

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – DFIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OBTIDA POR
LEANDRO LAMEIRÃO FERREIRA

MODIFICAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE FILMES CARBONO AMORFO HIDROGENADO POR
PROCESSOS ÓPTICOS

JOINVILLE, SC

2011

LEANDRO LAMEIRÃO FERREIRA

**MODIFICAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE FILMES CARBONO AMORFO HIDROGENADO POR
PROCESSOS ÓPTICOS**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em FÍSICA da Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas – CCT. Orientador: Ricardo A. de S. Zanon, Doutor. Coorientadora: Mônica de Mesquita Lacerda, Doutora.

JOINVILLE, SC

2011

LEANDRO LAMEIRÃO FERREIRA

**“MODIFICAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE FILMES CARBONO AMORFO
HIDROGENADO POR PROCESSOS ÓPTICOS”**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

área de concentração em “física”, e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Banca Examinadora:

Joinville, 24 de fevereiro de 2011

Dr. Ricardo Antônio de Simone Zanon
CCT/UDESC (presidente/orientador)

Dr^a. Mônica de Mesquita Lacerda
CCT/UDESC (coorientadora)

Dr. Carlos Maurício Lepiensi
UFPR

Dr. Holokx Abreu Alburquerque
CCT/UDESC

Dr. Júlio Miranda Pureza
CCT/UDESC

FICHA CATALOGRÁFICA

F383m

Ferreira, Leandro Lameirão.

Modificação da Molhabilidade de Filmes Carbono Amorfo Hidrogenado por Processos Ópticos/ Ferreira, Leandro Lameirão; orientador: Ricardo A. de S. Zanon.

coorientadora: Mônica de Mesquita Lacerda. – Joinville, 2011.

85 f. : il ; 30 cm.

Incluem referências.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Mestrado em Física, Joinville, 2011.

1. Filme a-C:H (Carbono Amorfo Hidrogenado). 2. Deposição PECV (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*). I. Zanon, Ricardo A. de S. II. Mônica de Mesquita Lacerda.

CDD 535

Dedico essa Dissertação a minha esposa Alessandra.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao orientador Dr. Ricardo Antonio De Simone Zanon, pelo aperfeiçoamento e incentivo no cumprimento das etapas de trabalho, a coorientadora Dr^a. Mônica de Mesquita Lacerda, que proporcionou trabalhos que agregaram valores ao meu currículo desde o tempo de iniciação científica. O Dr. José Fernando Fragalli, Dr^a. Cíntia Aguiar, Dr. Ben Hur Bernhard, Dr. Jacimar Nahorny, Dr. André Luiz de Oliveira e ao Empresário Adalberto Testoni.
- Sr. Ricardo Polly chefe do serviço de radioterapia do Hospital Municipal São José de Joinville.
- Ao prof. Ney Mattoso.
- Doutores do departamento da mecânica: César Edil da Costa, Julio Cesar G. Milan, Marilena Valadares Folgueras e ao Júlio Miranda Pureza.
- Aos colegas do grupo de óptica e a Muriel de Pauli.
- Aos colegas do Mestrado de Física: Gabriela Aline Casas, Ricardo Albrecht, André Martorano Kuerten, Amilson Rogelso Fritsch, Cíntia Fernandes da Silva e Marcos João Correia.
- Agradeço a minha família pelo apoio, em especial meu Pai, João Ferreira Neto, a minha Mãe, Lúcia Lameirão Ferreira, a família de José Carlos Fiorotto, Alcindo Prado Júnior e a Mairton de Oliveira Melo.
- PROMOP e UDESC (pela bolsa de estudos).

LISTA DE ABREVIATURAS

UV – Ultravioleta.

SMAC – Sistema de Medida de Ângulo de Contato.

UVAE - Ultravioleta de Alta Energia.

UVBE – Ultravioleta de Baixa Energia.

GAA - Gama de Alta Atividade.

GBA – Gama de Baixa Atividade.

PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*.

TA – Temperatura Ambiente.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

EDX - Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia.

ACA – Ângulo de Contato Aparente.

PVD - *Physical Vapor Deposition*.

DLC - *Diamond Like Carbon*.

RMS – Rugosidade Quadrática Média.

TGM – Monocromador de Grade Toroidal.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO..... | 12 |
| REFERÊNCIAS | 18 |
| CAPÍTULO 2 - INTRODUÇÃO TEÓRICA | 21 |
| 2.1 O ÁTOMO DE CARBONO | 21 |
| 2.2 CARBONO AMORFO HIDROGENADO (a-C:H)..... | 22 |
| 2.3 MOLHABILIDADE..... | 23 |
| 2.3.1 Hidrofobicidade | 23 |
| 2.3.2 Hidrofilicidade | 24 |
| 2.3.3 Modelos Teóricos | 24 |
| 2.3.3.1 Modelo de Wenzel | 24 |
| 2.3.3.2 Modelo de Cassie..... | 26 |
| 2.3.4 Coexistência dos estados de Cassie – Wenzel | 28 |
| 2.3.5 Fator de Rugosidade e Altura de Pilares..... | 29 |
| REFERÊNCIAS | 31 |
| CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 33 |
| 3.1 DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA (PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION - PECVD)..... | 33 |
| 3.1.1 Sistema de Deposição | 34 |
| 3.1.2 Parâmetros de Deposição | 34 |
| 3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE | 35 |
| 3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 35 |
| 3.2.2 Medida do Ângulo de Contato Aparente | 35 |
| 3.2.3 Sistema de Medida de Ângulo de Contato (SMAC)..... | 36 |
| REFERÊNCIAS | 38 |
| CAPÍTULO 4 - ESTUDO DA MOLHABILIDADE EM FILMES DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO (a-C:H) | 39 |
| 4.1 FILMES DE a-C:H COMO DEPOSITADOS..... | 39 |

| | |
|---|----|
| 4.1.1 Parâmetros de Deposição..... | 39 |
| 4.1.2 Resultados de MEV e EDX | 41 |
| 4.1.2.1 Amostras Como Depositadas..... | 41 |
| 4.1.2.2 Amostras Irradiadas | 47 |
| 4.1.3 Molhabilidade..... | 58 |
| 4.2 EXPOSIÇÕES À RADIAÇÃO GAMA..... | 60 |
| 4.2.1 Incidência de Radiação Gama de Baixa Atividade (GBA)..... | 60 |
| 4.2.2 Incidência de Gama de Alta Atividade (GAA)..... | 64 |
| 4.3 EXPOSIÇÕES A ULTRAVIOLETA..... | 66 |
| 4.3.1 Exposição a Ultravioleta de Baixa Energia (UVBE)..... | 66 |
| 4.3.2 Exposição a Ultravioleta de Alta Energia (UVAE) | 67 |
| 4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS DE GBA E GAA..... | 73 |
| 4.5 INFLUÊNCIAS DO BOMBARDEAMENTO IÔNICO NA MOLHABILIDADE DOS FILMES DE a-C:H74 | |
| REFERÊNCIAS | 79 |
| CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS..... | 80 |

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo investigar as mudanças na molhabilidade de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) induzidas por processos ópticos. Estes filmes de a-C:H foram depositados pela técnica química na fase vapor assistida por plasma (PECVD) sobre substratos de aço e latão, em ambiente com 100% de acetileno. Dois grupos de amostras foram preparados a fim de se estudar a influência da radiação. O primeiro grupo foi depositado em diferentes temperaturas do substrato. O segundo em diferentes pressões de deposição. As amostras foram expostas a um largo espectro de energia, que se estendeu de UV a gama de alta e baixa atividades. A idéia por trás da exposição de radiação é investigar as mudanças na topografia das amostras como forma de avaliar as mudanças do caráter hidrofílico para hidrofóbico. Tipicamente, filmes de carbono amorfo hidrogenado são hidrofílicos em todas as condições estudadas. Este trabalho mostra que é possível fazer filmes de a-C:H menos hidrofílico usando tanto radiação gama quanto ultravioleta. Também, filmes de a-C:H podem alcançar estados hidrofóbicos induzidos por ultravioleta de alta energia, embora não seja permanente. Ainda, as amostras de a-C:H foram bombardeadas com íons de argônio a fim de investigar como as mudanças físicas influenciam a molhabilidade dos filmes. Os resultados mostram que a rugosidade induzida provoca o chamado efeito “wicking” que reforça o caráter de molhabilidade da superfície. Finalmente, todos os resultados apresentados neste trabalho mostram que o modelo de Wenzel pode ser aplicado para avaliar amostras de a-C:H crescidas conforme as condições aqui estudadas.

Palavras chave: Carbono Amorfo Hidrogenado. Molhabilidade. Radiação Gama e Radiação Ultravioleta.

ABSTRACT

This work investigates the wettability changes of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) induced by optical process. a-C:H films were grown by plasma enhanced chemical vapor deposition at 100% acetylene atmosphere. Steel and brass were used as substrates. Two groups of samples were prepared to study the radiation influence. First group was deposited at different substrate temperature and second one at different deposition pressure. Samples were exposed to radiation at different energy range, gamma and ultraviolet extend. The idea behind radiation exposure was to identify changes at the surface topography to evaluate changes at the hydrophilic/hydrophobic character of the samples. In essence, hydrogenated amorphous carbon films are hydrophilic at all conditions studied. This work shows it is possible to make a-C:H surfaces less hydrophilic using both gamma and ultraviolet radiation. Also samples can reach hydrophobic state induced by ultraviolet beam at high energy, although for a short period of time. Yet, samples were bombarded by argon ions in order to investigate how physical changes at the surface influence their wettability character. Results present the wicking effect, which says that induced roughness enhancement causes improvement of the wet character of the sample. In conclusion, all the results presented at this work suggest that Wenzel's model can be applied to evaluate a-C:H samples at the conditions here used.

Key-words: Hydrogenated Amorphous Carbon. Wetting. Gamma Radiation. Ultraviolet Radiation.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Historicamente, um dos primeiros pesquisadores a apontar a relevância do estudo de nanoestruturas, foi Richard Feynman em palestra proferida na conferência “*There is Plenty of Room at the Bottom*”, em 1959. Nesta palestra levantou-se a possibilidade de novas descobertas científicas e tecnológicas a partir do uso de tais estruturas [1]. Desde então esse tema vem sendo de grande interesse tanto na ciência quanto na indústria, motivando vários investimentos e estudos de superfícies nanoestruturadas. De uma forma bem simples, este tipo de material é caracterizado por possuir pelo menos uma de suas dimensões na faixa de 1 a 100 nm [1]. Para tanto, a utilização destas nanoestruturas se dá, na prática, através de filmes finos, crescidos termicamente e depositados a partir da fase vapor, sobre superfícies de interesse. Estes filmes podem ser isolantes, condutores ou semicondutores, apresentando como características, tamanho reduzido, complexo padrão organizacional e alta densidade de compactação, fazendo deles, filmes de grande aplicabilidade em diversos campos do desenvolvimento científico e tecnológico [2]. Atualmente, sua aplicação se vê amplamente difundida em diversos setores da sociedade [3] tendo por motivação a inovação de produtos, otimização e diminuição do tempo de manutenção de equipamentos; de forma a proporcionar rentabilidade e aumento de produção com qualidade.

Dentro deste leque de aplicações, os filmes do tipo absorvedores de radiação eletromagnética, vêm sendo progressivamente estudados e desenvolvidos para o uso na indústria aeroespacial, microeletrônica, produção de células solares e sensores ópticos [4], entre outras [5]. Pode ser observado, ainda, na literatura científica, um crescente número de trabalhos que tratam da aplicação de filmes finos em áreas tais como, a optoeletrônica, fotônica e plasmônica, principalmente na área de materiais nanoporosos utilizados em células combustíveis [6, 7, 8,]. Além destes, existem outros tipos de filmes que se destacam por apresentarem propriedades mecânicas, que os qualificam para atender a necessidade de ter resistência a abrasão, baixo coeficiente de fricção, estabilidade a altas temperaturas [9, 10] e alta dureza. Estes filmes, ou revestimentos, têm sido aplicados sobre ferramentais de aço tais como brocas, bits, moldes de injeção etc. Cada tipo de revestimento tem uma finalidade, seja proteção contra corrosão, abrasão ou desgaste, estando suas características relacionadas à sua composição química ou mecânica. Estas características dependem de parâmetros do processo

de deposição tais como pressão, tensão elétrica, temperatura, composição química dos gases, entre outros.

Uma característica que nos últimos anos vem sendo destacada na literatura [11-22], é a capacidade que um dado revestimento possa ter de reter ou não moléculas de água. A esta capacidade ou efeito macroscópico diferenciado, atribuído ao revestimento, foi dado o nome genérico de molhabilidade. Portanto, uma gota de água aderida à superfície pode apresentar três estados de molhabilidade: hidrofílico, hidrofóbico e super-hidrofóbico. Em termos de caracterização, os principais modelos que descrevem estes estados de molhabilidade são os modelos de Wenzel, proposto em 1936 [23], e o de Cassie e Baxter proposto em 1944 [24].

Esses modelos descrevem uma gota de líquido sobre uma dada superfície, diferenciando-se um do outro pela forma com que interpretam a interação entre a gota, a superfície na qual se deposita e o ar, descrevendo estados superficiais distintos. Com o modelo de Wenzel é possível descrever o efeito de uma superfície homogênea, ou seja, a gota fica em contato com uma superfície. Por sua vez, com o modelo de Cassie é possível conhecer o estado de molhabilidade de uma superfície heterogênea, ou seja, a gota fica em contato com duas superfícies.

A importância destes modelos, como base para o estudo de molhabilidade, fica clara na figura 1, na qual estão expostas o número de citações desses modelos encontrados na literatura [25].

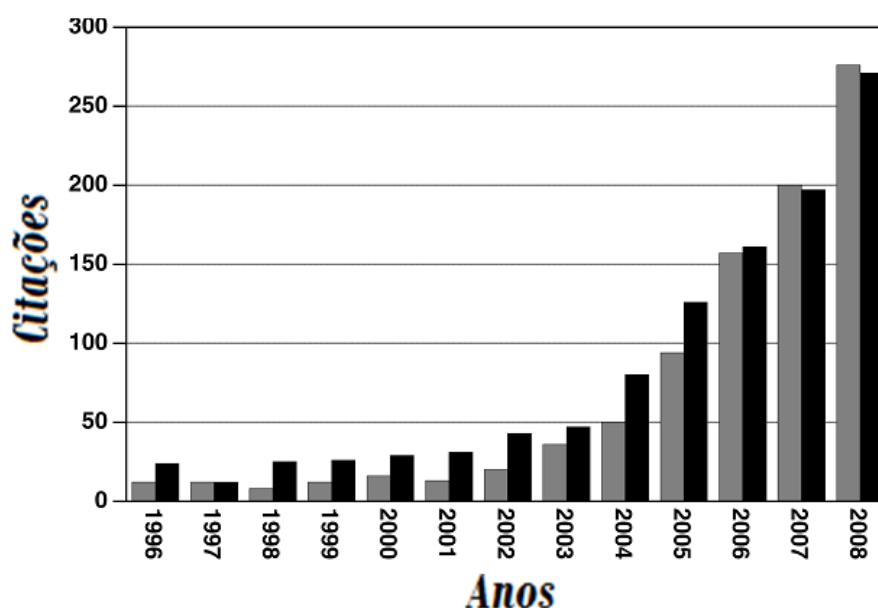


Figura 1 – Número de citações dos trabalhos de Wenzel (preto) e Cassie (cinza), por anos de publicações [25].

De uma forma geral, ambos os modelos, discutem os desdobramentos e interpretações para a equação de Young¹, equação 1.1:

$$\cos \theta^* = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}}, \quad (1.1)$$

A qual nos permite determinar o ângulo de contato em termos das tensões superficiais: γ_{SL} tensão superficial fase sólido/líquido, γ_{SA} é a tensão superficial fase sólido/ar e γ_{LA} é a tensão superficial fase líquido/ar, como são visualizadas na figura 2.

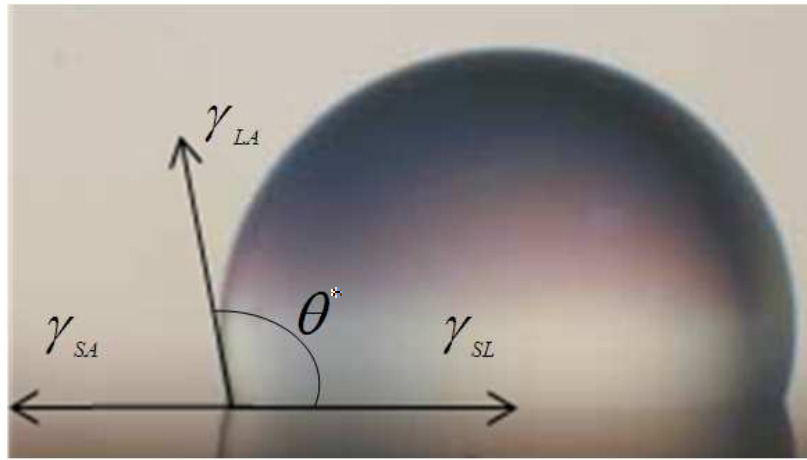


Figura 2 – Ângulo de Contato (θ^*) entre uma gota de água e uma superfície hidrofóbica, e a distribuição de tensões do líquido com o ar, sólido com o ar e do sólido com o líquido (γ_{LA} , γ_{SA} e γ_{SL}) [26].

Através da magnitude dos ângulos de contato podemos definir os estados de molhabilidade da seguinte forma: ângulos de contato inferiores a 90° são chamados de hidrofílicos [27] (para o caso em que a gota esteja totalmente espalhada sobre a superfície, o ângulo de contato tende à zero $\theta^* \rightarrow 0$, o que caracteriza um estado de molhamento total). Ângulos de contato que varrem desde 90° até valores próximos do 120° , estes são chamados de hidrofóbicos. Os ângulos de contato com magnitudes maiores do que 150° recebem o nome de super-hidrofóbicos. Define-se, normalmente, este ângulo θ^* , como aquele formado entre a superfície da gota de água e a reta que tangencia a gota, na interface líquido-ar da amostra, como também é visto na figura 2. O estado de molhabilidade da superfície exemplificado na figura 2, foi obtido medindo-se o ângulo de contato aparente θ , que é um ângulo resultante de vales e picos superficiais que influenciam a rugosidade, relacionado ao ângulo de contato,

¹ O médico Thomas Young apresentou o seu trabalho no *Royal Society* e foi publicado em 1805 [25].

dado pela equação 1.1, através das equações de Wenzel, equação 1.2 e ou Cassie, equação 1.3,

$$\cos \theta = r \cos \theta^* , \quad (1.2)$$

$$\cos \theta = \phi \cos \theta^* + \phi - 1 , \quad (1.3)$$

nas quais o parâmetro r e o ϕ são frações de áreas [28]. Os revestimentos de superfícies metálicas, ou não, com características desses modelos de Wenzel e Cassie, têm sido analisados com o objetivo de otimizar e gerar camadas mais ou menos impermeáveis a moléculas de água ou líquidos em geral. Os recobrimentos com caráter hidrofóbico ou super-hidrofóbicos têm a função de isolar camadas expostas à umidade. As aplicações tecnológicas destes recobrimentos implicam na produção de superfícies produzidas de tal forma que a menor adesão entre a gota de um líquido sobre superfície como exemplo de tecidos [29] e metais [15-17], seja alcançada devido ao seu Ângulo de Contato Aparente (ACA) ser superior a 90° .

Por sua vez, os recobrimentos com caráter hidrofílico têm como função propiciar uma maior adesão entre líquido e uma dada superfície devido ao seu ângulo de contato aparente ser inferior a 90° . Em outras palavras, estes recobrimentos permitem uma maior adesão entre a superfície e certa quantidade de líquido, tais como lubrificantes [30]; este efeito, promove o espalhamento da gota, o que caracteriza uma vasta gama de aplicações em superfícies de vidro em painéis, parabrisas de automóveis, ou mesmo em espelhos de banheiros ou óculos [31]. A aplicação de tintas ou óleo em superfície hidrofílicas impede o escorrimento e a perda do líquido da área de contato, onde se deseja trabalhar [30].

Uma questão importante a ser tratada, está na produção de revestimentos que tenham estas características de molhabilidade discutidas anteriormente. Os filmes de carbono amorfo hidrogenado, a-C:H, permitem a obtenção de superfícies com diferentes graus de molhabilidade, podendo ser utilizadas como superfícies anti-contaminantes, superfície para auto-limpeza [19-22], entre outros. O filme de a-C:H, na sua forma metaestável, apresenta potenciais em revestimentos de proteção em áreas como janelas ópticas, discos magnéticos de armazenamento, peças para motores de automóveis, revestimentos biomédicos e dispositivos micro-eletromecânicos [32], revestimento de peças e como emissor de elétrons em telas

planas. A partir desta imensa quantidade de aplicações, se tornou necessários estudos mais aprofundados, não só a respeito das propriedades e características destes filmes, como também a respeito de suas técnicas de produção.

Dentre as diversas técnicas para a produção de recobrimentos, neste trabalho utilizamos a de deposição química na fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* - PECVD), também conhecida como deposição a descarga luminescente (*glow discharge*). Esta técnica é muito utilizada por causa do baixo custo na fabricação de revestimentos de superfícies. Os resultados encontrados, no nosso processo, são filmes finos com espessuras menores do que 500 nm, com texturas uniformes.

Desta forma, o objetivo geral deste trabalho é o estudo de possíveis modificações na molhabilidade de recobrimentos (filmes finos) de carbono amorfo hidrogenado, a-C:H, por processos ópticos. Para tal, os filmes finos de a-C:H, crescidos pela técnica de PECVD, foram submetidos a duas fontes de radiação distintas: a primeira foi a exposição ao ultravioleta, UV de alta e baixa energia, e a segunda, a exposição a radiação gama proveniente de fontes de alta e baixa atividade.

Encontrar as condições corretas da mudança entre estados de molhabilidade e compreende-los, dentro das duas ópticas apontadas, ajudará a entender mecanismos de adesão tão importantes em dispositivos micro e nano estruturados. Neste trabalho, em seu *segundo capítulo*, na forma de uma introdução teórica será feita uma abordagem sobre a molécula de carbono amorfo hidrogenado a-C:H, além de uma discussão a respeito de estruturas hidrofílicas e hidrofóbicas descritas através dos modelos de Wenzel e Cassie.

No *terceiro capítulo* serão retratadas as principais técnicas experimentais que incluem a técnica de deposição química de filme assistida por plasma (PECVD), também foi descrito o sistema de vácuo, que expõe as dimensões da câmara do reator, dos substratos, a ordem de pressão e fontes de tensão utilizadas. No arranjo experimental foi enfatizado o desenvolvimento do *Sistema de Medida de Ângulo de Contato* (SMAC), desde o que constitui até a forma com que ele foi utilizado. Ainda neste capítulo estão retratadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia (EDX), que foram feitas com intuito de verificar o recobrimento dos substratos com filmes de carbono e também as erosões causadas pelo bombardeamento feitos pela ionização de Ar^+ .

No *quarto capítulo* serão apresentados os resultados onde foram feitos deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado sobre substratos de aço e latão. Esses filmes sofreram bombardeamento de íons de Ar^+ , incidência de feixes de luz ultravioleta e radiação gama com intuito de modificar o estado hidrofóbico, depois disso será feito a caracterização das amostras através de MEV, EDX e medidas de ângulo de contato aparente.

