

Filmes Finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) são crescidos em materiais e é feito um estudo das propriedades e estrutura. Dentre as características da superfície do filme, dá-se destaque à molhabilidade, a maneira como a superfície interage com uma gota água, que é de grande interesse científico, sendo o tema central deste trabalho. Foram crescidos filmes de a-C:H em uma câmara de PECVD sob diferentes pressões de deposição. Os parâmetros mantidos fixos nesta série de deposições foram a tensão (500V), a temperatura ambiente (22°C) e a proporção de gases utilizada na câmara – 60% de Acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e 40% de Argônio. As medidas de molhabilidade mostraram sua dependência com a pressão de deposição, obtendo filmes hidrofílicos para as pressões de 0,1 e 0,2 Torr, hidrofóbicos para 0,4 e 0,8 e 1,2 Torr e superhidrofóbicos para 1,4Torr e 1,6Torr. Por meio da perfilometria obteve-se a taxa de deposição, que apresenta um comportamento de saturação após um valor limite. A microscopia confocal indicou uma forte dependência entre a pressão de deposição e a rugosidade dos filmes enquanto a microscopia eletrônica de varredura identificou a formação de estruturas hierárquicas que influenciam no estado de molhabilidade desses filmes. A análise dos espectros gerados via espectroscopia Raman da posição das banda D e G, a largura a meia altura, e da intensidade mostrou um comportamento distinto para os filmes; enquanto a pressão de 0,1 Torr gerou um filme tipo DLC, as demais pressões geraram filmes de carbono amorf com características grafíticas.

Orientador: Júlio Miranda Pureza

Joinville, 2017

ANO  
2017

PAULO HENRIQUE ZANCAN | INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NA MOLHABILIDADE DE FILMES DE a-C:H



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE  
DEPOSIÇÃO NA MOLHABILIDADE  
DE FILMES DE a-C:H**

PAULO HENRIQUE ZANCAN

JOINVILLE, 2017



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

**PAULO HENRIQUE ZANCAN**

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NA MOLHABILIDADE DE  
FILMES DE A-C:H**

**Joinville / SC**

**2017**

Zancan, Paulo Henrique  
Influência dos parâmetros de deposição na  
molhabilidade de filmes de a-C:H / Paulo Henrique  
Zancan. - Joinville , 2017.  
73 p.

Orientador: Júlio Miranda Pureza  
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas,  
Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2017.

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

**PAULO HENRIQUE ZANCAN**

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NA  
MOLHABILIDADE DE FILMES DE a-C:H**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas - CCT, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Júlio Miranda Pureza, Dr.

**Joinville / SC**

**2017**

**Influência dos Parâmetros de Deposição na Molhabilidade de Filmes de a-C:H**

por

**Paulo Henrique Zancan**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

**MESTRE EM FÍSICA**

Área de concentração em 'Física'  
e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA  
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA  
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Júlio Miranda Pureza  
CCT/UDESC (Orientador/Presidente)

Prof. Dr. Daniel Vieira  
CCT/UDESC

Prof. Dr. Antonio Medina Neto  
UEM

Joinville, SC, 06 de outubro de 2017.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais, Nelson e Salete, especialmente à minha mãe, que sempre me apoiou em busca de meus objetivos.

A minha filha, Isabela, por toda a alegria proporcionada.

Ao meu orientador Prof. Júlio Pureza, pela orientação, conversas e convivência nesse período de trabalho.

Ao Prof. Ricardo Zanon, que mesmo sem ter uma ligação formal com este trabalho, sempre acompanhou as medidas e participou das discussões.

Ao Prof. José Fragalli, que ainda no tempo de graduação me direcionou para essa área da Física.

Aos meus colegas e amigos do Programa de Pós-Graduação em Física: Jaison, Liana, Kelli, Monik, Susele, Joe, Nathan, Eduardo, Frois, Vinicius e especialmente ao Marcio, que sempre me auxiliou, desde os tempos em que éramos bolsistas de IC.

Aos amigos André e Eduardo, vulgos Gordo e Cedrão, respectivamente, pela convivência em boa parte dessa jornada.

A Prof. Marilena, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura pelas medidas de FEG.

Ao Prof. Antonio Medina, da Universidade Estadual de Maringá, que possibilitou as medidas realizadas via espectroscopia Raman.

Ao Programa de Pós Graduação em Física da Udesc e a CAPES pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Filmes Finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) são crescidos em materiais e é feito um estudo das propriedades e estrutura. Dentre as características da superfície do filme, dá-se destaque à molhabilidade, a maneira como a superfície interage com uma gota água, que é de grande interesse científico, sendo o tema central deste trabalho. Foram crescidos filmes de a-C:H em uma câmara de PECVD sob diferentes pressões de deposição. Os parâmetros mantidos fixos nesta série de deposições foram a tensão (500V), a temperatura ambiente (22°C) e a proporção de gases utilizada na câmara – 60% de Acetileno ( $C_2H_2$ ) e 40% de Argônio. As medidas de molhabilidade mostraram sua dependência com a pressão de deposição, obtendo filmes hidrofílicos para as pressões de 0,1 e 0,2 Torr, hidrofóbicos para 0,4 e 0,8 e 1,2 Torr e superhidrofóbicos para 1,4Torr e 1,6Torr. Por meio da perfilometria obteve-se a taxa de deposição, que apresenta um comportamento de saturação após um valor limite. A microscopia confocal indicou uma forte dependência entre a pressão de deposição e a rugosidade dos filmes enquanto a microscopia eletrônica de varredura identificou a formação de estruturas hierárquicas que influenciam no estado de molhabilidade desses filmes. A análise dos espectros gerados via espectroscopia Raman da posição das banda D e G, a largura a meia altura, e da intensidade mostrou um comportamento distinto para os filmes; enquanto a pressão de 0,1 Torr gerou um filme tipo DLC, as demais pressões geraram filmes de carbono amorfo com características grafíticas.

**Palavras chaves:** Filmes Finos, Carbono Amorfo Hidrogenado, Molhabilidade, Pressão.

## ABSTRACT

Thin Films of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) are grown in materials, in order to evaluate the properties of their surface. Among the several characteristics, we can see that the wettability, the way the surface interacts with a drop of water, is of great scientific interest, being the central theme of this work. In this work, a-C: H films were grown in a PECVD chamber under different deposition pressures. The parameters kept fixed in the deposition series were the voltage (500V), the ambient temperature (22°C) and the proportion of gases used in the chamber – 60% Acetylene ( $C_2H_2$ ) and 40% Argon. The wettability measurements showed their dependence on the deposition pressure, obtaining hydrophilic films at pressures of 0,1 and 0,2 Torr, hydrophobic at 0,4 and 0,8 and 1,2 Torr and superhydrophobic at 1,4 Torr and 1,6 Torr. By means of the profilometry we obtain the deposition rate, which presents a saturation behavior after a limit value. The confocal microscopy indicated stron dependence between deposition pressure and roughness of the films while the scanning electron microscopy identified the formation of hierarchical structures that influence in the state of wettability of these films. The analysis of spectra generated by Raman spectroscopy of the position of the D and G band, the width at half height, and the intensity showed a distinct behavior for the films, while the pressure of 0,1 Torr generated a DLC type film, the other pressures generated amorphous carbon films with graphite characteristics.

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

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA.....</b>	<b>5</b>
2.1	MOLHABILIDADE.....	5
2.2	ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	7
2.3	TIPOS DE SUPERFÍCIE.....	8
2.4	MODELOS TEÓRICOS.....	10
2.4.1	Modelo de Young.....	10
2.4.2	Modelo de Wenzel.....	12
2.4.3	Modelo de Cassie-Baxter.....	13
2.5	TRANSIÇÃO ENTRE OS MODELOS.....	14
2.6	HISTERESE DO ÂNGULO.....	15
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>18</b>
3.1	DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA.....	18
3.2	PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO.....	20
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	21
3.3.1	Ângulo de contato.....	21
3.3.2	Perfilometria.....	22
3.3.3	Microscopia confocal.....	23
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
3.3.5	Espectroscopia Raman.....	27
<b>4</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>29</b>
4.1	TAXAS DE DEPOSIÇÃO.....	29
4.2	TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE.....	31
4.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	37
4.3.1	Deslocamento das bandas D e G.....	38
4.3.2	Razão ID/IG.....	42
4.3.3	Largura da Banda a Meia Altura – FWHM.....	43
4.4	Ângulo de contato.....	47
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>56</b>
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

## 1 INTRODUÇÃO

A investigação e desenvolvimento de revestimentos são essenciais quando se quer melhorar algumas características físicas, sem alterar outras propriedades. Com uma aplicação em vários campos científicos e tecnológicos, o estudo de superfícies vem recebendo cada vez mais interesse, com o aumento no número de publicações da área.

Filmes finos têm como característica marcante sua espessura reduzida, na ordem de nanômetros a micrometros. Estes filmes podem possuir elevados padrões organizacionais e alta densidade de compactação, serem isolantes, condutores ou semicondutores; superhidrofílicos, hidrofílicos, hidrofóbicos, ou superhidrofóbicos; refletores ou absorvedores de radiação eletromagnética, entre outras propriedades. A disponibilidade de filmes finos com diferentes propriedades abre um grande número de possibilidades de aplicação nas mais diversas áreas do desenvolvimento científico e tecnológico (ROBERTSON, 2002).

Dentre as variadas aplicações temos o seu uso para atingir alta dureza de superfície, resistência à abrasão, baixo coeficiente de fricção e inércia; podendo ser aplicados sobre ferramentais como brocas, moldes de injeção, pontas de chaves de fenda e instrumentos de corte. Cada tipo de filme tem suas características atreladas à técnica e aos parâmetros de deposição, à composição química e às propriedades mecânicas (MARTINS, et al, 2007; CLAY, et al, 1998; DONNET e ERDEMIR, 2007).

Uma destas características remete ao comportamento do filme quando submetido à interação com moléculas de água, fenômeno que a nível macroscópico ganha o nome de molhabilidade, cuja magnitude é medida por meio do ângulo de contato. O revestimento, ao entrar em contato com a molécula de água pode possuir grande afinidade com esta, o que fará com que a molécula fique aderida sobre sua superfície, caracterizando o estado hidrofílico. Quando há pouca afinidade entre a molécula e a superfície denomina-se como estado hidrofóbico.

De acordo com a magnitude do ângulo de contato os estados são assim compreendidos: para ângulos de contato menores que  $90^\circ$  o estado é hidrofílico, já para ângulos de contato maiores que  $90^\circ$  o estado é hidrofóbico (WENZEL, 1936; CASSIE e BAXTER, 1944). Ainda podendo haver os casos limites, quando o ângulo de contato é menor que  $5^\circ$  denomina-se como estado superhidrofílico, e para ângulos entre  $150^\circ$  e  $180^\circ$  como estado superhidrofóbico, sendo este último de grande interesse científico (DRELICH, et al, 2011; ROACH, et al, 2007).

O ângulo de contato ( $\theta$ ) é medido entre a linha que tangencia a gota, na interface líquido-vapor, e uma linha paralela coincidente com a superfície (WENZEL, 1936; CASSIE e BAXTER, 1944; JOHNSON e DETTRE, 1993). A molhabilidade tem como principais geradores a rugosidade da superfície e as energias das interfaces envolvidas: líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido (ONDA, et al, 1996; BRENIER, et al, 2009).

Os revestimentos com esse tipo de propriedade têm sido analisados e otimizados, gerando camadas hidrofílicas ou hidrofóbicas. Os revestimentos com característica hidrofílica têm como objetivo gerar uma grande adesão entre o líquido e a superfície, podendo ser aplicado sobre vidro em painéis, espelhos, lentes, superfícies que receberão um processo de pintura ou que necessitarão estarem constantemente lubrificadas (CAZABAT, 1987; GREBLER, et al, 2010). Já os revestimentos com características hidrofóbicas ou superhidrofóbicas são crescidos de maneira a propiciar a menor adesão possível entre as moléculas do líquido com a superfície, estando seu uso empregado em instrumentos médicos, microdispositivos fluídicos, impermeabilização de superfícies como tecidos e metais, superfícies autolimpantes, entre outras (GOULD, 2003; NAKAJIMA, HASHIMOTO e WATANABLE, 2010; NAZIR, 2010; ZIMMERMANN e FIEDELER, 2010). Os filmes de carbono amorfó hidrogenado (a-C:H) permitem a obtenção de superfícies com diferentes estados de molhabilidade.

O grande interesse pelo estudo deste tipo de superfície se deu após a década de 90, com artigos relacionando a superhidrofobicidade à existência de estruturas fractais na superfície, com estruturas hierárquicas na ordem de micro e nanômetros, e a baixa energia de superfície (ONDA, et al, 1996; BARTHLOTT e NEINHUIS, 1997; TADANAGA, KATATA e MINAMI, 1997; HOZUMI e TAKAI, 1997; LI, et al, 2001; FENG, et al, 2002; BHUSHAN, JUNG e KOCH, 2009). Como consequência, há vários métodos desenvolvidos para a produção de superfícies superhidrofóbicas, que relacionam a rugosidade superficial apropriada, construídas com geometria controlada, e com a baixa energia de superfície.

Dentre as diversas técnicas existentes para a produção de recobrimentos superficiais algumas das mais utilizadas são as deposições envolvendo processos químicos, como a ionização de gases precursores (Chemical Vapour Deposition – CVD), e envolvendo processos físicos, como a pulverização de um alvo sólido (Physical Vapour Deposition – PVD). Neste trabalho foi realizado apenas o processo químico, (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – PECVD).

Neste tipo de processo, PECVD, os gases que são introduzidos no reator são submetidos a uma diferença de potencial (ddp), responsável por quebrar as moléculas dos

gases, as ionizando. Essa ionização é responsável pelo brilho dos gases, o plasma. Devido ao campo elétrico gerado pela diferença de potencial, os íons são direcionados ao substrato, onde, por meio de efeitos de nucleação, finas películas são formadas recobrindo a superfície (TATSCH, 2016).

Os filmes obtidos neste trabalho foram de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Filmes deste material possuem uma mistura de hibridizações do carbono, envolvendo ligações do tipo sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>. As ligações do tipo sp<sup>3</sup> são mais fortes, sendo características de redes cristalinas bem definidas, enquanto as ligações do tipo sp<sup>2</sup> possuem mais deformações em sua rede cristalina.

A concentração de hidrogênio no filme também pode variar, desde valores mínimos até cerca de 70%. Filmes com alto teor de hidrogênio são chamados de poliméricos (PLC), enquanto filmes com porcentagens intermediárias de hidrogênio podem ser classificados como carbono tipo diamante (DLC) ou do tipo grafítico (GLCH). Os filmes DLC são conhecidos por terem altas concentrações de ligações sp<sup>3</sup>, enquanto os filmes GLCH possuem uma predominância de ligações do tipo sp<sup>2</sup> (ROBERTSON, 2002; CASIRAGHI, et al 2004; CASIRAGHI, et.al. 2005).

Os filmes do tipo DLC possuem propriedades próximas às do diamante, como alta dureza mecânica, alto nível organizacional, inércia química e transparência óptica. Já os filmes GLCH possuem características parecidas com as do grafite, como baixa dureza e condutividade elétrica e térmica (FERRARI e ROBERTSON, 2001; ROBERTSON, 2002; CLAY, et al; 1998).

Durante o processo de deposição o controle de parâmetros como a pressão, a temperatura, a ddp, entre outros, influenciam diretamente na concentração de hidrogênio e nos tipos de ligações que ocorrerão no filme, sendo as responsáveis pelas propriedades químicas e estruturais do filme depositado (ROBERTSON, 2002).

Como a pressão influência diretamente a taxa de deposição com que os filmes são crescidos, primeiramente foram realizadas várias deposições com o objetivo de tentar estabilizar a espessura destes filmes em torno de 600 nm. Foram fixadas também a temperatura como ambiente (22°C) e a tensão (500V) variando a pressão de deposição. O gás precursor foi o acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), numa proporção de 60%, com 40% de argônio, utilizado para aumentar a estabilidade do plasma. Estudamos a mudança da molhabilidade dos filmes ocorrida devido ao aumento da pressão de deposição, que também afeta significativamente a rugosidade e estrutura molecular dos mesmos.

O objetivo deste trabalho é a caracterização de filmes finos de a-C:H depositados em substratos sob influência de diferentes pressões em um reator de PECVD, por meio das medidas de molhabilidade, espectroscopia Raman, microscopia confocal e microscopia eletrônica de varredura. Essas técnicas assim como uma apresentação dos fundamentos teóricos e conceituais ligados a molhabilidade serão detalhadas no segundo capítulo.

No terceiro capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais realizadas, juntamente com os parâmetros das deposições deste trabalho. No quarto capítulo serão apresentados os resultados e discussões obtidos da análise dos filmes. E, para finalizar, no quinto capítulo apresentamos conclusões a cerca dos resultados obtidos, assim como perspectivas para futuros trabalhos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 MOLHABILIDADE

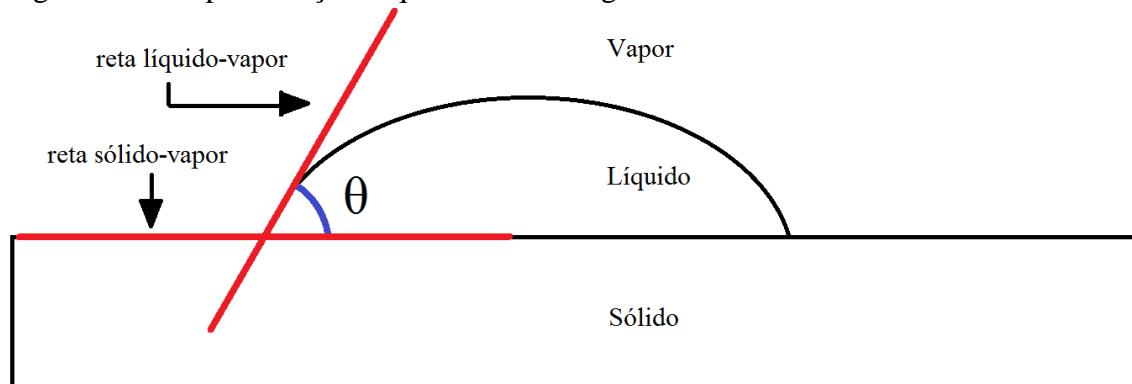
Diversos fenômenos naturais, como o fato de uma gota de água não aderir à folha da flor de lótus, e tecnológicos, como a gota de tinta se espalhar pela superfície de interesse, estão associados à molhabilidade das superfícies, que determina como uma superfície sólida irá interagir com um líquido sobre ela depositado, facilitando ou dificultando seu espalhamento (JOHNSON e DETTRE, 1993; NEINHUIS e BARTHLOTT, 1997; ROURA e FORT, 2004; GAO e JIANG, 2004; LIU, TIAN e JIANG, 2013).

Os dois principais fatores que influenciam a molhabilidade de uma superfície são sua rugosidade e as tensões superficiais que envolvem cada interface de fases: sólido-líquido, sólido-vapor e líquido-vapor (ONDA, et al, 1996; BRENIER, et al, 2009).

Pode-se identificar dois estados quando uma gota do líquido entra em contato com uma superfície sólida: de espalhamento, quando o líquido tende a ocupar uma grande área da superfície e de não espalhamento, quando o líquido ocupa uma área menor da superfície do sólido. Para o caso em que o líquido em questão for água, denomina-se o estado de espalhamento como hidrofílico e o de não espalhamento como hidrofóbico.

Uma maneira de se medir o grau de molhabilidade de um material é pelo ângulo de contato ( $\theta$ ) entre o líquido e o sólido (JOHNSON e DETTRE, 1993; ROURA e FORT, 2004). Ele é definido no ponto em que se encontram as três fases envolvidas no processo (sólido, líquido e vapor), utilizando-se de uma reta tangente à interface líquido-vapor e uma reta sobre a interface sólido-vapor, de modo que o ângulo de contato é a diferença de angulação entre essas retas, como mostra a Figura 2.1.

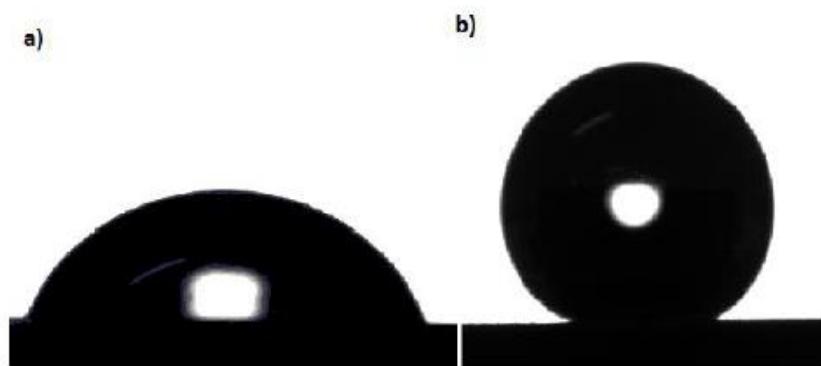
Figura 2.1 – Representação esquemática do ângulo de contato.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Em termos do ângulo de contato, define-se o estado hidrofílico para ângulos inferiores a noventa graus ( $\theta < 90^\circ$ ) e o estado hidrofóbico para ângulos superiores a noventa graus ( $\theta > 90^\circ$ ), como mostra a Figura 2.2. Pode-se ainda encontrar casos extremos, para ângulos de contato muito baixos ( $\theta < 5^\circ$ ) caracterizando um estado superhidrofílico, já para ângulos elevados ( $\theta > 150^\circ$ ) caracterizando um estado superhidrofóbico (ROACH, SHIRTCLIFFE e NEWTON, 2008; LI, REINHOUTD e CALAMA, 2007; LIU, TIAN e JIANG, 2013; BURKARTER, 2010).

