

Laboratório de Filmes Finos



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Caracterização óptica in-situ de filmes finos de a-C:H depositados por plasmas

Fabiano Pinto Pereira

Orientador: **Dante Ferreira Franceschini Filho**

- Membros titulares da banca examinadora:

Prof. Dr. **Dante Ferreira Franceschini Filho** - IF/UFF

Prof. Dr. **Fernando Lázaro Freire Júnior** - PUC/Rio

Prof. Dr. **Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.** - COPPE/UFRJ

Prof. Dr. **Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa** - PUC/Rio

Prof. Dr. **Gildo Holanda Cavalcanti** - IF/UFF

- Membros suplentes da banca examinadora:

Prof. Dr. **Hugo Milward Riani de Luna** - IF/UFRJ

Prof. Dr. **Sérgio Souto Maior Tavares** - TEM/UFF

Prof. Dr. **Fábio David Alves Aarão Reis** - IF/UFF

Niterói - R.J.

Outubro de 2010

Mar Português:

”Ó mar salgado, quanto do teu sal
São lágrimas de Portugal!
Por te cruzarmos, quantas mães choraram,
Quantos filhos em vão rezaram!
Quantas noivas ficaram por casar
Para que fosses nosso, ó mar!
Valeu a pena? Tudo vale a pena
Se a alma não é pequena.
Quem quer passar além do Bojador.
Tem que passar além da dor.
Deus ao mar o perigo e o abismo deu,
Mas nele é que espelhou o céu.”

(Fernando Antônio Nogueira Pessoa)

A minha esposa Cristina, meus pais e meus irmãos.

Agradecimentos:

A Deus por ter me guiado e protegido ao longo de toda minha vida. A minha esposa Cristina Pereira, pelo amor e carinho de todas as horas, pela confiança, ajuda e compreensão. Aos meus pais e meus irmãos, pelo incentivo e carinho de todos os momentos. Ao meu orientador professor Dante Ferreira Francechini Filho, pela oportunidade de trabalho, pela sua orientação e incentivo, pelo profissionalismo, seriedade e pela amizade. Ao professor Gildo Holanda Cavalcanti, pelo incentivo, solicitude e amizade. Ao professor Carlos E. Navia pelo incentivo e amizade. Aos meus colegas do Laboratório de filmes finos do IF/UFF pela amizade e colaborações. Aos funcionários da biblioteca do IF/UFF pela assistência sempre que necessário. Aos funcionários da oficina mecânica do IF/UFF, em especial o Néelson, pela assistência. Aos funcionários do IF/UFF em geral que de alguma forma colaboraram para a realização de meu doutorado. A Capes e a pós-graduação do IF/UFF, pelos auxílios concedidos para a realização de meu doutorado. A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização do meu doutorado.

Resumo

Neste trabalho será relatada a caracterização óptica in-situ de filmes de a-C:H depositados por plasma, através da reflectância quase normal a 633 nm de comprimento de onda. Os filmes foram depositados via deposição química na fase vapor (rf-PECVD), sobre substratos de silício monocristalinos, colocados sobre um catodo refrigerado a água, o qual foi capacitivamente acoplado a uma fonte de rádio frequência (13.56 MHz). As constantes ópticas, e as taxas de deposição ou erosão dos filmes de a-C:H foram determinadas durante experimentos de deposição por plasmas de metano ou de erosão por plasmas da mistura $N_2 - H_2$. Foi obtido um excelente acordo entre os valores das constantes óticas, assim como para as taxas de deposição e erosão obtidos durante o crescimento e erosão dos filmes finos de a-C:H. Estes resultados mostram que a caracterização ótica dos filmes de a-C:H cuja deposição não pode ser acompanhada pela reflectometria de incidência quase normal; assim como no caso das deposições via PECVD por catodo oco, pode ser realizada ex-situ via experimentos de erosão. Apresentamos uma sistemática para a caracterização de filmes de a-C:H depositados por plasma através de suas constantes óticas n e k , determinados a um comprimento de onda de 633 nm. A sistemática é baseada na determinação das frações volumétricas das fases tipo diamante, tipo polímero e tipo grafite, as quais são extraídas das constantes óticas dos filmes estudados, pelo uso de uma teoria de meio efetivo de três componentes, escolhendo três materiais para serem padrão para cada uma das fases. Foi realizado um estudo para investigar o comportamento das constantes óticas dos filmes de a-C:H obtidos através da diluição de uma atmosfera precursora de metano por hidrogênio, com parâmetros de deposição similares aos utilizados nos filmes de carbono com coeficiente de atrito ultra-baixo.

Abstract

In this work we report the in-situ optical characterization of plasma-deposited a-C:H films, from near-normal reflectance at 633 nm wavelength. The films were deposited by radio frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (rf-PECVD), onto Si (100) single crystalline substrates, placed on a water-cooled cathode, which was capacitively-coupled to a rf (13.56 MHz) power supply. The optical constants, and growth or erosion rates of a-C:H films were determined during deposition experiments in methane plasma, or erosion by $N_2 - H_2$ mixture plasmas. It was obtained an excellent agreement between the values of the optical constants obtained during growth and erosion of the a-C:H thin films, as well as for the growth and erosion rate. This results show that the optical characterization of a-C:H thin films whose deposition cannot be followed by near normal reflectometry; like hollow-cathode PECVD, can be done by ex-situ erosion experiments. We present a framework for the characterization of plasma deposited a-C:H films from their optical constants n and k , determined at 633 nm wavelength. The framework is based on the determination of the volume fractions of diamond-like, polymer-like and graphite-like phases, which are extracted from the optical constants of the studied films, by using a three components effective medium theory, selecting three standard materials for each one of this phases. The dilution effects of the precursor methane atmosphere by hydrogen gas on the optical constants of a-C:H films were studied. The films was deposited by rf-PECVD and the deposition parameters was similar to the "near-frictionless" carbon films.

Áreas do conhecimento:

Física de estado sólido

Física de materiais

Filmes finos

Palavras Chave:

Filmes de a-C:H

Caracterização óptica

Reflectometria a laser

Constantes ópticas

Deposição por plasma

Erosão por plasma

PECVD

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)	5
2.0.1	Deposição de filmes de a-C:H por descarga luminescente de rf	8
2.1	Mecanismos de deposição para os filmes finos de a-C:H	12
2.2	Estrutura atômica dos filmes de a-C:H	16
2.3	Constantes ópticas e função dielétrica de filmes de a-C:H	18
2.4	Caracterização de filmes de a-C:H	21
2.4.1	Espectroscopia Raman	21
2.4.2	Espectroscopia de absorção no Infravermelho	26
2.5	Propiedades dos filmes de a-C:H em função da tensão de autopolarização	32
3	Procedimentos experimentais	40
3.1	Sistema de deposição (erosão)	40
3.2	Procedimentos experimentais para as deposições e erosões	44
3.3	Determinação in-situ das constantes ópticas dos filmes de a-C:H por reflectometria a laser	46
3.3.1	Descrição experimental do método da reflectometria óptica	46
3.3.2	Determinação das constantes ópticas de filmes finos de a-C:H através do modelo ambiente-filme-substrato	48
3.3.3	Método da interface virtual	51

3.3.4	Ajuste do modelo aos resultados experimentais	53
4	Caracterização óptica in-situ de filmes de a-C:H depositados ou erodidos por plasmas	55
4.1	Filmes depositados por PECVD em atmosferas de metano	55
4.1.1	Curvas de reflectância, otimização da taxa de erosão e determinação do erro experimental	55
4.1.2	Constantes ópticas e taxas de crescimento e erosão	60
4.2	Filmes finos de a-C:H depositados por plasma de metano em um reator de catodo oco	65
4.2.1	Ajuste das curvas de erosão por plasma de N_2	66
4.2.2	Constantes ópticas para filmes de a-C:H depositados por um eletrodo de catodo oco	67
4.3	Discussão	72
4.3.1	Plasmas de metano - PECVD usual	72
4.3.2	Comparação entre filmes produzidos por plasmas de catodo simples e por plasmas de catodo oco	74
5	Sistemática para a caracterização de filmes de a-C:H por constantes ópticas de comprimento de onda único	78
5.1	Caracterização de filmes de a-C:H por constantes ópticas e uma teoria de meio efetivo	78
5.1.1	Constantes dielétricas de filmes finos obtidas por constantes ópticas e frações volumétricas	78
5.1.2	Evolucao estrutural dos filmes de a-C:H a partir das constantes opticas e das fracoes volumetricas	82
5.2	Constantes ópticas de filmes de a-C:H depositados em atmosferas de metano diluídas com hidrogênio	85
6	Conclusões	89

Lista de Figuras

2.1	Esquemas das três formas de hibridização do carbono; sp^3 , sp^2 e sp^1 [1].	6
2.2	Diagrama de fase ternário de ligações em misturas de carbono amorfo hidrogenado [28].	7
2.3	Comparação das propriedades do carbono amorfo [1]	7
2.4	Diagrama esquemático de uma descarga luminescente em um sistema de PECVD com acoplamento direto (não capacitivo) a uma fonte r.f. [1] e [18].	9
2.5	Superfície exposta ao plasma após um intervalo de tempo.	9
2.6	Distribuição de potencial entre os eletrodos após o acoplamento capacitivo da fonte r.f. ao eletrodo através de um capacitor (casamento de impedância) ao diagrama esquemático experimental ilustrado na figura 2.4.	10
2.7	Distribuição de potencial em um catodo oco de placas paralelas.	11
2.8	Distribuição da energia potencial em um catodo oco de placas paralelas.	12
2.9	Esquema dos processos básicos ocorridos na subimplantação em relação a energia de incidência dos íons para filmes de ta-C:H [25].	13
2.10	Diagrama esquemático dos diferentes processos envolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes de carbono amorfo hidrogenado [1].	16
2.11	Esquema da estrutura de bandas do carbono amorfo hidrogenado.	17

2.12	Esquema das possíveis estruturas que podem estar presentes no carbono amorfo: anéis grafíticos/aromáticos, cadeias olefínicas (=), tetraedros e ligações terminais com hidrogênio.	18
2.13	As três possibilidades de espalhamento da luz visível [36]: espalhamento Rayleigh (sem efeito Raman, espalhamento elástico), espalhamento Stokes (a molécula interagente absorve energia) e espalhamento anti-Stokes (a molécula interagente perde energia).	21
2.14	Espectro Raman para diferentes materiais à base de carbono [1].	22
2.15	Autovetores dos modos D e G respectivamente no grafite e carbonos amorfos [1].	23
2.16	Parâmetros Ramam em função da tensão de autopolarização V_b para filmes de a-C:H depositados em experimentos realizados por Lejune e colaboradores [37]. (a) Posição do valor máximo da banda G e D; (b) Largura a meia altura da banda G e D; (c) Razão I_D/I_G	24
2.17	Largura a meia altura da banda G (FWHM(G)) em função da razão I_D/I_G (ou A_D/A_G) para um espectômetro Ramam com um laser de comprimento de onda de 514 nm [11].	25
2.18	Razão entre o coeficiente angular do fundo do espectro Ramam pela intensidade da banda G ($I(G)$) em função da concentração de hidrogênio obtida por Cariraghi e colaboradores [11].	26
2.19	Modos de deformação axial possíveis para um grupo AX_2 (i.e., CH_2) [38]. (a) Deformação axial assimétrica. (b) Deformação axial simétrica.	27
2.20	Modos de deformação angular possíveis para um grupo AX_2 (i.e., CH_2) [38]. (a) Deformação angular simétrica no plano. (b) Deformação angular assimétrica no plano. (c) Deformação angular simétrica fora do plano. (d) Deformação angular assimétrica fora do plano. (\oplus e \ominus indicam movimento perpendicular ao plano da página).	28
2.21	Espectro de absorção no infravermelho de filmes de a-C:H para diversas tensões de autopolarização [39]	29

- 2.22 Medidas originais da transmissão do infravermelho em substratos de silício revestidos por filmes de a-C:H depositados por plasma. Os filmes foram depositados a partir do n-butano (n- C_4H_{10}). Os três espectros mostrados foram depositados por plasma com as tensões de autopolarização V_b iguais a flutuante, -30V e -200V. As camadas possuem aproximadamente 300 nm de espessura. Todos os espectros foram normalizados relativos a transmissão do substrato de silício puro (do mesmo wafer) [32]. 30
- 2.23 Resultados da deconvolução do espectro de infravermelho usando gaussianas para atmosfera de CH_4 puro e $V_b = -500V$ [41]. Os Modos vibracionais de estiramento (stretching) das ligações CH_n são identificados. 31
- 2.24 Modos vibracionais de estiramento (stretching) e de oscilação ("bending") em função da hibridização do carbono, segundo os dados reportados pelos diferentes autores [1],[39],[40]. Átomos de carbono em cadeias moleculares são denotados por alifáticos. Se existirem uma ou mais ligações duplas na cadeia, a molécula, e neste caso a vibração também, é denotada por olefínica. Moléculas com a estrutura em forma de anel são denotadas por aromáticas. 32
- 2.25 Variação da fração sp^3 , conteúdo de hidrogênio, densidade e gap ótico (Tauc) com a tensão de autopolarização V_B utilizada na deposição, para filmes de a-C:H depositados via PECVD à temperatura ambiente [9] e [17]. 34
- 2.26 Resultados de Tamor e colaboradores [9] obtidos no estudo das ligações C:H em função de V_B [9]. 35
- 2.27 Variação entre o índice de refração, coeficiente de extinção (k), densidade, e taxa de deposição (Γ) em função da tensão de autopolarização [43]. 36

2.28	Gráfico do índice de refração em função da fração de hidrogênio para filmes de a-C:H [12]. Os círculos pretos correspondem a $V_B = 0$, os quadrados pretos correspondem a $V_B = -30V$ e os triângulos pretos correspondem a $V_B = -200V$. O círculo branco corresponde a uma deposição por plasma da mistura C_2H_2 -H ($V_B = 0$).	38
2.29	Gráfico da densidade em função da fração de hidrogênio para filmes de a-C:H [12]. A linha cinza é somente para guiar os olhos.	39
2.30	Gráfico do índice de refração em função da densidade para os filmes de a-C:H [1] e [12].	39
3.1	Sistema de deposição (ou erosão) por plasmas a rádio frequência . . .	41
3.2	Fotografia do sistema experimental utilizado nas deposições e erosões por plasmas de rádio frequência.	42
3.3	Diagrama esquemático do eletrodo utilizado nas deposições (erosões) via PECVD usual.	43
3.4	Foto do eletrodo utilizado nas deposições (erosões) via PECVD usual.	43
3.5	Diagrama esquemático do eletrodo utilizado nas deposições por PECVD via plasmas de catodo oco.	44
3.6	Foto do eletrodo utilizado nas deposições por PECVD via plasmas de catodo oco.	44
3.7	Esquema experimental utilizado na medida das curvas de reflectância.	47
3.8	Diagrama ilustrativo dos feixes refletidos e transmitidos entre os meios utilizados no modelo ambiente-filme-substrato [35]	48
3.9	Diagrama esquemático dos feixes refletidos e transmitidos entre os meios utilizados no modelo [34].	49
3.10	Diagrama ilustrativo do método da interface virtual.	51

