

Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado são depositados em materiais para melhorar ou acrescentar propriedades, como dureza, tenacidade e coeficiente de fricção, qualificando-os para o uso em diferentes áreas. Neste trabalho, foram crescidos filmes finos em uma câmara PECVD sob diferentes pressões e temperaturas, enquanto se mantinham fixos parâmetros como a proporção dos gases: 70% de acetileno e 30% de argônio, tempo de 60 minutos para cada deposição, distância de 20mm entre eletrodos e tensão de 600V. Os dados de ângulo de contato possibilitaram observar sua dependência com a temperatura e a pressão de deposição, resultando em filmes com características hidrofílicas e hidrofóbicas. A análise dos espectros gerados por espectroscopia Raman mostrou a intensidade, largura de meia altura e posição das bandas D e G, características de filmes de a-C:H e que indicam a desordem estrutural e topológica da superfície. A partir dos dados de microscopia confocal, se obteve resultados de rugosidade, espessura e taxa de deposição desses filmes. A análise por microscopia eletrônica de varredura indicou a formação de estruturas hierárquicas que influenciam no estado de molhabilidade desses filmes e que são identificadas com os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter.

Orientador: Júlio Miranda Pureza

JOINVILLE, 2016

ANO
2016

JAISON RODRIGO DA COSTA | A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA E
MOLHABILIDADE DE FILMES FINOS



UDESC

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA E MOLHABILIDADE DE FILMES FINOS

JAISON RODRIGO DA COSTA

JOINVILLE, 2016

JAISON RODRIGO DA COSTA

A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA E MOLHABILIDADE
DE FILMES FINOS

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física, da
Universidade do Estado de Santa
Catarina, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Júlio Miranda Pureza

JOINVILLE, 2016

C837a

Costa, Jaison Rodrigo da

A Influência da temperatura na estrutura e molhabilidade de filmes finos / Jaison Rodrigo da Costa. – 2016.

61 p. : il. ; 21 cm

Orientador: Júlio Miranda Pureza

Bibliografia: p.54-56

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2016.

1. Física. 2. Carbono Amorfo Hidrogenado. 3. Filmes Finos. 4. Molhabilidade.
5. Temperatura. I. Pureza, Júlio Miranda. II. Universidade do Estado de
Catarina. Programa de Pós- Graduação em Física. III. Título.

CDD 530 – 23.ed.

JAISON RODRIGO DA COSTA

**A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA E
MOLHABILIDADE DE FILMES FINOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em Física como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física na área de concentração "Física".

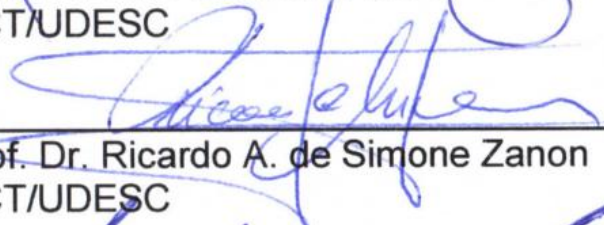
Banca Examinadora

Orientador:

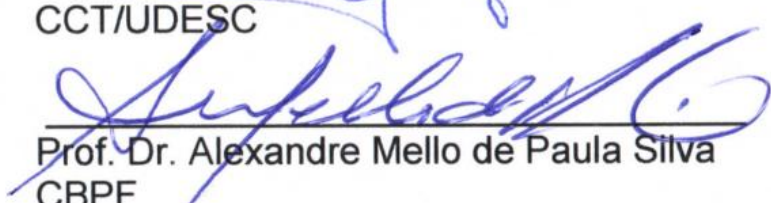


Prof. Dr. Julio Miranda Pureza
CCT/UDESC

Membros



Prof. Dr. Ricardo A. de Simone Zanon
CCT/UDESC



Prof. Dr. Alexandre Mello de Paula Silva
CBPF

Joinville, SC, 18 de março de 2016.

Aos meus amores Liana e Heitor!

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha amiga, companheira e esposa Liana, por todo o apoio, paciência, compreensão, por me ensinar a amar e por participar desse sonho que realizamos juntos.

Ao meu filho, Heitor, por me alegrar nos momentos difíceis e fazer com que mantivesse o objetivo. Por me apresentar uma forma única de amar e por me inspirar a ser uma pessoa melhor do que fui em todos os sentidos.

Aos meus pais, por me proporcionarem uma vida baseada em boas escolhas, pelo incentivo, apoio, pela educação e por me fazerem enxergar que posso chegar aos meus objetivos com muita persistência e honestidade.

Aos meus irmãos Cleber e Tayane, pelo companheirismo, amizade, incentivo e por se orgulharem e confiarem em mim.

Aos pequenos, Heitor (novamente), Malú (que está para nascer) e Henrique por me fazerem acreditar e ter esperança de que o mundo terá dias melhores.

Aos meus cunhados, cunhadas e sogros pelo apoio.

Ao professor Júlio Pureza, pela confiança e pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, me orientando no mestrado.

Ao professor Ricardo Zanon pelas conversas e orientações no laboratório.

À professora Mônica Lacerda pelas medidas de espectroscopia Raman.

À professora Marilena Folgueras pelas medidas obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao professor Fragalli pela amizade, companheirismo e pelo trato com os alunos, sendo fonte inspiradora como pessoa e como profissional.

Aos meus amigos e colegas de Mestrado: Rafael Marques, Flávio, Marcio, Paulo e Kelli pelos bons momentos, pelos encontros, pelos cafés e troca de experiências.

À CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado são depositados em materiais para melhorar ou acrescentar propriedades, como dureza, tenacidade e coeficiente de fricção, qualificando-os para o uso em diferentes áreas. Neste trabalho, foram crescidos filmes finos em uma câmara PECVD sob diferentes pressões e temperaturas, enquanto se mantinham fixos parâmetros como a proporção dos gases: 70% de acetileno e 30% de argônio, tempo de 60 minutos para cada deposição, distância de 20mm entre eletrodos e tensão de 600V. Os dados de ângulo de contato possibilitaram observar sua dependência com a temperatura e a pressão de deposição, resultando em filmes com características hidrofílicas e hidrofóbicas. A análise dos espectros gerados por espectroscopia Raman mostrou a intensidade, largura de meia altura e posição das bandas D e G, características de filmes de a-C:H e que indicam a desordem estrutural e topológica da superfície. A partir dos dados de microscopia confocal, se obteve resultados de rugosidade, espessura e taxa de deposição desses filmes. A análise por microscopia eletrônica de varredura indicou a formação de estruturas hierárquicas que influenciam no estado de molhabilidade desses filmes e que são identificadas com os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter.

Palavras chave: Carbono Amorfo Hidrogenado, Filmes Finos, Molhabilidade, Temperatura, pressão.

ABSTRACT

Thin films of hydrogenated amorphous carbon are deposited on materials to improve or add properties, such as hardness, toughness and coefficient of friction that qualify for use in different areas. In this work, thin films were grown in a PECVD chamber at different pressures and temperatures, while other parameters were kept fixed, such as the proportion of gases: 70% of acetylene and 30% of argon, time of 60 minutes for each deposition, distance of 20mm between electrodes, and 600V. Contact angle data allowed us to observe its dependence on the temperature and deposition pressure, resulting in films with hydrophilic and hydrophobic characteristics. The analysis of the spectra produced by Raman spectroscopy showed the intensity, full width at half maximum of D and G bands, film characteristics of a-C: H and which indicate the structural and topological disorder surface. From confocal microscopy allowed us to obtain roughness, thickness and deposition rate of these films. The analysis in the scanning electron microscope indicated the formation of hierarchical structures that influence the state of wettability of these films, which can be related to Wenzel and Cassie and Baxter models.

Key-words: Hydrogenated Amorphous Carbon, Thin Films, Wettability, Temperature, Pressure.

Lista de Figuras

FIGURA 2.1: REPRESENTAÇÃO DAS FORMAS DE HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO.	15
FIGURA 2.2: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO DIAMANTE.	16
FIGURA 2.3: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO GRAFITE.	16
FIGURA 2.4: DIAGRAMA DA FASE TERNÁRIA DO CARBONO, COM OS TIPOS DE CARBONO AMORFO EM FUNÇÃO DAS HIBRIDIZAÇÕES.....	17
FIGURA 2.5: ESQUEMA COM OS SISTEMAS DE DEPOSIÇÃO E SUAS VARIANTES.	19
FIGURA 2.6: RELAÇÃO ENTRE ÂNGULO DE CONTATO E ESTADO DE MOLHABILIDADE DOS FILMES FINOS.	23
FIGURA 2.7: REPRESENTAÇÃO DAS FORÇAS AGINDO NAS PARTÍCULAS DA SUPERFÍCIE.....	24
FIGURA 2.8: TENSÕES SUPERFICIAIS E SUAS RESPECTIVAS INTERFACES.	24
FIGURA 2.9: GOTA DE UM LÍQUIDO NO ESTADO DE MOLHABILIDADE DE CASSIE-BAXTER E WENZEL.....	25
FIGURA 2.10: ESQUEMA DOS COMPONENTES DO MEV.	29
FIGURA 2.11: REPRESENTAÇÃO PARA OS ESPALHAMENTOS: (A) RAMAN STOKES, (B) RAYLEIGH, (C) RAMAN ANTI- STOKES.	30
FIGURA 3.1: VISTA ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO VIA PECVD UTILIZADO NO TRABALHO.....	31
FIGURA 3.2: SUPORTES DE CERÂMICA À ESQUERDA E DE TEFLON À DIREITA.	32
FIGURA 3.3: CURVA DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO.	33
FIGURA 3.4: CURVA DE PASCHEN PARA A DISTÂNCIA DE 20MM ENTRE OS ELETRODOS PARA UMA MISTURA DE 30% DE ARGÔNIO E 70% DE ACETILENO.....	34
FIGURA 3.5: CONDIÇÃO DOS SUBSTRATOS: A) DE AÇO CARBONO 1020 USINADO; B) POLIDO; C) COM FILME DE A-C:H JÁ DEPOSITADO.....	34
FIGURA 3.6: ÂNGULO DE CONTATO OBTIDO POR MEIO DO TENSÍMETRO ÓPTICO.	36
FIGURA 3.7: IMAGEM TOPOGRÁFICA GERADA PELA OBJETIVA DE 40X DO MICROSCÓPIO CONFOCAL.	37
FIGURA 3.8: IMAGEM GERADA PELO MICROSCÓPIO CONFOCAL DO DEGRAU ENTRE SUBSTRATO E FILME.	38
FIGURA 3.9: GRÁFICO DO DEGRAU DO FILME. A DIFERENÇA ENTRE AS LINHAS TRACEJADAS EM VERMELHOS REPRESENTA A ESPESSURA DO FILME.	38
FIGURA 3.10: CURVA CARACTERÍSTICA DOS DADOS COLHIDOS POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	39
FIGURA 3.11: ESPECTRO DAS BANDAS D E G.	39
FIGURA 3.12: COMPARAÇÃO ENTRE IMAGENS COM DIFERENTES APROXIMAÇÕES (A DA ESQUERDA COM 5.000X E DA DIREITA COM 10.000X) DA MESMA AMOSTRA.....	40
FIGURA 4.1: COMPORTAMENTO DA ESPESSURA E DA TAXA DE DEPOSIÇÃO COM A PRESSÃO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS.	41
FIGURA 4.2: GRÁFICO DA RUGOSIDADE EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE DEPOSIÇÃO.....	43
FIGURA 4.3: IMAGEM GERADA EM UMA ANÁLISE DO MEV DE UM FILME CRESCIDO A TEMPERATURA AMBIENTE E A 1,4 TORR DE PRESSÃO.....	43
FIGURA 4.4: FILME DEPOSITADO A 1,6 TORR DE PRESSÃO E 175°C DE TEMPERATURA, ANALISADO NO MEV APRESENTA UMA ESTRUTURA ISOLADA NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA.	44
FIGURA 4.5: TAMANHO DOS GRÃOS FORMADOS NA AMOSTRA DEPOSITADA A 1,6 TORR E A 175°C.....	44
FIGURA 4.6: GRÁFICO DO COMPORTAMENTO DAS MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO COM A VARIAÇÃO DE PRESSÃO E TEMPERATURA.	45

FIGURA 4.7: FATORES QUE DESLOCAM OS PICOS DAS BANDAS D E G.	46
FIGURA 4.8: EVOLUÇÃO DA RAZÃO I_D/I_G COM A TEMPERATURA.	47
FIGURA 4.9: EVOLUÇÃO DO FWHM DAS BANDAS D E G COM A TEMPERATURA.....	48
FIGURA 4.10: DESLOCAMENTO DA BANDA G EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	49
FIGURA 4.11: POSIÇÃO DA BANDA G VS QUANTIDADE DE HIDROGÊNIO EM UM FILME DE A-C:H.	50

Lista de Tabelas

TABELA 2.1: COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO CARBONO AMORFO COM AS REFERÊNCIAS DO DIAMANTE, GRAFITE E POLIETILENO.....	17
TABELA 3.1: TEMPERATURA DO REATOR NO CRESCIMENTO DE FILMES FINOS.....	33
TABELA 3.2: PARÂMETROS ADOTADOS PARA O CRESCIMENTO DOS FILMES FINOS DE A-C:H.....	35

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 O CARBONO	15
2.2 CARBONO AMORFO HIDROGENADO	16
2.3 TÉCNICAS PARA O CRESCIMENTO DE FILMES	18
2.4 PLASMA.....	20
2.5 FILMES DE A-C:H	21
2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE A-C:H.....	22
2.6.1 Ângulo de Contato e Molhabilidade	23
2.6.1.1 Equação de Young	24
2.6.1.2 Modelo de Wenzel	26
2.6.1.3 Modelo de Cassie e Baxter	27
2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
2.6.3 Microscopia Confocal	29
2.6.4 Espectroscopia Raman	29
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	31
3.1 DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA (PECVD)	31
3.2 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS PARA O CRESCIMENTO DE FILMES FINOS	32
3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	34
3.4 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO	35
3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	36
3.5.1 Ângulo de Contato e Molhabilidade	36
3.5.2 Rugosidade	37
3.5.3 Espectros Raman	39
3.5.4 Análise da Estrutura Superficial	40
4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO CRESCIMENTO DE FILMES FINOS.....	41
4.1 TOPOGRAFIA E PERFILOMETRIA	41
4.2 ÂNGULO DE CONTATO E ESTADO DE MOLHABILIDADE.....	45
4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	46
4.3.1 Razão I_D/I_G	47
4.3.2 FWHM.....	47
4.3.3 Deslocamento Raman	49
5 CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS	55
ANEXO A: RESULTADOS EXPERIMENTAIS	61

1 INTRODUÇÃO

A escolha de materiais a aplicações específicas provém de critérios baseados em características desejáveis associadas a cada uso. Em diversas situações não é possível identificar um material com o conjunto completo de características mecânicas adequadas, de tal forma que é necessário o uso de revestimentos para melhoria das propriedades do material, embora ganhos em determinadas propriedades mecânicas possam vir associados a perdas em outras características do material original (Callister, 2012).

O estudo e desenvolvimento de revestimentos são essenciais para melhorar as características dos materiais, de tal modo que, ao longo das duas últimas décadas, tem-se intensificado o estudo e desenvolvimento de técnicas para a caracterização dos revestimentos e dos conjuntos revestimento/substrato (Musil, 2000). Por exemplo, em um motor, os pistões estão constantemente em atrito e devem ter alta resistência para garantir a integridade do equipamento.

Filmes finos são revestimentos de espessura reduzida, da ordem de nanômetros a micrometros, com padrões organizacionais complexos e alta densidade de compactação, permitindo seu uso em inúmeras aplicações, como proteção de componentes eletrônicos, recobrimento de vidros arquiteturais, de lentes de óculos, painéis solares, entre outras (Föll, 2009).

Um filme, além de acrescentar propriedades ao material que recobre, o protege e pode vir a ser isolante, condutor, semicondutor, hidrofóbico, hidrofílico, refletor, com baixa adesão de poeira, aumentando assim a vida útil do componente ao qual recobre.

As lentes de câmeras fotográficas e de óculos são recobertas por uma película antirreflexo, os painéis solares são recobertos por filmes que absorvem os raios solares auxiliando no processo de armazenando da energia. Discos rígidos e circuitos eletrônicos são recobertos por filmes finos para proteção.

Deste modo, é grande a expectativa envolvendo os filmes com novas e inovadoras características, o que estimula pesquisas na área (Föll, 2009; Robertson, 2002; Martins et al., 2007).

A capacidade de reter líquidos ou não, é uma propriedade muito importante dos filmes e essa característica leva o nome de molhabilidade, definida pelo ângulo de contato com a gota do líquido molhante. Quando o ângulo for maior que 90° , a gota não molha a superfície, caracterizando o estado hidrofóbico; quando o ângulo for menor que 90° , o estado é hidrofílico, indicando maior afinidade com a superfície (Gao, 2009; Wenzel, 1936; Cassie e Baxter, 1944).

Os filmes finos geralmente são produzidos via CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e PVD (*Physical Vapor Deposition*), ambos realizados em câmaras de vácuo.

