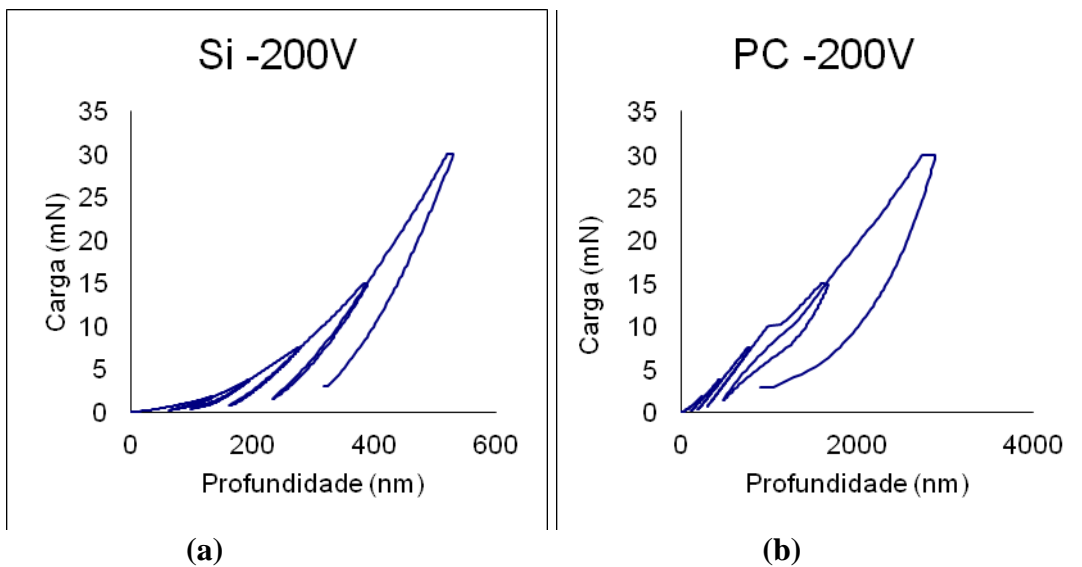


Figura 20(a) e 20(b) série GDA300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

## Espessura 1700 nm

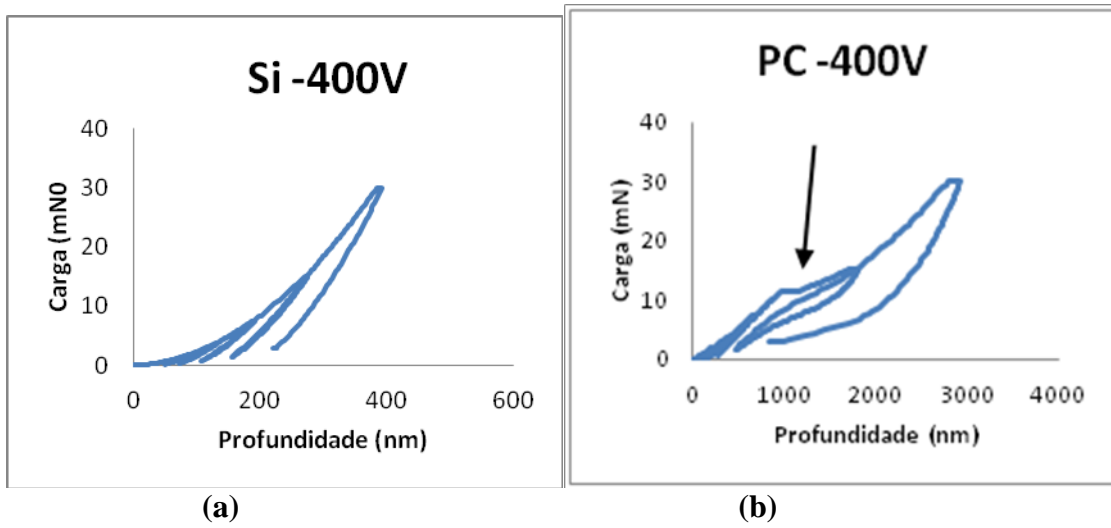


Figura 21(a) e 21(b) série GDA300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

## Série GDM400

A espessura não foi medida

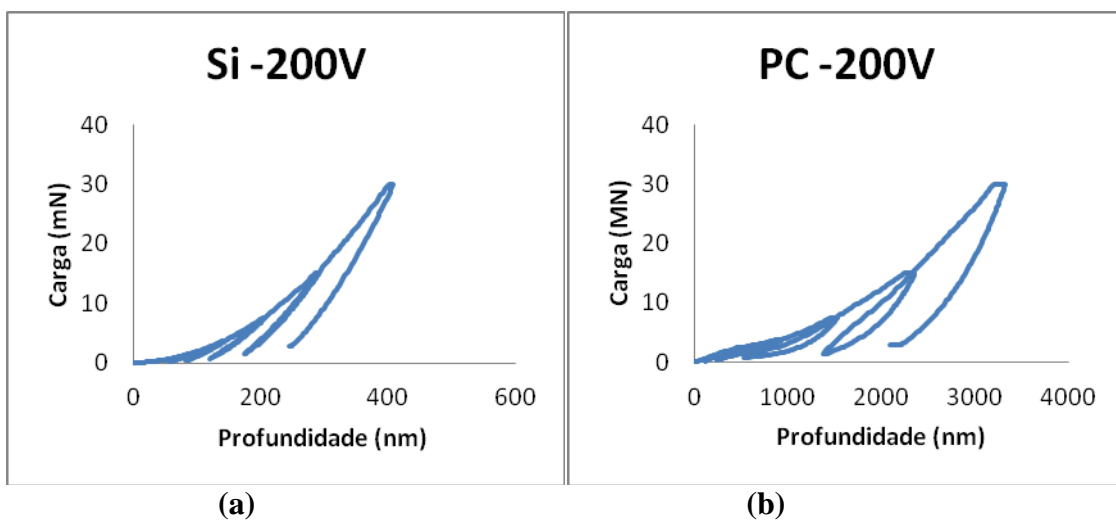


Figura 22(a) e 22(b) série GDM400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

### Espessura 910 nm

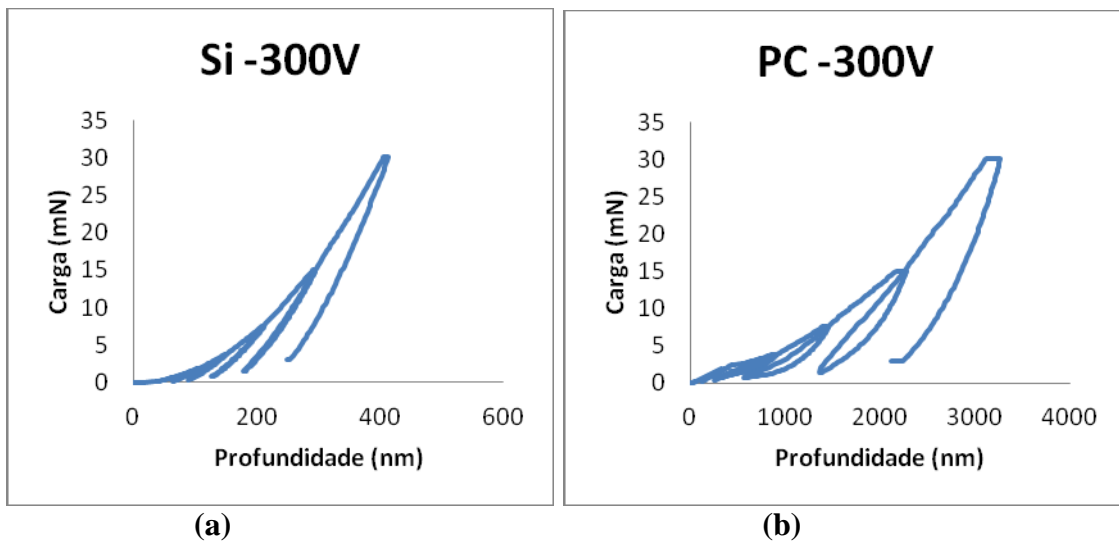


Figura 23(a) e 23(b) série GDM400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

### Espessura 400 nm

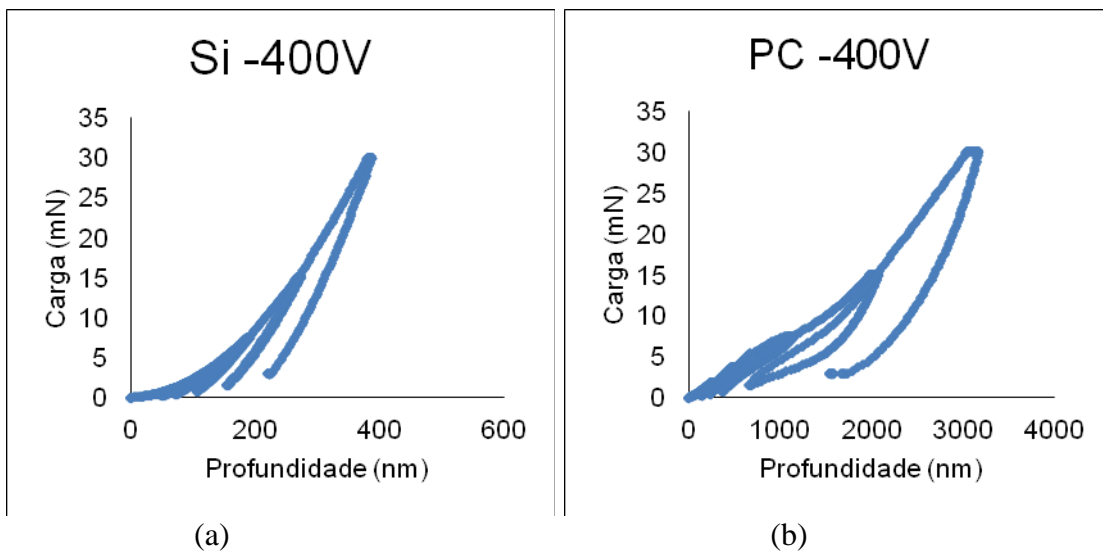


Figura 24(a) e 24(b) série GDM400. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

## Série GDM300

### Espessura 780 nm

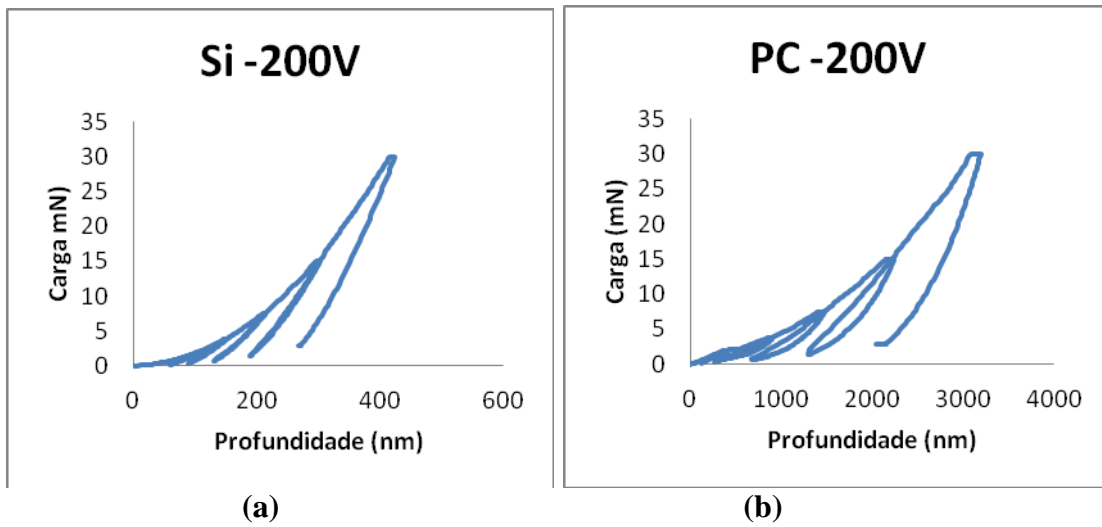


Figura 25(a) e 25(b) série GDM300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

### Espessura 1200 nm

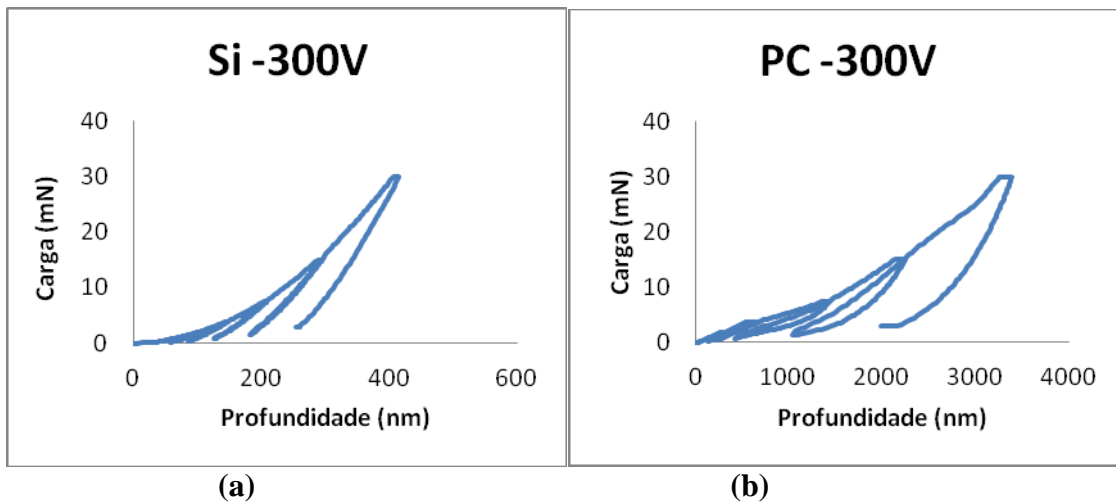


Figura 26(a) e 26(b) série GDM300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.



## Espessura 900 nm

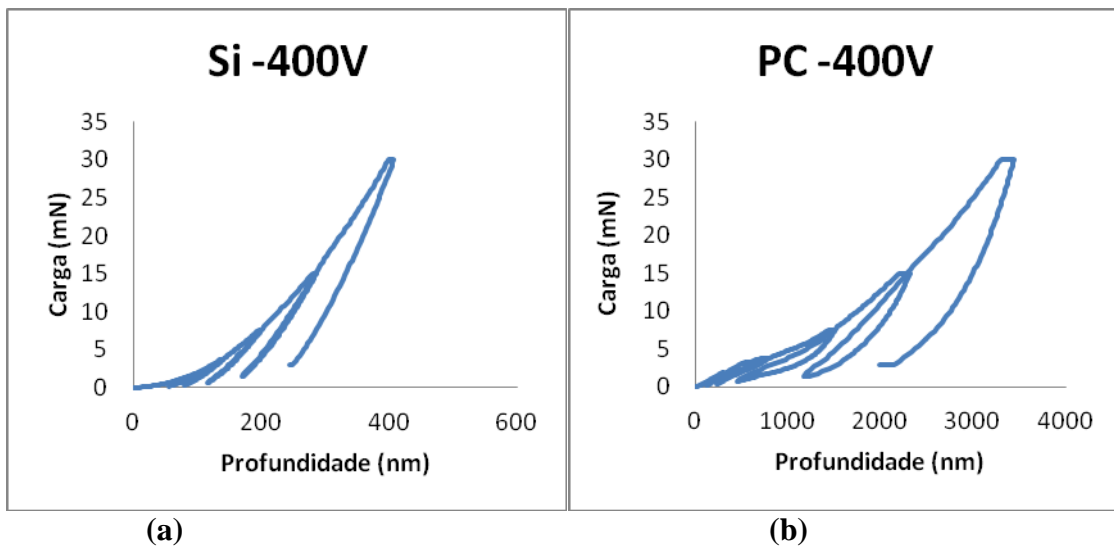


Figura 27(a) e 27(b) série GDM300. Gráfico de nanoindentação carga e descarga em substratos de silício e policarbonato.

Conforme se pode observar na tabela 4, a profundidade de penetração no caso das amostras depositadas sobre policarbonato são cerca de 6 a 10 vezes maiores que no caso do silício, devido à pequena dureza daquele substrato em relação a este. Isto acarreta que em diversos casos se observe a fratura dos filmes, que aparecem na forma de um patamar (assinalado por setas) nas curvas de profundidade versus penetração.

É também evidente da tabela 4 que a profundidade de penetração atingida nas medidas de nanoindentação atinge uma parcela considerável da espessura do filme no caso dos substratos de silício, enquanto que no caso dos substratos de policarbonato este valor é sempre superior a espessura dos filmes.

Na tabela 4 podemos observar a relação entre a profundidade máxima de penetração nos filmes depositados nos substratos de silício e de policarbonato e a espessura dos filmes.

Filme	Bias (-V)	Espessura do filme (nm)	Prof Máx (nm) (Silício)	Prof Máx (nm) (Policarbonato)	PC/Si	Si/Es (%)	PC/Es (%)
GDA400	100	800	427	3099	7	53,4	387,4
	200	1400	394	3182	8	28,2	227,3
	300	2250	397	3370	8,4	17,6	149
	400	2900	355	3737	10,5	12,2	128,8
GDA300	100	1340	462	3363	7	34,5	251
	200	2400	467	2977	6	19,5	124
	400	1700	389	2891	7,4	22,9	170
GDM400	200	(*)	408	3274	8	(*)	(*)
	300	910	405	3289	8	44,5	361,4
	400	400	393	3183	8	98,2	795,7
GDM300	200	780	416	3183	7,6	53,3	408
	300	1200	413	3396	8,2	34,4	283
	400	900	406	3393	8,3	45,1	377

Tabela 4. Relação entre a profundidade máxima de penetração e a espessura.

(\*) espessura do filme não mensurada

### 5.2.1 Módulo Elástico e Dureza

Na tabela 5 são fornecidos os valores de módulo elástico (E) e dureza (H) para os filmes depositados sobre os substratos de policarbonato e silício.