3.11	Ajuste através do método dos mínimos quadrados da curva de reflectância obtida através do modelo ambiente-filme-substrato à curva de reflectância obtida na deposição de um filme de a-C:H por plasma de metano, à uma pressão de 50 mTorr e a $V_B = -200V$. Onde a curva de relectância formada por círculos vazios, representa a curva experimental e a curva de linha contínua representa a reflectância do modelo ambiente-filme-substrato.	54
4.1	Curvas típicas da reflectância versus tempo para as deposições por plasma de metano puro. Os experimentos foram realizados a uma atmosfera de 50 mTorr e as respectivas tensões de autopolarização V_B estão indicadas no gráfico.	56
4.2	Curvas típicas de reflectância versus tempo nas erosões por plasma da mistura N_2-H_2 para as frações de hidrogênio 0%, 50% e 100%, a $V_B = -500V$ e a pressão de 50 mTorr.	57
4.3	Taxa de erosão da mistura $N_2 - H_2$ em função da fração de hidrogênio. 58	
4.4	Curvas típicas da reflectância versus tempo em erosões por plasmas de 25% de H_2 e 75% de N_2 das amostras depositadas por plasma de metano. Os experimentos foram realizados a uma atmosfera de 50 mTorr e as respectivas tensões de autopolarização V_B estão indicadas no gráfico.	59
4.5	Variação do índice de refração em função da tensão de autopolarização obtida através dos experimentos de deposição por plasmas de metano a 50 mTorr. A linha é somente para guiar os olhos.	61
4.6	Variação do coeficiente de extinção em função da tensão de autopolarização obtida através dos experimentos de deposição por plasmas de metano a 50 mTorr. A linha é somente para guiar os olhos.	62
4.7	Variação do índice de refração em função do coeficiente de extinção, obtida através dos experimentos de deposição por plasmas de metano a 50 mTorr. A linha é somente para guiar os olhos.	63

4.8	Variaco da taxa de deposio em funo da tenso de autopolarizao obtida atravs dos experimentos de deposio por plasmas de metano a 50 mTorr. A linha  somente para guiar os olhos.	64
4.9	Variaco da taxa de eroso em funo da tenso de autopolarizao obtida atravs dos experimentos de eroso por plasmas da mistura N_2 75% - H_2 25% a uma presso de 50 mTorr. A linha  somente para guiar os olhos.	65
4.10	Reflectncia da eroso realizada por plasma de N_2 , em um eletrodo de catodo simples a $V_B = -300V$ e a presso de 50mTorr, de amostras depositadas por plasma de catodo oco a tenses de autopolarizao variveis.	66
4.11	Variaco do ndice de refrao em funo de V_B , para filmes depositados por plasmas de catodo oco, em atmosferas de 50 mTorr de CH_4	67
4.12	Variaco do coeficiente de extino em funo de V_B , para filmes depositados por plasmas de catodo oco, em atmosferas de 50 mTorr de metano.	68
4.13	Variaco do ndice de refrao em funo do coeficiente de extino, para filmes depositados por plasmas de catodo oco.	69
4.14	Variaco da taxa de eroso em funo da tenso de autopolarizao, para filmes depositados por plasmas de catodo oco.	70
4.15	Variaco da taxa de deposio em funo da tenso de autopolarizao, para filmes depositados por plasmas de catodo oco.	71
4.16	Variaco do inverso da taxa de eroso em funo da tenso de autopolarizao obtida atravs dos experimentos de de eroso por plasmas da mistura N_2 75% - H_2 25%. A linha  somente para guiar os olhos.	74
4.17	Variaco do ndice de refrao e do inverso da taxa de eroso em funo da tenso de autopolarizao obtida atravs dos experimentos de deposio por plasmas de catodo nico. A linha  somente para guiar os olhos.	75

4.18	Varição do índice de refração em função do coeficiente de extinção, para filmes depositados por plasmas de catodo único, e catodo oco. As linhas são somente para guiar os olhos.	76
4.19	Comparação da variação da taxa de deposição em função da tensão de autopolarização entre filmes depositados por plasmas de catodo simples, e catodo-oco, em uma atmosfera de 50 mTorr de metano [53]. As linhas, são somente para guiar os olhos.	77
5.1	Curvas ϵ_1 versus ϵ_2 para as séries de filmes estudados. As linhas ponto-tracejadas indicam os contornos da TME usada. Os rótulos indicam a fração tipo polímero em contornos constantes dessa quantidade.	80
5.2	Frações tipo diamante, tipo polímero e tipo grafite em função da tensão de autopolarização. As linhas são apenas para guiar os olhos. .	83
5.3	Varição do índice de refração em função da fração de H_2 . A linha é somente para guiar os olhos.	85
5.4	Varição do coeficiente de extinção em função da fração de H_2 . A linha é somente para guiar os olhos.	86
5.5	Varição da taxa de deposição em função da fração de H_2 . A linha é somente para guiar os olhos.	87
5.6	Curvas ϵ_1 versus ϵ_2 para as séries de filmes estudados, incluindo os filmes depositados por plasmas de CH_4 diluídos com H_2 . As linhas ponto tracejadas indicam os contornos da TME utilizada. Os rótulos indicam a fração tipo polímero em contornos constantes dessa quantidade.	88

Capítulo 1

Introdução

A classe de materiais denominada carbono tipo diamante ou DLC (do inglês: "Diamond-Like Carbon") tem sido intensamente estudada nas últimas décadas [1]. Os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) depositados por plasma estão incluídos nesta categoria, sendo utilizados em diversas aplicações tecnológicas, principalmente como revestimentos protetores mecânicos, devido a sua dureza, baixo coeficiente de atrito, e alta resistência ao desgaste mecânico. Os filmes de a-C:H também possuem estabilidade química em diversos meios e atmosferas sendo excelentes protetores anti-corrosivos. Com efeito, suas aplicações abrangem inúmeras áreas, tais como automotiva, petrolífera, eletrônica, aeroespacial, de ferramentas, entre outras; onde atualmente seu emprego se faz presente em componentes de motores, discos ópticos e magnéticos, ferramentas de corte, lâmina de barbear e dispositivos médicos.

Em sua maior parte, os trabalhos em filmes finos de a-C:H foram realizados utilizando deposição química em fase vapor assistida por plasma PECVD (do inglês: "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition"), excitado por radio frequência com acoplamento capacitivo. Isso ocorre devido à simplicidade do método de deposição cujo, princípio de funcionamento é similar ao método de sputtering por diodo de radio frequência.

Na deposição dos filmes de carbono amorfo hidrogenado, as propriedades dos filmes dependem principalmente da pressão do gás hidrocarboneto e da tensão de autopolarização V_B , ou potencial de self-bias [1]-[7]. Em conjunto, esses parâmetros definem o fluxo de radicais neutros reativos, a energia e a taxa de chegada dos íons

extraídos do plasma.

Os filmes de a-C:H apresentam somente carbono e hidrogênio em sua composição química, com a concentração de H variando geralmente entre 30 e 50% [1]. Os átomos de carbono nos filmes de a-C:H encontram-se majoritariamente nos estados de hibridização sp^2 e sp^3 , com coordenação trigonal e tetraédrica, respectivamente. Os átomos de carbono sp^2 apresentam-se na forma de aglomerados de poucos átomos [1], o que é evidenciado pela observação, nesses filmes, de espectros Raman semelhantes ao do grafite, com as bandas D e G alargadas e deslocadas [1] e [8]. Também é relatada a presença de átomos de carbono sp^3 aglomerados, como evidenciado por estudos de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C [9]. Efeitos secundários da presença de aglomerados de C sp^3 são também observados nos espectros Raman, através do alargamento da banda G [10], ocasionado pela desordem estrutural introduzida [11].

As propriedades dos filmes de a-C:H depositados por plasma dependem fortemente do potencial de autopolarização adotado na deposição [1]-[7]. Este parâmetro controla a corrente de íons (pois depende da potência de rf) e sua energia, que é o fator mais importante na definição das propriedades dos filmes. A estrutura e algumas das propriedades dos filmes variam bastante com V_B . Para valores baixos de V_B , os filmes são macios e altamente hidrogenados. Quando se aumenta V_B em uma faixa suficientemente larga (e.g., -100 a -1000 V), a estrutura e a composição se modificam, com a perda de hidrogênio, o aumento da densidade, o aumento da presença de estruturas baseadas em aglomerados de C sp^2 e sp^3 (aumento do intercruzamento), e o concomitante aumento observado na dureza mecânica e tensão interna compressiva. Com o aumento contínuo de V_B a concentração de aglomerados de C sp^3 passa por um máximo e começa a diminuir, ao passo que a concentração de aglomerados sp^2 cresce continuamente. Em decorrência deste comportamento, a tensão interna e dureza também apresentam um máximo.

As modificações estruturais acima discutidas, também determinam a variação das propriedades ópticas. As propriedades ópticas dos filmes de a-C:H e outros materiais da classe DLC são determinadas pelos elétrons π introduzidos pela presença de átomos de Carbono com hibridização sp^2 . As transições π - π^* dominam a absorção de luz pelos filmes, a qual aumenta com o número e com o tamanho dos aglomerados

de C sp^2 presentes no material. O gap de banda óptico depende fortemente do tamanho dos aglomerados, e decresce fortemente com o aumento de V_B .

Apesar desta forte correlação com a estrutura, a determinação das propriedades ópticas dos filmes de a-C:H tem sido relativamente pouco utilizada na caracterização estrutural destes filmes. Os parâmetros mais utilizados têm sido o gap óptico (determinado por medidas espectroscópicas) como indicador da fração de carbono sp^2 [1], e o índice de refração dos filmes, o qual mostrou-se ser fortemente correlacionado com a densidade [11] e [12]. O propósito desta tese é o de mostrar a possibilidade de uma utilização mais ampla das propriedades ópticas para a caracterização de filmes de a-C:H. Neste aspecto são dois os objetivos considerados. O primeiro é a utilização de uma técnica simples - a medida in-situ da reflectância quase normal dos filmes durante o crescimento e a erosão dos filmes de a-C:H para a determinação do índice de refração n e do coeficiente de extinção k dos filmes em um comprimento de onda fixo. O segundo é a proposição de uma sistemática de caracterização baseada no par de constantes ópticas, visando a determinação da composição de fases do filme. A sistemática é baseada na suposição de que os filmes de a-C:H são heterogêneos, sendo composto por três fases. Uma fase tipo polímero (altamente hidrogenada, de baixa densidade e opticamente transparente), uma fase tipo diamante (composta por aglomerados de C sp^3 , de alta densidade e opticamente transparente), e de uma fase tipo grafite (composta por aglomerados de C sp^2 , de alta densidade e opticamente absorvente). Esta composição é obtida através de uma teoria de meio efetivo, que se serve também à análise qualitativa da variação das constantes ópticas.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os filmes de a-C:H. São apresentados os mecanismos de deposição deste tipo de filmes, sua microestrutura, e alguns dos principais métodos de caracterização (Raman e infra-vermelho). Discute-se também os efeitos da variação do potencial de autopolarização sobre a estrutura e as propriedades dos filmes de a-C:H.

No Capítulo 3 são apresentadas as características do sistema de deposição utilizado, o aparato experimental e os parâmetros utilizados na deposição dos filmes. Também é descrita a técnica de caracterização in-situ das constantes ópticas dos filmes de a-C:H via reflectometria óptica.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos na determinação das cons-

tantes ópticas dos filmes depositados por plasmas. São apresentados os resultados obtidos no estudo da relação entre as constantes óticas e a tensão de autopolarização. Para tal finalidade, foram utilizadas as curvas das constantes óticas versus o potencial de autopolarização. Essas curvas foram obtidas através da técnica desenvolvida no laboratório. Através das constantes óticas foi obtida uma idéia qualitativa sobre a influência da tensão de autopolarização na estrutura dos filmes de a-C:H.

No Capítulo 5 é apresentada uma sistemática de caracterização através das constantes óticas dos filmes e de uma teoria de meio efetivo, visando a determinação da composição de fases do filme. Neste capítulo também são apresentados resultados obtidos no estudo da influência da diluição da atmosfera precursora de metano por hidrogênio. Tal estudo tem por finalidade a criação e caracterização de filmes com coeficiente de atrito ultra-baixo. Filmes com essa característica são excelentes revestimentos anti-atrito e anti-desgaste, possuindo assim, aplicação direta na indústria. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões e perspectivas de novos trabalhos. No capítulo 7 são apresentadas as referencias bibliográficas consultadas.

Capítulo 2

Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)

O carbono tipo diamante (DLC) é uma forma metaestável de carbono amorfo com uma quantidade significativa de átomos de carbono com hibridização sp^3 [1]. Esta classe de materiais apresenta alta dureza mecânica, estabilidade química, transparência óptica, especialmente no infravermelho, sendo em geral semicondutores com gap de energia largo. Os filmes de carbono tipo diamante tem diversas aplicações como revestimentos protetores em dispositivos mecânicos (por possuírem uma elevada resistência ao desgaste), janelas ópticas (devido a absorção de determinados comprimentos de onda), discos rígidos magnéticos (proteção do meio magnético em relação a agulha leitora), revestimentos biomédicos (revestimentos anti-corrosivos em próteses ósseas) e dispositivos micro-eletromecânicos (filmes semi-condutores).

O carbono participa de uma grande variedade de compostos cristalinos e desordenados, porque pode ligar-se quimicamente por três estados de hibridização, sp^3 , sp^2 , sp^1 , como mostrado na figura 2.1. Na configuração sp^3 , como no diamante, cada um dos orbitais do átomo de carbono está alinhado segundo o vértice de um tetraedro que contem o átomo no centro, fazendo uma ligação forte σ com os átomos adjacentes. Na configuração sp^2 , cujo número de coordenação é três, como no grafite, três dos quatro elétrons de valência estão direcionados trigonalmente no orbital sp^2 , formando ligações σ no plano. O quarto elétron está no orbital $p\pi$, que é normal ao plano das ligações σ . Este orbital π forma uma ligação fraca π com um outro orbital

π em um ou mais átomos vizinhos. Na configuração sp^1 , dois dos quatro elétrons de valência estão no orbital σ , que formam uma ligação σ direcionada ao longo do eixo x, e os outros dois elétrons estão nos orbitais $p\pi$ nas direções y e z.

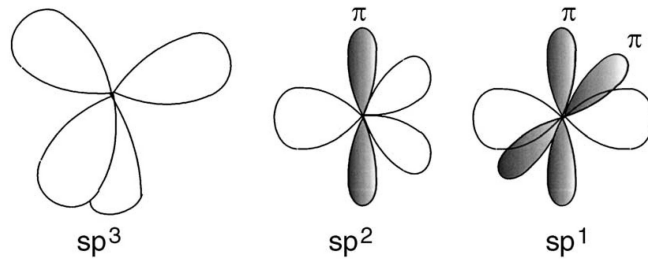


Figura 2.1: Esquemas das três formas de hibridização do carbono; sp^3 , sp^2 e sp^1 [1].

Os carbonos tipo diamante tem algumas propriedades similares às do diamante, como a dureza, módulo elástico e inércia química. Entretanto são produzidos na forma de filmes finos com estrutura amorfa, sendo produzidos em condições muito mais amenas que os filmes de diamante cristalino, apresentando vantagens em diversas aplicações. As ligações sp^3 do carbono tipo diamante conferem a ele muitas propriedades do diamante. Entre elas estão a dureza mecânica, a inércia química e eletroquímica, e o gap de energia largo. Os carbonos tipo diamante consistem não somente de carbono amorfo puro (a-C), mas também de carbono amorfo hidrogenado, a-C:H. É conveniente mostrar as composições das várias formas amorfas do carbono C-H no diagrama de fase ternária como na figura 2.2, relatado pela primeira vez por Jacob e Moller [13].

No canto inferior esquerdo do triângulo, estão os a-C com estruturas gráficas desordenadas. Os dois polímeros de hidrocarboneto polietileno $(CH_2)_n$ e poliacetileno $(CH)_n$ definem os limites do triângulo no canto direito além de ligações C-C que não podem formar filme, só moléculas. No topo do triângulo está o diamante.