Figura 2.2 – Imagem de uma gota de água sobre uma superfície (a) hidrofílica e (b) hidrofóbica.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

A partir da molhabilidade obtém-se as tensões superficiais entre as interfaces envolvidas, sendo possível então estimar a energia de superfície. No exemplo de uma gota sobre uma superfície sólida a diferença entre os valores das tensões sólido-líquido e sólido-vapor irá definir como a gota se comportará sobre a superfície, espalhando-se quando a tensão sólido-líquido for superior à tensão sólido-vapor, e não espalhando quando a tensão sólido-vapor for superior à tensão sólido-líquido.

A rugosidade da superfície também influênciaria diretamente no comportamento de molhamento. Para uma superfície idealizada, totalmente lisa, o ângulo de contato do líquido com a superfície é chamado de ângulo de contato real, definido pelo modelo de Young, apresentado na seção 2.4.1 (CASSIE e BAXTER, 1945; LUZ, RIBEIRO e PANDOFELLI, 2008). Para superfícies não idealizadas que apresentam rugosidade, o ângulo de contato é denominado aparente (CASSIE e BAXTER, 1945; FERREIRA, 2011), e resultados experimentais mostram que esse ângulo pode ser muito diferente do ângulo real (LUZ, RIBEIRO e PANDOFELLI, 2008; OLIVEIRA, 2010) já que as diferenças de tensões

superficiais existentes em estruturas como vales e picos presentes na superfície podem fazer com que o líquido adentre nesses vales ou permaneça sobre os picos (WENZEL, 1936; CASSIE e BAXTER, 1945; NOSONOVSKY e BHUSHAN, 2008), situações identificadas pelos modelos de Wenzel e Cassie-Baxter respectivamente, que são descritos nas seções 2.4.2 e 2.4.3.

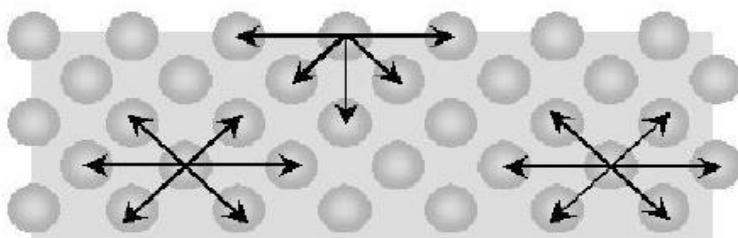
Outros fatores também influenciam na molhabilidade, como: a natureza das ligações químicas do sólido e do líquido, a adsorção do líquido pelo sólido, reações químicas entre o líquido e o sólido, a heterogeneidade da superfície, o tempo decorrido desde o momento em que a gota do líquido foi depositada sobre a superfície, a atmosfera do ensaio e a temperatura em que estão expostos o líquido e a superfície.

## 2.2 ENERGIA DE SUPERFÍCIE

O conceito de energia de superfície torna-se mais simples de ser compreendido considerando um líquido em equilíbrio com sua fase vapor, em que suas moléculas podem se mover livremente de modo a ocuparem uma posição de menor energia potencial. As moléculas que estiverem no interior do líquido possuem, em média, resultante nula da força de coesão que atua sobre elas, pois há moléculas distribuídas de forma igualitária em praticamente todas as direções.

Porém, as moléculas que estiverem na interface superficial do fluido estarão sob a ação de uma força resultante não nula devido ao fato de só haverem moléculas do líquido em dadas direções provocando uma força dirigida para o interior do líquido, (WHITE, 2005; WU, 1971), como mostra a Figura 2.3. Como consequência desse fenômeno as moléculas da superfície do líquido tendem a serem puxadas para o seu interior, de modo que a interface líquido-vapor fica sob tensão, dita tensão superficial do líquido ( $\gamma_{LV}$ ) (WHITE, 2005; WU, 1971).

Figura 2.3 – Comportamento da energia de superfície de um líquido.



Fonte: Adaptado de WHITE, 2005.

Devido ao desequilíbrio das forças existentes nas superfícies, estas são regiões de maior energia, comparando com o restante do volume da gota, fazendo com que o conceito de tensão superficial esteja ligado à diferença entre as energias das moléculas no interior e na superfície do líquido, podendo ser interpretado como o trabalho necessário para aumentar a área da superfície em um processo isotérmico (BURKARTER, 2013).

No caso em que a área da superfície aumenta, há a passagem de moléculas do interior do líquido para a superfície, portanto a energia associada ao trabalho que as demais moléculas realizam sobre elas é negativa. Por outro lado, quando a área da superfície diminui, as moléculas passam da superfície para o interior do líquido, fazendo com que a energia associada ao trabalho que as demais moléculas realizam sobre elas seja positiva. Por estar associada à diferença entre as energias a tensão superficial pode ser expressa em  $J/m^2$  (Joule por metro quadrado), sendo muitas vezes chamada de energia de superfície, (WU, 1971; FOWKES, 1964). Este termo é mais usado para superfícies sólidas, enquanto o termo tensão superficial é normalmente associado a superfícies líquidas.

A adesão de um material sobre outro será tanto maior quanto maiores forem as energias de superfície envolvidas (JOHNSON e DETTRE, 1993; GENNES, et al., 2003; ROURA e FORT, 2004; WU, 1971; FOWKES, 1964). As superfícies hidrofílicas, por isso, são caracterizadas por elevados níveis de energia de superfície, enquanto que as superfícies hidrofóbicas possuem baixa energia de superfície (WU, 1971; FOWKES, 1964; GENZER e EFIMENKO, 2006).

Para uma gota depositada sobre um sólido, além da tensão superficial líquido-vapor, existem mais duas interfaces a serem consideradas, a interface líquido-sólido e a interface sólido-vapor. É o equilíbrio existente entre essas três forças interfaciais que determina se uma gota reposará espalhando-se sobre o sólido ou se limitará a uma área menor sobre a superfície, assumindo um formato mais esférico (FOWKES, 1964; SHIRTCLIFFE, et al., 2010; GAO e McCARTHY, 2009).

## 2.3 TIPOS DE SUPERFÍCIE

Como já mencionado, as superfícies são classificadas como superhidrofílicas, hidrofílicas, hidrofóbicas e superhidrofóbicas.

As superfícies superhidrofílicas e hidrofílicas são caracterizadas pelas forças de interação entre as interfaces sólido-líquido, responsáveis pelo espalhamento do líquido sobre a

superfície. Normalmente essas superfícies são sólidos do tipo duro, que apresentam ligações covalentes, metálicas ou iônicas (GENNES, 1985).

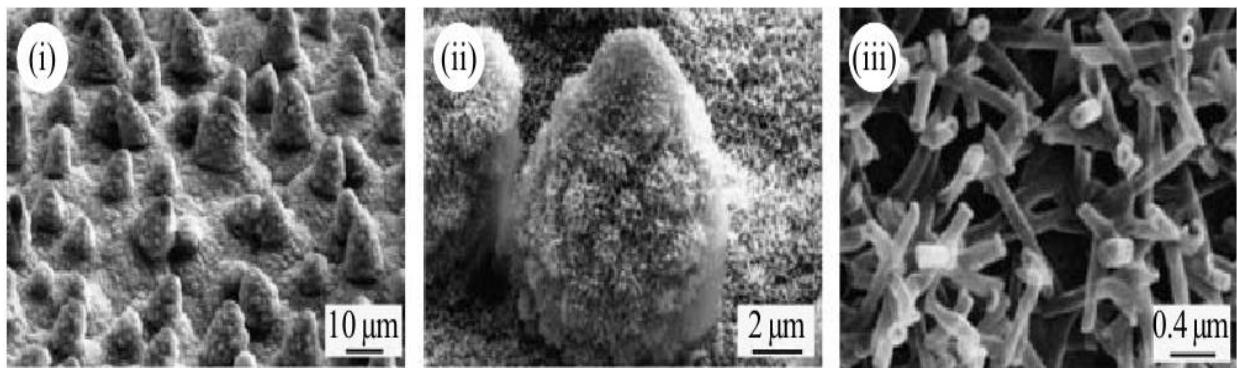
As superfícies hidrofóbicas, por sua vez, possuem uma força de interação entre as interfaces sólido-líquido menor do que nas interfaces líquido-gás e sólido-gás. Esse comportamento é encontrado nos chamados cristais moleculares fracos, que apresentam ligações do tipo de Van der Waals ou ainda, pontes de hidrogênio (GENNES, 1985).

Costumeiramente denotado por um ângulo de contato acima dos 150°, as superfícies superhidrofóbicas apresentam uma baixíssima energia da interface sólido-líquido (BRENIER, et al, 2009; BICO, THIELE e QUÉRÉ, 2002; ONDA, et al, 1996; BICO, MARZOLIN e QUÉRÉ 1999; KOISH, 2009; BARRAT, 2003; YOSHIMITSU, 2002; ZHENG e ZHAO, 2005; LEE e PATANKAR, 2005; PATANKAR, 2003) e a gota tende a assumir uma forma mais esférica, reduzindo ao mínimo a área de contato entre líquido e superfície.

O fenômeno de superhidrofobicidade é comumente denominado como efeito lótus devido à folha da planta *Nelumbo nucifera*, a flor de lótus, possuir a característica de ser autolimpante, uma vez que as gotas de água rolam para fora da folha, levando consigo quaisquer sujeiras que eventualmente estejam em seu caminho. Barthlott e Neinhuis, em 1997, ao estudarem a folha da flor da de lótus constataram que a sua natureza autolimpante estava associada tanto a rugosidade microestruturada presente em sua superfície, quanto à camada de cera hidrofóbica que recobre esta estrutura, responsáveis por diminuir a energia superficial (BARTHLOTT e NEINHUIS, 1997; OTTEN e HERMINGHAUS, 2004).

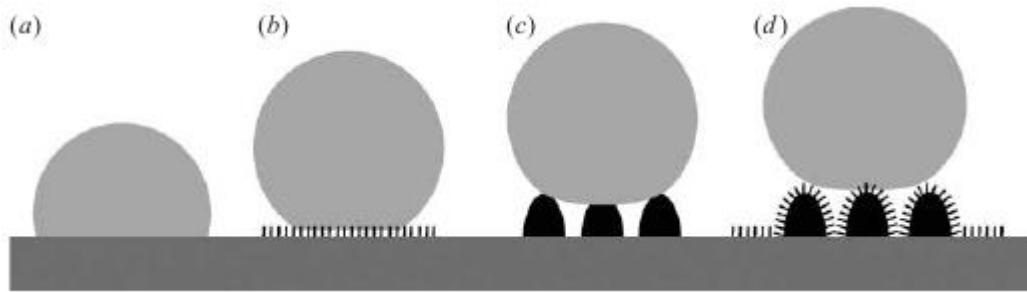
Como mostra a Figura 2.4, devido à característica microestruturada da rugosidade topológica presente na folha da flor de lótus, a água não entra em contato com toda a superfície da folha, mas apenas toca os picos dessa microestrutura, o que faz com que bolsões de ar fiquem aprisionados entre o sólido e o líquido, a Figura 2.5 auxilia na compreensão de como a rugosidade superficial interfere na molhabilidade da gota, fator este que auxilia no rolamento da gota (OTTEN e HERMINGHAUS, 2004). Essa conclusão corrobora com os resultados obtidos por Onda et al, em 1996, em que a presença de estruturas com características de repetição, assemelhados aos fractais, em superfícies de um material de baixa energia, leva à superhidrofobicidade (ONDA et. al, 1996).

Figura 2.4 – Imagem feita por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da superfície da folha de lótus (*N. nucifera*), em três ampliações diferentes, evidenciando a microestrutura em sua superfície.



Fonte: Adaptado de BHUSHAN, JUNG e KOCH, 2009.

**FIGURA 2.5** – O diagrama mostra quatro molhagens em diferentes superfícies. A maior área de contato se dá em (a), superfície plana, e em (c) superfície microestruturada, mas é reduzida em (b), superfície nanoestruturada e minimizada em (d), superfície com estrutura hierárquica.



Fonte: Adaptado de BHUSHAN, JUNG e KOCH, 2009.

## 2.4 MODELOS TEÓRICOS

### 2.4.1 Modelo de Young

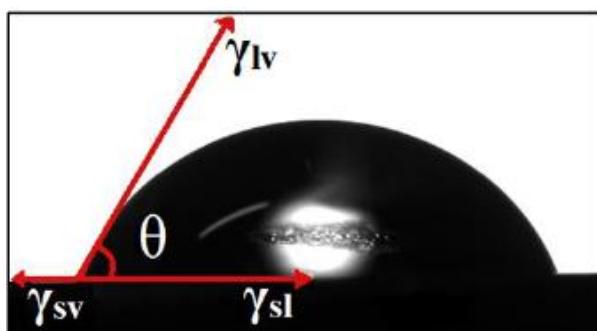
Thomas Young em 1805 apresentou uma relação para obter a medida do ângulo de contato baseada no princípio do equilíbrio de forças que ocorre no ponto de contato entre as três fases (líquido, sólido e vapor), conforme Figura 2.6. Estas forças decorrem das tensões superficiais por unidade de área nas interfaces sólido-vapor ( $\gamma_{SV}$ ), líquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ ), e sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) que ocorrem neste ponto, sendo as responsáveis por determinar o ângulo de contato ( $\theta$ ) entre o sólido e o líquido (JOHNSON e DETTRE, 1993; GENNES, et al, 2003;

ROURA e FORT, 2004; WHITE, 2005). A Equação de Young, relaciona as tensões superficiais com o ângulo de contato e é definida da seguinte forma:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (2.1)$$

Analizando a diferença entre as tensões sólido-vapor e sólido-líquido pode-se perceber que se  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$  o ângulo de contato será inferior a  $90^\circ$ , sendo então uma superfície hidrofílica, já para o caso em que  $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$  o ângulo de contato será maior que  $90^\circ$ , caracterizando uma superfície hidrofóbica (BURKARTER, 2010; FOWKES, 1964; SHIRTCLIFFE, et al, 2010; BATISTA, 2013).

FIGURA 2.6 – Ângulo de contato ( $\theta$ ) entre a gota e o sólido e a distribuição das tensões superficiais do sólido-vapor, líquido-vapor e sólido-líquido ( $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SL}$ ) respectivamente.



Fonte: Adaptado de PARTICHELLI, 2015.

A relação de Young ainda ganhou contribuições de Gauss, em 1830, que introduziu o conceito de balanço de energia de superfície aplicado ao fenômeno da capilaridade, e de Gibbs, em 1880, contribuindo com a termodinâmica de sistemas sólido-líquido-vapor e propiciando uma base matemática mais robusta à Equação 2.1 (JOHNSON e DETTRE, 1993; GENNES, et al, 2003; ROURA e FORT, 2004).

Contudo, a Equação de Young falha ao não considerar fatores importantes para o estabelecimento do ângulo de contato. A rugosidade da superfície sólida não é levada em consideração, fazendo com que o ângulo de contato aparente acabe sendo diferente do obtido pela equação. Tal questão é tratada por outros dois modelos: de Wenzel e de Cassie-Baxter.

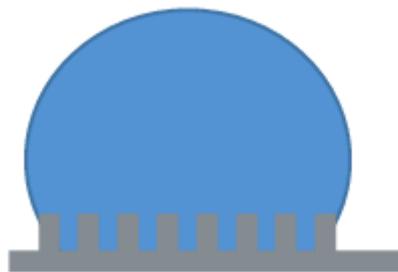
### 2.4.2 Modelo de Wenzel

Em 1936, Robert N. Wenzel publicou seu trabalho com importantes contribuições para o estudo da molhabilidade, incluindo as características topológicas da superfície, ou seja, a rugosidade do material. Wenzel percebeu que o efeito da rugosidade é potencializar as propriedades de molhabilidade, de modo que havendo maior rugosidade, superfícies hidrofóbicas aumentarão sua hidrofobicidade enquanto que superfícies hidrofílicas ficarão mais hidrofílicas (WENZEL, 1936; MARTINES, et al., 2005; LAFUMA e QUÉRÉ, 2003; SHENG, JIANG e TSAO, 2007; CONINCK, DUNLOP e HUILLET, 2011).

No modelo de Wenzel, o líquido pode adentrar pela rugosidade da superfície, conforme Figura 2.7, fazendo com que a área de interação entre líquido e sólido acabe sendo maior do que se a superfície fosse totalmente lisa. Esse acréscimo no molhamento é definido pelo fator de rugosidade  $r$ , que é a razão entre a área real ( $A_R$ ) da superfície sólida e a área projetada ( $A$ ), totalmente lisa, como na equação abaixo:

$$r = \frac{A_R}{A} \geq 1 \quad (2.2)$$

FIGURA 2.7 – Representação esquemática de uma gota de água sobre uma superfície que apresenta estado de molhabilidade de Wenzel.



Fonte: Adaptado de CONINCK, DUNLOP e HUILLET, 2011.

Como por mais lisa que uma superfície possa ser, ela acaba contendo alguma irregularidade, a área real será maior que a área projetada, o que faz com que o parâmetro de rugosidade seja sempre maior do que um.

O acréscimo da rugosidade também influênciaria nas tensões superficiais, já que haverá uma maior área de contato entre sólido-líquido e sólido-vapor, fazendo com que estas tensões sejam incrementadas pelo fator  $r$ , introduzindo uma correção à equação de Young, obtendo assim a chamada equação de Wenzel:

$$\cos \theta_W = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (2.3)$$

Ou comparando com a Equação de Young:

$$\cos \theta_W = r \cos \theta \quad (2.4)$$

Onde  $\theta_W$  é o ângulo de contato aparente de Wenzel (SUN, FENG, GAO e JIANG, 2005) e  $\theta$  é o ângulo da Equação de Young. No caso extremo em que a superfície for totalmente lisa,  $r = 1$ , volta-se a obter a Equação de Young (ARUN, KOTA e CHOI, 2013).

Da análise da Equação de Wenzel, para uma rugosidade fixa, percebe-se que: para  $\theta < 90^\circ$ , superfície hidrofílica, o  $\cos \theta_W > \cos \theta$ , portanto, o ângulo aparente será menor que o ângulo real  $\theta_W < \theta$ , já para o caso  $\theta > 90^\circ$ , superfície hidrofóbica, o ângulo aparente será maior que o ângulo real  $\theta_W > \theta$ . Esta análise de que o fator  $r$  incrementa a molhabilidade corrobora com a previsão inicial do modelo de Wenzel.

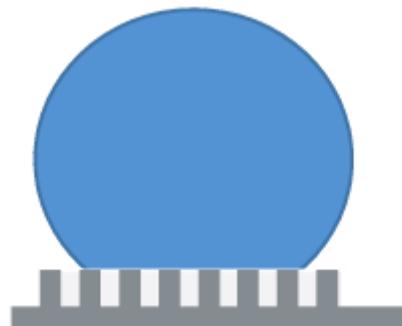
#### 2.4.3 Modelo de Cassie-Baxter

O modelo proposto por Cassie e Baxter em 1944, também leva em consideração a rugosidade da superfície, porém, diferentemente da proposta apresentada por Wenzel, neste modelo a gota interage apenas com uma pequena fração da aspereza superficial. A gota fica apoiada nos pontos mais elevados da superfície, os picos, enquanto os vales ficam preenchidos por bolsões de ar presos entre o sólido e o líquido, como mostra a Figura 2.8 (MARTINES, et al., 2005; LAFUMA e QUÉRÉ, 2003; SHENG, JIANG e TSAO, 2007; CONINCK, DUNLOP e HUILLET, 2011).

No modelo de Cassie-Baxter há um vínculo existente entre a fração do líquido que entra em contato apenas com o sólido ( $\emptyset_s$ ) e a fração do líquido que está em contato apenas com o ar ( $\emptyset_a$ ), sendo que a soma dessas frações deve corresponder à área total de contato aparente da gota. A relação entre a razão dessas áreas é:

$$\emptyset_s + \emptyset_a = 1 \quad (2.5)$$

FIGURA 2.8 – Representação esquemática de uma gota de água sobre uma superfície que apresenta estado de molhabilidade de Cassie-Baxter.



Fonte: Adaptado de CONINCK, DUNLOP e HUILLET, 2011.

Cada uma dessas frações irá contribuir de diferentes modos no resultado do ângulo de contato aparente ( $\theta_{CB}$ ), sendo que este pode ser escrito como:

$$\cos \theta_{CB} = \phi_s \cos \theta_s - \phi_a \cos \theta_a \quad (2.6)$$

Como a gota de água descreverá um ângulo de contato entre o ar de  $180^\circ$ , a relação do ângulo de contato aparente pode ser reescrita como:

$$\cos \theta_{CB} = \phi_s \cos \theta_s - \phi_a \quad (2.7)$$

Usando o vínculo entre às razões da área:

$$\cos \theta_{CB} = \phi_s (1 + \cos \theta_s) - 1 = \phi (1 + \cos \theta) - 1 \quad (2.8)$$

onde  $\phi$  é a fração da superfície com a qual a gota tem contato. Se esta fração for  $\phi = 1$ , recupera-se a Equação de Young.