Filme	Bias (-V)	Espessura (nm)	Policarbonato		Silício	
			E (GPa)	H (GPa)	E (GPa)	H (GPa)
GDA400	100	800	3,6 (*)	0,4 (*)	94,1	10,4
	200	1400	3,6 (*)	0,2 (*)	126,5	14,4
	300	2250	12,7	6,6	140,9	16,7
	400	2900	15,2	1,8	178,4	19,4
GDA300	100	1340	4,5 (*)	2,2 (*)	79,3	9,5
	200	2400	16,2	3,1	94,4	10,8
	400	1700	22,1 (*)	4,4 (*)	146,3	15,7
GDM400	200	(**)	7,4 (**)	2,4 (**)	119,5 (**)	13,3 (**)
	300	910	7,6 (*)	2,3 (*)	124	12,8
	400	400	15,2 (*)	2,9 (*)	137,6 (*)	15,3 (*)
GDM300	200	780	5,3 (*)	1,8 (*)	116,6 (*)	12,4 (*)
	300	1200	10,6 (*)	2,6 (*)	124,1	12,7
	400	900	9,9 (*)	2,8 (*)	124,6	13,5

Tabela 5. Valores de módulo elástico e dureza de todas as séries.

(\*) profundidades de penetração superiores a 10% da espessura do filme.

(\*\*) espessura do filme não mensurada.

Para calcular o módulo elástico e a dureza da tabela 5 foi realizada uma média entre as diferentes cargas utilizadas na medida. As cargas utilizadas foram (2,4,7,14,28Mn). Na maioria dos filmes depositados sobre policarbonato, em muitos deles não foi possível mensurar os valores de módulo elástico e dureza devido a profundidade de penetração ser superior a 10% da espessura do filme, acima deste valor as medidas passam a ter influência do substrato.

Nos filmes depositados sobre o substrato de silício observa-se que nos filmes da série GDA400 e da série GDA300 tanto a dureza quanto o módulo elástico aumentaram seus valores com o aumento do potencial de auto-polarização. Comparando-as observamos que a dureza e o módulo elástico decrescem com a diminuição da quantidade de acetileno, mostrando que a quantidade de gás precursor influencia nos valores de dureza e módulo elástico.

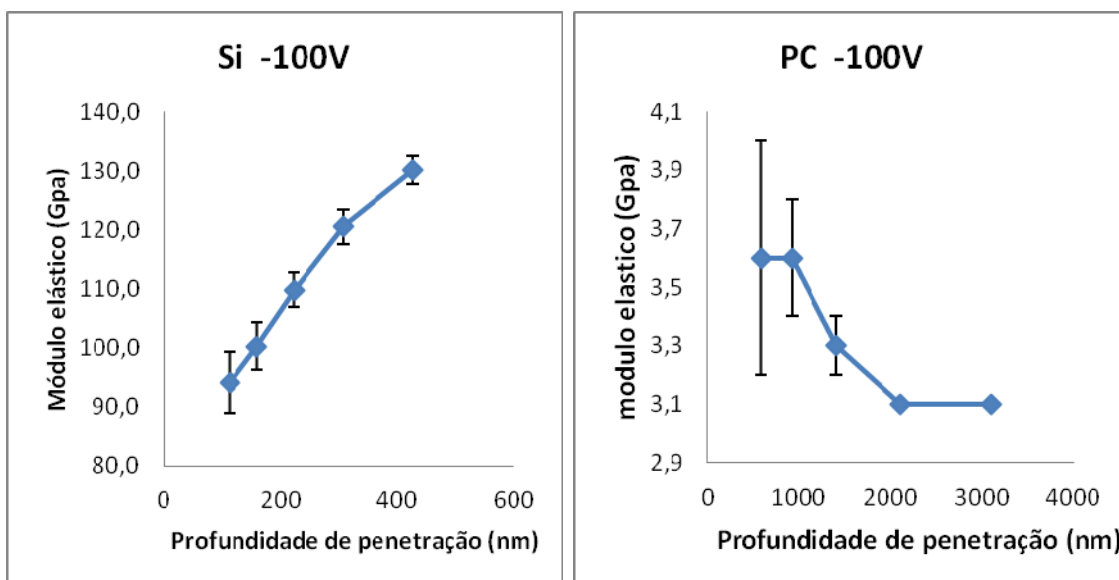
Nos filmes depositados com o metano como precursor observou-se que o comportamento é análogo aos dos filmes depositados com gás acetileno, aumento da dureza e do módulo elástico com o aumento de potencial de auto-polarização. Comparando os filmes da série GDM400 e da série GDM300 observou-se que para o mesmo valor de bias a dureza e o módulo elástico não apresentam variações consideráveis.

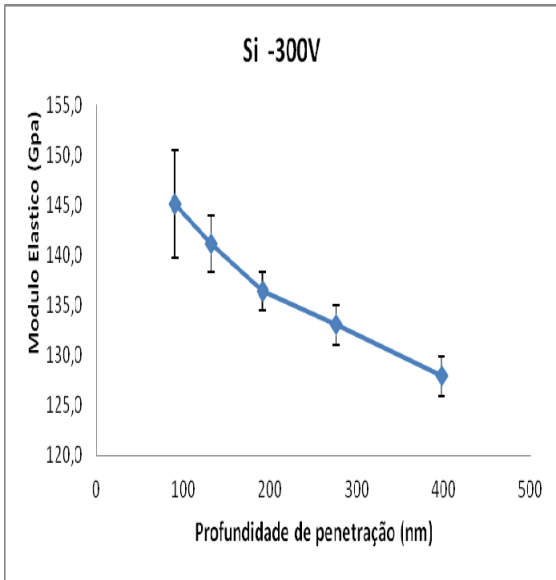
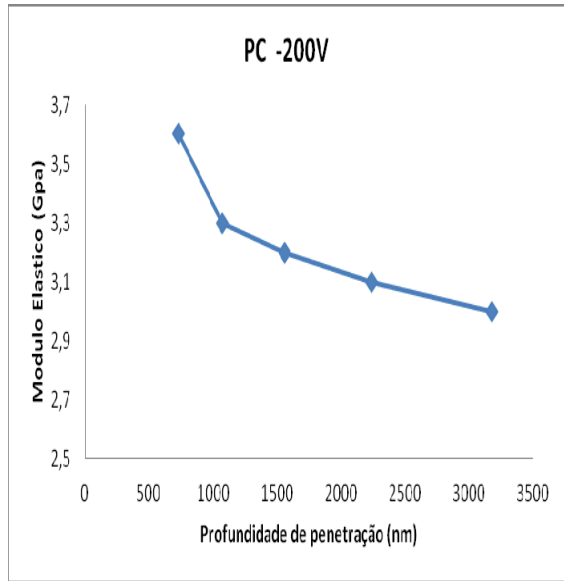
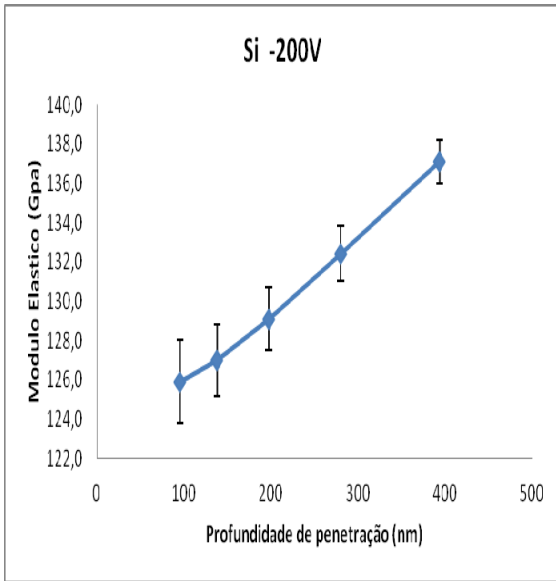
Comparando-se os filmes da série GDA com os filmes da série GDM observou-se que os filmes depositados com 400 mBar de cada precursor, os valores de dureza e módulo elástico do gás acetileno são maiores que os apresentados pelo gás metano. Para os filmes depositados com 300 mBar de cada precursor observou-se que para o potencial de auto-polarização de -200V a dureza e o módulo elástico para o filme depositado com gás metano possuem valores maiores que para o gás acetileno. Com valores de potencial de auto-polarização iguais a -400V os valores de dureza e módulo elástico para o acetileno são maiores.

As figuras a seguir apresentam a variação do módulo elástico com a profundidade de penetração para as séries GDA400, GDA300, GDM400 e GDM300.

## GDA400

Os filmes da série GDA400 figura 28 apresentam um aumento do módulo elástico com o aumento do potencial de auto-polarização. No caso dos filmes depositados sobre silício observa-se que para valores de potencial de auto-polarização de -100V e -200V observamos que o módulo elástico aumentam com a profundidade de penetração e para os potenciais de auto-polarização de -300V e -400V os valores de módulo elástico diminuem com o aumento da profundidade. Nos filmes depositados sobre policarbonato todos apresentam o mesmo comportamento, diminuição do módulo elástico com aumento da profundidade de penetração e com os valores finais semelhantes ao do substrato.





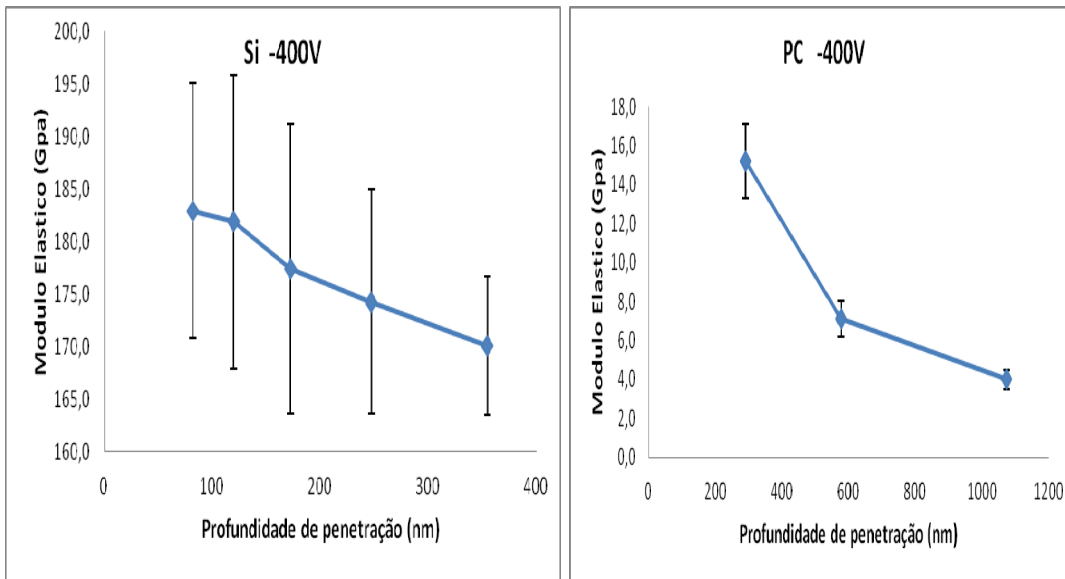


Figura 28. Gráficos Módulo elástico versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -100V, -200V, -300V e -400V da serie GDA400.

## GDA300

Os filmes da série GDA300 figura 29 apresentam um aumento do módulo elástico com o aumento do potencial de auto-polarização. No caso dos filmes depositados sobre silício observa-se que para valores de potencial de auto-polarização de -100V e -200V observamos que o módulo elástico aumentam com a profundidade de penetração e para os potenciais de auto-polarização de -400V os valores de módulo elástico diminuem com o aumento da profundidade. Nos filmes depositados sobre policarbonato todos apresentam o mesmo comportamento, diminuição do módulo elástico com aumento da profundidade de penetração e com os valores finais semelhantes ao do substrato.

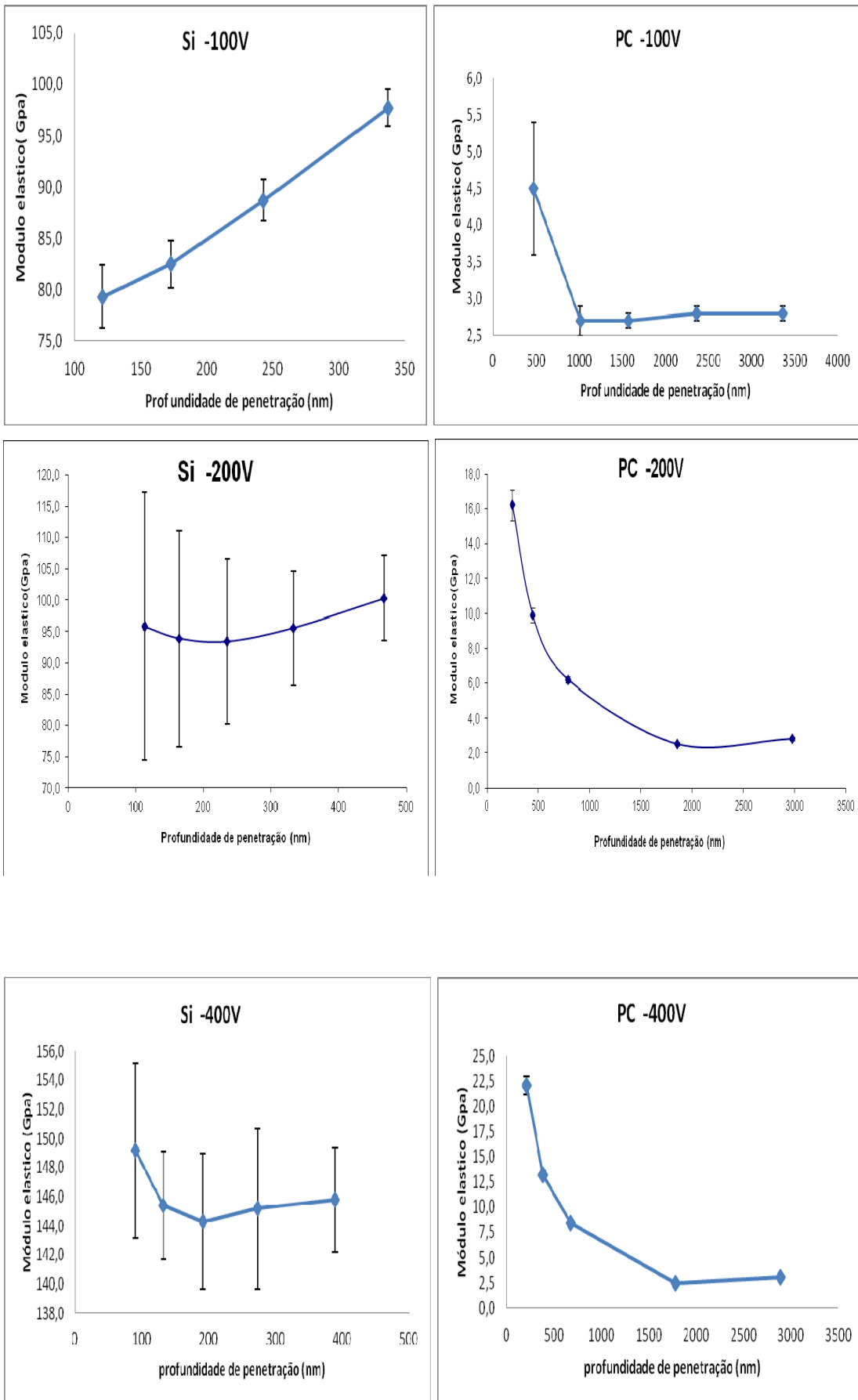


Figura 29. Gráficos Módulo elástico versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -100V, -200V e -400V da série GDA300.

A figura 30 apresenta como o módulo elástico das séries GDA300 E GDA400 variam com o potencial de auto-polarização. O gráfico mostra que o módulo elástico do filme de acetileno aumenta com o aumento do potencial de auto-polarização. Observa-se que a quantidade de gás precursor também influencia no valor do módulo elástico, quanto maior a quantidade de precursor maior o módulo elástico.