A modificação superficial induzida tanto por radiação gama (1 Å e energia da ordem de MeV), quanto por radiação ultravioleta (em 360 nm e 280 nm com energia de alguns eV) está relacionada ao número de ligações químicas que os átomos superficiais podem fazer com uma gota de água, enquanto o bombardeamento iônico feito com gases inertes erode fisicamente a superfície do substrato e do filme de recobrimento, levando a uma maior área de contato entre a gota de água e o filme.

No *quinto capítulo* serão apresentadas as conclusões deste trabalho sobre estados de molhabilidade de filmes de carbono amorfo hidrogenado como depositados e irradiados com gama e ultravioleta.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Nery, *Minimização da Energia de Deformação de Filmes Finos com Substratos Espessos*, Dissertação de Mestrado, CCT-UDESC, (2009).
- [2] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*, v. 37, p. 129-281, (2002).
- [3] P. R. Martins, R. D. Dulley, R. M. B Azevedo, O. S. Júnior, *Nanotecnologia, sociedade e meio ambiente em São Paulo*, 155 p., (2007).
- [4] V. L. Soethe, E. L. Nohara, L. C. Fontana, M. C. Rezende, *Filmes Finos Absorvedores de Radiação Eletromagnética Depositados por Magnetron Sputtering* In: CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17º, 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, (2006).
- [5] Z.L. Pei, X.B. Zhang, G.P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen, *Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering*, *Thin Solid Films*, **497**, 20 – 23, (2006).
- [6] J.L.B. J. Maciel, L.V.A. Scalvi, *Efeitos da Temperatura de Deposição nas Propriedades Ópticas e Elétricas de Filmes Finos SnO₂ Obtidos Via Sol-Gel*, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, **25**, n. 4, 197-201, (2006).
- [7] X. Multone, *High Vacuum Chemical Vapor Deposition (HV-CVD) of Alumina Thin Films*. 2009. 188f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – École Polytechnique fédérale de Lausanne, Suisse, (2009).
- [8] D.Z. de Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo; *Materiais cerâmicos para células a combustível*, *Cerâmica*, **50**, p. 275-290, (2004).
- [9] I. Doi, R. E. dos Santos, F. Santos, G. Sebastião, Swart, W. Jacobus; D., J. Alexandre, *Investigação sobre a formação e estabilidade térmica dos silicetos de Ni e Ni(Pt) em substratos de Si (100)*. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Estadual de Campinas, (2003).
- [10] M. M. Lacerda, L. R. Moretto, M. A. Rebello, A. H. Missner e R. C. Maciel, *Análise térmica de revestimentos de PVD aplicados a Moldes de Injeção de Alumínio*, 61º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, (2006).
- [11] M. Nosonovsky and B. Bhushan, *Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces*. *J.Phys.: Condens. Matter*, **20**, (2008).
- [12] T. Young, *An Essay On The Cohesion of Fluids*, *Phil. Trans. R. Soc. London*, 95, 65-87, (1805).

- [13] N. A. Patankar, *Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars*, *Langmuir*, **20**, 8209-8213, (2004).
- [14] Q. Wang, B. Zhang, M. Qu, J. Zhang, D. He, *Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid*, *Applied Surface Science* **254**, 2009–2012, (2008).
- [15] P. Gould, Smart, *Clean Surfaces*, *materialstoday*, 44-48, (2003).
- [16] M. S. M. Nazir *Efeito da Incorporação de Flúor nas Propriedades de Superfície de Filmes de a-C:H*. 2010. 141f. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, (2010).
- [17] A. Nakajima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Recent Studies on Super-Hydrophobic Films*, *Monatshefte für Chemie*, **132**, 31-41, (2001).
- [18] S. Taolei, T. Hong, H. Dong, F. Qiang, J. Lei, *No Platelet Can Adhere—Largely Improved Blood Compatibility on Nanostructured Superhydrophobic Surfaces*, *Small*, **1**, 959-963, (2005).
- [19] M. Shakerzadeh, H. T. E. Teo, C. W. Tan, B. K. Tay, *Superhydrophobic carbon nanotube/amorphous carbon nanosphere hybrid film*, *Diamond & Related Materials* **18**, 1235–1238, (2009).
- [20] Lafuma, A; Quéré, D. *Superhydrophobic States*. *Nature Materials*, **2**, 457 – 460, (2003).
- [21] S. Wang, L. Feng, L. Jiang, *One-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of StableBionic Superhydrophobic Surfaces*, *Adv. Mater.*, **18**, 767–770, (2006).
- [22] C. Cottin-Bizonne, J.L. Barrat, L. Bocquet, E. Charlaix, *Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces*, *Nat. Mater*, **2**, 237-240, (2003).
- [23] R. N. Wenzel, *Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water*, *Industrial and Engineering Chemistry*, **28**, 988-994, (1936).
- [24] A. Cassie and S. Baxter, *Wettability of Porous Surfaces*, *Faraday Soc*, **40**, 546-551, (1944).
- [25] L. Gao, T. J. McCarthy, *Wetting and Superhydrophobicity*, **25**, 14100–14104, (2009).
- [26] M. Callies, Y. Chen, F. Marty, A. Pépin, D. Quéré, *Microfabricated textured surfaces for super-hydrophobicity investigations*, *Microelectronic Engineering*, 100–105, (2005).
- [27] M. J. Case, K. F. Böhringer, A. Shastry, *Directing Droplets Using Microstructured Surfaces*, *Langmuir*, **22**, 6161-6167, (2006).

- [28] L. Barbieri, E. Wagner and P. Hoffmann, *Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles*, *Langmuir* **23**, 1723–34, (2007).
- [29] Jan Zimmermann and Stefan Seeger, Felix A. Reifler, *Water Shedding Angle: A New Technique to Evaluate the Water-Repellent Properties of Superhydrophobic Surfaces*, *Textile Research Journal*, Vol **79** (17): 1565–1570, (2009).
- [30] A.M. Cazabat, *How does a droplet spread?*, **28**, CONTEMP. PHYS., 347-364, (1987).
- [31] S. Grebler, U. Fiedeler, M. Simkó, A. Gázsó, M. Nentwich, *Self-cleaning, dirt and water-repellent coatings on the basis of nanotechnology, nano trust dossiers*, No. 20, 1-6, (2010).
- [32] C. Chouquet, C. Ducros, S. Barrat, A. Billard, F. Sanchette, *Mechanical properties of a-C:H/Si-containing a-C:H multilayered coatings grown by LF-PECVD*, *Surface & Coatings Technology*, **203**, 745–749, (2008).

CAPÍTULO 2 - INTRODUÇÃO TEÓRICA

Para a compreensão dos resultados apresentados neste trabalho, é apresentada uma breve revisão sobre aspectos relevantes referentes ao estudo de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e à molhabilidade. Os conceitos apresentados neste capítulo servem como base para as discussões que serão feitas no capítulo 4.

2.1 O ÁTOMO DE CARBONO

O átomo de carbono pode se ligar a outros átomos por meio de ligações covalentes hibridizadas. A hibridização é a superposição de elétrons característico da forma da molécula determinada, levando à formação de ligações conhecidas como sp^3 , sp^2 e sp . [1]. Por exemplo, o sp^3 é formado por um orbital s e três orbitais p, o sp^2 é constituído por um orbital s e dois orbitais p e o orbital híbrido sp é formado apenas por um s e um orbital p [2]. A figura 3 mostra uma representação da distribuição eletrônica nos estados hibridizados do átomo de carbono.

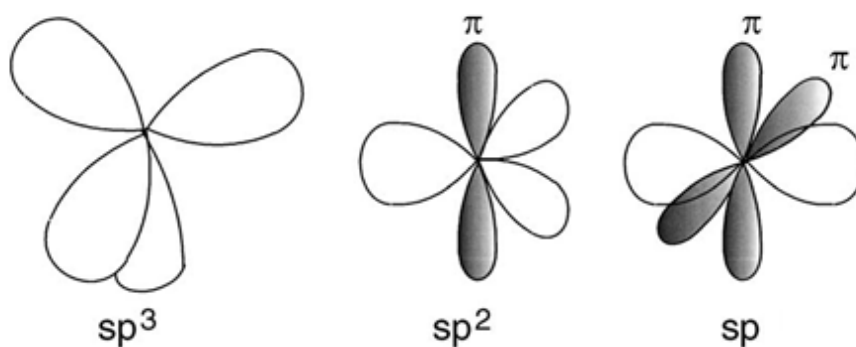


Figura 3 - Representação esquemática das três formas de hibridizações do carbono: sp^3 , sp^2 e sp [3].

As ligações entre átomos de carbono podem ser do tipo π e σ . A ligação forte ou ligação σ ocorre na direção internuclear, no caso do diamante, os quatro elétrons da banda de valência do carbono encontram-se no orbital sp^3 tetragonalmente direcionado e formam 4 ligações σ com distância interatômica de 1.54 Å, o que o torna o material mais duro da natureza. Por ser um material muito duro o carbono sp^3 tem diversas aplicações tecnológicas e alta condutividade térmica [4].

A configuração do grafite é do tipo sp^2 , nesse caso o grafite faz três ligações σ no plano por causa da combinação linear entre os estados s , p_x , p_y , com ângulo de 120° entre cada ligação. O grafite com as suas fracas ligações interplanares tem boas propriedades lubrificantes, devido ao deslizamento de um plano sobre o outro. Nas condições normais de temperatura e pressão, a ligação sp^2 é termodinamicamente mais estável, gerando a sua maior abundância na natureza. A ligação do tipo C-C (σ) no plano do grafite possui uma distância de 1.42 \AA , comparada a distância entre os átomos de 1.54 \AA da ligação sp^3 do diamante, pode-se compreender que o plano de grafite com ligações do tipo (σ) são mais fortemente ligadas do que no diamante. Já a hibridização sp tem duas ligações σ formadas por combinações lineares de estados s , p_x e duas ligações π formadas pelos estados p_y e p_z .

Por causa da versatilidade dos estados de ligações entre átomos de carbono, filmes e revestimentos baseados em carbono têm uma gama de aplicações na área eletrônica e óptica [3], por exemplo; filmes diamantados são resistentes ao desgaste e podem ser utilizados como revestimentos de várias ferramentas de cortes e acabamento de metais e ligas não-ferrosas.

2.2 CARBONO AMORFO HIDROGENADO (a-C:H)

O carbono amorfo hidrogenado é definido através das concentrações de ligações sp , sp^2 e sp^3 . A maior porcentagem de um estado híbrido pode determinar a propriedade do material, ou seja, quando uma amostra de carbono tem maior grau de ligação sp^2 , esse filme apresenta propriedades semelhantes a do grafite. Da mesma forma, o filme com alta concentração de sp^3 apresenta propriedades semelhantes a do diamante.

Os filmes de carbono amorfo (a-C) apresentam propriedades semelhantes a do diamante, por causa da grande concentração de ligações sp^3 , que lhe garante alta dureza, inércia química, baixo coeficiente de atrito, esse filme é conhecido como carbono tipo diamante ou *diamond like carbon* (DLC).

Quando filmes de a-C apresentam concentração de hidrogênio eles recebem o nome de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e esse filme foi produzido primeiramente por Aisenberg e Chabot [5], utilizando processos de deposição por meio de feixe de íons.

Os filmes finos de carbono amorfo hidrogenado podem ser obtidos através de várias técnicas de deposição, tais como feixe de íons (*ion beam*), descarga luminescente (*glow discharge*) e erosão catódica (*sputtering*), com o uso de hidrocarbonetos (metano, etano,

butano, propano etc.) além do grafite como alvo para técnicas *Physical Vapor Deposition* (PVD).

O carbono amorfo hidrogenado tem sido aplicado sobre a superfície de materiais metálicos para fins de revestimentos e devido a capacidade do filme assumir o estado hidrofílico ele pode receber líquidos que necessitem de uma aderência diferenciada [6], que é o caso de peças internas dos motores de automóveis. O filme de a-C:H também garante um isolamento e diminuição de oxidação que o qualifica como um bom candidato para a proteção de metais [7].

2.3 MOLHABILIDADE

O estudo da molhabilidade tem sido feito através das tensões superficiais, que promovem a elevação ou o espalhamento do líquido sobre uma superfície sólida. O efeito dessas tensões superficiais é investigado através do ângulo de contato aparente [7] que uma gota de um líquido gera com o sólido. Uma gota é a mínima porção de um líquido que aderida à superfície pode apresentar três estados de molhabilidade [8]. Existem alguns fatores que afetam a molhabilidade, no entanto neste trabalho será enfocado a rugosidade e a reação entre líquido e sólido.

2.3.1 Hidrofobicidade

A palavra hidrofobicidade está relacionada à capacidade que a superfície de um material ou revestimento pode ter de não permitir, sobre si, a adesão de moléculas de água [9]. Na natureza este caráter pode ser visto na flor de lótus (do grego *lotos*) [10], que por apresentar uma superfície porosa impede que gotas de água fiquem aderidas sobre ela e quando as gotas de água rolam pela superfície levam as impurezas que estiverem sobre a flor [8], esse processo de auto-limpeza é conhecido como “Efeito Lotus” e alguns trabalhos científicos mostraram características desse efeito, que foi investigado e mensurado através do ângulo de contato.

2.3.2 Hidrofilicidade

A hidrofilicidade ou estado hidrofílico de uma superfície, como já se sabe é caracterizado com ângulos de contato inferiores a 90° , tais superfícies hidrofílicas são encontradas em lentes, vitrines [11] e em diversos materiais metálicos lisos [12]. De acordo com Nosonovsky [13], uma superfície com tal característica apresenta alta energia superficial e baixo ângulo de contato.

2.3.3 Modelos Teóricos

Nesta seção serão definidos os modelos de Cassie e Wenzel, que permitem descrever o ângulo de contato sobre uma superfície que pode ser homogênea ou heterogênea. No estado de Wenzel, a gota de água apresenta maior aderência sobre a superfície do que no estado de Cassie, que apresenta bolsões de ar abaixo da gota. A coexistência desses estados pode ser garantida através do ângulo de contato crítico θ_c .

2.3.3.1 Modelo de Wenzel

Na figura 4, a gota de água é vista de perfil sobre a superfície do substrato. No modelo de Wenzel, a gota fica em contato com os topos dos pilares e com os vales [16].



Figura 4 – Visão de perfil da gota de água sobre a superfície rugosa [13].

Para Wenzel a aspereza de um sólido realça a hidrofobicidade e esse comportamento pode ser descrito através da equação proposta por Wenzel para substituir a equação de Young. A equação de Young permite obter o ângulo de contato, com uso das tensões superficiais. Na determinação do ângulo de contato, sob equilíbrio termodinâmico, a gota está sujeita a três meios e fases distintas: superfície da amostra – fase sólida, gota de água – fase líquida e ar – fase gasosa (vapor). O sistema tem as energias de interface entre o líquido/sólido, do ar/sólido e do ar /líquido.

O ângulo de contato pode ser obtido através da equação de Young, em função das tensões superficiais, de forma a ser tratado nos modelos de Wenzel e Cassie. A equação de Young pode ser obtida através da equação de Dupré [13], que representa a relação entre as tensões sólido-ar, líquido-ar e sólido-líquido, na qual, γ_{SL} é a tensão superficial fase sólido/líquido, γ_{SA} é a tensão superficial fase sólido/ar, γ_{LA} é a tensão superficial fase líquido/ar. Por sua vez a equação de Wenzel [16], equação 2.1, atribui à equação de Young um termo relativo à rugosidade da superfície, relacionando este parâmetro e as tensões superficiais ao ângulo de contato, temos:

$$\cos \theta = r \left(\frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \right) \longrightarrow \cos \theta = r \cos \theta^*. \quad (2.1)$$

O ângulo θ^* é o ângulo da equação de Young, o θ é o ângulo de contato aparente e r é o fator de rugosidade. Na equação de Wenzel para $\theta^* = 90^\circ$, $\cos \theta = 0$ e a gota se encontra esparramada sobre a superfície. Quando $\cos \theta^* = -1/r$ o ângulo $\theta^* = 180^\circ$ e para um fator de rugosidade igual a um, $\cos \theta = -1$, conforme a figura 5.

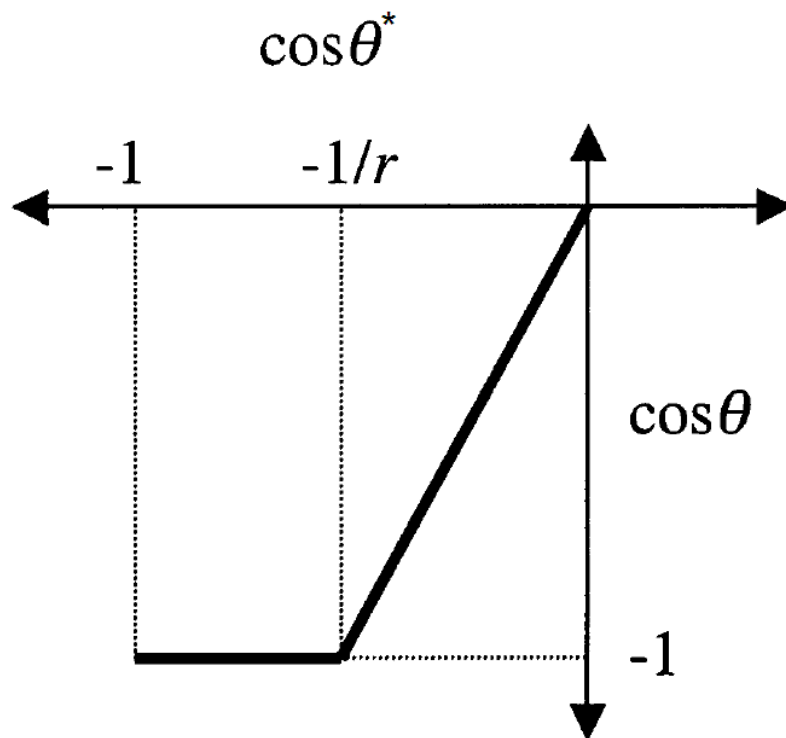


Figura 5 – Diagrama que descreve o modelo de Wenzel [17].

2.3.3.2 Modelo de Cassie

No modelo de Cassie a gota do líquido é vista de perfil sobre a superfície composta de ar e estrutura sólida. A interação da gota é apenas com os topos dos pilares da superfície, ver figura 6. Portanto no modelo de Cassie existe uma massa de ar abaixo da gota de água que pode ser a causa de tendência a super-hidrofobicidade, ou seja, essa massa de ar aprisionada no interior das cavidades da superfície áspera reduz a capacidade de molhamento alterando desta forma, o ângulo de contato [9, 18]. O θ é o ângulo de contato aparente, este ângulo pode ser obtido também através da equação de Cassie [17, 19].



Figura 6 – Visão de perfil da gota de água sobre a superfície rugosa. A gota de água esta sobre uma superfície rugosa e nesta superfície aparecem bolsões de ar entre o sólido e o líquido [13].

A equação de Cassie-Baxter, equação 2.2, permite obter o ângulo de contato aparente para uma superfície heterogênea.

$$\cos \theta = \phi \cos \theta^* + \phi - 1. \quad (2.2)$$

O ângulo θ^* é o mesmo ângulo da equação de Young, conforme foi visto também no modelo de Wenzel. O θ é o ângulo de contato aparente e ϕ é fração da área de contato entre líquido-sólido. Quando o ângulo de contato for 90° , o segundo membro da equação 2.2, se resume a $\phi - 1$. Supondo um ângulo máximo de $\theta^* = 180^\circ$ o valor de $\cos \theta$ será igual a -1, neste ponto a energia é mínima e na superfície não existe o preenchimento dos sulcos, ver figura 7.

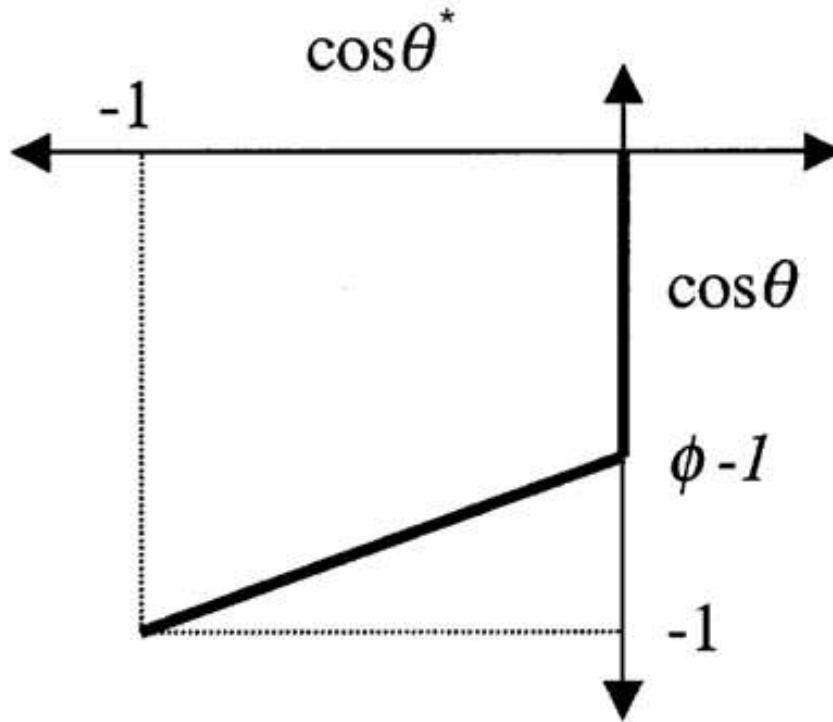


Figura 7 – Diagrama que descreve o modelo de Cassie [17].

2.3.4 Coexistência dos estados de Cassie – Wenzel

O estado de Cassie torna-se igual o de Wenzel quando o ângulo de contato obtido pela equação de Cassie é igual ao de Wenzel, essa mudança de estado de Cassie para Wenzel pode ocorrer quando é aplicado sobre a superfície pressão [18], vibração [20] e tensão [21]. A transição oposta, do estado de Wenzel para Cassie até hoje não foram observadas. A comparação entre estes estados pode ser vista na figura 8. Se igualarmos as equações de Wenzel e Cassie chegamos na seguinte relação, equação 2.3.

$$\cos \theta^* = \frac{\phi - 1}{r - \phi}. \quad (2.3)$$

Na qual θ^* é o mesmo ângulo encontrado na equação de Young, ϕ é fração da área de contato entre líquido-sólido e r é o fator de rugosidade.