Os processos em CVD consistem na introdução de gases no interior da câmara em vácuo. Esses reagentes são submetidos à diferença de potencial (*ddp*) implicando na quebra das moléculas gerando plasma, por meio de um campo elétrico que direciona esses íons aos substratos. Os íons, por meio de nucleação, formam finas películas que recobrem o substrato (Ohring, 1991). Os filmes depositados por este método são, por exemplo, semicondutores de carbono e o silício amorfo.

Os processos de PVD podem ser classificados conforme a técnica utilizada, como por exemplo, evaporação e pulverização. A evaporação térmica consiste no aquecimento do material até que seja alcançada a fase vapor, essa evaporação pode ser realizada por efeito Joule, por feixe de elétrons, entre outros. Na pulverização, o material do alvo sólido é bombardeado por partículas energéticas levando os átomos do alvo a serem ejetados e direcionados para o substrato, através de um campo elétrico, formando o filme fino (Ohring, 1991).

Neste trabalho, utilizamos a técnica de PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition), processo associado ao CVD, depositando filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) em substrato aquecido. Esses filmes de a-C:H possuem hibridizações do tipo sp , sp^2 e sp^3 , variando a concentração de hidrogênio. As ligações do tipo sp^3 são mais fortes, sendo características de filmes com redes cristalinas mais bem definidas do que os filmes com maior quantidade de ligações do tipo sp^2 que possuem deformações na rede cristalina.

A concentração de hidrogênio define o tipo de filme, com alto teor os filmes são poliméricos (*PLC*), filmes com teor intermediário são do tipo diamante (*DLC*) ou do tipo grafite (*GLCH*). Em cada um desses tipos de filmes predomina um tipo de ligação. No *DLC*, dominam as ligações sp^3 , já nos *GLCH's* predominam as ligações sp^2 (Robertson, 2002; Casiragui et al. 2004, Casiragui, et al. 2005).

Os filmes DLC possuem propriedades próximas às do diamante, ou seja, alta dureza, alto nível organizacional, já os GLCH possuem características parecidas com as do grafite, como baixa dureza, condutividade elétrica, com aplicações na eletrônica (Robertson, 2002; Clay et al. 1998).

Tanto as concentrações de ligações sp^2 ou sp^3 quanto as de hidrogênio, influenciam na estrutura dos filmes depositados e podem ser atribuídas ao controle dos parâmetros de deposição, como temperatura e pressão (Robertson, 2002).

A temperatura pode influenciar a taxa de deposição do filme no substrato, segundo Mutsukura e Saitoh, o aumento da temperatura implica numa diminuição na taxa de deposição. Sendo que esta influência é maior entre a temperatura ambiente e 200°C. Porém, verificou-se que a mesma taxa de deposição aumenta com o aumento da pressão (Mutsukura e Saitoh, 1996).

Por outro lado, McCauley e seus colaboradores verificaram que a taxa de deposição aumenta com o aumento da temperatura, utilizando concentrações de 1% de metano (CH₄) e 99% de Argônio (Ar) (McCauley et al, 1996). Isso se deve ao fato da taxa de deposição ter uma dependência maior com atmosferas ricas em hidrogênio (Capote, 2003).

Este trabalho tem por objetivo caracterizar filmes finos de a-C:H depositados em substratos sob diferentes temperaturas e pressões em uma câmara de PECVD, através das técnicas de medida de molhabilidade, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e a microscopia confocal. Essas técnicas e a revisão bibliográfica serão detalhadas no *segundo capítulo*.

No *terceiro capítulo* serão apresentados os parâmetros e as técnicas experimentais empregados para a realização do presente trabalho, e em seguida, no *quarto capítulo*, serão apresentados os resultados e a discussão com sua respectiva análise.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, será exposta uma revisão da literatura sobre o carbono, filmes finos de materiais carbonosos, métodos e técnicas de deposição e caracterização empregadas no presente trabalho.

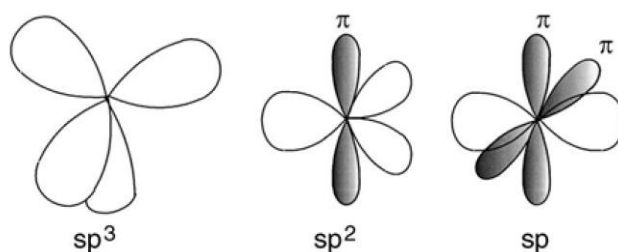
2.1 O CARBONO

O carbono é um dos elementos mais abundantes no universo, o isótopo mais estável ^{12}C , representa 98,892% do carbono terrestre, que é encontrado na fase sólida à temperatura ambiente. Este elemento pode formar vários tipos de compostos por conta da sua facilidade em ligar com outros elementos e com ele mesmo por meio de ligações covalentes (Química Viva, 2015).

O carbono pode ser encontrado na natureza em diferentes formas alotrópicas, como grafite, diamante, fulerenos e nanotubos, que possuem estrutura molecular bem organizada e cristalina. Entretanto, podem apresentar uma estrutura mais desorganizada e com baixo grau de cristalinidade sendo este o carbono amorfo, sendo facilmente encontrado em nosso cotidiano na composição de pneus, tintas, papel carbono e no carvão comum.

Essa capacidade do carbono em formar uma variedade de estruturas tanto organizadas quanto desorganizadas, se deve às ligações serem promovidas por ligações covalentes hibridizadas. São três as possíveis hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 . Todas essas hibridizações (Figura 2.1) são compostas por uma ligação *sigma* (σ) e ligações *pi* (π), sendo a quantidade de ligações π indicada pelo sobreíndice na letra p.

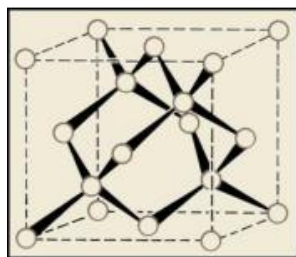
Figura 2.1: Representação das formas de hibridização do carbono.



Fonte: Robertson, 2002.

O diamante possui estrutura cúbica de face centrada (Figura 2.2) sendo, em sua totalidade, formado por ligações do tipo sp^3 e caracterizado pela alta dureza, inflexibilidade e por ser isolante térmico.

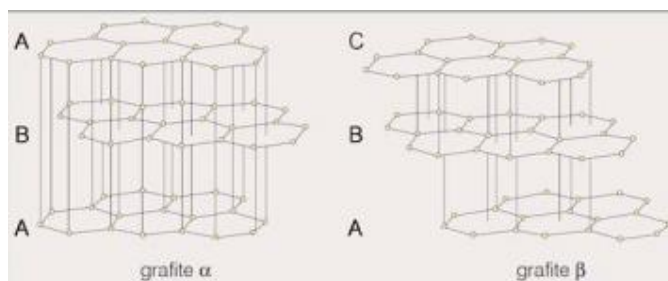
Figura 2.2: Representação da estrutura do diamante.



Fonte: Química Nova na Escola, 1996.

Já o grafite é composto por ligações sp^2 que formam redes planas hexagonais (Figura 2.3), cuja ligação entre os planos é fraca (tipo π), permitindo que as redes deslizem umas sobre as outras, caracterizando o grafite como um ótimo lubrificante sólido (Ferrari e Robertson, 2004).

Figura 2.3: Representação da estrutura do grafite.



Fonte: Química Nova na Escola, 1996.

O carbono amorfo é constituído pelas três formas de hibridização, formando uma estrutura fina e desordenada.

2.2 CARBONO AMORFO HIDROGENADO

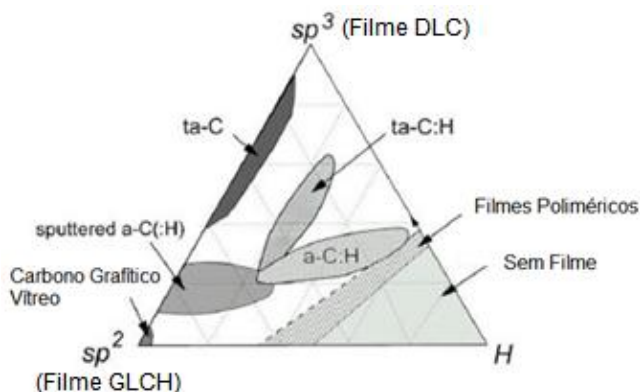
Estruturas amorfas são definidas pela desorganização na estrutura, ou seja, possui uma rede cristalina indefinida, que podem até apresentar aglomerados cristalinos, porém em pequenas quantidades desprezíveis.

O carbono amorfo é definido por meio de sua concentração de ligações σ e π , dessa forma se ele possui maiores concentrações de ligações sp^3 , apresenta características semelhantes às do diamante e recebe o nome de Carbono tipo diamante (*Diamond Like Carbon - DLC*). Da mesma forma, se ele possuir maiores quantidades de ligações sp^2 , suas características serão similares às do grafite, sendo nomeado como Carbono hidrogenado tipo grafite (*Graphite Like a-C:H - GLCH*) (Buijnsters, 2009).

Quando o carbono amorfo recebe concentrações de hidrogênio, ele recebe o nome de carbono amorfo hidrogenado. O carbono e o hidrogênio originam diferentes estruturas,

como exposto no diagrama ternário do carbono amorfo (Figura 2.4).

Figura 2.4: Diagrama da fase ternária do carbono, com os tipos de carbono amorfo em função das hibridizações.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016, adaptado de Robertson, 2002.

É possível observar que o carbono amorfo se divide em grupos:

- Carbono amorfo tetraédrico (ta-C);
- Carbono amorfo hidrogenado tetraédrico (ta-C:H);
- Carbono amorfo hidrogenado com baixo teor de hidrogênio;
- Carbono amorfo hidrogenado com teor intermediário de hidrogênio;
- Carbono amorfo polimérico (PLC).

A tabela 2.1, apresenta algumas características desses grupos em que se divide o carbono amorfo, tais como percentual de hidrogênio e de ligações do tipo sp^3 , densidade e dureza.

Tabela 2.1: Comparação das propriedades do carbono amorfo com as referências do diamante, grafite e polietileno.

Tipo	sp^3 (%)	H (%)	Densidade (g/cm ³)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3,515	100
Grafite	0	0	2,267	
ta-C	80 a 88	0	2,1	80
a-C:H Duro	40	30 a 40	1,6 a 2,2	10 a 20
a-C:H Macio	60	40 a 50	1,2 a 1,6	> 10
ta-C:H	70	30	2,4	50
Polietileno	100	67	0,92	0,01

Fonte: Produção do próprio autor, 2016, adaptado de Robertson, 2002.

Apesar da alta concentração de ligações sp^3 (em *DLC*) ou sp^2 (em *GLCH*), a desordem estrutural característica de estruturas amorfas não desaparece, pois está relacionada a imperfeições na estrutura cúbica dos filmes *DLC* ou nos anéis dos filmes de *GLCH* (Robertson, 2002).

2.3 TÉCNICAS PARA O CRESCIMENTO DE FILMES

Neste tópico descreveremos as técnicas associadas ao crescimento de filmes finos de forma resumida para termos uma visão geral dos métodos, pois das técnicas que discutiremos, utilizamos apenas o *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) – reator CVD assistido por plasma neste trabalho.

Estruturas amorfas ou cristalinas são obtidas por meio de deposição de filmes finos sobre substratos de base, tal que suas propriedades dependem da concentração de ligações sp^2 e sp^3 e do teor de hidrogênio incorporado ao filme. Essas concentrações dependerão dos parâmetros escolhidos para a deposição: pressão, temperatura do substrato, tipo e concentração dos gases, etc.

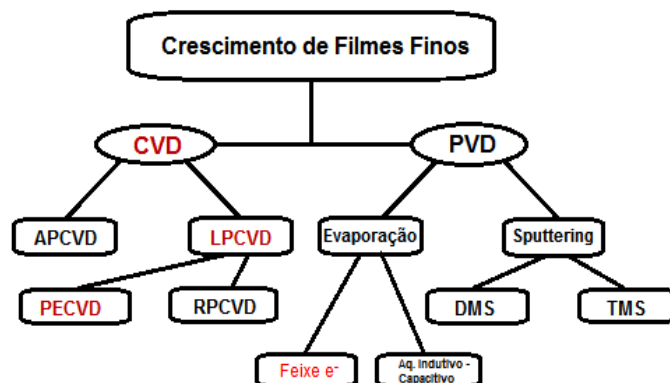
Desta forma, é possível, por exemplo, obter filmes duros e com baixo coeficiente de atrito, sendo possível ainda a incorporação de outros átomos durante a deposição, sendo o hidrogênio o mais utilizado.

A fabricação desses filmes acontece em câmaras de deposição por diferentes técnicas, as principais são a deposição química na fase vapor, do inglês *Chemical Vapor Deposition* (CVD), e a deposição física na fase vapor, do inglês *Physical Vapor Deposition* (PVD).

No processo via PVD átomos de carbono são arrancados de um alvo sólido (de grafite) por elevação da temperatura ou por átomos de alta energia, sendo que o material ejetado adere ao substrato colocado em oposição ao alvo aquecido ou bombardeado. As espécies com alta energia utilizadas para bombardear o alvo, geralmente íons de Argônio, são gerados por plasma de descarga luminosa. Esse método permite ainda deposições multi-camada com a utilização de múltiplos alvos.

No processo via CVD, moléculas de gases precursores são quebradas por plasma e os íons restantes depositam-se sobre os substratos e formam os filmes finos. Esses dois processos possuem cada um uma variedade de técnicas associadas, como vemos na figura 2.5.

Figura 2.5: Esquema com os sistemas de deposição e suas variantes.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Onde, para os processos em CVD, temos:

- APCVD: Reatores CVD à pressão atmosférica;
- LPCVD: Reatores CVD à baixa pressão;
 - ♦ PECVD: Reatores CVD assistido por plasma;
 - ♦ RPCVD: Reatores CVD com plasma remoto.

Para os sistemas PVD:

- Evaporação: Deposição via PVD por evaporação;
 - ♦ Feixe e^- : bombardeio por elétrons de alta energia;
 - ♦ Aq. Indutivo/Capacitivo: Aquecimento Indutivo/Capacitivo produzido por uma fonte de rádio frequência.
- Sputtering: Deposição via PVD por pulverização catódica;
 - ♦ DMS: *Diode Magnetron Sputtering*;
 - ♦ TMS: *Triode Magnetron Sputtering*.

Tanto o DMS, quanto o TMS utilizam ímãs permanentes ou eletroímãs a fim de originar um caminho fechado nas linhas de campo magnético em frente ao cátodo, assim aprisionando elétrons secundários implicando num aumento na taxa de ionização do plasma (Burakowski, 1999).

Em geral, filmes depositados por CVD são uniformes, possuem alta aderência e com baixa porosidade, tal que a velocidade de deposição é controlada pela pressão, temperatura e atividade dos reagentes.

A característica fundamental dos reatores CVD assistidos por plasma, ou simplesmente PECVD, é que a energia é suprida tanto termicamente quanto por plasma gerado por rádio frequência. No plasma ocorre dissociação, ionização e excitação das espécies que são direcionadas ao substrato por um campo elétrico gerado entre placas paralelas. Geralmente o porta substrato encontra-se posicionado na parte superior da

câmara, assim o campo elétrico é direcionado para cima, garantindo maior qualidade aos filmes decorrentes do processo, pois dessa forma minimiza-se a aderência de subprodutos (espécies resultantes das reações, mas que não formam filme).

Entretanto, mesmo com o posicionamento do porta substrato na parte superior da câmara, pode ocorrer incorporação do filme por hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, por exemplo, sendo que o excesso desses subprodutos pode acarretar em fissuras e má aderência do filme ao substrato (Tatsch, 2015).

O processo de crescimento de filmes de a-C:H e a descrição do equipamento de PECVD serão comentados respectivamente no *item 2.5* e no *capítulo 3*.

2.4 PLASMA

O aumento de temperatura de uma substância implica em estados vibracionais mais intensos das moléculas que compõem a substância, fazendo com que a matéria passe do estado com organização molecular mais compacto até estados menos organizados, como os que ocorrem nas transições de fase do estado sólido para o líquido e do líquido para o gasoso. Já no estado gasoso e com o constante aumento do aquecimento, o sistema adquire energia suficiente para romper as moléculas e ainda ionizar o gás, formando o plasma (Ohring, 1991).

O plasma é um processo contínuo de aquecimento, apresentando características distintas do gás. A premissa básica é que o aquecimento do gás provoca a dissociação das moléculas constituintes, ionizando-as e transformando esse gás em plasma contendo partículas carregadas (Oliveira, 2008).

O plasma é eletricamente neutro, pois procura se manter na melhor condição de estabilidade, e apesar de manter a geração de íons e elétrons livres, ele se encontra em uma condição de neutralidade de cargas o que significa que dentro do plasma existe a mesma densidade de elétrons e íons em todos os pontos sob a influência do campo (Sherman, 1987).

Embora as partículas não apresentem um limite, elas não estão livres e essa grande presença de portadores de carga torna o plasma eletricamente condutor, respondendo a campos eletromagnéticos, podendo formar estruturas como filamentos e raios.