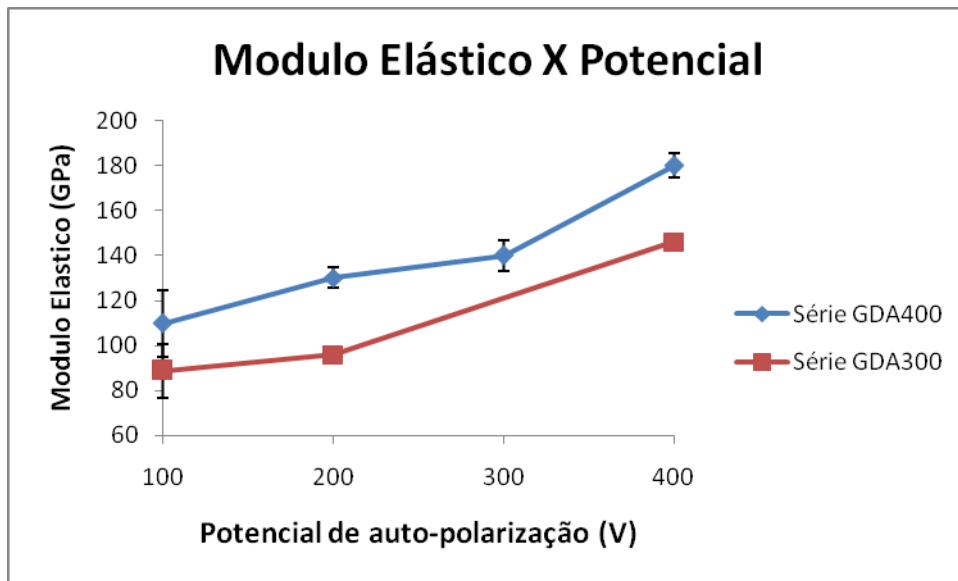


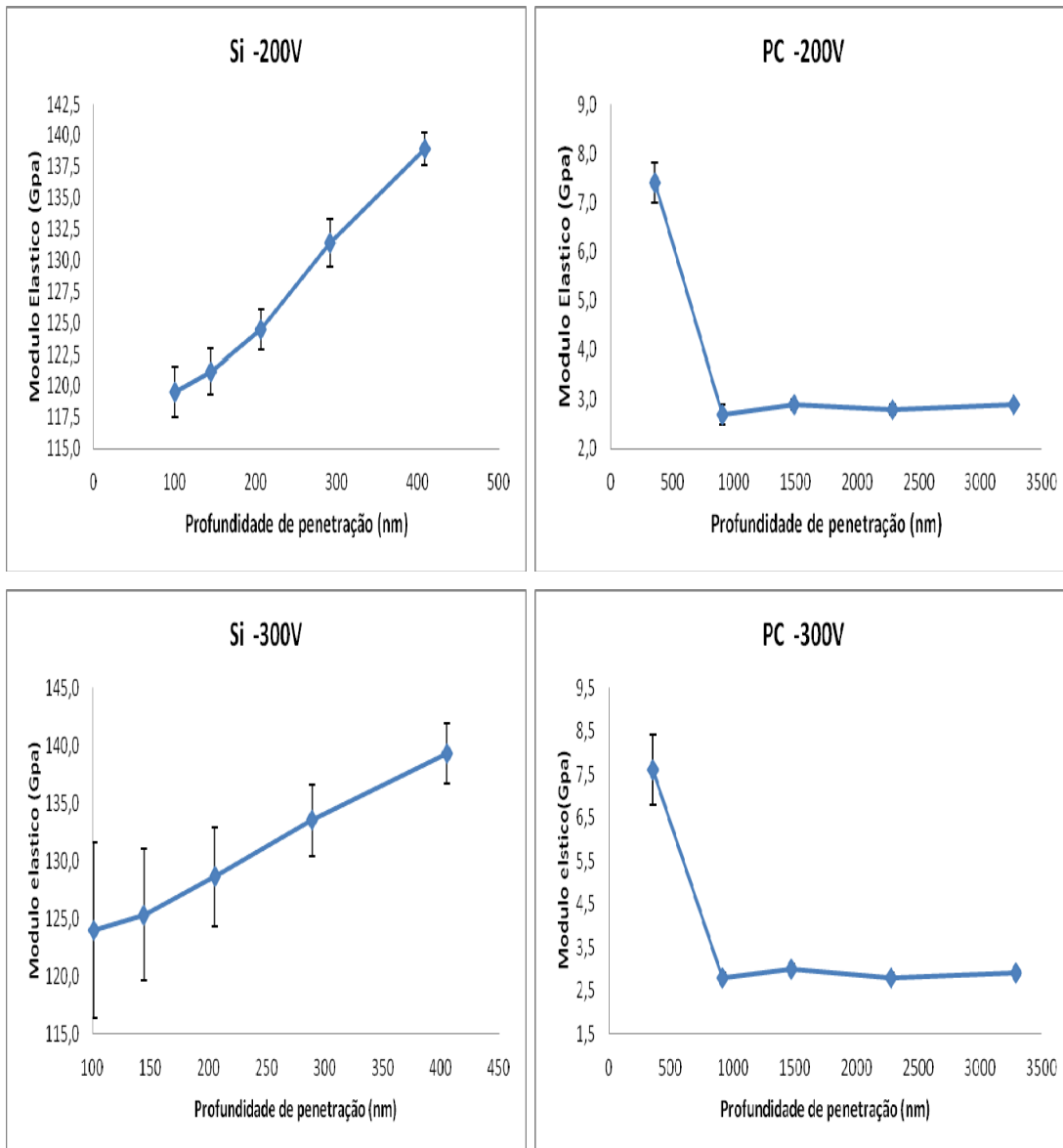
Figura 30. Gráficos comparativo módulo elástico versus potencial de auto-polarização das séries GDA400 e GDA300.

## GDM400

Os filmes da Série GDM400 figura 31 apresentam um aumento do módulo elástico com o aumento do potencial de auto-polarização. No caso dos filmes depositados sobre silício observa-se que para valores de potencial de auto-polarização de -200V, 300V e -400V observamos que o módulo elástico aumenta com a profundidade de penetração. Nos filmes depositados sobre policarbonato todos apresentam o mesmo comportamento, um valor elevado em pequenas profundidades e uma diminuição acentuada do módulo elástico



com aumento da profundidade de penetração e com os valores finais praticamente constantes e semelhantes ao do substrato.



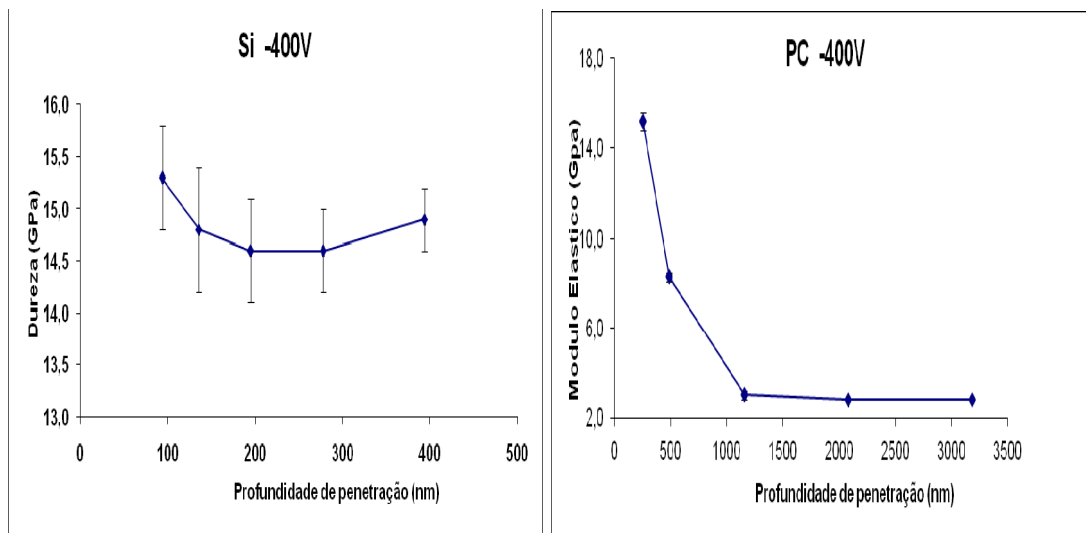


Figura 31. Gráficos Módulo elástico versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -200V, -300V e -400V da série GDM400.

## GDM300

Os filmes da Serie GDM300 figura 32 apresentam um aumento do módulo elástico com o aumento do potencial de auto-polarização. No caso dos filmes depositados sobre silício observa-se que para valores de potencial de auto-polarização de -200V, 300V e -400V observamos que o módulo elástico aumenta com a profundidade de penetração. Nos filmes depositados sobre policarbonato todos apresentam o mesmo comportamento, um valor elevado em pequenas profundidades e uma diminuição acentuada do módulo elástico com aumento da profundidade de penetração e com os valores finais praticamente constantes e semelhantes ao do substrato.

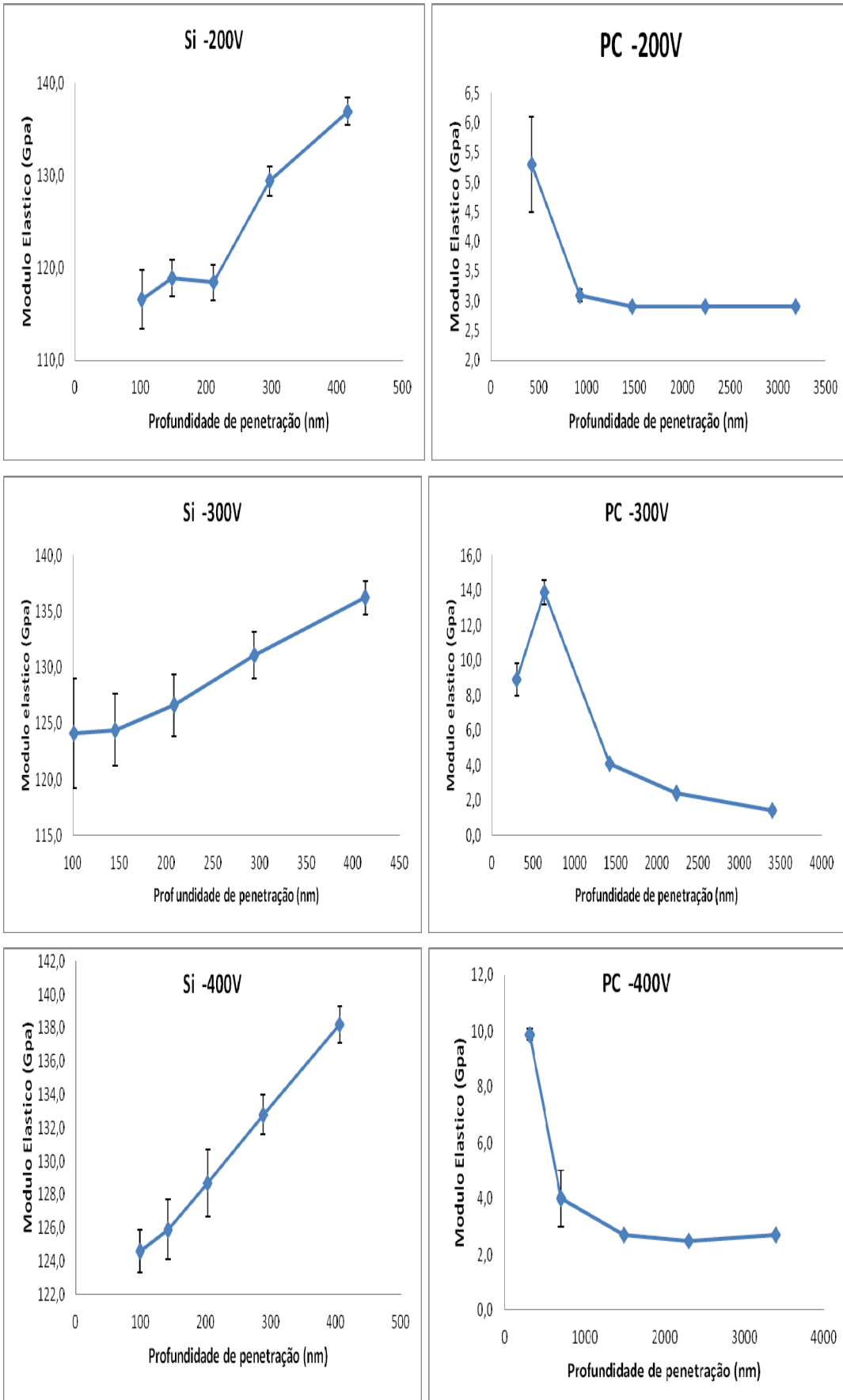


Figura 32. Gráficos Módulo elástico versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -200V, -300V e -400V da série GDM300.

Na figura 33 observa-se que o módulo elástico do filme de metano é praticamente constante com o potencial de auto-polarização. A quantidade de gás precursor também não influencia no valor do módulo elástico.

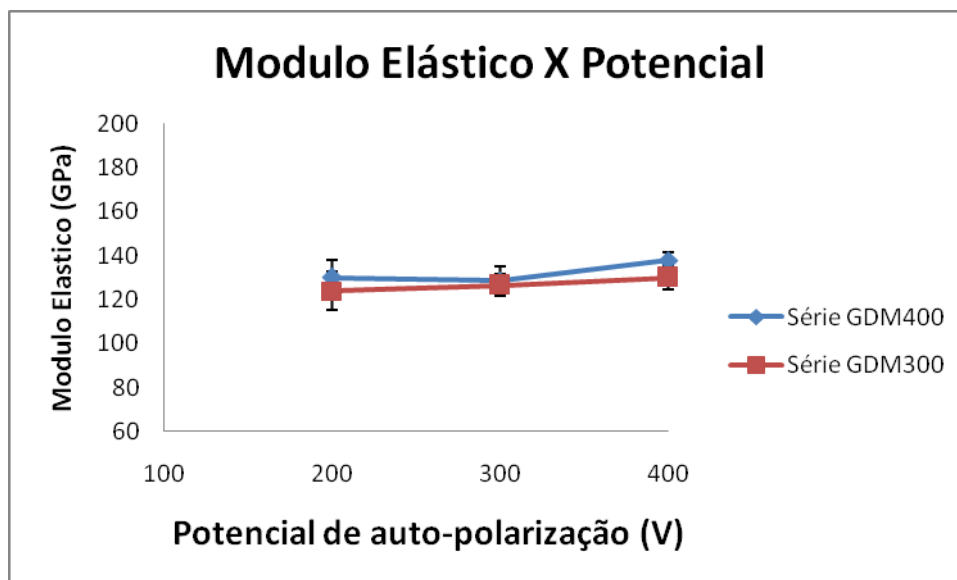


Figura 33. Gráficos comparativo Módulo elástico versus potencial de auto-polarização das séries GDM400 e GDM300.

A figura 34 mostra o comportamento do módulo elástico com o potencial de Auto-polarização para todas as séries. Observa-se claramente o comportamento distinto das séries depositadas com gás acetileno em relação a aquelas depositadas a partir de metano. Enquanto que no primeiro caso se observa um aumento do módulo elástico com o valor do potencial e com a concentração do gás hidrocarboneto, no segundo caso embora tenha se observado um pequeno aumento com a concentração do gás, os valores obtidos são aproximadamente independentes de ambos os parâmetros.

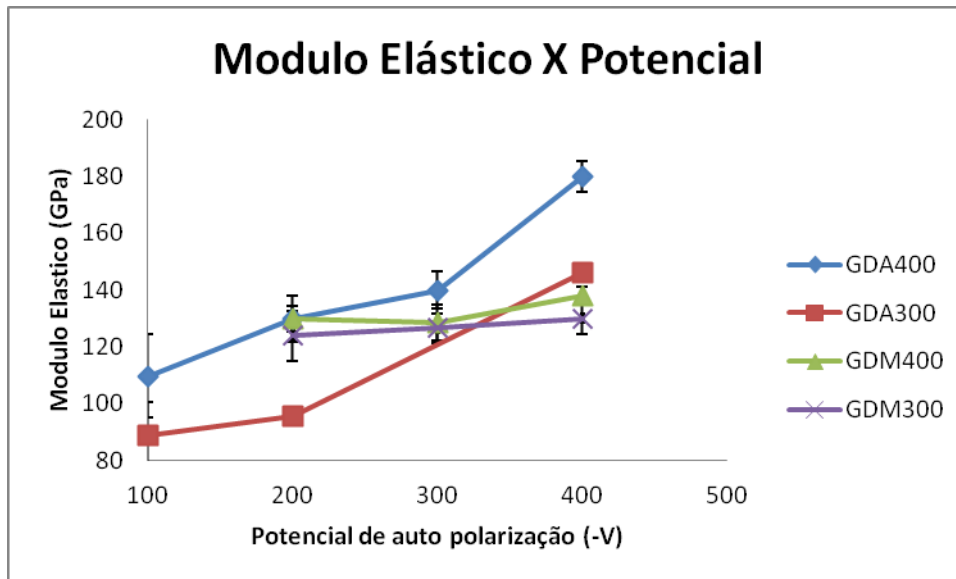
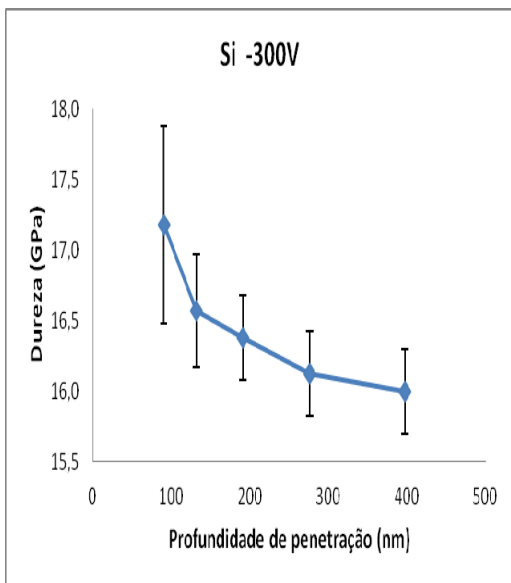
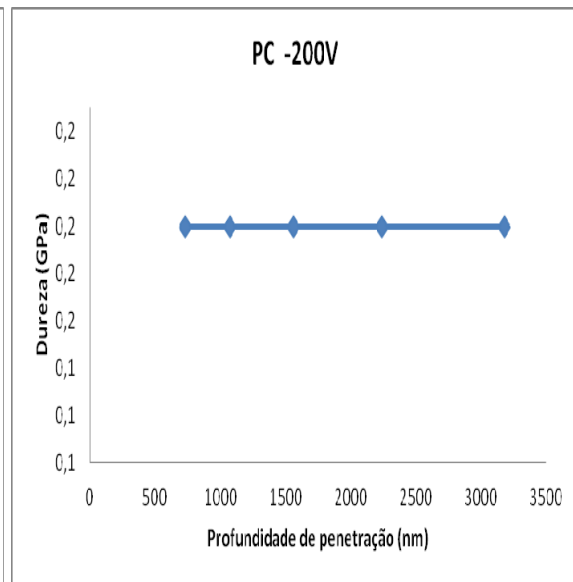
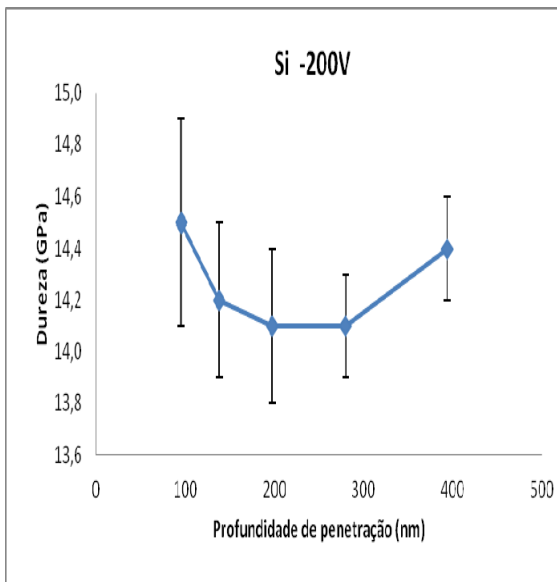
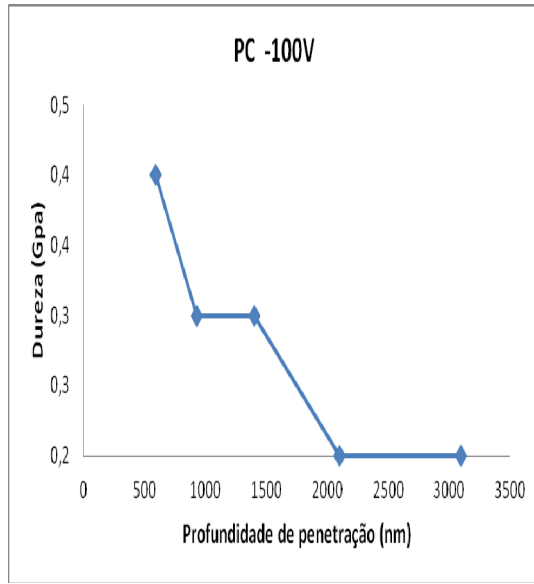
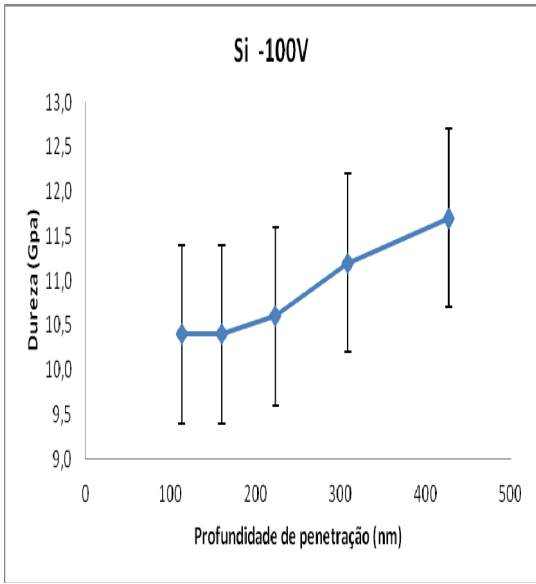


Figura 34. Comparação entre as curvas de módulo elástico versus potencial de auto-polarização para todas as séries.