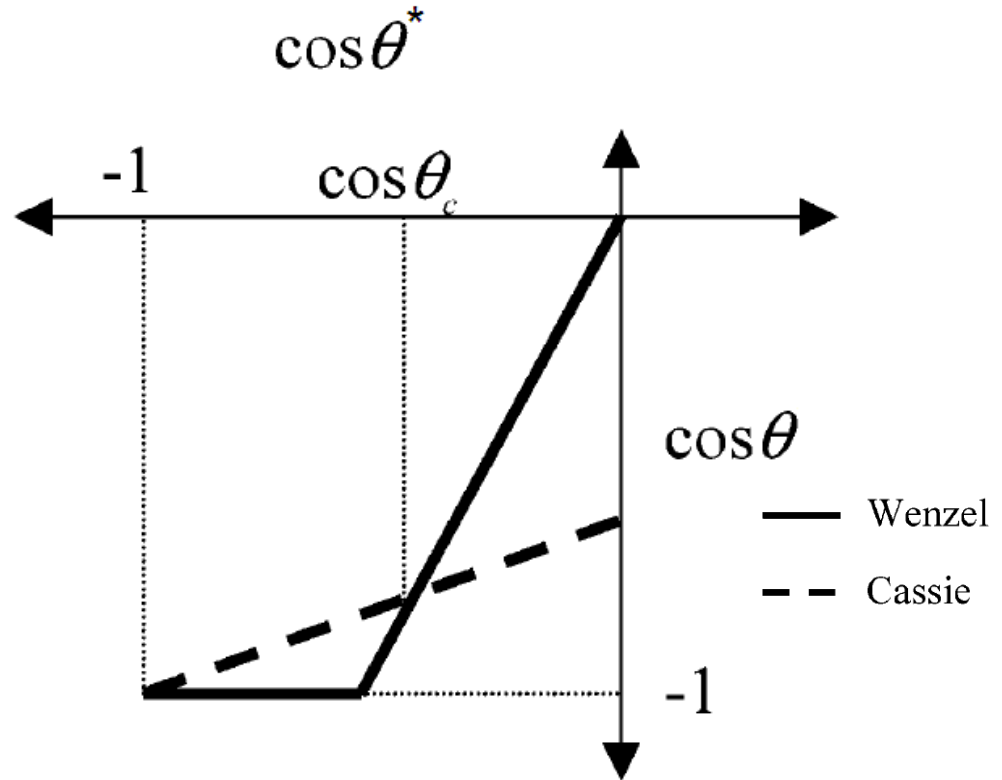


Figura 8 – Coexistência do estado de Cassie e Wenzel [17].

O ângulo de contato θ^* no ponto de coexistência do estado de Cassie e Wenzel é conhecido como ângulo crítico θ_c . Logo a equação 2.3, pode ser reescrita da seguinte forma, equação 2.4:

$$\cos \theta_c = \frac{\phi - 1}{r - \phi}. \quad (2.4)$$

2.3.5 Fator de Rugosidade e Altura de Pilares

Os ângulos de contato de uma gota de água com o sistema em equilíbrio são invariantes para um determinado instante, no entanto quando o fator de rugosidade e altura dos pilares são os únicos parâmetros variáveis, o ângulo de contato é proporcional ao aumento da altura [22] e da rugosidade que estão sendo utilizadas [21]. A figura 9 mostra uma gota de água sobre a superfície, com fator de rugosidade de $1.00 < r < 1.10$, conforme foi constatado por Zen Yoshimitsu e colaboradores [14]. Para rugosidades maiores de 1.23, o ar fica preso abaixo da gota de água, aumentando o ângulo de contato, caracterizando assim o modelo de Cassie. O ângulo de contato é alterado com relação à altura dos pilares e rugosidade.

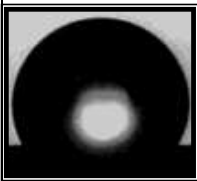
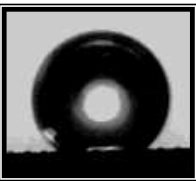

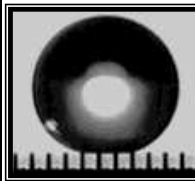
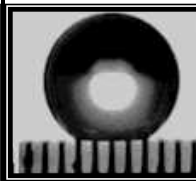
| | | | | | |
|----------------------------|---|---|--|---|---|
| |  |  |  |  |  |
| Ângulo de contato aparente | 114 | 138 | 155 | 151 | 153 |
| Fator de rugosidade | 1.0 | 1.1 | 1.2 | 2.0 | 3.1 |
| Altura do pilar | 0 | 10 | 36 | 148 | 282 |

Figura 9 - Para gota de água colocada sobre estruturas na forma de pilares com altura da ordem de μm [14].

Podemos verificar que ocorre um aumento de 26 % do ângulo de contato aparente desde a rugosidade $r = 1$ até a $r = 1.2$, com um aumento de 16% entre os fatores de rugosidades. A partir da rugosidade de 1.2 o ângulo de contato sofre um decréscimo, mostrando que existe um limite para a minimização da área de contato da gota com a superfície rugosa.

REFERÊNCIAS

- [1] A. M. C. Farfán, *Estudo das Propriedades Termomecânicas e Estruturais de Filmes Finos Amorfos de Carbono e Nitretos de Carbono*. 2004. 125 f. Tese (Doutorado em Física) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, (2004).
- [2] P. Atkins, L. Jones. *Princípio de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2006. p. 208-211.
- [3] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*, *Pys. Rev.*, **64**, (2001).
- [4] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*, v. **37**, p. 129-281, (2002).
- [5] Aisenber S., Chabot R, *Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamond Like Carbon*, *Journal of Applied Physics* **42**, 2953-& 1971.
- [6] A.M. Cazabat, *How does a droplet spread?*, **28**, CONTEMP. PHYS., 347-364, (1987).
- [7] A. P. Luz, S. Ribeiro, V. C. Pandolfelli, *Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials*, *Cerâmica*, **54**, 174-183, (2008).
- [8] N. A. Patankar, *Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars*, *Langmuir*, **20**, 8209-8213, (2004).
- [9] Y. T. Cheng, D. E. Rodak, C. A. Wong and C. A. Hayden, *Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves*, (2006).
- [10] C. A. Lauand, *As Plantas Mágicas Botânica Oculta*, São Paulo, (1976). 68 p.
- [11] P. Gould, *Smart, Clean Surfaces*, *materialstoday*, 44-48, (2003).
- [12] Q. Wang, B. Zhang, M. Qu, J. Zhang, D. He, *Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid*, *Applied Surface Science*, **254**, 2009–2012, (2008).
- [13] M. Nosonovsky and B. Bhushan, *Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces*. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, (2008).
- [14] Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets*, *Langmuir* **18**, 5818-5822, (2002).
- [15] M. Ma, R. M. Hill, *Superhydrophobic surfaces*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **11**, 193–202, (2006).

- [16] R. N. Wenzel, *Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water*, Industrial and Engineering Chemistry, **28**, 988-994, (1936).
- [17] N. A. Patankar, *On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces*, *Langmuir* **19**, 1249-1253, (2003).
- [18] A. Lafuma; D. Quéré, *Superhydrophobic States*. Nature Materials, **2**, 457 – 460, (2003).
- [19] A. Cassie and S. Baxter, *Wettability of Porous Surfaces*, Faraday Soc, **40**, 546-551, (1944).
- [20] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman and M. Erlich, *Cassie–Wenzel wetting transition in vibrated drops deposited on the rough surfaces: is dynamic Cassie–Wenzel transition 2D or 1D affair?*, *Langmuir* **23**, 6501, (2007).
- [21] V. Bahadur and S. V. Garimella, *Electrowetting-based control of static droplet states on rough surfaces*, *Langmuir* **23**, 4918–24, (2007).
- [22] L. Barbieri, E. Wagner and P. Hoffmann, *Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles*, *Langmuir* **23**, 1723–34, (2007).

CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo estão descritas as técnicas utilizadas neste projeto para obter filmes finos e para caracterizá-los. Também foi descrito o equipamento desenvolvido para análise de hidrofobicidade, desde a sua composição até a finalidade de sua utilização.

Diversas técnicas são empregadas para crescimento de filmes de a-C:H, sendo as mais comuns *sputtering* reativo, *ion beam deposition* e PECVD. A técnica PECVD utilizada neste trabalho será descrita em detalhes [1,2].

3.1 DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA (PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION - PECVD)

O processo de PECVD do tipo capacitivo permite depositar filmes metálicos, filmes não-metálicos, filmes poliméricos e filmes de carbono a baixas temperaturas. O processo de deposição a baixas temperaturas favorece a formação de filmes amorfos. A técnica de deposição química de filmes assistida por plasma (PECVD), também é conhecida como deposição a descarga luminescente (*glow discharge*), consiste na ionização de gases através de uma descarga elétrica aplicada entre dois eletrodos localizados no interior da câmara de vácuo. A ionização dos gases gera uma luminescência que é sustentada por processos envolvendo impacto não-elástico de elétrons com espécies gasosas presentes no reator [3], isso ocorre por que os elétrons adquirem energia suficiente do campo elétrico. Os gases ionizados são reativos e podem combinar-se no próprio plasma ou no substrato durante o processo de deposição. O porta-substrato pode ou não estar sob uma tensão elétrica negativa, que favorece e acelera os íons em sua direção.

Neste trabalho utiliza-se acetileno (C_2H_2) para o crescimento dos filmes de a-C:H e argônio (Ar) para bombardeamento das amostras.

3.1.1 Sistema de Deposição

O sistema de deposição consiste de uma câmara de aço inoxidável de 30 litros, com duas janelas transparentes laterais perpendiculares entre si. O sistema também possui dois eletrodos de 150 mm de diâmetro e espessura de 1 mm, perfurados homogeneamente com furos de 5 mm de diâmetros posicionados sobre quatro postes de aço inoxidável isolados por postes de teflon.

Um diagrama esquemático do reator de descarga luminescente está mostrado na figura 10. O reator possui um misturador de gases que permite a utilização de muitos compostos gasosos diferentes. A câmara é evacuada por bombas mecânica e difusora ligadas em série, e o vácuo base do sistema é da ordem de 10^{-5} Torr.

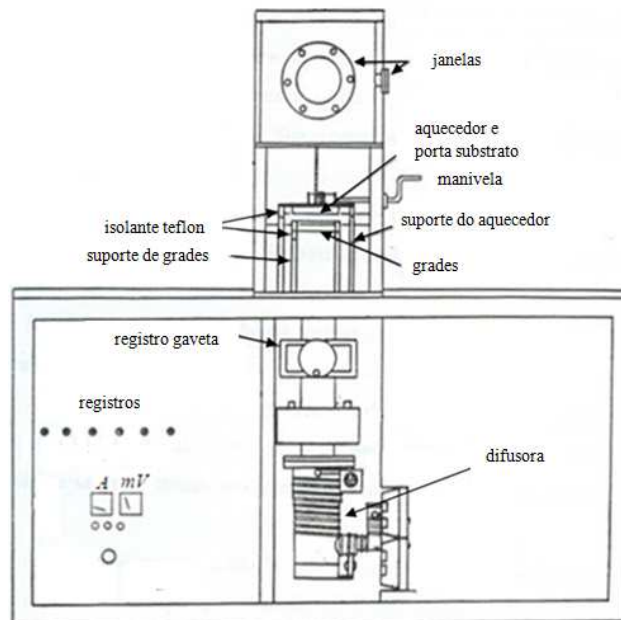


Figura 10 - Esquema do reator de plasma frio utilizado no trabalho [1].

3.1.2 Parâmetros de Deposição

Os parâmetros de deposição influenciam as propriedades dos filmes produzidos. Os principais parâmetros utilizados neste trabalho são: pressão de deposição do gás C_2H_2 , temperatura do substrato e tensão elétrica para abertura do plasma [2].

Válvulas agulhas são usadas para regular a entrada dos gases no sistema e medidores de vácuo dos tipos *pirani* e *penning* permitem o controle da pressão de base e da deposição dos filmes sobre os substratos, que também puderam ser aquecidos devido a uma resistência acoplada no interior do porta-substrato.

Os filmes de carbono amorfo hidrogenado foram crescidos utilizando-se uma fonte DC de 1000V.

3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE

Nesta seção é descrito brevemente as técnicas de análise empregadas neste trabalho, são elas microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raio-X por dispersão de energia e medida do ângulo de contato aparente entre uma gota de água deionizada e a superfície da amostra.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura consiste em focalizar um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra e, em síntese, detectar elétrons e fótons emitidos das interações que ocorrem no material e tem como resultado, imagens de alta magnificação das superfícies analisadas. As imagens obtidas através de MEV permitem analisar a textura dos filmes de a-C:H, se o filme apresenta descolamento, trincas e qualquer outra irregularidade existente. Acoplado ao MEV encontra-se o sistema de espectroscopia de raio-X por dispersão de energia, que permite verificar qualitativamente a composição da superfície das amostras através da detecção de raio-X emitido dos elementos que constituem as primeiras monocamadas dos materiais [4].

3.2.2 Medida do Ângulo de Contato Aparente

Água deionizada é usualmente empregada para a análise do grau de molhabilidade da superfície, para se evitar qualquer interação diferente daquela entre a água e a superfície analisada, que comprometa a análise. Uma seringa foi usada para gotejar até cinco gotas de água sobre a superfície da amostra. A massa da gota de água medida foi de 10 mg. A imagem

da gota sobre a superfície foi gravada através de uma câmera CCD e analisadas através do programa ImageJ [5]. Através deste programa foi possível, obter as medidas de ângulo aparente θ , das cinco gotas. A figura 11 exemplifica o procedimento utilizado pelo ImageJ, para cálculo do ângulo através da formação de figuras circulares e elípticas, que “simulam” a forma da gota na interface líquido-ar, e considera como interface líquido-sólido a linha de base formada por dois pontos e definidas pelo operador do programa.

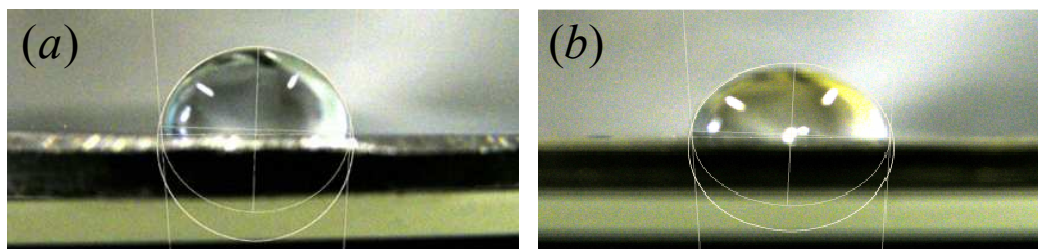


Figura 11 - Imagem da gota de água sobre a superfície de aço (a), e de latão (b), com os contornos do programa ImageJ.

3.2.3 Sistema de Medida de Ângulo de Contato (SMAC)

Na figura 12 é possível visualizar a imagem do sistema SMAC, *que o **mestrando** idealizou, projetou, custeou, montou e também utilizou neste trabalho*. As peças do equipamento estão numeradas de 1 até 6 e descritas a seguir.

O sistema é constituído basicamente de: 1 - *Tubo de água com seringa*; 2 - *Caixa de policarbonato*; 3 - *Web Cam*; 4 - *Controlador de nível*; 5- *Níveis de água* e 6 - *Plataforma da base*.

A *caixa de policarbonato* transparente tem 180 mm de altura, 210 mm de largura e comprimento de 220 mm. A espessura das paredes laterais é de 5 mm. Para fixá-la à base são necessárias 4 molas. A torre de sustentação de amostras e substratos é constituída de um parafuso plástico com diâmetro de 24 mm, que permite variar a altura do substrato, este parafuso faz parte da torre móvel. Fixado à segunda parte da torre está o motor elétrico movido com tensão de 220V com rotação de 1rpm, este motor gira uma *plataforma de base* também de policarbonato com comprimento de 72 mm, largura de 70 mm e espessura de 5mm.



Figura 12 – SMAC usado para análise do ângulo de contato aparente.

Junto a essa plataforma foram colocados dois *níveis de água* que permitem atingir o controle horizontal do plano transparente, mesmo quando a caixa está fechada. O nivelamento pode ser feito através do *controlador de nível* que está na base inferior da caixa, este controlador possui cabos de aço bem posicionados, conectados à segunda parte da torre sobre a qual estão os níveis. *Tubos plásticos com seringa* foram introduzidos em um tudo de aço inoxidável maleável, com uma agulha e uma seringa em suas extremidades.

O SMAC foi usado para gotejar o líquido de prova sob temperatura ambiente (TA) na borda da superfície das amostras, para que as imagens de gotas obtidas de perfil tivessem nitidez. A *web cam* ficou sobre uma base com sua lente direcionada as amostras. O motor e a base móvel são utilizados principalmente quando a caixa está fechada e quando isso ocorre o operador perde apenas um grau de liberdade do equipamento, no entanto quando a caixa esta aberta ela têm quatro graus de liberdade.

REFERÊNCIAS

- [1] J. F. Fragalli, L. Misoguti, A. N. Nakagaito, V. Grivickas, V. S. Bagnato, and H. M. Branz, Hydrogenated *Amorphous Silicon Films BY 60 Hz Glow Discharge Deposition*, Journal of Applied Physics, 1993, **74**, 668-671.
- [2] B. Chapman, *Glow Discharge Process – Sputtering and Plasma Etching*, Edited by John Wiley and Sons, New York, (1980).
- [3] P. A Longeway, *Plasma Kinetics, in Semiconductor and Semimetals*, **21A**, Edited by J. I. Pankove, 179-193, (1984).
- [4] L. C. Duarte, P. L. Juchem, G. M. Pulz, T. M. M. Brum, N. Chodur, A. Liccardo, A. C. Fischer & O. B. Acauan, *Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros*, Pesquisas em Geociências, **30**, 3-15, (2003).
- [5] A.F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, P. Hoffmann, *A Snake-Based Approach to Accurate Determination of Both Contact Points and Contact Angles*, Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, **286**,92-103, (2006).

CAPÍTULO 4 - ESTUDO DA MOLHABILIDADE EM FILMES DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO (a-C:H)

Neste capítulo apresentamos os resultados do estudo de molhabilidade feito sobre filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Estes filmes foram crescidos por PECVD sobre substratos de latão e aço M2, com aproximadamente 2mm de espessura e diâmetros de 2,5 cm e 2,0 cm, respectivamente.

Os estudos aqui propostos consistem na análise de possíveis modificações induzidas na molhabilidade destes filmes [1, 2], quando sujeitos a processos ópticos. Definimos aqui estes processos ópticos, como sendo a exposição dos filmes de a-C:H a radiação Ultravioleta de Alta Energia (UVAE); radiação Ultravioleta de Baixa Energia (UVBE); radiação Gama de Alta Atividade (GAA) e radiação Gama de Baixa Atividade (GBA).

4.1 FILMES DE a-C:H COMO DEPOSITADOS

4.1.1 Parâmetros de Deposição

Neste item estão relatados os parâmetros usados no processo de deposição do filme. A pressão de base do sistema de deposição é da ordem de 10^{-5} Torr. Tensão de -500V DC foi utilizada para ionizar o gás precursor em ambiente com 100% acetileno (C_2H_2). Dois conjuntos de amostras foram crescidos a fim de se avaliar a molhabilidade de suas superfícies. Primeiro, sobre dois substratos de aço e de latão, filmes de a-C:H foram depositados sob pressão constante e tiveram a temperatura do substrato como parâmetro variável entre deposições. Depois, um segundo conjunto foi depositado sob temperatura constante e pressão de deposição variável. A tabela 1 resume os parâmetros de deposição dos dois grupos de amostras.

Tabela 1 - Resumo dos parâmetros de deposição dos filmes a-C:H obtidos com temperatura variável (grupo I) e com pressão variável (grupo II).

| Grupo de Amostras | Pressão de Deposição (Torr) | Tempo de Deposição (min.) | Temperatura do Substrato (°C) |
|-------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| I | $2,5 \times 10^{-1}$ | 120 | 25 |
| | $2,5 \times 10^{-1}$ | 120 | 60 |
| | $2,5 \times 10^{-1}$ | 120 | 100 |
| | $2,5 \times 10^{-1}$ | 120 | 150 |
| II | $0,5 \times 10^{-1}$ | 60 | 25 |
| | $1,5 \times 10^{-1}$ | 60 | 25 |
| | $2,5 \times 10^{-1}$ | 60 | 25 |
| | $3,5 \times 10^{-1}$ | 60 | 25 |
| | $4,5 \times 10^{-1}$ | 60 | 25 |

Filmes de a-C:H depositados sob pressão constante de $2,5 \times 10^{-1}$ Torr foram irradiados com UVAE, em seguida novas amostras crescidas sob as mesmas condições foram irradiadas com GBA e outra remessa de amostras foi bombardeada com íons de argônio (Ar^+). Os resultados de molhabilidade encontram-se descritos nas seções, 4.2.1, 4.3.2 e 4.5, respectivamente. As amostras crescidas sob temperatura constante foram irradiadas com GAA e essas mesmas receberam incidência de UVBE, esses resultados de molhabilidade se encontram nos itens 4.2.2 e 4.3.1.

4.1.2 Resultados de MEV e EDX

4.1.2.1 Amostras Como Depositadas

Antes de serem irradiadas, as amostras foram analisadas por MEV e EDX. As figuras do MEV e EDX do aço e latão mostram as imagens das superfícies e os espectros de composição das amostras crescidas sob pressão constante. Nos espectros de EDX, das figuras 14 e 24 em ambos os metais, existem a presença das bandas correspondentes às matrizes dos substratos, identificadas pelos elementos ferro e cobre. Apesar da técnica de EDX não ser útil para quantificar o percentual atômico de elementos leves, ela ajuda identificar a presença destes elementos na superfície das amostras, como pode ser visto na figura 16, 18, 20 e 22, do aço e latão. Qualitativamente os espectros de EDX nos ajudam a inferir sobre a relação de espessuras entre as amostras. Note que a intensidade e largura da banda de carbono mudam para amostras depositadas a diferentes temperaturas, isto nos leva a concluir que quanto maior a temperatura de deposição menor a taxa de deposição do filme, neste intervalo investigado.

Nas imagens de MEV dos substratos, nas figuras 13 e 23, foram verificadas a presença de sulcos e picos em algumas regiões da superfície, nas demais figuras, 15, 17, 19, 21, 25, 27, 29, 31, os sulcos desaparecem por causa da homogeneidade do revestimento de a-C:H. Porém os filmes de a-C:H não são espessos o suficiente para encobrir as irregularidades do substrato de latão, conforme mostrado nas figuras 17, 19, 25, 27, 29, 31.