## 2.5 TRANSIÇÃO ENTRE OS MODELOS

Devido à ação de uma força externa sobre a gota, pode ocorrer uma transição irreversível do estado Cassie, em que a gota só entra em contato com o topo da rugosidade, para o estado Wenzel, em que o líquido preenche até os vales da rugosidade superficial. Esta força externa pode ser associada a uma pressão sobre a gota, a vibrações, a tensões, a altura com que a gota é depositada sobre a superfície ou ainda devido ao seu próprio peso (BICO, MARZOLIN e QUÉRÉ, 1999; HE, PATANKAR e LEE, 2003, LAFUMA e QUÉRÉ, 2003;

BORMASHENKO, POGREB, WHYMAN e ERLICH, 2007; BAHADUR e GARIMELLA, 2007; NOSONOVSKY e BHUSHAN, 2008).

Em 1964, Johnson e Dettre, estudando o comportamento de gotas sobre uma superfície rugosa, propuseram uma explicação para esse efeito, em que ambos os estados coexistem em um mesmo sistema e são separados por uma barreira de energia livre, para a qual um estado é metaestável (mínimo de energia livre local) e o outro é termodinamicamente estável (mínimo de energia livre global) (JOHNSON e DETTRE, 1964).

Ao analisar o problema da transição entre o estado de Cassie-Baxter para o estado de Wenzel do ponto de vista da energia armazenada pelo sistema físico, Patankar, em 2003, concluiu que os parâmetros geométricos da superfície determinam qual configuração terá as menores energias interfaciais, se a configuração de contato composto, estado de Cassie, ou a configuração de contato molhado, estado de Wenzel (PATANKAR, 2003).

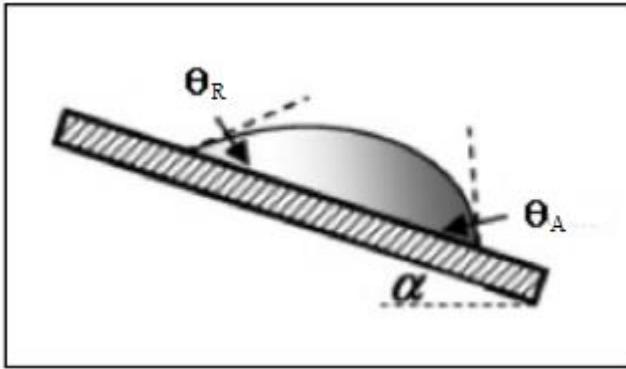
Estas configurações são identificadas com dois mínimos de energia separados por uma barreira de energia, associada a configurações com o preenchimento parcial do líquido nos vales entre as asperezas da superfície. Portanto, é possível que a gota esteja em uma configuração composta mesmo se a configuração de contato molhado for a de mínima energia (PATANKAR, 2003).

Essa barreira de energia pode ser tão pequena que mesmo a ação da gravidade, que não desempenha um papel significante na determinação do formato da gota, pode ser suficiente para rompê-la. No entanto, os detalhes desta transição entre os modelos não estão totalmente esclarecidos (PATANKAR, 2003; MCHALE, et al., 2005; JUNG e BHUSHAN, 2008; MARTINES, et al., 2005; NOSONOVSKY e BHUSHAN, 2008).

## 2.6 HISTERESE DO ÂNGULO

Dentre as variadas técnicas de se obter a histerese do ângulo de contato a maneira mais comum é colocando uma gota sobre uma superfície inclinada, conforme mostra a Figura 2.9, onde temos que a parte frontal da gota é o ângulo de avanço ( $\theta_A$ ), a parte traseira é o ângulo de recuo ( $\theta_R$ ), e  $\alpha$  é o ângulo de inclinação da superfície.

FIGURA 2.9 – Diagrama ilustrando o ângulo de recuo ( $\theta_R$ ), o ângulo de avanço ( $\theta_A$ ) e o ângulo de deslizamento ( $\alpha$ ).



Fonte: Adaptado de EXTRAND, 2002.

A histerese do ângulo de contato está associada à facilidade com a qual a gota pode rolar sobre a superfície. Quanto maior for a diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de recuo maior será a aderência da gota sobre a superfície, enquanto que para pequenas diferenças, quando o ângulo de avanço e recuo possuírem valores similares, a gota tende a assumir uma forma mais esférica, rolando facilmente sobre a superfície. Portanto, uma baixa histerese de ângulo de contato ( $\delta\theta$ ) está associada a um baixo ângulo de deslizamento  $\alpha$  (EXTRAND, 1998; ELSERBINI e JACOBI, 2006; ÖNER e MCCARTHY, 2000).

A histerese do ângulo de contato ( $\delta\theta$ ) é dada pela diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de recuo, conforme equação abaixo:

$$\delta\theta = \theta_A - \theta_R \quad (2.9)$$

pode-se ainda relacionar o ângulo da inclinação  $\alpha$  da superfície, chamado de ângulo de deslizamento, com os cossenos dos ângulos de avanço e de recuo da seguinte forma:

$$\operatorname{sen} \alpha = C \cdot \gamma_{lv} (\cos \theta_A - \cos \theta_R) \quad (2.10)$$

onde  $C$  é uma constante que inclui a aceleração da gravidade, a massa específica e a conformação geométrica da gota, enquanto que  $\gamma_{lv}$  é a tensão superficial do líquido e  $\operatorname{sen} \alpha$  é o seno do ângulo de deslizamento da gota. Esse ângulo é medido na iminência de rolamento ou deslizamento da gota (EXTRAND, 1998).

Segundo Johnson e Dettre, 1964, os estados metaestáveis de energia são cruciais para o surgimento da histerese do ângulo de contato. A gota ao ser depositada sobre a superfície

ficará em um mínimo local de energia devido a sua topografia ou estrutura química, a linha de contato será fixa na presença de barreiras de energia para o avanço e o recuo da gota (JOHNSON e DETTRE, 1964).

### 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo será descrita a técnica experimental utilizada para o crescimento de filmes a-C:H, seus parâmetros de deposição, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização dos mesmos.

#### 3.1 DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA

A técnica utilizada para o crescimento dos filmes de a-C:H analisados neste trabalho foi a deposição química na fase vapor assistida por plasma, (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – PECVD), também conhecida por descarga luminescente (glow discharge). O processo envolvido no crescimento de filmes finos é a ionização de gases precursores adicionados ao reator de deposição por meio de uma descarga elétrica aplicada entre dois eletrodos no interior desta câmara.

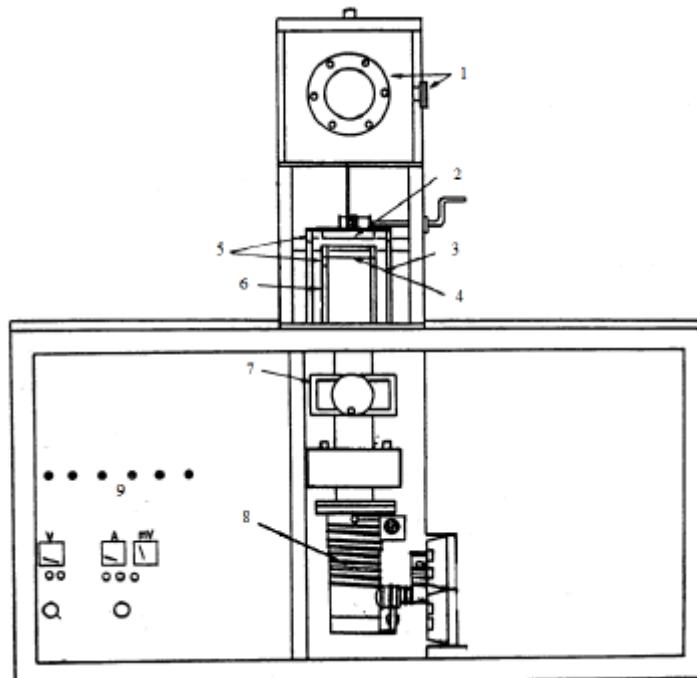
Devido à diferença de potencial existente entre os eletrodos, os elétrons livres são acelerados e acabam por colidir inelásticamente com espécies gasosas presentes no reator, promovendo a ionização, a dissociação e excitação destas espécies, de modo que estes processos geram luminescência (CHAPMAN, 1980). As espécies ionizadas são reativas, podendo recombinar-se no próprio plasma ou no substrato, sendo então adsorvidos, formando um filme em sua superfície (TATSCH, 2016).

Quanto menos espécies haverem no interior do reator, menor será a chance de um íon colidir com outra espécie, tendo como consequência um aumento no comprimento de seu livre caminho médio. Ou seja, quanto menor a pressão no interior da câmara de deposição, maior deverá ser o livre caminho médio das espécies ionizadas. Em decorrência disto, maior será o tempo de influência da aceleração do campo elétrico sobre o íon, fazendo com que o ganho de energia cinética seja elevado.

Espécies que chegam à superfície do substrato com uma alta energia cinética podem acabar por reduzir a taxa de deposição com que os filmes são crescidos, pois, por estarem altamente energéticas, podem arrancar partículas que estão em processo de acomodação na estrutura do filme. Dessa maneira, as colisões são fundamentais para que os íons atinjam energias suficientes apenas para aderirem à estrutura que está sendo formada, não as danificando, pois durante as colisões, as partículas tendem a perder parte de sua energia cinética (CHAPMAN, 1980).

O sistema de deposição consiste de uma câmara de aço inoxidável de 30 litros, com duas janelas laterais transparentes e perpendiculares entre si. A Figura 3.1 mostra um esquema do sistema de deposição via PECVD montado no Laboratório de Óptica e Filmes Finos da UDESC.

Figura 3.1 – Sistema de deposição via PECVD do Laboratório de Óptica.



Fonte: Adaptado de FRAGALLI, 1994.

A numeração na Figura 3.1 se refere aos componentes do sistema de deposição, que são:

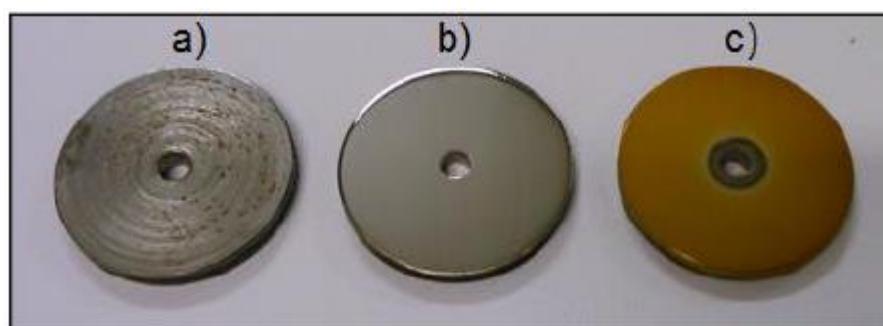
- 1) Janelas ópticas em vidro do reator;
- 2) Porta substrato;
- 3) Suporte do porta-substrato;
- 4) Eletrodo na forma de grade em aço inox;
- 5) Isolantes de teflon;
- 6) Suporte dos eletrodos;
- 7) Válvula gaveta;
- 8) Bomba difusora Airco Temescal.
- 9) Registros para liberação de gás;

O sistema possui ainda uma bomba mecânica de vácuo Edwards E2M18 e 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 e uma fonte de tensão de corrente contínua MDX-1K.

### 3.2 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Os substratos utilizados neste trabalho possuem forma de disco, produzidos a partir de uma barra de aço carbono com classificação SAE1 1020 de uma polegada (25,4 mm). Esses discos foram lixados com granulações 400, 600 e 1200, e polidos em pano apropriado com solução de alumina de 0,3 µm. Ao final do processo de lixamento e polimento o substrato era lavado com água deionizada, colocado em um banho com álcool para limpeza com ultrassom, então era secado com auxílio de um secador elétrico. A Figura 3.2 mostra o substrato de aço em três etapas diferentes do processo de deposição: a) cru, após a usinagem; b) pronto para ser colocado no reator após ser lixado e polido; c) após a deposição com o filme de a-C:H.

Figura 3.2 – Condição dos substratos: a) de aço carbono 1020 usinado; b) polido; c) com filme de a-C:H já depositado.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Em cada deposição foram utilizados um substrato de silício, um de vidro e cinco substratos de aço, sendo um especificamente para medir a espessura. Estes substratos foram fixados no porta-substrato com auxílio de parafusos. A Tabela 01 mostra os parâmetros utilizados nas deposições, sendo escolhida a pressão de trabalho como parâmetro variável, baseado em trabalhos anteriores (PARTICHELLI, 2016; DA COSTA, 2016), mantendo a tensão, a temperatura e a espessura dos filmes como parâmetros fixos em todas as deposições.

Tabela 1 – Parâmetros de deposição:

<b>Pressão de base</b>	$2,0 \times 10^{-5}$ Torr
<b>Pressão de trabalho</b>	0,1 – 0,2 – 0,4 – 0,8 – 1,2 – 1,4 – 1,6 Torr
<b>Gases</b>	Argônio (40%) e Acetileno/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (60%)
<b>Tensão de deposição</b>	500 V
<b>Espessura do filme</b>	600 nm
<b>Distância entre os eletrodos</b>	20 mm
<b>Temperatura</b>	Ambiente da câmara de deposição (22°C)

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

A definição da espessura como uma constante se deve ao fato de que a taxa de deposição com que crescem os filmes finos varia de acordo com a pressão de trabalho utilizada, sendo que ao manter o tempo como uma constante, obtínhamos filmes com diferentes espessuras. Os testes para calcular as taxas de deposição foram realizados de forma similar as deposições utilizadas para caracterização.

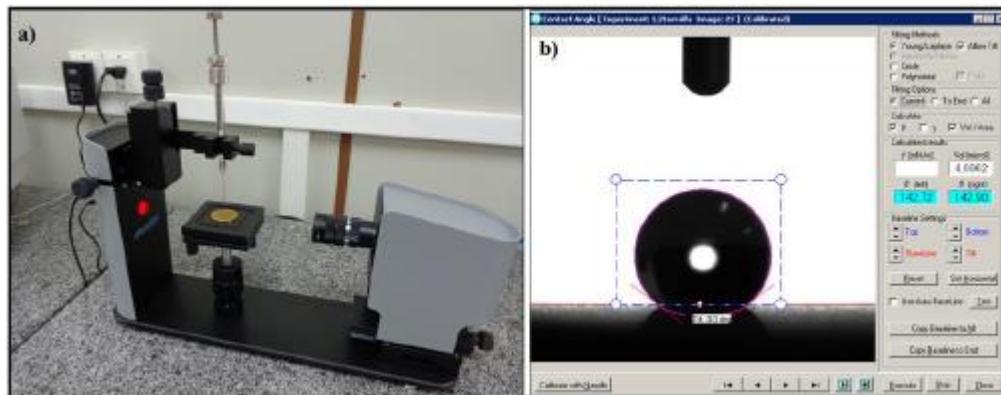
### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção será feita uma descrição das técnicas utilizadas na caracterização dos filmes finos de a-C:H produzidos e estudados neste trabalho.

#### 3.3.1 Ângulo de contato

O estudo da molhabilidade foi realizado utilizando um tensiômetro óptico da KSV Instruments, modelo Attension CAM 101 (Figura 3.3 – a). Esse aparelho permite capturar uma série de imagens, que são analisadas pelo software do tensiômetro, a partir do assentamento de uma gota na superfície do filme, que retorna dois valores de ângulo de contato, o direito e o esquerdo (Figura 3.3 – b), sendo utilizada a média aritmética para expressar o valor do ângulo de contato da medida.

Figura 3.3 – Tensiômetro Óptico (a) e interface do software mostrando os ângulos de contato esquerdo e direito da gota (b).



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Cada ensaio foi constituído por quatro gotas sendo depositadas em regiões diferentes da superfície do filme, sendo que para cada gota foram obtidas trinta imagens com intervalo de um segundo entre elas. Traçando uma linha base a partir do assentamento da gota, o software retorna o valor do ângulo de contato direito e esquerdo da mesma. Os resultados de ângulo de contato utilizados neste trabalho são uma média aritmética dos ângulos de contato das quatro gotas. O tempo que o filme ficava exposto à gota, 30 segundos, foi determinado em virtude do ângulo de contato já se encontrar estabilizado neste período, e dos filmes de 0,2 e 0,4 Torr delaminarem ao ficarem expostos à gota por mais tempo.

### 3.3.2 Perfilometria

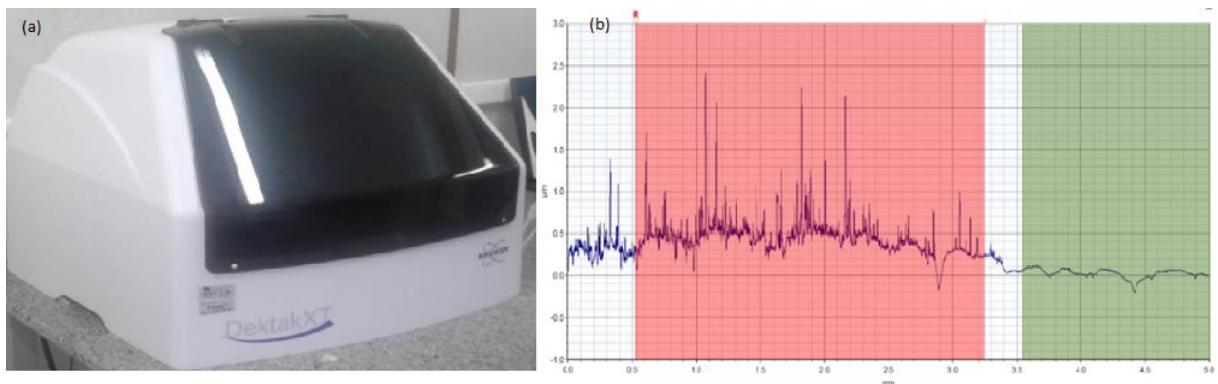
A perfilometria é uma técnica utilizada para medir a rugosidade e espessura de filmes finos. Pode ser definida como a medida da variação das alturas em uma linha traçada na superfície de um material.

Uma análise do perfil de superfície pode ser realizada por contato e sem contato físico. Sendo assim, os perfilômetros podem ser mecânicos ou ópticos, analógicos ou digitais.

O perfilômetro mecânico é basicamente um mecanismo que controla uma agulha móvel, que possui ponta de diamante e percurso envolve a superfície analisada. As irregularidades da superfície sentidas pela agulha são convertidas em sinais elétricos, traduzidos por um gráfico da altura em função do deslocamento horizontal, (TASAYZO, 2007).

Para a obtenção das medidas de espessura da amostra, utilizamos o perfilômetro mecânico DEKTAK XT – Stilus Profiler, que se encontra no Laboratório de Óptica da UDESC Joinville, mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Perfilômetro (a) e imagem de um perfil obtido para o filme depositado a pressão de 0,4 Torr, em que é possível ver o degrau formado entre o filme e substrato (b).



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

### 3.3.3 Microscopia confocal

O conceito da imagem confocal foi patenteado em 1957, por Marvin Minsky, sendo que o mesmo desenvolveu a técnica ainda em 1955. O termo confocal é definido como “ter o mesmo foco”. A operação de microscopia confocal utiliza uma combinação de recursos de microscopia óptica aliada a um princípio de computação, aquisição de sinal e processamento de dados.

Diferentemente da Microscopia Óptica ou da Microscopia Eletrônica de Varredura, onde a imagem obtida da amostra é uma figura em duas dimensões (XY), a Microscopia Confocal também analisa a amostra na vertical (eixo Z), possibilitando a construção de uma figura em três dimensões.

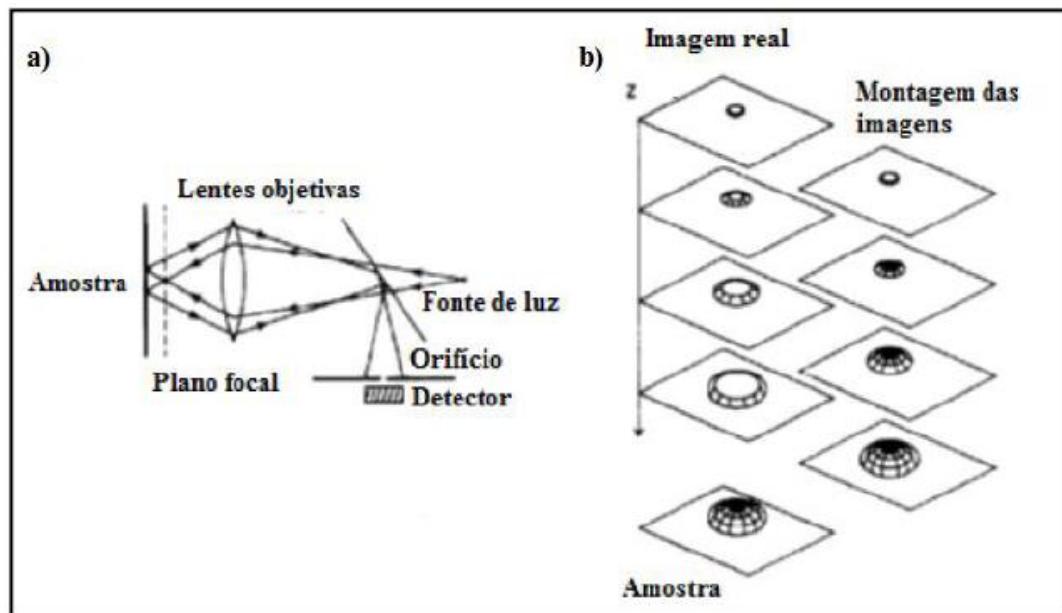
A construção virtual da superfície de uma amostra é realizada pelo deslocamento do feixe de luz LED sobre a amostra e pelo sincronismo de captura do sinal de reflexão sobre a mesma e, para isso, é necessário que o feixe translade sobre a superfície da amostra de forma precisa.

Durante a varredura, cada ponto capturado corresponde a um pixel na imagem final e assim, o número de pontos por linha e o número de linhas definem a resolução física da imagem digitalizada. (RAMOS, 2013).