Na natureza, o plasma é observado por meio da aurora boreal, devido às partículas eletricamente carregadas, constituintes de ventos solares, que colidem com a alta atmosfera, sendo direcionadas pelo campo magnético terrestre. A colisão entre as partículas que compõem os ventos solares e as partículas dos gases da atmosfera faz com que essas partículas atmosféricas fiquem ionizadas devido às altas energias

envolvidas. Com a ionização, os elétrons são ejetados com energia suficiente para ionizar outras partículas, formando um efeito cascata. Essas partículas excitadas emitem luz quando retornam a seu estado fundamental, causando grande efeito visual denominado de Aurora Boreal no hemisfério Norte e Aurora Austral no hemisfério Sul (Stern, 1995).

O plasma é gerado quando submetido a energias suficientemente altas para ionizar as espécies constituintes. Em laboratório é possível produzir plasma à temperatura ambiente, utilizando uma fonte de energia elétrica para excitar as partículas. O plasma gerado nestas condições é chamado de plasma a frio ou plasma de baixa pressão (Ohring, 1991).

As ondas eletromagnéticas transportam energia que é transferida ao sistema, que estando em baixa pressão aceleram os elétrons livres aumentando sua energia cinética. A energia desses elétrons livres é transferida por meio de colisões às espécies constituintes do gás, dando origem ao processo de ionização. A exposição de um material a um ambiente com espécies reativas e energéticas, altera suas propriedades físicas e químicas de superfície formando uma película, ou seja, um filme fino sobre o material exposto.

2.5 FILMES DE a-C:H

Neste trabalho, foi utilizado PECVD para obtenção dos filmes de a-C:H e a necessidade de uma fonte de átomos e íons de carbono e hidrogênio que é suprida pelos gases precursores. Após a quebra das moléculas em íons, o processo de formação de filmes é dividido em etapas:

- Adsorção: as espécies freiam por meio de interações eletrostáticas e térmicas, aderindo ao substrato aquecido;
- Nucleação: átomos adsorvidos encontram-se e estabelecem ligações;
- Formação de Ilhas: as ligações realizadas na etapa anterior formam ilhas isoladas;
- Coalescência: os núcleos formados na etapa anterior entram em contato;
- Formação dos Filmes: espécies ativas que compõem o filme adquirem estrutura formando uma película recobre o substrato formando os filmes finos.

No sistema PECVD, as fontes fornecedoras de energia necessária para decompor as espécies gasosas que serão as precursoras do filme depositado, são o plasma e o substrato aquecido. O plasma é originado por meio de um campo eletromagnético gerado

por uma diferença de potencial entre duas placas paralelas, gerando elétrons livres na região da descarga e sendo caracterizado por uma região luminescente.

Esses elétrons, sob influência do campo elétrico, ganham energia para dissociar e ionizar as moléculas por meio de colisões. O plasma procura se manter estável, apesar de conservar a geração de íons e elétrons livres, mantém-se neutro sustentando dentro de si a mesma densidade de elétrons e íons (Sherman, 1987).

As espécies ativas que irão compor o filme podem adquirir estrutura antes ou quando chegam ao substrato. Quando a estrutura é formada antes de chegar ao substrato, a reação química é chamada de homogênea e os filmes apresentam baixa aderência e densidade com alta concentração de defeitos. Em contrapartida, quando as espécies ativas concluem a reação no momento em que alcançam a superfície do substrato, a reação química é dita heterogênea, resultando em filmes aderentes, com alta pureza, mais uniformes, baixa porosidade, sendo este o processo desejável.

Os radicais, dentre outras espécies que surgem, são muito reativos, desse modo são facilmente adsorvidos pelo substrato. Possuem ainda alta aderência e são capazes de migrar sobre a superfície do substrato resultando em filmes uniformes e aderentes.

Ao mesmo tempo, o substrato sofre o bombardeamento de íons ocorrendo um rearranjo dessas espécies e as reações físico-químicas com outras espécies favorecem o crescimento dos filmes. O rearranjo das espécies está relacionado com a temperatura do substrato (Rocha, 2007).

Porém, não são apenas essas as espécies que compõem o filme, impurezas devido a subprodutos e a formação de outras espécies durante o processo também passam a compor a película. Dependendo da concentração dessas impurezas, o resultado da deposição pode acarretar em filmes de pouca aderência e com trincas. Embora seja uma situação comum, o controle dos parâmetros de deposição deve melhorar a qualidade e as características desejáveis aos filmes depositados.

2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE A-C:H

As caracterizações de filmes finos em geral podem ser realizadas por diversas técnicas que variam de acordo com o objetivo da pesquisa e finalidade de uso. Os filmes de a-C:H utilizados neste trabalho, foram caracterizados de acordo com o objetivo do trabalho e conforme a disponibilidade de equipamentos. As técnicas utilizadas foram a medida de molhabilidade, microscopia confocal, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman.

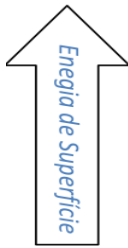
2.6.1 Ângulo de Contato e Molhabilidade

Uma gota apresenta diferentes formas para diferentes superfícies em que se espalha, uma vez que o modo como a gota se acomoda depende das interações entre ela e a superfície. Por meio do ângulo de contato entre a gota a superfície, podemos determinar o grau de molhabilidade do material.

A molhabilidade de um material é obtida por meio das tensões superficiais associadas à sua energia superficial, pois são elas que produzem um maior espalhamento ou aderência da gota na superfície. Este efeito das tensões é investigado por meio da medida do ângulo de contato entre a gota do líquido e a superfície que pode apresentar diferentes estados de molhabilidade (Ma e Hill, 2006).

Podemos então definir a molhabilidade como a capacidade da superfície de reter ou não as moléculas de um líquido. Quando a gota se espalha na superfície, dizemos que esta é hidrofílica, no caso oposto, quando a gota toma a forma de uma esfera, a superfície é chamada de hidrofóbica. Tal distinção é caracterizada pelo ângulo de contato como podemos verificar na figura 2.6.

Figura 2.6: Relação entre ângulo de contato e estado de Molhabilidade dos filmes finos.

Ângulo de Contato	Estado de Molhabilidade	Energia
$\theta < 40^\circ$	Superhidrofílico	
$40^\circ < \theta < 90^\circ$	Hidrofílico	
$90^\circ < \theta < 120^\circ$	Hidrofóbico	
$\theta > 120^\circ$	Superhidrofóbico	

Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

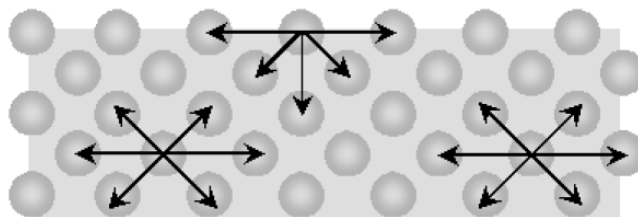
O ângulo de contato depende da relação entre as forças adesivas e coesivas do líquido, que respectivamente são a força que faz com que a gota se espalhe e a força que faz com que a gota se mantenha no formato esférico com o menor contato possível com a superfície.

De acordo com o princípio de menor energia, a natureza tende sempre a um estado de menor energia. Na superfície dos materiais as moléculas de um líquido tende a ocupar uma região de menor energia, ou seja, procuram uma região onde as forças atrativas e repulsivas estejam em equilíbrio.

Então, quando uma gota é colocada em um uma superfície, sua área superficial

deforma-se de acordo com a tensão superficial de todas as interfaces envolvidas chegando a um estado de equilíbrio. Essas interfaces formam um sistema termodinâmico, considerando que tanto suas pressões quanto as temperaturas sejam constantes, nesses casos o estado de equilíbrio corresponde ao estado de minimização da Energia Livre de Gibbs (Wainberg, 2014). Portanto, na superfície, as partículas estão sob ação de forças dirigidas apenas para dentro, conforme figura 2.7.

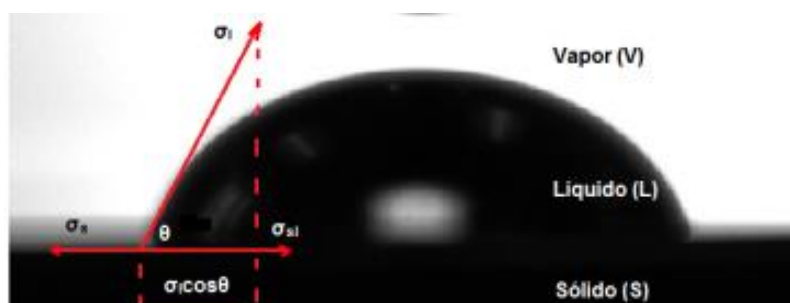
Figura 2.7: Representação das forças agindo nas partículas da superfície.



Fonte: Adaptado de Höfelmann, 2011.

Essas partículas na superfície estão numa região de maior energia, a essa energia na superfície denominamos tensão superficial. Tais forças descritas acima são oriundas das interfaces: líquido/sólido, líquido/vapor e sólido/vapor, onde o vapor geralmente é o ar atmosférico, como na figura 2.8.

Figura 2.8: Tensões superficiais e suas respectivas interfaces.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Em 1805, Thomas Young descreveu este fenômeno, apresentando uma equação (2.8) que fornece as tensões superficiais em uma situação de equilíbrio no limite das três fases.

2.6.1.1 Equação de Young

Considerando a gota em uma superfície lisa, para calcularmos a Energia Livre de Gibbs é necessário conhecermos a variação da área superficial de cada gota (ΔA_{xy}) e a variação do comprimento em cada uma delas (ΔL_{xy}). Dessa forma, a gota que se espalha pela superfície é descrita como:

$$\Delta A_{xy} = \Delta L_{xy} \quad (2.1)$$

O comprimento da interface sólido/vapor diminui na mesma taxa em que a interface sólido/líquido aumenta:

$$\Delta L_{SL} = -\Delta L_{SV} = \Delta L \quad (2.2)$$

A variação da interface líquido/vapor é calculada num pequeno intervalo de tempo e aproximada como:

$$\Delta L_{LV} = \Delta L \cos \theta \quad (2.3)$$

A Energia Livre de Gibbs é escrita como:

$$\Delta G = \sigma_{SV}\Delta L_{SV} + \sigma_{LV}\Delta L_{LV} + \sigma_{SL}\Delta L_{SL} \quad (2.4)$$

$$\Delta G = -\sigma_{SV}\Delta L + \sigma_{LV}\Delta L \cos \theta + \sigma_{SL}\Delta L \quad (2.5)$$

$$\Delta G = (-\sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cos \theta + \sigma_{SL})\Delta L \quad (2.6)$$

No equilíbrio, a Energia Livre de Gibbs é zero, ou seja, $\Delta G = 0$:

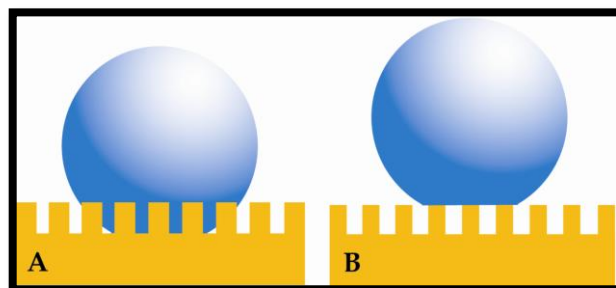
$$0 = (-\sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cos \theta + \sigma_{SL})\Delta L \quad (2.7)$$

Chegamos então à Equação de Young:

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (2.8)$$

O modelo de Young não considera a rugosidade do material, entretanto seu modelo é ainda muito utilizado, servindo inclusive de base para outros dois modelos, o de Wenzel e o de Cassie e Baxter que consideram a rugosidade da amostra na análise da molhabilidade. No modelo de Wenzel a gota penetra nos vales formados pela rugosidade do material, já no modelo de Cassie e Baxter a gota se assenta sobre os picos, não penetrando nos vales. A figura 2.9 representa os modelos de Cassie-Baxter.

Figura 2.9: Gota no estado de molhabilidade de: a) Wenzel e b) Cassie-Baxter.



Fonte: Watson, 2011.

2.6.1.2 Modelo de Wenzel

Um dos primeiros trabalhos a fim de caracterizar a influência da rugosidade da superfície na molhabilidade, foi publicado por Robert N. Wenzel em 1936. No modelo de Wenzel a gota penetra nos vales da superfície rugosa, e segundo este modelo, a rugosidade faz com que as propriedades de molhabilidade dos sólidos sejam potencializadas, seja a superfície sendo hidrofílica ou hidrofóbica (Wenzel, 1936).

Supondo uma superfície totalmente lisa, adicionando rugosidade a ela, sua área de superfície aumentará para um valor A_R . Uma gota avançando por uma superfície $D\Delta L$, percorrerá uma área ΔAL_{SLW} na interface sólido/líquido. A interface líquido/vapor (ΔAL_{LVW}) estará sujeita à mesma variação do caso liso (ΔAL), então:

$$\Delta AL_{LVW} = \Delta AL_{LV} \quad (2.9)$$

A variação da interface sólido/vapor (ΔAL_{SVW}) aumenta com a diminuição da variação da interface sólido/líquido (ΔAL_{SLW}), ou seja:

$$\Delta AL_{SVW} = -\Delta AL_{SLW} \quad (2.10)$$

Considerando que a tensão superficial de cada uma das interfaces não depende da rugosidade, em termos da variação da Energia Livre de Gibbs, temos:

$$\Delta G = \sigma_{SV}\Delta L_{SVW} + \sigma_{LA}\Delta L_{LAW} + \sigma_{SL}\Delta L_{SLW} \quad (2.11)$$

Substituindo as equações (2.9) e (2.10) em (2.11), temos:

$$\Delta G = -\sigma_{SV}\Delta AL_{SLW} + \sigma_{LV}\Delta AL_{LV} + \sigma_{SL}\Delta L_{SLW} \quad (2.12)$$

$$\Delta G = (\sigma_{SL} - \sigma_{SV})\Delta L_{SLW} + \sigma_{LV}\Delta AL_{LV} \quad (2.13)$$

A relação entre ΔL_{SLW} e ΔAL_{LV} é obtida por meio da aproximação de Wenzel, que supõe:

$$\frac{\Delta L_{SLW}}{\Delta L_{SL}} = \frac{A_R}{A} = r_w \geq 1 \quad (2.14)$$

Portanto, a equação (2.13), fica:

$$\Delta G = (\sigma_{SL} - \sigma_{SV})r_w\Delta L_{SL} + \sigma_{LV}\Delta AL_{LV} \quad (2.15)$$

Substituindo (2.1), (2.2) e (2.3) em (2.15), temos:

$$\Delta G = [(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})r_w + \sigma_{LV} \cos \theta_w]D\Delta L \quad (2.16)$$

Novamente no equilíbrio, a variação da Energia Livre de Gibbs é nula ($\Delta G = 0$).

$$(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})r_w + \sigma_{LV} \cos \theta_w = 0 \quad (2.17)$$

$$\cos \theta_w = \frac{(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})}{\sigma_{LV}}r_w \quad (2.18)$$

Utilizando a equação (2.8), temos:

$$\cos \theta_W = r_w \cos \theta_Y \quad (2.19)$$

Lembrando que o ângulo θ_Y é o ângulo de contato real numa superfície lisa, já θ_W é o ângulo de contato aparente para o estado de Wenzel. Quando o parâmetro r_w é igual a 1, o Modelo de Wenzel equivale ao Modelo de Young, ou seja, descreve o ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície lisa.

Quando uma superfície é hidrofílica ($\theta < 90^\circ$), temos que $\cos \theta_W > \cos \theta$ implicando em um ângulo de contato aparente menor que o ângulo de contato real. Para uma superfície hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$), vale a relação $\cos \theta_W < \cos \theta$, ou seja, o ângulo aparente é menor que o ângulo real. Esses resultados corroboram com a proposição do Modelo de Wenzel que afirma que a rugosidade potencializa as características de molhabilidade da superfície de um material.