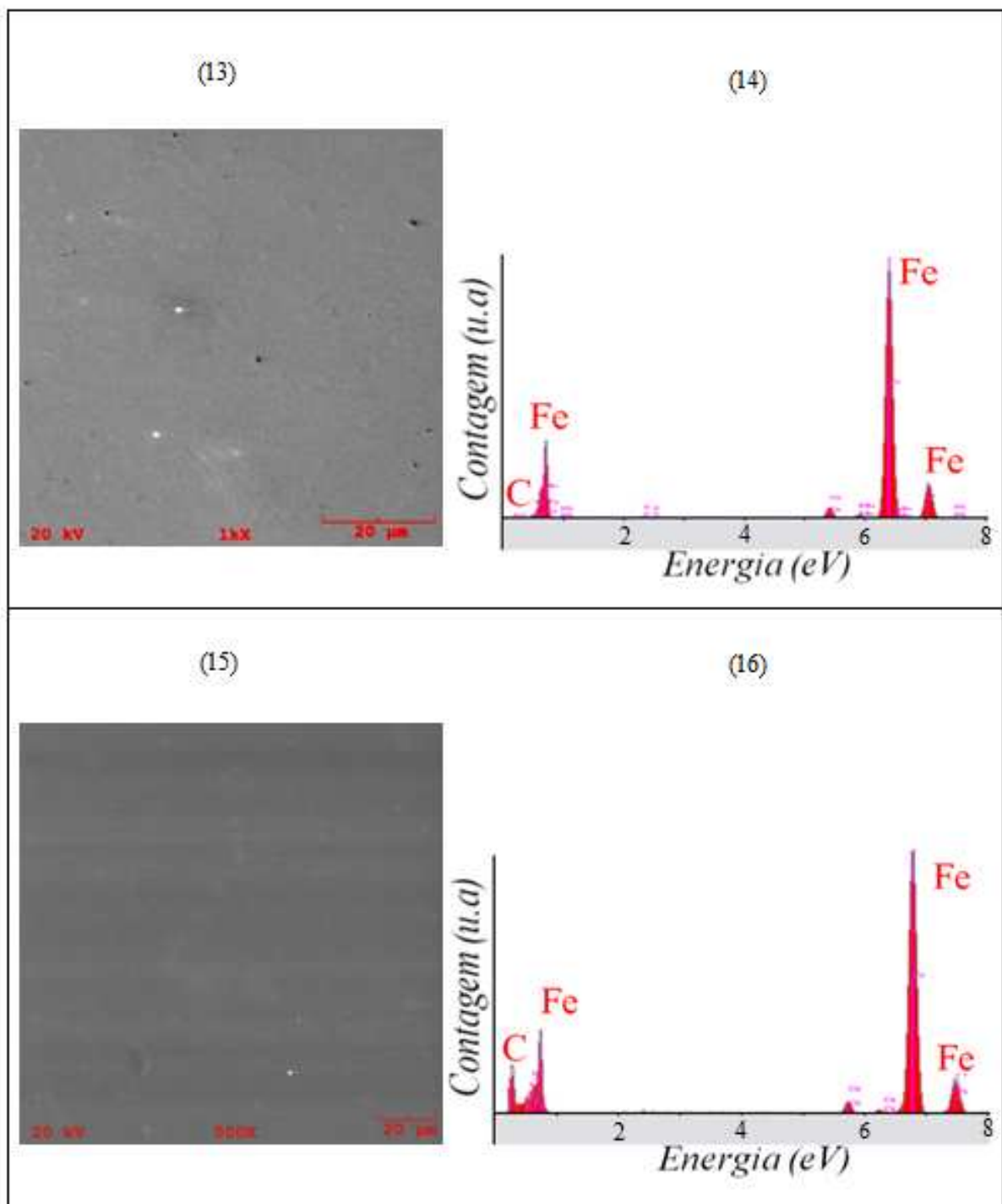


Figura 13 e 14 - MEV e o EDX do substrato de aço. Figura 15 e 16 - MEV e EDX do filme de a-C:H obtido a temperatura ambiente em substrato de aço.

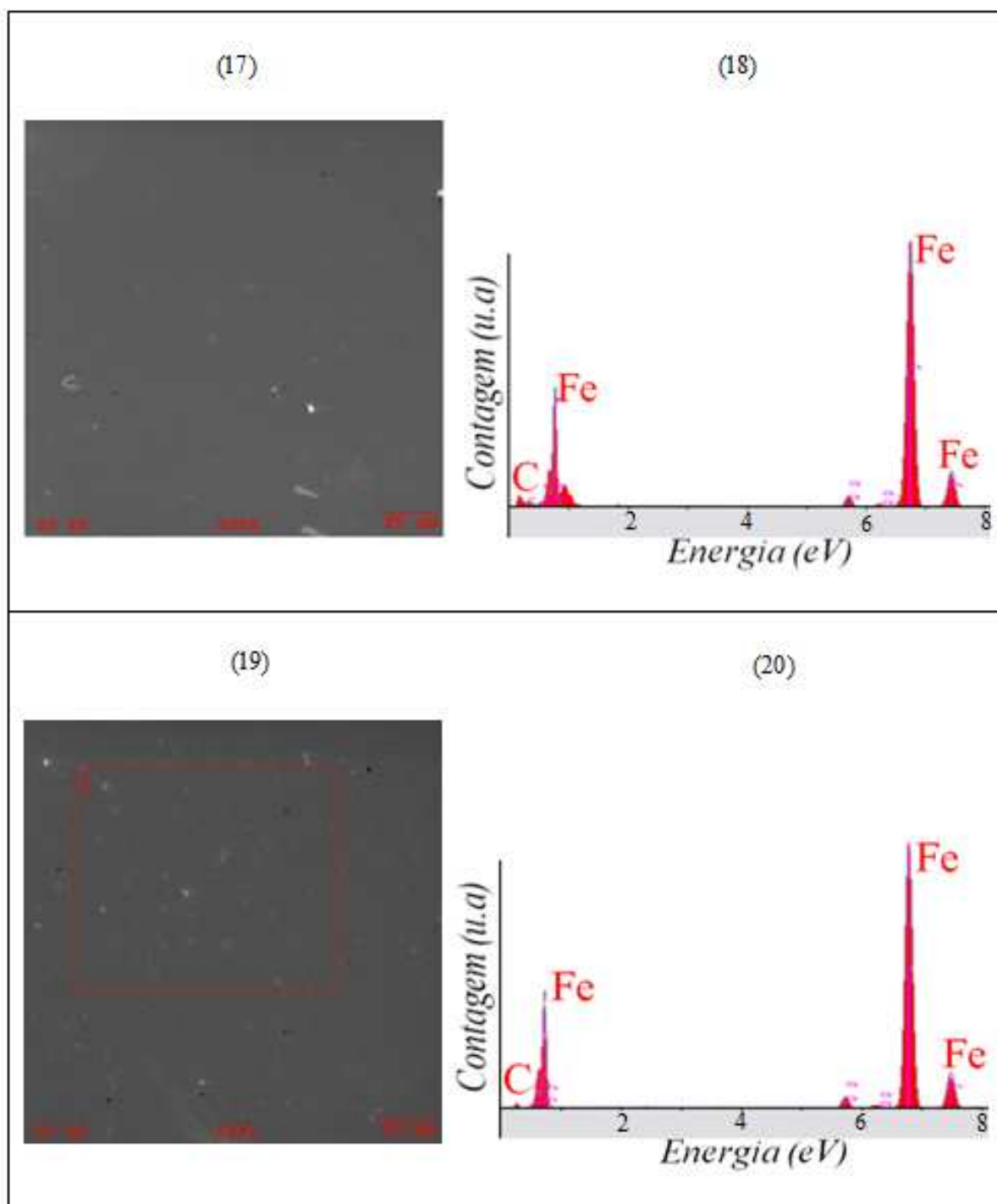


Figura 17 e 18 MEV e EDX do filme de a-C:H obtido sobre substrato de aço a temperatura de 60°C. Figura 19 e 20 MEV e EDX do filme de a-C:H obtido sobre substrato de aço a temperatura de 100°C.

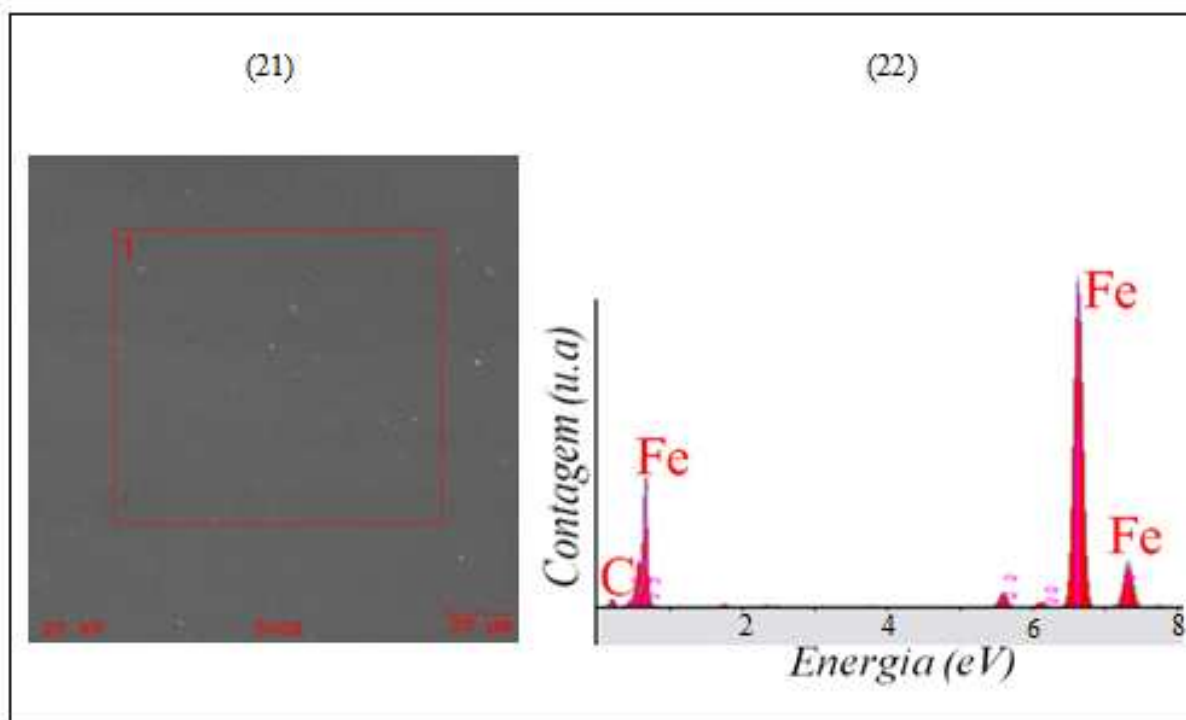


Figura 21 e 22 MEV e EDX do filme de a-C:H obtido sobre substrato de aço a temperatura de 150°C.

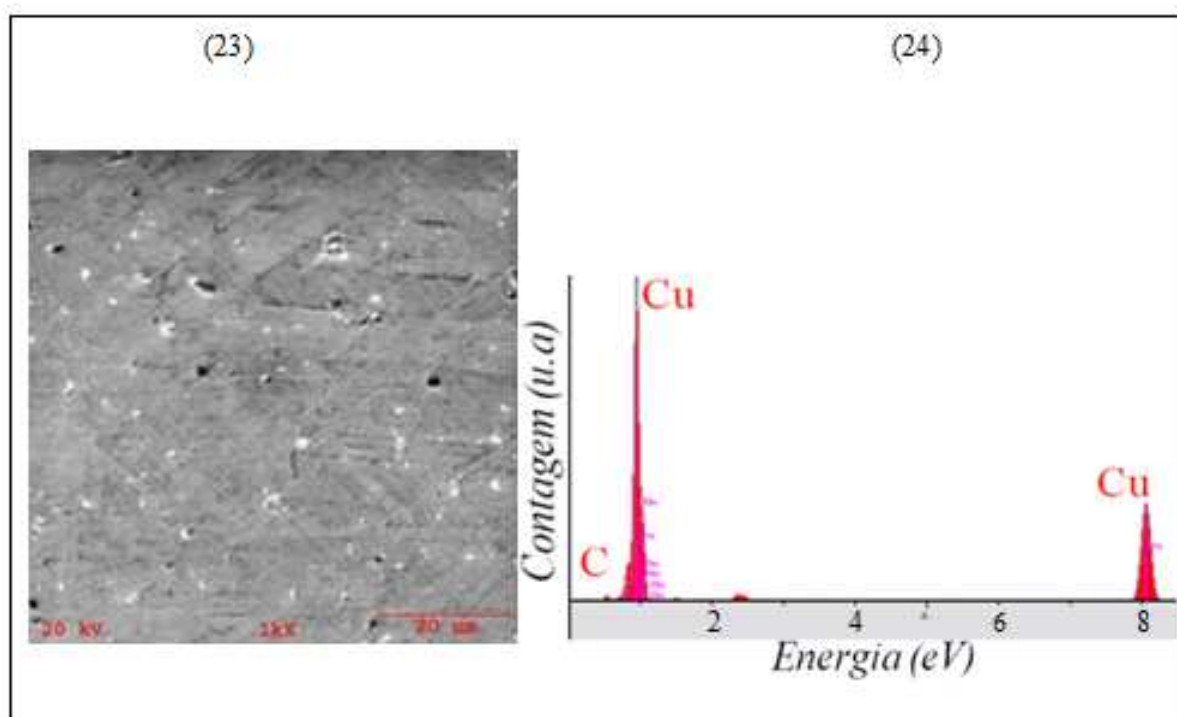


Figura 23 e 24 - MEV e o EDX do substrato de latão.

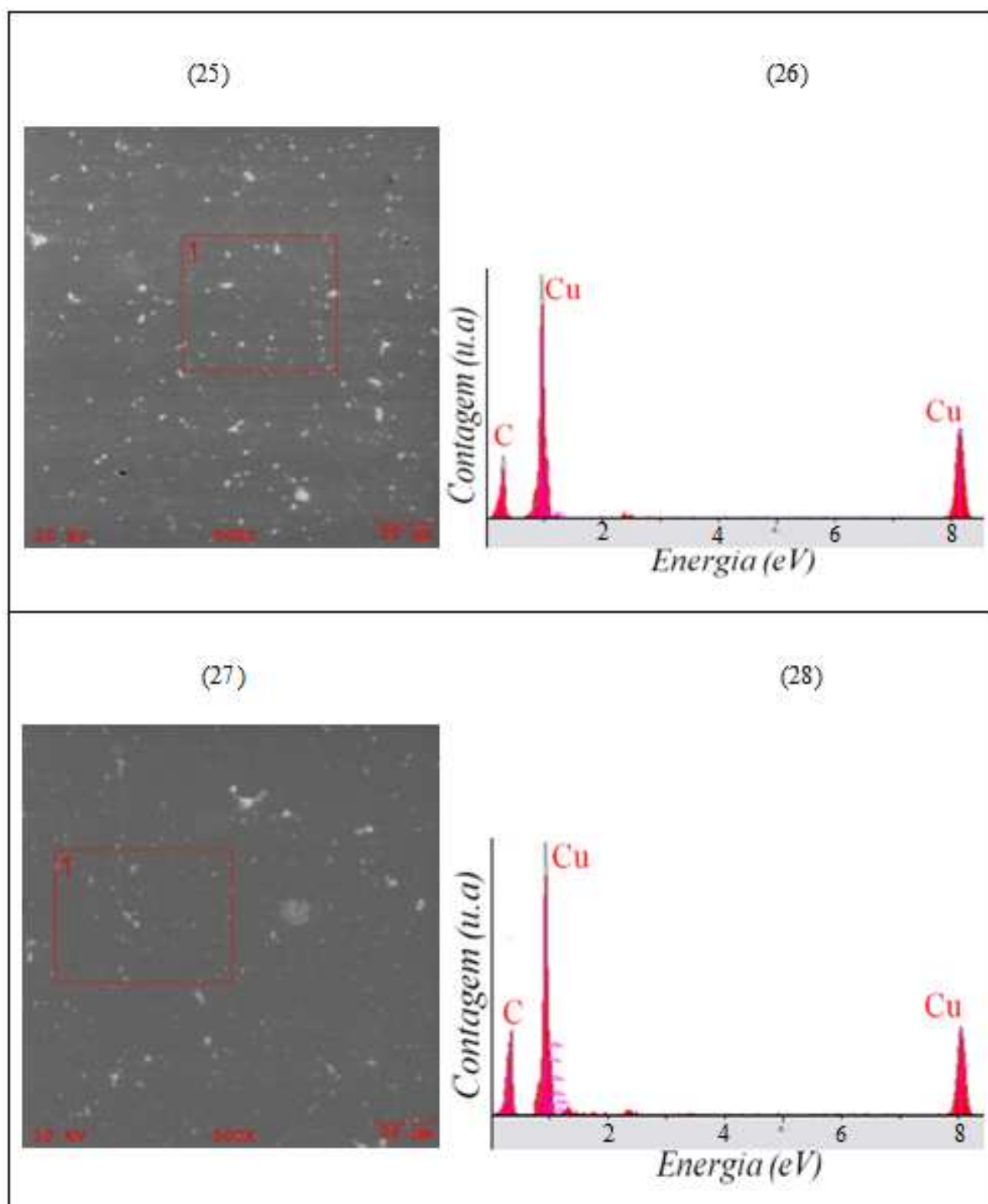


Figura 25 e 26 - MEV e EDX do filme de a-C:H obtido a temperatura ambiente em substrato de latão. Figura 27 e 28 MEV e EDX do filme de a-C:H obtido sobre substrato de latão a temperatura de 60°C.

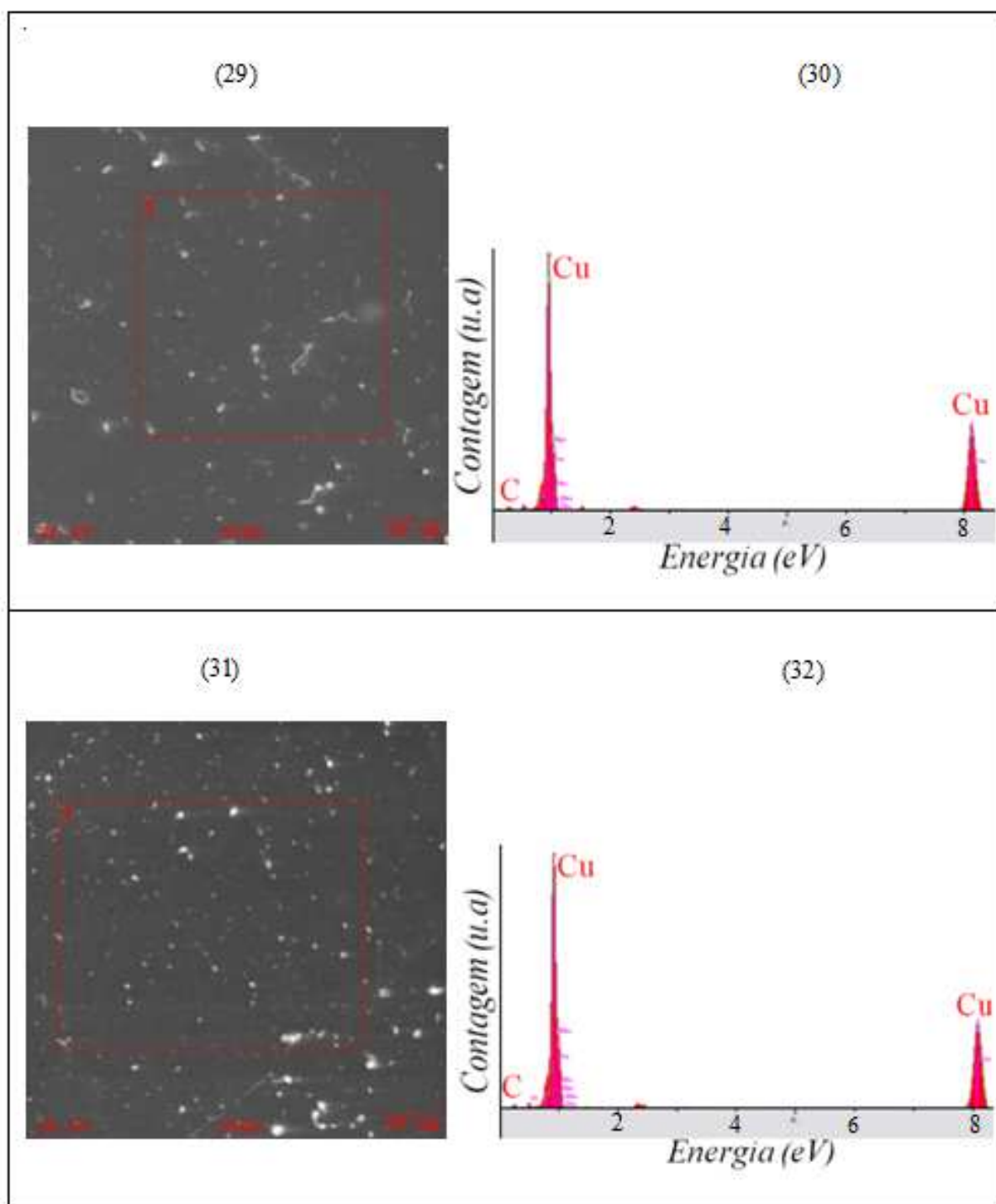


Figura 29 e 30 - MEV e EDX do filme de a-C:H obtido sobre substrato de latão a temperatura de 100°C. Figura 31 e 32 - MEV e EDX do filme de a-C:H obtido sobre substrato de latão a temperatura de 150°C.

4.1.2.2 Amostras Irradiadas

Dois conjuntos de amostras irradiadas com UV foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, através de feixe de elétrons retroespalhado, (modo BES), a 15 kV. Amostras depositadas a diferentes temperaturas mostram diferenças na rugosidade quadrática média (RMS) de suas superfícies, não evidentes comparando-se as imagens de MEV mostradas nas figuras 33, 34, 35 e 36. Porém, através da análise da topografia destas superfícies, nota-se um aumento da rugosidade após a irradiação de UV de alta energia. Apesar de não considerarmos os valores absolutos da rugosidade quadrática média, podemos qualitativamente comparar seus valores antes e após a exposição. Este resultado encontra-se na figura 37. Este aumento, embora pequeno, corrobora o resultado de molhabilidade destas amostras descritos na próxima seção.

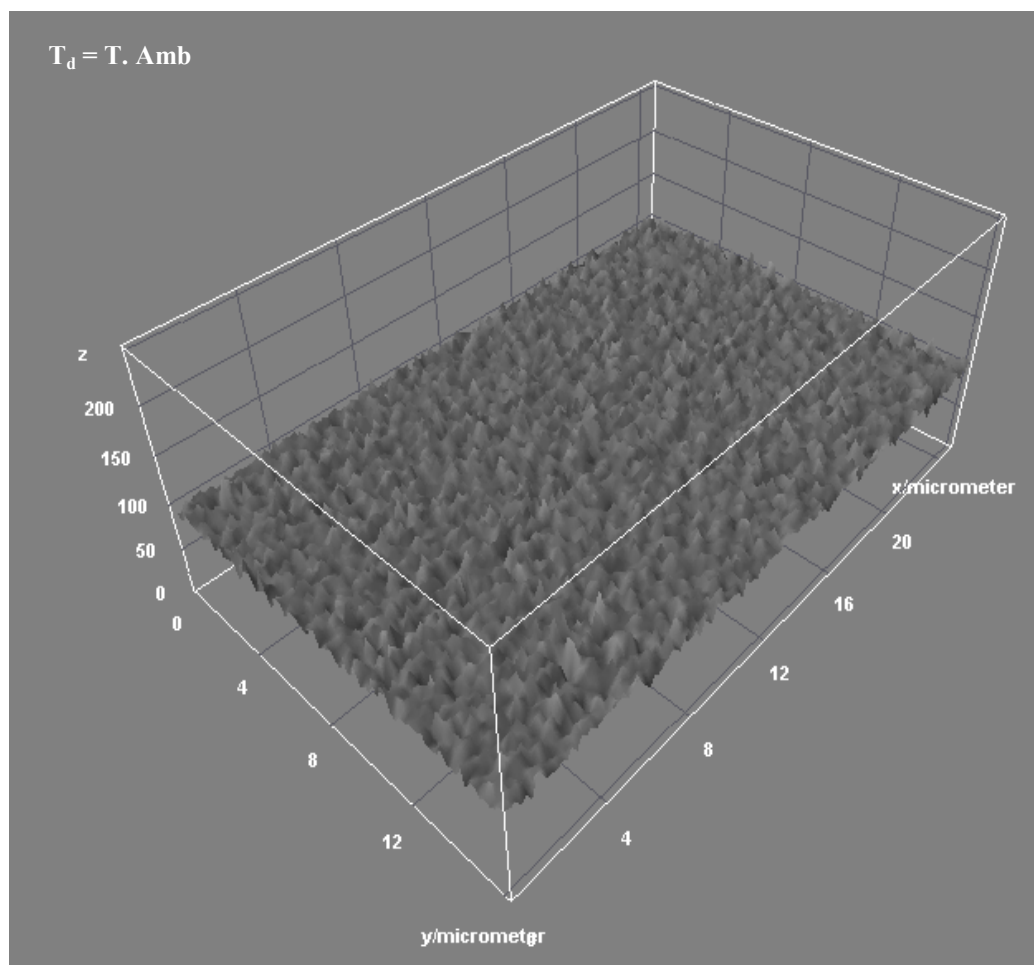


Figura 33 - MEV das amostras de a-C:H sobre aço irradiadas com UV de alta energia.