Diversos métodos de deposição tem sido desenvolvidos para produzir filmes de carbono amorfo com elevada fração de átomos de carbono com hibridização sp^3 [1]. Se o carbono amorfo atinge uma fração de hibridização sp^3 mais elevada, McKenzie [14] sugere que seja chamado de carbono amorfo tetraédrico (ta-C), para diferenciá-lo do carbono amorfo (a-C) com hibridização sp^2 . Uma série de métodos de deposição,

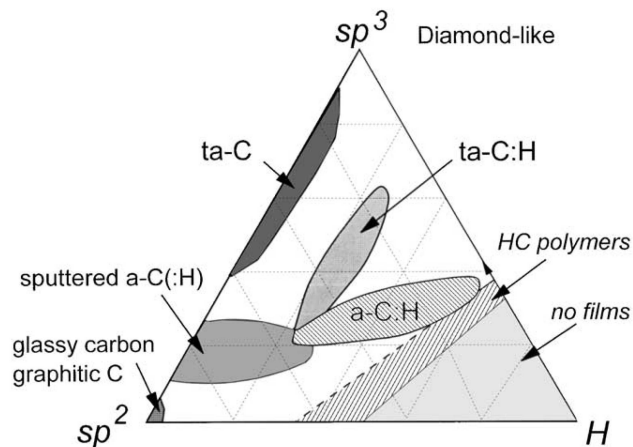


Figura 2.2: Diagrama de fase ternário de ligações em misturas de carbono amorfo hidrogenado [28].

	sp^3 (%)	sp^3 (%)	H (% at.)	Densidade (g / cm ³)	Gap (eV)	Dureza (GPa)
	Diamante	100	0	3.515	5.5	100
	Grafite	0	0	2.267	0	
DLC	ta-C	80-88	0	3.1	2.5	80
	a-C:H duro	40	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
	a-C:H macio	60	40-50	1.2-1.6	1.7-4	<10
	ta-C:H	70	30	2.4	2-2.5	50
	polietileno	100	67	0.92	6	0.01

Figura 2.3: Comparação das propriedades do carbono amorfo [1]

pertencentes à categoria denominada PECVD (do inglês: "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition"), Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma,

baseiam-se na decomposição de um hidrocarboneto criando um plasma, que possibilite o crescimento dos filmes de carbono amorfo hidrogenado, ou filmes de a-C:H [2], [15], [16] e [17]. Este tipo de carbono está representado no centro do triângulo. Os filmes de a-C:H podem apresentar uma grande concentração de hidrogênio, e uma fração de carbono sp^3 inferior aos filmes de carbono amorfo hidrogenado altamente tetraédrico, que ocupam uma região um pouco mais acima no triângulo [1].

A tabela 2.3 lista algumas das propriedades dos filmes de carbono tipo diamante, ao lado das de outras fases de carbono. A tabela 2.3 mostra que ambos os filmes, os filmes de a-C:H duros e os filmes de a-C:H macios, possuem ligação sp^3 , porém o filme de a-C:H duro é menos hidrogenado e mais duro do que os filmes de a-C:H macios. Essas características, estão relacionadas ao fato de que as ligações sp^3 de filmes de a-C:H duros são ligações tetraédricas assim como no diamante, já nos filmes de a-C:H macios as ligações sp^3 são mais hidrogenadas assim como nos polímeros (vide figura 2.2). Os filmes de a-C:H duros e macios, pertencentes a classe de filmes de carbono tipo diamante (DLC), foram os filmes estudados nesse trabalho.

2.0.1 Deposição de filmes de a-C:H por descarga luminescente de rf

O método da deposição química na fase vapor assistida por plasma ou PECVD (do inglês: "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition") alimentado por uma fonte r.f. (de rádio frequência), tem sido o método mais utilizado no estudo de filmes de a-C:H [1], [2],[15]-[19].

A figura 2.4 mostra um diagrama esquemático de uma descarga luminescente em um sistema de PECVD com acoplamento direto (não capacitivo) a uma fonte r.f. Ao aplicar-se a potência de r.f., uma descarga de plasma é estabelecida em um gás, entre os eletrodos. Neste tipo de descarga, nas condições de pressão e frequência (em geral 13,56 MHz) utilizadas, os elétrons apresentam uma elevada mobilidade em relação aos íons. Esta alta mobilidade dos elétrons em relação aos íons no plasma, induz o aparecimento de uma região (bainha iônica) com predominância de cargas positivas (íons) próxima ao eletrodo alimentado por r.f., o qual é carregado negativamente pelos elétrons [1] e [18]. Esta situação é ilustrada na figura 2.5.

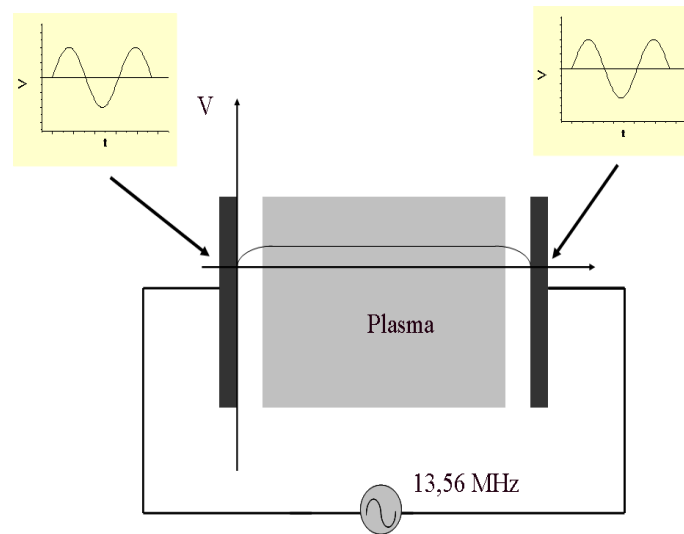


Figura 2.4: Diagrama esquemático de uma descarga luminescente em um sistema de PECVD com acoplamento direto (não capacitivo) a uma fonte r.f. [1] e [18].

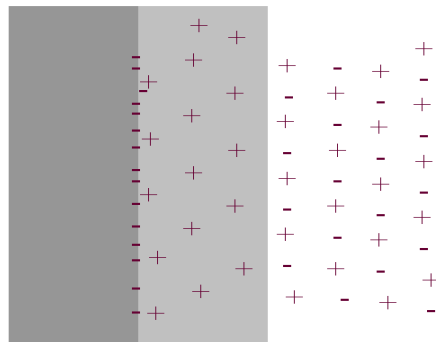


Figura 2.5: Superfície exposta ao plasma após um intervalo de tempo.

Também pode ser observado na figura 2.4 que os dois eletrodos possuem uma média temporal do potencial mais negativo, em relação ao plasma, e de mesmo valor ($V=0$). O potencial é nulo nos eletrodos devido ao fato da fonte ser de corrente alternada, que resulta em média temporal nula. A média temporal do potencial de plasma é positiva e constante, ou seja, é uma equipotencial. Entre a bainha e os eletrodos ocorre, portanto uma queda de potencial.

Se uma fonte r.f. é acoplada capacitivamente ao eletrodo através de um capaci-

tor (através de um casador de impedâncias, por exemplo), irá resultar na situação ilustrada na figura 2.6. Nesta figura é ilustrada a distribuição da média temporal do potencial entre os eletrodos.

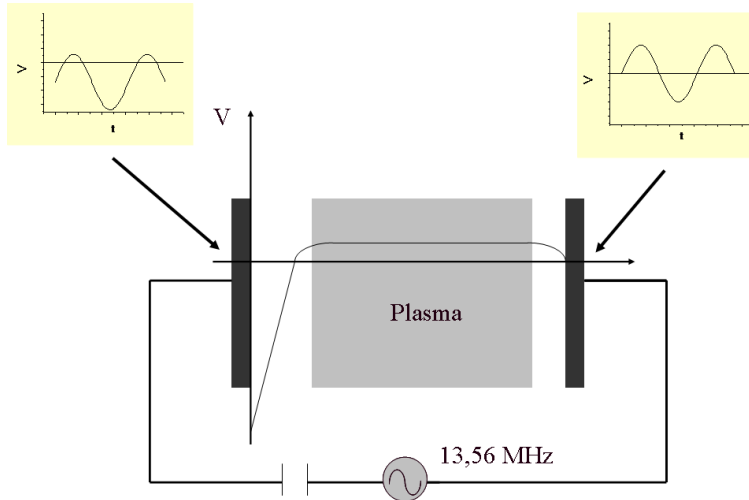


Figura 2.6: Distribuição de potencial entre os eletrodos após o acoplamento capacitivo da fonte r.f. ao eletrodo através de um capacitor (casamento de impedância) ao diagrama esquemático experimental ilustrado na figura 2.4.

Ao se acoplar a fonte r.f. capacitivamente ao eletrodo através de um capacitor, um acúmulo maior de cargas negativas será criado na superfície do eletrodo, o que faz com que o potencial elétrico no eletrodo, fique mais negativo (na média temporal) do que em relação ao outro eletrodo. O acoplamento capacitivo, impede o refluxo dos elétrons para a fonte r.f. Esta situação está ilustrada na figura 2.6.

A tensão negativa acima referida, denominada de tensão de autopolarização ou V_B , permite a extração e a aceleração dos íons do plasma em direção ao substrato sobre o eletrodo, dando origem ao bombardeamento iônico necessário para o crescimento dos filmes de a-C:H. O bombardeamento iônico é necessário para a formação das ligações não satisfeitas, aumentando a adesão de radicais na superfície, e sendo assim, facilitando o crescimento dos filmes.

Quando a fonte de r.f. com acoplamento capacitivo é conectada a dois eletrodos de áreas diferentes, a tensão de autopolarização relativa ao plasma é dependente das áreas relativas dos dois eletrodos [1] e [18].

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^4 \quad (2.1)$$

O eletrodo menor, com menor capacitância, adquire uma tensão de autopolarização maior e se torna negativo em relação ao eletrodo maior. Por esta razão, coloca-se o substrato no eletrodo menor.

A tensão de autopolarização (V_B) irá variar de acordo com a potência r.f. (W) e a pressão (P) de acordo com ([15] e [18])

$$V_B = k' \left(\frac{W}{P}\right)^{1/2} \quad (2.2)$$

onde k' é uma constante que depende do gás utilizado.

E a corrente iônica é dada pela expressão ([1] e [15])

$$I \approx \frac{W}{V_B} = k'(WP)^{1/2} \quad (2.3)$$

Em nosso trabalho foi utilizado o efeito catodo oco para aumentar a densidade do plasma ([20] - [24]) durante a deposição de filmes de a-C:H. A forma de fazê-lo é bem simples e auto explicativa. Foi utilizado um esquema de catodo oco de placas paralelas, que é feito ligando-se uma placa condutora paralela ao eletrodo de rf. O potencial fica negativo nas duas placas do eletrodo formando, para os elétrons, um poço de potencial entre os eletrodos, como mostra a figura 2.7.

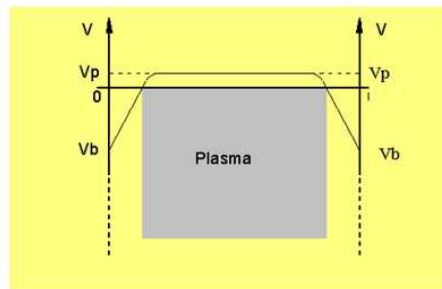


Figura 2.7: Distribuição de potencial em um catodo oco de placas paralelas.

A energia potencial do elétron é obtida multiplicando-se este potencial por $-e$, de modo a se obter o poço de potencial mostrado na figura 2.8. Como muitos

elétrons do plasma ficam confinados neste poço (figura 2.8), aparece uma população de elétrons mais energéticos, ou elétrons quentes, aumentando o número de colisões com os átomos e moléculas, aumentando o grau de ionização e de dissociação [21] e [22].

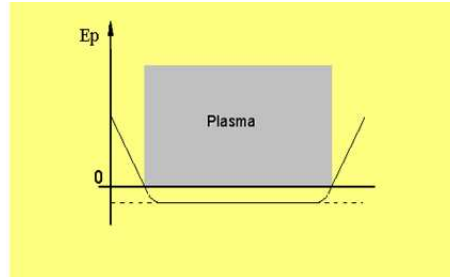


Figura 2.8: Distribuição da energia potencial em um catodo oco de placas paralelas.

2.1 Mecanismos de deposição para os filmes finos de a-C:H

A estrutura e as propriedades dos filmes de carbono altamente tetraédricos ta-C ou t-aC:H, (os quais apresentam caráter tipo diamante mais forte que os filmes de a-C:H) dependem muito fortemente da energia dos íons. Como mostra a figura 2.9 [25] a densidade dos filmes de ta-C:H depositados por feixe de plasma altamente ionizado mostra uma variação tipicamente ressonante com outras propriedades tipo diamante, como a dureza, tensão interna, etc.

Para explicar esta característica "ressonante" com a energia da estrutura e propriedades destes filmes foi proposto o modelo de subimplantação iônica [26]. Neste modelo, aqui exposto de forma resumida, os íons apresentam três comportamentos diferentes segundo a energia, assim como mostra a figura 2.9. Os íons de energia muito baixa são refletidos, ou são adsorvidos sobre a superfície de crescimento, gerando sítios do estado de hibridização sp^2 , que é termodinamicamente mais estável. Para uma faixa de energia intermediária, ao redor de 100 eV, os íons penetram a região próxima à superfície, e geram um estado de alta densidade, induzindo a formação de C sp^3 metaestável. Para uma faixa de energia cinética maior que apro-

ximadamente 150 eV, os íons provocam danos, provocando a relaxação de eventuais estados densos, resultando também em hibridização sp^2 .

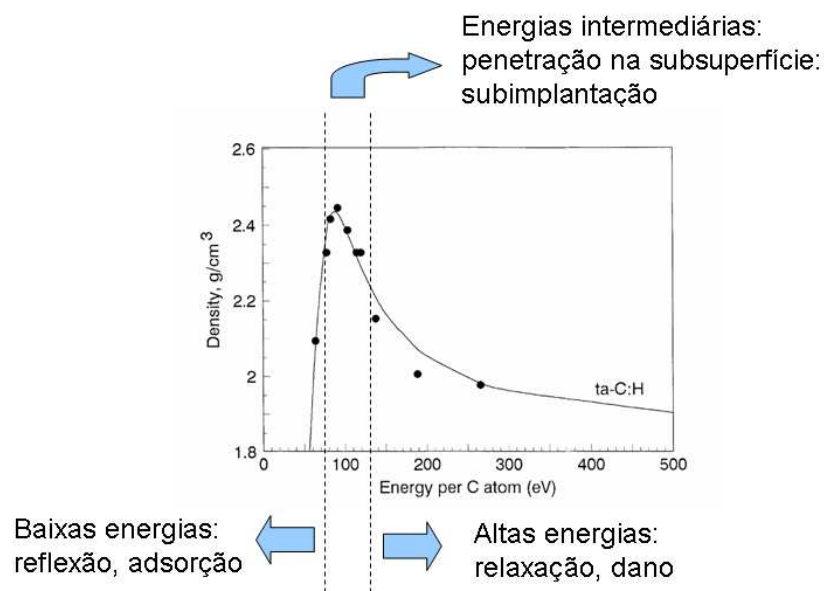


Figura 2.9: Esquema dos processos básicos ocorridos na subimplantação em relação a energia de incidência dos íons para filmes de ta-C:H [25].

No processo de PECVD para a produção de filmes de a-C:H, o fluxo iônico é tipicamente 10% do fluxo total de partículas, e contribui menos para o crescimento dos filmes de a-C:H do que os radicais neutros [1]. Portanto, um modelo completo do crescimento dos filmes de a-C:H requer a descrição de dois processos fundamentais: um processo físico, a subimplantação iônica, e os processos químicos envolvendo espécies neutras e desidrogenação. As propriedades dos filmes de a-C:H depositados por plasmas tem forte dependência com a tensão de autopolarização ("self-bias") e consequentemente com a energia de bombardeamento dos íons, mas de uma maneira mais complexa. A própria distribuição de energia dos íons é larga e complexa no processo de PECVD a r.f. ([1] e [27]), acrescentando-se a isto a multiplicidade de papéis que cada espécie do plasma, neutra ou iônica, pode assumir no processo.