2.6.1.3 Modelo de Cassie e Baxter

Outro modelo que investiga a molhabilidade de superfícies rugosas é de Cassie e Baxter. Proposto em 1944, esse modelo propõe que a gota não penetre nos vales, fique suspensa formando bolsões de ar sob a gota. Dessa forma, a área de contato entre líquido e sólido diminui, matematicamente, temos a relação:

$$\phi_a = 1 - \phi_s \quad (2.20)$$

Nessa relação, ϕ_a representa a fração da área de contato da gota com os bolsões de ar e ϕ_s é a área de contato da gota com a superfície. A variação das áreas das interfaces representadas por ΔA , seguidas de seu subíndice indicando a interface, então, a partir da Energia Livre de Gibbs:

$$\Delta G = \sigma_{SV} \Delta A_{SVCB} + \sigma_{LV} \Delta A_{LVCB} + \sigma_{SL} \Delta A_{SLCB} \quad (2.21)$$

Com o espalhamento da gota, a interface sólido/vapor vai diminuindo com o aumento da interface sólido/líquido. Considerando um fator de rugosidade r_s decorrente da área da parte molhada ser igual ou maior que sua projeção plana (Shirtcliffe et al, 2010). Sabendo que a gota avança sobre uma área $D\Delta L$, temos a relação:

$$-\Delta A_{SVCB} = \Delta A_{SLCB} = r_s \phi_s D\Delta L \quad (2.22)$$

Devemos ainda, considerar a nova interface líquido/vapor proveniente dos bolsões de ar criados abaixo da gota, de forma que a variação total de sua área é:

$$\Delta A_{LVCB} = \phi_a D\Delta L + \cos \theta_{CB} D\Delta L \quad (2.23)$$

De acordo com as equações (2.22) e (2.23), a equação (2.21) pode ser reescrita como:

$$\Delta G = \sigma_{SV}(-r_s \phi_s D\Delta L) + \sigma_{LV}(\phi_a D\Delta L + \cos \theta_{CB} D\Delta L) + \sigma_{SL} r_s \phi_s D\Delta L \quad (2.24)$$

$$\Delta G = (\sigma_{SL} - \sigma_{SV})r_s\phi_s D\Delta L + \sigma_{LV}D\Delta L(\phi_a + \cos \theta_{CB}) \quad (2.25)$$

No limite equilíbrio, $\Delta G = 0$. Portanto:

$$(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})r_s\phi_s + \sigma_{LV}(\phi_a + \cos \theta_{CB}) = 0 \quad (2.26)$$

$$\sigma_{LV}(\phi_a + \cos \theta_{CB}) = (\sigma_{SV} - \sigma_{SL})r_s\phi_s \quad (2.27)$$

$$\cos \theta_{CB} = \frac{(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})}{\sigma_{LV}}r_s\phi_s - \phi_a \quad (2.28)$$

Com as equações (2.8) e (2.20), reescrevemos (2.28) da seguinte forma:

$$\cos \theta_{CB} = r_s\phi_s \cos \theta_Y + \phi_s - 1 \quad (2.29)$$

Para uma superfície lisa $r_s = 1$ (Shirtcliffe e outros, 2010) e $\phi_s = 1$, pois a área de contato da gota com a superfície (ϕ_s) corresponde a 100% da área molhada.

Analisando a equação de Cassie-Baxter (2.29), quando $\theta_Y > 90^\circ$ e $r_s = r_w$, então $\theta_{CB} > \theta_W > \theta_Y$ e a superfície torna-se mais hidrofóbica. Quando $\phi_a = 0$, então $\theta_{CB} = \theta_W$, mas somente se $r_s = r_w$, caso contrário deve-se calcular o ângulo de contato por meio da equação de Wenzel (Banerjee, 2008).

2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

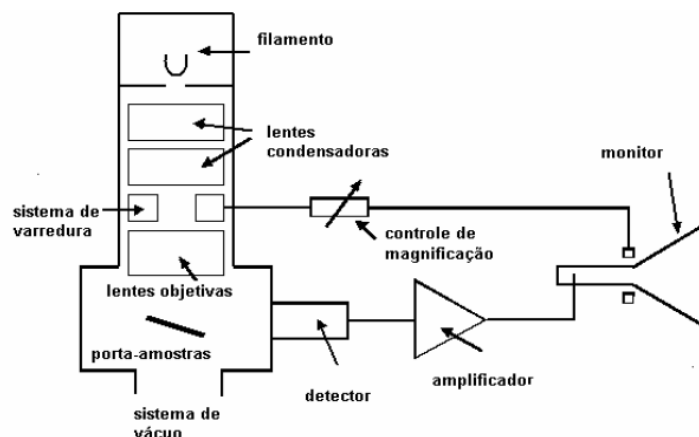
A principal característica de um microscópio é tornar visível, objetos com pequenas dimensões que não podemos enxergar a olho nu, sendo a lupa e o microscópio óptico os instrumentos mais convencionais para este aumento.

Na microscopia óptica o objeto é iluminado com luz visível ou luz ultravioleta e a imagem é então formada, porém, possui um aumento máximo de 2000 vezes, tornando imperceptíveis detalhes na escala micro e nanométrica. Na técnica de microscopia eletrônica de varredura utilizam-se feixe de elétrons ao invés da luz visível.

Como descrito em 1925 no trabalho fundamental de De Broglie, o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia, que pode ser transmitida para outras partículas por meio de um campo elétrico acelerador, ou seja, aumenta a luminosidade. Os elétrons podem ser focalizados por campos eletromagnéticos, podendo formar imagens, torna-se então um ótimo instrumento para o aumento de imagens com ótima resolução.

Isso torna o MEV capaz de obter imagens com ampliações de até 300.000 vezes de objetos sólidos, sendo capaz de fornecer características morfológicas e identificar a composição química da amostra. A figura 2.10 mostra um esquema para os componentes do MEV.

Figura 2.10: Esquema dos componentes do MEV.



Fonte: Dedavid, 2007.

Nessa técnica, os elétrons são gerados a partir do aquecimento de filamentos de tungstênio. O feixe de elétrons varre a superfície da amostra, e os elétrons secundários e/ou retro-espalhados são captados e transmitem a imagem para o monitor. A profundidade depende da energia com que as partículas atingem o detector e também da natureza da amostra.

2.6.3 Microscopia Confocal

Nos anos 50, Marvin Minsky em seu pós-doutorado na Universidade de Harvard, desenvolveu o conceito básico da microscopia confocal, o que passou despercebido em função das limitações tecnológicas da época, já que não existiam computadores capazes de processar os dados e nem fontes de luz intensas apropriadas para formar as imagens.

Os microscópios confocais tornaram-se instrumentos cada vez mais utilizados com o desenvolvimento tecnológico, porém seu princípio de funcionamento continua sendo o mesmo desenvolvido por Minsky.

A análise realizada pelo equipamento é não invasiva, pois não há contato com a amostra, mantendo-a intacta. O equipamento faz a varredura da amostra por meio de um laser e de um escâner que fazem cortes ópticos e montam as imagens, agrupando esses cortes, em imagens 3D, gerando parâmetros de rugosidade e espessura.

2.6.4 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica que vem sendo utilizada nos vários ramos da ciência para caracterização de materiais. Foi concebida pelo físico indiano Chandrasekhar Venkata Raman, que descreveu seu princípio físico em um artigo publicado na revista Nature em 1928 com Kariamanickam Srinivasa Krishnan, trabalho que rendeu o prêmio Nobel em Física de 1930 (Official Nobel Prize Biography, 2015).

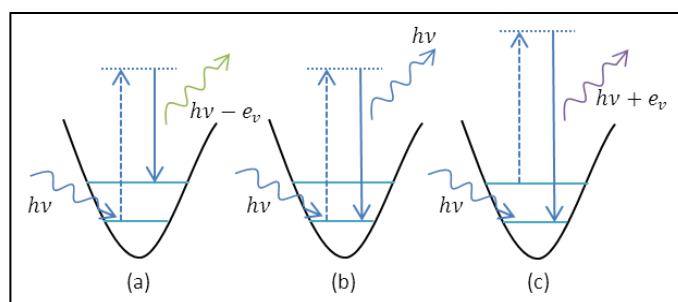
O espalhamento ocorre quando os fótons advindos de um feixe laser interagem com a matéria transferindo parte de sua energia para a mesma. A radiação eletromagnética se propaga como onda, mas interage com a matéria como partícula, o

fóton. Neste caso, a radiação pode ser reemitida integralmente ou absorvida parcialmente e em seguida reemitida, ou seja, a interação pode ser do tipo elástica ou inelástica. Os espalhamentos elástico e inelástico são chamados de Rayleigh e Raman, respectivamente.

Para o caso inelástico, quando a radiação excita os átomos de certo nível de energia a outro, após liberarem a energia excedente, os átomos assumem um novo nível de energia, acima do nível de energia de origem. Esse tipo de espalhamento recebe o nome de Espalhamento Raman Stokes.

Ainda para o caso inelástico, quando a radiação excita os átomos de um nível a outro, após a liberação da energia excedente, os átomos assumem um nível de energia abaixo daquele nível originário. Esse espalhamento é o Espalhamento Raman Anti-Stokes. A representação dos espalhamentos para uma melhor compreensão encontra-se na figura 2.11.

Figura 2.11: Representação para os espalhamentos: (a) Raman Stokes, (b) Rayleigh, (c) Raman Anti-Stokes.



Fonte: Grupo de Espalhamento Raman – UFBA.

Então o espalhamento Raman ocorre quando um fóton incidente recebe ou transfere energia para a molécula. No primeiro caso a energia inicial é menor que a energia final; já para o outro caso, a energia inicial é maior que a energia final.

Para ocorrer o espalhamento Raman, dois fenômenos devem acontecer:

- A frequência do fóton incidente deve coincidir com a frequência de vibração dos modos normais da molécula;
- O fóton incidente gerar um momento de dipolo elétrico variável na molécula.

O espalhamento Raman mede o deslocamento no comprimento de onda e a intensidade da radiação eletromagnética espalhada pelo material, o espectro gerado por cada material é único, como um tipo de “impressão digital” da amostra. Para a interpretação desse espectro, é necessário conhecer os modos normais de vibração da substância analisada, pois serão estes modos que são excitados pelo laser e formam o espectro.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

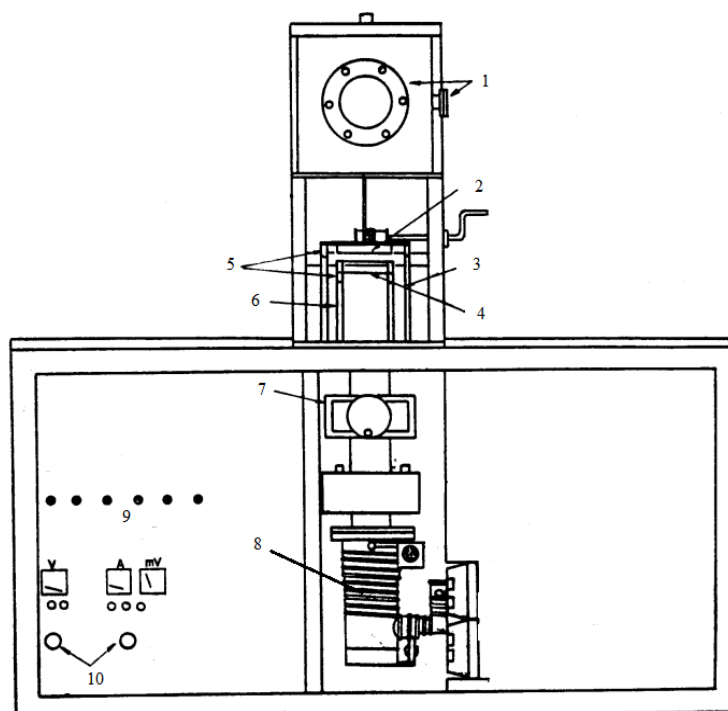
Neste capítulo são apresentadas as técnicas e procedimentos utilizados neste trabalho, tanto para o crescimento dos filmes quanto para sua caracterização.

3.1 DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA (PECVD)

Por conta da excitação das espécies atômicas e moleculares envolvidas no processo que constituem o plasma e gera luminosidade, a técnica de PECVD também é conhecida como descarga luminescente (*glow discharge*) (Fragalli, 1994).

Esta técnica nos permite crescer filmes de a-C:H a partir da ionização de gases precursores no reator, por meio da descarga elétrica entre dois eletrodos posicionados paralelamente na horizontal. A descarga elétrica origina o plasma que dissocia e ioniza as espécies moleculares, íons de carbono e de hidrogênio são formados no processo aderindo ao substrato e formando os filmes de a-C:H. Na figura 3.1, temos um esquema do equipamento de PECVD do Laboratório de Óptica da UDESC:

Figura 3.1: Vista esquemática do sistema de deposição via PECVD utilizado no trabalho.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016 adaptado de Fragalli, 1994.

Os componentes do sistema de deposição estão numerados de acordo com a figura 3.1, sendo:

1. Janelas de vidro do reator;
2. Aquecedor e porta substrato;
3. Suporte do porta substrato;
4. Grades;
5. Suportes de cerâmica;

6. Suporte de grades;
7. Registro de gaveta;
8. Bomba difusora Airco Termescal
9. Válvulas de liberação de gases;
10. *Variac* para o aquecedor do porta-substrato.

Os suportes de cerâmica foram projetados especialmente para esta pesquisa replicando os suportes isolantes de teflon utilizados em trabalhos anteriores (figura 3.2). A substituição desses suportes de teflon pelos de cerâmica foi incentivada pelo fato de que, neste trabalho aquecemos a câmara para as deposições, além do crescimento de filmes à temperatura ambiente.

Figura 3.2: Suportes de cerâmica à esquerda e de teflon à direita.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

O sistema possui ainda uma bomba mecânica de vácuo Edwards E2M18, dois medidores de pressão, de baixo e alto vácuo: Edwards Pirani e Baratron da marca MKS, modelo 122A. Além desses componentes, temos o controlador de fluxo MKS de 4 canais, uma fonte de tensão de corrente contínua MDX-1K e um termopar de Chromel-Alumel conectado a um mili-voltímetro.

Esse sistema possibilita o crescimento de filmes de carbono amorfo hidrogenado, foco do nosso trabalho. Além disso, o sistema pode depositar outros tipos de filmes, mas isso dependerá do tipo de gás precursor.

3.2 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS PARA O CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

As temperaturas de operação foram definidas a partir do *variatic* ao qual é possível controlar a corrente elétrica que atravessa a resistência acoplada ao porta-substrato. Na montagem da câmara, o termopar Chromel-Alumel era fixado no porta-amostra e conectado ao mili-voltímetro, portanto a temperatura era medida em milivolts e então convertida em graus Celsius por meio de uma tabela de conversão. Além das temperaturas controladas pelo *variatic*, foram realizadas deposições à temperatura ambiente. Na tabela 3.1 são discriminados os valores de corrente elétrica e suas respectivas temperaturas em milivolt e em graus Celsius.

Tabela 3.1: Temperatura do reator no crescimento de filmes finos.

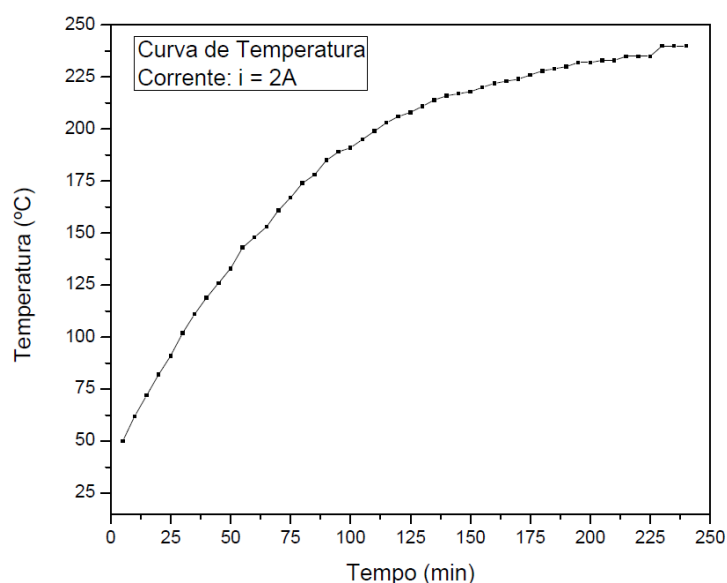
Corrente Elétrica (A)	Temperatura (mV)	Temperatura (°C)
-	0,8	22*
1,0	3,4	85
1,5	7,1	175
2,0	9,9	245

*Temperatura ambiente.

Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Um dos testes foi realizado a fim de obtermos o tempo necessário para que a temperatura estabilizasse, já que esse foi um parâmetro inserido neste trabalho e de vital importância. Uma curva de temperatura (figura 3.3) foi obtida para a maior temperatura, onde o tempo foi medido de 5 em 5 minutos.

Figura 3.3: Curva de temperatura em função do tempo.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

A temperatura demorou cerca de 4 horas para estabilizar, como se pode observar no gráfico acima, os testes e as deposições que se seguiram foram feitos após a temperatura estabilizar para garantirmos o controle desse parâmetro.

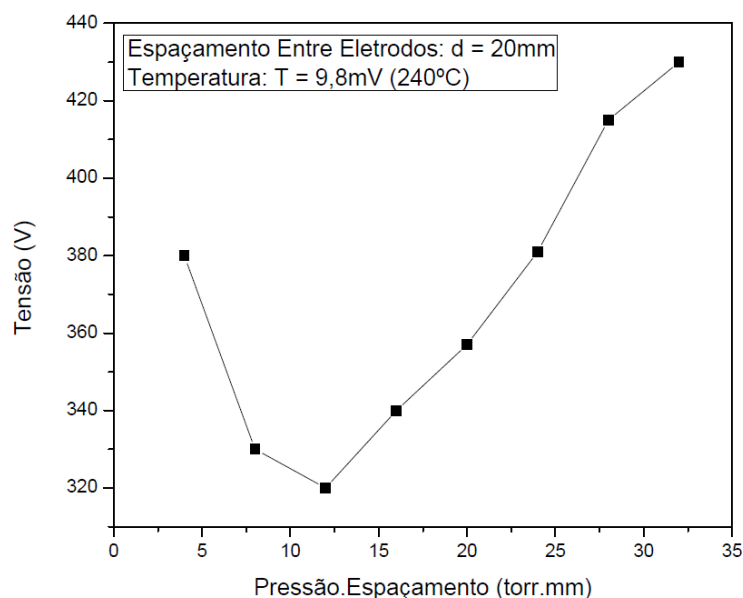
Outro parâmetro que foi definido nos testes pré-deposição, foi a distância entre os eletrodos do reator e os testes foram realizados para diferentes distâncias, de 20mm, 25mm e 30mm.