As figuras a seguir apresentam a variação da dureza com a profundidade de penetração para as séries GDA400, GDA300, GDM400 e GDM300.

## GDA400

Os filmes da Série GDA400 depositados sobre silício apresentam comportamento distinto entre elas, sem um padrão definido. Já para os filmes depositados sobre policarbonato para valores de auto-polarização de -100V e -400V a dureza diminui com o aumento da profundidade de penetração. E no potencial de auto-polarização -200V a dureza apresenta valor constante.



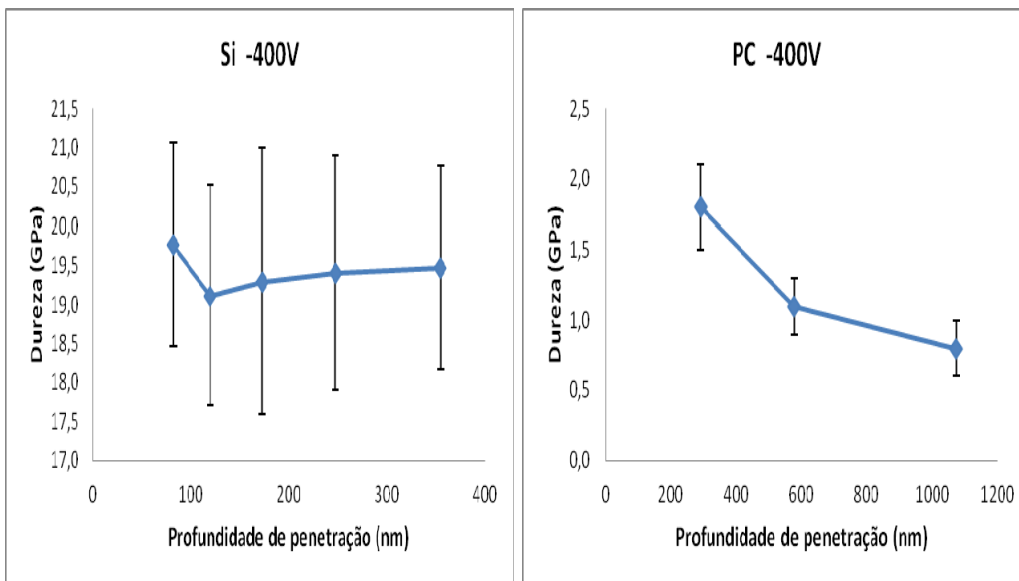


Figura 35. Gráficos Dureza versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -100V, -200V, -300V e -400V da serie GDA400.

## GDA300

Os filmes da série GDA300 figura 36 mostram que a dureza varia de forma distinta com o aumento do potencial de auto-polarização. Nos filmes depositados no substrato de silicio no potencial -100V a dureza tem um leve decréscimo e com o aumento da profundidade a dureza aumenta, para o potencial -200V a dureza apresenta valores praticamente constantes e para o potencial -400V a dureza apresenta valores decrescentes com o aumento da profundidade de penetração. Para os filmes depositados sobre policarbonato a dureza para pequenas cargas aumenta com o aumento do potencial de auto-polarização e diminui com o aumento da profundidade de penetração.

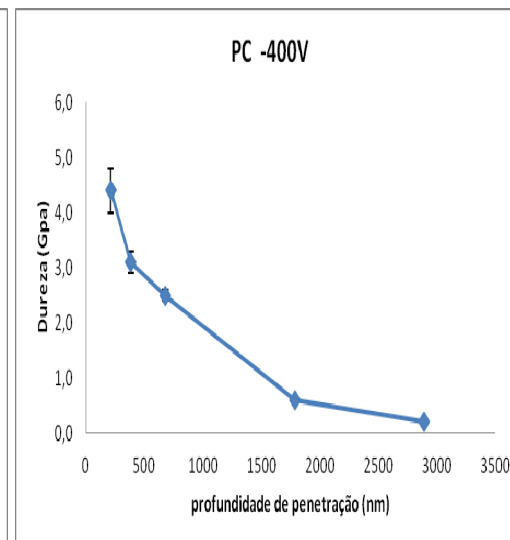
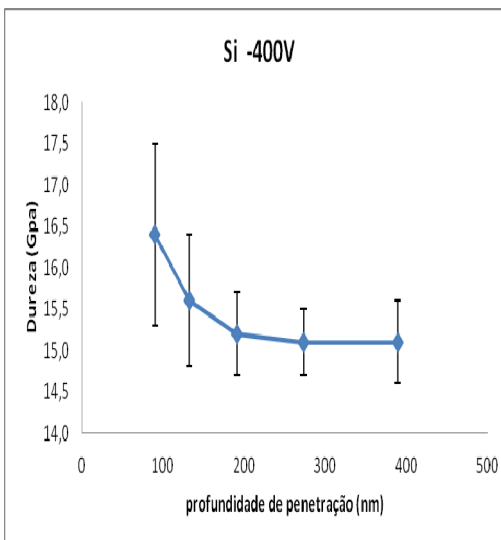
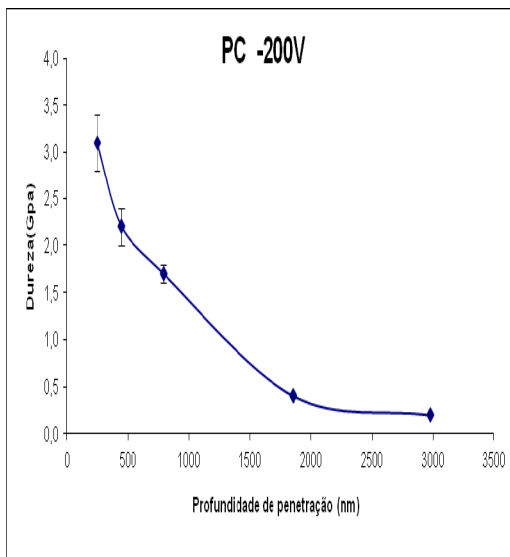
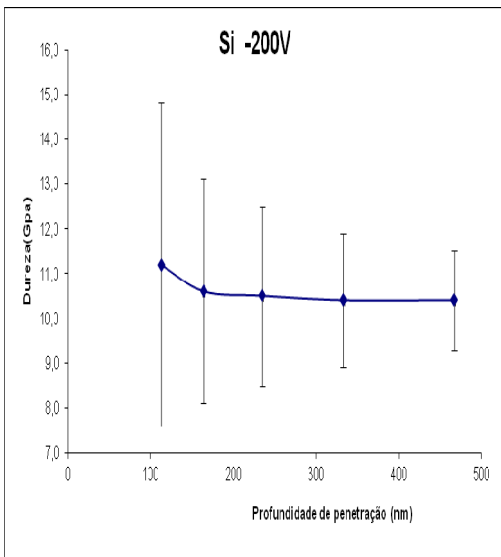
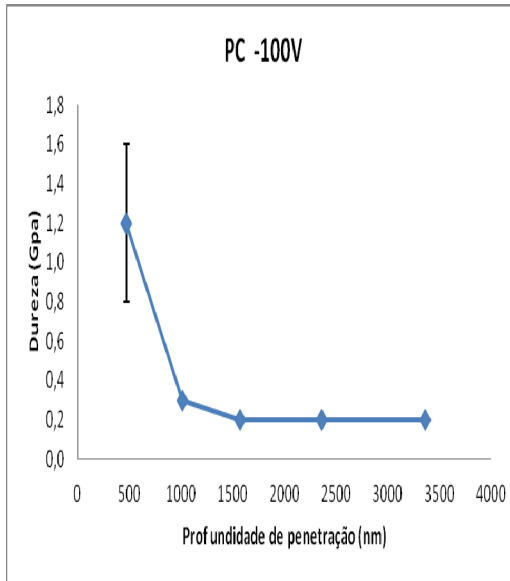
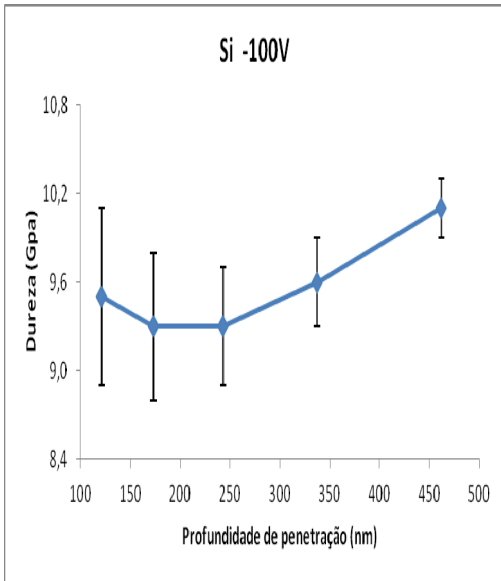


Figura 36. Gráficos Dureza versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -100V, -200V, -300V e -400V da serie GDA300.



A figura 37 mostra a dureza versus potencial de auto-polarização para os filmes de acetileno. Observa-se que a quantidade do gás precursor influencia na dureza do filme, pois os valores apresentados para a série GDA300 são menores que para a série GDA400. Podemos verificar também que a dureza aumenta com o potencial de auto-polarização.

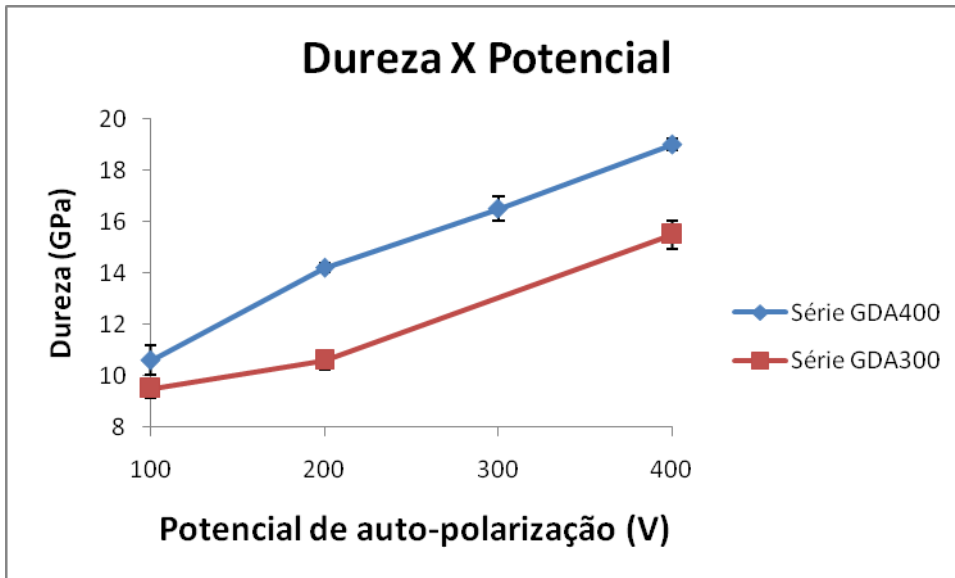


Figura 37. Gráficos comparativo Dureza versus potencial de auto-polarização das séries GDA400 e GDA300.

## GDM400

Observamos nos gráficos da série GDM400 figura 38 que a dureza dos filmes depositados sobre o substrato de silício que a dureza apresenta uma variação muito pequena com o aumento do potencial de auto-polarização. O mesmo se observa para os filmes depositados sobre policarbonato, os filmes apresentam valores muito próximos de dureza.

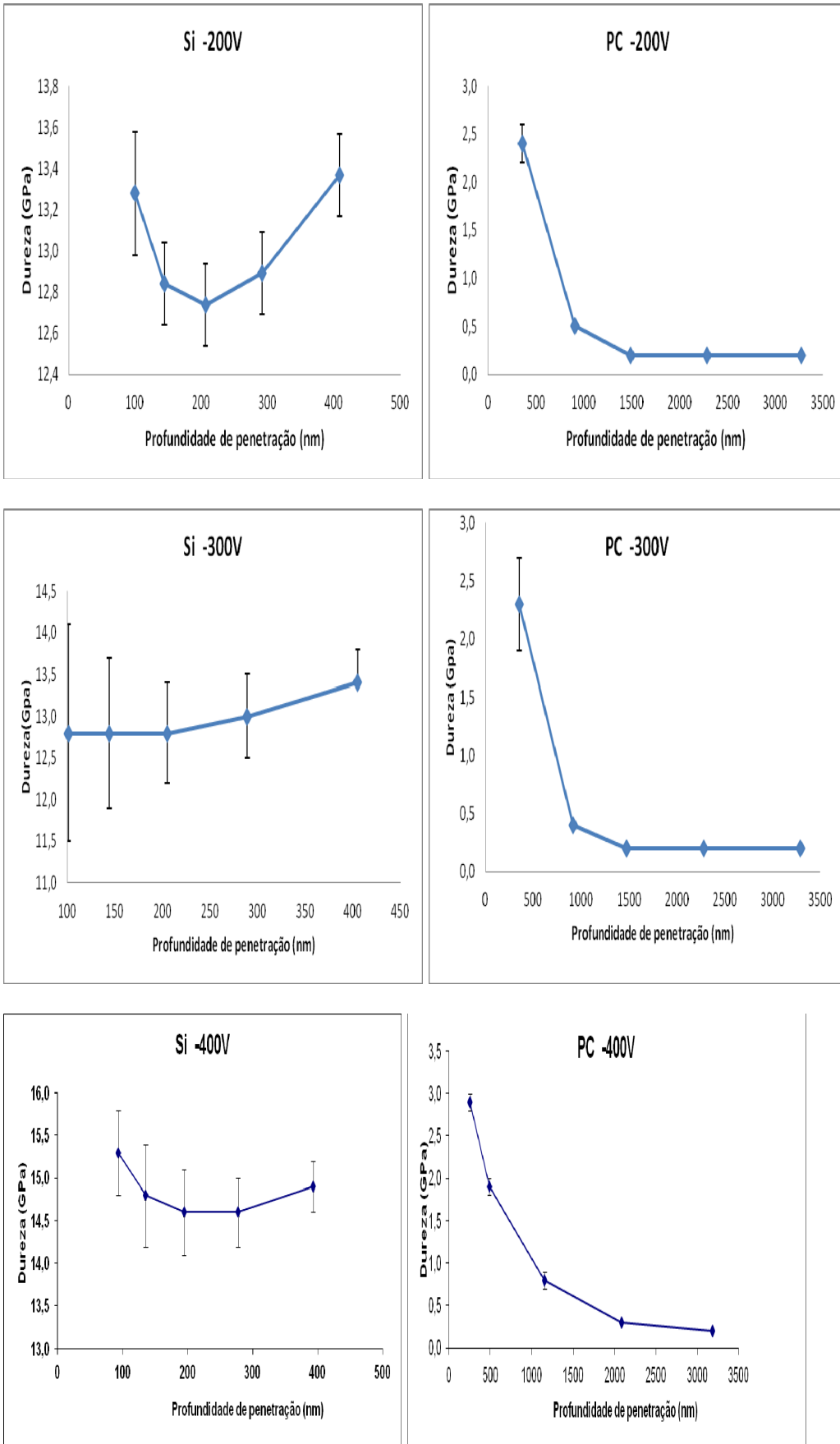
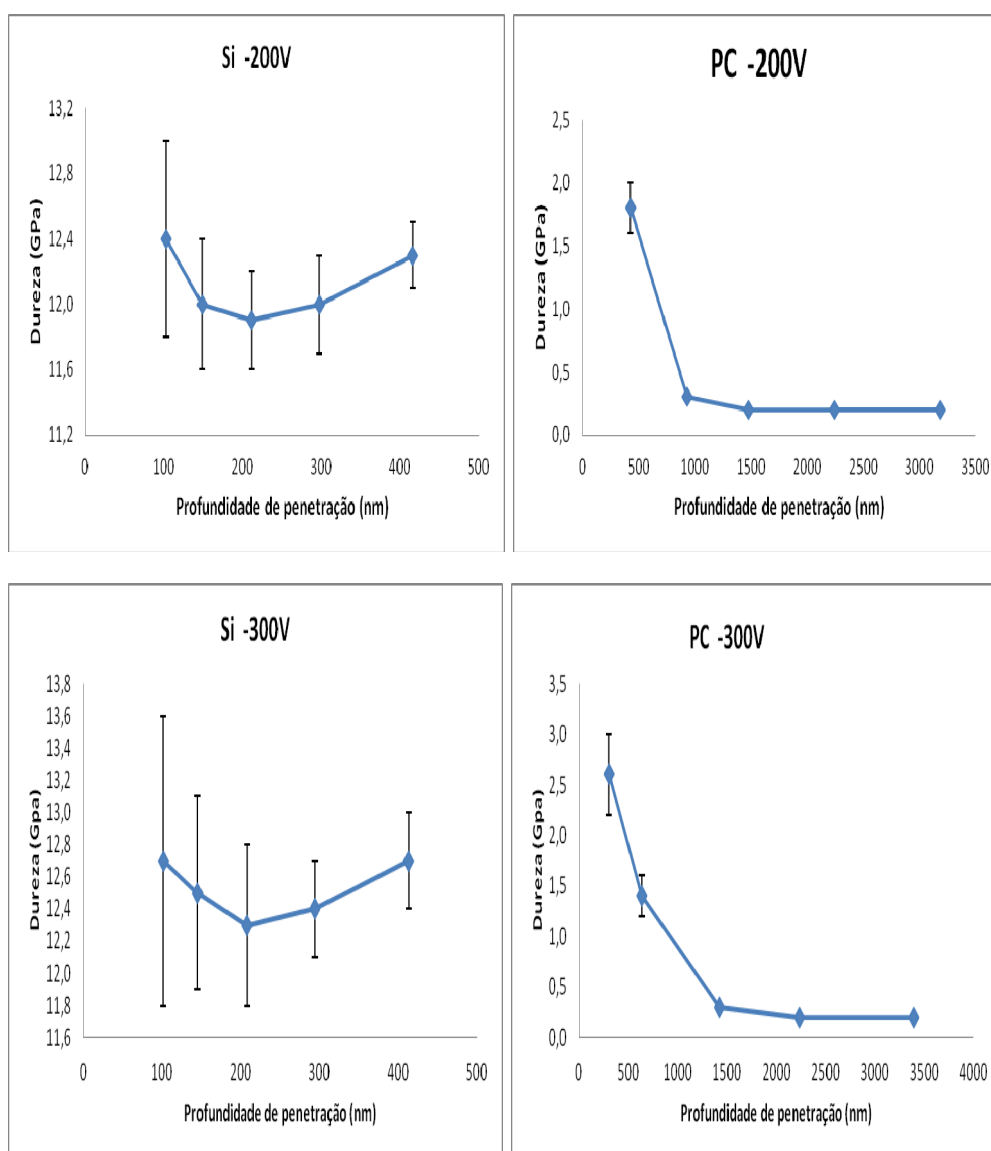


Figura 38. Gráficos Dureza versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -200V, -300V e -400V da série GDM400.