Para a construção da imagem o equipamento utiliza uma espécie de filtro, que é um pequeno orifício interposto entre a amostra e o detector, permitindo que somente as regiões com foco mais nítido sejam utilizadas para a composição da imagem tridimensional após a varredura. A Figura 3.5 ajuda a exemplificar esse processo.

Assim, a imagem de cada plano é formada apenas pelas estruturas que se encontram no plano de varrimento. O sistema de varrimento permite que a estimulação não seja feita de uma só vez em toda a amostra, mas realizado por etapas em áreas muito pequenas. A área de estimulação (e de recepção) vai se movendo em toda a amostra de forma que, num dado intervalo de varrimento, cubra a totalidade da amostra. Não somente a imagem é mais nítida, como também a amostra pode ser cortada opticamente em vários planos.

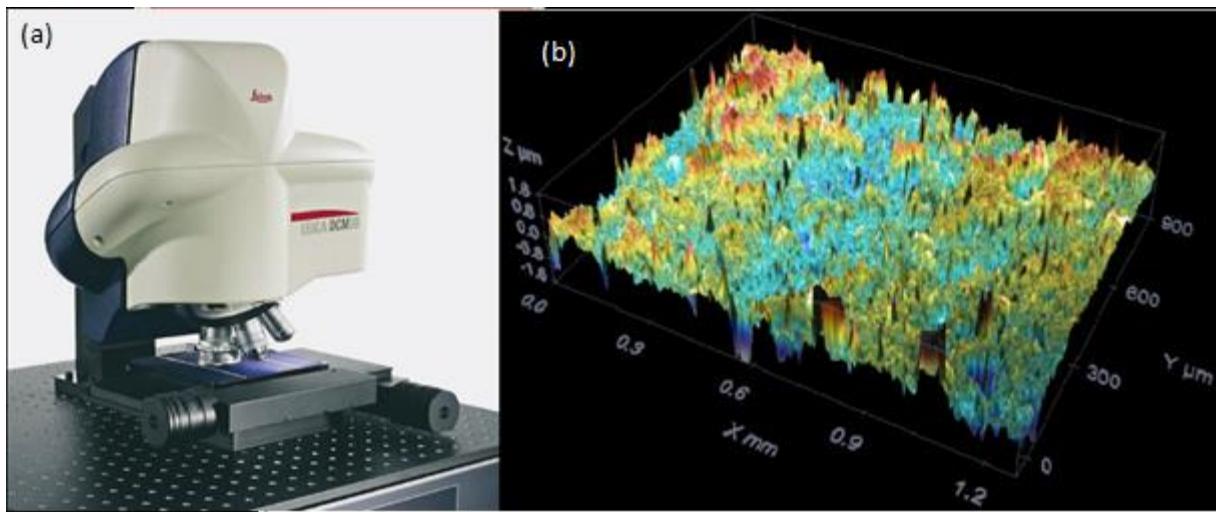
Figura 3.5 – Diagrama ilustrando a formação de uma imagem (a) e da montagem tridimensional após o processo de varredura (b) na Microscopia Confocal.



Fonte: Adaptado de MEZARI, 2013.

Essas caracterizações obtidas a partir da microscopia confocal, foram realizadas utilizando um equipamento Leica DCM 3D operando com uma objetiva de 10X, a Figura 3.6 mostra a imagem do microscópio disponível no Laboratório de Óptica da UDESC Joinville.

Figura 3.6 – Microscópio Confocal (a) e interface do software mostrando a rugosidade do filme depositado à pressão de 0,2 Torr (b).



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

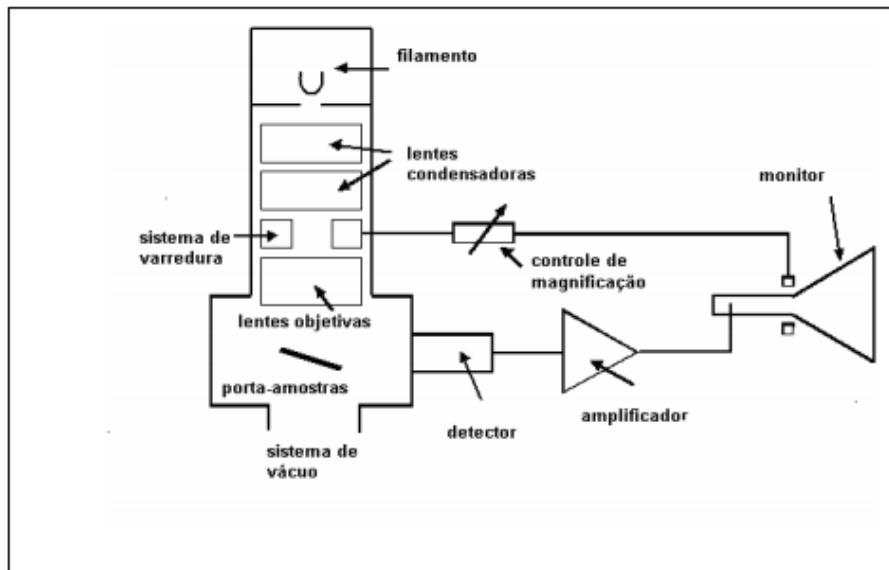
### 3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Devido ao limite imposto pelo comprimento de luz visível, que permite aumento máximo de 2000 vezes, para observarmos estruturas micro e manométricas precisamos de um equipamento com poder de resolução maior que a dos microscópicos ópticos. Para isso, utilizamos a técnica de microscopia eletrônica de varredura, que soluciona o problema da resolução utilizando um feixe de elétrons ao invés da luz visível.

Utilizando do princípio de De Broglie, que associa o comprimento de onda com a matéria, podemos inferir que um elétron, que possui momento maior que a de um fóton de luz visível, possui comprimento de onda menor, o que possibilita uma melhor resolução espacial.

Com isso o MEV é capaz de obter imagens com ampliações de objetos sólidos de até 300 mil vezes. A composição mais utilizada dos equipamentos de MEV, conforme Figura 3.7 é a geração de elétrons dentro de uma coluna de vácuo por efeito termiônico ou emissão de campo (FEG) em pontas ou filamentos de Tungstênio.

Figura 3.7 – Representação esquemática de um MEV convencional que apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo.



Fonte: Adaptado de DEDAVID, MACHADO e GOMES, 2007.

Na ponta do filamento é aplicada uma alta diferença de potencial, que pode variar de 0,5 kV a 30 kV, gerando um feixe de elétrons que é colimado por um sistema de bobinas e varre ponto a ponto a área da superfície da amostra, em linhas sucessivas e transmite o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. A interação do feixe com a superfície gera elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-x característicos e radiação eletromagnética na região do infravermelho, esses elétrons e fôtons espalhados pela amostra são coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. O sinal da imagem resultante da interação do feixe incidente com a superfície é recolhido pelo detector e utilizado para modular o brilho do monitor.

A análise da superfície das amostras foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do CCT/UDESC. Com este equipamento, podemos ainda medir o tamanho dos grãos dispostos na superfície. Utilizado um canhão de emissão de campo, do inglês *Field-emission sources*, conhecido por FEG. O campo na ponta faz com que a barreira potencial abaixe e se estreite permitindo tunelamento de elétrons.

### 3.3.5 Espectroscopia Raman

O Espalhamento Raman é o espalhamento inelástico da luz pela matéria, foi proposto e primeiramente observado pelo físico indiano Chandrasekhar Venkata Raman. Em 1928, Raman publicou um artigo na revista Nature no qual descreve o princípio físico e a técnica utilizada para realizar a medida de espalhamento da luz, que ganharia o prêmio Nobel de Física do ano de 1930.

Na sua formulação original, Raman utilizou a própria luz do sol como fonte de luz a ser espalhada pela amostra. Hoje, espectrômetros Raman utilizam lasers com diferentes comprimentos de onda a fim de acessar diferentes modos vibracionais (espalhamento) de sólidos e líquidos. Essa, por ser uma técnica não invasiva, é uma das mais importantes quando se estuda a composição química de materiais e é utilizada em larga escala tanto na indústria quanto na ciência (FARIA, 1997).

A caracterização por espectroscopia Raman foi realizada no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá utilizando um Raman Microscopy – FT Raman – FTIR, da fabricante Bruker, em que o sistema é constituído de um espectrômetro de FTIR acoplado a um módulo de detecção de espalhamento Raman, este equipamento conta com um laser com comprimento de onda no infravermelho (1064 nm). Também foi utilizado o Raman Microscopy – SENTERRA, da fabricante Bruker, equipado com três lasers de excitação (532 nm, 633 nm e 785 nm), dos quais só foi utilizado o verde (532 nm). Sua utilização para caracterizar filmes de a-C:H é identificar a organização estrutural e topológica de aglomerado de hibridizações do tipo sp<sup>2</sup> dos átomos de carbono.

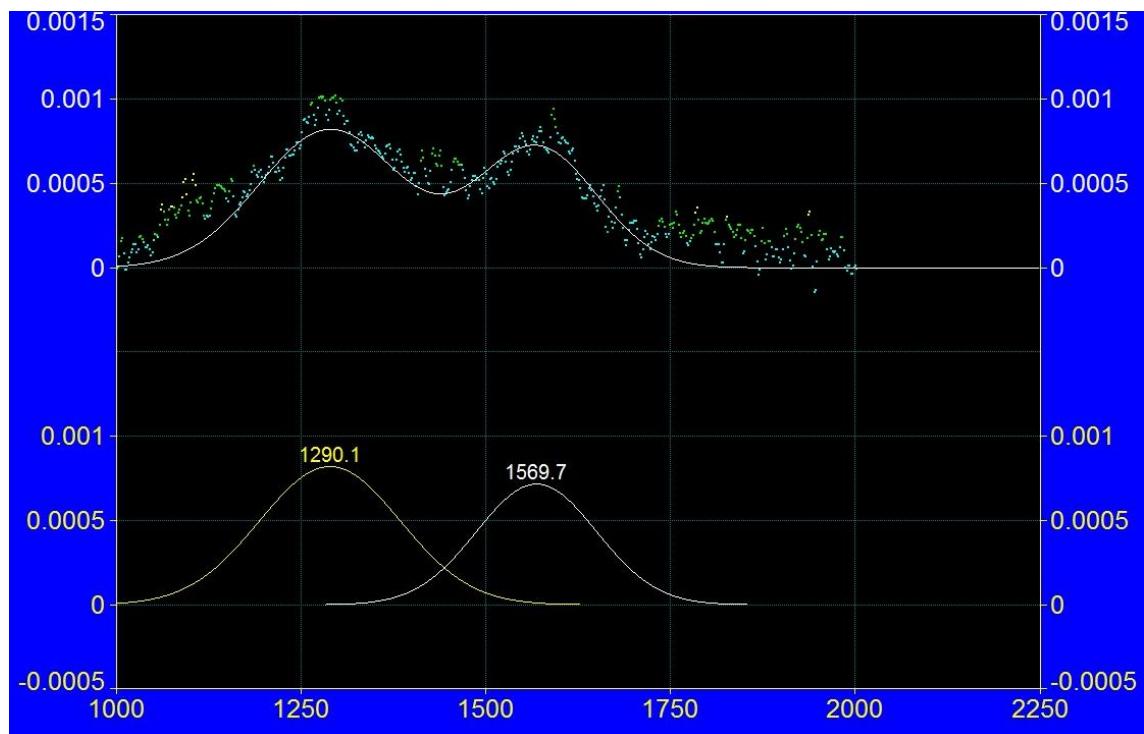
Para a obtenção dos espectros Raman, é possível variar alguns parâmetros, como: potência do laser, número de varreduras, resolução espectral, etc. Foram definidos valores fixos para a resolução em 4 cm<sup>-1</sup> para ambos os comprimentos de onda e abertura do filtro em 25 mm. A potência do laser na faixa do infravermelho variou em 230 mW e na faixa do verde permaneceu fixa em 100 mW.

Depois de realizada a medida e obtido o espectro Raman (Intensidade x Deslocamento Raman) foi preciso tratar esses resultados visando a obtenção dos dados referentes às bandas características dos filmes a-C:H, pois o espectro gerado vai de 100 a 4000 cm<sup>-1</sup>. O software PeakFit foi utilizado para construção do gráfico e obtenção dos dados referentes às bandas D e G – intensidade, largura a meia altura (FWHM) e posição das bandas.

No PeakFit, primeiramente foi feita a correção da linha de base, limitando o espectro para a faixa de 1000 a 2000 cm<sup>-1</sup>, pois é a região de interesse, para em seguida ajustar o

espectro utilizando 2 gaussianas a fim de evidenciar e analisar as bandas D (desordem) e G (grafite), características dos filmes de a-C:H, Como mostra a Figura 3.8. O deslocamento no espectro Raman para maiores comprimentos de onda da banda G pode indicar uma diminuição dos aglomerados grafíticos e da quantidade de hidrogênio, enquanto o deslocamento da banda D para menores comprimentos de onda indica uma baixa desordem estrutural.

Figura 3.8 – Interface do programa PeakFit, em que o espectro Raman foi analisado, podemos identificar a banda D entre 1200 e 1400 cm<sup>-1</sup> enquanto a banda G ocorre entre 1500 a 1650 cm<sup>-1</sup>.



Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

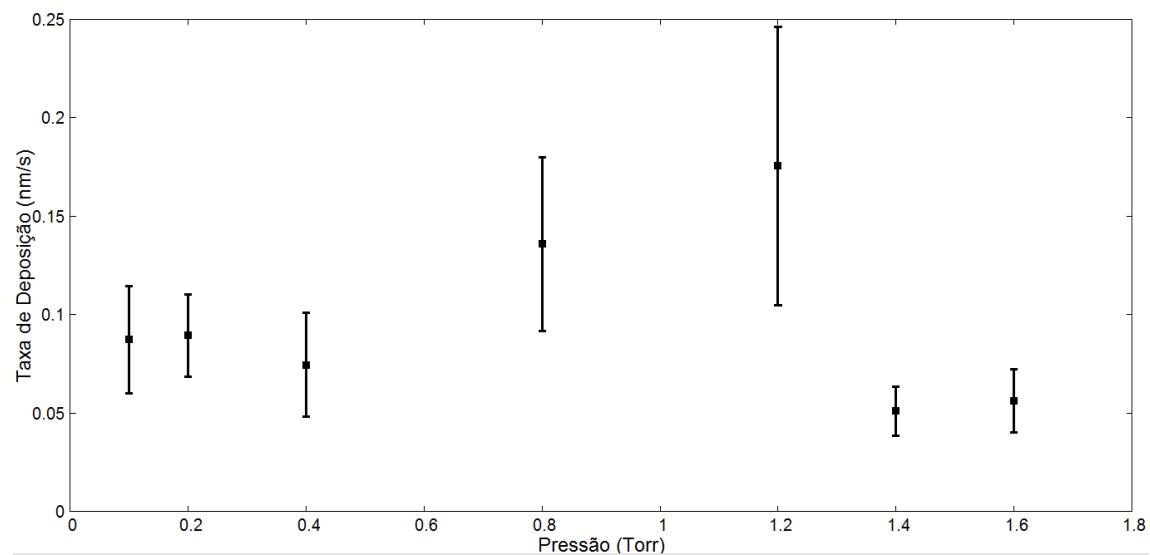
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos filmes finos de carbono amorfó hidrogenado. Primeiramente é avaliada a taxa de deposição, medida por perfilometria. A seguir, é apresentada a análise topológica por meio de microscopia confocal e microscopia eletrônica de varredura. Em seguida, a estrutura dos filmes é analisada por meio da espectroscopia Raman. Por fim, os filmes são classificados quanto à molhabilidade por medidas do ângulo de contato.

### 4.1 TAXAS DE DEPOSIÇÃO

Por meio de medidas com o perfilômetro DEKTAK XT – Stilus Profiler se obteve a espessura dos filmes finos depositados sobre os substratos de aço, o que permitiu calcular a sua taxa de deposição. Foram colocadas máscaras sobre os substratos para que se criasse um degrau em que a diferença de alturas, entre o substrato e o filme, era medida.

Como mostra a Figura 4.1 a taxa de deposição acompanhou o aumento da pressão de trabalho. Este comportamento ascendente, de uma ordem de grandeza, se mantém até o valor limite de 1,2 Torr. Após este ponto o valor da taxa de deposição decai bruscamente.

Figura 4.1 – Gráfico da Taxa de deposição X Pressão, mostrando o comportamento crescente até o limite de 1,2 Torr na taxa de deposição.



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

A taxa de deposição está principalmente relacionada à energia cinética dos íons que aderem à superfície, enquanto que a energia cinética destes íons depende da pressão de trabalho e da diferença de potencial aplicada aos eletrodos. Como a ddp manteve-se como uma constante durante as deposições, pode-se inferir que a variação na pressão de trabalho foi a responsável pelo comportamento apresentado pela taxa de deposição.

Depois de gerados, os íons percorrem um caminho até chegar ao substrato e neste percurso, estão sujeitos a colidir com outras espécies presentes no reator. Estas colisões provocam uma redução da energia cinética dos íons envolvidos. Fator que é importante para que o íon chegue à superfície do substrato com energia cinética suficiente apenas para aderir à estrutura que está sendo formada.

Segundo Chapman (CHAPMAN, 1980), partículas com alta energia cinética podem arrancar espécies que estavam em processo de acomodação na estrutura do filme. Menores pressões de trabalho geram partículas com maior energia cinética do que pressões elevadas, já que o livre caminho médio será maior em pressões baixas. Portanto, a taxa de deposição tende a ser maior para pressões mais altas, o que vem de acordo com o comportamento obtido na Figura 4.1 para filmes depositados até 1,2 Torr.

A mudança no comportamento ocorre para pressões maiores que o valor limite de 1,2 Torr, em que a taxa de deposição decresce uma ordem de grandeza novamente, ficando abaixo inclusive dos valores obtidos para baixa pressão. Tal resultado também está associado à redução do livre caminho médio e consequente redução da energia cinética das partículas, o que torna menos efetiva a adesão de partículas à parede do filme.

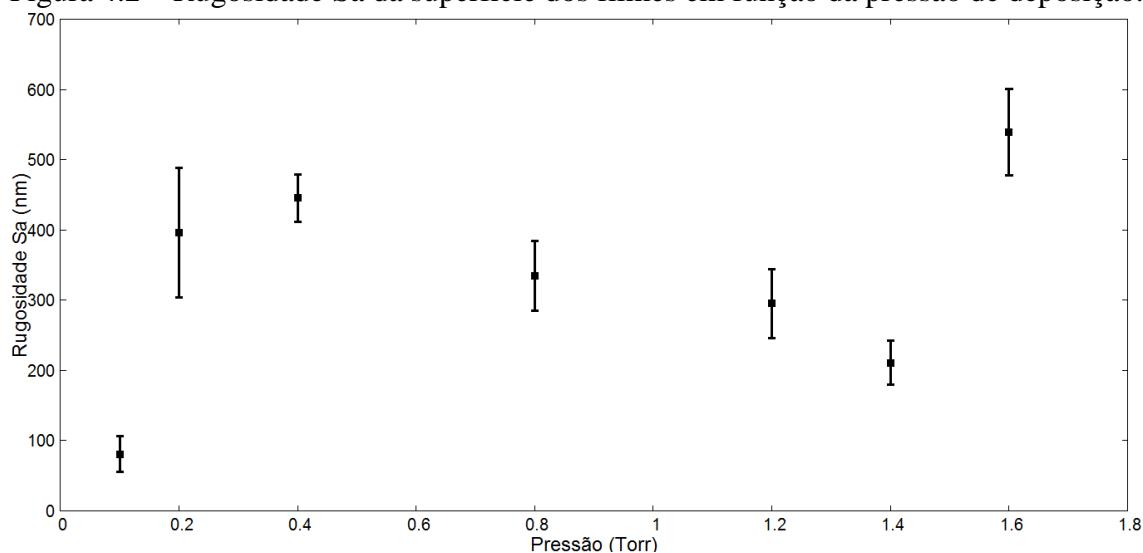
Podemos então identificar na Figura 4.1 três regiões distintas: uma de alto ganho de energia, para baixas pressões (0,1, 0,2 e 0,4 Torr), em que a taxa de deposição é baixa devido ao desprendimento de espécies da estrutura do filme proporcionado pelas colisões entre o filme e partículas com alta energia; uma de ganho intermediário de energia, para pressões intermediárias (0,8 e 1,2 Torr) em que a taxa de deposição é alta, pois as partículas possuem energia suficiente apenas para aderir à estrutura que está sendo formada; e por fim, uma região de baixo ganho de energia, para altas pressões (1,4 e 1,6 Torr), em que a taxa de deposição é baixa, pois poucas partículas atingem a energia suficiente para aderirem à estrutura formada.

## 4.2 TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE

Para caracterizar a topografia dos filmes foi utilizada tanto a microscopia confocal quanto a microscopia eletrônica de varredura. O MEV forneceu imagens com diferentes ampliações, permitindo medir o tamanho e a forma de tais aglomerados, enquanto com o Microscópio Confocal avaliamos os valores obtidos pelos parâmetros de rugosidade  $S_a$  (rugosidade aritmética ou média), que mede o desvio médio aritmético dos valores absolutos das ordenadas do perfil em relação a um plano base.

Para a análise por Microscopia Confocal foi utilizado o equipamento Leica DCM 3D sendo feitas imagens em diferentes regiões de cada uma das amostras de deposição.

Figura 4.2 – Rugosidade  $S_a$  da superfície dos filmes em função da pressão de deposição.