A distância utilizada foi a de 20mm, pois foi a distância com menor tensão de ruptura dielétrica, o que nos garantiu melhor estabilidade do plasma. O efeito da tensão de ruptura em gases em função da pressão e da distância dos eletrodos paralelos à

temperatura constante foi estudado por Frederichi Paschen em 1889 (Paschen, 1889; Lisovski et al, 2000).

Paschen descobriu que essa tensão de ruptura dielétrica dos gases era função do produto da distância entre os eletrodos e da pressão, desse modo obtivemos uma curva de tensão para diferentes pressões, mantendo constantes o percentual de gases (30% de argônio e 70% de acetileno), e a temperatura do reator, como mostra a figura 3.4.

Figura 3.4: Curva de Paschen para a distância de 20mm entre os eletrodos para uma mistura de 30% de argônio e 70% de acetileno.

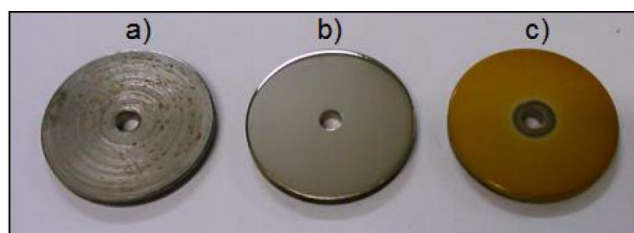


Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os substratos utilizados na pesquisa são de aço carbono 1020 de uma polegada, por 2,5mm de espessura que foram lixados com auxílio de uma lixadeira metalográfica com diferentes granulações, de 100, 240, 400, 600 e 1200. Depois de lixados, os substratos eram lavados com água deionizada e secados em um secador elétrico. Posteriormente eram polidos com um pano apropriado e com uma solução de alumina de 0,3 μ m. Então, os substratos eram lavados novamente com água deionizada e levados ao ultrassom, onde eram aquecidos em um banho de acetona. A condição dos substratos antes e depois da deposição pode ser conferida na figura 3.5.

Figura 3.5: Condição dos substratos: a) de aço carbono 1020 usinado; b) polido; c) com filme de a-C:H já depositado.



Fonte: Particheli, 2015.

O material escolhido para o substrato foi baseado nos estudos feitos em trabalhos anteriores (Particheli, 2015), onde foi constatado que as bandas características do carbono amorfo não eram obtidas no espectro Raman no substrato de silício, pois o pico do silício ocultava o pico do carbono amorfo que possui menor intensidade.

Os substratos eram fixados no porta-substrato, a câmara era selada e evacuada, sendo que para a deposição o sistema era evacuado pela bomba mecânica, chegando a uma pressão de $2,4 \times 10^{-2}$ torr (3,20 Pa), e então a bomba difusora era ligada baixando a pressão para $1,9 \times 10^{-5}$ torr ($2,5 \times 10^{-3}$ Pa).

As condições para o crescimento dos filmes quanto à pressão, tempo, temperatura e tensão podem ser conferidas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros adotados para o crescimento dos filmes finos de a-C:H.

Parâmetros de Deposição	
Pressão de Base (torr)	$1,9 \times 10^{-5}$ ($2,5 \times 10^{-3}$ Pa)
Pressão de Trabalho (torr)	0,4 – 0,8 – 1,2 – 1,4 – 1,6
Pressão de Trabalho (Pa)	53,3 – 106,6 – 160,0 – 186,6 – 213,3
Percentual de Gases	Ar: 30% e C ₂ H ₂ : 70%
Tempo (min)	60
Temperatura (°C)	22 – 175 – 245
Tensão (U)	600
Distância entre Eletrodos (mm)	20

Fonte: produção do próprio autor, 2016.

3.4 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

Após definidos os parâmetros e a preparação das amostras, o próximo passo é o processo de deposição, que apesar de simples, deve ser realizado com extrema cautela. Com a câmara preparada e limpa, os substratos eram fixados no porta-amostra e este posicionado dentro da câmara, apoiado sobre os suportes de cerâmica, os cabos da resistência são então parafusados na saída apropriada dentro da câmara. O termopar era parafusado no porta-amostra para que não houvesse risco de escapar durante o procedimento.

Em seguida, a câmara era selada e a bomba mecânica ligada até a pressão interna da câmara atingir $2,4 \times 10^{-2}$ torr (3,20 Pa), máximo permitido pelo equipamento, para que então pudessemos ligar a bomba difusora para obter uma pressão máxima de $1,9 \times 10^{-5}$

torr ($2,5 \times 10^{-3}$ Pa). Em paralelo a isso, o sistema de resfriamento e o de aquecimento do porta-amostra eram ligados.

O sistema de aquecimento é ligado fixando a corrente de acordo com a temperatura desejada. Por exemplo, com a corrente de 2,0 ampères se tem 245°C. Após esses procedimentos, é necessário esperar aproximadamente quatro horas para que o sistema estabilize pressão e temperatura.

Com o sistema estabilizado, os gases são liberados, primeiro o argônio e depois o acetileno, então é aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos para iniciar o processo de deposição com duração de 60 minutos. Com o processo de crescimento de filmes finos finalizado, ainda é necessário esperar ao menos duas horas para que o sistema resfrie para então desligar totalmente o equipamento. Feito isso, a câmara era aberta, as amostras são retiradas e embaladas, iniciando o procedimento de limpeza para uma nova deposição.

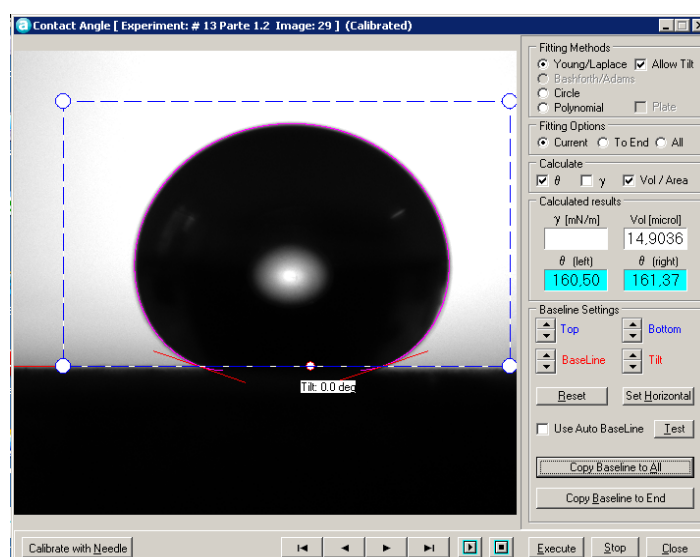
3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Após o crescimento dos filmes via PECVD, eles foram caracterizados quanto ao ângulo de contato e molhabilidade em um tensiômetro óptico; quanto à rugosidade, perfilometria e taxa de deposição no microscópio Confocal; mapeamento superficial no microscópio eletrônico de varredura; e quanto às suas características estruturais e químicas por Espectroscopia Raman.

3.5.1 Ângulo de Contato e Molhabilidade

A molhabilidade das amostras foi estudada via ângulo de contato utilizando o tensiômetro óptico da marca *KSV Instruments*, do modelo *Attension Cam 101*, permitindo obter imagens da gota de um líquido sobre a superfície da amostra por meio do software do equipamento, assim como vemos na figura 3.6.

Figura 3.6: Ângulo de contato obtido por meio do tensiômetro óptico.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

As imagens eram registradas imediatamente após a gota incidir sobre a superfície da amostra até assentar, ou seja, até o ângulo de contato estabilizar. Foram registradas 30 imagens com uma diferença de 1 segundo entre elas para cada gota, sendo que o software retornava dois valores para o ângulo de contato, o direito e o esquerdo, e o ângulo de contato dessa gota era obtido pela média aritmética desses dois valores.

Para cada amostra, 4 gotas de um líquido eram incididas por vez, de forma que o resultado final para o ângulo de contato, era obtido por meio da média aritmética dos 4 resultados.

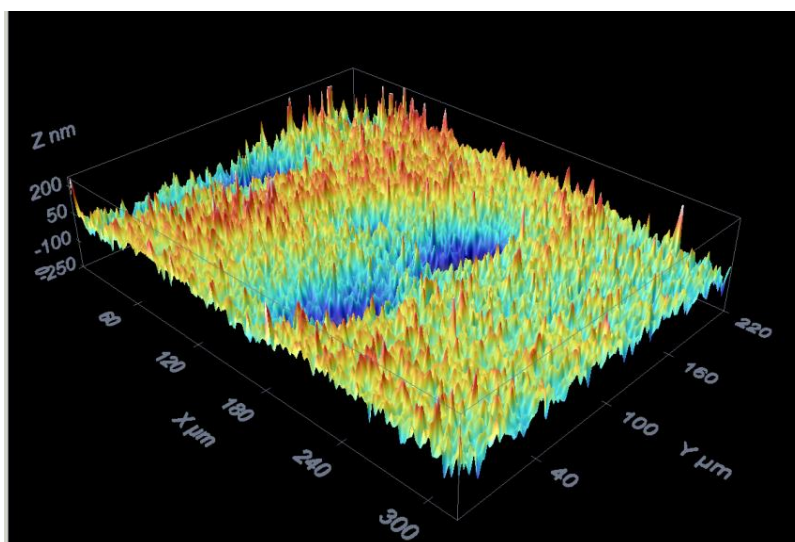
O número de imagens foi assim determinado, pois foi verificado que após esse tempo, a gota se assentava na superfície, não alterando seu ângulo de contato.

3.5.2 Rugosidade

A caracterização quanto à rugosidade, perfilometria e taxa de deposição foram realizadas no microscópio confocal *Leica DCM 3D*, operando com a lente objetiva de 40X. Foram obtidas quatro medidas para cada uma das amostras tanto para a rugosidade quanto para a espessura do filme. Essas medidas foram realizadas em diferentes partes da superfície do filme, sendo que o valor da rugosidade, e da espessura, eram uma média aritmética das quatro medidas.

A varredura realizada pela objetiva de 40X formava imagens topográficas em 3 dimensões da amostra, por meio do *software* do equipamento, como na figura 3.7.

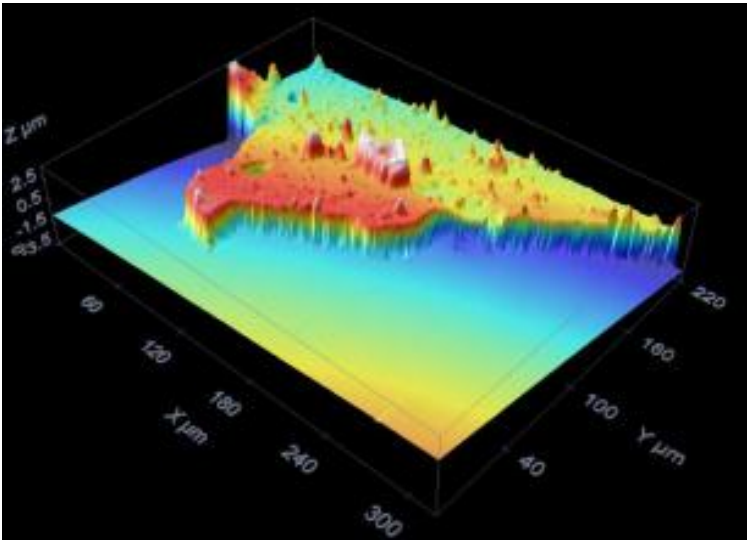
Figura 3.7: Imagem topográfica gerada pela objetiva de 40X do microscópio confocal.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

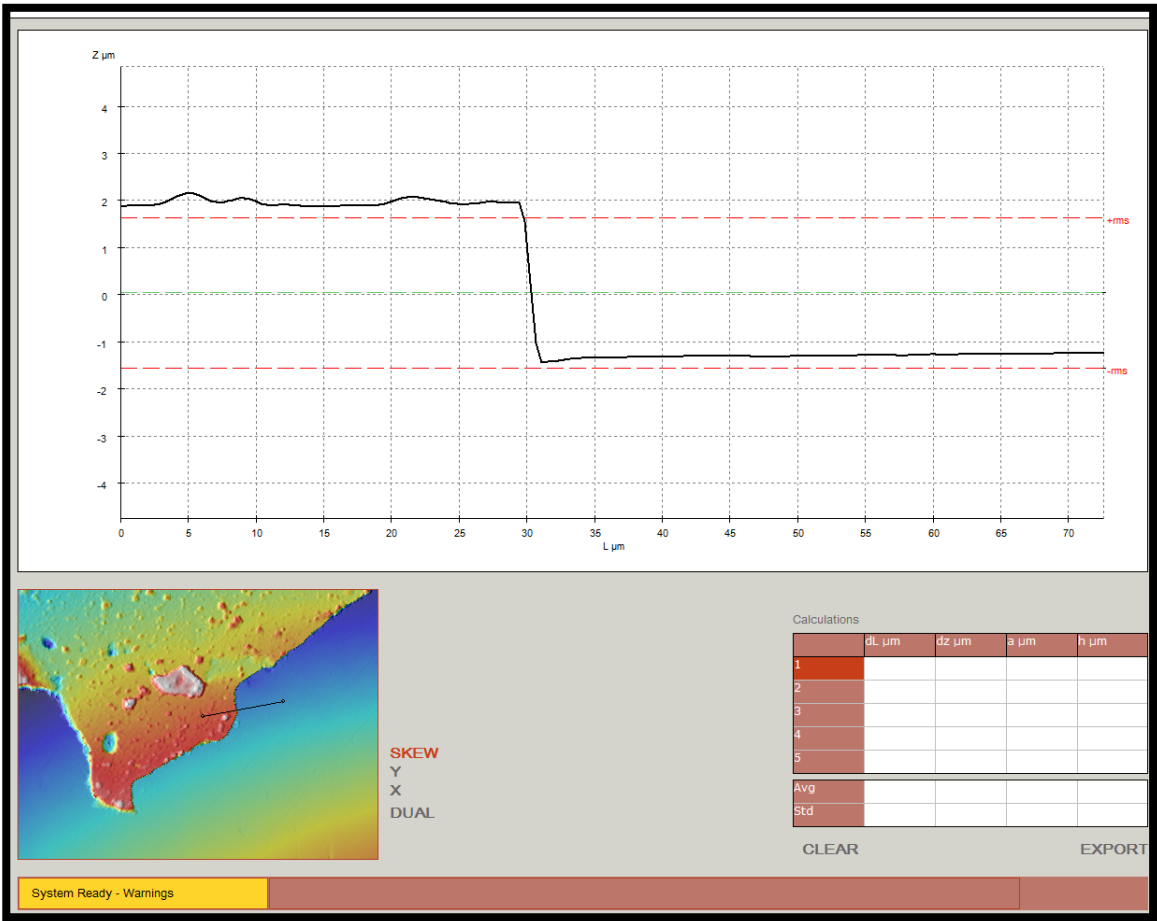
Após as medidas de rugosidade, foi retirada uma porção do filme a fim de expor o substrato formando um degrau, possibilitando a caracterização da espessura do material. Em seguida, as amostras foram posicionadas de tal forma que a objetiva deveria captar o degrau, assim sendo possível formar uma imagem como na figura 3.8 e um gráfico como na figura 3.9.

Figura 3.8: Imagem gerada pelo microscópio confocal do degrau entre substrato e filme.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Figura 3.9: Gráfico do degrau do filme. A diferença entre as linhas tracejadas em vermelho representa a espessura do filme.



Fonte: Produção do Próprio autor, 2016.

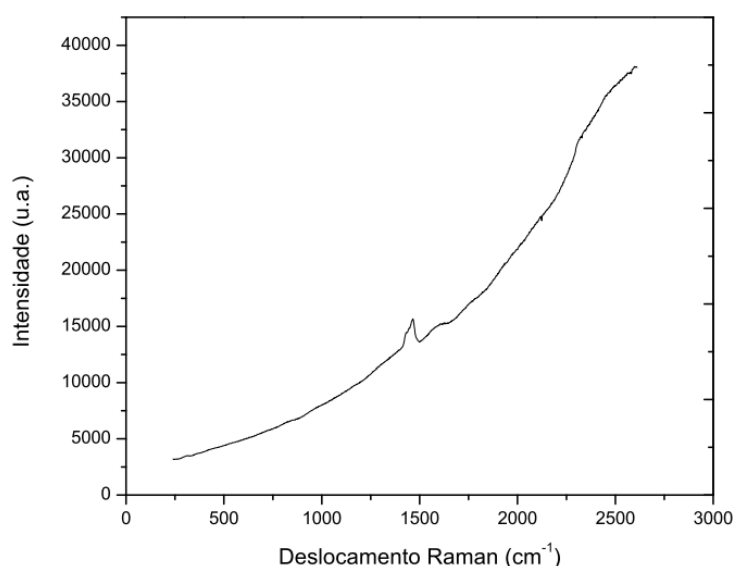
Com os valores da espessura foi calculada a taxa de deposição do filme sobre o substrato, dividindo o valor da espessura pelo tempo de deposição, ao qual utilizamos 60 minutos como padrão.

3.5.3 Espectros Raman

A análise e caracterização do espectro Raman das amostras foram realizadas no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) em parceria com a Universidade Federal do Rio de Janeiro – Polo Xerém (UFRJ). O equipamento utilizado foi um Horiba T64000 com comprimento de onda próximo ao azul em 488nm.