## GDM300

Os filmes da série GDM300 figura 39 apresentam comportamento semelhante a serie dos filmes GDM400, os filmes depositados sobre o substrato de silicio apresentam valores de dureza praticamente constantes e para os filmes depositados sobre o substrato de policarbonato a dureza apresenta um aumento relativamente pequeno com o aumento do potencial de auto-polarização.



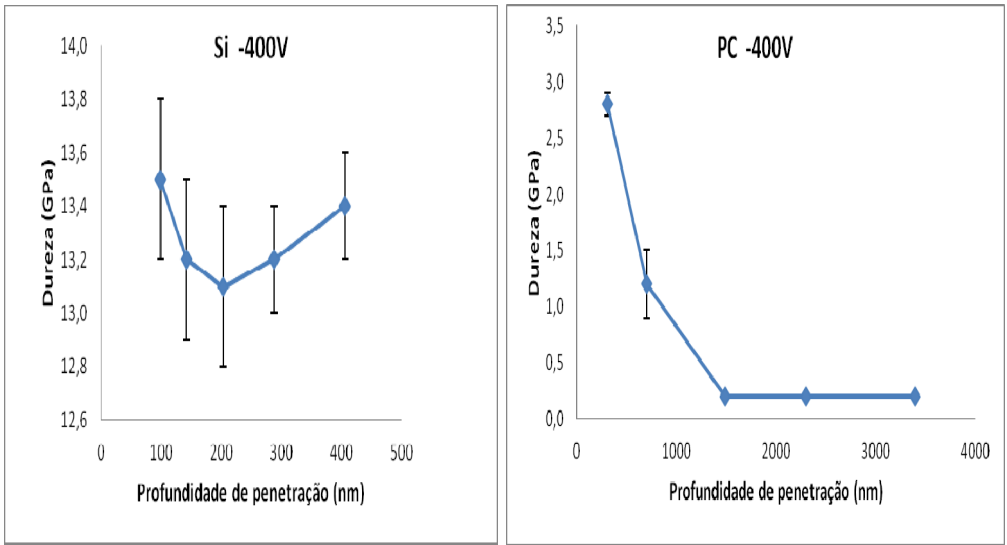


Figura 39. Gráficos Dureza versus profundidade de penetração para os potenciais de auto polarização -200V, -300V e -400V da série GDM300.

A figura 40 mostra o comportamento da dureza para os filmes de metano com o potencial de auto-polarização. Observa-se que a dureza para a série GDM400 é um pouco maior que a apresentada pela série GDM300, mostrando a influência da quantidade de gás precursor na dureza do filme.

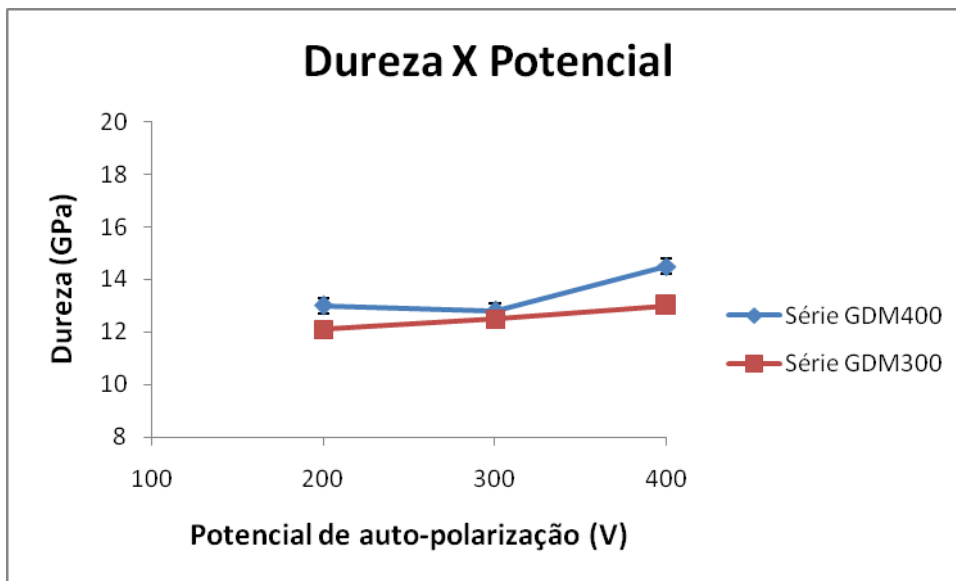


Figura 40. Gráficos comparativo Dureza versus potencial de auto-polarização das séries GDM400 e GDM300.

A figura 41 mostra o comportamento da dureza de todas as séries com o potencial de auto-polarização. Observa-se aqui um comportamento semelhante a aquele verificado no caso do módulo elástico (figura 34), sendo os valores obtidos para a série depositada a partir de acetileno muito mais fortemente

dependentes dos parâmetros de deposição que para a série obtida com gás metano.

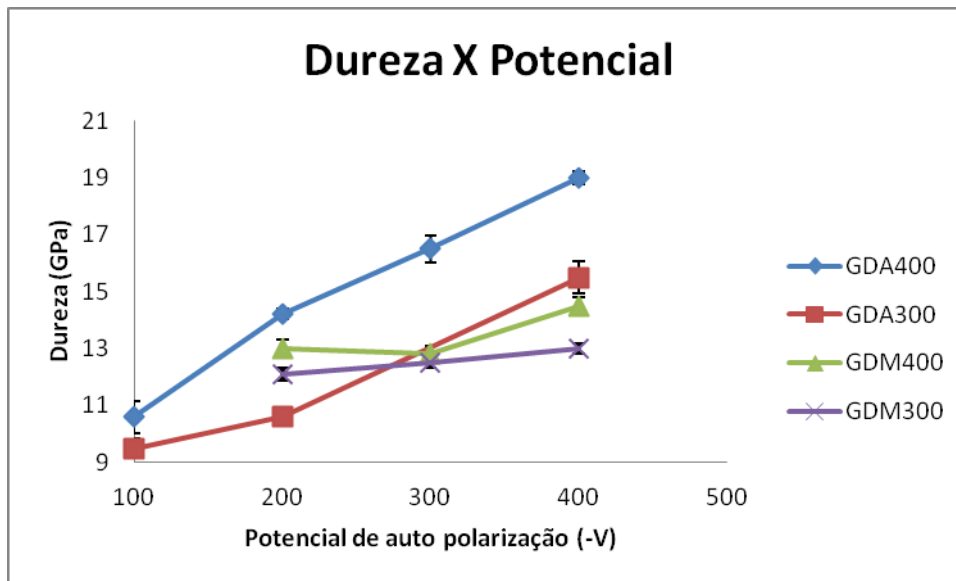


Figura 41. Comparação entre as curvas de dureza versus potencial de auto-polarização para todas as séries.

### 5.3 Tensão interna

A tensão interna dos filmes está apresentada na figura 42. Os filmes depositados a partir de acetileno (séries GDA300 e GDA400) apresentam um aumento da tensão interna com o potencial de Auto-polarização, atinge um máximo e depois diminuem para valores mais elevados do potencial. Os filmes da série GDA400 apresentam tensão interna maior que os da série GDA300. Os filmes das séries depositadas a partir de metano mostram que neste caso também o aumento da concentração do gás hidrocarboneto leva a um aumento da tensão interna. O resultado obtido para o filme depositado a -200 V parece ser pouco razoável e deve ser reavaliado.

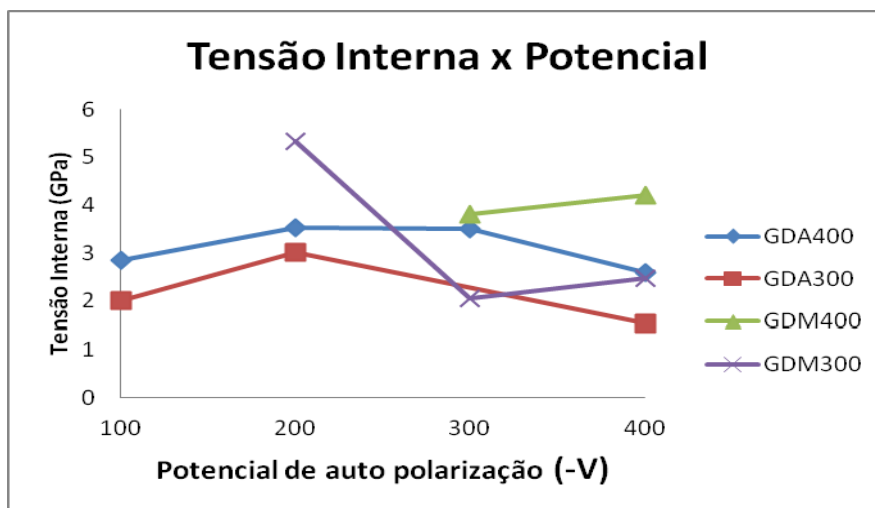


Figura 42- Tensão Interna versus potencial de auto-polarização comparação entre os diferentes tipos de séries.

Podemos observar na figura 42 que as séries GDM400 e GDM300 apresentam valores maiores para tensão interna, ou seja, filmes depositados com gás precursor  $\text{CH}_4$  tem maior tensão interna comparado com filmes depositados com  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Este fato pode estar relacionado à composição dos filmes, que certamente é diferente para os diferentes gases precursores.

#### 5.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na figura a seguir estão apresentados os espectros de FTIR obtidos para os filmes depositados.

##### GDA400 (100 V)

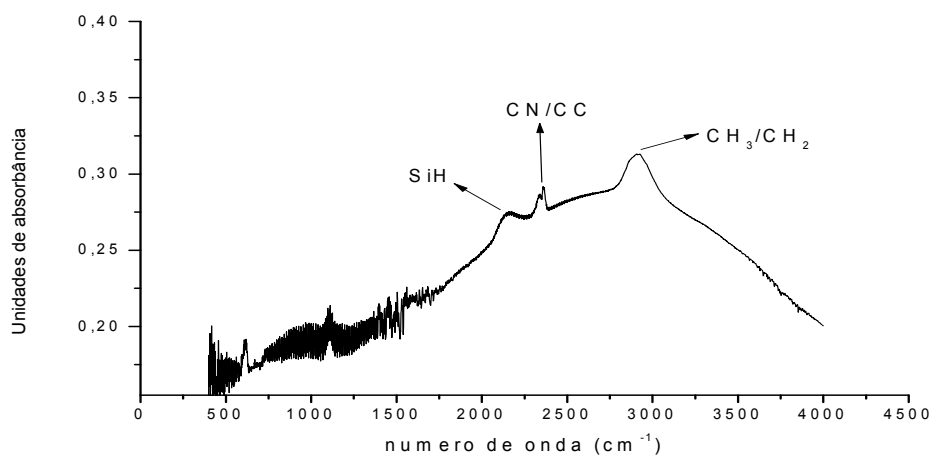


Figura 43. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA400

Observamos no espectro de absorção, representado na figura 43, há um pico na faixa de 2260-2100  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao SiH que é um produto da decomposição do silano. Outro pico referente aos grupos  $\text{C} \equiv \text{C}$  ou  $\text{C} \equiv \text{N}$  é encontrado na região 2280-2190  $\text{cm}^{-1}$ . Na região 3000-2900  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ .

### GDA400 (200 V)

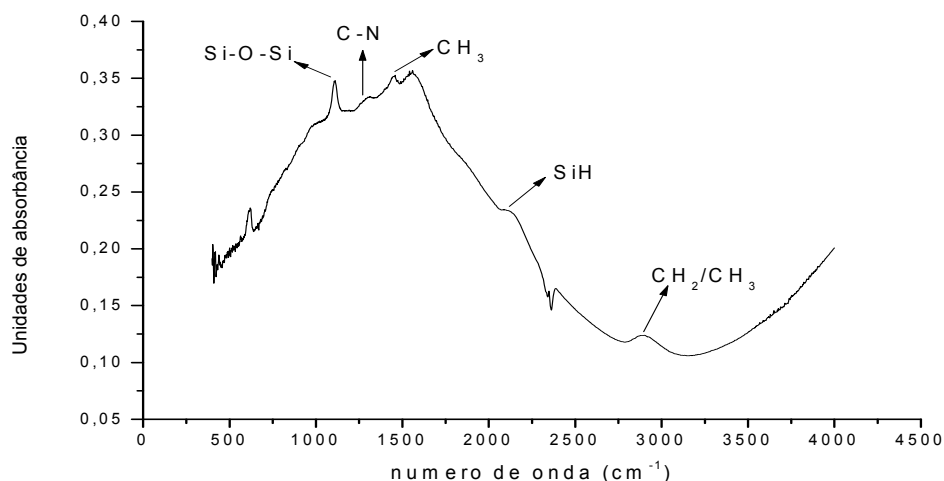


Figura 44. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA400

Na figura 44, observamos no espectro de absorção que há um pico pertencente ao Si – O – Si, na faixa de 1130-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Na faixa de 1250-1020  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao C – N. Na faixa de 1450-1400  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao  $\text{CH}_3$ , o pico seguinte, 2260-2100  $\text{cm}^{-1}$ , é referente a frequência vibracional do grupo SiH que é um produto da decomposição do silano. Na região 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  encontramos um pico deslocado referente a frequência vibracional do grupo  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ .

### GDA400 (300V)

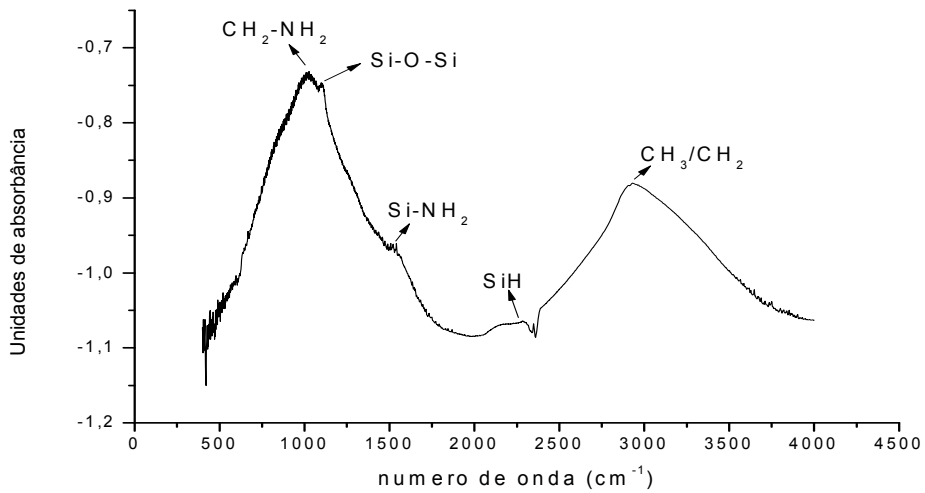


Figura 45. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA400

Na figura 45 observamos no espectro de absorção da amostra um pico na região  $1130 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  referente a banda de absorção do Si-O-Si, em uma outra região ( $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) observamos a banda de absorção do  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ . Na região  $1540 \text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda de absorção do Si-NH<sub>2</sub>. Outro pico observado é referente ao grupo SiH na região  $2260\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$  e na região  $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$  observamos a banda de absorção do  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ .