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

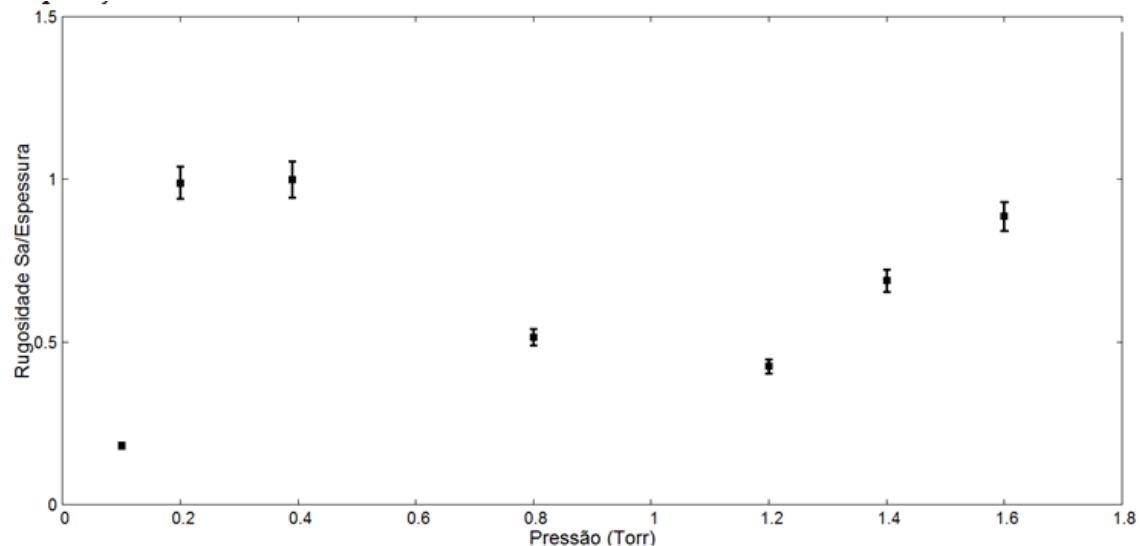
É possível notar, por meio da Figura 4.2 que enquanto o filme depositado à pressão mais baixa, de 0,1 Torr, é extremamente compacto, com uma rugosidade média muito baixa, o filme obtido à pressão de 1,6 Torr, tem o padrão de rugosidade mais acentuado dentre todos os filmes depositados.

Para os filmes com pressões entre 0,2 Torr e 1,2 Torr, os valores de rugosidade estão entre aqueles obtidos para 0,1 e 1,6 Torr. No entanto, enquanto em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (PARTICHELI, 2015), se observou um crescimento contínuo da rugosidade com o aumento da pressão, as medidas indicam valores aproximadamente constantes de rugosidade, com uma leve tendência de redução conforme aumenta a pressão de deposição.

Tal fato parece estar associado à mudança nas proporções dos gases precursores, de 30% de argônio e 70% de acetileno nos trabalhos anteriores, para 40% de argônio e 60% de acetileno. Tal mudança tornou o plasma mais estável, reduzindo as descargas que prejudicam a deposição, o que explica a produção de um filme mais compacto e cristalino em 0,1 Torr, o menor valor de pressão de deposição e uma menor rugosidade dos filmes depositados a pressões intermediárias. Por outro lado, para a pressão de 1,6 Torr, a deposição do filme envolve partículas com baixa velocidade, com a consequente produção de estruturas hierárquicas que justificam o aumento significativo da rugosidade do filme, conforme os valores da Figura 4.2.

O surgimento de estruturas hierárquicas também foi observado por Particheli (PARTICHELI, 2015) e dos Santos (dos SANTOS, 2016), pela formação e crescimento de aglomerados se as partículas no interior do reator tiverem baixa energia cinética.

Figura 4.3 – Razão da rugosidade  $S_a$  pela espessura dos filmes em função da pressão de deposição.



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

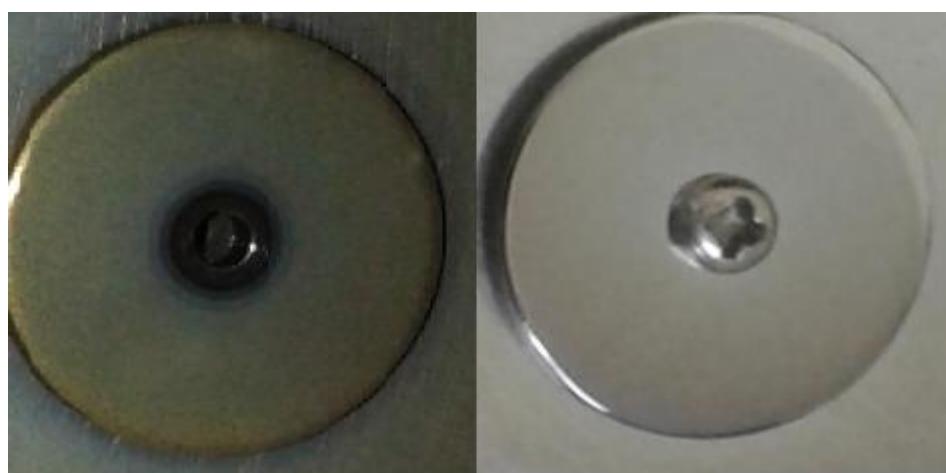
A respeito do gráfico da Figura 4.3, podemos identificar dois momentos em que a rugosidade acentua-se em relação à espessura, para as pressões, de 0,2 e 0,4 Torr e para as pressões de 1,4 e 1,6 Torr. Para os filmes a baixas pressões podemos ver que a rugosidade é quase da mesma ordem de grandeza da espessura do filme, porém, diferentemente das estruturas bem organizadas para altas pressões, a rugosidade observada para as baixas pressões não apresentou uma forma definida. Associando este comportamento com o observado na Figura 4.1, em que a taxa de deposição era baixa para essas pressões, indica que

as partículas com alta energia que arrancavam íons que estavam se acomodando na estrutura do filme também são responsáveis pela não formação de uma estrutura organizada na rugosidade deste filme.

Para as pressões intermediárias, 0,8 e 1,2 Torr, vemos o aumento da espessura do filme em relação à rugosidade, o que era esperado, já que estas pressões apresentaram as maiores taxas de deposição, indicando que só há adesão das espécies ionizadas à estrutura do filme. Observada no FEG, a rugosidade para estas pressões ganha a forma de grânulos, porém estes medem poucos micrometros. Já para altas pressões, 1,4 e 1,6 Torr, a rugosidade volta a aumentar em relação à espessura, e vemos que o tamanho dos grânulos passa para vários micrometros e também observamos o comportamento fractal nesta rugosidade, o que indica que para ser formado um aglomerado estruturado e hierarquizado só deve haver adesão de partículas ao filme, porém, a uma baixa taxa de deposição.

Outra característica dos filmes foram suas colorações, enquanto o filme depositado a 0,1 Torr é translúcido, indicativo de um filme mais cristalino, o que é compatível com a baixa rugosidade, os demais filmes, depositados a pressões mais elevadas, apresentaram coloração cada vez mais amarelada, indicando serem filmes grafíticos. A Figura 4.4 mostra a diferença de coloração entre os filmes de 1,6 Torr e o de 0,1 Torr.

Figura 4.4 – A imagem da esquerda mostra o filme depositado à pressão de 1,6 Torr enquanto a direita mostra o filme depositado a 0,1 Torr. A diferença de coloração se torna evidente quando colocados um ao lado do outro.

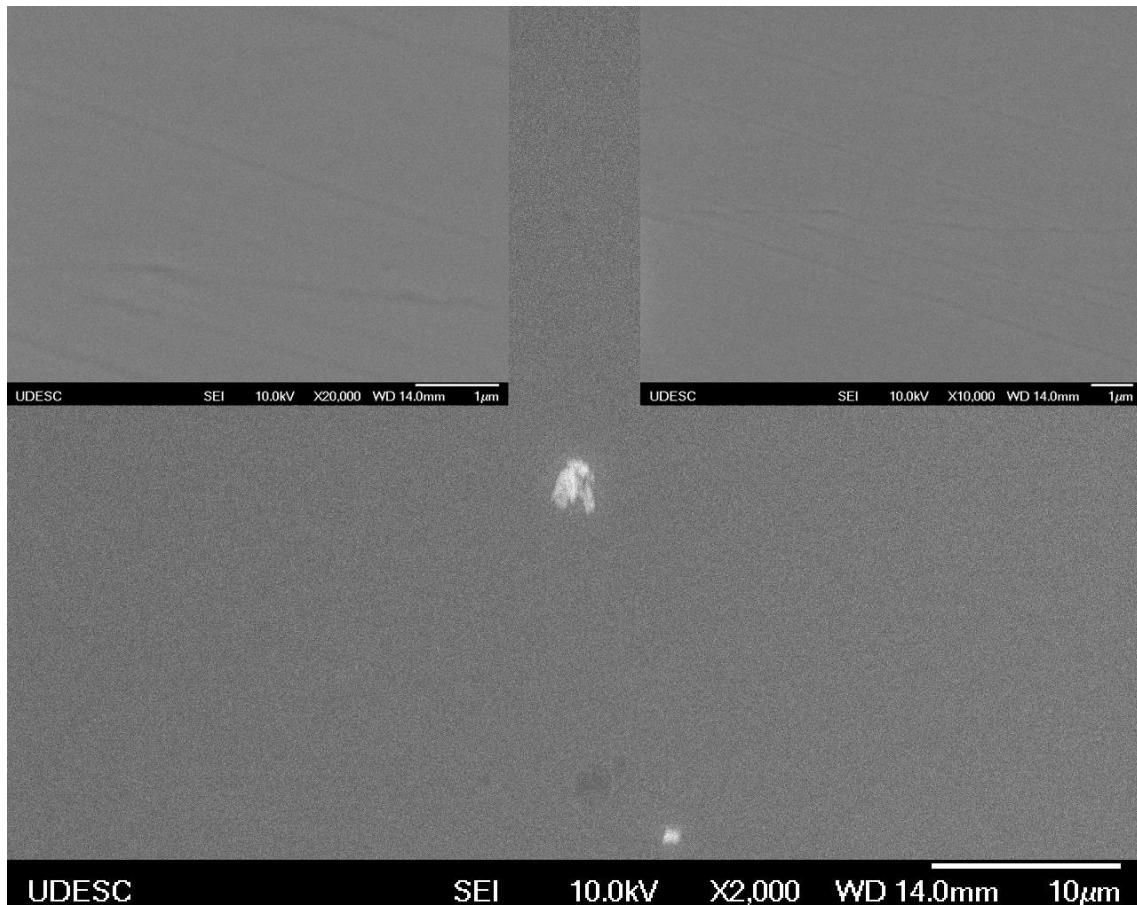


Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Foram também realizadas imagens por FEG que permitiram visualizar a estrutura dos filmes. Na Figura 4.6, que mostra um filme depositado a 0,1 Torr, a imagem principal tem

ampliação de 2.000X, no canto superior direito a ampliação é de 10.000X enquanto que a esquerda é de 20.000X. É possível perceber que se trata de um filme altamente compacto, liso, sem a formação de aglomerados.

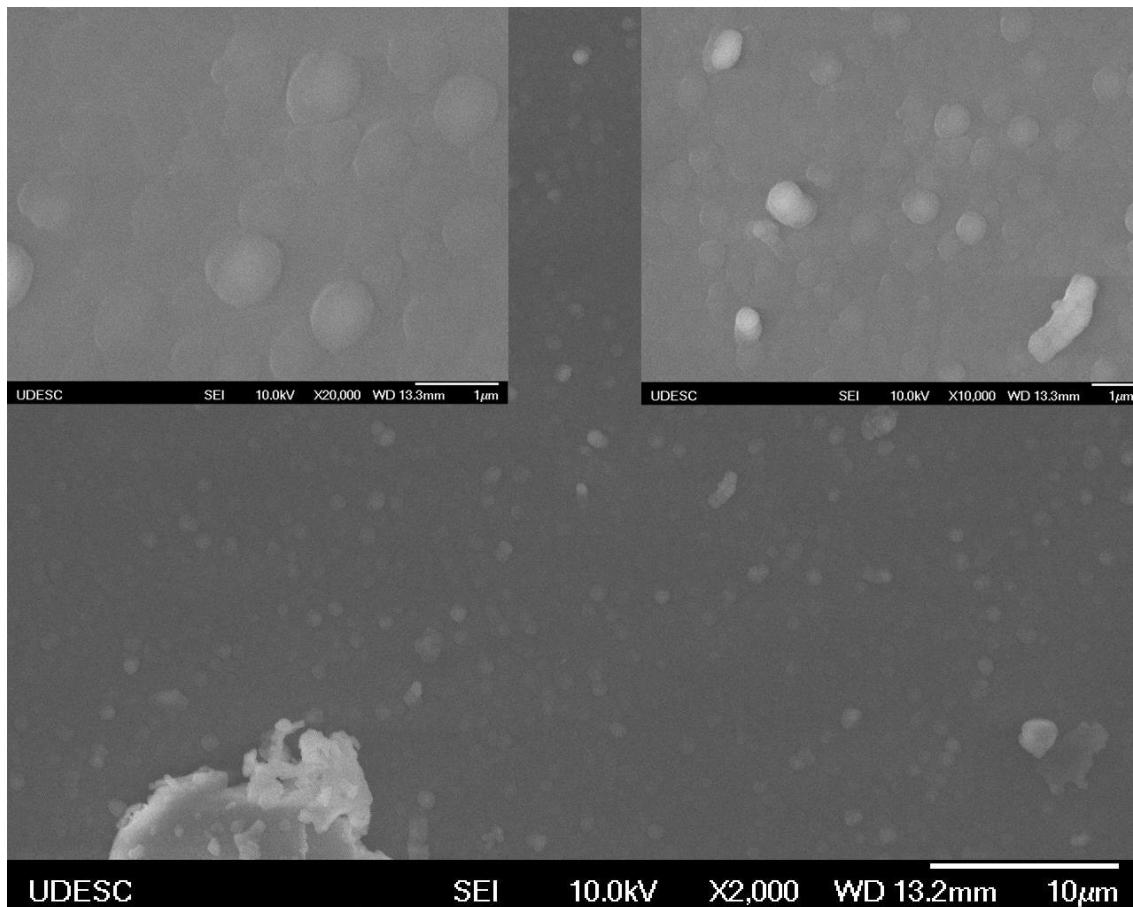
Figura 4.5 – FEG de um filme depositado a pressão de 0,1 Torr, mostrando uma superfície lisa, mesmo para diferentes ampliações.



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

A Figura 4.6, mostra um filme depositado a 0,2 Torr com diferentes valores de ampliação (2.000X, 10.000X e 20.000X), em que é possível perceber algumas pequenas formações de aglomerados, mas ainda de pequeno tamanho, e sem possuírem uma forma definida. Tal padrão de aglomerados cresce em tamanho conforme aumenta a pressão de deposição e ganha forma de grânulos.

Figura 4.6 – FEG de um filme depositado a pressão de 0,2 Torr, mostrando uma superfície com a formação de pequenos aglomerados.

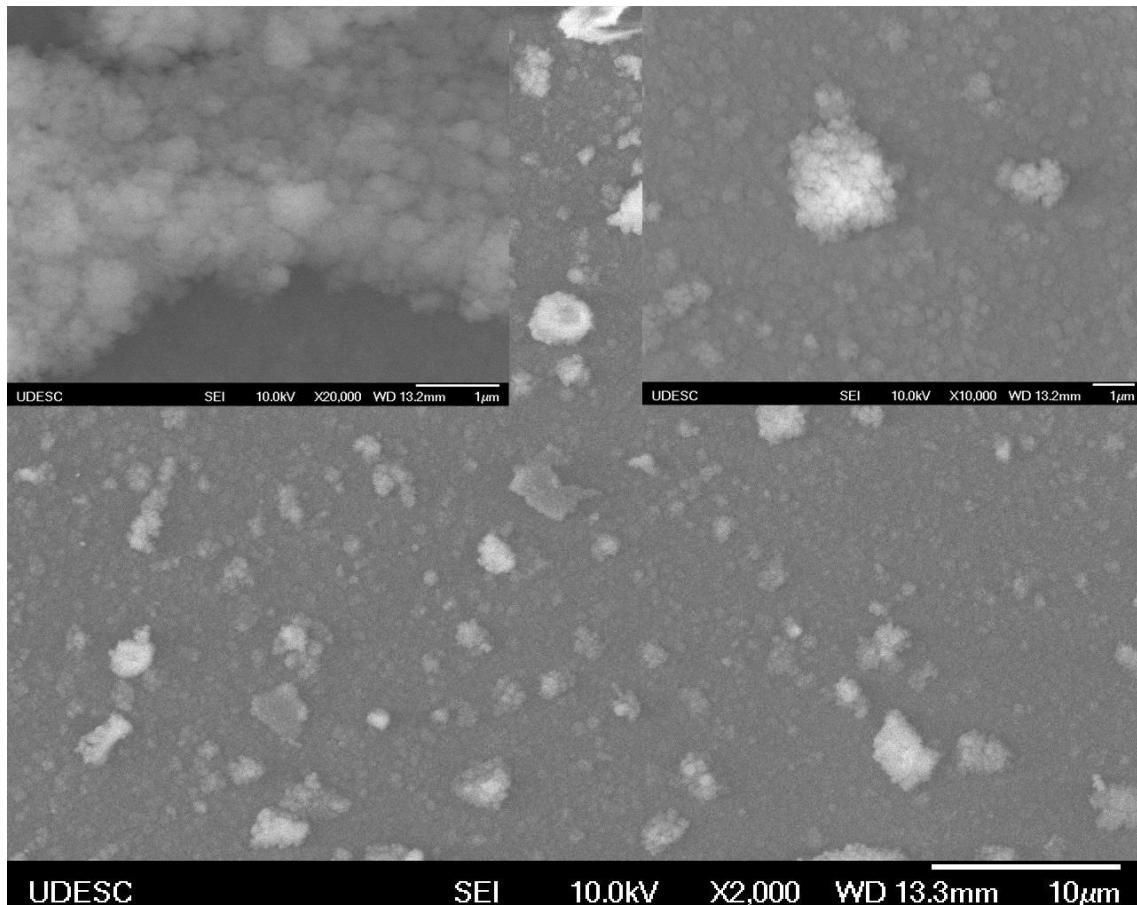


Fonte: produção do próprio autor, 2017.

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram os filmes depositados a 0,8 torr e 1,6 torr, respectivamente, com diferentes ampliações (2.000X, 10.000X e 20.000X). É possível perceber que há aumento no número de aglomerados, ficando próximos uns dos outros. As estruturas hierarquizadas também ficam maiores e mais evidentes conforme aumenta a pressão de trabalho.

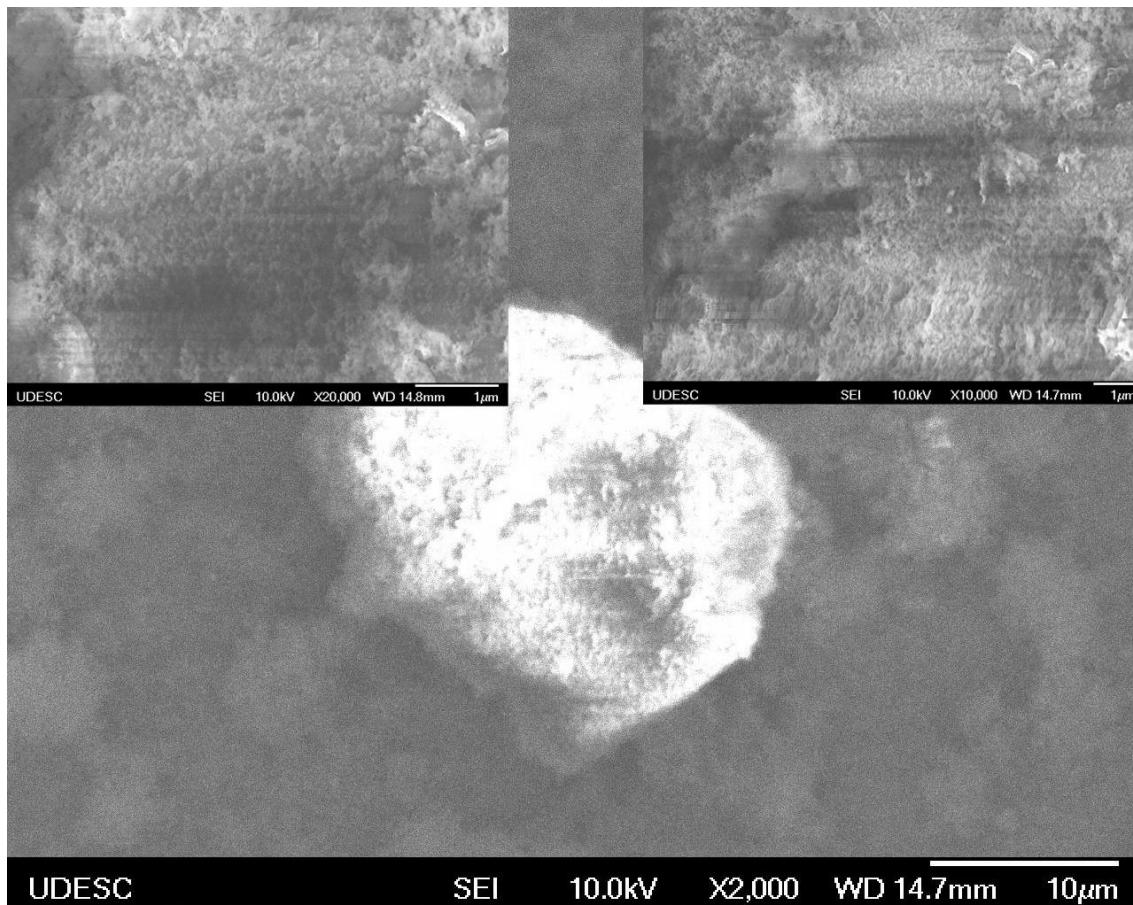
Pelo fato dos filmes terem sido depositados em substratos de aço, algumas amostras apresentaram dificuldades em conseguir o foco apropriado para a imagem, já que o campo eletromagnético produzido pela ponta do FEG pode deslocar a amostra. Mas apesar da falta de foco, ainda é possível ver a hierarquização nas estruturas. Os nano clusters se aglomeram formando estruturas maiores, da ordem de vários micrometros, mas mantendo sua forma granulada, como mostra a Figura 4.8.