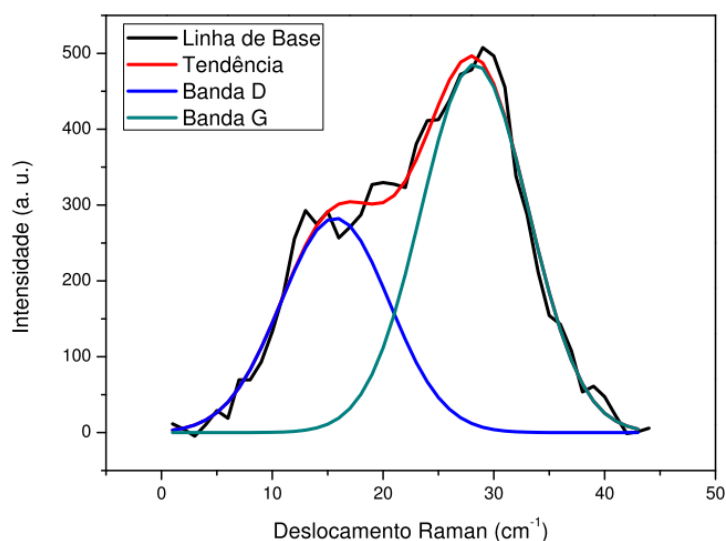
Os dados colhidos geraram um curva com formação de picos no centro dela, figura 3.10, por isso foi necessário tratar esses dados no software PeakFit para corrigir a linha de base e identificar a faixa de deslocamento adequada e selecionar a curva com melhor ajuste da curva experimental, fixando o número de picos, a fim de evidenciar e analisar as bandas D e G, características dos filmes de a-C:H, como podemos observar na figura 3.10.

Figura 3.10: Curva característica dos dados colhidos por meio da espectroscopia Raman.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Figura 3.11: Espectro das bandas D e G.



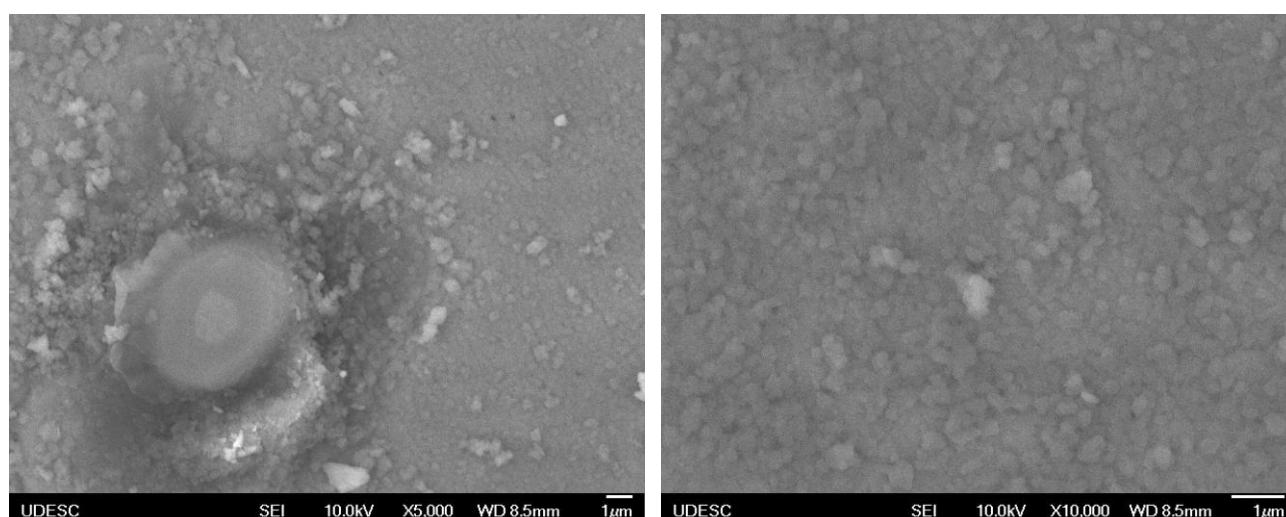
Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

3.5.4 Análise da Estrutura Superficial

A análise da superfície das amostras foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do CCT/UDESC. As imagens obtidas por meio do MEV nos possibilitou comparar a superfície de amostras cujos filmes foram depositados a diferentes pressões e temperaturas.

O operador inseria quatro amostras por vez no porta-amostra focando o microscópio para obter as primeiras imagens com aproximações de 2.000 vezes e posteriormente obtendo imagens com aproximações de 5.000, 10.000 e 20.000 vezes, como pode ser observado na figura 3.12.

Figura 3.12: Comparação entre imagens com diferentes aproximações (a da esquerda com 5.000X e da direita com 10.000X) da amostra depositada a temperatura ambiente com pressão de 1,4 torr.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Com este equipamento, podemos ainda medir o tamanho dos grãos dispostos na superfície, sendo que a formação de estruturas aglomeradas ou não na superfície pode influenciar no estado de molhabilidade da amostra caracterizando-a segundo os modelos de *Wenzel* e de *Cassie e Baxter*.

4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

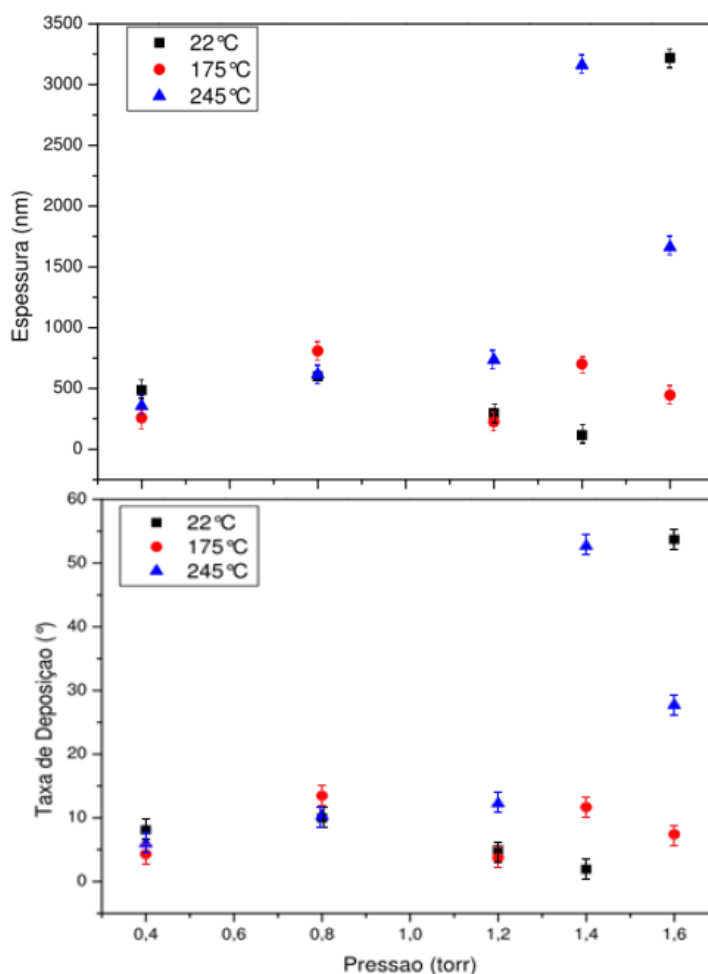
Neste capítulo os resultados da caracterização dos filmes são apresentados e discutidos. Primeiramente serão avaliados os resultados quanto à topografia e perfilometria obtidos por meio do microscópio confocal. Em seguida, examinaremos os dados resultantes dos ângulos de contato e estado de molhabilidade dos filmes. Por fim analisaremos os resultados obtidos por meio da espectroscopia Raman.

4.1 TOPOGRAFIA E PERFILOMETRIA

A análise topográfica e perfilométrica foram realizadas no microscópio confocal, equipamento que foi descrito no *item 2.6.3* e o procedimento para a obtenção dos dados foi detalhado no *item 3.5.2*.

A figura 4.1, mostra um comportamento que se repetiu para a espessura e a taxa de deposição dos filmes de a-C:H. A curva em preto representa as medidas relativas aos filmes crescidos à temperatura ambiente (22°C) e as curvas em vermelho e azul representam, respectivamente, os filmes depositados às temperaturas de 175°C e 245°C.

Figura 4.1: Comportamento da espessura e da taxa de deposição com a pressão para diferentes temperaturas.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016

É possível observar que à temperatura ambiente, os gráficos apresentam um pico que se destaca do restante e está situado na faixa de pressão de 1,6 torr. A temperatura de deposição parece deslocar este pico para a esquerda, situando-se agora na faixa de 1,4 torr. Este comportamento de queda após o máximo não foi observado à temperatura ambiente em função da instabilidade do plasma durante a deposição para pressões muito elevadas.

A taxa com que os filmes aderem ao substrato, ou seja, a taxa de deposição depende da energia cinética com que as espécies são geradas pelo plasma, que por sua vez depende da pressão de deposição e da diferença de potencial aplicada nos eletrodos.

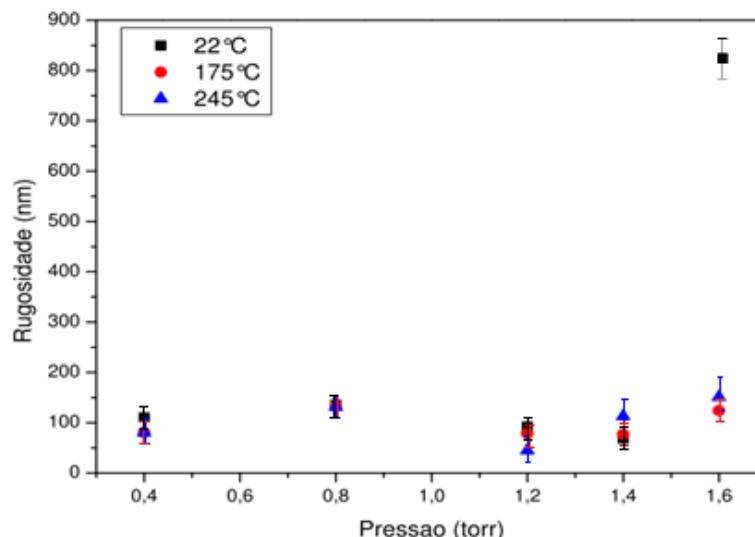
Depois de formadas, as espécies percorrem um caminho até chegarem ao substrato, e nesse percurso elas podem colidir com outras espécies perdendo parte da energia, entretanto este processo facilita a adesão ao substrato. As partículas que percorrem um livre caminho médio maior possuem maior energia e ao chegarem ao substrato acabam arrancando as partículas que estão se acomodando, dessa forma diminuindo a taxa de deposição (Chapman, 1980). Portanto, nas deposições à baixas pressões, onde o livre caminho médio das partículas é maior, o filme deve ser menos espesso quando comparado a outro depositado a maiores pressões.

Isso explica os picos apresentados na figura 4.1, pois observamos claramente que a baixas pressões a espessura e consequentemente a taxa de deposição são menores. O aumento da pressão e temperatura implica no acréscimo da energia cinética das espécies, aumentando o número de colisões e por consequência, diminuindo o livre caminho médio. Isso proporciona uma maior adesão das espécies ao substrato, resultando em filmes mais espessos.

Entretanto, o aumento da energia cinética em virtude do aumento da temperatura, pode ocasionar o arrancamento das espécies ainda em acomodação na superfície do substrato (Chapman, 1980). Isso pode explicar o fato de a altas temperaturas a espessura do filme diminuir expressivamente na faixa de pressão de 1,6 torr em relação aos valores para 1,4 torr.

Os filmes depositados apresentam um padrão de rugosidade, que independe da temperatura, exceto quando a pressão aumenta para 1,6 torr à temperatura ambiente de 22°C, apresentando um pico muito evidente como se pode observar na figura 4.2. A esta pressão, a temperatura manteve a rugosidade sem grandes alterações, não apresentando um pico destacado.

Figura 4.2: Gráfico da rugosidade em função da pressão de deposição.



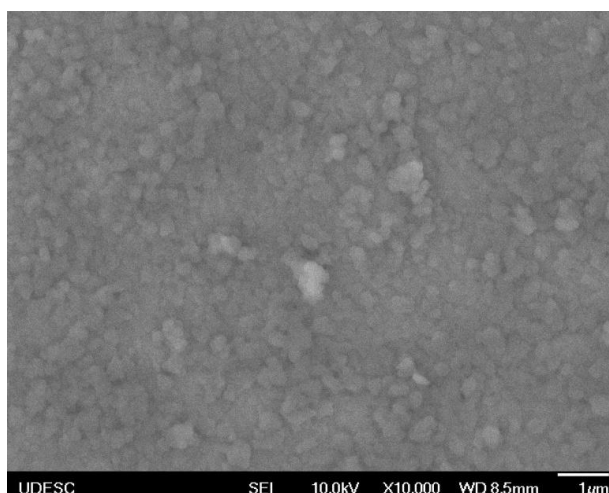
Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

A elevação na curva destacada pelo pico apresentado pela amostra depositada à temperatura ambiente e à pressão de 1,6 torr pode ser relacionada novamente com o livre caminho médio das partículas que proporciona maior aderência, entretanto isso não garante a uniformidade do filme. As amostras depositadas a elevadas temperaturas, apresentam um filme mais compacto.

A rugosidade das amostras está relacionada ao processo de deposição. Nos filmes depositados à temperatura ambiente e a altas pressões, foi observada a formação de estruturas aglomeradas muito próximas e umas sobre as outras, elevando a rugosidade e implicando no aumento do valor do ângulo de contato.

Com auxílio do microscópio eletrônico de varredura, obtivemos imagens como a da figura 4.3, que mostram com clareza como estão dispostas essas estruturas formadas a partir de *nano clusters* que se assemelham às estruturas encontradas por Particheli em seu trabalho desenvolvido neste mesmo grupo de pesquisa (Particheli, 2015).

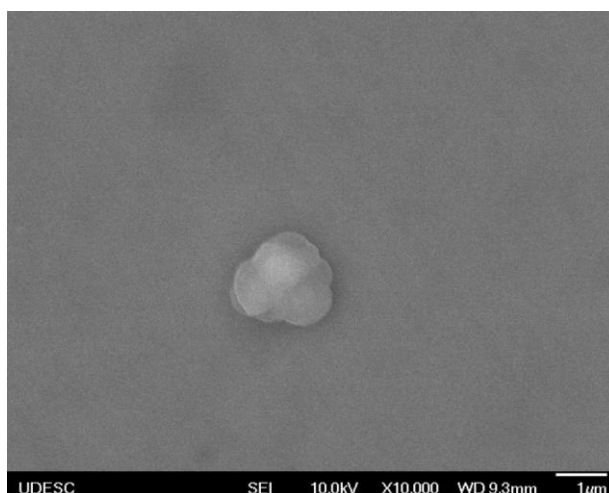
Figura 4.3: Imagem gerada em uma análise do MEV de um filme crescido a temperatura ambiente e 1,4 torr de pressão.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Com a elevação da temperatura, a superfície da amostra já não apresenta mais a mesma característica, pois apesar de apresentarem estruturas, estas se encontram dispersas na superfície. Portanto, podemos afirmar que com o aumento da temperatura o filme fica distribuído de forma mais uniforme no substrato, novamente indicando uma estrutura mais compacta. Na figura 4.4, apresenta-se uma imagem obtida também pelo MEV.

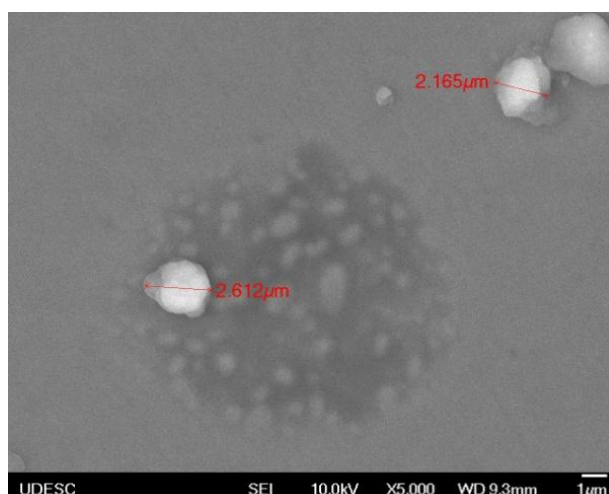
Figura 4.4: Filme depositado a 1,6 torr de pressão e 175°C de temperatura, analisado no MEV apresenta uma estrutura isolada na superfície da amostra.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Os *nano clusters* se aglomeram formando estruturas maiores, da ordem de micrometros, como na figura 4.5, entretanto, deve-se esclarecer que o tamanho desses grãos de aglomerados não implica no valor da rugosidade. O MEV calcula o diâmetro da base desses aglomerados, já o microscópio Confocal calcula a rugosidade média da área varrida, considerando picos e vales, diminuindo consideravelmente o valor quando comparado à medida do pico.