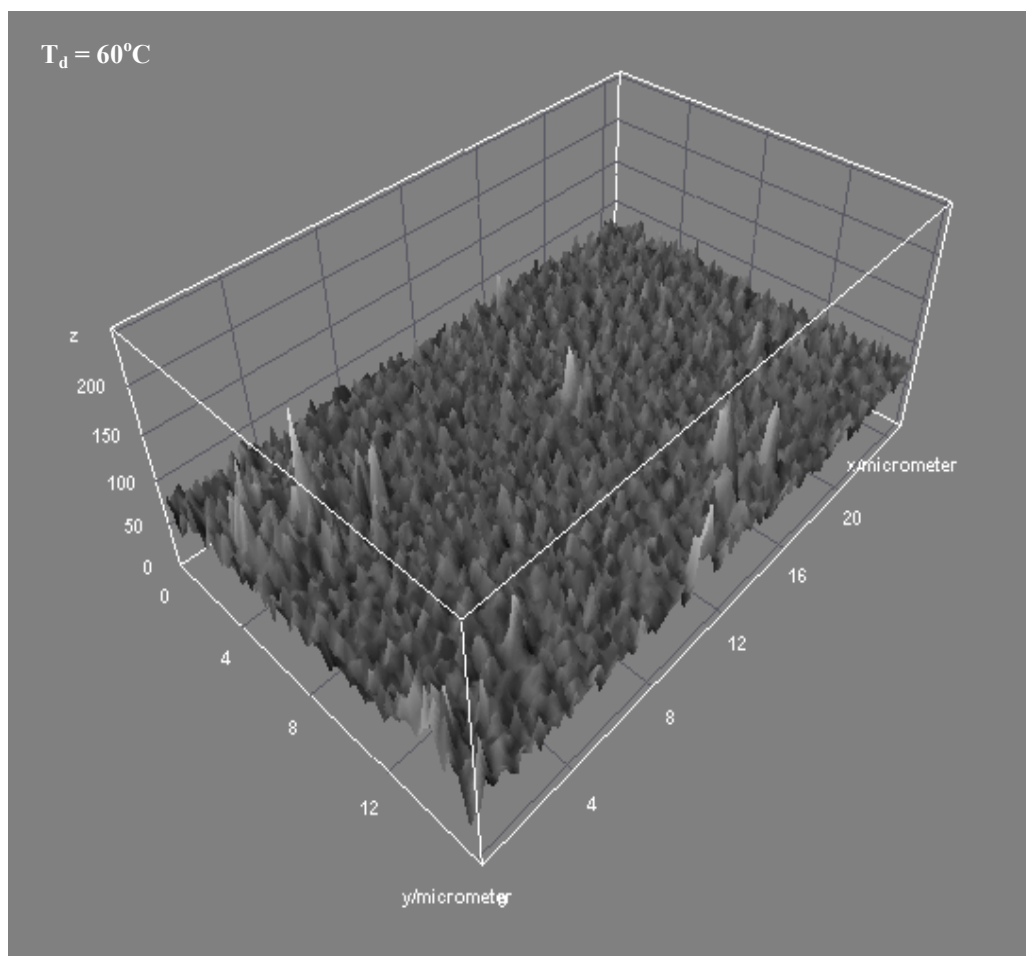


Figura 34 - MEV das amostras de a-C:H sobre aço irradiadas com UV de alta energia.

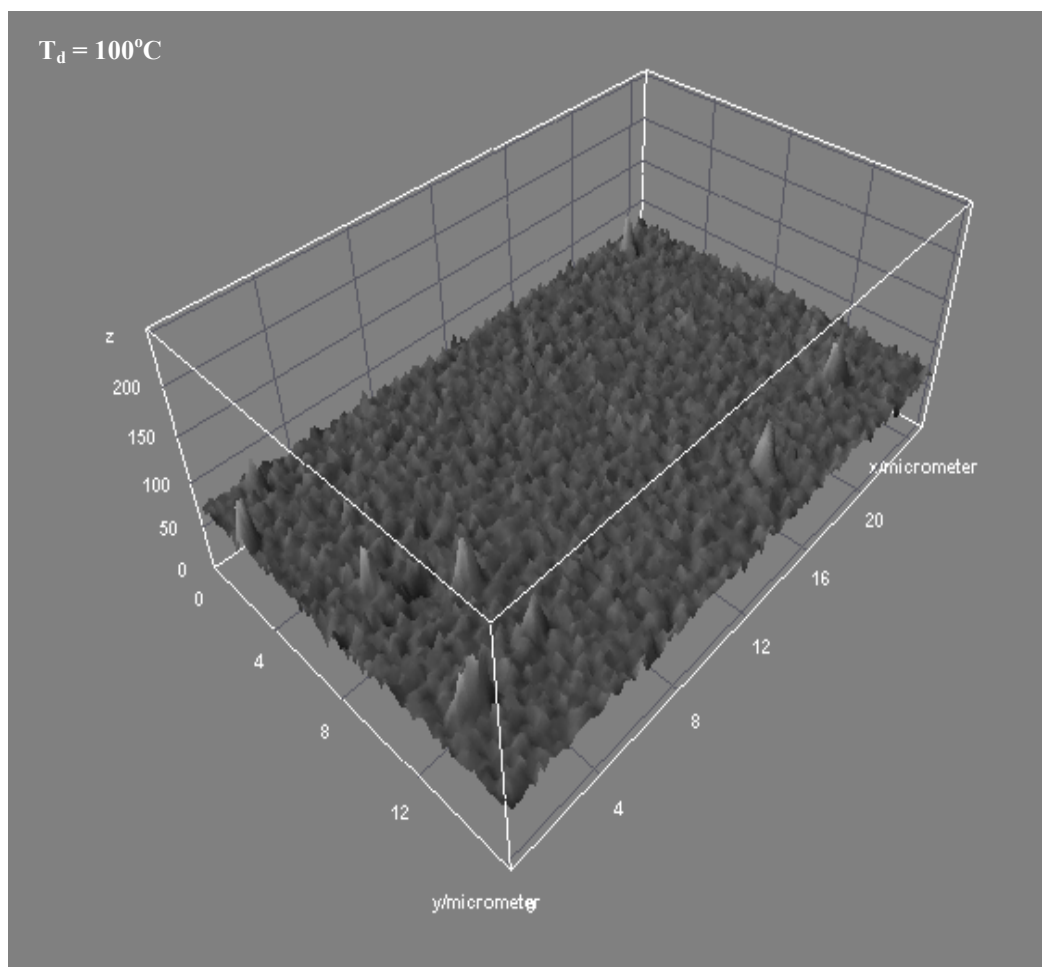


Figura 35 - MEV das amostras de a-C:H sobre aço irradiadas com UV de alta energia.

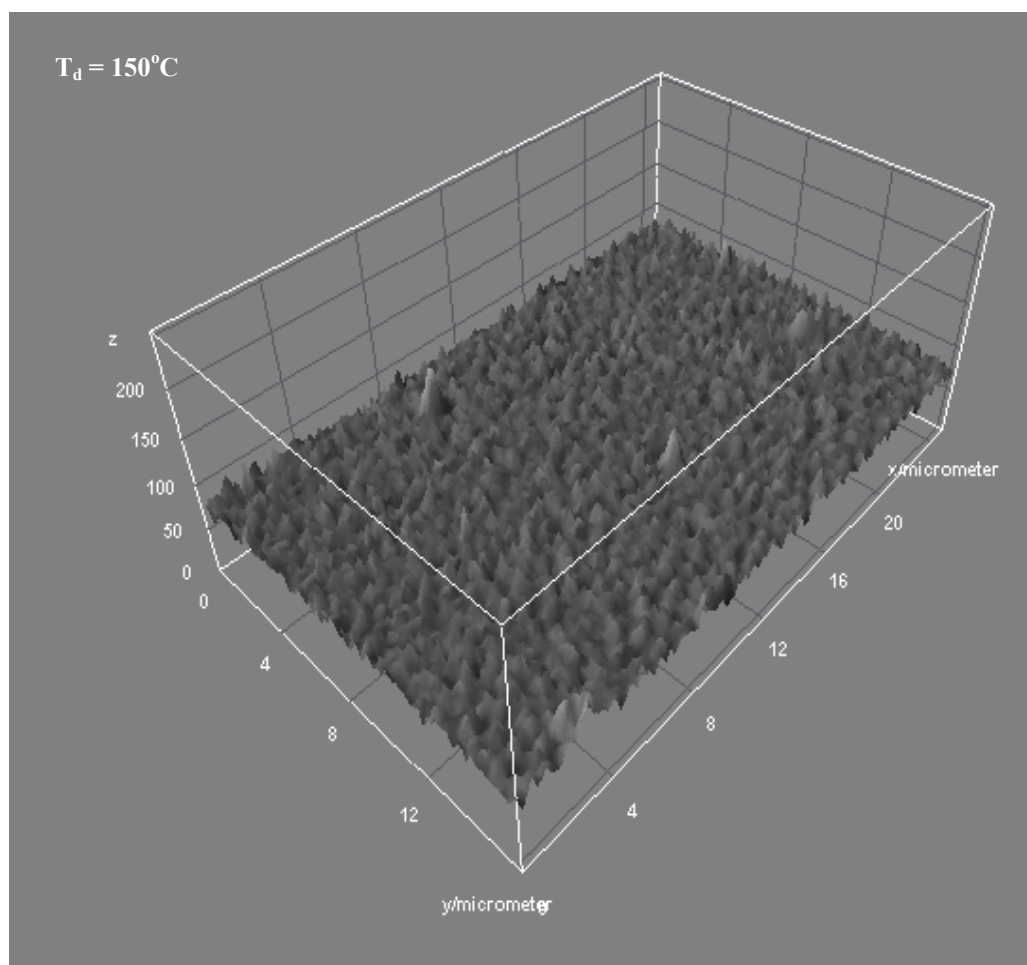


Figura 36 - MEV das amostras de a-C:H sobre aço irradiadas com UV de alta energia.

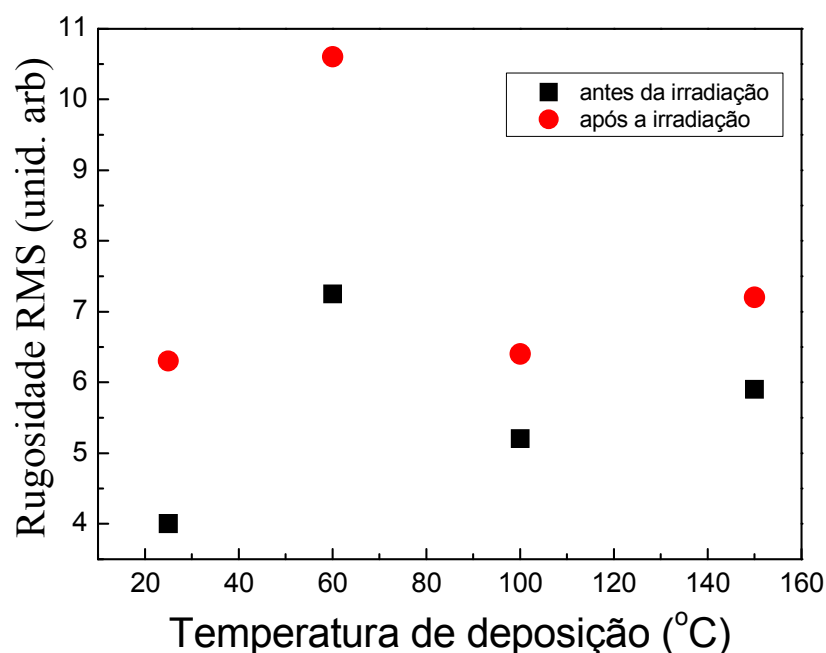


Figura 37 - Rugosidade quadrática média das amostras de a-C:H, obtidas através do programa ImageJ, antes e após incidência de UVAE.

Os resultados mostrados na figura 37, foram obtidos utilizando-se o programa ImageJ, que analisa as imagens de MEV e calcula a rugosidade de toda a superfície [3].

As imagens de MEV, figuras 38, 39, 40, 41 e 42, das amostras crescidas a diferentes pressões e irradiadas com UV de baixa energia não indicam grandes variações em suas rugosidades. O intervalo de pressão analisado neste trabalho não promoveu mudanças na topografia dos filmes de a-C:H. E, apesar de não haver imagens de MEV das amostras como depositadas, espera-se efeito semelhante ao descrito para as amostras depositadas a diferentes temperaturas. A figura 43 mostra a rugosidade quadrática média destes filmes irradiados obtida pelo ImageJ. Nota-se uma pequena variação em função da pressão, não evidente no ângulo de contato aparente medido nestas amostras.

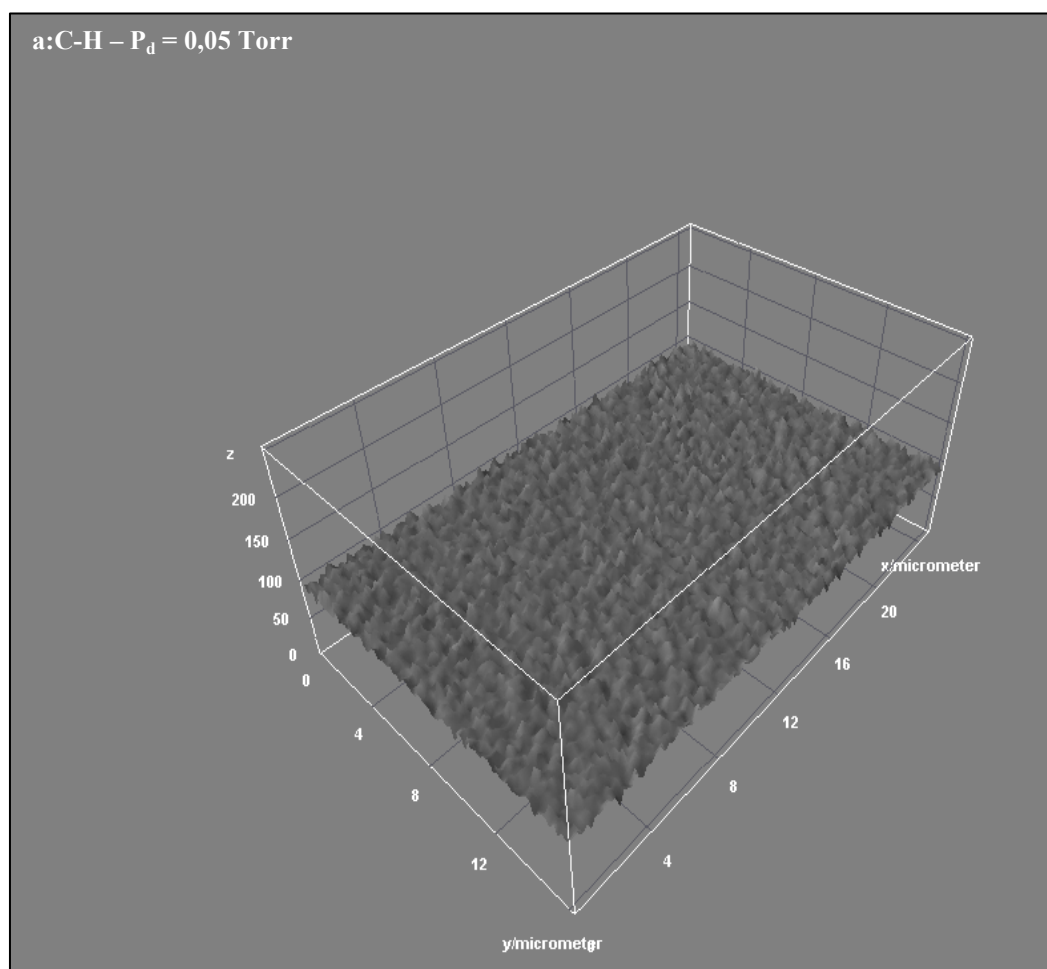


Figura 38 - MEV das amostras de 0,05 Torr irradiadas com UV de baixa energia.

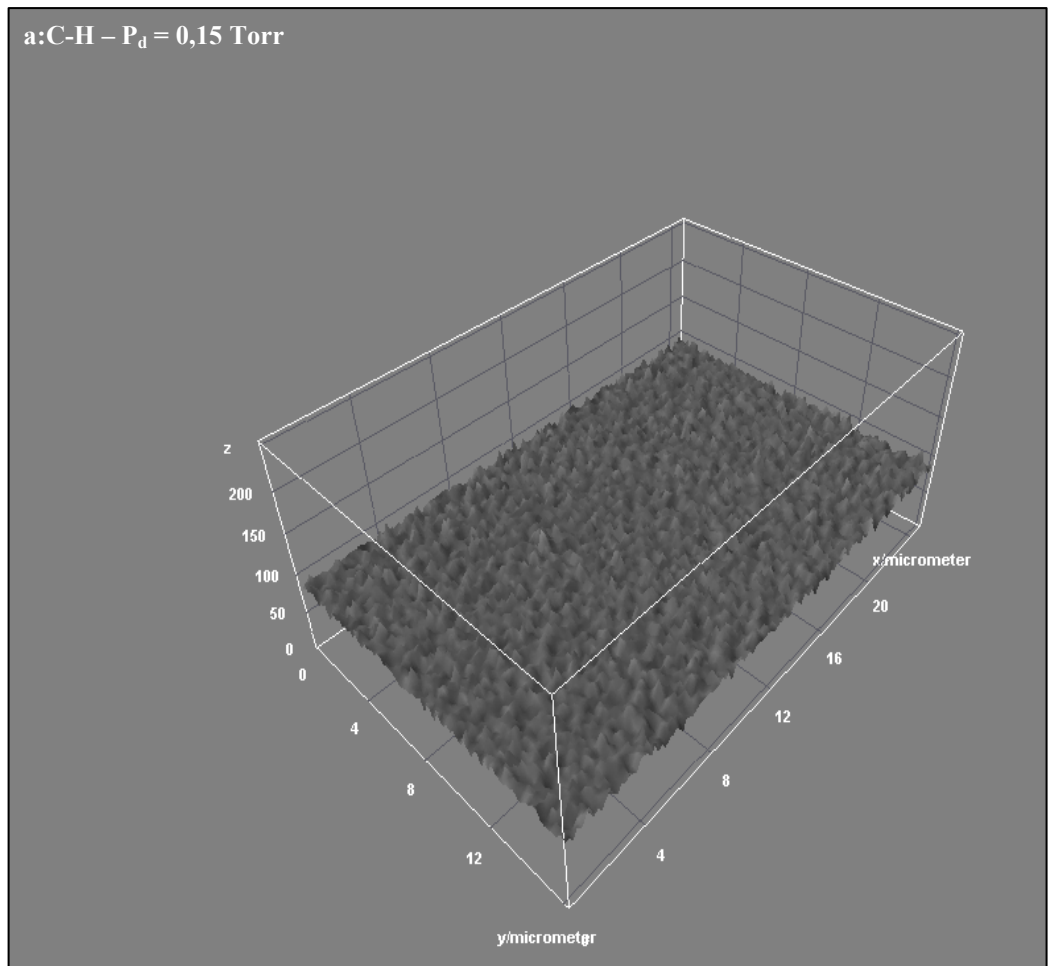


Figura 39 - MEV das amostras de 0,15 Torr irradiadas com UV de baixa energia.

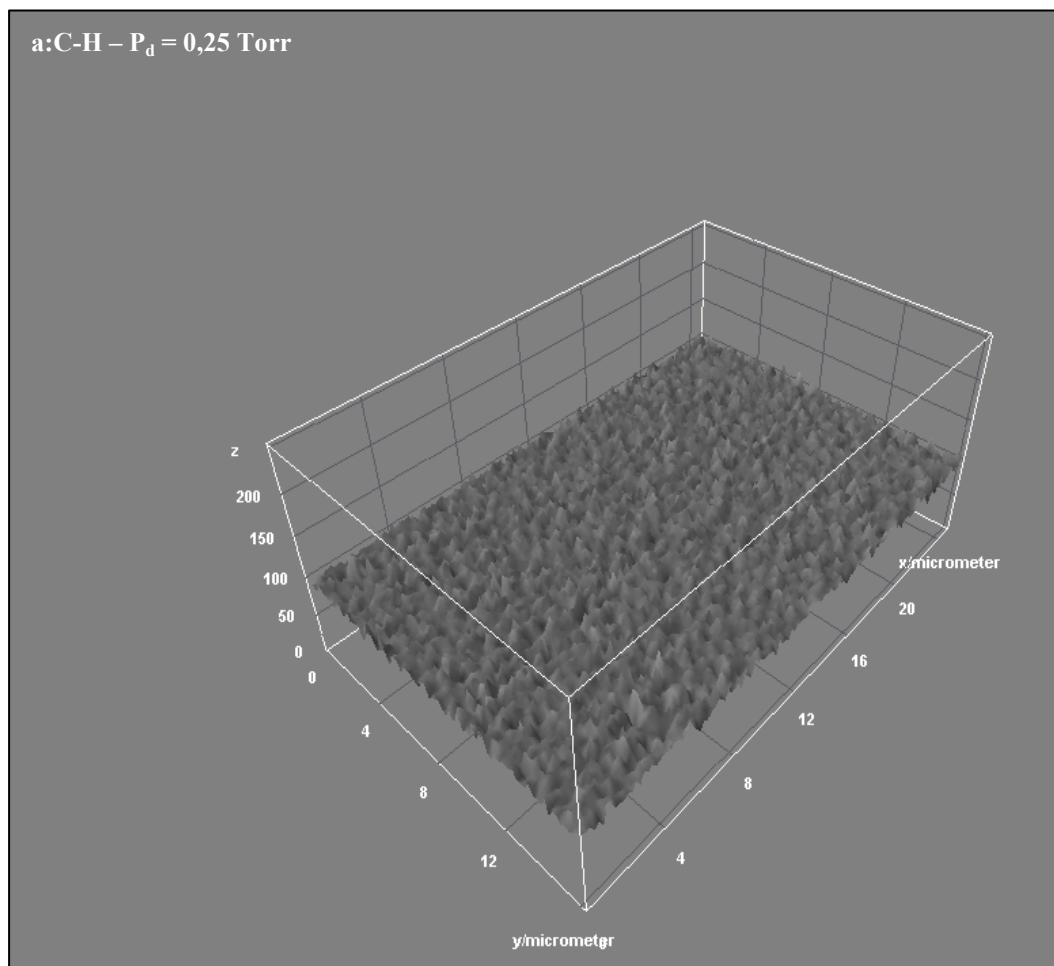


Figura 40 - MEV das amostras de 0,25 Torr irradiadas com UV de baixa energia.