Figura 4.7 – FEG de um filme depositado a pressão de 0,8 Torr, mostrando que a rugosidade do filme possui uma forma granulada, as diferentes ampliações evidenciam que a estrutura dos grânulos possui uma característica fractal.



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Figura 4.8 – FEG de um filme depositado a pressão de 1,6 Torr, mostrando um grande aglomerado, as diferentes ampliações evidenciam a estrutura fractal.



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

#### 4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises com espectroscopia Raman foram feitas em termos da razão das intensidades das bandas ID/IG, FWHM – Largura de Meia Altura, e posição do centro das bandas D e G. Com os resultados da razão ID/IG pode-se inferir sobre a quantidade de ligações do tipo  $sp^2$  e  $sp^3$  e o tamanho dos aglomerados de grafite nos filmes. A partir da análise da FWHM pode-se determinar o grau de amorfismo, já que as cadeias de carbono possuem irregularidades em sua estrutura, como acréscimo de hidrogênio ou diferentes ligações atômicas,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Já o deslocamento nas posições das bandas indica mudança na quantidade de hidrogênio nos filmes depositados (FERRARI e ROBERTSON, 2004; CHU, et al, 2005).

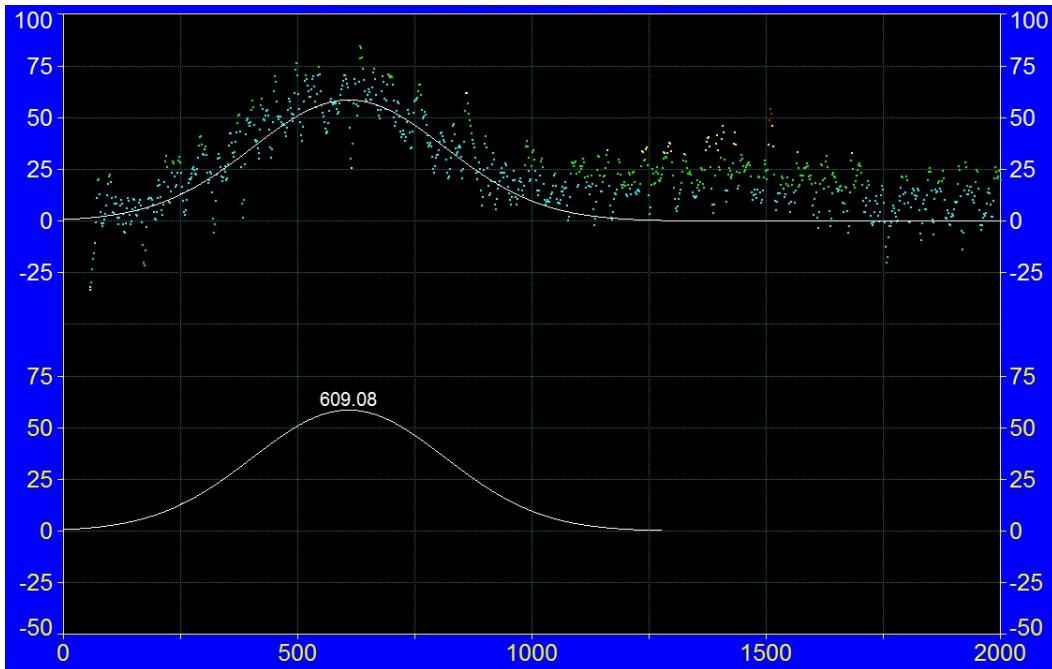
#### 4.3.1 Deslocamento das Bandas D e G

O carbono amorfo apresenta duas bandas largas no espectro do espalhamento Raman, denominadas bandas D (desordem) e G (grafite). A posição do centro da banda D em filmes de a-C:H está geralmente entre 1200 e 1400 cm<sup>-1</sup> enquanto a banda G ocorre entre 1500 a 1650 cm<sup>-1</sup>. Vários fatores são responsáveis por deslocar a posição dessas bandas, como o comprimento de onda do laser de excitação e mudanças na microestrutura do filme.

Um deslocamento para maiores comprimentos de onda da banda G indica uma diminuição dos aglomerados grafíticos e da quantidade de hidrogênio, enquanto o deslocamento para menores comprimentos de onda pode indicar um aumento da quantidade de hidrogênio e dos aglomerados. Já o deslocamento na banda D para menores comprimentos de onda indica uma baixa desordem estrutural (KAHN, 2010; CASIRAGHI, 2005; ROBERTSON, 2002; SCHWAN, et al, 1996).

Deve-se destacar que o espectro Raman com o laser de infravermelho do filme depositado a 0,1 Torr não apresentou os picos característicos das bandas D e G, o que é consistente com o fato de termos, para esta pressão de deposição, um filme bastante cristalino e translúcido. Por outro lado, o resultado obtido para o laser de 532 nm (na faixa do verde) apresentou um pico no espectro do espalhamento Raman na faixa de 610 cm<sup>-1</sup>, como mostra a Figura 4.9. Este resultado vai de encontro ao já observado por Ferrari e Robertson (2004), em que mostram que filmes de carbono tipo DLC – Diamond Like Carbon apresentam um pico característico para o laser verde, entre 600 e 700 cm<sup>-1</sup>.

Figura 4.9 – Espectro Raman do filme depositado a pressão de 0,1 Torr, obtido pelo laser com comprimento de onda de 532 nm (verde).



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

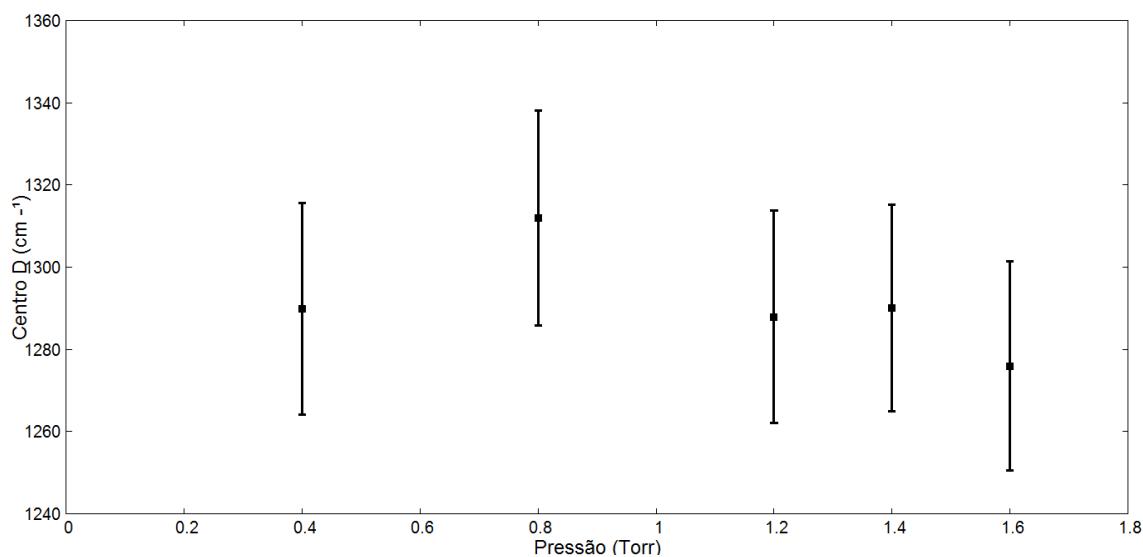
As Figuras 4.10 a 4.13 apresentam o deslocamento sofrido pelas bandas D e G para os espectros obtidos com o laser de comprimento de onda de 1064 nm (infravermelho) e com comprimento de onda de 532 nm (verde) para os filmes depositados em pressões superiores a 0,1 Torr. A Figura 4.10 mostra o deslocamento do espectro Raman para os menores comprimentos de onda, indicando que uma redução da desordem estrutural com o aumento da pressão de deposição.

Para os filmes depositados a 0,4, 1,2 e 1,4 Torr, o espectro Raman em infravermelho indicou um deslocamento da banda D para menores valores de comprimento de onda, indicando menor desordem estrutural destes filmes, embora sejam eles ainda amorfos. Por outro lado, para o filme depositado a 0,8 Torr, o deslocamento da banda se deu para maiores comprimentos de onda, uma clara indicação de maior desordem estrutural.

Já o filme depositado à pressão de 1,6 Torr apresentou o menor valor de comprimento de onda, ou seja, um deslocamento no espectro Raman para a esquerda. Segundo Schwan (SCHWAN, et al, 1996), um deslocamento no espectro Raman da banda D para os menores comprimentos de onda indica um filme com baixa desordem estrutural, que é o comportamento que os filmes apresentam com o aumento de pressão. Como mostra a Figura

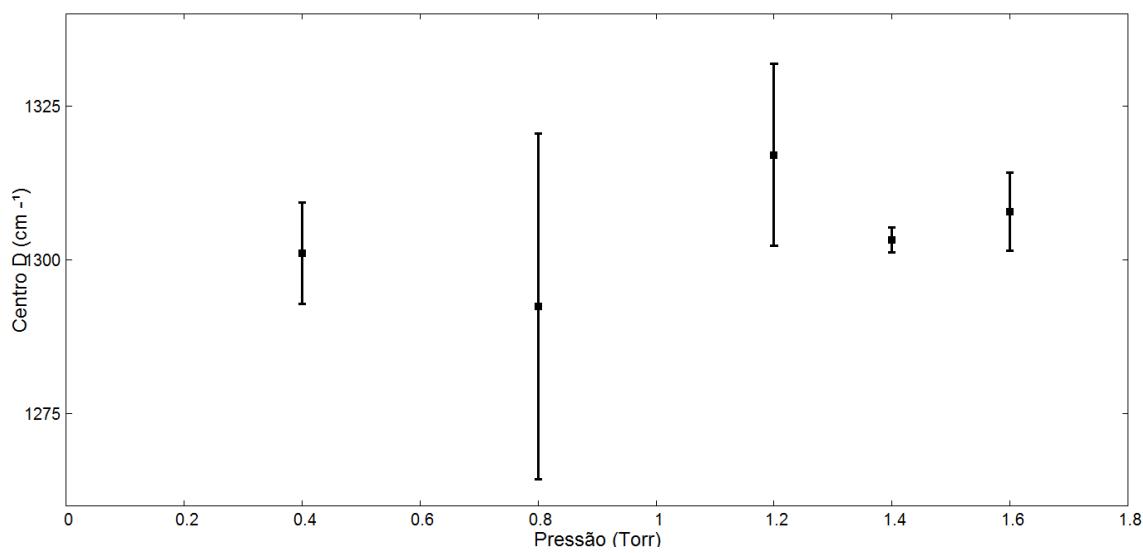
4.11, o deslocamento da banda D para o Raman de cor verde foi muito pequeno, nada acrescentando à análise das propriedades dos filmes.

Figura 4.10 – Posição do centro da Banda D em função da pressão de deposição para o laser com comprimento de onda de 1064 nm (infravermelho).



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Figura 4.11 – Posição do centro da Banda D em função da pressão de deposição para o laser com comprimento de onda de 532 nm (verde).



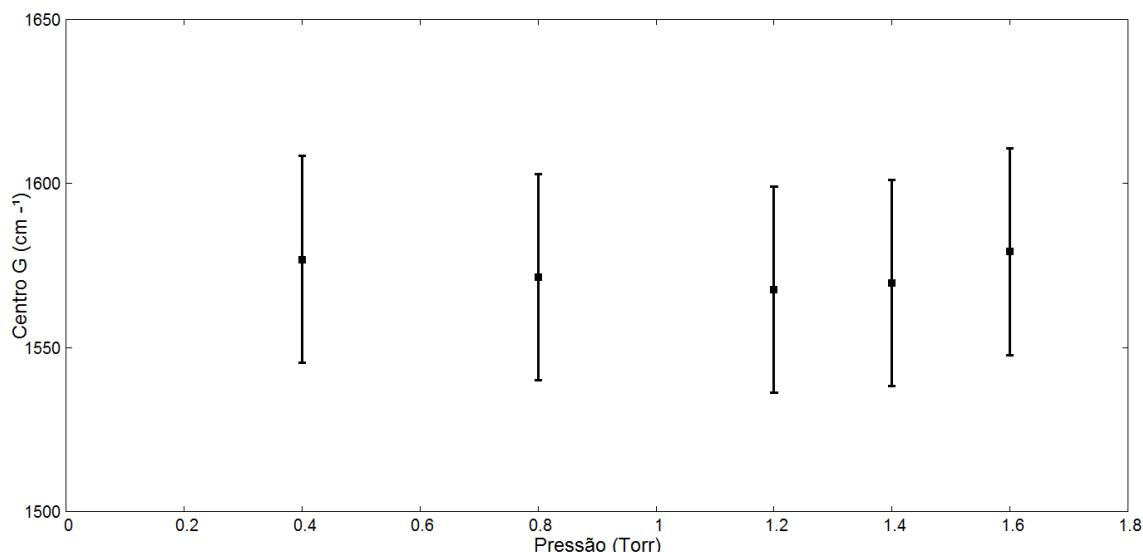
Fonte: produção do próprio autor, 2017.

O deslocamento da banda G obtido pelo espectro Raman de infravermelho se deu para menores comprimentos de onda nos filmes depositados entre as pressões de 0,4 Torr até 1,2 Torr, caracterizando que a proporção de hidrogênio e de aglomerados grafíticos aumenta de

acordo com a pressão de trabalho (SCHWAN, et al, 1996), situação oposta à que se observa para os filmes depositados a 1,4 e 1,6 Torr quando o deslocamento vai para maiores comprimentos de onda, como mostra a Figura 4.12.

Deste modo, para os filmes depositados a 1,4 e 1,6 Torr, deve ocorrer uma saturação na quantidade de hidrogênio que é incorporada à estrutura, fazendo com que o deslocamento da banda G volte para maiores comprimentos de onda ou uma diminuição dos aglomerados grafíticos. Tal análise requer, no entanto, mais informação, o que poderia ser obtido por medidas usando XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

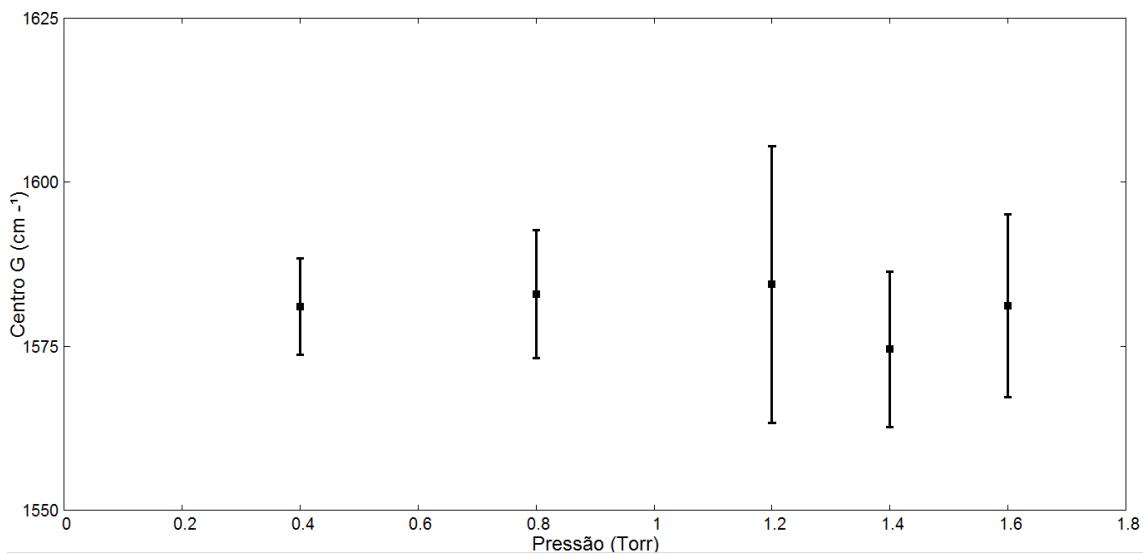
Figura 4.12 – Posição do centro da Banda G em função da pressão de deposição para o laser com comprimento de onda de 1064 nm (infravermelho).



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

O deslocamento da banda G para o laser de 532 nm, no verde, ficou dentro do desvio dos resultados, como mostra a Figura 4.13, sendo difícil concluir se realmente houve alteração na posição do centro desta banda.

Figura 4.13 – Posição do centro da Banda G em função da pressão de deposição para o laser com comprimento de onda de 532 nm (verde).



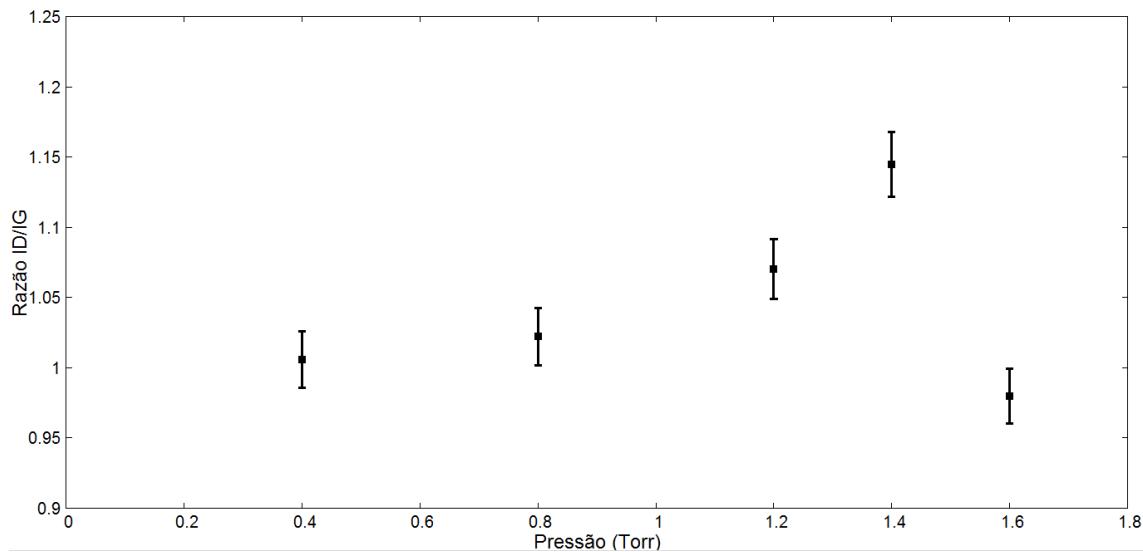
Fonte: produção do próprio autor, 2017.

#### 4.3.2 Razão ID/IG

A razão ID/IG está relacionada com o tamanho dos aglomerados grafíticos dos filmes de a-C:H e com o tipo de ligação predominante da estrutura. Como mostram as Figuras 4.14 e 4.15, o espectro Raman para o laser no infravermelho indica que essa razão aumenta com a pressão de deposição, até o valor limite de 1,4 Torr, caindo para o filme de 1,6 Torr. Enquanto os resultados obtidos no laser verde são inconclusivos, pois mostram uma variação mínima no valor da razão ID/IG. Para valores maiores que 1 de razão ID/IG a banda D é mais intensa que a banda G, e com exceção da pressão de 1,6 Torr, todos os valores mostram esse comportamento.

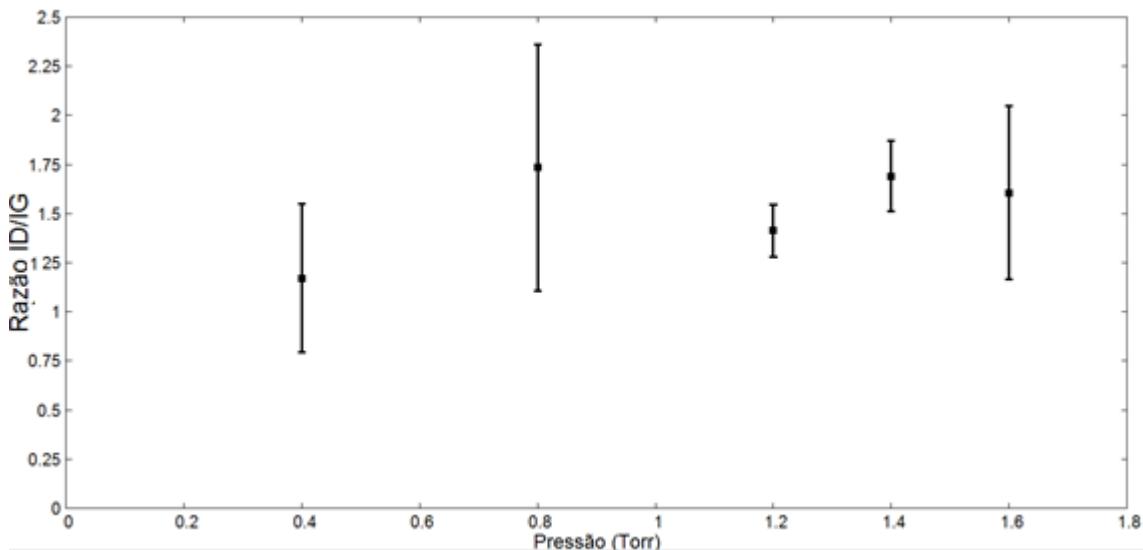
Segundo Tamor e Vassel (1994) um aumento na Razão ID/IG implica em um decréscimo da fração de ligações  $\text{sp}^3$ , de forma que se observa em tais filmes uma predominância de ligações  $\text{sp}^2$  (carbono-carbono), condizente com as observações anteriores que indicavam filmes grafíticos para as baixas pressões, 0,4 Torr, e para as pressões intermediárias, 0,8 e 1,2 Torr. Por outro lado, o resultado obtido para o filme depositado a 1,6 Torr indica predominância de ligações  $\text{sp}^3$ , o que deve estar associada com o menor livre caminho médio e menor concentração de hidrogênio.