De acordo com Jacob [28], o crescimento do filme ocorre devido à quatro tipos de espécies diferentes: íons carregando carbono, íons de hidrogênio, hidrogênio atômico e radicais neutros carregando carbono. Lembrando que os íons tem alta energia

cinética, devido à aceleração pelo potencial de autopolarização. O papel de cada uma dessas espécies é descrito por Jacob [28], como a seguir:

Íons carregando carbono contribuem para a taxa de crescimento obtida pela sua aderência direta ao filme em crescimento. Eles deslocam átomos ligados, predominantemente átomos de hidrogênio, e criam muitas ligações pendentes (do inglês: "dangling bonds") próximas a superfície. Os átomos de hidrogênio deslocados podem se recombinar localmente com outro átomo de hidrogênio deslocado ou retirar outro átomo de hidrogênio ligado, formar uma molécula e sair do filme. Outras alternativas são: ligar-se a uma ligação pendente de carbono, ou hidrogenar um grupo sp^2 . Devido a uma maior propabilidade (seção de choque) de colisão com os átomos da superfície do filme, os íons carregando carbono possuem uma pequena profundidade de penetração, e produzem seus danos muito próximo a superfície. Acredita-se que este processo constitui o principal efeito de sinergia entre íons e radicais neutros. Ao ser transferida energia efetivamente para outro átomo de carbono eles podem ativar, através da vibração, a rede de carbono e criar a formação de novas ligações carbono-carbono, aumentando as ligações cruzadas no filme. Esse processo é muito efetivo se a densidade de ligações pendentes for alta na camada de crescimento.

Íons de hidrogênio, assim como o íon de carbono, deslocam átomos ligados e criam ligações pendentes. Devido a uma menor propabilidade (seção de choque) de colisão com os átomos da superfície do filme, os íons hidrogênio possuem uma grande profundidade de penetração, em torno de cinco vezes maior a dos íons contendo carbono. Em decorrência disso, o alcance dos átomos de hidrogênio determina a espessura da camada de crescimento. Íons de hidrogênio deslocam quase que exclusivamente átomos de hidrogênios ligados. Assim como na discussão para o carbono, o hidrogênio deslocado pode se recombinar localmente, hidrogenar grupos sp^2 , retirar hidrogênio ligado e saturar ligações pendentes. Nos maiores alcances, eles podem difundir-se dentro das camadas profundas, as quais são inacessíveis ao bombardeamento de íons contendo carbono, e saturar as ligações pendentes restantes no volume do material.

O *hidrogênio atômico* reage com a superfície por meio de reações químicas. Ele pode saturar ligações pendentes, retirar hidrogênio ligado, hidrogenar grupo sp^2 , e, a alta temperatura, erodir carbono ligado, reduzindo então a taxa de deposição. A

reação de retirada de hidrogênio (reação de abstração), e a reação de hidrogenação de grupo sp^2 produzem ligações pendentes, que abrem caminho para crescimento do filme sem qualquer bombardeamento de íons. Entretanto, devido à alta seção de choque para a hidrogenação de carbono sp^2 comparada com a seção de choque de abstração de hidrogênio, a densidade das ligações pendentes na superfície produzida por este segundo processo é muito baixa (cerca de 1% dos sítios da superfície avaliados). Então, a sua contribuição para o crescimento do filme é geralmente insignificante, em particular se comparada com a taxa de criação das ligações pendentes por íons energéticos. Na ausência de partículas energéticas ela pode, entretanto, constituir uma contribuição significativa. O efeito dominante do hidrogênio em torno da temperatura ambiente é a saturação das ligações pendentes. Por isso, ela diminui o número de ligações pendentes e reduz a taxa de deposição. Os átomos de H são muito pequenos e podem penetrar aproximadamente 2 nm [29]. Dentro do filme, eles podem interagir com o H das ligações C-H e criar ligações pendentes e moléculas de H_2 . Por outro lado, algumas destas ligações pendentes podem ser saturadas pelo próprio H atômico.

Os *radicais neutros carregando carbono* saturam as ligações pendentes na superfície. Sendo assim, eles aumentam a taxa de deposição e contribuem para o crescimento do filme, mas eles também diminuem o número de ligações pendentes. Isso depende, entretanto, do precursor do crescimento. Quando usado acetileno no lugar do metano o precursor do crescimento dominante é o radical etinila (C_2H). Esse radical pode produzir novas ligações pendentes se a hibridização for mudada junto com a adsorção. Essa reação é consistente com as reações químicas em reações poliméricas.

O mecanismo da camada adsorvida está relacionado à adsorção de radicais neutros produzidos pelas reações que acontecem no plasma (dissociação, ionização, etc.) pela superfície do filme em formação [28] e [30]. As espécies neutras de hidrocarbonetos podem reagir somente na superfície, não podendo penetrar dentro do filme. A contribuição de cada espécie neutra depende do seu coeficiente de adesão. A superfície dos filmes de a-C:H é fundamentalmente coberta de ligações C-H, mas é quimicamente passiva. Radicais que não estiverem saturados podem ser inseridos diretamente em ligações C-C ou C-H da superfície. Essas espécies reagem fortemente com o filme e seus coeficientes de adesão são próximos a 1. Os monoradicais não

podem ser inseridos diretamente na ligação, eles só reagem com o filme se existir uma ligação pendente na superfície [1]. Esta ligação pendente é criada pela remoção de um átomo de hidrogênio de uma ligação C-H da superfície (ver figura 2.10).

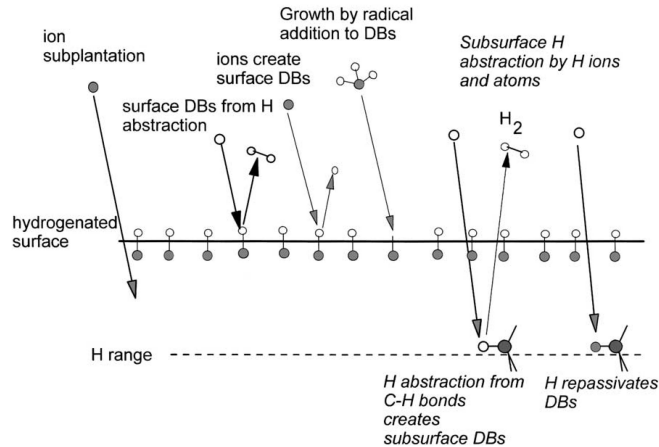


Figura 2.10: Diagrama esquemático dos diferentes processos envolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes de carbono amorfo hidrogenado [1].

A figura 2.10 mostra os diferentes mecanismos envolvidos na deposição dos filmes de a-C:H [1]. Esses processos ocorrem simultaneamente e competem entre si. Essa importância relativa num processo específico depende muito da composição relativa do fluxo de partículas, mas também dos parâmetros experimentais assim como a energia dos íons e a temperatura da superfície.

2.2 Estrutura atômica dos filmes de a-C:H

Na seção 2 foi mostrado que o carbono pode existir em três hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp^1 , como mostrado na figura 2.1, além de suas misturas.

Na hibridização sp^3 , um carbono forma quatro orbitais sp^3 , que fazem uma ligação forte σ com um átomo adjacente. Na hibridização sp^2 , um átomo de carbono forma três orbitais sp^2 , para formar ligações σ , e o quarto orbital $p\pi$ forma uma ligação π com um orbital π vizinho [1]. Na hibridização sp^1 , existem duas ligações σ ao longo do eixo $\pm x$, e ligações $p\pi$ nos planos y e z .

A figura 2.11 mostra um diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono amorfo. As ligações σ em C-C e C-H formam estados σ preenchidos na banda de valência e estados vazios σ^* na banda de condução, separados por um gap $\sigma - \sigma^*$ largo. As ligações π em sp^2 e sp^1 formam estados preenchidos π e estados vazios π^* com um gap $\pi - \pi^*$ estreito [31].

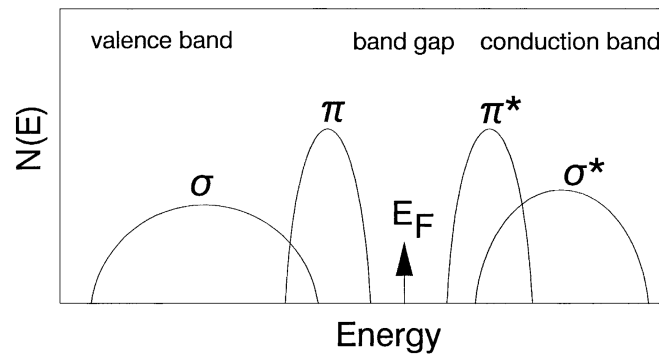


Figura 2.11: Esquema da estrutura de bandas do carbono amorfo hidrogenado.

Baseado nas propriedades das ligações σ e π , Robertson [31] propôs um modelo para explicar a microestrutura dos filmes de a-C:H. O modelo é conhecido como modelo de aglomerados (do inglês: "clusters") e permite explicar as propriedades relevantes dos filmes de a-C:H. Segundo este modelo, a estrutura dos filmes pode ser descrita como pequenos aglomerados de carbono sp^2 , anéis grafíticos e/ou aromáticos distorcidos, interconectados por carbonos sp^3 .

Também se pode falar do arranjo estrutural como um composto bifásico, onde os aglomerados de carbono sp^2 estão imersos em uma matriz de carbonos sp^3 . As dimensões desses aglomerados de carbono sp^2 determinariam a largura da banda $\pi - \pi^*$.

A estrutura amorfa dos filmes a-C:H é composta por carbonos hibridizados nas formas sp^2 e sp^3 (pode encontrar-se também sp^1 , mas em quantidade desprezível). Os sp^2 podem formar anéis grafíticos/aromáticos e/ou cadeias olefínicas, enquanto os sp^3 formam tetraedros e ligações terminais $-CH_n$ ($n = 1,2,3$). Portanto, nos filmes DLC existe uma grande variedade de tipos estruturais que podem se arranjar geometricamente de diversas formas: anéis, cadeias, tetraedros, etc. A figura 2.12

mostra um esquema das possíveis estruturas que podem estar presentes no carbono amorfo.

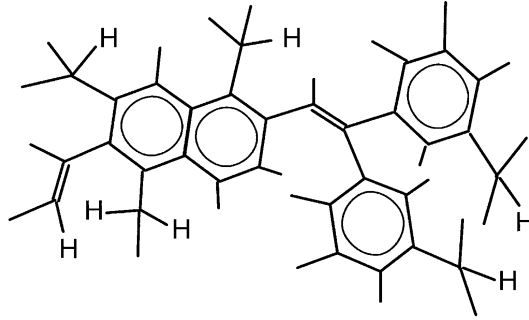


Figura 2.12: Esquema das possíveis estruturas que podem estar presentes no carbono amorfo: anéis grafíticos/aromáticos, cadeias olefinicas (=), tetraedros e ligações terminais com hidrogênio.

Essa diversidade de estruturas do carbono amorfo dificulta sua completa caracterização. Daí, a importância da utilização de diversas técnicas de caracterização quando se estuda este tipo de material.

2.3 Constantes ópticas e função dielétrica de filmes de a-C:H

As constantes ópticas e o espectro óptico dos filmes de a-C:H podem fornecer informações valiosas em relação a estrutura dos filmes [1], [11] e [32]. O índice de refração está associado a medida da velocidade da luz c em um meio. No vácuo, a velocidade de propagação de uma onda eletromagnética é dada pela velocidade da luz $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$, onde ϵ_0 e μ_0 são respectivamente, a permissividade elétrica e magnética no vácuo [33]. Porém, em um meio, a velocidade de propagação de uma onda eletromagnética é dada por [33]

$$v_p = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{n} \quad (2.4)$$

Onde ω é a frequência angular da onda ($\omega = 2\pi\nu$), k é o número de onda ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$) e n é o índice de refração do meio. O índice de refração n está relacionado a constante dielétrica do meio ϵ por [33]

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2.5)$$

Em um meio absorvedor, a constante dielétrica do meio é dada por uma função complexa, e é definida em termos de sua parte real e imaginária como [33]

$$\hat{\epsilon} = \epsilon + \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.6)$$

Onde σ é a condutividade do meio. Isto tem por consequência que o índice de refração do meio também será expresso em função de uma função complexa, sendo definida em termos de sua parte real e imaginária como [1],[33], [34] e [35]

$$\hat{n} = n + ik \quad (2.7)$$

Onde k é o coeficiente de extinção. O coeficiente de extinção k está relacionado com o coeficiente de absorção óptica α da seguinte forma [33] e [32]

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha \quad (2.8)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética. Em geral [33], [34] e [35]

$$\hat{\epsilon} = \hat{n}^2 \quad (2.9)$$

Em consequência disso, a relação entre as constantes ópticas reais e as constantes dielétricas reais é [1] e [33]

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.10)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.11)$$

A constante dielétrica complexa de um material é calculada como uma função da frequência do campo elétrico, tratando-se os elétrons e os íons como osciladores harmônicos amortecidos clássicos ou como partículas livres [33]. Sendo assim, a constante dielétrica é expressa como $\hat{\epsilon} - 1 = \omega_p^2 / (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)$. Onde ω_0 é a frequência natural, γ é a frequência de amortecimento e $\omega_p = \sqrt{Ne^2/\epsilon_0 m}$ é a frequência de plasma para as partículas livres. N é a densidade e m é a massa das partículas livres. Sendo e , a carga do elétron.

Com base nisso, os casos típicos de dependência, quanto à frequência da função dielétrica real e da condutividade, podem ser catalogados, dependendo de que as forças inerciais, de amortecimento ou restauradoras possam ser desprezadas [33]. A teoria do elétron livre de Drude ocorre ao fazer-se a força restauradora (ω_0) igual a zero [33]. A dependência quanto a frequência das constantes ópticas n e k depende daquela das funções dielétricas e também das magnitudes relativas das partes real e imaginária. As partes real e imaginária não são independentes uma da outra, estão relacionadas pela relação de Kramers-Kronig [33]

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (2.12)$$

Sendo ϵ_2 , justamente a transformada de Fourier da equação 2.12.

As relações de Kramers-Kronig também podem ser expressas em função da energia E como [1]

$$\epsilon_1(E) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(E') dE'}{E - E'} \quad (2.13)$$

e

$$\epsilon_2(E) = \frac{(2\pi e^2)^2}{N} \int_0^\infty R^2(E) N_v(E') N_c(E + E') dE' \quad (2.14)$$

Onde N é a densidade atômica, $R(E)$ é o elemento de matriz distância de dipolo, e N_v e N_c são as densidades de estado (DOS) das bandas de valência e de condução respectivamente.

2.4 Caracterização de filmes de a-C:H

2.4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para obter informação sobre a estrutura dos materiais DLC [10], [11]. Esta técnica é amplamente usada devido à sua simplicidade, pelo fato de ser não-destrutiva e fornecer informação qualitativa sobre o material estudado. O efeito Raman ou espalhamento Raman, é o espalhamento inelástico de um fóton, no qual a perda ou ganho de energia pelo fóton corresponde, em seu efeito total, à excitação ou decaimento de um fonon (modo vibracional do sólido)[36]. Na verdade o processo é mais complexo, envolvendo a absorção e a subsequente emissão de um fóton, via um estado eletrônico intermediário (estado virtual), como mostra a figura 2.13. Esta figura ilustra as três possibilidades para o espalhamento da luz por um sólido: o espalhamento Rayleigh (sem efeito Raman, espalhamento elástico), o espalhamento Stokes (o sólido absorve energia, ou um fonon é criado) e espalhamento anti-Stokes (o sólido perde energia, ou um fonon é aniquilado)[36].

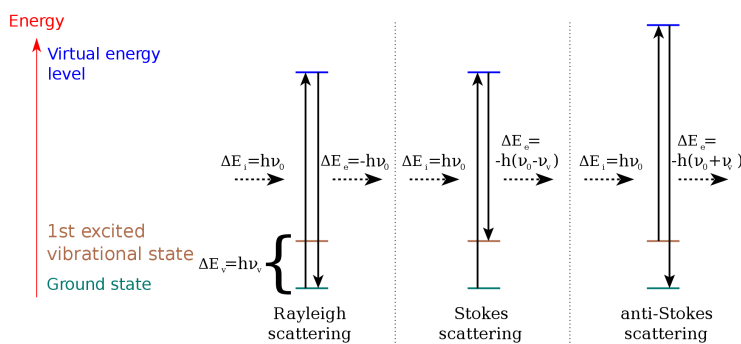


Figura 2.13: As três possibilidades de espalhamento da luz visível [36]: espalhamento Rayleigh (sem efeito Raman, espalhamento elástico), espalhamento Stokes (a molécula interagente absorve energia) e espalhamento anti-Stokes (a molécula interagente perde energia).