### GDA400 (400V)

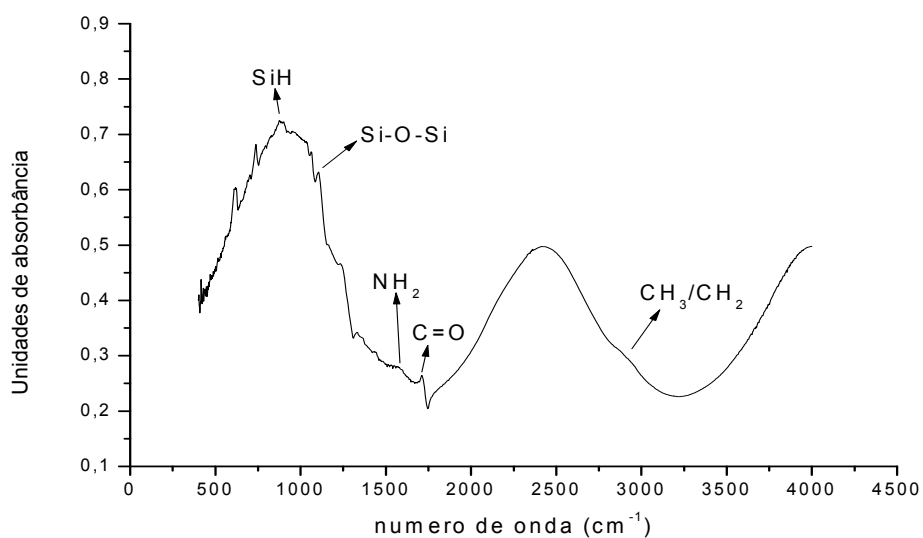


Figura 46. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA400



Observa-se no espectro de absorção, figura 46, o primeiro pico refere-se ao SiH, 950-800  $\text{cm}^{-1}$ , há também um pico pertencente ao Si – O – Si, na faixa de 1130 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Na faixa de 1540  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao  $\text{NH}_2$ . Na faixa de 1850-1630  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao CO em outro modo vibracional. Na região 3000-2900  $\text{cm}^{-1}$  encontramos um pico referente ao  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ .

### GDA300 (100V)

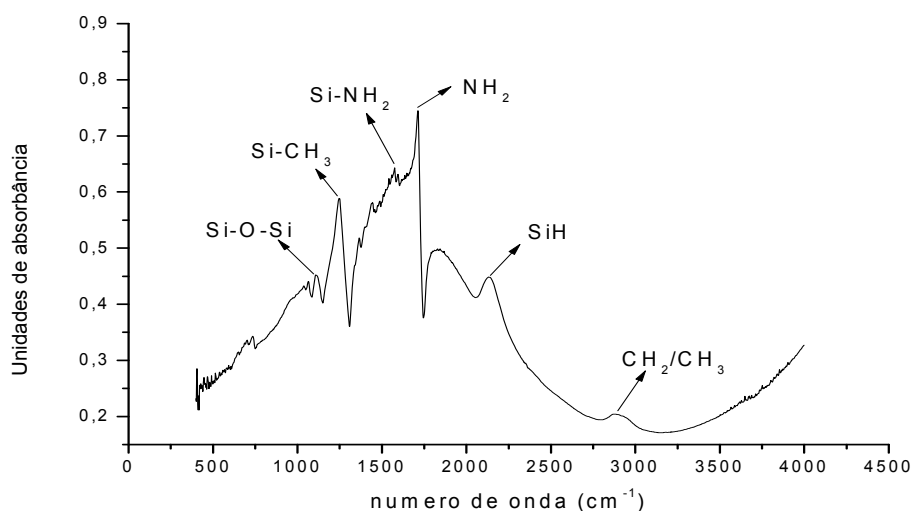


Figura 47. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA300

Observamos no espectro da figura 47 que existe um pico pertencente ao Si – O – Si, na faixa de 1130 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se um pico de absorção em 1250  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupo Si-CH<sub>3</sub>. Na faixa de 1540  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao Si – NH<sub>2</sub>, produto da reação entre o silano e o NO<sub>2</sub>. Entre 1760-1600  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao NH<sub>2</sub>. Na faixa de 2260-2100  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao SiH que é um produto da decomposição do silano. Na região 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ .

## GDA300 (200V)

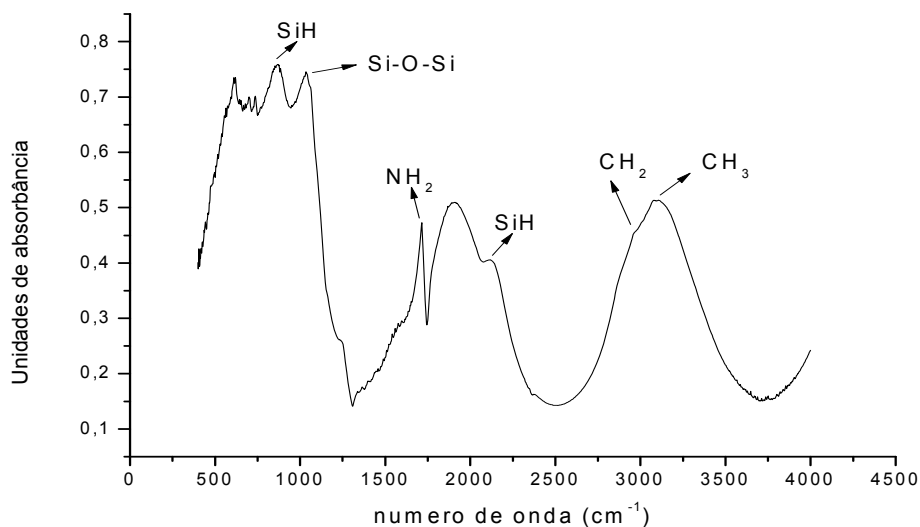


Figura 48. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA300

Observa-se no espectro de absorção, figura 48, o primeiro pico refere-se ao SiH, 950-800 cm<sup>-1</sup>, há também um pico pertencente ao Si – O – Si, na faixa de 1130-1000 cm<sup>-1</sup>. Na faixa de 1700-1600 cm<sup>-1</sup> encontramos o pico referente ao NH<sub>2</sub>. Na faixa de 2260-2100 cm<sup>-1</sup> encontramos o pico referente ao SiH em outro modo vibracional. Na região 3000-2800 cm<sup>-1</sup> encontramos dois picos, um que pode ser relacionado ao grupo CH<sub>2</sub> (2900 cm<sup>-1</sup>) e outro pico deslocado referente ao CH<sub>3</sub> na faixa de 3000 cm<sup>-1</sup>.

### GDA300 (400V)

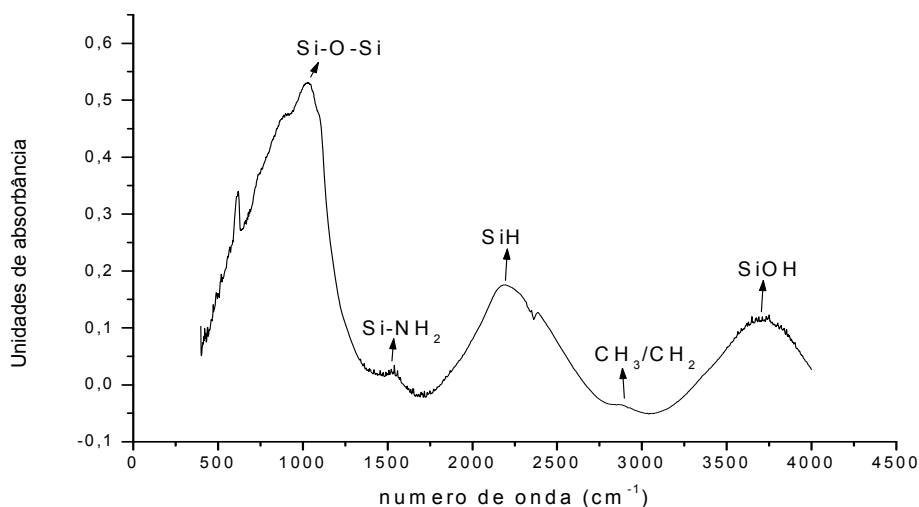


Figura 49. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDA300

Na figura 49 observamos no espectro de absorção da amostra um pico na região 1130 – 1000 cm<sup>-1</sup> referente a banda de absorção do Si-O-Si, em uma outra região (1540 cm<sup>-1</sup>) observamos a banda de absorção do Si-NH<sub>2</sub>. Na região 2260-2100 cm<sup>-1</sup> observa-se a banda de absorção do SiH. Outro pico observado é referente ao grupo CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> na região 3000-2800 cm<sup>-1</sup> e na região 3690 cm<sup>-1</sup> observamos a banda de absorção do SiOH.

### GDM400 (200V)

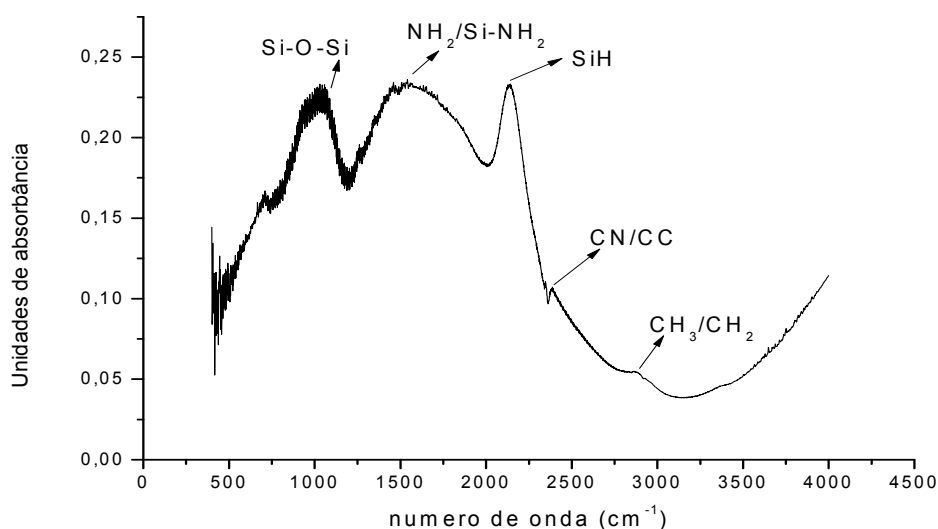


Figura 50. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM400

Observamos no espectro de absorção, representado na figura 50, há um pico pertencente ao Si – O – Si, na faixa de 1130-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Na faixa de 1540  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente a frequência vibracional do Si – NH<sub>2</sub>. Na faixa de 2260-2100  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao SiH que é um produto da composição do silano. Outro pico referente aos grupos C  $\equiv$  C ou C  $\equiv$  N é encontrado na região 2500  $\text{cm}^{-1}$ , este pico se encontra deslocado em relação a sua banda de absorção original (2280-2190  $\text{cm}^{-1}$ ). Na região 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  é encontrado um pico referente ao CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>.

### GDM400 (300V)

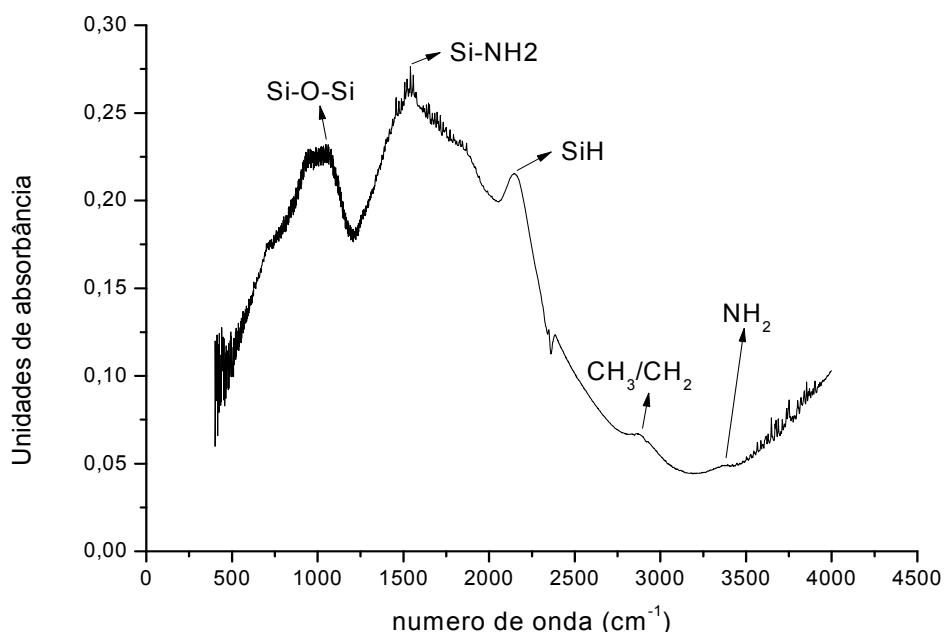


Figura 51. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM400

Observamos no espectro da figura 51 há um pico pertencente ao Si – O – Si, na faixa de 1130 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Na faixa de 1540  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao Si – NH<sub>2</sub>, produto da reação entre o silano e o NO<sub>2</sub>. Na faixa de 2260-2100  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao SiH que é um produto da decomposição do silano. Na região 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  encontramos o pico referente ao CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> e na região 3350  $\text{cm}^{-1}$  o pico referente ao NH<sub>2</sub>.

## GDM400 (400V)

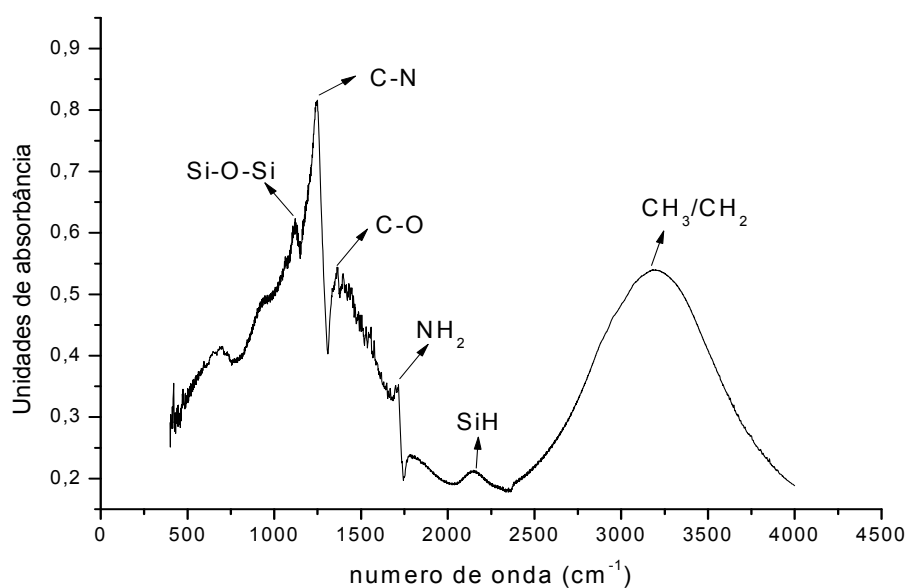


Figura 52. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM400

Na figura 52, observamos no espectro de absorção que há um pico pertencente ao Si – O – Si, na faixa de 1130-1000 cm<sup>-1</sup>. Na faixa de 1250-1020 cm<sup>-1</sup> encontramos o pico referente ao C – N. Na faixa de 1300-1000 cm<sup>-1</sup> encontramos o pico referente ao C – O, outro pico existente é referente ao grupo NH<sub>2</sub> que se encontra na faixa 1700-1600 cm<sup>-1</sup>, o pico seguinte é referente a frequência vibracional do grupo SiH que é um produto da decomposição do silano que se encontra na faixa de 2260-2100 cm<sup>-1</sup>. Na região 3250 cm<sup>-1</sup> encontramos um pico deslocado referente a frequência vibracional do grupo CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>.

## GDM300 (200V)

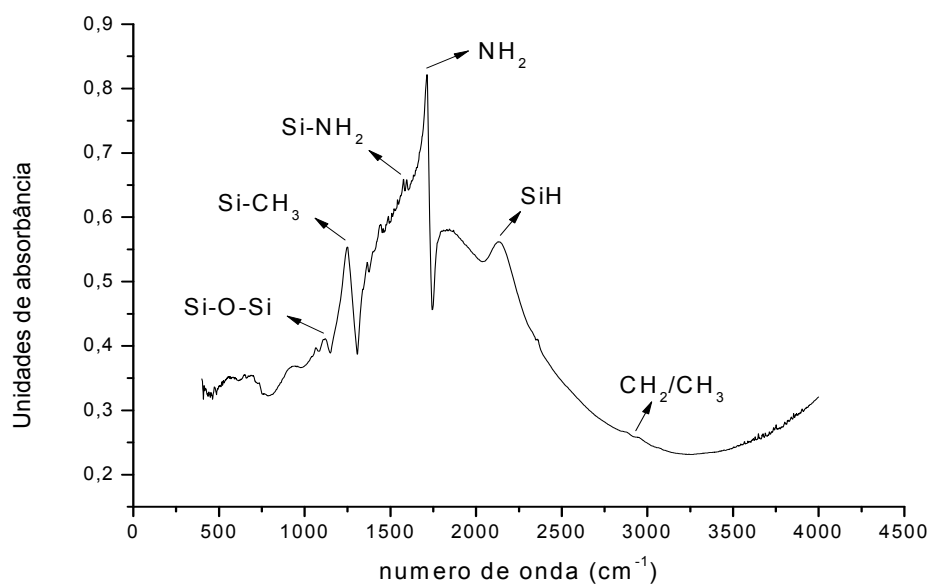


Figura 53. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM300

Na figura 53 observamos no espectro de absorção da amostra um pico na região 1130 – 1000 cm<sup>-1</sup> referente a banda de absorção do Si-O-Si, em uma outra região (1250 cm<sup>-1</sup>) observamos a banda de absorção do Si-CH<sub>3</sub>. Na região 1540 cm<sup>-1</sup> observa-se a banda de absorção do Si-NH<sub>2</sub>. Podemos observar também na região 1700-1600 cm<sup>-1</sup> a banda de absorção do NH<sub>2</sub>. Outro pico observado é referente ao grupo SiH na região 2260-2100 cm<sup>-1</sup> e na região 3000-2800 cm<sup>-1</sup> observamos a banda de absorção do CH<sub>2</sub>/CH.