Figura 4.14 – Razão ID/IG em função da pressão de deposição para o laser com comprimento de onda de 1064 nm (infravermelho).



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Figura 4.15 – Razão ID/IG em função da pressão de deposição para o laser com comprimento de onda de 532 nm (verde).



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

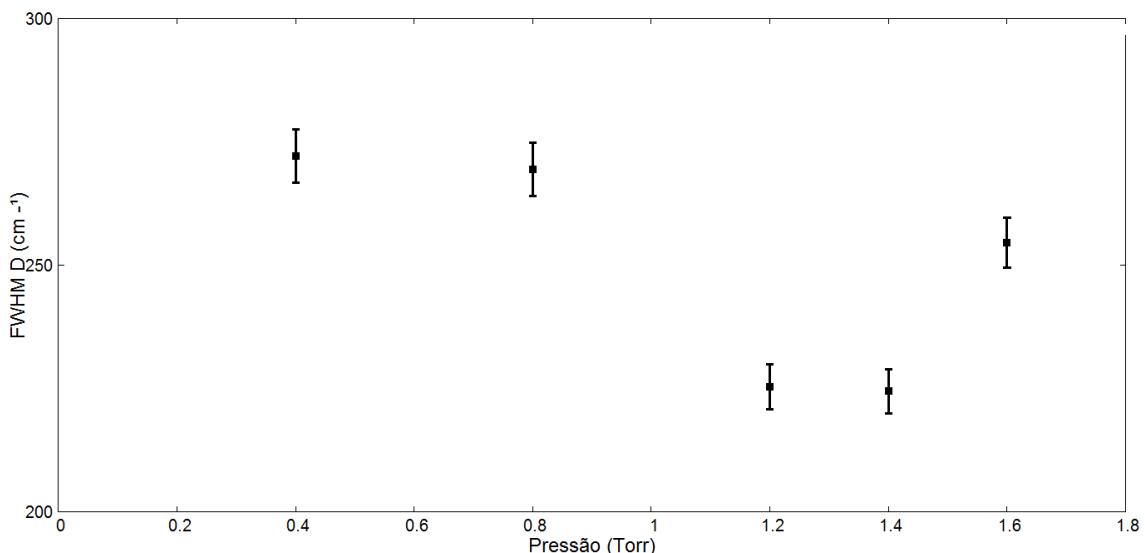
#### 4.3.3 Largura da Banda a Meia Altura – FWHM

A largura a meia altura (Full Width at Half Maximum - FWHM) das bandas D e G estão relacionadas com a desordem estrutural e topológica dos filmes. A do FWHM da banda G relaciona a desordem estrutural com as quantidades de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ . Já a desordem topológica pode ser indicada pela banda D e está ligada a imperfeições dos aglomerados,

assim como com o tamanho, forma e distribuição dos aglomerados (CASIRAGHI, 2005; CHU, 2005).

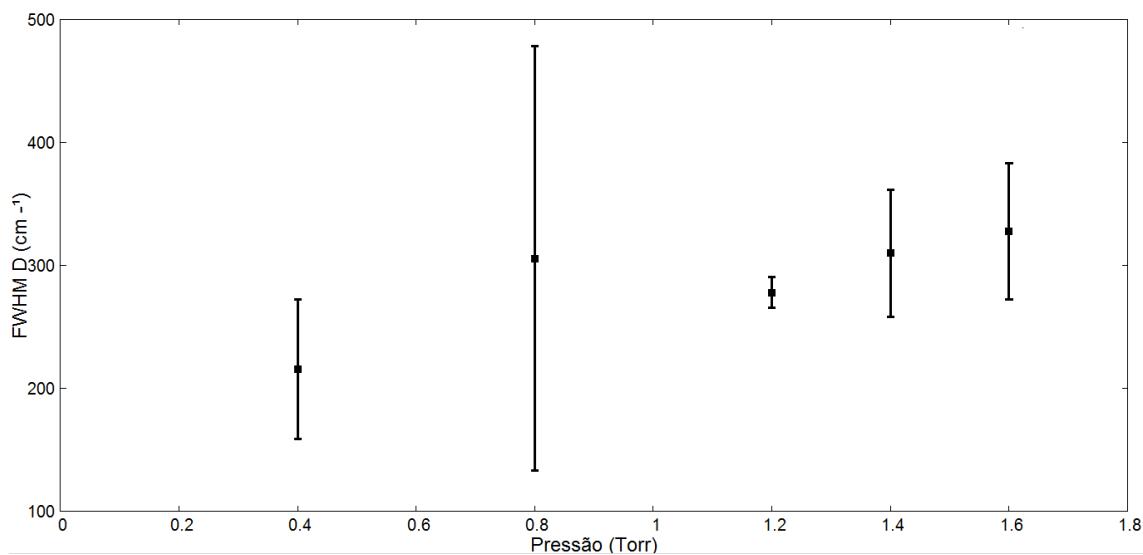
Para os filmes de carbono amorfó hidrogenado, geralmente o valor da FWHM da banda D é maior que a FWHM da banda G. A Figura 4.16 mostra a FWHM da banda D em função da pressão de deposição, para o laser na faixa do infravermelho, indica que o comportamento dos filmes depositados é de reduzirem sua desordem topológica, pois os filmes depositados a 0,4 Torr e 0,8 Torr apresentam um deslocamento no espectro Raman para os maiores comprimentos de onda, indicando serem estes os filmes mais desordenados. Para pressões acima de 1,2 Torr o deslocamento do espectro Raman é para os menores comprimentos de onda, possuindo uma menor desordem topológica. Já a FWHM da banda D para o laser de comprimento de onda de 532 nm, na faixa do verde, mostrado na Figura 4.17, apresenta um acréscimo na FWHM da banda D em função da pressão de deposição, porém, essa variação é pequena, sendo difícil determinar se realmente há alteração nos valores ou é apenas o efeito da incerteza da medida.

Figura 4.16 – FWHM da Banda D em função da pressão de deposição para o laser com comprimento de onda de 1064 nm (infravermelho).



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

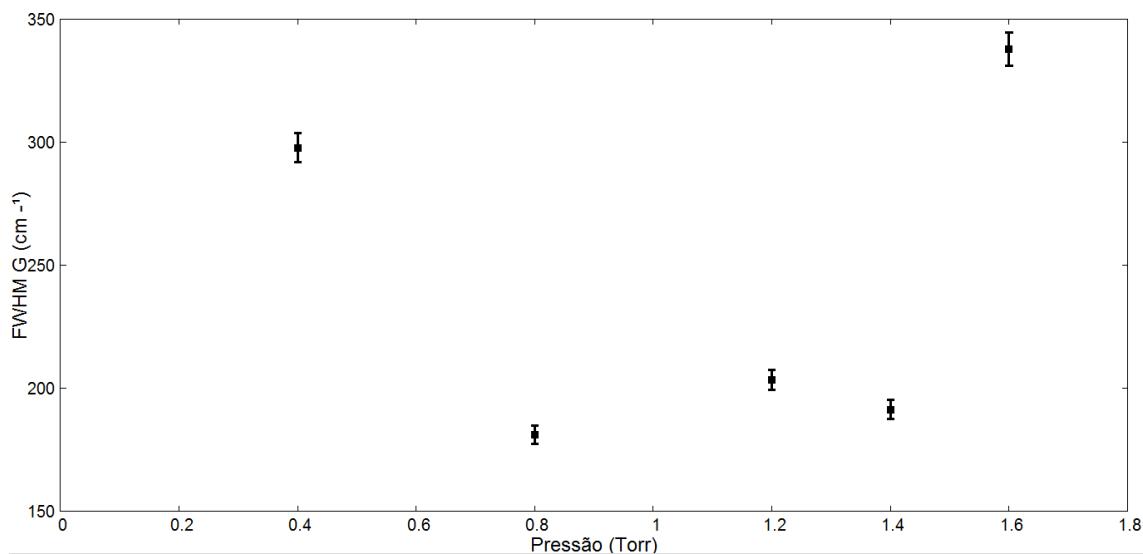
Figura 4.17 – FWHM da Banda D em função da pressão de deposição para o laser com comprimento de onda de 532 nm (verde).



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

A Figura 4.18 mostra a FWHM da banda G, para o laser na faixa do infravermelho. Podemos ver que os valores mais elevados são para as pressões de 0,4 Torr e para 1,6 Torr enquanto as pressões intermediárias apresentam um valor bem menor, quase sem variação entre si e que indicam filmes com predominância de ligações do tipo  $\text{sp}^2$ . Para o filme de 1,6 Torr podemos concluir, com base no trabalho de Casiraghi (CASIRAGHI, 2005) que o aumento dos aglomerados grafíticos e da mudança no tipo de ligação para  $\text{sp}^3$  são os responsáveis diretos por esse aumento do valor da FWHM da banda G.

Figura 4.18 – FWHM da Banda G em função da pressão de deposição para o laser com comprimento de onda de 1064 nm (infravermelho).

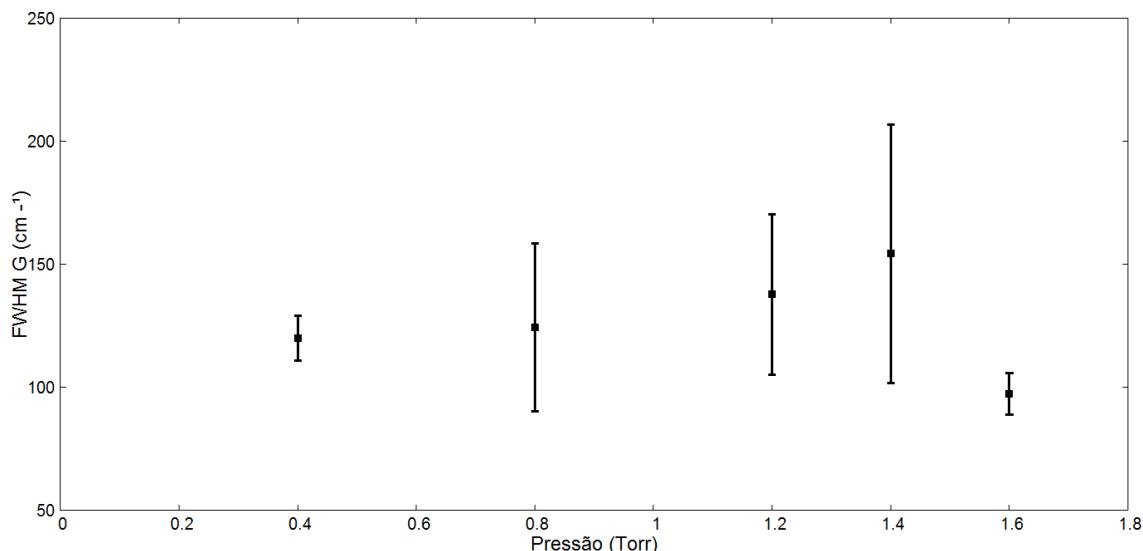


Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Ainda podemos notar que para o filme depositado a pressão de 1,6 Torr, o acréscimo na largura da banda G implica no decréscimo da Razão ID/IG observada na Figura 4.12, corroborando com os resultados obtidos por Schwan (SCHWAN, et al. 1996). Ainda segundo Schwan (SCHWAN, et al. 1996), uma diminuição no alargamento da banda G está diretamente relacionado à diminuição no tamanho dos aglomerados topológicos. As imagens no MEV mostraram que os aglomerados no filme de 1,6 Torr eram maiores que os aglomerados produzidos em outros filmes.

Já o valor da FWHM da banda G para o laser na faixa do verde, como mostrado na Figura 4.19 observamos que o menor valor obtido foi para a pressão de 1,6 Torr, porém, a variação em comparação com as outras pressões de deposição é muito pequena.

Figura 4.19 – FWHM da Banda G em função da pressão de deposição para o laser com comprimento de onda de 532 nm (verde).



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Também podemos perceber que para o laser na faixa do infravermelho, em praticamente todas as pressões os resultados da FWHM da banda D que tinham um alto valor, também resultaram em altos valores para a banda G. A única exceção foi para o filme de 0,8 Torr, que apresentou um alto valor para a FWHM da banda D e um baixo valor para a banda G, indicando um filme desordenado topologicamente, devido à desordem nas ligações dos átomos nos aglomerados, mas com ordem estrutural, devido à boa organização do tamanho, forma e distribuição dos aglomerados. Os filmes de 1,2 Torr e 1,4 Torr foram os que apresentaram a maior ordem topológica e estrutural .

Pela análise de espectroscopia Raman percebemos pelo deslocamento da banda G que a proporção de hidrogênio na estrutura molecular do filme aumenta, assim como também ocorre o aumento de aglomerados grafíticos, esse comportamento ocorre até o valor limite de 1,2 Torr, após, o deslocamento desta banda se dá no sentido oposto, com um pequeno deslocamento para a pressão de 1,4 Torr e variando bastante para a pressão de 1,6 Torr, indicando este ser o filme com a menor proporção de hidrogênio em sua estrutura.

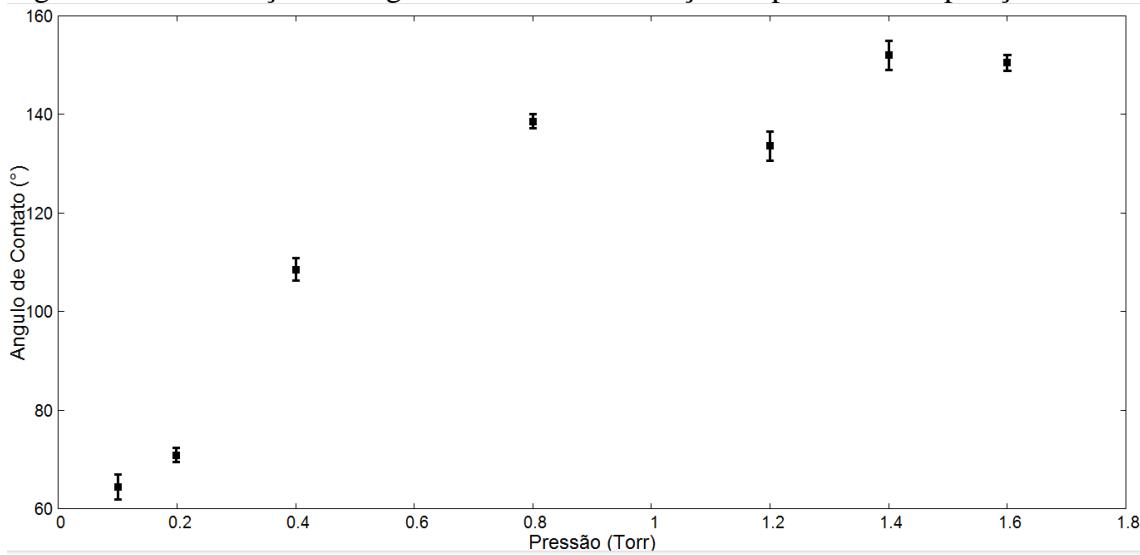
Ao analisar o comportamento da banda D percebemos que esta se desloca no sentido de uma menor desordem estrutural conforme ocorre o aumento de pressão, o que é corroborado com a largura a meia altura da banda D, que indica que a desordem topológica é maior para pressões mais baixas, e pressões altas produzem filmes mais ordenados. Já a largura a meia altura da banda G também indica que a desordem estrutural decai conforme ocorre aumento de pressão, com a única exceção do filme depositado a 1,6 Torr. Enquanto a razão ID/IG aponta que o aumento de pressão proporciona uma maior quantidade de ligações  $sp^2$  entre as moléculas de carbono, com exceção do filme depositado à pressão de 1,6 Torr, que foi o único filme a apresentar uma intensidade de banda G maior que a da banda D, indicando um filme com predominância de ligações  $sp^3$ .

#### 4.4 ÂNGULO DE CONTATO

O estado de molhabilidade dos filmes é definido basicamente por duas características da superfície: o padrão de rugosidade e a afinidade química do filme com a água. Os resultados da Microscopia Confocal e de Microscopia Eletrônica de Varredura permitiram identificar padrões de rugosidade enquanto a espectroscopia Raman permite obter uma descrição da microestrutura dos filmes. A partir dessas duas caracterizações, é possível interpretar os resultados obtidos para o ângulo de contato dos filmes.

Por meio da análise da Figura 4.20 percebemos que o aumento na pressão de deposição altera drasticamente o valor do ângulo de contato da água com a amostra. Os filmes depositados para este trabalho varrem praticamente todos os estados de molhabilidade, desde um filme hidrofílico ( $\theta < 90^\circ$ ) para baixas pressões (0,1 Torr e 0,2 Torr), até um filme superhidrofóbico ( $\theta > 150^\circ$ ) para altas pressões (1,4 Torr e 1,6 Torr), passando pelo estado hidrofóbico ( $90^\circ < \theta < 150^\circ$ ) em pressões intermediárias (0,4 Torr, 0,8 Torr e 1,2 Torr).

Figura 4.20 – Evolução do ângulo de contato em função da pressão de deposição.



Fonte: produção do próprio autor, 2017.

Esta mudança no comportamento do ângulo de contato está relacionada diretamente à forma como os aglomerados são formados e distribuídos na superfície dos filmes. Segundo Roach (ROACH, et al, 2008), superfícies hidrofóbicas tornam-se superhidrofóbicas quando se formam estruturas com padrões de rugosidade bem definidos, como na forma de pilares ou em estruturas hierárquicas e fractais. Ou seja, enquanto a afinidade química da superfície com o líquido é a responsável pelo estado de molhabilidade (hidrofílico e hidrofóbico), a rugosidade serve como catalisador da molhabilidade do filme.

O filme de 0,1 Torr, hidrofílico com um ângulo de contato da ordem de 60° e, conforme analisado na seção anterior, é o mais liso e compacto entre os filmes. Tais alterações promovem uma mudança na afinidade química do filme com a água, que parece tornar o filme menos hidrofílico conforme aumenta a pressão de deposição. Por outro lado, o filme depositado a 0,2 Torr é mais rugoso que o depositado a 0,1 Torr, de modo que o efeito final foi uma variação pequena no ângulo de contato.

Por sua vez os filmes de 0,4 Torr, 0,8 Torr e 1,2 Torr mantiveram a tendência de aumento do ângulo de contato, são hidrofóbicos embora não tenha ocorrido um aumento significativo da rugosidade em relação ao filme de 0,2 Torr. Pela análise vista na espectroscopia Raman essas pressões geraram filmes com concentração de aglomerados grafíticos e grande quantidade de hidrogênio, o que pode ter efeito na afinidade química do filme com a água. Também destaca-se que esses filmes apresentaram a formação de pequenos aglomerados, com algum padrão de hierarquização. Para pressões mais altas o ângulo de

contato cresce ainda mais, seguindo o padrão do aumento dos aglomerados e suas estruturas hierárquicas.

A partir da pressão de 1,4 Torr os filmes passam a ser caracterizados como superhidrofóbicos. O persistente aumento do caráter hidrofóbico dos filmes conforme aumenta a pressão de deposição também favorecida pelo aumento do tamanho dos aglomerados, que têm pouco mais de 1  $\mu\text{m}$  para o filme de 1,2 Torr, para valores maiores que 6  $\mu\text{m}$  no filme de 1,4 Torr, e maiores que 20  $\mu\text{m}$  no filme de 1,6 Torr, e com a formação mais clara de estruturas hierárquicas dentro destes aglomerados. Este padrão de rugosidade hierarquizado sem dúvida favorece o não molhamento. Também devemos destacar que os filmes superhidrofóbicos apresentaram um deslocamento Raman que indicava uma menor quantidade de hidrogênio em sua estrutura, principalmente o filme depositado a 1,6 Torr, podendo ser este um dos motivos da mudança de afinidade do filme com as moléculas de água.

Nos filmes superhidrofóbicos notamos uma baixa histerese, uma vez que as gotas de água rolavam com extrema facilidade para fora da superfície revestida, sendo que até uma pequena inclinação era suficiente para a gota se mover. Para os filmes hidrofóbicos, ainda que o ângulo de contato fosse alto, a gota permanecia estática sobre a superfície, bem aderida, sendo necessária uma grande perturbação para provocar algum deslocamento, característico de alta histerese.

Essas observações podem ser descritas de acordo com os modelos de Wenzel e Cassie e Baxter, detalhados nos tópicos 2.4.2 e 2.4.3. Enquanto o modelo de Wenzel considera que o líquido preenche todos os vales e cavidades da superfície, proporcionando uma grande área de interação entre o líquido e o sólido, característica de uma superfície com alta histerese, o modelo de Cassie e Baxter propõe que bolsões de ar fiquem aprisionados entre o líquido e os picos e vales da rugosidade superficial, fator que contribui para pouca interação entre o líquido e o filme, pois sua área real de contato é menor que a aparente, relacionada à baixa histerese.