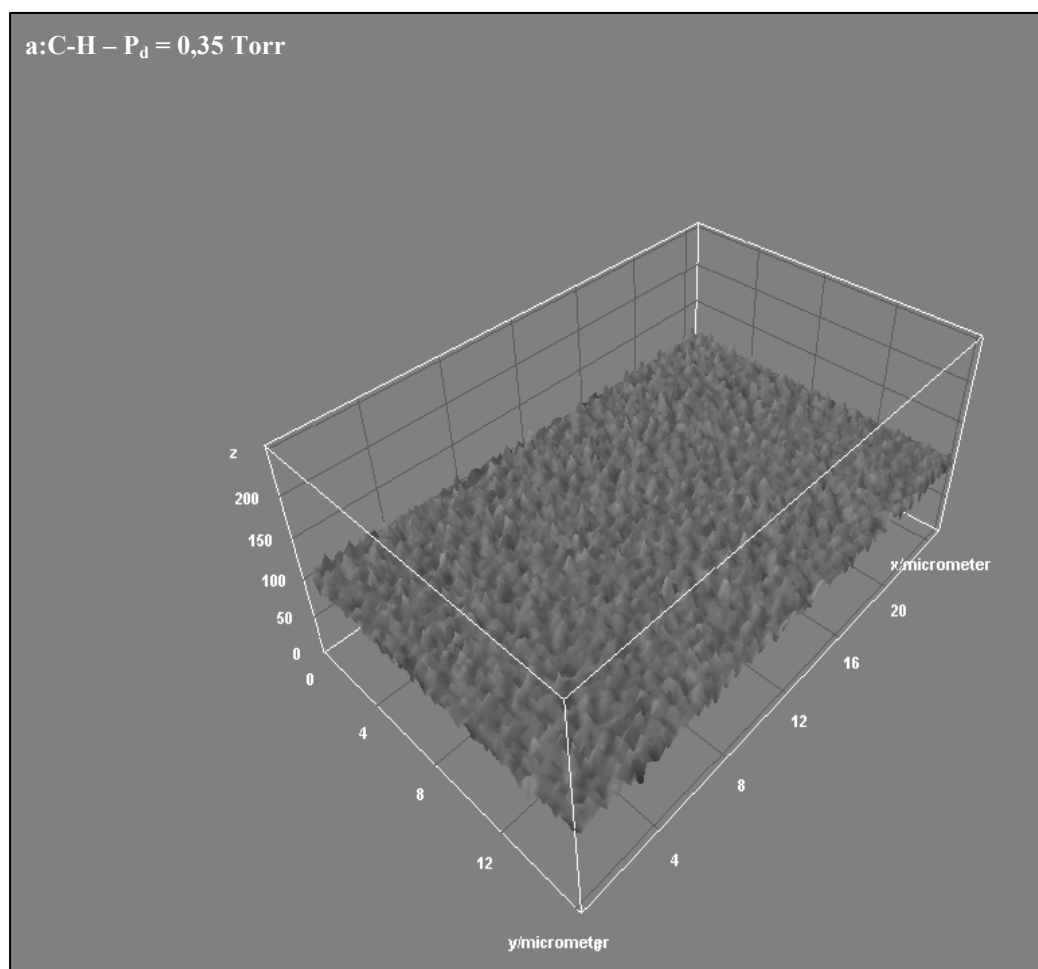


Figura 41 - MEV das amostras de 0,35 Torr irradiadas com UV de baixa energia.

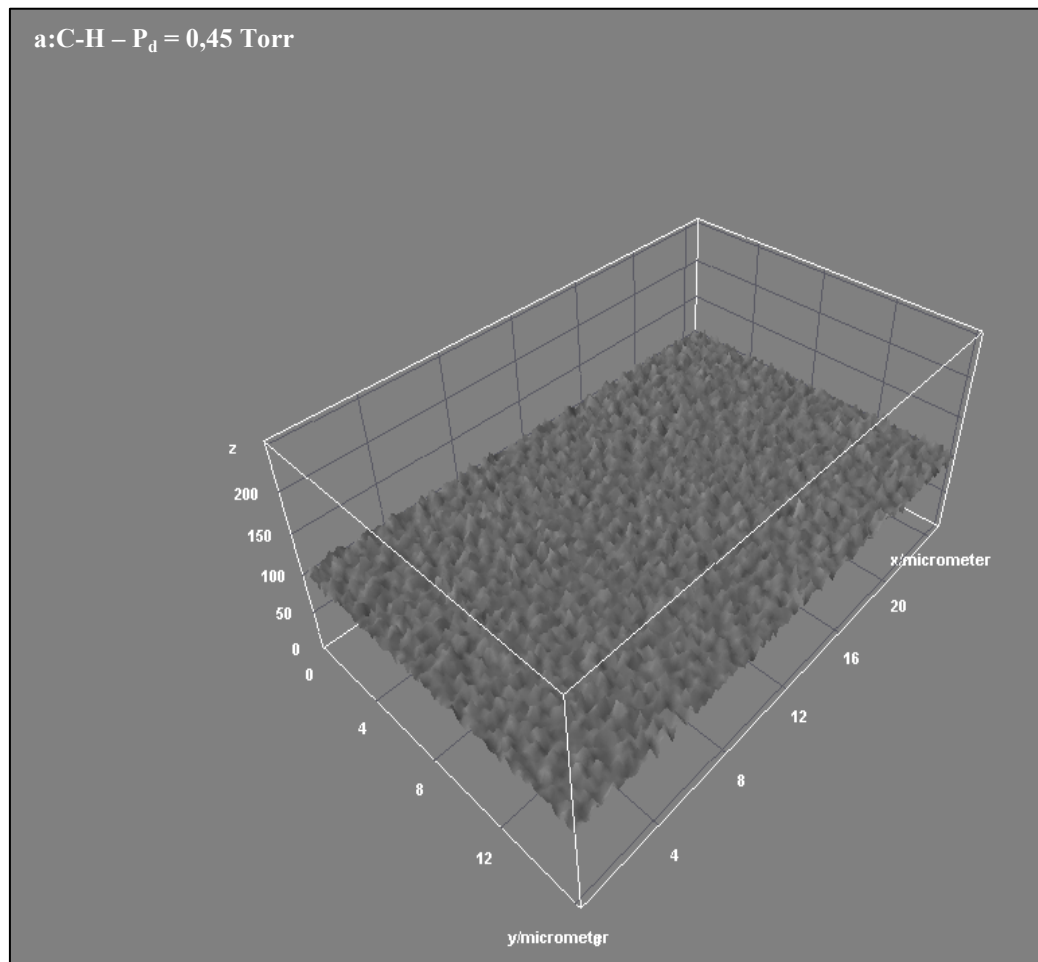


Figura 42 - MEV das amostras de 0,45 Torr irradiadas com UV de baixa energia.

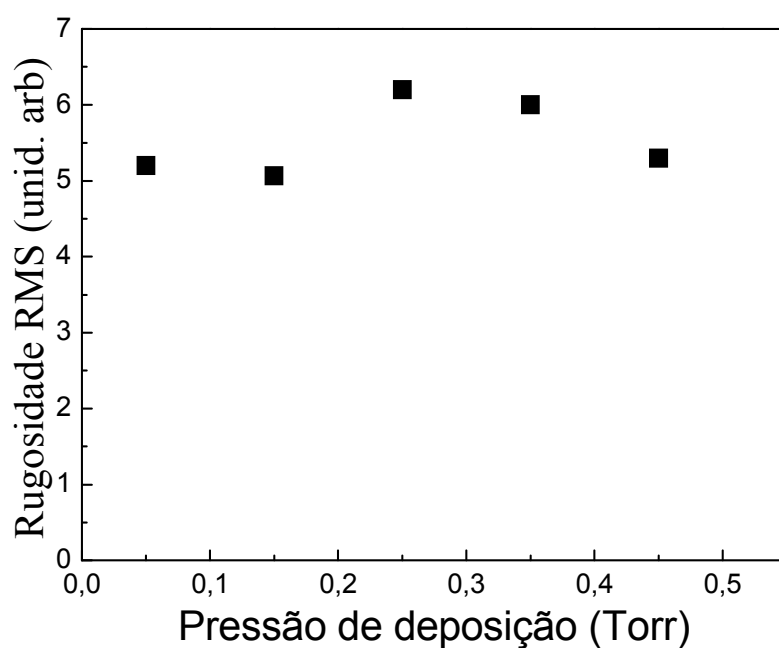


Figura 43 - Rugosidade quadrática média das amostras de a-C:H, obtidas através do programa ImageJ, após incidência de UVBE.

4.1.3 Molhabilidade

O grau de molhabilidade de uma superfície é obtido através da medida do ângulo de contato aparente entre uma gota de um líquido qualquer e esta superfície. A figura 44 mostra os resultados de ângulo de contato aparente dos filmes como depositados de a-C:H em função da temperatura de deposição do substrato. Para efeito de comparação, os ângulos de contato dos substratos foram incluídos no gráfico, com os erros que são fornecidos também pelo programa ImageJ.

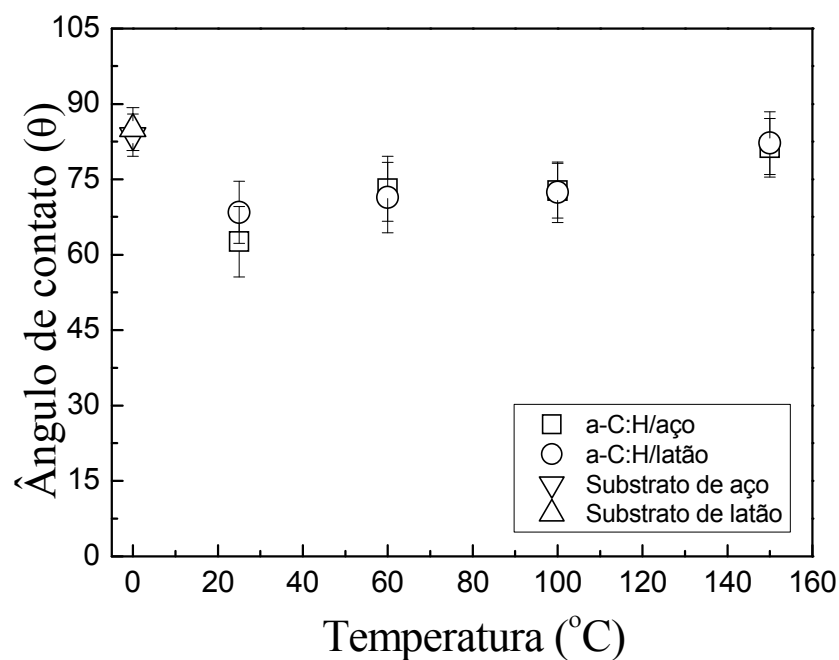


Figura 44 - Variação do ângulo de contato aparente da gota de água sobre o filme de a-C:H obtido sob temperatura ambiente, 60°C, 100°C e 150°C em substratos de aço e latão.

A molhabilidade das amostras como depositadas de a-C:H crescidas a diferentes pressões encontra-se representada na figura 45.

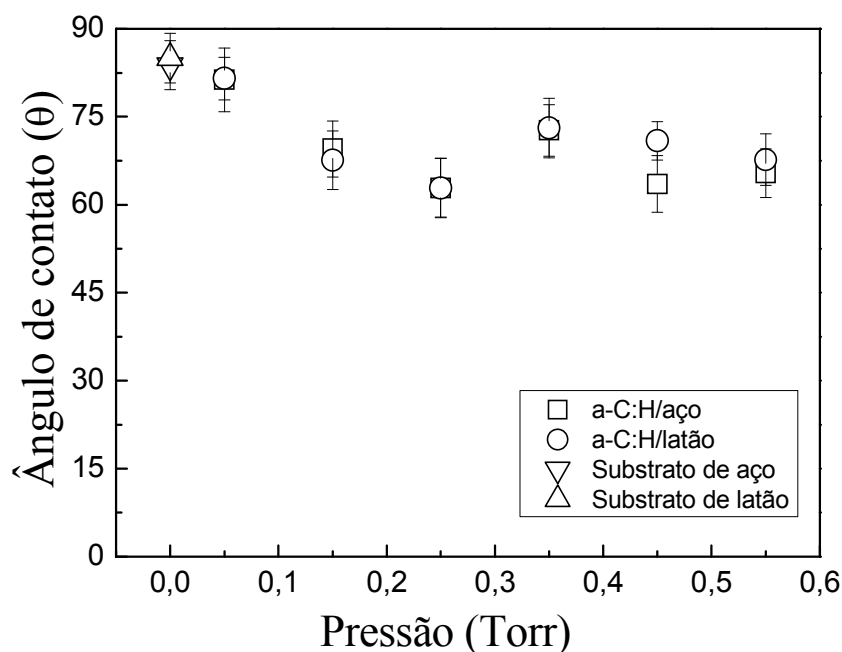


Figura 45 - Resultado do caráter hidrofóbico das amostras com relação a pressão de deposição.

As figuras 44 e 45 mostram que os substratos não influenciam na molhabilidade dos filmes de a-C:H, mesmo tendo acabamentos superficiais muito diferentes, conforme observado pelas imagens de MEV. Também, os filmes de a-C:H como depositados são

sempre hidrofílicos, $\theta < 90^\circ$, quando depositados sob as condições acima descritas. As amostras obtidas sob variação de pressão apresentam uma suave diminuição do ângulo de contato aparente com o aumento da pressão, enquanto as amostras obtidas sob variação de temperatura possuem um moderado aumento do ângulo de contato aparente. Embora, considerando-se a margem de erro das medidas, possamos considerar constante e similares os resultados mostrados nas figuras 44 e 45.

4.2 EXPOSIÇÕES À RADIAÇÃO GAMA

4.2.1 Incidência de Radiação Gama de Baixa Atividade (GBA)

Somente os filmes de carbono amorfo hidrogenado crescidos sob pressão constante foram expostos à radiação GBA [4]. $^{226}\text{Ra}^2$ foi utilizado como fonte de gama com intensidade de $0,9 \mu\text{Ci}$, energia de 186,21 keV, condicionada dentro de um cofre de chumbo. A fonte foi posicionada a 10 cm do alvo, conforme ilustrado na figura 46.

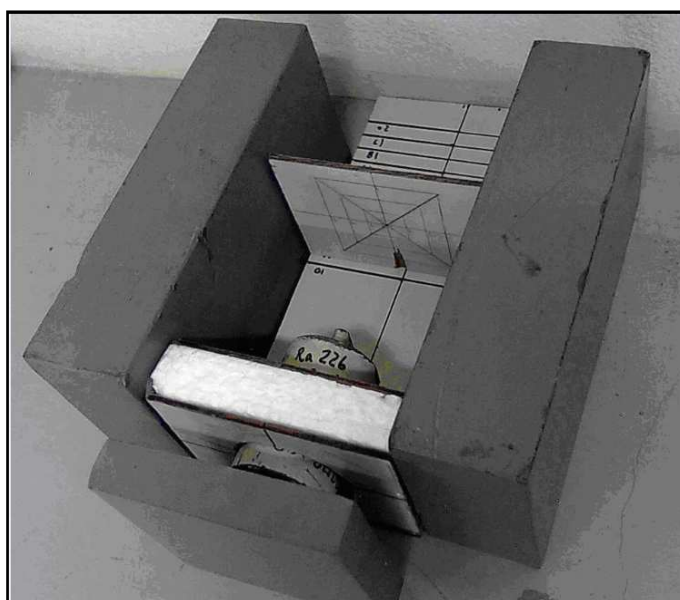


Figura 46 - Aparato experimental para irradiar GBA sobre as amostras de a-C:H.

² ^{226}Ra é um nuclídeo radioativo cuja meia vida é de aproximadamente 1600 anos, apresentando emissão gama com energia de 186,21 keV

O tempo de exposição foi a variável escolhida para analisar a molhabilidade dos filmes de a-C:H. O primeiro tempo de exposição foi de 5min, depois foram feitos mais 10min, 15min, 20min e 25min, num total de 1h e 15min de exposição. Nas figuras 47 e 48 estão os dados dos ângulos de contato aparente do aço e latão, para diferentes temperaturas em função do tempo de incidência de GBA. À esquerda da linha pontilhada estão os resultados de ângulos de contato aparente obtidos sobre filmes como depositados. A linha que é vista sobre os pontos correspondentes aos ângulos de contato, não é um ajuste de curva, mas simplesmente uma linha para guiar os olhos, isto serve para verificar a diminuição do estado hidrofílico ao longo do tempo de exposição à GBA.

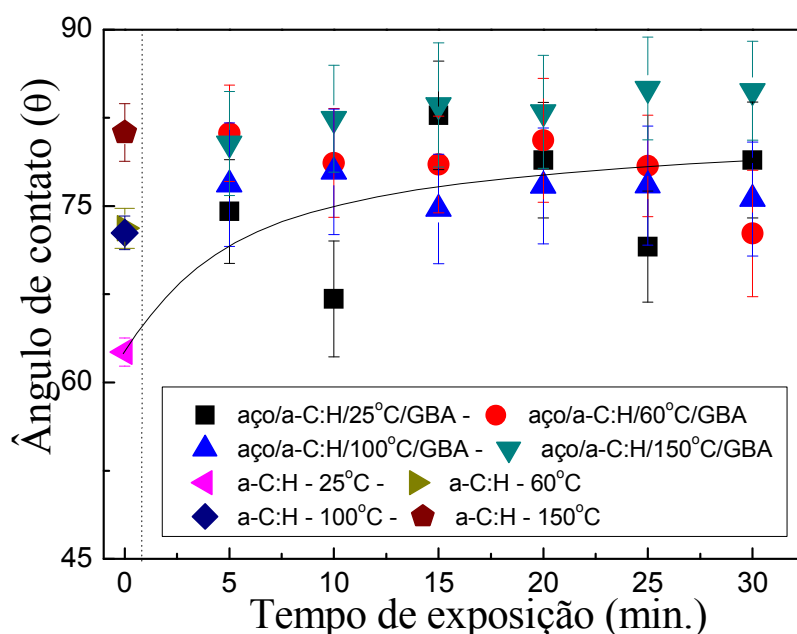


Figura 47 - Ângulo de contato aparente versus tempo de exposição à GBA de filmes de a-C:H em substratos de aço, com a linha que serve apenas para guiar os olhos.

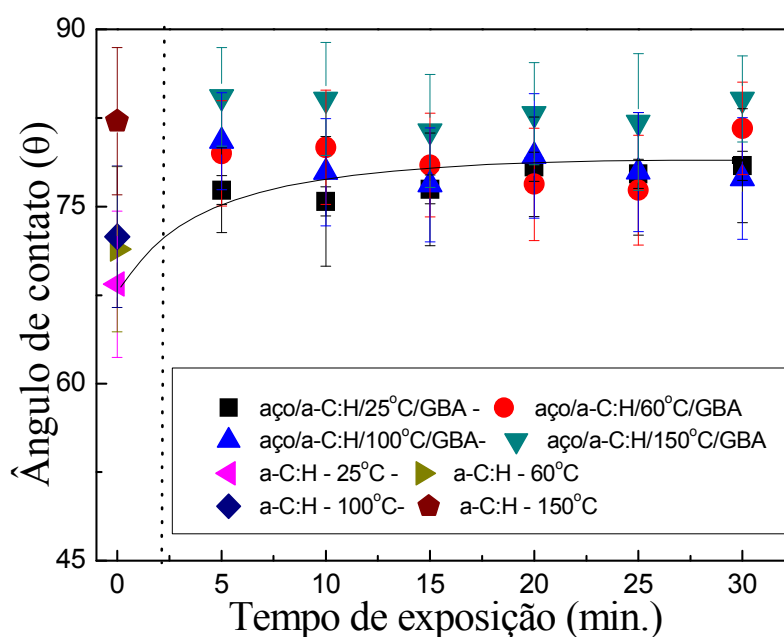


Figura 48 - Ângulo de contato aparente versus tempo de exposição a GBA de filmes de a-C:H em substratos de latão, com a linha que serve apenas para guiar os olhos.

Dois meses após as medidas mostradas nas figuras 47 e 48 uma nova análise foi realizada com gotas de água, com gotas de óleo para bomba de vácuo (OBV) composto de aditivos parafínicos severamente hidrotratado (a-C:H/aço/GBA/2 meses/OBV) e com óleo de motor (OM) nomeado assim a-C:H/aço/GBA/2 meses/OM³.

As figuras 49 e 50 mostram os resultados obtidos para filmes de a-C:H depositados sobre aço e latão, respectivamente. Estas medidas não puderam ser feitas sobre as amostras depositadas à TA, pois os filmes delaminaram. A delaminação é representada pela falha de adesão entre o filme e o substrato e é causada pela alta tensão interna do filme [5].

³ Óleo de motor classificado pela *Society of Automotive Engineer* (SAE) como 20W-50.

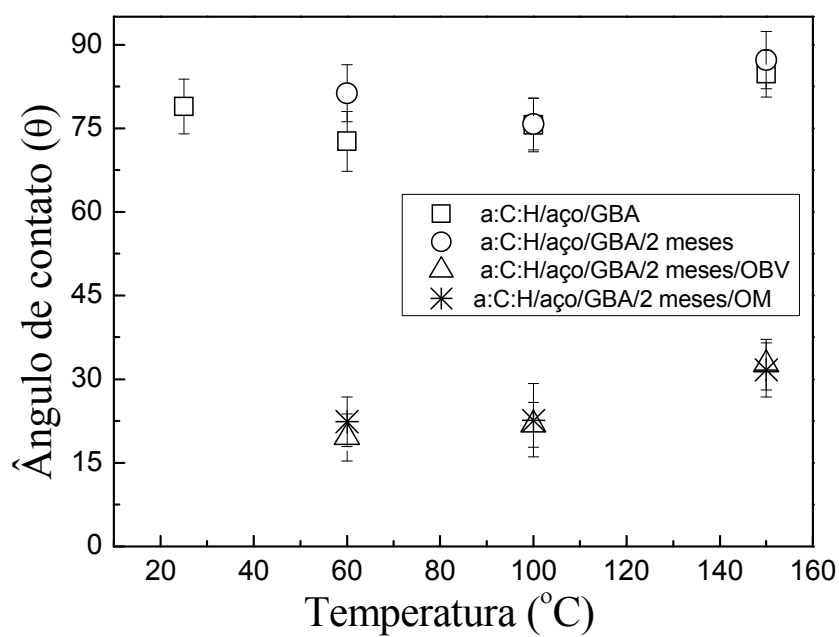


Figura 49 - Ângulo de contato aparente em função da temperatura de deposição das amostras de a-C:H sobre aço, 2 meses após a exposição a GBA.