Figura 4.5: Tamanho dos grãos formados na amostra depositada a 1,6 torr e a 175°C.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

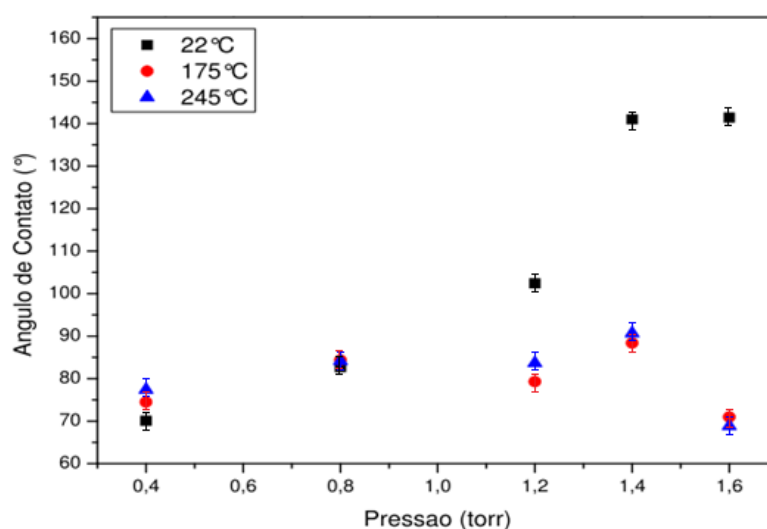
4.2 ÂNGULO DE CONTATO E ESTADO DE MOLHABILIDADE

O padrão de rugosidade e a afinidade química entre o líquido e a superfície da amostra definem o estado de molhabilidade de um filme fino, que pode ser obtido diretamente da medida do ângulo de contato entre o líquido e a amostra.

A rugosidade do filme foi analisada por meio do microscópio Confocal e discutida no tópico anterior enquanto a composição química será discutida no próximo tópico.

Observando a figura 4.6, podemos constatar que o ângulo de contato cresce com a pressão para as amostras obtidas à temperatura ambiente, entretanto quando a temperatura aumenta o comportamento não é o mesmo. Os valores de ângulo de contato não se mantêm estáveis em torno de um valor fixo, há uma oscilação desses valores, porém não ultrapassam o valor de 90° para o ângulo de contato, caracterizando as amostras como hidrofílicas.

Figura 4.6: Gráfico do comportamento das medidas de ângulo de contato com a variação de pressão e temperatura.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

As amostras obtidas a altas temperaturas (175°C e 245°C) apresentam, sem exceção, caráter hidrofílico, pois os valores de ângulo de contato são inferiores a 90°. Já os filmes depositados à temperatura ambiente apresentam uma curva que cresce com a pressão, apresentando características hidrofílicas para as pressões de 0,4 torr e 0,8 torr; e características hidrofóbicas para as amostras depositadas com pressão acima de 0,8 torr.

O padrão de rugosidade observado por meio do MEV com estruturas hierárquicas, ou seja, aglomerados se formando sobre aglomerados apresentada pelos filmes obtidos a altas pressões e a temperatura ambiente, explicam esse salto do estado hidrofóbico (filme de 1,2 torr) para superhidrofóbico (filmes de 1,4 e 1,6 torr). O mesmo pode ocorrer com filmes hidrofílicos em que a rugosidade pode modificá-lo para um estado superhidrofílico (Roach, 2007).

Durante a análise das amostras com característica hidrofóbica, notou-se que a gota aplicada sobre a superfície rolava com extrema facilidade, entretanto no restante das amostras a gota se espalhava pela superfície.

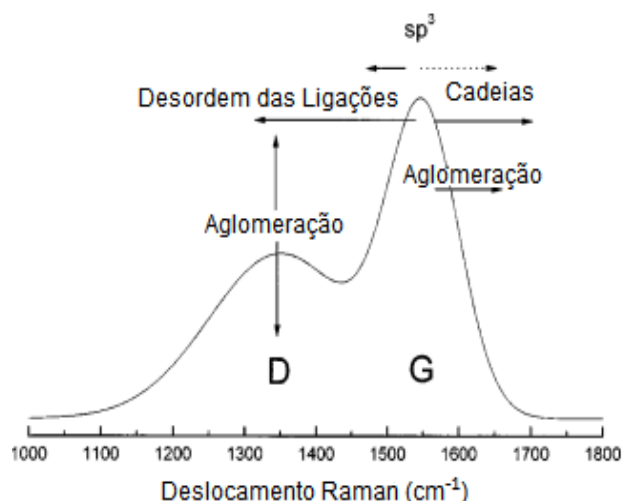
Essas observações vão de encontro com os modelos de Wenzel e de Cassie e Baxter descritos respectivamente nos tópicos 2.5.1.2 e 2.5.1.3. O modelo de Wenzel propõe que quando a gota se espalha na superfície, há uma grande área de contato, pois a gota penetra nos vales formados na superfície determinados pelo padrão de rugosidade do filme.

Segundo o modelo de Cassie e Baxter, a gota não molha os vales ficando retida nos picos na superfície do filme, apresentando um caráter hidrofóbico e uma área de contato menor se comparado ao modelo de Wenzel. O padrão de rugosidade apresentando estruturas hierárquicas favorece o não molhamento.

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O espectro do espalhamento Raman para estruturas gráficas amorfas apresenta duas bandas, D e G, variando de 1200 a 1400 cm^{-1} e de 1500 a 1600 cm^{-1} , respectivamente. Contudo, alguns fatores podem alterar a posição dessas bandas, como o comprimento de onda do laser de excitação e mudanças na microestrutura. A figura 4.7 apresenta um esquema dos fatores que alteram a altura e largura dos picos das bandas D e G para o carbono amorfo.

Figura 4.7: Fatores que deslocam os picos das bandas D e G.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016; modificado de Ferrari e Robertson, 2000.

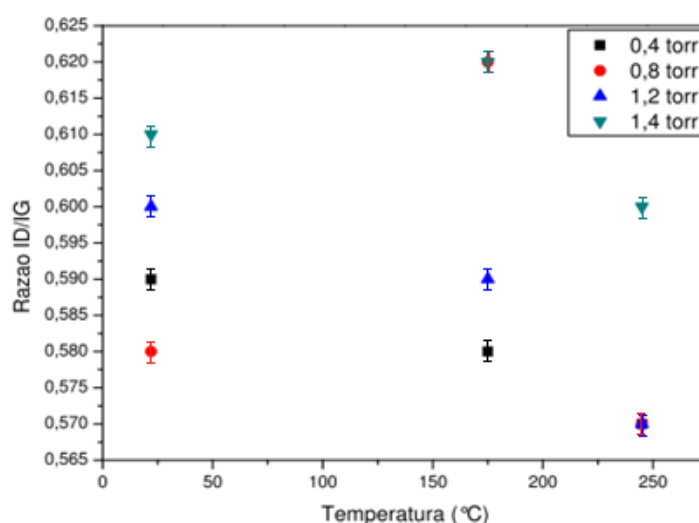
Esse esquema descreve o comportamento da posição do pico G e da razão das intensidades dos picos D e G, conhecida como Razão I_D/I_G , esses dois fatores estão associados com o tamanho dos aglomerados dos sítios de sp^2 . O deslocamento para valores maiores de comprimento de onda da Banda G indica diminuição dos aglomerados gráficos e da quantidade de hidrogênio, enquanto que deslocamentos para valores

menores de comprimento de onda indicam aumento nas quantidades de aglomerados e de hidrogênio (Robertson, 1999; Casiraghi, 2011).

4.3.1 Razão I_D/I_G

O tamanho dos aglomerados gráficos nos filmes de a-C:H, está relacionado à razão I_D/I_G , sendo que nossos resultados mostram que essa razão diminui com a temperatura implicando na diminuição desses aglomerados, como podemos observar na figura 4.8.

Figura 4.8: Evolução da Razão I_D/I_G com a temperatura.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Apesar da diminuição da Razão I_D/I_G com o aumento da temperatura, é importante observar que os valores são todos abaixo de 1,0, o que implica em dizer que em todos os espectros analisados, a intensidade do pico da banda D é inferior à intensidade do pico da banda G. Temos ainda que o decréscimo na Razão I_D/I_G implica no aumento da fração de ligações sp^3 (Tamor e Vassel, 1994), entretanto nossos resultados apenas apontam para essa tendência, já que a variação desses valores tanto em relação à temperatura quanto à pressão são muito pequenas.

Contudo, somente o conhecimento sobre a relação I_D/I_G não são informações confiáveis no que diz respeito aos tamanhos de *clusters* em filmes de carbono, devemos conhecer, além da Razão I_D/I_G , a largura da banda G, o que permite uma estimativa aproximada do tamanho dos *clusters* dos filmes de carbono amorfo hidrogenado.

4.3.2 Largura da Banda a Meia Altura – FWHM

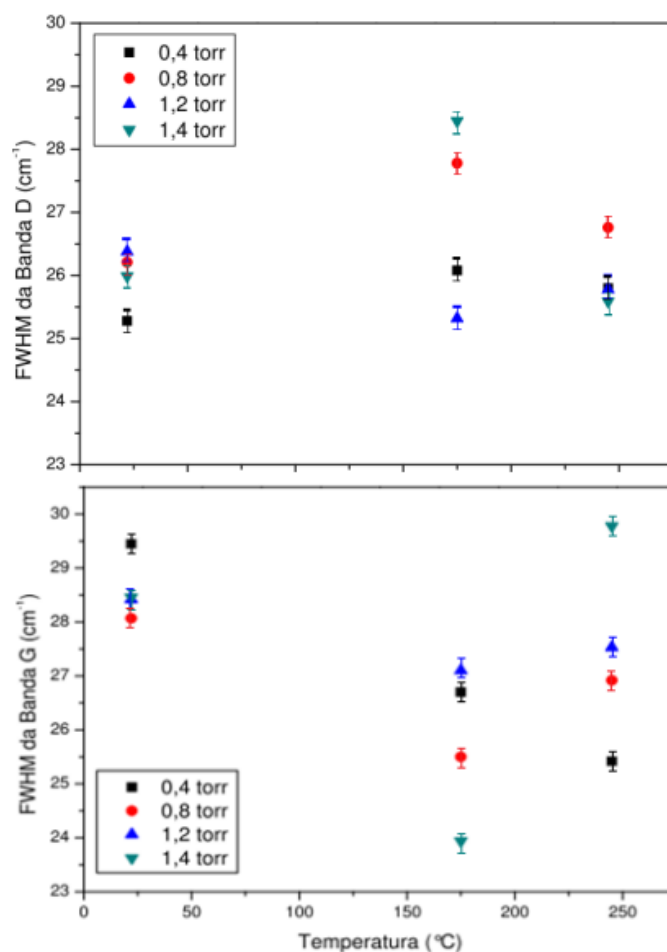
A desordem estrutural e topológica é relacionada com a largura a meia altura (*full width at half maximum* – FWHM) das bandas D e G. A redução no FWHM da banda G implica na redução da desordem estrutural que está relacionada às quantidades de

ligações sp^2 e sp^3 , já a desordem topológica pode ser indicada pela banda D e estão ligadas a imperfeições nos aglomerados (Casiraghi, 2005).

Nossos resultados, apresentados na figura 4.9, indicam que independente da pressão de trabalho, há uma queda na desordem estrutural nas amostras depositadas à temperatura de 175°C. À medida que a temperatura aumenta, após 175°C, a desordem aumenta, exceto à pressão de 0,4 torr, onde a desordem continua diminuindo.

Como já discutimos, a altas temperaturas e com o aumento da pressão, as condições de acomodação das espécies ao substrato são alteradas. A energia cinética aumenta com a temperatura, aumentando a espessura e rugosidade do filme, por conta da melhor acomodação das espécies ao substrato. Entretanto, o aumento da rugosidade implica em um filme mais inhomogêneo, ou seja, com uma desordem estrutural maior.

Figura 4.9: Evolução do FWHM das bandas D e G com a temperatura.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

A desordem topológica, indicada pelo FWHM da banda D, cresce com a temperatura e a pressão, apresentando seu máximo em 175°C, e posteriormente voltando a valores próximos aos iniciais, ou seja, a desordem apresentada nos filmes crescidos a 22°C e a 245°C é muito próxima. Todavia, as amostras depositadas à pressão de 1,2 torr apresentam uma inversão, pois o ponto de menor desordem foi obtido justamente na amostra depositada a 175°C.

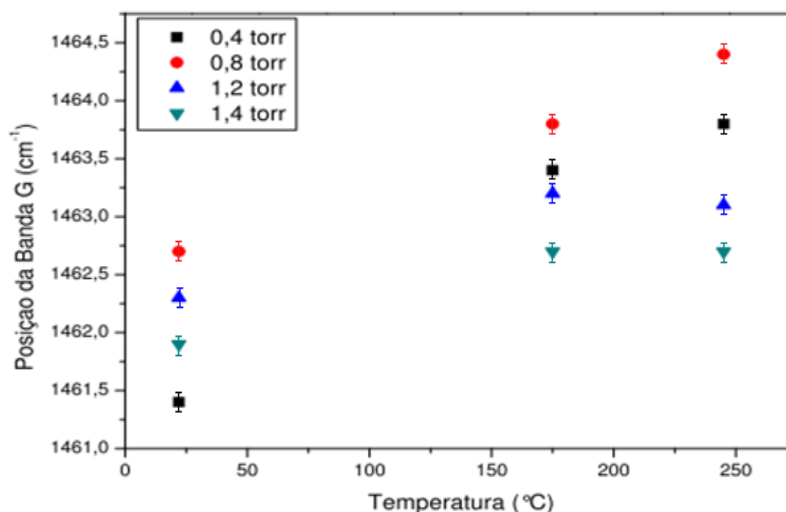
As propriedades mecânicas e ópticas dos filmes de a-C:H apresentam dependência com a posição e a largura das bandas D e G, assim como com a Razão I_D/I_G . A variação na largura das bandas é muito pequena, mas as amostras depositadas à temperatura de 175°C apresentam diminuição no alargamento da banda G, nos levando a concluir que isto está diretamente relacionado à diminuição no tamanho dos aglomerados grafíticos e da menor distribuição dos aglomerados nas amostras (Schwan et al, 1996). Em relação às figuras 4.8 e 4.9, observamos que o decréscimo na largura da banda G implica num acréscimo da Razão I_D/I_G nas amostras depositadas a 175°C, essa relação inversa foi também obtida por Schwan e seus colaboradores (Schwan et al, 1996).

Os decréscimos do FWHM da banda G e da Razão I_D/I_G , obtidos com o aumento da temperatura, indicam um aumento na cristalinidade das amostras e ainda uma diminuição dos *nano clusters*, sendo que esses resultados estão de acordo com os resultados apresentados por Schwan (Schwan et al, 1996).

4.3.3 Deslocamento Raman

Os dados analisados (contidos no Anexo deste trabalho) de nossas amostras indicam que há diminuição de aglomerados grafíticos e da quantidade de hidrogênio na medida em que a temperatura aumenta como demonstrado na figura 4.10.

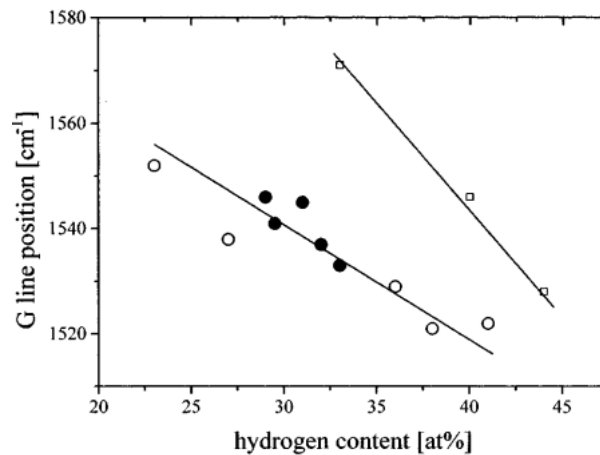
Figura 4.10: Deslocamento da Banda G em função da temperatura.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Podemos inferir que a maior quantidade de hidrogênio de nossos filmes concentra-se nas amostras depositadas à temperatura ambiente de 22°C, diminuindo gradualmente com o aumento da temperatura. Essa observação vai de encontro com os estudos de Schwan e seus colaboradores, onde apresentam um gráfico da posição da banda vs percentual de hidrogênio das amostras. Em seu trabalho, estabelecem uma relação entre o decréscimo do deslocamento da banda G, com o acréscimo do percentual de hidrogênio nas amostras de a-C:H (figura 4.11).

Figura 4.11: Posição da Banda G vs quantidade de hidrogênio em um filme de a-C:H.



Fonte: Schwan et al, 1996.

Nossos resultados apontam um aumento, ou seja, um deslocamento da posição da banda G para a direita, dessa forma, obtivemos a relação inversa da encontrada por Schwan, indicando a diminuição nas concentrações de hidrogênio. Esse deslocamento indica ainda o aumento na quantidade de ligações sp^3 , portanto o aumento da temperatura leva a um deslocamento positivo da banda G implicando em filmes mais cristalinos (Robertson, 2000).

5 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho é caracterizar filmes de a-C:H crescidos via PECVD, variando dois parâmetros: pressão e temperatura..