Outro fato observado foi que estes filmes superhidrofóbicos só permitiam que gotas com um determinado volume repousassem sobre sua superfície. Gotas com pouca massa de água, não permaneciam depositadas sobre a superfície, enquanto que em algumas amostras, a repulsão da superfície para a gota era tão forte que, mesmo gotas com um volume considerável, não se mantinham sobre a superfície, deslizando com facilidade sobre o filme.

Tal observação indica que somente após a gota atingir uma determinada massa crítica o líquido consegue penetrar na rugosidade superficial para que a gota permanecesse estática

sobre esta. Esta situação pode ser relacionada com um estado metaestável de energia superficial, em que a gota passa do estado de Cassie e Baxter, menos aderida, para o estado de Wenzel, mais aderida e qualquer ganho de energia tira a gota do equilíbrio metaestável.

Ainda de posse de todos os resultados obtidos é possível esquematizar a seguinte Tabela 1, relacionado a variação de pressão com as demais mudanças das propriedades dos filmes:

Tabela 1: Relação da pressão de deposição com os resultados obtidos.

Pressão	0,1 Torr	0,2 Torr	0,4 Torr	0,8 Torr	1,2 Torr	1,4 Torr	1,6 Torr
Aspecto	Cristalino, transparente	Amarelo, opaco	Amarelo, opaco	Amarelo, opaco	Amarelo, opaco	Amarelo, opaco	Amarelo, opaco
Taxa de Deposição (nm/s)	0,0872	0,0893	0,0744	0,1358	0,1755	0,0510	0,0563
Rugosidade Sa (nm)	81,1	396,3	440,4	335,1	295,3	210,7	538,7
Rugosidade Rms (nm)	117,9	607,5	566,8	478,9	531,2	326,7	867,1
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	0,445	0,540	0,507	0,652	0,695	0,306	0,608
Rugosidade/ Espessura	0,182	0,889	0,896	0,514	0,425	0,689	0,886
Deslocamento da banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	-	-	1289,8	1311,9	1287,9	1290,1	1276,0
Deslocamento da banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	-	-	1576,8	1571,5	1567,7	1569,7	1579,2
Razão ID/IG	-	-	1,006	1,022	1,070	1,145	0,980
FWHM D ( $\text{cm}^{-1}$ )	-	-	272,1	269,5	225,3	224,4	254,6
FWHM G ( $\text{cm}^{-1}$ )	-	-	197,8	181,1	203,3	191,3	338,0
Ângulo de Contato ( $^\circ$ )	64,57	72,48	108,41	138,76	138,08	152,38	151,82

Percebemos que devido a mudança de pressão de deposição e a consequente diminuição do livre caminho médio das partículas ionizadas, produz filmes com as mais variadas propriedades. Para a menor pressão, 0,1 Torr, é produzido um filme hidrofílico tipo DLC, resultado de se ter um livre caminho médio muito longo, proporcionando a alta energia necessária para se ter ligações de carbono mais organizadas.

Para as pressões de 0,2 e 0,4 Torr, também apresentam um livre caminho médio grande, as partículas no interior do reator ainda ganham muita energia, mas não o suficiente para formar estruturas tipo DLC. Formam-se então estruturas grafíticas amorfas, que podem

incluir falhas nas cadeias de carbono e incorporação de hidrogênio. Estes filmes, se tornam mais hidrofóbicos conforme cresce a pressão de deposição e apresentam grande valor de rugosidade superficial, também percebida pela razão rugosidade/espessura. Porém, quando visto no MEV, percebemos que a rugosidade superficial de ambos os filmes não possuia forma definida. Associando este comportamento com o obtido pela taxa de deposição, indica que as partículas com alta energia que arrancavam íons que estavam se acomodando na estrutura do filme também são responsáveis pela não formação de uma estrutura organizada na rugosidade deste filme.

Já para as pressões de 0,8 e 1,2 Torr, em que o livre caminho médio das partículas diminui devido ao aumento de pressão, a taxa de deposição aumenta, pois não ocorre mais, ou ocorre muito poucos desprendimentos de íons da estrutura formada, já que as partículas não ganham tanta energia como a baixas pressões. Podemos ver que nestas pressões a razão rugosidade/espessura decai, o que significa um filme mais espesso com uma rugosidade melhor organizada. Vemos no MEV que a rugosidade formada começa a ganhar forma bem definida, como de grânulos, mas em escala de poucos micrometros. Estas pressões produzem filmes hidrofóbicos, com ângulo de contato semelhantes, e pela análise da espectroscopia Raman, vemos que o deslocamento da banda G, para menores comprimentos de onda indicam um aumento dos aglomerados grafíticos e também da quantidade de hidrogênio incorporada a estrutura predominantemente por carbono.

Por fim, as pressões de 1,4 Torr e 1,6 Torr, que possuem as menores taxas de deposição devido a grande quantidade de partículas no interior do reator, faz com que as partículas que aderem a estrutura do filme tenham uma energia muito baixa. Este aumento de pressão favorece a ocorrência de ligações carbono-carbono, que acabam por prevalecer perante as ligações carbono-hidrogênio, expulsando hidrogênios da estrutura, que é corroborada pelo deslocamento da banda G para maiores comprimentos de onda do espectro Raman, que indica redução nas proporções de hidrogênio se comparados as pressões mais baixas. Também percebemos, por meio da razão ID/IG, que o filme depositado a pressão de 1,6 Torr é o único a possuir predominância de ligações  $sp^3$ . Para os filmes depositados a estas pressões a razão rugosidade/espessura voltou a crescer, indicando que houve um aumento da rugosidade, agora proporcional a espessura. Esta rugosidade quando analisada no MEV se mostrou extremamente organizada e hierarquizada, lembrando as estruturas formadas a pressões mais baixas, só que agora na ordem de vários micrometros. Esta hierarquização da rugosidade, associada com a mudança das ligações carbono-hidrogênio para carbono-carbono, que pode ter mudado a afinidade química da água com a superfície do filme, sendo então

ambas as responsáveis pela mudança do estado hidrofílico para o estado super-hidrofóbico destas pressões.

## 5 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar filmes de carbono amorfó hidrogenado (a-C:H) crescidos via PECVD com diferentes pressões de trabalho, buscando uma relação entre as taxas de argônio e acetileno que levasse a produção de filmes com propriedades interessantes, tanto do ponto de vista da qualidade estrutural quanto da molhabilidade das amostras.

Para baixas pressões de deposição, os íons produzidos no processo experimentam maiores livres caminhos médios, de modo que suas energias cinéticas são elevadas. Tais íons tendem a arrancar átomos que já estavam se fixando à superfície do filme, o que reduz a taxa de deposição. Por outro lado, para as altas pressões a energia cinética ganha pelo íons é muito pequena, o que resulta em poucas espécies com energia suficiente para aderir à estrutura que está sendo formada, também reduzindo a taxa de deposição. Em função destes efeitos opostos, se observou um comportamento crescente da taxa de deposição entre 0,1 até 1,2 Torr para então, a 1,4 e 1,6 Torr se observar um valor bem menor desta grandeza.

Por outro lado, a energia cinética dos íons tem uma influência determinante nas características do filme. Para baixas pressões, especialmente a 0,1 Torr, o filme é bem mais compacto com baixa rugosidade, apresentando translucidez, aspecto cristalino e um pico no espectro Raman na faixa de  $610\text{ cm}^{-1}$ , característico de filme tipo DLC (Diamond Like Carbon).

Conforme cresce a pressão e reduz a velocidade dos íons, o filme se torna menos compacto. A energia cinética reduz ao ponto de ser apenas suficiente para o íon aderir à estrutura que está sendo formada, aparecendo assim estruturas nanocristalinas de caráter fractal, na forma de grânulos, que aumentam a rugosidade e acentuam as características de molhabilidade dos filmes depositados a pressões mais elevadas.

O aumento da pressão de deposição tem efeito na quantidade de ligações  $\text{sp}^3$ , medida pela razão ID/IG dos espectros Raman para os dois comprimentos de onda, conforme figuras 4.14 e 4.15. No filme depositado a 0,4 Torr, a razão é mais próxima de 1,0 e aumenta até o valor de 1,4 Torr, indicando uma predominância de ligações  $\text{sp}^2$  (mais grafítico) nestes filmes. Para o filme depositado a pressão de 1,6 Torr a razão ID/ID ficou abaixo de 1,0, indicando uma grande quantidade de ligações  $\text{sp}^3$ .

Os resultados de molhabilidade das amostras mostraram que existe uma relação direta com a pressão de trabalho. O efeito principal é a redução na afinidade química do filme com a água conforme aumenta a pressão, relacionado com a redução na quantidade de hidrogênio

bem como o aumento dos aglomerados grafíticos nos filmes indicados pelo deslocamento do pico G no espectro Raman para a direita (maiores comprimentos de onda).

Assim, filmes depositados a baixas pressões, 0,1 e 0,2 Torr, tiveram comportamento hidrofílico com ângulos de contato semelhantes, mas possuem algumas diferenças importantes. Enquanto o filme depositado a 0,1 Torr apresentou características tipo DLC, como alta compactação e translucidez, o filme depositado a pressão de 0,2 Torr, em função da redução das velocidades dos íons, apresentou características grafíticas, e maior rugosidade.

Filmes depositados a pressões intermediárias, entre 0,4 e 1,2 Torr, produzem filmes hidrofóbicos e grafíticos. Sua rugosidade está associada à presença de estruturas moleculares mais amorfas, com falhas e hibridizações. Tais superfícies também apresentam estruturas hierárquicas com características fractais, conforme observado em imagens de microscopia eletrônica, com efeitos importante para as medidas de rugosidade. O deslocamento para a esquerda no pico da banda D e a largura a meia altura (FWHM) da banda D indicam que estes filmes apresentam redução da desordem topológica conforme aumenta a pressão de trabalho.

Altas pressões, a 1,4 e 1,6 Torr, produziram filmes superhidrofóbicos, condizentes com o alto padrão de hierarquização que caracteriza sua rugosidade superficial, com aglomerados com tamanho da ordem de nanômetros até vários micrômetros.

Este acréscimo na rugosidade do filme, proveniente das estruturas hierárquicas, amplia a área superficial em relação a um filme totalmente liso, reduzindo a atração entre a superfície e o líquido, proporcionando então superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas coerentes com as previsões dos modelos teóricos de Wenzel e Cassie e Baxter.

Como perspectiva para continuação deste trabalho, a obtenção de valores experimentais para a histerese do ângulo de contato permitiria uma complementação da caracterização dos filmes, bem como a medição de outros parâmetros de rugosidade buscando um relacionamento dos dados experimentais com os modelos de molhabilidade de Wenzel e Cassiee Baxter.

O filme depositado a 0,1 Torr apresentou características bem diferentes daqueles obtidos a outras pressões e nos trabalhos anteriores: baixa rugosidade, compactação, hidrofilicidade e translucidez, sendo caracterizado como tipo DLC – Diamond Like Carbon, justificando uma investigação posterior. Tal investigação deve considerar a produção de filmes a pressões inferiores a 0,1 Torr, o que requer investimento do sistema e alterações nos parâmetros de deposição de forma a obter filmes cristalinos a pressões superiores a 0,1 Torr. Também é importante a melhoria do processo de caracterização, com a adaptação do sistema

de medida de ângulo de contato, permitindo medidas de histerese e medidas de espectroscopia Raman com o laser na faixa de 532 nm (verde).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARUN, A. T.; KOTA, K.; CHOI, W. Superomniphobic surfaces: Design and durability. **MRS Bulletin**. Vol. 38, no. 5, pp. 384–385, 2013.
- BAHADUR, V e GARIMELLA, S. V. Electrowetting-based control of static droplet states on rough surfaces. **Langmuir**. V. 23, 4918–24, 2007.
- BAIRD, R. A.; Novel Techniques for Interfacial Tension and Contact Angle Measurements in Polymer/Carbon Dioxide Systems. **The Ohio State University**, 2005.
- BARATA, A.J.A.P. **Protótipo laboratorial de um microscópio de varrimento usando um sensor linear: avaliação da sua resposta axial**. Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2008.
- BARRAT, J. L. Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces. **Nature Materials**, V.2, p. 237-240, 2003.
- BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C.; Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, V. 202, p.1-8, 1997
- BATISTA, J. L. L. **Modelamento de Ângulo de Contato em Superfícies Superhidrofóbicas por Minimização de Energia**. Tese de Mestrado, UDESC, Joinville, SC (2013).
- BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C.; KOCH, K.; Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**. V. 367, 1631–1672, 2009.
- BICO, J.; MARZOLIN, C.; QUÉRÉ. Pearl drops. **Europhysics Letters**. V. 47, 220 –226, 1999.
- BICO, J.; THIELE, U.; QUÉRÉ, D. Wetting of textured surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. V. 206, p.41–46, 2002.

BORMASHENKO, E.; POGREB, R.; WHYMAN, G.; ERLICH, M. Cassie–Wenzel wetting transition in vibrated drops deposited on the rough surfaces: is dynamic Cassie–Wenzel transition 2D or 1D affair? **Langmuir**. V. 23, 6501, 2007.

BRENIER, R. et al, Superhydrophobic surfaces via electroless displacement of nanometric Cu layers by Ag+. **Applied Surface Science** v.255, p. 7439–7445, 2009.

BURKARTER, E., **Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno. Tese de Doutorado**, UFPR, Curitiba, 2010.

BHUSHAN, B. Springer Handbook of Nanotechnology, 2nd ed. **Springer-Verlag**, Heidelberg, Germany, 2007.

BHUSHAN, B., KOCH K. e JUNG, Y. C. Nanostructures for superhydrophobicity and low adhesion. **Soft Matter** 4, 1799, 2008.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S.; Wettability of Porous Surfaces. **Trans. Faraday Soc.** 40, 546 –551, 1944.

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

CASIRAGHI, C. et al. Surface properties of ultra-thin tetrahedral amorphous carbon films for magnetic storage technology. **Diamond and Related Materials**, v. 13, pp. 1416-1421, 2004.

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

CHU, P. K.; LI, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. **Materials Chemistry and Physics** VOL. 96, pp. 253–277, 2006.

CHU, P. K. et al, Surface energy, wettability, and blood compatibility phosphorus doped diamond-like carbon films. **Diamond & Related Materials**, 14,78– 85, 2005

CLAY, K. J.; et al; Material properties and Tribological Performance of rf-PECVD Deposited DLC coatings. **Diamond and Related Materials**, v. 7, pp. 1100-1107, 1998.

CONINCK, J.; DUNLOP, F.; HUILLET, T. Metastable wetting. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, IOP Science, 2011.

DA COSTA, J. **A Influência da Temperatura na estrutura e molhabilidade de filmes finos**. Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós Graduação em Física da Universidade do Estado de Santa Catarina, 2016.

DEDAVID, B. A.; MACHADO, G.; GOMES, C.I. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras**, EDIPUCRS, 2007.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications**. Springer, London (2007).

DRELICH, J.; et al; Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. **Soft Matter**, v. 7, pp. 9804–9828, 2011.

ELSHERBINI, A. I.; JACOBI, A. M. Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2006.

EXTRAND, C. W. A Thermodynamic Model for Contact Angle Hysteresis. **Journal of Colloid and Interface Science**. V 207, 11, 1998.

EXTRAND, C. W. Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces. **Langmuir**. V 18, 7991, 2002.

FANG, L. et al. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. **Advanced Materials** v.14, p.1857-1860, 2002.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered amorphous and diamond like carbon. **Physical Review B**, vol. 64 pp. 075414, 2001.

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.

FERREIRA, L. L., **Modificação da Molhabilidade de Filmes Carbono Amorfo Hidrogenado por Processos Ópticos.** Dissertação de Mestrado, UDESC, Joinville, SC 2011.

FOWKES, F. M. Contact Angle, Wettability and Adhesion: The Kendall Award Symposium Honoring William A. Zisman. Washington, D. C., **American Chemical Society.** 1964.

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, X.; JIANG, L.: Biophysics: Water-repellent legs of water striders. **Nature**, 36, 2004.

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

GENNES, P. G. Wetting: statics and dynamics. **Reviews of Modern Physics** v.57, p.827-863, 1985.

GENNES, P. et al, Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves. New York, **Springer-Verlag**, 2003.

GENZER, J; EFIMENKO, K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review. **Biofouling**, 22, 339, 2006

HE, B.; PATANKAR, N. A.; LEE, J. Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces. **Langmuir.** V 19, 4999 –5003, 2003.

JOHNSON, R. E.; DETTRE, R. H. Study of an Idealized Heterogeneous Surface. **The Journal of Physical Chemistry.** V. 68, 1744-1750, 1964.

JOHNSON, R. E.; DETTRE, R. H.: **Wettability: Wetting of Low-Energy Surfaces**. New York, Marcel Dekker, Inc, 1993.

JUNG, Y. C.; BHUSHAN, B. Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces. **J. Microscopy**. V. 229, 127–140, 2008.

KAHN, M. Raman Spectroscopy of Carbon Based Films – Spectra Interpretation and Selected Applications, **BHM**, V. 155: 534 – 540, 2010.

KOISH, T. et al. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface. **PNAS**. V.106, p.8435–8440, 2009.

LAFUMA, A.; QUÉRÉ, D.; Superhydrophobic states, **Nature materials**. Vol. 2, 457–460, 2003.

LEE, J.; HE B.; PATANKAR N. A. A roughness-based wettability switching membrane device for hydrophobic surfaces. **Journal Micromech. Microeng.** V.15, p.591–600, 2005

LI, X., REINHOUDT, D., CALAMA, M. C.: What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. **Chem. Soc. Rev.** 36, 1350, 2007

LI, Z. et al, Wettability control by DLC coated nanowire topography, **Nanotechnology**, **22**, 2011.

LIU, K. TIAN, Y., JIANG, L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application, **Progress in Materials Science**, vol. 58, no. 4, pp. 503–564, May 2013.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOFELLI, V. C. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários, **Cerâmica** 54, 174 –183. 2008.

MARTINES, E.; et al; Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns, **Nano letters**. Vol. 5, 2097–2103, 2005.

MARTINS, P. R. et al; **Nanotecnologia, sociedade e meio ambiente**, em São Paulo, 155 p., 2007.

MCHALE, G.; et al; Analysis of Droplet Evaporation on a Superhydrophobic Surface. **Langmuir**. V. 21, 11053 –11060, 2005.

NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties. **Langmuir** v.16, p.7044-7047, 2000.

NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W.: Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. **Annals of Botany**, v. 79, 667-677, 1997.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B.: Roughness-Induced Superhidrophobicity: A way to design non-adhesive surfaces. **Journal of Physics: Condensed Matter**. v. 20, 2008.

ONDA, T. et al. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. **Langmuir**. v.12, p. 2125-2127, 1996.

ONDA, T. et al. Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure, **Journal Phys. Chem.** v.100, p.19512-19517, 1996.

ÖNER, D.; MCCARTHY, T. J. Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability. **Langmuir**. V 16, 7777, 2000.

OLIVEIRA, L. R., **Modelagem Bidimensional de Hidrofobicidade e Superhidrofobicidade em Superfícies de Pilares**. Tese de Mestrado, UFSM, Santa Maria, RS, 2010.

OTTEN, A.; HERMINGHAUS S.: How Plants Keep Dry: A Physicist Point of View. **Langmuir**. V 20, 2004.

PARTICELI, 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.

PATANKAR, N. On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces. **Langmuir.** V.19, p.1249-1253, 2003

QUÉRÉ, D. Fakir droplets. **Nature Materials,** v.1, p.14-15, 2002.

ROACH, P., SHIRTCLIFFE, N. J., NEWTON, M. I.: Progress in superhydrophobic surface development. **Soft Matter,** 4, 2008.

ROACH, P. et al, Decoupling of the liquid response of a superhydrophobic quartz crystal microbalance, **Langmuir,** 23, 2007.

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

ROBERTSON, J. Mechanism of sp<sub>3</sub> bond formation in the growth of diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials,** v. 14, pp. 942 – 948, 2005.

ROURA, P.; FORT, J.: Local Thermodynamic Derivation of Young's Equation. **Journal of Colloid and Interface Science,** 272, 420, 2004.

SCHWAN, J. et al, Raman spectroscopy on amorphous carbon films. **J. Appl.Phys.** 80, 1996.

SHENG, Y. J; S. JIANG, S. e TSAO, H. K; Effects of geometrical characteristics of surface roughness on droplet wetting. **The Journal of Chemical Physics,** vol. 127, no. 23, p. 234704, Dec. 2007.

SHIRTCLIFFE, N. J. et al, An introduction to superhydrophobicity. **Advances in Colloid and Interface Science** 161, p. 124–138, 2010.

SUN, T.; FENG, L.; GAO, X.; JIANG, L.; Bioinspired Surfaces With Special Wettability. **Accounts of Chemical Research**, 38, 644–652, 2005.

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 Abril de 2016.

VON ARDENNE M. Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretischerundlagen. **Z. Tech. Phys.** v. 109, 553-572, 1938.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**. V.28, p.988-994, 1936.

WHITE, F. M.: Mecânica dos Fluidos. Rio de Janeiro, **McGrawHill**, 10, 2005.

WU, S.: J. Surface Energy. **Polym. Sci. Part C** 34, 19, 1971.

YOSHIMITSU, Z.; Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. **Langmuir**. V.18, p.5818-5822, 2002.

ZHENG, Q. S.; ZHAO, Z. H.; Effects of Hydraulic Pressure on the Stability and Transition of Wetting Modes of Superhydrophobic Surfaces. **Langmuir**. V. 21, p. 2207-12212, 2005.