## GDM300 (300V)

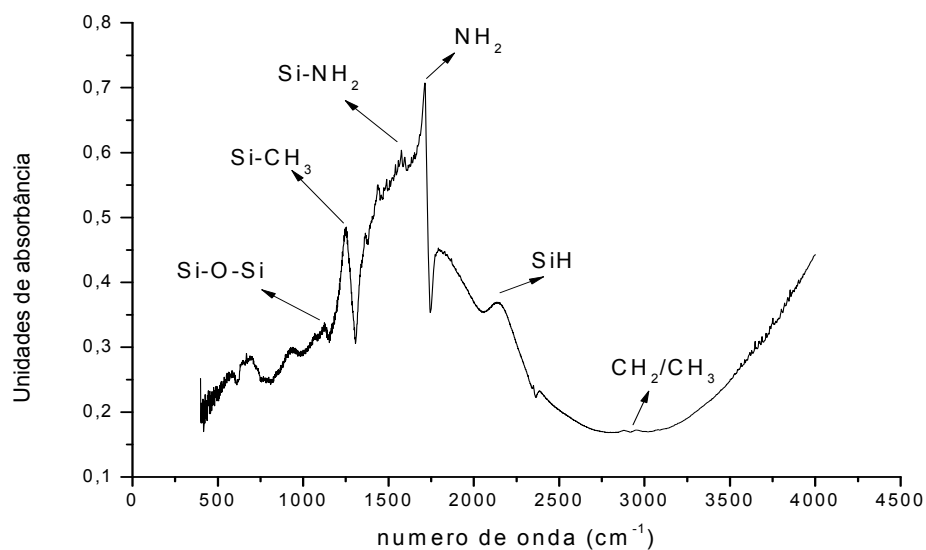


Figura 54. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM300

Na figura 54 observamos no espectro de absorção da amostra um pico na região 1130 – 1000 cm<sup>-1</sup> referente a banda de absorção do Si-O-Si, em uma outra região (1250 cm<sup>-1</sup>) observamos a banda de absorção do Si-CH<sub>3</sub>. Podemos observar também na região 1540 cm<sup>-1</sup> a banda de absorção do Si-NH<sub>2</sub>. Na região 1770-1600 cm<sup>-1</sup> observa-se a banda de absorção do NH<sub>2</sub>. Outro pico observado é referente ao grupo SiH na região 2260-2100 cm<sup>-1</sup> e na região 3000-2800 cm<sup>-1</sup> observamos a banda de absorção do CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>.

## GDM300 (400V)

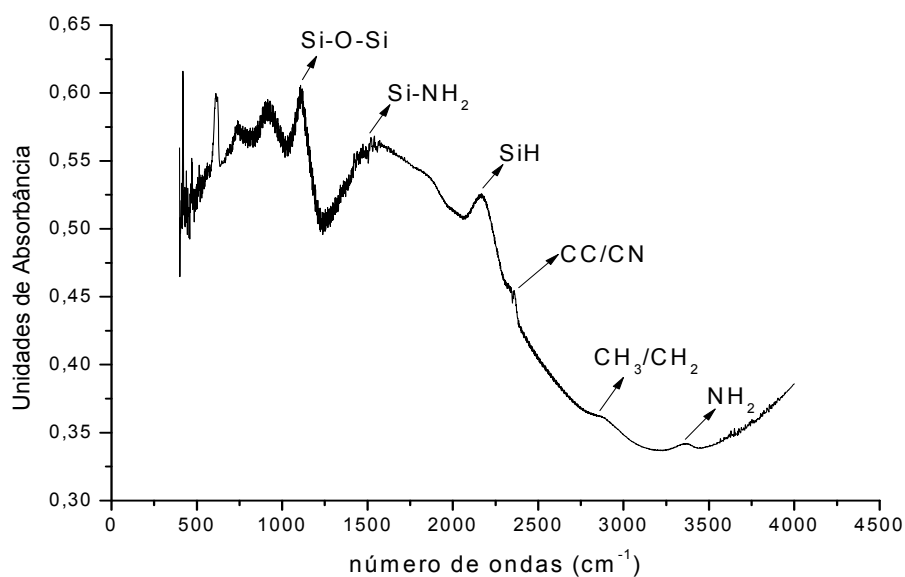


Figura 55. Espectro de infravermelho (FTIR) para o filme GDM300

Na figura 55 observamos no espectro há um pico pertencente ao Si – O – Si, na faixa de 1130 – 1000 cm<sup>-1</sup>. Na faixa de 1540 cm<sup>-1</sup> encontramos o pico referente ao Si – NH<sub>2</sub>, produto da reação entre o silano e o NO<sub>2</sub>. Na faixa de 2260-2100 cm<sup>-1</sup> encontramos o pico referente ao SiH que é um produto da composição do silano. Outro pico é encontrado na região 2500 cm<sup>-1</sup> referente aos grupos C ≡ C ou C ≡ N que pode ser um deslocado já que a banda de absorção referente a esse grupo se encontra entre 2280-2190 cm<sup>-1</sup>. Na região 3000-2800 cm<sup>-1</sup> encontramos o pico referente ao CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> e na região 3400 cm<sup>-1</sup> o pico referente ao NH<sub>2</sub>.



## 5.5 Espectroscopia Raman

As figuras 56 a 62 apresentam os espectros obtidos por espalhamento Raman nas amostras produzidas a partir do gás acetileno. Em todas estas amostras observa-se um máximo situado em torno da região de  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , que é característico dos filmes de carbono DLC. Este é constituído por dois picos amargados e parcialmente superpostos denominados de picos G e D. O pico G corresponde a vibração dos anéis gráfiticos (carbono  $sp^2$ ), enquanto que o pico D se refere a desordem associada a estes anéis. Em filmes de DLC puro o pico D se situa em torno de  $1355\text{ cm}^{-1}$  e o pico G em torno de  $1575\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente [41].

### GDA400 (100V)

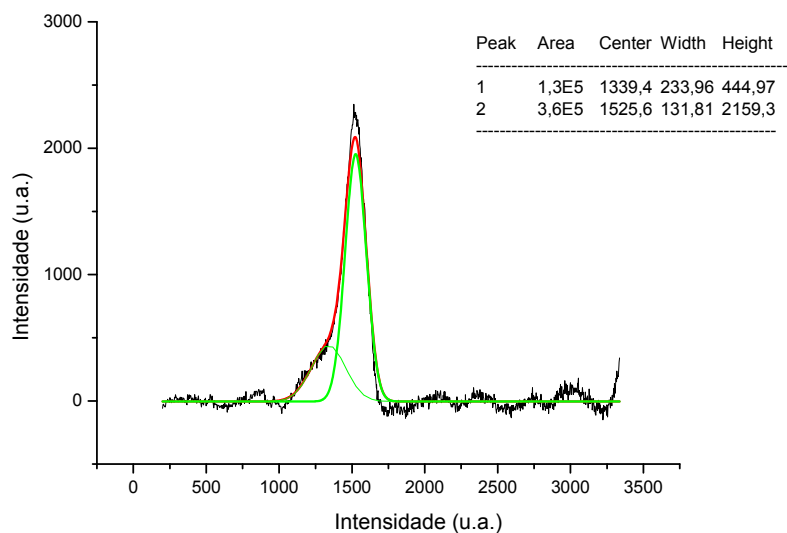


Figura 56. Espectro Raman para o filme GDA400(100V)

### GDA400 (200V)

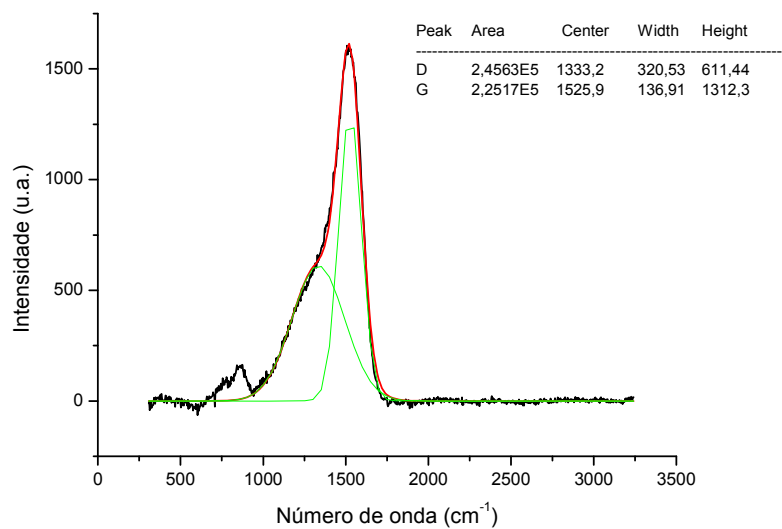


Figura 57. Espectro Raman para o filme GDA400(200V)

### GDA400 (300V)

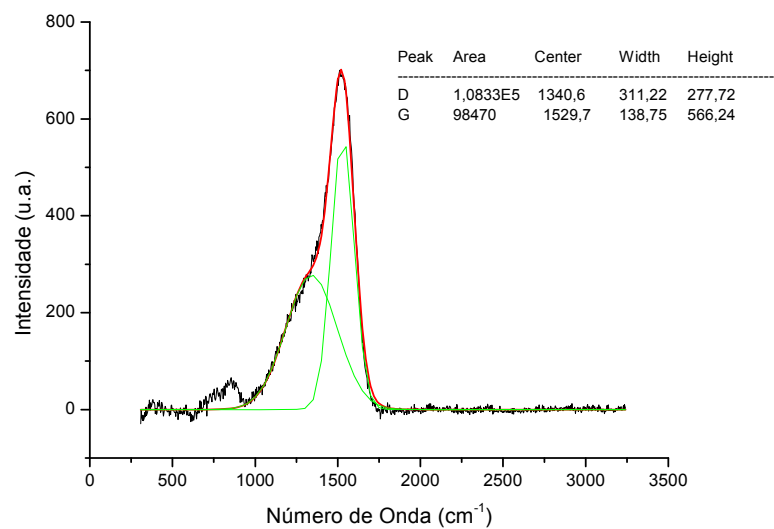


Figura 58. Espectro Raman para o filme GDA400(300V)

### GDA400 (400V)

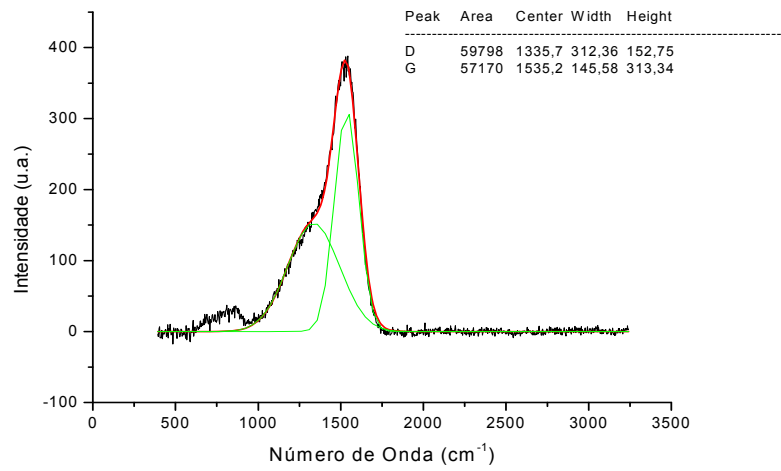


Figura 59. Espectro Raman para o filme GDA400(400V)

### GDA300 (100V)

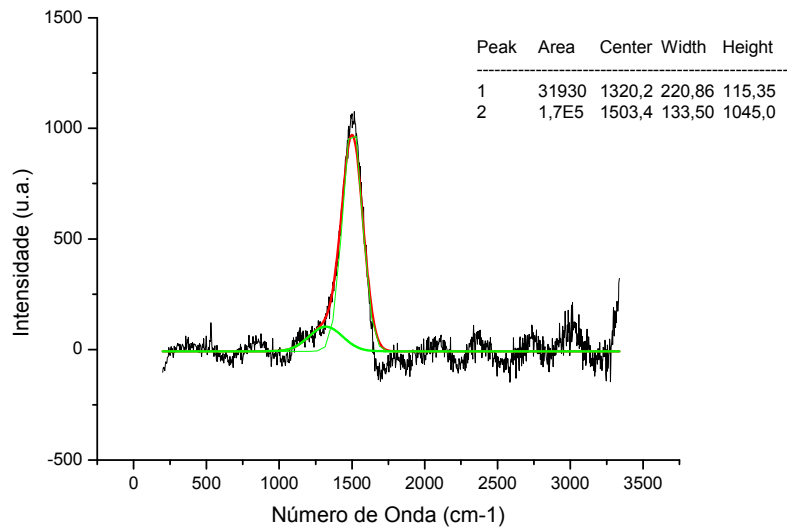


Figura 60. Espectro Raman para o filme GDA300(100V)

### GDA300 (200V)

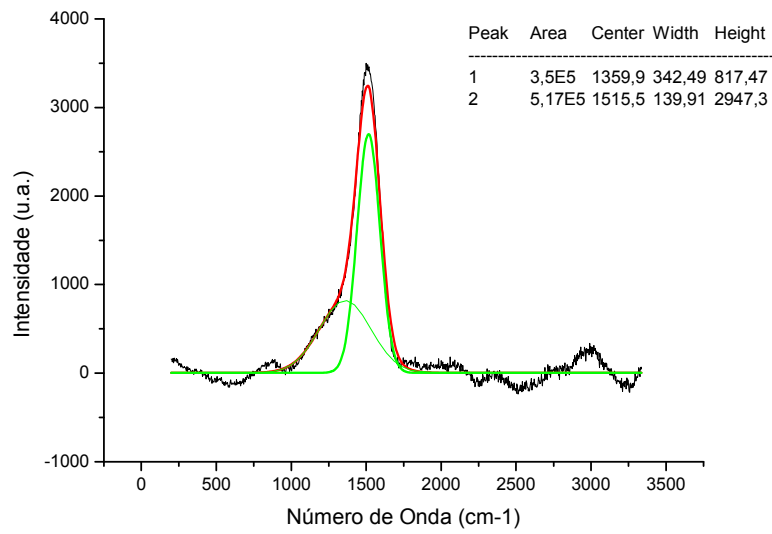


Figura 61. Espectro Raman para o filme GDA300(200V)

### GDA300 (400V)

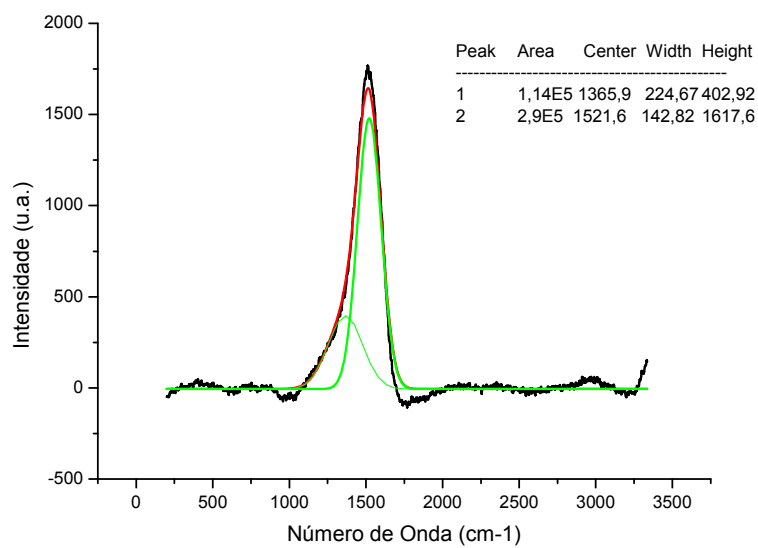


Figura 62. Espectro Raman para o filme GDA300(400V)

Na tabela 6 estão apresentados os valores da intensidade e posição dos picos G e D, determinados para as amostras das séries GDA400 e GDA300, bem como os valores da razão  $I_D/I_G$ .

<b>Filmes: DLC: SiO<sub>x</sub></b>	<b>Pico D Intensidade (u.a)</b>	<b>Pico D Posição (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pico G Intensidade (u.a)</b>	<b>Pico G Posição (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub></b>
<b>GDA400 (100V)</b>	444,97	1339,4	2159,3	1525,6	0,206
<b>GDA400 (200V)</b>	611,44	1333,2	1312,3	1525,9	0,466
<b>GDA400 (300V)</b>	277,72	1340,6	566,24	1529,7	0,490
<b>GDA400 (400V)</b>	152,75	1335,7	313,34	1535,2	0,487
<b>GDA300 (100V)</b>	115,35	1320,2	1045,00	1503,4	0,110
<b>GDA300 (200V)</b>	817,47	1359,9	2947,3	1515,5	0,277
<b>GDA300 (400V)</b>	402,92	1365,9	1617,6	1521,6	0,249

Tabela 6. Tabela de posição e intensidades dos picos (D e G) e razão  $I_D/I_G$  obtidos pela espectroscopia Raman.

Observa-se um deslocamento do pico G para maiores números de onda com o aumento do potencial de Auto-polarização, ao mesmo tempo que a razão  $I_D/I_G$  aumenta, indicando um aumento da desordem presente nos filmes [41].

As figuras 63 a 68 apresentam os espectros Raman para as amostras das séries GDM300 e GDM 400.