Os resultados para a molhabilidade mostraram que à temperatura ambiente, o ângulo de contato cresce com a pressão, passando do estado hidrofílico em filmes depositados a pressões inferiores a 0,8 torr para o estado hidrofílico e avançando para o estado super-hidrofóbico para uma pressão de 1,6 torr. Com o aumento da pressão há ainda a formação de estruturas hierárquicas, observadas por imagens geradas por MEV, mostrando uma dependência do estado de molhabilidade com a estrutura da superfície do filme. Esses dados empíricos são apoiados pelos modelos de Wenzel e de Cassie e Baxter.

As amostras obtidas com elevação da temperatura apresentam uma estrutura mais uniforme, sem o agrupamento dos grãos formados pelas estruturas aglomeradas e somente com característica hidrofílica. Pelas imagens obtidas pelo MEV, observa-se uma estrutura plana com poucos picos e estes ficam bem espaçados, fazendo com que a gota se espalhe pela superfície do filme, corroborando com o modelo de Wenzel.

A análise da estrutura superficial realizada no MEV mostrou que com o aumento da pressão e à temperatura ambiente, os filmes passam a ter caráter hidrofóbico e super-hidrofóbico apresentando estruturas hierárquicas agrupadas na superfície do filme indicando que a gota assenta-se sobre os picos formados pelas estruturas. Isso mostra uma dependência do estado de molhabilidade com a estrutura da superfície do filme de tal forma que essas amostras podem ser associadas ao modelo de Cassie e Baxter.

Essas superfícies mais uniformes podem explicar muitos eventos de delaminação que aconteceram no decorrer do trabalho, impossibilitando a análise das superfícies.

A figura 4.6 deixa claro o comportamento das amostras, sendo que a baixas pressões as curvas são muito semelhantes para todas as temperaturas, mas com o aumento da pressão, as amostras depositadas a temperatura ambiente respondem aumentando o valor do ângulo de contato e apresentando as estruturas aglomeradas discutidas anteriormente. No entanto, as curvas das amostras com temperaturas elevadas não sofrem influência da pressão, continuando a apresentar caráter hidrofílico sem a formação dos aglomerados.

A elevação tanto da pressão quanto da temperatura, separadas, parecem não influenciar nas medidas de taxa de deposição das amostras. Porém, com o aumento desses dois parâmetros juntos, altera-se o comportamento das curvas de taxa de deposição. Os gráficos obtidos na figura 4.1, mostram que até a pressão de 1,2 torr, aproximadamente, a taxa de deposição das amostras depositadas à temperatura ambiente e a temperaturas superiores, comportam-se de maneira muito semelhante. Contudo, com o aumento da pressão esse comportamento é modificado, sendo diferente para cada temperatura, apresentando um pico destacado em 1,4 torr para a temperatura

de 245°C, o que não acontece para o mesmo valor de pressão com temperatura de 175°C.

Por meio dos dados obtidos por espectroscopia Raman foi possível chegar a conclusões muito importantes quanto à estrutura dos filmes crescidos. O decréscimo da razão I_D/I_G com o aumento da temperatura indica que há um aumento na quantidade de ligações do tipo sp^3 indicando maior cristalinidade.

O FWHM da banda G indica o grau de desordem estrutural, sendo que a curva do gráfico da figura 4.9 apresenta uma diminuição dos valores dessa grandeza com o aumento da temperatura, o que indica que há uma redução nas estruturas aglomeradas. Isso significando que com o aumento da temperatura, as estruturas possuem um grau de organização maior, característica de estruturas cristalinas.

Analizando a curva da figura 4.10, observa-se que os picos da banda G apresentam valores maiores à medida que a temperatura sofre um acréscimo, isso implica na diminuição da quantidade de hidrogênio nas amostras, novamente indicando aumento na cristalinidade das películas.

Os resultados obtidos por meio da análise das amostras no microscópio Confocal indicam estruturas mais compactas com a elevação da temperatura. Assim, à temperatura ambiente as amostras sofrem notável influência da pressão de deposição, como indica a mudança no estado de molhabilidade e a topologia dos filmes com o aumento da pressão. Entretanto, quando a pressão cresce junto com a temperatura, esta influência já não é observada, sendo que as amostras apresentam grande dependência com a temperatura.

É importante resaltar que o ângulo de contato entre a gota de um líquido e a superfície da amostra sofre grande influência da estrutura topológica, implicando diretamente no estado de molhabilidade do filme.

Com a elevação da temperatura, os dados obtidos revelam que a estrutura das amostras apresenta caráter mais cristalino, justificado pelo decréscimo da razão I_D/I_G e do FWHM da banda G e pelo deslocamento positivo da banda G.

Como perspectiva para futuros trabalhos, há a necessidade de ampliar as configurações da câmara de deposição a fim de obter um ajuste mais fino de pressão e temperatura, além de uma faixa mais ampla de pressão. É necessário ainda, a melhora nas peças cerâmicas para isolamento, podendo estas ser usinadas para manter o padrão. Para que dessa forma possamos obter resultados em faixas de pressão maiores que corroborem com os resultados obtidos neste trabalho.

Deve-se ainda analisar minuciosamente o tamanho dos aglomerados formados a partir das estruturas hierárquicas, retornando valores de largura e altura dos picos a fim de relacionar com as equações dos modelos de Wenzel e de Cassie e Baxter.

Há ainda a possibilidade de analisar a tensão superficial com diferentes líquidos, que apesar de termos tentado, não obtivemos valores numéricos, pois todos os líquidos espalharam sobre a gota, sendo impossível de realizar as medidas, pois a gota avançou para além da área de cobertura da câmara do tensiômetro.

Outra análise a ser realizada, é diagnosticar as quantidades de hidrogênio e da razão das ligações sp^2 e sp^3 , por meio da Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS), o que pode levar a conclusões mais precisas em comparação com as realizadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

BANERJEE, S.; “Simple derivation of Young, Wenzel and Cassie-Baxter equations and its interpretations”, Materials Science, no prelo.

BUIJNSTERS, J. G. R.; GAGO, I.; JIMÉNEZ, M.; CAMERO, F. AGULLÓ-RUEDA, C.; GÓMEZ-ALEIXANDRE, C. Hydrogen Quantification In Hydrogenated Amorphous Carbon Films By Infrared, Raman, And X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopies. *Jornal Applied Physics*, vol. 105, 2009.

BURAKIWSKI, T.; WIEZCHAON, T.; *Surface Engineering Of Metals: Principle, Equipament Technologies*. New York. 1999. CRC press LLC. P. 525-580.

CALLISTER, W. D. JR.; *Materials Science and Engineering An Introduction*. 8th Edition, 2010.

CAPOTE, G. R.; *Produção e Caracterização de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados em Plasmas de Metano Diluídos por Gases Nobres*. Tese de Doutorado apresentada no Programa de Pós Graduação em Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.

CASIRAGHI, C. et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy, *Diamond & Related Materials*, 14, 1098–1102, 2005.

CASIRAGHI, C.; Effect of hydrogen on the UV Raman intensities of diamond-like carbon, *Diamond & Related Materials*, 20, 120–122 , 2011

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, v. 72, 2005.

CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; OHR, R.; CHU, D.; ROBERTSON, J. Surface properties of ultra-thin tetrahedral amorphous carbon films for magnetic storage technology. *Diamond and Related Materials*, v. 13, pp. 1416-1421, 2004.

CASSIE, A.; BAXTER, S. Wettability of Porous Surfaces, *Faraday Soc*, vol. 40, pp. 546-551, 1944.

CHAPMAN, B. *Glow Discharge Process – Sputtering and Plasma Etching*, Edited by John Wiley and Sons, New York, (1980).

CLAY, K. J.; SPEAKMAN, S. P.; MORRISON, N. A.; TOMOZEIU, N.; MILNE, I.; KAPOOR, A. Material properties and Tribological Performance of rf-PECVD Deposited DLC coatings. *Diamond and Related Materials*, v. 7, pp. 1100-1107, 1998.

COMPLETE DICTIONARY OF SCIENTIFIC BIOGRAPHY; Paschen, Louis Carl Heinrich Friedrich, 2008. Disponível em < <http://www.encyclopedia.com/doc/1G2-2830903302.html>> Acesso em Março de 2016.

DEDAVID, B. A.; Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon and nanodiamond, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362, 2477-2512, 2004.

FÖLL, H.; Semiconductor Technology - University Of Kiel. Disponível em < http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/ >. Acesso em Dezembro, 2015.

FRAGALLI, J. F.; Produção e Caracterização de Filmes Finos de Silício Amorfo Hidrogenado Por Descarga Luminescente a 60Hz. Tese de Doutorado apresentada no Instituto de Física da Universidade de São Carlos da Universidade de São Paulo, 1994.

GAO, L.; McCARTHY, T. J. Wetting and Superhydrophobicity. *Langmuir* PP. 14100–14104, 2009.

LISOVSKIY, V. A.; YAKOVIN, S. D.; YEGORENKOV, V. D.; Low-Pressure Gas Breakdown In Uniform DC Electric Field. *J. Phys. D*, 33, 2722, 2000.

MA, M; HILL, R. M; Superhydrophobic surfaces, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11, 193–202, (2006).

MARTINS, P. R.; DULLEY, D.;AZEVEDO, R. M.; JÚNIOR, O. S. Nanotecnologia, sociedade e meio ambiente em São Paulo, 155 p., (2007).

MUSIL, J.; *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 322-330.

MUTSUKURA, N.; SAITOH.; *J. Vac. Sci. Technology. A* 14 (1996) 2666.

OHRING, M.; *The Materials Science of thin films*, Academic Press, Inc. (1991).

OFFICIAL NOBEL PRIZE BIOGRAPHY. Sir Venkata Raman. Disponível em < <http://biography.yourdictionary.com/sir-chandrasekhar-venkata-raman> > Acesso em Dezembro de 2015.

OLIVEIRA, L. C. Efeitos de Tratamentos a Plasma na Limpeza e na Reatividade de Aços Carbono. Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Ciência e Tecnologia de Materiais da Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2008.

PARTICHELI, M. J.; Estrutura e Molhabilidade de Filmes de a-C:H. Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós Graduação em Física da Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015.

PASCHEN, L. C. H. F.; Ueber die zum Funkenübergang...erforderliche Potentialdifferenz, in *Annalen der Physik und Chemie*, n.s. **37** (1889), 69–96; J. J. Thomson, *The Conduction of Electricity Through Gases*, 2nd ed. (Cambridge, 1906), pp. 451 ff

QUÍMICA VIVA. As variedades Alotrópicas do Carbono. Conselho Regional de Química. São Paulo.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*, v. 37, p. 129-281, (2002).

ROACH, P.; MCHALE, G.; EVANS, C.R.; SHIRTCLIFFE, N.J.; NEWTON, M.I.; *Decoupling of the liquid response of a superhydrophobic quartz crystal microbalance*, *Langmuir* **23** (19) (2007) 9823-9830.

ROCHA, O. F.; *Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Silício Depositados em um Reator HD-PECVD a partir de TEOS a Ultra Baixa Temperatura*. Dissertação de Mestrado apresentada na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos. São Paulo, 2007.

SCHWAN, J.; ULRICH, S.; BATORI, V.; EHRHARDT, H.; SILVA, S.R.P.; *Raman spectroscopy on amorphous carbon films*. *J. Appl.Phys.* 80 (1996) 440.

SHERMAN, A.; *Chemical Vapor Deposition for Microelectronics: Principles, Technology and Applications*; Noyes; Park Ridge – NJ (EUA); 1987.

SHIRTCLIFFE, N.J., MCHALE, G., ATHERTON, S. and NEWTON, M.I., *An introduction to superhydrophobicity*. *Advances in Colloid and Interface Science* 161 (2010) 124–138.

STERN, D. P.; *The Exploration Of The Earth's Magnetosphere*, 1995. Disponível em <<http://www.phy6.org/Education/Intro.html>> Acesso em Março de 2016.

TAMOR, M. A.; VASSEL, W. C. Raman fingerprinting of amorphous-carbon films. *Journal of Applied Physics*, v. 76, p. 3823-3830, Sept. 1994.

TATSCH, P. J. *Deposição de Filmes Finos. V Oficina de Microeletrônica*. Disponível em <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>> Acesso em Novembro de 2015.

WAINBERG, R.; *Molhabilidade e rugosidade de superfícies: Caracterização Interferométrica e sua Correlação com a Rugosidade*. Trabalho de conclusão do curso de Bacharel em Física do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

WATSON, J. A.; HU, H.M.; CRIBB, B. W.; WATSON, G. S.; *Anti-Wetting on Insect Cuticle – Structuring to Minimise Adhesion and Weight*, *On Biomimetics*, Dr. Lilyana Pramatarova (Ed.), InTech, 2011.

WENZEL, R. N. *Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water*. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, pp. 988-994, 1936.

YOUNG, T. *An Essay On The Cohesion of Fluids*, *Phil. Trans. R. Soc. London*, vol. 95, pp. 65-87, 1805.

ANEXO

Anexo A: Resultados Experimentais

Pressão (torr)	Temperatura (°C/mV)	Ângulo de Contato: Água (°)	Ângulo de Contato: Glicerina (°)	Tensão Superficial (mJ/m ²)	Rugosidade (nm)	Espessura (nm)	Taxa de Deposição (nm/min)
0,4	22/0,8	70,10 ± 0,56	72,79 ± 0,74	35,68 ± 1,06	110,60 ± 39,33	486,70 ± 17,10	8,11 ± 0,28
0,4	85/3,4	-	-	-	67,08 ± 1,19	567,69 ± 75,01	9,46 ± 0,31
0,4	175/7,1	74,47 ± 2,16	74,13 ± 2,59	32,41 ± 3,48	80,53 ± 3,00	257,70 ± 24,85	4,30 ± 0,16
0,4	245/9,9	77,39 ± 0,70	74,06 ± 0,65	34,30 ± 4,52	80,56 ± 7,65	355,59 ± 15,42	5,93 ± 0,26
0,8	22/0,8	82,68 ± 1,21	72,98 ± 1,54	26,76 ± 1,29	135,78 ± 11,25	599,53 ± 17,99	9,99 ± 0,30
0,8	85/3,4	84,01 ± 3,85	81,70 ± 2,83	26,54 ± 8,99	48,58 ± 6,04	240,44 ± 18,76	4,01 ± 0,31
0,8	175/7,1	84,37 ± 0,88	70,12 ± 4,31	31,39 ± 6,60	133,38 ± 24,51	809,06 ± 46,35	13,48 ± 0,77
0,8	245/9,9	84,14 ± 0,78	71,60 ± 1,55	28,54 ± 1,97	131,74 ± 27,72	616,02 ± 21,20	10,27 ± 0,36
1,2	22/0,8	102,41 ± 5,13	81,93 ± 3,56	38,42 ± 12,63	92,42 ± 10,57	296,10 ± 3,78	4,94 ± 0,06
1,2	85/3,4	77,26 ± 4,04	82,84 ± 5,98	36,36 ± 9,63	74,36 ± 3,12	529,97 ± 33,71	8,83 ± 0,56
1,2	175/7,1	79,30 ± 2,90	75,06 ± 4,18	10,22 ± 4,54	78,59 ± 8,52	224,90 ± 7,59	3,73 ± 0,11
1,2	245/9,9	83,66 ± 3,11	82,52 ± 3,31	24,63 ± 2,71	44,90 ± 7,24	734,86 ± 43,81	12,24 ± 0,72
1,4	22/0,8	141,0 ± 3,30	80,20 ± 2,12	183,4 ± 10,8	68,54 ± 10,54	115,95 ± 3,01	1,93 ± 0,05
1,4	175/7,1	88,37 ± 3,14	74,66 ± 2,36	28,63 ± 4,12	76,99 ± 8,17	700,97 ± 16,60	11,68 ± 0,28
1,4	245/9,9	90,68 ± 1,14	72,24 ± 2,72	33,88 ± 3,84	113,08 ± 14,40	3162,7 ± 21,4	52,71 ± 0,36
1,6	175/7,1	70,96 ± 0,72	69,07 ± 1,68	33,58 ± 0,60	123,89 ± 15,07	445,26 ± 20,69	7,42 ± 0,34
1,6	245/9,9	68,84 ± 2,84	70,46 ± 0,77	37,31 ± 4,32	151,14 ± 20,49	1662,1 ± 149,2	27,70 ± 2,49

Pressão (torr)	Temperatura (°C)	FWHM – Banda D (cm ⁻¹)	FWHM – Banda G (cm ⁻¹)	Razão ID/IG	Deslocamento Raman – Banda D (cm ⁻¹)	Deslocamento Raman – Banda G (cm ⁻¹)
0,4	22	25,28	29,45	0,59	1432,1	1461,4
0,4	175	26,08	26,70	0,58	1434,2	1463,4
0,4	245	25,80	25,42	0,57	1434,6	1463,8
0,8	22	26,21	28,07	0,58	1433,4	1462,7
0,8	175	27,78	25,50	0,62	1435,4	1463,8
0,8	245	26,76	26,92	0,57	1434,9	1464,4
1,2	22	26,38	28,42	0,60	1433,2	1462,3
1,2	175	25,32	27,10	0,59	1433,8	1463,2
1,2	245	25,78	27,53	0,57	1433,3	1463,1
1,4	22	25,99	28,46	0,61	1432,2	1461,9
1,4	175	28,45	23,94	0,62	1436,2	1463,6
1,4	245	25,59	29,78	0,60	1433,9	1462,7
1,6	175	25,46	27,72	0,59	1434,0	1462,9