A figura 2.14 mostra espectros Raman típicos de materiais à base de carbono. À exceção do diamante, todos os outros espectros da figura mostram uma banda na

posição do pico Raman de grafite cristalino (ou banda G), de grafite, que corresponde à excitação do modo E_{2g} [1] mostrado na figura 2.15. Nos outros espectros aparece também uma banda designada por D (de desordem). Esta designação surge da origem da banda que foi inicialmente observada em grafite microcristalino, correspondendo ao modo de vibração A_{1g} [1] mostrado na figura 2.15. Esta banda tem origem no tamanho finito dos cristais de grafite, o que quebra a simetria de translação, permitindo a ativação do modo A_{1g} . Nos espectros Raman de materiais de carbono amorfo se observam estas duas bandas largas G e D, localizadas por volta de 1560 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , respectivamente [1],[9] e [11]. Em grafite microcristalino, a relação entre as intensidades integradas das bandas D e G, ou relação I_D/I_G é inversamente proporcional ao tamanho de cristal.

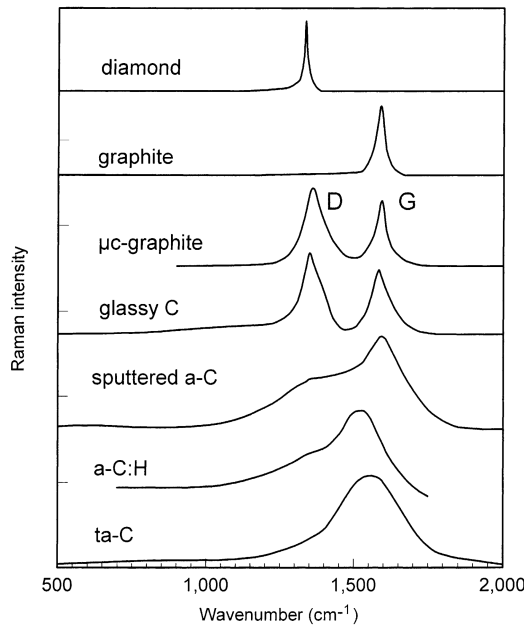


Figura 2.14: Espectro Raman para diferentes materiais à base de carbono [1].

Os carbonos amorfos também apresentam as bandas D e G, alargadas e deslocadas de suas posições originais observadas em grafite. Nos filmes de a-C:H, a relação I_D/I_G é influenciada pelo espalhamento ressonante (dependente do comprimento de onda de excitação), devido à interação elétron-fonon [1].

Dillon e colaboradores [8] estudando o efeito do tratamento térmico em filmes

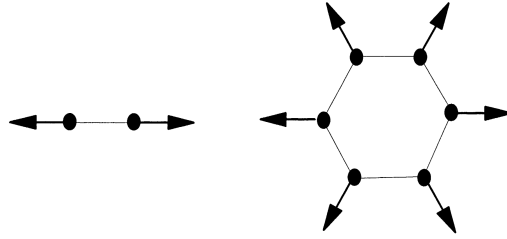


Figura 2.15: Autovetores dos modos D e G respectivamente no grafite e carbonos amorfos [1].

de carbono depositados por feixe de íons e por sputtering, observaram um aumento da razão I_D/I_G para tratamentos térmicos de até 800 °C, e um decréscimo para temperaturas mais altas. Este resultado, junto ao fato de que as posições das bandas G e D desviam-se para frequências mais altas e que suas larguras diminuem em função da temperatura, foi atribuído a um aumento no número ou no tamanho dos núcleos grafíticos. Esta idéia é suportada pela simulação e medidas realizadas por Casiraghi e colaboradores [11], que mostram o aumento da razão I_D/I_G com o decréscimo do conteúdo de hidrogênio, o que foi atribuído ao aumento do número ou tamanho dos núcleos grafíticos.

Casiraghi e colaboradores [11] classificaram como parâmetros cruciais em uma análise por espectroscopia Ramam:

- (1) A largura a meia altura da banda G (FWHM(G)), relacionada com a desordem estrutural e o conteúdo de C-C sp^3 ;
- (2) A razão da intensidade da banda D pela intensidade da banda G (I_D/I_G), correlacionada com a quantidade de aglomerados tipo-anéis de C sp^2 ;
- (3) A inclinação do fundo polimérico normalizada $m/I(G)$, está correlacionada com a concentração de hidrogênio e a quantidade de C sp^3 tipo polímero.

A figura 2.16 mostra parâmetros Ramam em função da tensão de autopolarização V_B para filmes de a-C:H depositados em experimentos de (ECR)-rf PECVD de plasmas de metano (95%)-argônio(5%) a baixa pressão (0,35 Pa) realizados por Lejune e colaboradores [37]. O item (a) mostra a posição da banda G em função de V_b . O item (b) mostra a largura a meia altura da banda G e D. O item (c) mostra a razão

I_D/I_G . I_D/I_G corresponde as áreas das bandas G e D respectivamente.

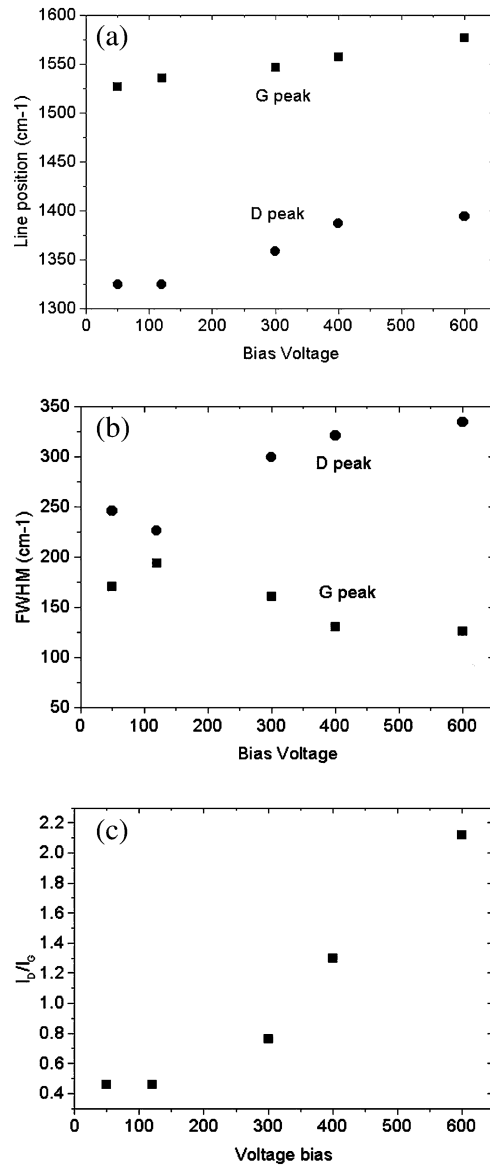


Figura 2.16: Parâmetros Ramam em função da tensão de autopolarização V_b para filmes de a-C:H depositados em experimentos realizados por Lejune e colaboradores [37]. (a) Posição do valor máximo da banda G e D; (b) Largura a meia altura da banda G e D; (c) Razão I_D/I_G .

Como pode ser observado na figura 2.16 item (a) que quando V_b aumenta a

posição dos picos G e D se movem para frequências maiores. A posição do pico G se move de 1540 para 1575 cm^{-1} e a posição do pico G se move de 1300 para 1375 cm^{-1} . O deslocamento da banda G para frequências maiores é uma transição rumo a filmes de a-C:H mais grafiticos, enquanto o deslocamento do pico D está associado a desordem devido ao efeito do bombardeamento iônico. Na figura 2.16 item (b) podemos observar que a largura da banda G diminui de aproximadamente 175 para 125 cm^{-1} e a largura da banda D aumenta de aproximadamente 230 para 330 cm^{-1} . Na figura 2.16 item (c) podemos observar que a razão entre as intensidade da banda D e G, I_D/I_G , permanece constante abaixo de -300V , e então aumenta conforme os valores de V_B vão aumentando. O valor de I_D/I_G aumenta de $0,5$ para $2,1$, sugerindo o aumento na desordem do filme e da concentração de C sp^2 .

A figura 2.17 mostra a largura a meia altura da banda G (FWHM(G)) em função da razão I_D/I_G (ou A_D/A_G) para um espectômetro Ramam com um laser de comprimento de onda de 514 nm .

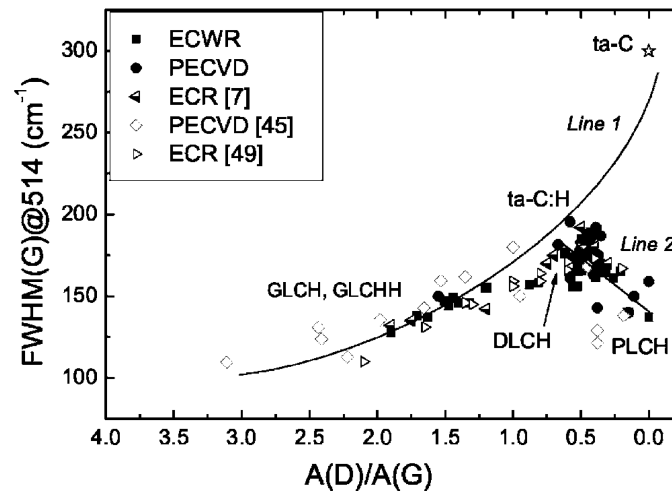


Figura 2.17: Largura a meia altura da banda G (FWHM(G)) em função da razão I_D/I_G (ou A_D/A_G) para um espectômetro Ramam com um laser de comprimento de onda de 514 nm [11].

A partir da figura 2.17 podemos observar que para valores baixos da razão I_D/I_G os filmes possuem valores baixos de FWHM(G). Esta região está relacionada aos filmes do tipo-polimérico (PLCH). Para valores de I_D/I_G na faixa de $0.25-0.75$ os

filmes possuem um valor máximo para $\text{FWHM}(G)$. Esta região está relacionada aos filmes do "tipo-diamante" (DLCH). Para valores maiores da razão I_D/I_G , os valores de $\text{FWHM}(G)$ decrescem. Esta região está relacionada aos filmes do tipo-grafite (GLCH e GLCHH).

A figura 2.18 mostra a razão entre o coeficiente angular do fundo do espectro Raman pela intensidade da banda G ($I(G)$) em função da concentração de hidrogênio obtida por Cariraghi e colaboradores [11].

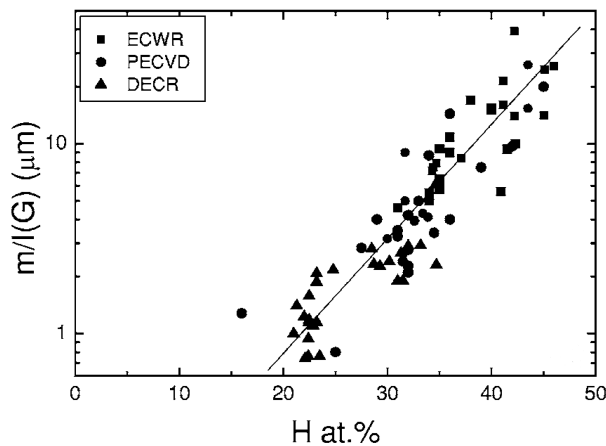


Figura 2.18: Razão entre o coeficiente angular do fundo do espectro Raman pela intensidade da banda G ($I(G)$) em função da concentração de hidrogênio obtida por Cariraghi e colaboradores [11].

Como podemos observar na figura 2.18 a inclinação do fundo polimérico normalizada $m/I(G)$, aumenta exponencialmente com a concentração de hidrogênio. Este resultado contribui com a idéia de que os filmes mais hidrogenados possuem um caráter mais polimérico.

2.4.2 Espectroscopia de absorção no Infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho é outra técnica muito utilizada na análise estrutural dos filmes de a-C:H [32], [38]-[41], permitindo obter informação sobre as ligações químicas envolvendo C e H. Esta técnica consiste em excitar os

modos normais de vibração em cada ligação química. Essa excitação é induzida pela incidência de um feixe de luz infravermelha.

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A faixa infravermelha do espectro eletromagnético é usualmente dividida em três regiões: infravermelho próximo, médio ou distante, classificadas assim, em referência ao espectro visível [38]. A faixa referente ao infravermelho próximo, possui maior energia, se situa aproximadamente na faixa de frequências compreendidas entre $14.000 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ (isto é, um comprimento de onda na faixa de $0,8 - 2,5 \text{ }\mu\text{m}$). A faixa referente ao infravermelho médio, se situa aproximadamente na faixa de frequências compreendidas entre $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (isto é, um comprimento de onda na faixa de $2,5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$). A faixa referente ao infravermelho distante, se situa aproximadamente na faixa de frequências compreendidas entre $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ (isto é, um comprimento de onda na faixa de $25 - 1000 \text{ }\mu\text{m}$). A unidade cm^{-1} esta relacionada ao número de onda $1/\lambda$ e não necessariamente a frequência $\nu = c/\lambda$ (a menos que seja considerado $c = 1$).

As moléculas absorvem frequências de radiação que coincidam com seus modos fundamentais de vibração ou rotação. Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares [38]. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma a que a distância interatômica aumente a diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo. As figuras 2.19 e 2.20 mostra como exemplo, os modos vibracionais axiais e angulares para um grupo AX_2 (i.e., CH_2) [38].

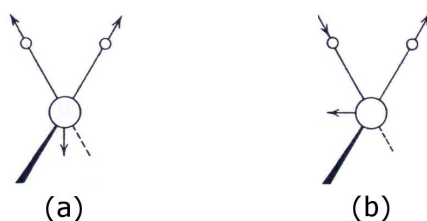


Figura 2.19: Modos de deformação axial possíveis para um grupo AX_2 (i.e., CH_2) [38]. (a) Deformação axial assimétrica. (b) Deformação axial simétrica.

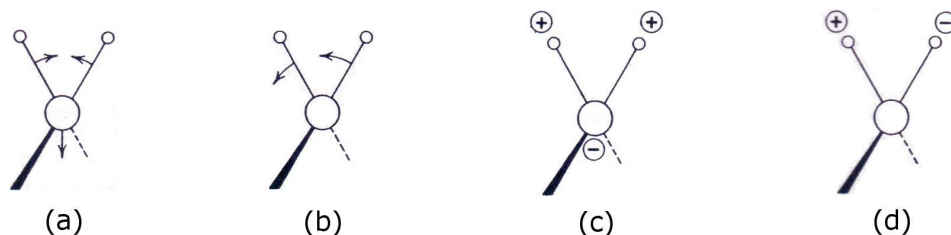


Figura 2.20: Modos de deformação angular possíveis para um grupo AX_2 (i.e., CH_2) [38]. (a) Deformação angular simétrica no plano. (b) Deformação angular assimétrica no plano. (c) Deformação angular simétrica fora do plano. (d) Deformação angular assimétrica fora do plano. (\oplus e \ominus indicam movimento perpendicular ao plano da página).

No caso de filmes de a-C:H, o modo de deformação axial ou de estiramento (no inglês: stretching) de ligações C-H [1],[39] e [40], aparece na região compreendida entre $2800-3300\text{ cm}^{-1}$ e o modo de deformação angular ou de oscilação (no inglês: bending) de ligações C-C e C-H [1], [39] aparece na região compreendida entre $1300-1500\text{ cm}^{-1}$, assim como mostra a figura 2.21.

Os modos vibracionais de estiramento das ligações C-H podem ser divididos em três regiões: os modos $sp^1 \equiv C-H$ centram-se em 3300 cm^{-1} , os modos $sp^2 = CH_n$ encontram-se entre $2975 - 3085\text{ cm}^{-1}$, e os modos $sp^3 -C - H_n$ situam-se entre 2850 e 2955 cm^{-1} [1],[39],[40]. Estas bandas podem-se alargar e seus centros deslocar-se, dependendo da estrutura do material estudado. A figura 2.21 mostra o espectro de absorção no infravermelho de filmes de a-C:H para diversas tensões de autopolarização medidos por Ristein e colaboradores [39].