GDM400 (200V)

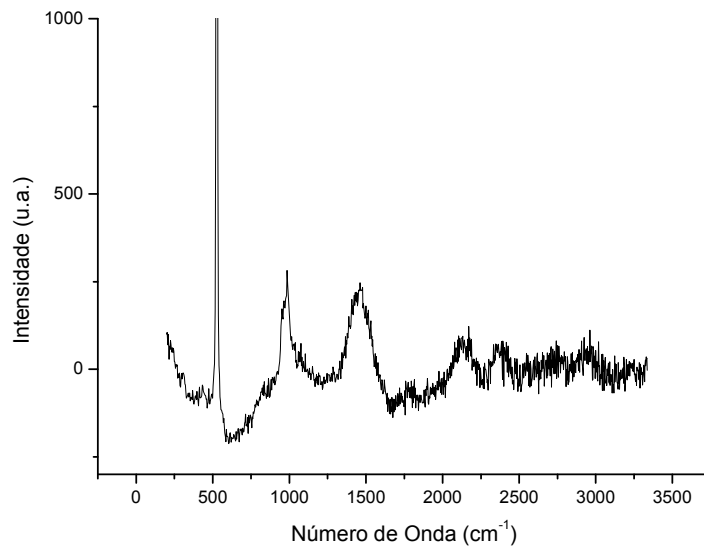


Figura 63. Espectro Raman para o filme GDM400(200V)

GDM400 (300V)

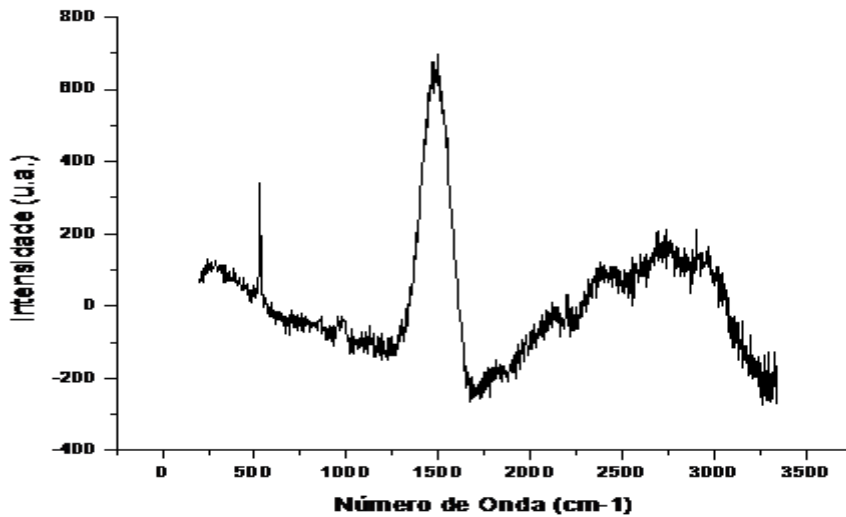


Figura 64. Espectro Raman para o filme GDM400(300V)

### GDM400 (400V)

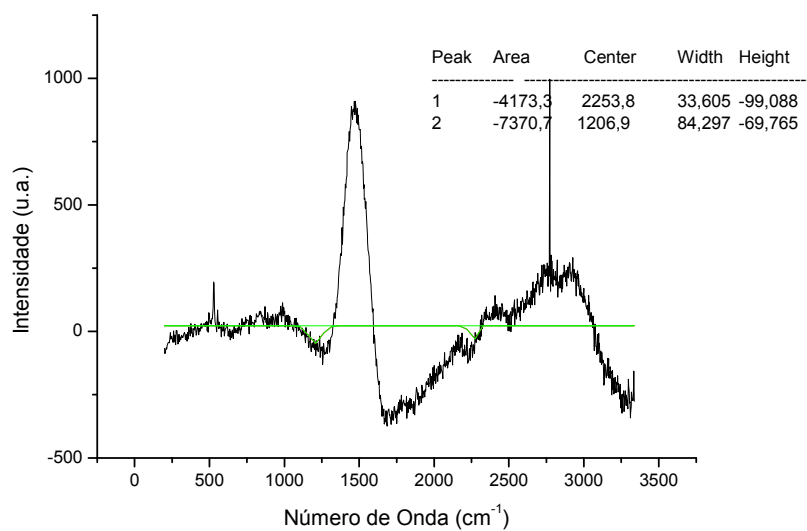


Figura 65. Espectro Raman para o filme GDM400(400V)

### GDM300 (200V)

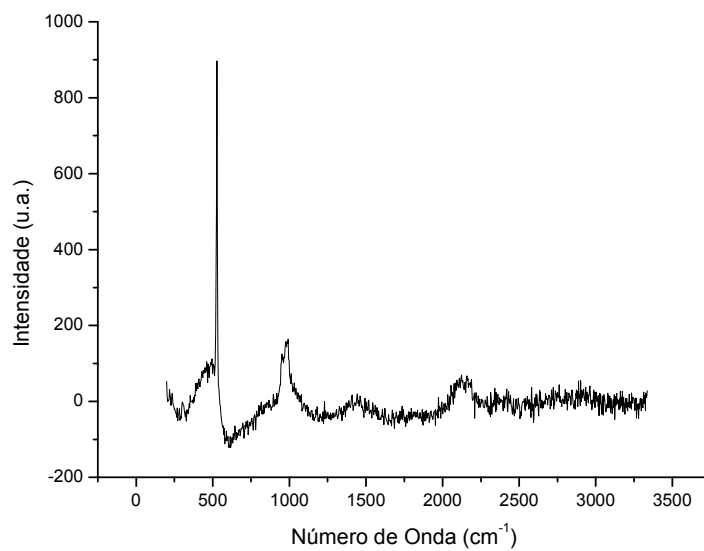


Figura 66. Espectro Raman para o filme GDM300(200V)

### GDM300 (300V)

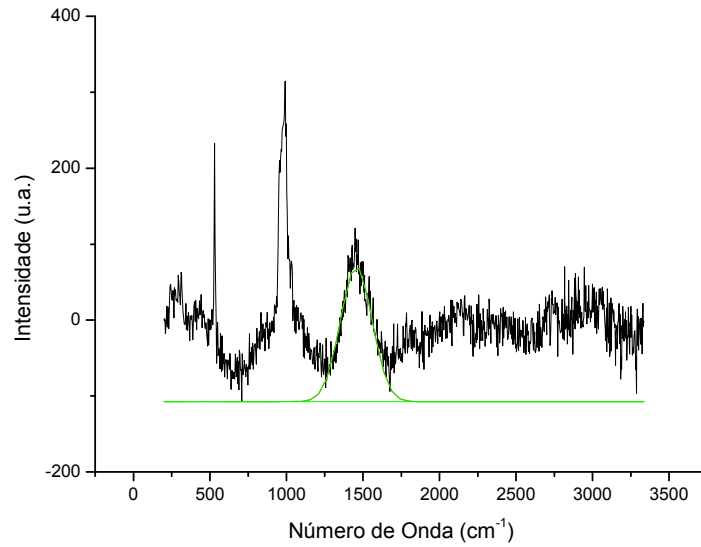


Figura 67. Espectro Raman para o filme GDM300(300V)

### GDM300 (400V)

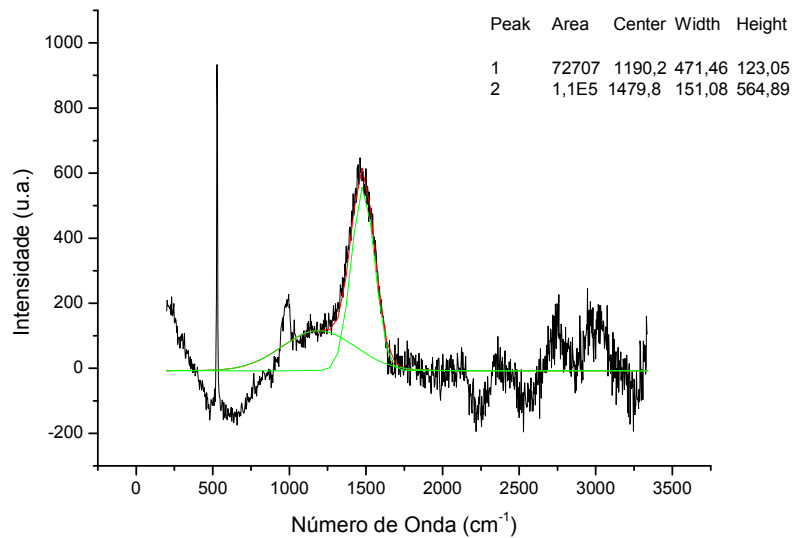


Figura 68. Espectro Raman para o filme GDM300(400V)

Neste caso, podemos observar que não se trata de um espectro típico do carbono amorfo, pois não é possível identificar os picos D e G relativos a estes tipos de filmes. Observa-se apenas um pico centrado em torno de 1500 cm<sup>-1</sup>, de forma semelhante ao observado em ligas a-SiC:H quase estequiométricas[42].



## 6.CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados podemos concluir que:

- Nos filmes da série GDA400 observou-se que a espessura do filme eleva-se com o aumento do bias. Nesta série a espessura dos filmes depositado a -400V é aproximadamente 3,7 vezes maior que o filme depositado a -100V. Quando a quantidade de acetileno diminui e dobra-se a quantidade de SiH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O, série GDA300, observamos um crescimento irregular da espessura do filme, a espessura do filme aumenta quando o bias varia de -100V para -200V e diminui quando o bias aumenta -200 V para -400V. Pode-se observar que quando diminuimos a quantidade de acetileno e aumentamos a quantidade de SiH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O a espessura do filme aumenta para valores pequenos de bias, pois para valores altos acontece etching provocado pelo aumento do bias e da presença de oxigênio diminuindo a espessura e a taxa de deposição dos filmes.

Para as séries depositadas com metano observa-se que nas séries GDM400 e GDM300 a quantidade de gás precursor influencia nas taxas de deposição. As taxas de deposição da série GDM300, que apresenta menor quantidade de gás metano, são maiores que as apresentadas pela série GDM400 devido a uma menor quantidade de gás metano.

- A taxa de deposição apresentou valores bem significantes variando de 5 nm/min para filmes depositados com metano e 50 nm/min para filmes depositados com acetileno. Estas diferenças entre as deposições feitas de metano e acetileno existe devido a baixa energia de dissociação do acetileno em relação ao metano e também a elevada razão C/H do C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> relação ao CH<sub>4</sub>, a menor quantidade de hidrogênio no caso do C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> deixa uma quantidade maior de ligações insatisfeitas no filme em crescimento.

- Nos filmes depositados sobre o substrato de silício observa-se que nos filmes da série GDA400 e da série GDA300 tanto a dureza quanto o módulo elástico aumentaram seus valores com o aumento do potencial de auto-polarização. Comparando-as observamos que a dureza e o módulo elástico decrescem com a diminuição da quantidade de acetileno, mostrando que a quantidade de gás precursor influencia nos valores de dureza e módulo elástico. Nos filmes depositados com metano temos comportamento similar aos filmes depositados com acetileno, porém não existe grande variação de dureza e módulo elástico para mesmo valor de potencial de auto-polarização quando eu vario a quantidade de metano de 400 para 300 mbar. Quando compara-se os filmes depositados com metano e acetileno podemos observar que tanto a dureza e o módulo elástico é maior para os filmes depositados com acetileno para alto valores de potencial de auto-polarização porém quando utilizo baixo valores de potencial de auto-polarização, -100V e -200V a dureza e o módulo elástico são maiores para filmes depositados com metano.

- Para a espectroscopia Raman em todos os filmes depositados com acetilenos podemos ver os picos D na região entre 1200 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  e o pico G um pouco deslocado para maiores valores de comprimento de onda entre 1500  $\text{cm}^{-1}$  que são característicos de DLC. Com o aumento do potencial o pico D e o pico G deslocam-se para maiores valores de comprimento de onda. O aumento da razão  $I_D/I_G$  indica que o filme é mais amorfo, ou seja, a matriz de carbono torna-se mais desordenada. De acordo com a tabela 6 pode-se notar que a razão  $I_D/I_G$  à medida que se aumenta o potencial, eleva-se, estando de acordo com a literatura [41]. Já para os filmes depositados com metano não conseguimos identificar os picos D e G mas apenas um único piico relacionado a vibração do carbono.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DAMASCENO, J.C., *Produção de ligas amorfas hidrogenadas de carbono e silício com alta dureza e reduzida tensão interna*, Tese de MSc., PEMM/COPPE/UFRJ,(2000).
- [2] C.V DESHPANDEY; J.VAC.Sci. technol., A7 (3), (1989) 2294-2302.
- [3] ROBERTSON, J., “Diamond-Like amorphous carbon”, **Materials science and Engineering R** 37, páginas 129-281, (2002).
- [4] ERDEMIR, A., DONNET, C., “Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Recent Progress and Future Prospects”, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 39, páginas 311-327, (2006).
- [5] DAMASCENO, J.C., *Deposição e caracterização de filmes de carbono amorfo com silício e oxigênio incorporados sobre substratos de policarbonato*, Tese de DSc., PEMM/COPPE/UFRJ,(2004).
- [6] GRILL, A; “Diamond-like carbon: State of the art”; **Diamond and Related Materials**, Volume: 8, Páginas: 428 – 434, (1999).
- [7] ROBERTSON, J.,”Ultrathin carbon coatings for magnetic storage technology”, **Thin Solid films** 383, páginas 81-88 (2001).
- [8] GANGOPADHYAY, A., “Mechanical and tribological properties of amorphous carbon films”, **Tribology Letters**, v. 5, páginas. 25-39, (1998).
- [9]- GRILL, A., “Development and status of diamond- like carbon“, John Willy & Sons, Inc página. 92-141, (1994).
- [10]- GRILL A., “Plasma-deposited diamond like carbon and related materials”, **Journal of Research and development**, v 43, página. 2953-2959, (1999)
- [11] HAINSWORTH, SV; BARTLETT, T “The Nanoindentation Response of Systems With Thin Hard Carbon Coatings”, **Thin Solid Films** 236, páginas 214-218,(1993).
- [12] CHATHAM, H., GALLAGHER, A., “Ion Chemistry in Silane Discharges”, **Journal of Applied Physics**, v. 58, n. 1, páginas. 159-169, (1985).
- [13] OHRING, M., “The Materials Science of Thin Films”, **Academic Press**, New York, USA, (1992).
- [14] VENÂNCIO, V.S. *Caracterização de filmes de carbono do tipo Diamante para aplicações biomédicas*, Tese de MSc., PEMM/COPPE/UFRJ, (2005).

- [15] ENKE, K., "Some new results on the fabrication of and the mechanical, electrical and optical properties of i-carbon layers", **Thin Solid Films**, v. 80, páginas. 227-234, (1981).
- [16] ERDEMIR, A., "The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films", **Surface and Coatings Technology**, v. 146-147, páginas. 292-297, (2001).
- [17] BAIA NETO, A. L., SANTOS, R. A., FREIRE Jr, F. L., CAMARGO Jr, S.S., CARIUS, R., FINGER, F., "Relation between mechanical and structural properties of silicon-incorporated hard a-C:H films", **Thin Solid Films**, v. 293, páginas. 206-211, (1997).
- [18] CAMARGO JR., S.S., BAIA NETO, A.L., SANTOS, R.A., et al., "Improved high-temperature stability of Si incorporated a-C:H films", **Diamond and Related Materials**, v. 7, páginas. 1155–1162, (1998).
- [19] KIM, M-G, LEE, K-R, EUN, K.Y., "Tribological behavior of silicon-incorporated diamond-like carbon films", **Surface and Coatings Technology**, v. 112, páginas. 204–209, (1999).
- [20] LIFSHITZ, Y.; "*Diamond-like carbon present status*", **Diamond and Related Materials**, vol. 8, páginas. 1659-1676, (1999).
- [21] DAMASCENO, J.C., CAMARGO JR., S.S., "Plasma deposition and characterization of silicon oxide-containing diamond-like carbon films obtained from CH<sub>4</sub>:SiH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> gas mixtures" **Thin Solid Films** 516, páginas 1890-1897, (2008).
- [22] DURRANT SF, CASTRO SG, Cisneros JI, da Cruz NC, de Moraes MAB, "Amorphous oxygen-containing hydrogenated carbon films formed by plasma enhanced chemical vapor deposition", **Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films** Volume: 14, páginas 118-124, (1996).
- [23] NEERINCK D, PERSOONE P, SERCU M, GOEL A, KESTER D, Bray D., "Diamond-like nanocomposite coatings (a-C:H/a-Si:O) for tribological applications", **Diamond and Related Materials** Volume: 7, páginas 468-471, (1998).
- [24] DORFMAN, VF., "Diamond-like Nanocomposites (DLN)", **Thin Solid Films** 212, páginas 267-273, (1992) .

- [25] DAMASCENO, J.C., CAMARGO JR., S.S., "DLC-SiO<sub>x</sub> nanocomposite films deposited from CH<sub>4</sub> :SiH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> gas mixtures", **Surface & Coatings Technology** 200, páginas 6279-6282, (2006).
- [26] OLIVER, W.C., PHARR, G.M., "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", **Journal of Materials Research**, v. 7, páginas 1564-1583, (1992).
- [27] ROBERTSON, J., O'REILLY, E. P., "Electronic and Atomic Structure of Amorphous Carbon", **Physical Review B**, v. 35, n. 6, páginas. 2946-2956, (1987).
- [28] ALFORD, T., FELDMAN, L.C., MAYER, J.W., "Fundamentals of nanoscale Film Analysis", **Springer**: New York (2007).
- [29] SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P.; "Synthetic diamond emerging CVD", **Science and Technology**, John Willey & Sons, (1993).
- [31] SARASCENO, ALESSANDRA S P; *Estudo do fenômeno de parafinação a partir de um óleo cru*, Dissertação de MSc., PEMM/COPPE/UFRJ, (2007).
- [32] D.G. HOWELLS., "High quality plasma enhanced chemical vapour deposited silicon oxide gas barrier coatings on polyester films". **Thin Solid Films** v 516 páginas 3081-3088 (2008).
- [33] S.Y.MYONGA., "Development of amorphous silicon-based thin-film solar cells with low-temperature coefficient", **Solar Energy Materials and Solar Cells** 92 639 (2008).
- [34] L.-Y,F.C.-N HONG, "Effects of SiO<sub>x</sub>-incorporation hydrocarbons on the tribological properties of DLC films", **Diamond and Related Materials**, 10 páginas 1058-1062, (2001).
- [35] PIERSON, H. O.; "Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Properties, Processing and Applications", **Noyes Publication**, (1993).
- [36] PENG, X. L., CLYNE, T. W., "Residual Stress and Debonding of DLC Films on Metallic Substrates", **Diamond and Related Materials**, v. 7, páginas 944 - 950, (1998).
- [37] MARQUES, F.C., Lacerda, R.G., Odo, G.Y., Lepienski, C.M., "On the hardness of a-C:H films prepared by methane plasma decomposition", **Thin Solid Films**, V.332, Páginas 113-117, (1998).

- [38] J.W.ZOU,K. SCHMIDT,K. REICHELT, B. DISCHLER, "The properties of a-C:H films deposited by plasma decomposition of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>", **Journal of Applied Physics**, 67 (1), Paginas 487-494 (1990).
- [39] W.JACOB, "Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films". **Thin Solid Films**, 326 Paginas 1-42 (1998)
- [40] IRMER & DORNER-REISEL,"Micro Raman studies on DLC coatings" **Advanced Engineering Materials**, Paginas 694-705 (2005).
- [41] TAMOR,M.A;VASSEL,W.C,Raman "Fingerprinting of amorphous-carbon films", **Journal of Applied Physics**. Paginas 3823-3830 (1994)
- [42] A.L. Baia Neto a,\* , S.S. Camargo Jr. b, R. Carius c, F. Finger c, W. Beyer c, "Annealing effects on near stoichiometric a-SiC:H films", Paginas 120–121 (1999) 395–400.