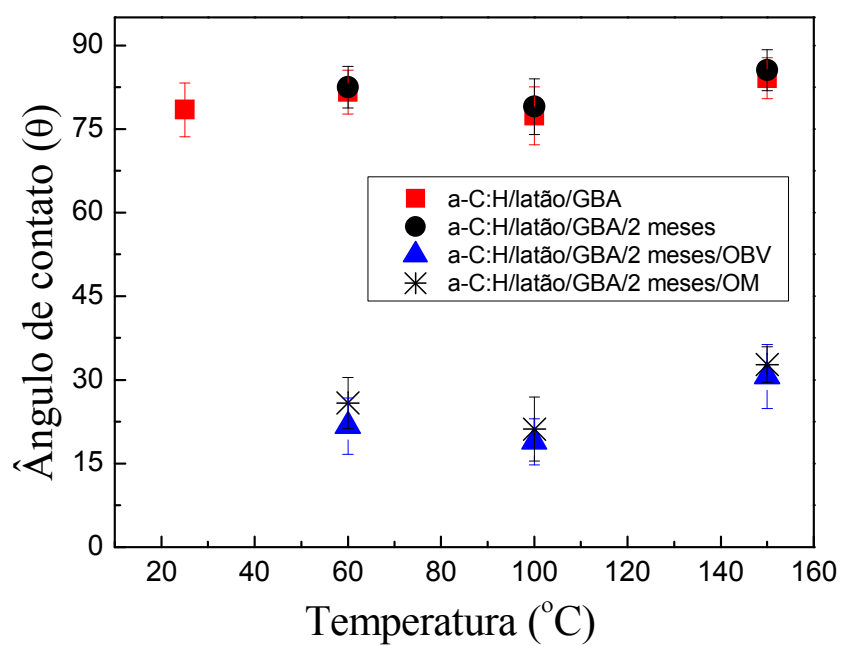


Figura 50 - Ângulo de contato aparente em função da temperatura de deposição das amostras de a-C:H sobre latão, 2 meses após a exposição a GBA.

Pode-se notar que após a análise feita com os óleos, o estado oleofílico é predominante na superfície. Comparando o gráfico da figura 44 com os gráficos das figuras 47, 48, 49 e 50 podemos chamar a atenção para os seguintes aspectos: 1º- a exposição a gama diminuiu o caráter hidrofílico das amostras depositadas a baixas temperaturas, TA e 60°C e não influencia temperaturas mais altas, 100°C e 150°C; 2º- o efeito da radiação gama é permanente, dentro do período avaliado.

4.2.2 Incidência de Gama de Alta Atividade (GAA)

Os filmes de a-C:H crescidos sobre substratos de aço, à temperatura constante e pressão variável foram fixados sobre um porta-amostra de PVC para serem expostos a radiação Gama de alta atividade com energia da ordem de MeV e a fonte utilizada foi ^{60}Co ⁴, da máquina de Telecobaltoterapia Theretron 780, figura 51, do serviço de Radioterapia do Hospital São José em Joinville, com cortesia do chefe do serviço da radioterapia o Sr. Ricardo Polly.



Figura 51 - Telecobaltoterapia Theretron 780

Diferentemente do procedimento empregado no item anterior, a amostra foi dividida em duas partes, sendo que em uma metade, foi irradiada por 15 minutos e na outra por 30 minutos. Uma máscara de chumbo foi usada para impedir a exposição de toda a amostra. A

⁴ ^{60}Co é um nuclídeo radioativo cuja meia vida é de aproximadamente 5 anos, apresentando emissão gama com energia de 1.332,50 keV

molhabilidade das amostras foi analisada logo após vinte minutos (20 min.) da exposição, um dia (1 dia) após a exposição e uma semana (1 semana) após a exposição. As figuras 52 e 53 mostram os resultados dos ângulos de contato aparente em função da pressão de deposição dos filmes expostos por 15min. e 30min, respectivamente.

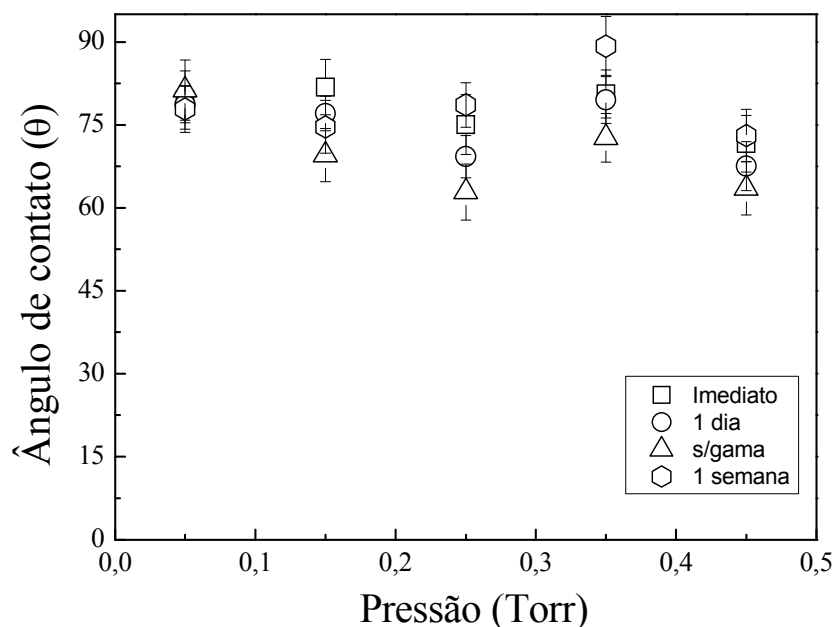


Figura 52 - Ângulo de contato aparente em função da pressão de deposição dos filmes de a-C:H expostos a GAA por 15 minutos.

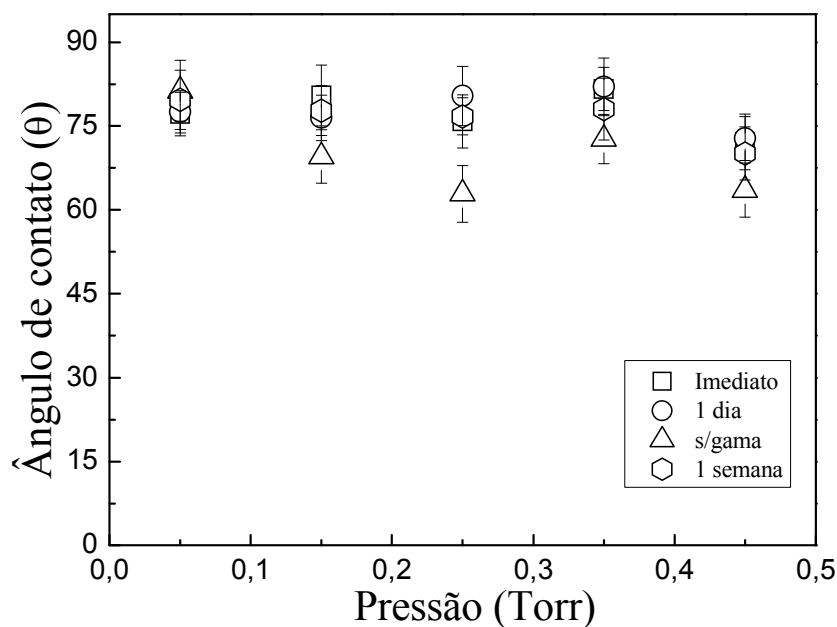


Figura 53 - Ângulo de contato aparente em função da pressão de deposição dos filmes de a-C:H expostos a GAA por 30 minutos.

A exposição por GAA não alterou de forma expressiva a molhabilidade dos filmes de a-C:H depositados a diferentes pressões. As mudanças existentes apenas mostram a diminuição da molhabilidade das amostras, sem que haja transição do estado hidrofílico para hidrofóbico.

4.3 EXPOSIÇÕES A ULTRAVIOLETA

4.3.1 Exposição a Ultravioleta de Baixa Energia (UVBE)

Os mesmos filmes de a-C:H expostos a GAA foram expostos a UVBE gerado por um LED. As amostras foram colocadas sobre um porta amostra, de tal forma que apenas metade da amostra fosse irradiada por UV com comprimento de onda de 365 nm. Os tempos de exposição foram de 15min e 30min. A distância entre a fonte de UVBE e a amostra foi mantida constante em 65 mm, conforme visto através do aparato experimental figura 54.



Figura 54 - Aparato Experimental

A molhabilidade destas amostras, representada na figura 55, mostra que o UVBE modifica levemente a hidroflicidade dos filmes depositados a diferentes pressões.

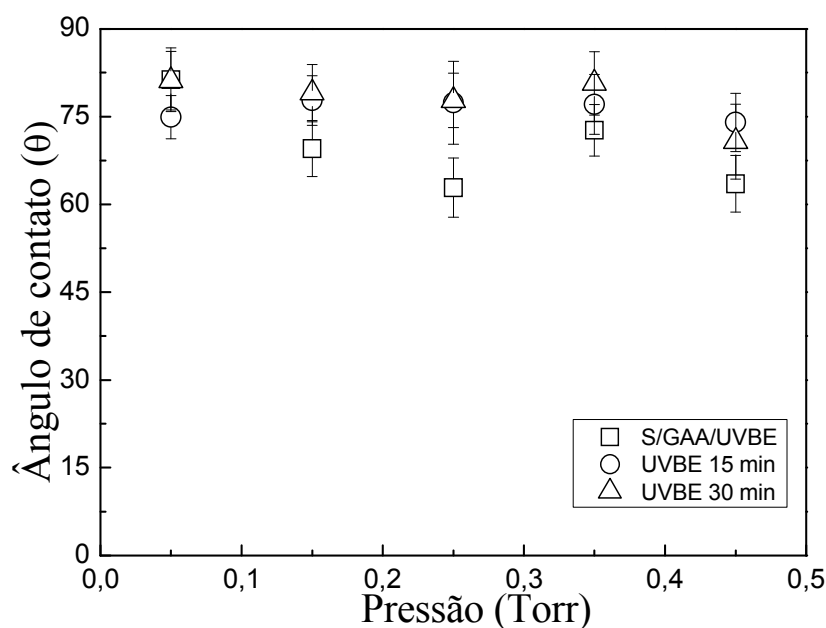


Figura 55 - ângulo de contato aparente em função da pressão de deposição de filmes de a-C:H expostos a UVBE durante diferentes tempos.

A incidência de UVBE diminuiu a hidrofobicidade do filme de carbono depositado a pressões maiores do que 0,1 Torr, esse efeito macroscópico, já fora constatado através de um trabalho semelhante de Daoben [6], no qual foi feita incidência de luz UVBE de 365 nm por duas horas, sobre superfície super-hidrofóbica [7] de ZnO.

4.3.2 Exposição a Ultravioleta de Alta Energia (UVAE)

Filmes de a-C:H crescidos sob pressão constante e temperatura de deposição variável foram irradiados com ultravioleta de alta energia na linha Monocromador de Grade Toroidal (TGM), figura 56, do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas, SP.

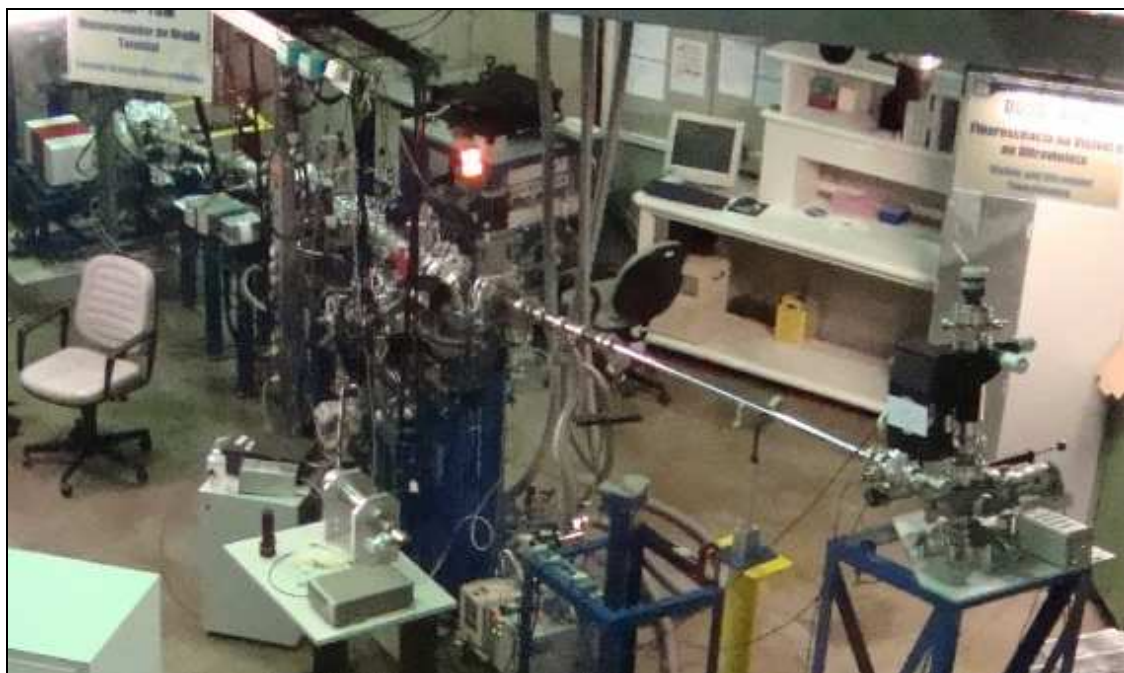


Figura 56 – Linha TGM do LNLS usada para incidência de UVAE.

As amostras foram fixadas em um porta amostra metálico, com um fio condutor em contato direto com a amostra, útil para transportar portadores de carga elétrica, durante a incidência de ultravioleta de alta energia e dessa forma, foi obtido a contagem total de elétrons que passava através da amostra, em função da energia (eV) de incidência do feixe de ultravioleta.

Para efeito de calibração, as amostras foram “iluminadas” por um feixe “branco” com energias que variavam de 11 eV a 140 eV. O spot desse feixe foi localizado no centro da amostra e tinha o diâmetro de 8mm. A figura 57 mostra o “total electron yield” obtido dos filmes depositados a 60°C e 100°C. Deste gráfico determinamos a energia do UVAE que utilizamos para iluminar as amostras.

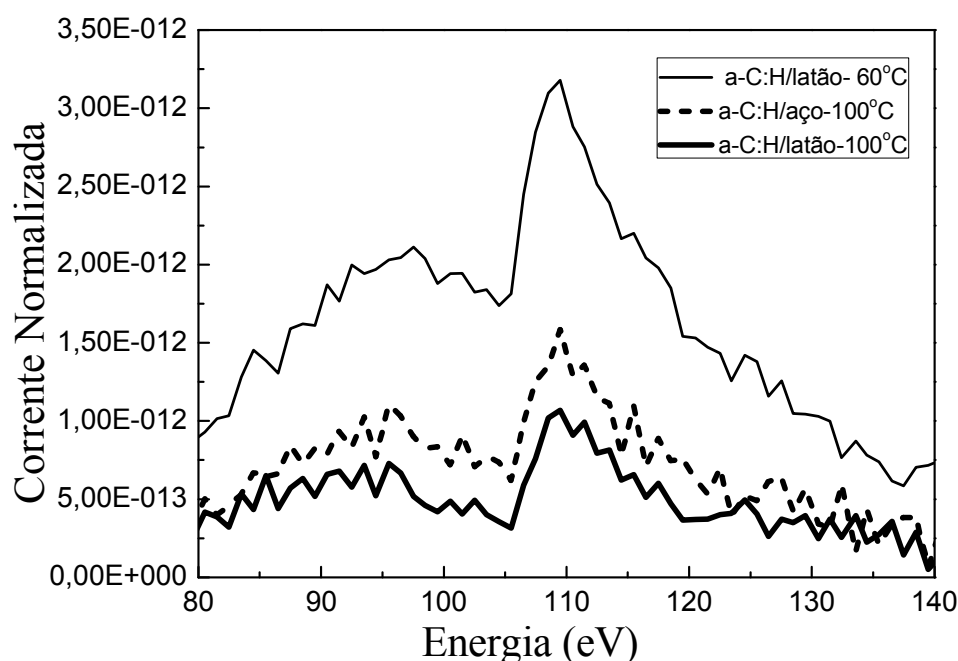


Figura 57 - Corrente total normalizada das amostras em função da energia do feixe de UVAE.

Após a definição da energia de irradiação de 109,4 eV, obtida como a energia do pico observado na figura 57, os filmes de a-C:H foram irradiados com UVAE durante 15 minutos na parte inferior da amostra (UVAE 15min) e 30 minutos na parte superior (UVAE 30min). Imediatamente após a retirada da amostra da linha TGM, imagens de gotas de água sobre as superfícies irradiadas foram capturadas através de uma web cam, para posterior análise do ângulo de contato aparente através do ImageJ. As análises de ACA também foram repetidas 25 dias (UVAE 15min-25 dias) e 2 meses (UVAE 15min-2 meses) após a incidência de UVAE. Estas amostras (UVAE 15min - 2meses) foram colocadas em vácuo para desumidificação (UVAE 15min-2 meses/V), antes que novas medidas de ângulo de contato fossem feitas com óleo de bomba de vácuo (OBV).

As figuras 58 e 59 apresentam os resultados antes da incidência, ou seja, sem ultravioleta de alta energia (S/UVAE) e após 15min e 30min respectivamente da incidência de UVAE sobre filmes em aço.

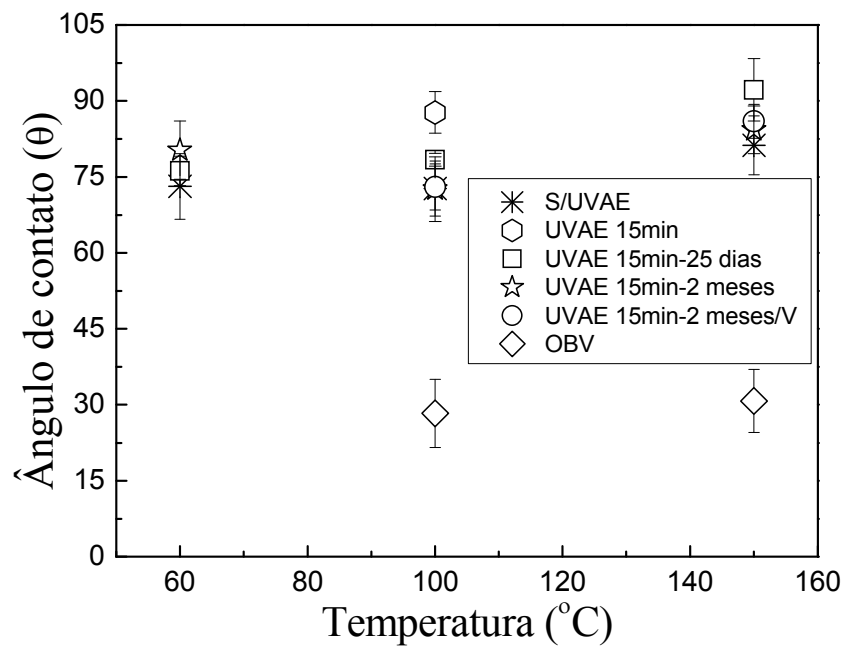


Figura 58 - Ângulo de contato aparente versus temperatura de deposição dos filmes de a-C:H sobre aço, antes e após a exposição de UVAE.

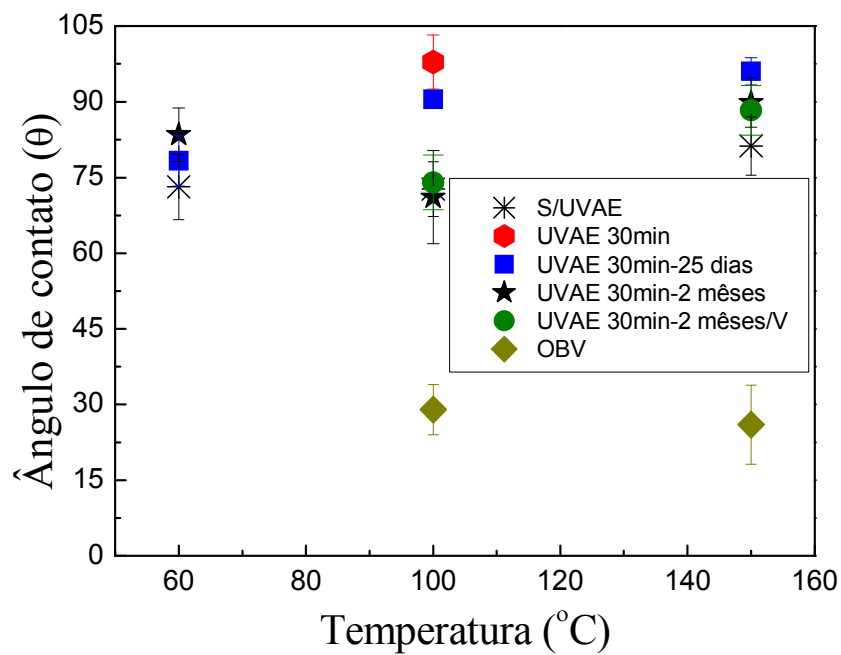


Figura 59 - Ângulo de contato aparente versus temperatura de deposição dos filmes a-C:H sobre aço, antes e após a exposição a UVAE.

Os filmes de a-C:H crescidos a 150°C sobre aço tiveram o estado hidrofóbico preservado ao longo do tempo, tanto aqueles expostos a 15min ou a 30min de radiação UVAE.

A exposição ao ultravioleta transformou, mesmo que de forma não permanente, os filmes de a-C:H de hidrofílicos em hidrofóbicos. 2 meses após a irradiação, o ângulo de contato aparente entre uma gota de água e a superfície é igual aquele entre a gota e o filme como depositado e o fato de remover a umidade da superfície do filme, não causou qualquer mudança em sua molhabilidade. Isto é uma indicação de que o modelo de Wenzel se aplica a estes materiais. Veja a figura 60, onde uma representação esquemática nos mostra que ao remover a lâmina de água (umidade), figura 60 a, ou a gota acomoda-se sobre a rugosidade da superfície e permite que bolsões de ar se formem, figura 60 b e modelo de Cassie [8], ou ela adere à superfície conforme modelo de Wenzel [9], figura 60 c.

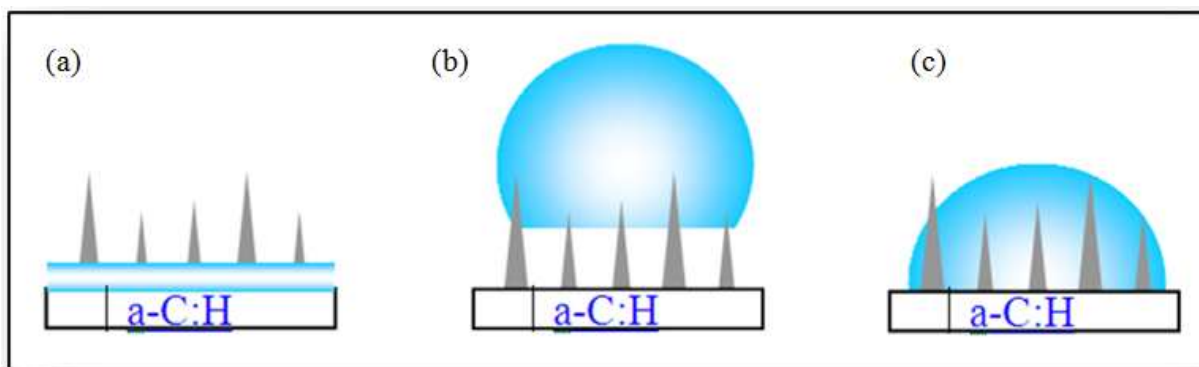


Figura 60 - representação esquemática (a) de uma lâmina de água e de gotas de água segundo (b) o modelo de Cassie e (c) de Wenzel sobre uma superfície.