A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das frequências das deformações axiais e angulares [38]. Estas por sua vez, dependem das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria das moléculas [38]. Pode se estimar por exemplo, a frequência aproximada das deformações axiais pela aplicação da lei de Hooke [38]. Neste caso os dois átomos e a ligação entre eles são tratados como um oscilador harmônico composto por duas massas ligadas por uma mola.

As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância

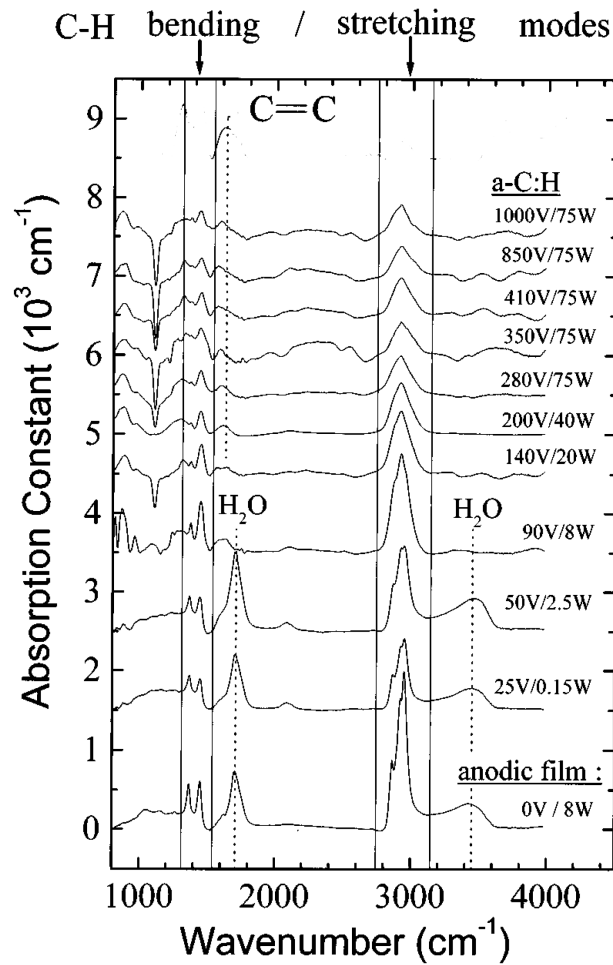


Figura 2.21: Espectro de absorção no infravermelho de filmes de a-C:H para diversas tensões de autopolarização [39]

(A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é a razão entre a energia radiante absorvida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logarítimo, na base 10, do recíproco da transmitância, ou seja, $A = \log_{10}(1/T)$. O coeficiente de absorção α de um meio, pode ser obtido através da lei de Lambert-Beer $\alpha(\nu) = \ln(I_0(\nu)/I_T(\nu))/d$ [32]. Onde $I_0(\nu)$ é a intensidade do feixe incidente, $I_T(\nu)$ é a intensidade do feixe transmitido, d é a espessura do filme e ν é a frequência da radiação incidente.

A figura 2.22 mostra uma série de espectros de transmissão no infravermelho originais medidos por Jacob e colaboradores [32]. Os filmes foram depositados a partir do n-butano (n- C_4H_{10}). Os três espectros mostrados foram depositados por plasma com as tensões de autopolarização V_B iguais a flutuante, -30V e -200V. As camadas possuem aproximadamente 300 nm de espessura. Todos os espectros foram normalizados relativos a transmissão do substrato de silício puro (do mesmo wafer) com o objetivo de se retirar a contribuição de fundo introduzida por ele. Todos os espectros foram normalizados pelas espessuras dos filmes para possibilitar a comparação direta entre eles.

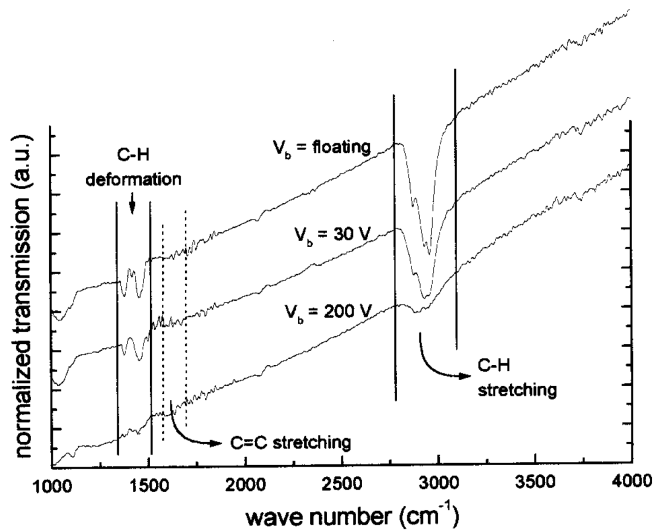


Figura 2.22: Medidas originais da transmissão do infravermelho em substratos de silício revestidos por filmes de a-C:H depositados por plasma. Os filmes foram depositados a partir do n-butano (n- C_4H_{10}). Os três espectros mostrados foram depositados por plasma com as tensões de autopolarização V_b iguais a flutuante, -30V e -200V. As camadas possuem aproximadamente 300 nm de espessura. Todos os espectros foram normalizados relativos a transmissão do substrato de silício puro (do mesmo wafer) [32].

Utilizando as gaussianas obtidas da deconvolução das bandas CH_n é possível obter informação sobre a intensidade, a posição e a largura (FWHM) de cada uma das bandas de absorção presentes nos espectros de infravermelho [39], [40] e [41].

Esses parâmetros caracterizam os espectros de infravermelho e apresentam diferenças segundo o tipo de filme. Na figura 2.23 é mostrado o resultado da deconvolução do espectro de infravermelho usando gaussianas para um filme de a-C:H depositado por plasma de metano a $V_B = -500V$ encontradas por Gil Capote e colaboradores [41], assim como se identificam as bandas analisadas.

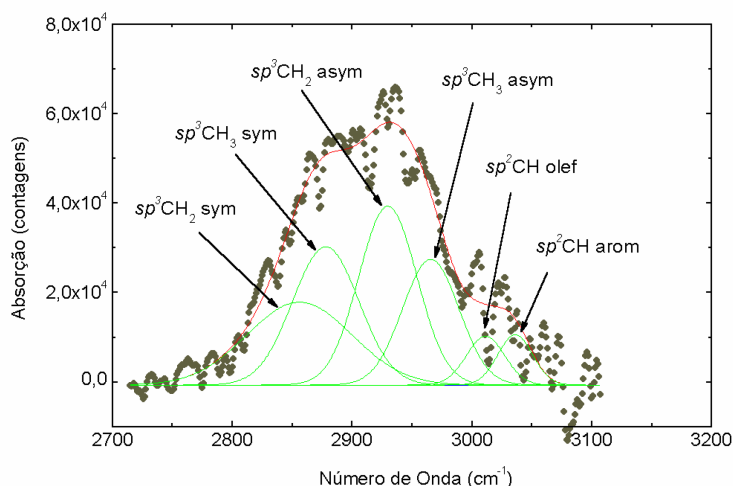


Figura 2.23: Resultados da deconvolução do espectro de infravermelho usando gaussianas para atmosfera de CH_4 puro e $V_b = -500V$ [41]. Os Modos vibracionais de estiramento (stretching) das ligações CH_n são identificados.

Ao contrário da posição das bandas que é praticamente constante, a largura de todas as bandas de estiramento aumenta quando se passa de um filme polimérico para filmes com característica DLC [41]. A largura das bandas claramente reflete as diferenças estruturais entre os dois tipos de amostras. Este alargamento é uma indicação do aumento da desordem [39].

Na tabela 2.24 são apresentados os modos vibracionais de estiramento (stretching) e de oscilação (bending) em função da hibridização do carbono, segundo os dados reportados pelos diferentes autores [1],[39] e [40].

Esta técnica não é confiável para obter informação sobre a quantidade de átomos de carbono com hibridização sp^3 , já que só é sensível ao carbono ligado ao H. Da mesma forma não pode ser usada para avaliar a quantidade de hidrogênio, pelo fato desta técnica ser sensível apenas ao hidrogênio ligado.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Configuration		Olefinic or aromatic	Symmetric or antisymmetric
3300	sp ¹			
3085	sp ²	CH ₂	Olefinic	A
3035	sp ²	CH	Aromatic	
2990–3000	sp ²	CH	Olefinic	S
2975	sp ²	CH ₂	Olefinic	S
2955	sp ³	CH ₃		A
2920	sp ³	CH ₂		A
2920	sp ³	CH		
2885	sp ³	CH ₃		S
2855	sp ³	CH ₂		S
1480	sp ³	CH ₃		A
1450	sp ³	CH ₂		A
1430	sp ²	CH	Aromatic	
1415	sp ²	CH ₂	Olefinic	
1398	sp ³	(CH ₃) ₃		S
1375	sp ³	CH ₃		S
C–C				
2180	sp ¹			
1640	sp ²		Olefinic	
1580	sp ²		Aromatic	
1515	sp ² /sp ³			
1300–1270	sp ² /sp ³			
1245	sp ² /sp ³			

Figura 2.24: Modos vibracionais de estiramento (stretching) e de oscilação (“bending”) em função da hibridização do carbono, segundo os dados reportados pelos diferentes autores [1],[39],[40]. Átomos de carbono em cadeias moleculares são denotados por alifáticos. Se existirem uma ou mais ligações duplas na cadeia, a molécula, e neste caso a vibração também, é denotada por olefínica. Moléculas com a estrutura em forma de anel são denotadas por aromáticas.

2.5 Propiedades dos filmes de a-C:H em função da tensão de autopolarização

A maioria das propriedades dos filmes de a-C:H dependem da energia de incidência dos íons [42]. A energia de incidência dos íons esta relacionada a tensão de autopolarização V_B . Para as deposições via PECVD usual, por exemplo, ela é aproxima-

damente 0,4 vezes V_B [27]. Assim, a maioria das propriedades dos filmes de a-C:H dependem de V_B . A figura 2.25 mostra a variação da fração sp^3 , conteúdo de hidrogênio, densidade de massa, e gap óptico com a tensão de autopolarização V_B para filmes de a-C:H depositados via rf-PECVD por plasmas de diferentes fontes precursoras: metano, acetileno e benzeno [1], [9] e [17]. Onde a quantidade de hidrogênio foi medida através de detecção via análise de recuo elástico (no inglês: "Elastic Recoil Detection Analysis- ERDA), a densidade foi medida através de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (no inglês: "Rutherford Backscattering Spectroscopy- RBS) e a quantidade de C sp^3 e o gap óptico foram medidos através de espectroscopia de infravermelho.

À partir da figura 2.25, pode ser observado que os tipos de ligação e as propriedades dos filmes de a-C:H possuem três regimes definidos pela energia iônica ou tensão de autopolarização [1]. É conveniente lembrar que os valores de V_B para esses três regimes, dependem do gás precursor e da pressão. Para baixos valores da tensão de autopolarização V_B , os filmes de a-C:H possuem grande quantidade de hidrogênio, uma grande quantidade de ligações sp^3 e baixa densidade. Neste regime os filmes são chamados de filmes de a-C:H poliméricos. O gap óptico possui valores acima de 1,8 eV, podendo chegar até 3,5 ou 4 eV [1]. Para valores intermediários da tensão de autopolarização, a quantidade de hidrogênio e a quantidade de ligações sp^3 diminuem. Em contrapartida a quantidade de ligações sp^3 C-C tetraédricas aumentam (vide figura 2.26) e a densidade dos filmes chega a um valor máximo. Neste regime os filmes são chamados de filmes de a-C:H tipo diamante. O gap óptico para este regime intermediário possui valores na faixa 1,2-1,7 eV. Para valores grandes da tensão de autopolarização, o conteúdo de hidrogênio diminui muito, e as ligações tipo sp^2 C-C trigonais aumentam consideravelmente (vide figura 2.26). O gap óptico cai para valores abaixo de 1 eV. Neste regime os filmes são chamados de filmes de a-C:H tipo grafite.

Tamor e colaboradores [9] estudaram a variação das frações volumétricas dos C sp^3 poliméricos e tipo diamante, e de C sp^2 grafiticos em função de V_B para filmes de a-C:H depositados via rf-PECVD. As medidas foram realizadas através de ressonância magnética nuclear, NMR (do inglês: "Nuclear Magnetic Resonance"). A figura 2.26 mostra os resultados obtidos por Tamor e colaboradores [9].

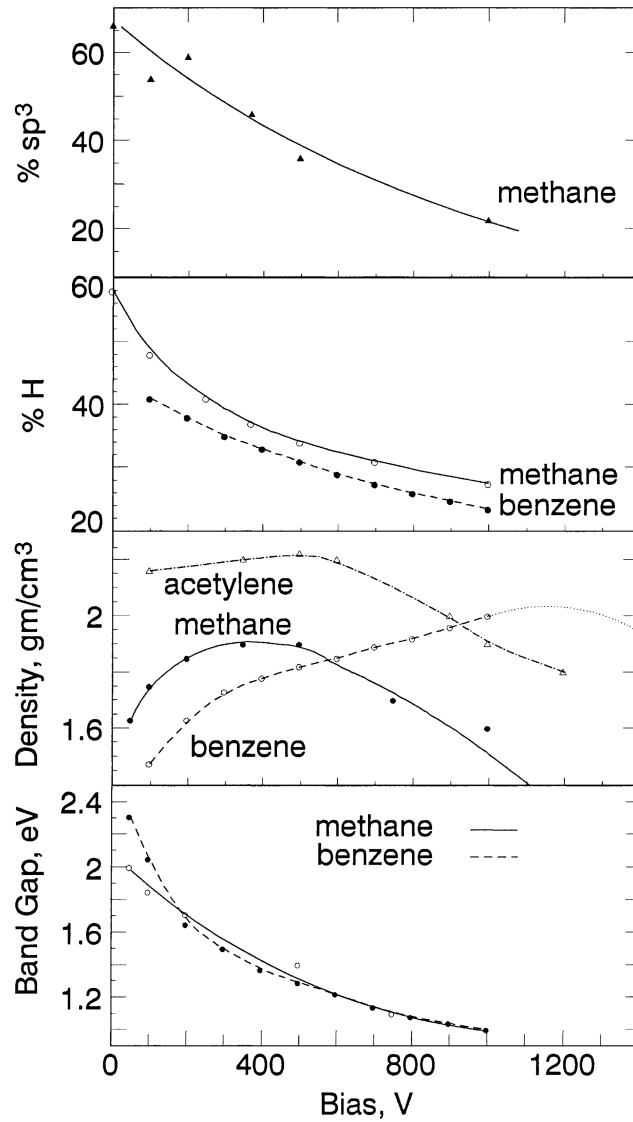


Figura 2.25: Variação da fração sp^3 , conteúdo de hidrogênio, densidade e gap ótico (Tauc) com a tensão de autopolarização V_B utilizada na deposição, para filmes de a-C:H depositados via PECVD à temperatura ambiente [9] e [17].

Como pode ser observado nesta figura, a fração volumétrica de C sp^3 polimérica possui um comportamento decrescente com o aumento da tensão de autopolarização V_B . Este comportamento está de acordo com a desidrogenação e a queda da fração de C sp^3 mostrada na figura 2.25. A curva da fração de C sp^3 tetragonal ou tipo

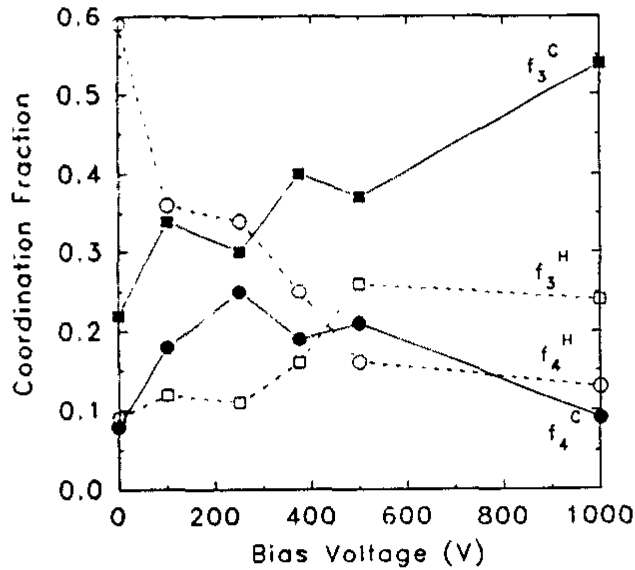


Figura 2.26: Resultados de Tamor e colaboradores [9] obtidos no estudo das ligações C:H em função de V_B [9].

diamante em função de V_B possui um comportamento crescente para valores de V_B baixos. Atinge um valor máximo para $V_B = -300V$ e em seguida, tende a saturar para valores de V_B entre $-300V$ e $-500V$. Após $V_B = -500V$ a curva da fração tipo diamante em função de V_B possui um comportamento decrescente. Este comportamento da fração tipo diamante é semelhante ao comportamento da curva da densidade em função de V_B mostrada na figura 2.25, o que mostra a forte relação entre a fração tipo diamante e a densidade dos filmes de a-C:H. As frações volumétricas de C sp^2 possuem um comportamento sempre crescente. Este aumento da fração de C sp^2 está de acordo com o aumento da razão I_D/I_G medida via espectroscopia Raman (vide seção 2.4.1) e com a diminuição do gap ótico com V_B (vide figura 2.25), e significa que os aglomerados de C sp^2 estão aumentando de número ou tamanho.

Turban e colaboradores [43], também estudaram a relação entre as propriedades dos filmes de a-C:H e V_B para filmes depositados via ECR-rf PECVD de plasmas de metano (ECR do inglês: "Electron Cyclotron Resonance", e que consiste em uma fonte de microondas acoplada a um sistema de rf-PECVD). Enquanto a fonte de microondas sustenta o plasma, a fonte de r.f. acoplada ao catodo, permite a variação

da potência, e sendo assim de V_B . A figura 2.27, obtida por Turban e colaboradores [43], mostra a variação do índice de refração, do coeficiente de extinção (k) e da densidade e da taxa de deposição (Γ) em função da tensão de autopolarização. As constantes ópticas foram medidas através de elipsometria.

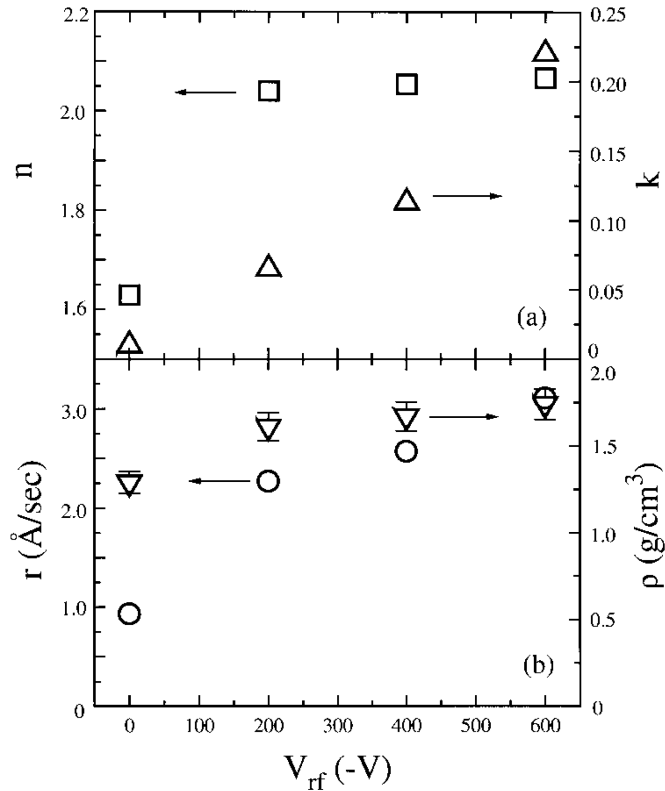


Figura 2.27: Variação entre o índice de refração, coeficiente de extinção (k), densidade, e taxa de deposição (Γ) em função da tensão de autopolarização [43].

Como pode ser observado nesta figura, a curva do índice de refração em função de V_B possui um comportamento crescente para baixos valores de V_B . Atinge um valor máximo em aproximadamente $V_B = -400V$, e tende a um comportamento de saturação para valores maiores da tensão de autopolarização. Outros autores na literatura também estudaram o comportamento do índice de refração em função de V_B para os filmes de a-C:H [12], [39], [48], [49] e [50]. Em todos os casos os filmes demonstraram um comportamento similar. A figura 2.27 mostra também,

que o coeficiente de extinção sempre aumenta com V_B . Este comportamento de k em função de V_B está de acordo com o aumento da fração de C sp^2 gráfico com o aumento de V_B mostrado na figura 2.26. Também esta de acordo com o aumento da razão I_D/I_G medida via espectroscopia Raman (vide seção 2.4.1) e com a diminuição do gap óptico com V_B (vide figura 2.25), e significa que os aglomerados de C sp^2 estão aumentando de número ou tamanho. Von Keudell e colaboradores [12] também encontraram o comportamento sempre crescente do coeficiente de extinção em relação a V_B . Em relação ao comportamento da densidade em função de V_B , a figura 2.27 mostra um comportamento similar ao do índice de refração, mostrando um aumento para baixos valores de V_B e uma tendência a saturação para valores intermediários de V_B . A figura 2.27 mostra um comportamento sempre crescente da taxa de deposição em relação a V_B . Este comportamento da taxa de deposição também foi encontrado por Catherine e Pastol [15].

Von Keudell e colaboradores [12] estudaram as propriedades ópticas de filmes de a-C:H depositados via ECR-rf PECVD para plasmas de sete hidrocarbonetos precursores e três tensões de autopolarização diferentes. As constantes ópticas foram medidas através de elipsometria e a densidade por análise de feixe de íons. A figura 2.28 mostra a variação entre o índice de refração e a fração de hidrogênio para os filmes de a-C:H depositados por Von Keudell e colaboradores [12]. Como pode ser observado nesta figura, o índice de refração diminui conforme a fração de hidrogênio aumenta.

A figura 2.29 mostra a variação entre a densidade e a fração de hidrogênio para os mesmos filmes de a-C:H depositados por Von Keudell e colaboradores [12] mostrados na figura 2.28. Como pode ser observado na figura 2.29, a densidade dos filmes de a-C:H diminui conforme a fração de hidrogênio nos filmes aumenta.

Von Keudell e colaboradores [12] também estudaram a relação entre o índice de refração e a densidade, assim como mostra a figura 2.30. Nesta figura, pode ser observado o comportamento linear entre o índice de refração e a densidade dos filmes de a-C:H. O comportamento linear entre o índice de refração e a densidade também foi mostrado por Casiraghi e colaboradores [11].

Na literatura, existe um amplo espectro de trabalhos que apresentam diversos tipos de caracterização de filmes finos de a-C:H depositados por plasma [1], [2],

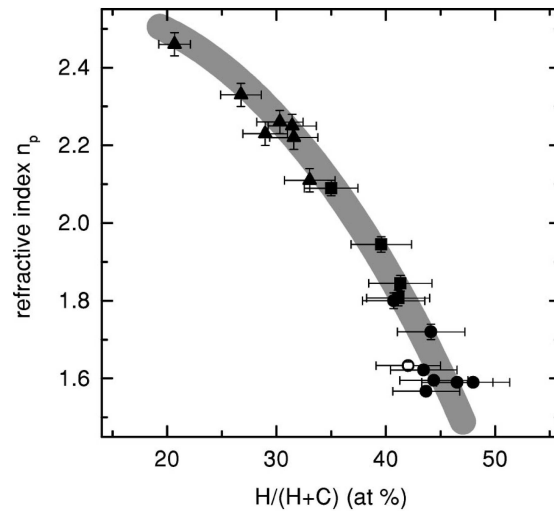


Figura 2.28: Gráfico do índice de refração em função da fração de hidrogênio para filmes de a-C:H [12]. Os círculos pretos correspondem a $V_B = 0$, os quadrados pretos correspondem a $V_B = -30V$ e os triângulos pretos correspondem a $V_B = -200V$. O círculo branco corresponde a uma deposição por plasma da mistura C_2H_2 -H ($V_B = 0$).

[9], [15]-[17], [31], [42]-[47] e [53], entre outros. Apesar da forte correlação com a estrutura, a determinação das propriedades ópticas dos filmes de a-C:H tem sido relativamente pouco utilizada na caracterização estrutural dos filmes da classe DLC.

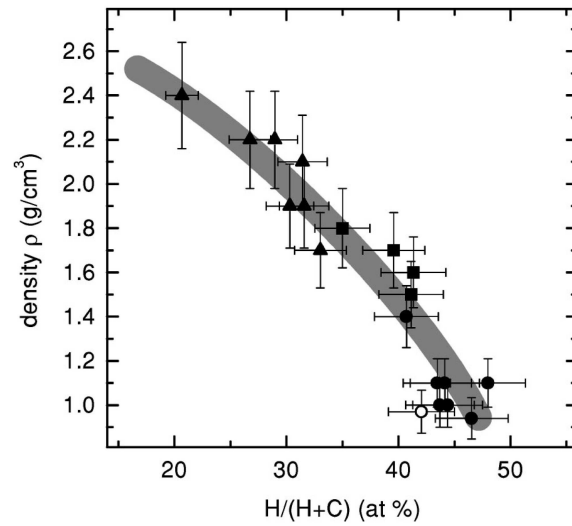


Figura 2.29: Gráfico da densidade em função da fração de hidrogênio para filmes de a-C:H [12]. A linha cinza é somente para guiar os olhos.

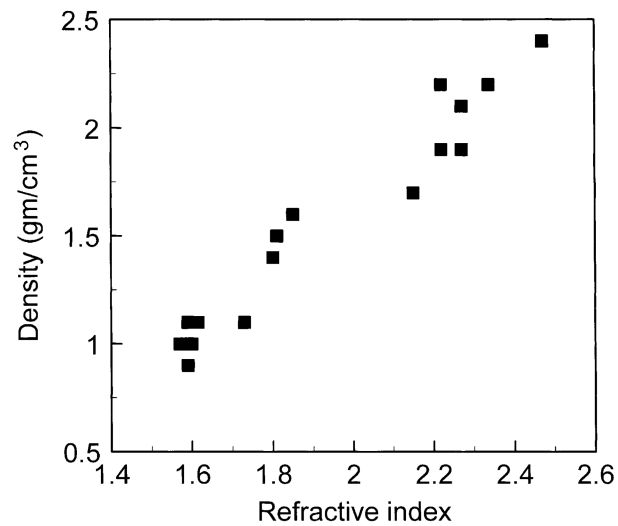


Figura 2.30: Gráfico do índice de refração em função da densidade para os filmes de a-C:H [1] e [12].

Capítulo 3

Procedimentos experimentais

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais realizados na deposição e na erosão de filmes finos de a-C:H. A técnica empregada em nossa pesquisa foi a Deposição Química na Fase Vapor Assistida por plasma (PECVD - "Plasma Enhances Chemical Vapor Deposition"), assim como descrito no capítulo 2. Também serão descritos os parâmetros utilizados nas deposições e erosões, além dos procedimentos relativos à caracterização in-situ das propriedades óticas destes filmes.

3.1 Sistema de deposição (erosão)

Os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) estudados neste trabalho foram obtidos pela decomposição de hidrocarbonetos em plasmas de radio frequência na câmara de rf-PECVD do laboratório de filmes finos do instituto de física da Universidade Federal Fluminense-UFF. A figura 3.1 mostra esquematicamente o sistema experimental utilizado nos experimentos de deposição e/ou erosão de filmes de a-C:H via PECVD.

A câmara de deposição por PECVD é formada por dois eletrodos de diferentes áreas. O de menor área é acoplado capacitivamente à fonte de rádio frequência por intermédio de um circuito casador de impedâncias. Quando é estabelecida a descarga de plasma de hidrocarboneto entre o resto da câmara, que está aterrado, e este eletrodo, desenvolve-se neste um potencial elétrico cuja média temporal é negativa. Por isto denomina-se este eletrodo de catodo. Os substratos para deposição são

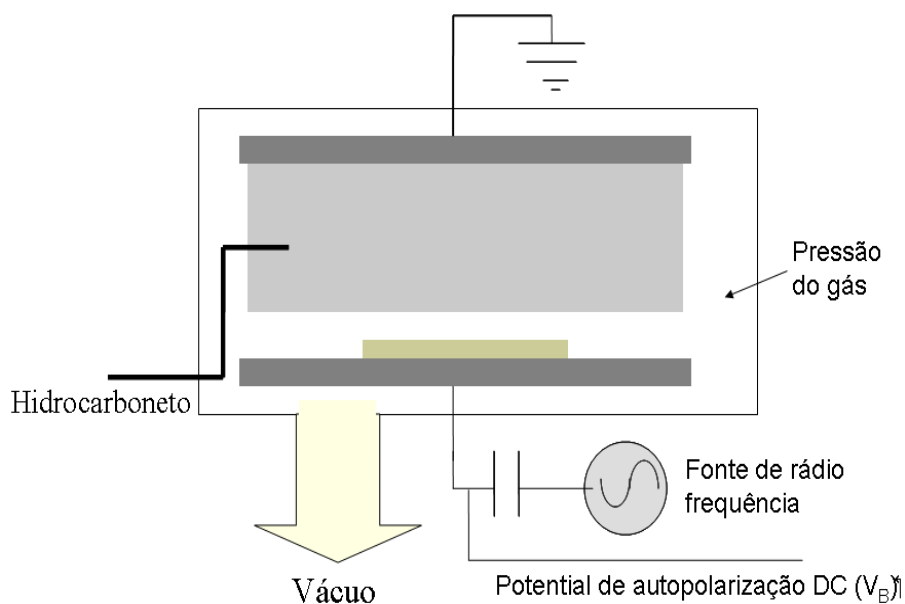


Figura 3.1: Sistema de deposição (ou erosão) por plasmas a rádio frequência

colocados no catodo para ocorrer o bombardeamento do filme em crescimento por íons rápidos. A figura 3.1 mostra o fundo da câmara, que é aterrado, com o catodo montado em seu centro. O catodo possui sua própria guarda aterrada, para permitir descarga de plasma somente em sua face superior.

A figura 3.2 mostra uma fotografia do sistema experimental por inteiro, já com o "bell jar" (a tampa em forma de sino) em cima da base da câmara. A câmara de vácuo utilizada foi construída em aço inoxidável, é de forma cilíndrica e tem um volume de aproximadamente 20 litros. Na parte de cima possui uma janela de sílica fundida, com a finalidade de permitir a passagem de um feixe de laser para o interior da câmara. Na parte inferior da câmara de deposição, os substratos são colocados sobre um catodo de alumínio de aproximadamente 3 polegadas de diâmetro, instalado na base da câmara de vácuo. O catodo é isolado eletricamente da câmara de deposição, e é conectado a uma fonte de rádio frequência (rf) da marca Dressler, com frequência igual a 13.56MHz, e potência de até 600 W, equipada com um circuito casador de impedâncias, o qual impõe acoplamento capacitivo a rf. O casador de impedância usado tem a função de evitar a reflexão da potência pelo plasma. A evacuação do sistema foi efetuada através de uma bomba mecânica

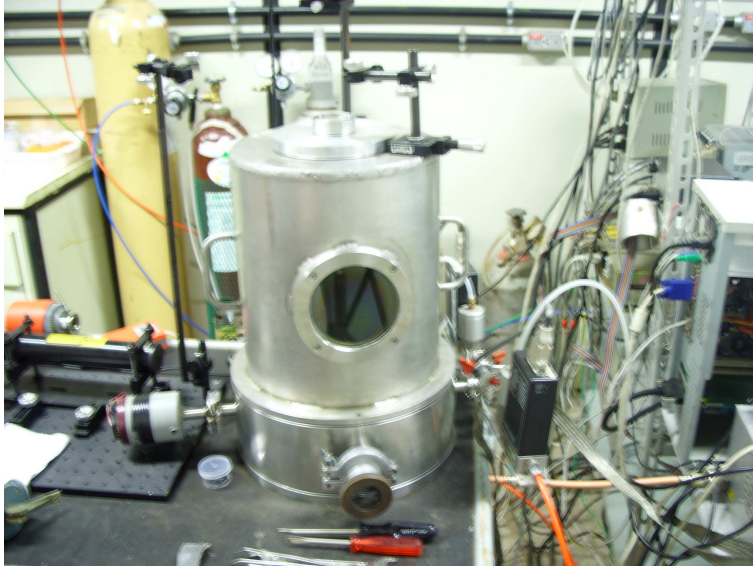


Figura 3.2: Fotografia do sistema experimental utilizado nas deposições e erosões por plasmas de rádio frequência.