As figuras 61 e 62 mostram os ângulos de contato aparente para os filmes de a-C:H crescidos sobre latão, e de modo geral, o mesmo comportamento é observado, com pequenas variações nos valores absoluto dos ângulos de contato aparente.

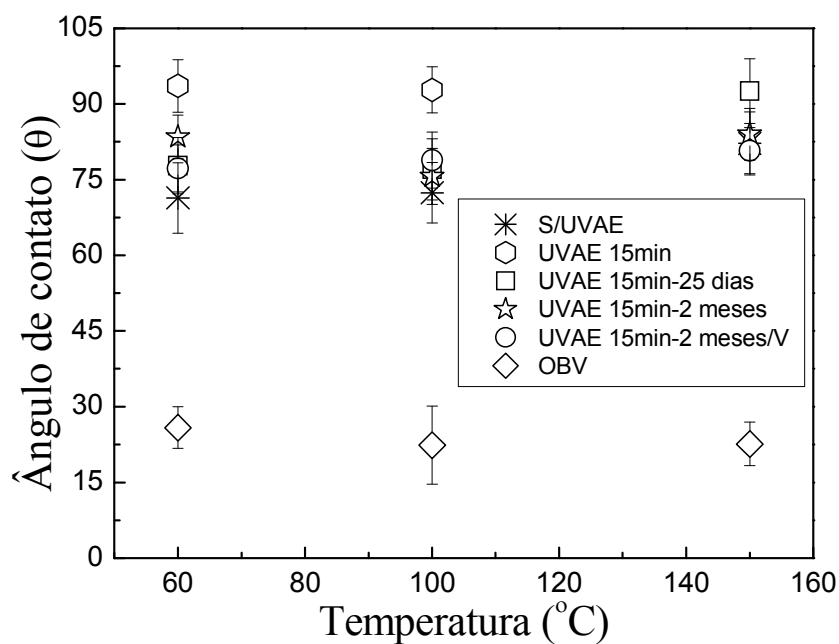


Figura 61 - Ângulo de contato aparente versus temperatura de deposição dos filmes de a-C:H sobre latão, antes e após exposição a UVAE.

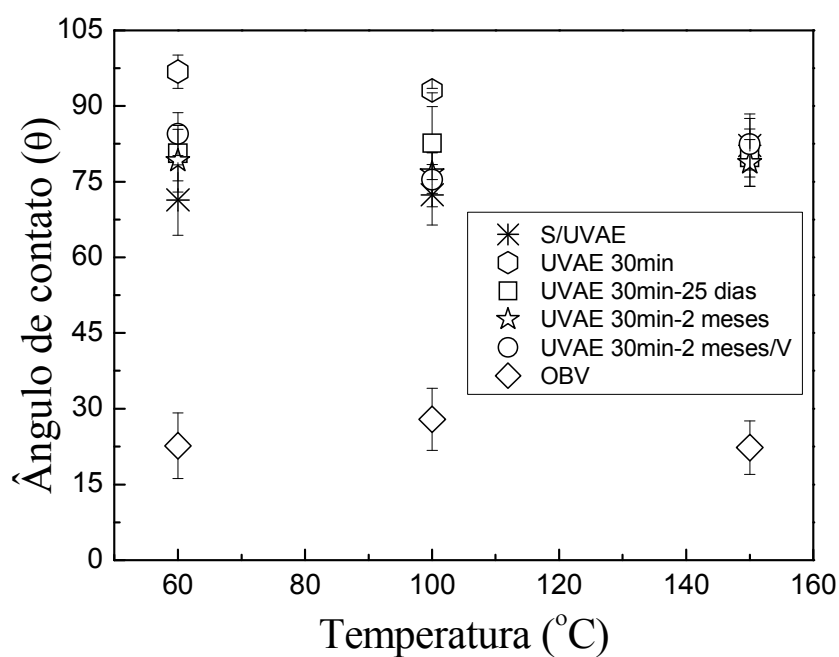


Figura 62 - Ângulo de contato aparente versus temperatura de deposição dos filmes de a-C:H sobre latão, antes e após exposição a UVAE.

Os ângulos de contato aparente obtidos com gotas de óleo mostram o caráter super oleofílico dos filmes de a-C:H, o que indica potencial aplicação como revestimento em superfícies que requeiram contínua lubrificação.

A mudança do estado hidrofílico para hidrofóbico pode ter sido causada pela remoção de átomos de hidrogênio da rede de carbono ou pelo aumento do número de ligações não saturadas do átomo de carbono [10]. Isto explica a não perenidade do estado hidrofóbico, uma vez que os átomos da superfícies ficam sujeitos, ao longo do tempo, a formar ligação com átomos e moléculas do ambiente [11].

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS DE GBA E GAA

Os resultados de ângulo de contato aparente de duas amostras expostas a GBA e GAA foram comparados. Para isso foram escolhidas amostras expostas a 15min e 30min depositadas sob mesma pressão ($2,5 \times 10^{-1}$ Torr) , tensão (-500V) e temperatura ambiente, tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros distintos das amostras de GBA e GAA.

| | Pressão de Deposição (10^{-1} Torr) | Temperatura(°C) |
|-----|--|-----------------|
| GBA | 2,5 | 25 |
| | 2,5 | 60 |
| | 2,5 | 100 |
| | 2,5 | 150 |
| | | |
| GAA | 0,5 | 25 |
| | 1,5 | 25 |
| | 2,5 | 25 |
| | 3,5 | 25 |
| | 4,5 | 25 |

A figura 63 mostra o resultado desta comparação e deixa claro que, apesar da radiação gama não alterar o estado de molhabilidade dos filmes, a mudança no ângulo de contato

aparente é lenta para os filmes expostos a gama de baixa energia e rápida, logo nos primeiros minutos, para aqueles expostos a gama de alta energia.

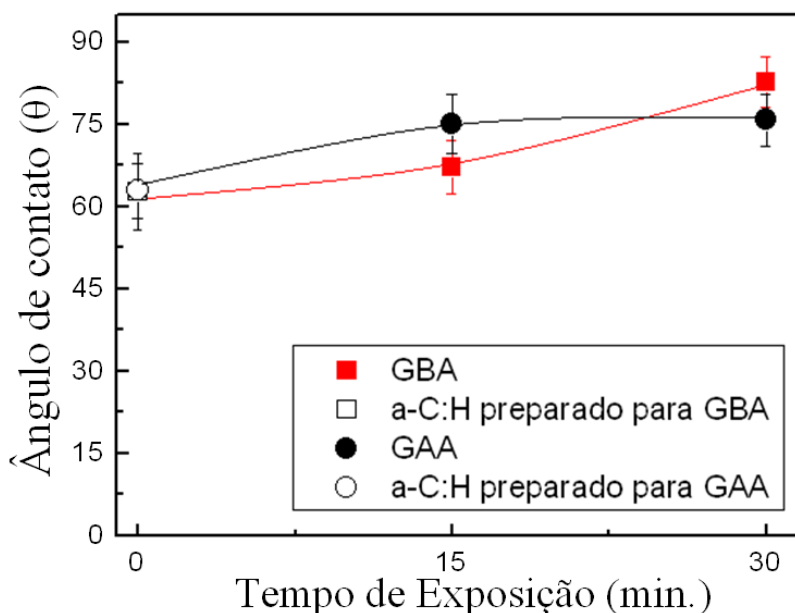


Figura 63 - Comparação entre os ângulos de contato aparente em amostras expostas a radiação de GBA e de GAA. As linhas preta e vermelha que são vistas sobre os pontos correspondentes aos ângulos de contato, servem de guias para os olhos.

4.5 INFLUÊNCIAS DO BOMBARDEAMENTO IÔNICO NA MOLHABILIDADE DOS FILMES DE a-C:H

Como mencionado no capítulo 2, a molhabilidade de uma superfície pode ser estudada através da interação entre seus átomos e uma gota líquida e conhecendo, como esta gota adere a sua topografia [12]. Neste item descreve-se de que forma o bombardeamento de íons de argônio influenciam a molhabilidade sobre a superfície dos filmes de a-C:H.

As amostras de a-C:H crescidas em 1h 30min, sob pressão constante e temperatura do substrato variável foram bombardeadas no próprio sistema de deposição, em um ambiente com 100% de argônio de alta pureza, sob uma pressão de $2,5 \times 10^{-1}$ Torr e tensão do plasma de – 260V. Os tempos de bombardeamento foram de 5 e 10 minutos. As figuras 64, 65, 66 e 67 mostram os resultados de ângulo de contato aparente em função do tempo total de bombardeamento.

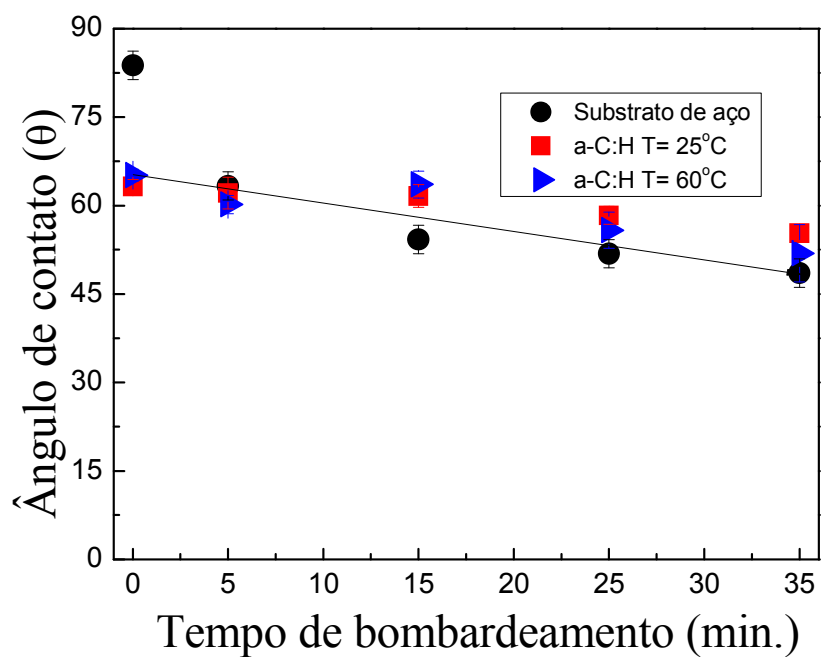


Figura 64 - Ângulo de contato aparente em função do tempo total de bombardeamento de íons de argônio sobre o substrato de aço e sobre filmes de a-C:H obtidos a temperatura ambiente e a 60°C, com a linha que serve apenas para guiar os olhos.

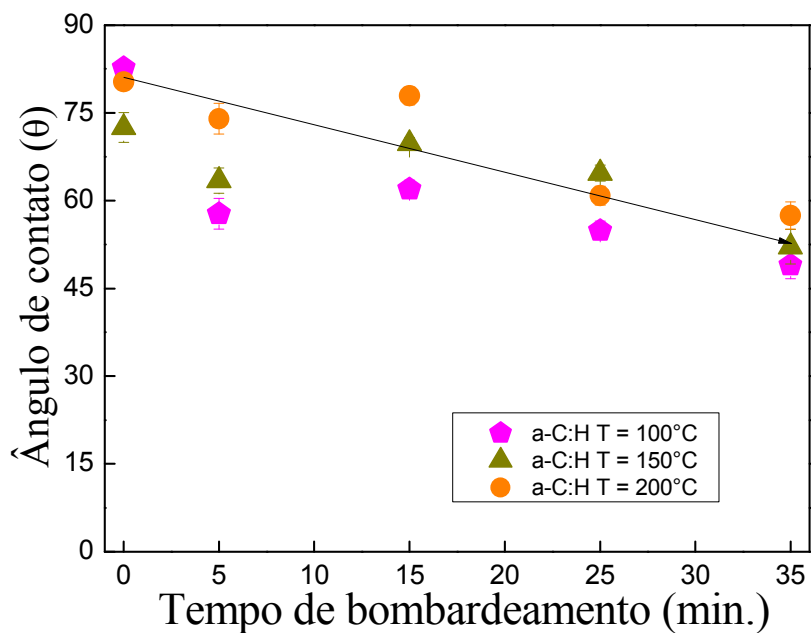


Figura 65 - Ângulo de contato aparente em função do tempo total de bombardeamento de íons de argônio sobre filmes de a-C:H obtidos a 100°C, 150°C e 200°C, sobre substrato de aço, com a linha que serve apenas para guiar os olhos.

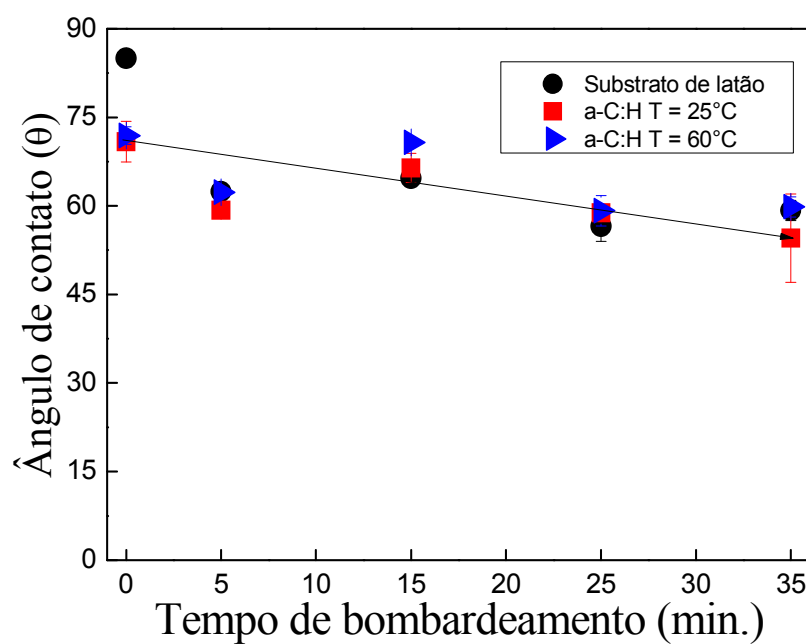


Figura 66 - Ângulo de contato aparente em função do tempo total de bombardeamento de íons de argônio sobre o substrato de latão e sobre filmes de a-C:H obtidos a temperatura ambiente e a 60°C, com a linha que serve apenas para guiar os olhos.

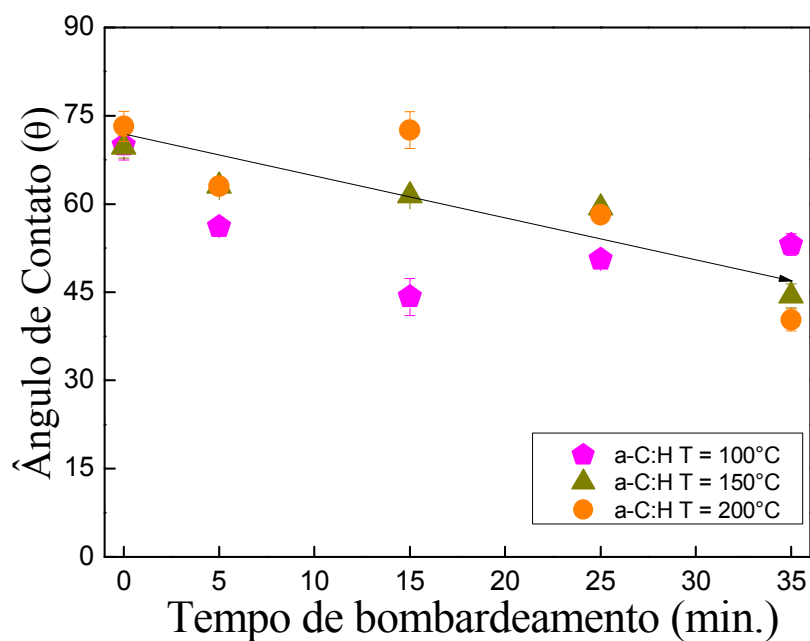


Figura 67 - Ângulo de contato aparente em função do tempo total de bombardeamento de íons de argônio sobre filmes de a-C:H obtidos a 100°C, 150°C e 200°C, sobre substrato de latão, com a linha que serve apenas para guiar os olhos.

O aumento do estado hidrofílico dos filmes de a-C:H em função do tempo de bombardeamento mostra que o aumento da rugosidade dos filmes provoca o chamado efeito “wicking”, ou seja, um aumento na aderência entre a gota líquida e a superfície [13]. Este resultado, mais uma vez, leva-nos a concluir que o modelo de Wenzel é o que melhor descreve a molhabilidade dos filmes de a-C:H depositados sob as condições deste trabalho. Se o filme de a-C:H estivesse no estado de Cassie, a gota estaria sobre bolsões de ar o que promoveria um ACA maior do que aquele que foi visto antes do bombardeamento, o que de fato não ocorreu.

Portanto neste trabalho foi investigado o papel que radiações de alta e baixa energia têm sobre o grau de molhabilidade de filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados sob diferentes condições. Além disso, analisou do ponto de vista do acabamento superficial, o modelo que melhor se aplica às amostras, levando em consideração as mudanças ocorridas na topografia dos filmes após a exposição à radiação e após o bombardeamento de íons de argônio. Filmes de a-C:H crescidos por PECVD sob diferentes condições de temperatura e pressão são essencialmente hidrofílicos, com ângulos de contato aparente que variam de 60° a 85°. Os substratos empregados, aço e latão, não tiveram qualquer influência no grau de molhabilidade destas amostras, apesar de apresentarem acabamentos superficiais distintos. As amostras foram expostas a radiação gama de alta e baixa atividades e radiação ultravioleta de baixa e alta energia. Apenas os filmes irradiados com UV de alta energia tiveram mudanças do estado hidrofílico para hidrofóbico, porém em condição temporária. Filmes irradiados com GBA e GAA sofreram modificações superficiais, no entanto, essas modificações não foram suficientes para mudar o estado de molhabilidade da superfície, de hidrofílico para hidrofóbico. No intervalo de 15 min. a 30 min. de exposição do filme a-C:H a GBA mostra uma tendência significativa de transição de estado hidrofílico para o estado hidrofóbico, fato que não foi constatado em GAA. Todos os filmes de carbono amorfo hidrogenado estudados se tornaram menos hidrofílicos após as incidências de radiações de GBA, GAA e UVBE.

Análises da textura da superfície indicam rugosidade sobre os filmes, que após o bombardeamento de íons de argônio, a rugosidade conseqüentemente deveria ser agravada e promover maiores ângulos de contato aparente. No entanto, o bombardeamento das amostras com íons de argônio mostram que a modificação da superfície promove o efeito “wicking”, ou seja, uma amostra hidrofóbica torna-se mais hidrofóbica enquanto uma hidrofílica torna-se mais hidrofílica, quando se aumenta a rugosidade de sua superfície. No último caso,

fenomenologicamente significa dizer que a gota preenche o vazio provocado pelo bombardeamento e diminui o ângulo de contato aparente entre o líquido e a superfície sólida e o modelo, que está adequado a esse comportamento, é o de Wenzel.

REFERÊNCIAS

- [1] A. P. Luz, S. Ribeiro, V. C. Pandolfelli, *Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials*, Cerâmica, 54, 174-183, (2008).
- [2] T. Young, *An Essay On The Cohesion of Fluids*, Phil. Trans. R. Soc. London, 95, 65-87, (1805).
- [3] A.F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, P. Hoffmann, *Snake-Based Approach to Accurate Determination of Both Contact Points and Contact Angles*, Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, **286**, 92-103, (2006).
- [4] Y. Z. Wan, Y. L. Wang, Y. Huang, H. L. Luo, C. Chen, C. D. Yuan, *Effect of surface treatment of carbon fibers with gamma-ray radiation on mechanical performance of their composites*, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 40, 3355 – 3359, (2005).
- [5] Y. Cheng, Y. Wu, J. Chen, D. Xu, X. Qiao and C. Xie, *Influence of deposition parameters on the internal stress in a-C:H films*, Surface and Coatings Technology, **111**, 141-147, (1999).
- [6] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu, *Reversible Super-hydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films*, JACS, 126, 62-63, (2004).
- [7] M. Ma, R. M. Hill, *Superhydrophobic surfaces*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 11, 193–202, (2006).
- [8] A. Cassie and S. Baxter, *Wettability of Porous Surfaces*, Faraday Soc, **40**, 546-551, (1944).
- [9] R. N. Wenzel, *Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water*, Industrial and Engineering Chemistry, **28**, 988-994, (1936).
- [10] P. Atkins, L. Jones. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, (2006). p. 208-211.
- [11] N. M. S. Marins, R. P. Mota, P. A. P. Nascente, R. Y. Honda, N. C. Cruz, M. E. Kayama, K. G., Kostov, M. A. Algatti and E. C. Rangel, *Influência da Potência na Composição Química de filmes Depositados a Plasma a partir da mistura de Acetileno/Argônio*, RBAV, **28**, 15-19, 2009.
- [12] L. Barbieri, E. Wagner and P. Hoffmann, *Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles*, Langmuir **23**, 1723–1734, (2007).
- [13] R. Blossey, *Self-cleaning surfaces — virtual realities*, nature materials, **2**, 301-306, (2003).

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho, os processos ópticos efetuados pela exposição dos filmes de a-C:H sob radiação ultravioleta de alta energia, radiação ultravioleta de baixa energia, radiação gama de alta atividade e radiação gama de baixa atividade, promoveram modificações na superfície de filmes de carbono amorfo hidrogenado que puderam ser analisados através dos resultados de imagens das superfícies e de ângulos de contato aparente. Dentre esses processos ópticos a radiação de GBA e GAA com suas respectivas energias, de ordem superior a energia de UVAE, modificam de forma permanente a molhabilidade do filme e isto indica ordem de energias que podem ser mais exploradas futuramente. Além desses processos ópticos utilizados para modificar a superfície do filme de carbono amorfo hidrogenado, foram feitos bombardeamentos de íons de argônio a fim de esclarecer que o modelo de Wenzel, se aplica sobre esse filme de carbono amorfo hidrogenado produzido por técnica PECVD, nas condições aqui discutidas. Finalmente, como forma de continuidade deste trabalho, muitas outras condições de deposição ainda podem ser exploradas para definir os limites de validade do modelo de Wenzel, ou para definir um estado de transição entre os estados de Wenzel e Cassie. Como exemplo, deve-se buscar condições de alta pressão, onde filmes de a-C:H hidrofóbicos já foram crescidos e explorar condições diferentes de bombardeamento, como pressão do gás e energia dos íons de argônio, entre outras. Também, é importante estudar do grau de molhabilidade das superfícies do ponto de vista das ligações químicas interfaciais.