Edwards. O fluxo dos gases é controlado por controladores de fluxo de massa MKS tipo 1272 acionado por uma unidade de controle MKS 247, devidamente calibrados para cada gás. A pressão foi medida por um manômetro capacitivo Baratron MKS 622.

A figura 3.3 mostra um esquema do catodo utilizado no sistema de deposição por PECVD usual. Na montagem utilizada para deposição por PECVD usual o catodo (1) é envolvido por uma guarda aterrada (2) que é presa à câmara de vácuo (3). Entre a guarda aterrada e o catodo é colocado um espaçador isolante de acrílico (4) para que não haja contato elétrico. O catodo é ligado à rádio frequência por um conector para cabo coaxial (5) e a sua refrigeração é feita através da passagem de um fluxo de água em seu interior (6). A figura 3.4 mostra a foto da montagem do catodo utilizado para o sistema de deposição por PECVD usual.

A figura 3.5 mostra o diagrama esquemático do eletrodo utilizado nas deposições por PECVD via plasmas de catodo oco. Na montagem do eletrodo de catodo oco utilizado, uma placa de aço inoxidável (7) é acoplada paralelamente a superfície do catodo inferior. Os dois estão em contato elétrico, sobre o mesmo potencial. A superfície superior da placa é acoplada paralelamente a guarda aterrada (8). Ambas

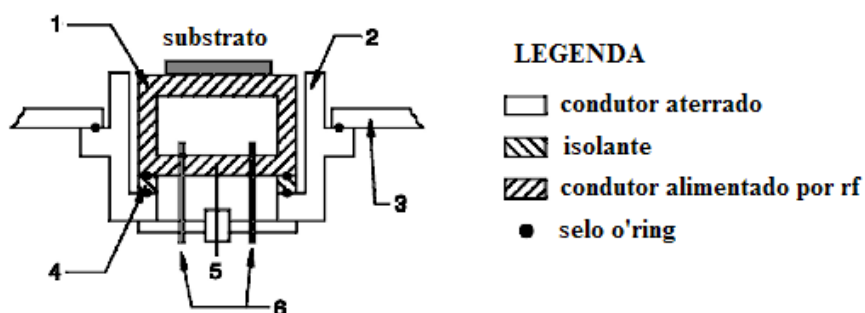


Figura 3.3: Diagrama esquemático do eletrodo utilizado nas deposições (erosões) via PECVD usual.

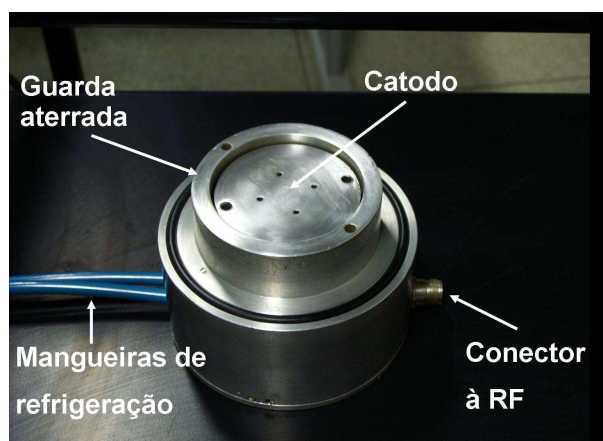


Figura 3.4: Foto do eletrodo utilizado nas deposições (erosões) via PECVD usual.

são acopladas utilizando-se dois fusos (9) que fazem a conexão elétrica. Ambas as placas do catodo possuem 76 mm de diâmetro e foram dispostas a 25 mm de distância uma da outra e a face inferior suporta os substratos para deposição. As fotos da montagem do eletrodo utilizado para os experimentos de deposição por plasmas de catodo oco podem ser observadas na figura 3.6, onde pode se ver o segundo catodo antes e depois da montagem da guarda aterrada.

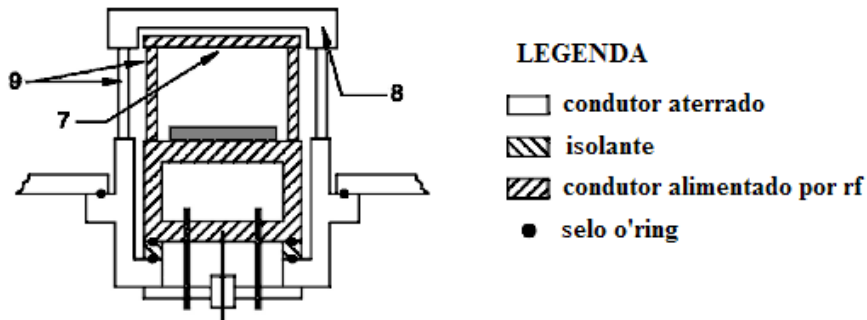


Figura 3.5: Diagrama esquemático do eletrodo utilizado nas deposições por PECVD via plasmas de catodo oco.

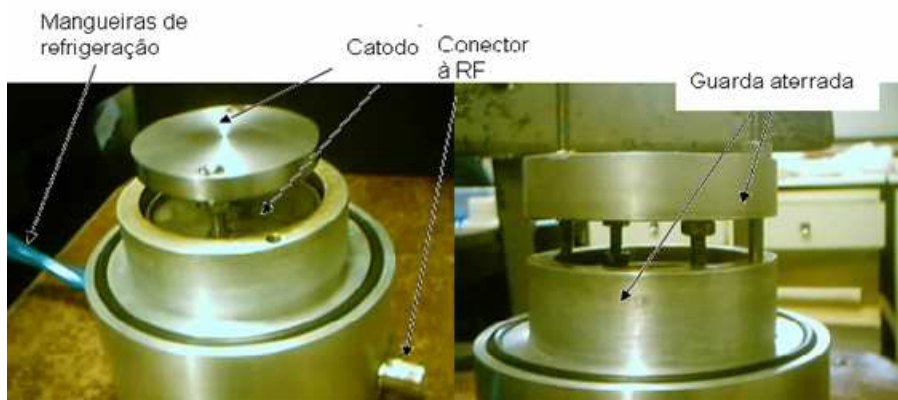


Figura 3.6: Foto do eletrodo utilizado nas deposições por PECVD via plasmas de catodo oco.

3.2 Procedimentos experimentais para as deposições e erosões

Nesta seção, serão abordados os procedimentos experimentais realizados nas deposições e erosões realizadas em nosso trabalho. Os substratos utilizados nas deposições (erosões), antes de serem colocados sobre o eletrodo, foram limpos em banho

de ultra-som durante 30 min em acetona, e durante 5 min em tolueno, para facilitar a secagem. A secagem foi feita com jato de nitrogênio de alta pureza (99,995%). Após a limpeza, o substrato é colocado na câmara de deposição sobre o eletrodo. Utilizando-se a bomba de vácuo mecânica é feito vácuo no interior da câmara até atingir a pressão de 3 mTorr (pressão de base). Após ser atingida esta pressão, insere-se o gás precursor através de um controlador de vazão acionado pela unidade de controle e ajusta-se a vazão. Utiliza-se a vazão adequada para que a pressão se estabilize em 50 mTorr, e esta é medida pelo manômetro.

Em seguida, eram realizados os procedimentos experimentais relacionados a reflectometria ótica. A figura 3.7 mostra o aparato experimental necessário para a realização da caracterização ótica via reflectometria a laser. Através de um laser de hélio-neônio e de um fotodiodo, mediu-se a intensidade luminosa refletida (reflectância versus tempo) no filme em deposição (erosão) dentro da câmara de vácuo. Na seção 3.3.1, os procedimentos experimentais relacionados a reflectometria ótica, serão explicados com maiores detalhes.

Acionava-se a fonte de rádio frequência e regulava-se a potência fornecida e a refletida para que fosse atingida a tensão de autopolarização desejada. O tempo de realização de cada experimento foi estimado, através de experimentos previamente realizados, de modo a se produzir filmes com aproximadamente 600 nm de espessura.

Para as deposições via PECVD usual, as tensões de autopolarização variaram de -100V a -1000V. Estes experimentos foram realizados a pressão fixa em 50 mTorr. Para as deposições por plasmas da mistura CH_4-H_2 as frações de hidrogênio foram variadas de 0% à 100%, em intervalos de 25%. Uma pressão de aproximadamente 50 mTorr, e uma tensão de autopolarização de -500V foram mantidas fixas. Após os ajustes das curvas de reflectância versus tempo ao modelo ambiente-filme-substrato, as constantes ópticas e a taxa de deposição eram obtidas (vide próxima seção). Para o caso das deposições por PECVD via plasmas de catodo oco, as tensões de autopolarização utilizadas variaram de -100 V a -450 V. Estes experimentos foram realizados a plasmas de metano puro, a pressão fixa de 50 mTorr.

Para os filmes depositados via PECVD usual, as erosões foram realizadas por plasmas da mistura hidrogênio e nitrogênio. Em uma primeira etapa, foram realizados experimentos onde as frações de hidrogênio da mistura N_2-H_2 eram variadas.

As frações de hidrogênio foram variadas de 0% à 100% de H_2 , em intervalos de 25%. A pressão foi mantida fixa em 50 mTorr. Após os ajustes das curvas de reflectância versus tempo ao modelo ambiente-filme-substrato, foi encontrada uma taxa de erosão maior para a proporção 25% de H_2 e 75% de N_2 . A partir daí, todos os filmes depositados via PECVD usual foram erodidos por plasmas da mistura 25% de H_2 e 75% de N_2 .

Para os filmes depositados via PECVD por plasmas de catodo oco, as erosões foram realizadas por plasmas de nitrogênio puro a uma tensão de autopolarização fixa em -300V. A pressão foi mantida fixa em 50 mTorr. As erosões possuem um importante papel para a caracterização óptica dos filmes depositados por plasmas de catodo oco. Esta importância vem do fato de não ser possível realizar uma caracterização in-situ via reflectometria a laser em filmes depositados em um eletrodo de catodo oco. Isto se deve ao fato da placa superior do eletrodo de catodo oco servir de obstrução a passagem do feixe de laser, impedindo então, que o feixe de laser alcance o substrato.

3.3 Determinação in-situ das constantes ópticas dos filmes de a-C:H por reflectometria a laser

3.3.1 Descrição experimental do método da reflectometria óptica

A figura 3.7 mostra o esquema experimental utilizado na realização da medida das curvas de reflectância versus tempo durante o crescimento (ou erosão) de filmes de a-C:H. O esquema experimental utilizado para se medir as curvas de reflectância, ilustrado pela figura 3.7, é composto pelos seguintes componentes:

- Um laser de hélio-neônio de 633 nm de comprimento de onda, e de 20 mW de potência;
- Três espelhos responsáveis pelo alinhamento do feixe. Os espelhos utilizados possuem liberdade de movimento em dois eixos e possuíam travas de posicionamento;

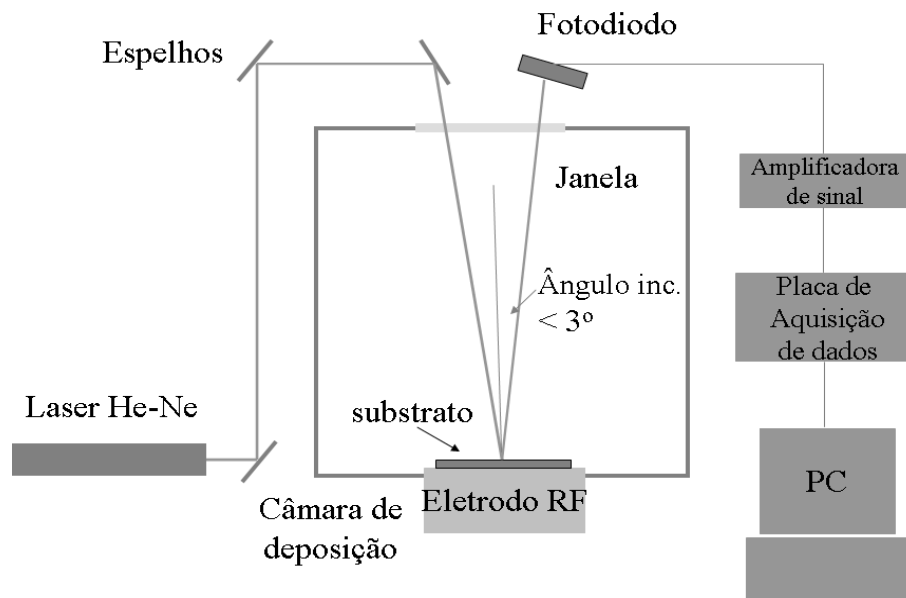


Figura 3.7: Esquema experimental utilizado na medida das curvas de reflectância.

- Uma janela de sílica fundida na parte superior da câmara de vácuo para permitir que o feixe de laser atinja o substrato durante a deposição (erosão);
- Um fotodiodo de silício preso a um suporte fixo na parte superior da câmara de vácuo;
- Um amplificador de sinal conectada ao fotodiodo;
- Uma placa de aquisição de dados conectada ao amplificador de sinal;
- Um computador conectado a placa de aquisição de dados.

O esquema experimental da figura 3.7, funciona da seguinte forma. O feixe do laser é direcionado através dos espelhos, ultrapassa a janela situada na parte superior da câmara de vácuo, e atinge a superfície do filme. O ângulo de incidência ($\approx 3^\circ$) do feixe de laser foi mantido aproximadamente normal a superfície. Em seguida, o feixe refletido pela superfície do filme, é direcionado ao fotodiodo. A curva de reflectância é obtida através da medida da fotocorrente, e gravada em um arquivo na memória do computador.

3.3.2 Determinação das constantes ópticas de filmes finos de a-C:H através do modelo ambiente-filme-substrato

As variações de intensidade observadas na curva de reflectância em função da espessura dos filmes é resultado da interferência dos feixes de luz refletidos na interface ambiente-filme-substrato. A figura 3.8 ilustra o sistema ambiente-filme-substrato que servirá de modelo para nossos ajustes [35].

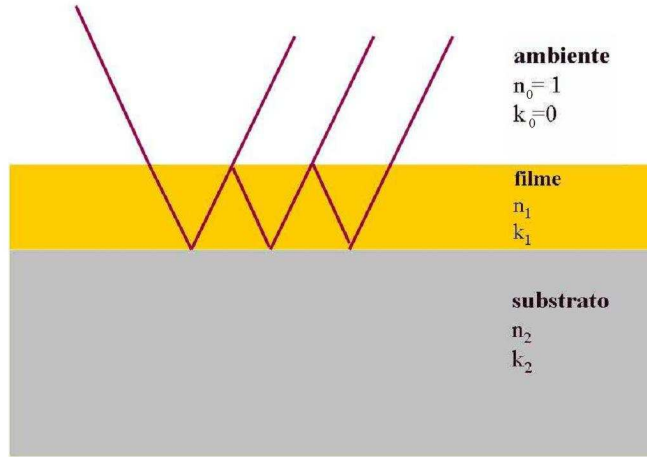


Figura 3.8: Diagrama ilustrativo dos feixes refletidos e transmitidos entre os meios utilizados no modelo ambiente-filme-substrato [35]

A figura 3.9 ilustra os feixes refletidos e transmitidos entre os meios utilizados no modelo [34]. Nesta figura considera-se um feixe de luz de amplitude unitária e comprimento de onda λ incida em um filme plano e homogêneo.

Na figura 3.9, r'_1 e t'_1 são os coeficientes de reflexão e transmissão correspondentes a propagação do meio com índice de refração n_1 para o meio com índice de refração n_0 . E r'_1 é igual a $-r_1$. As amplitudes dos sucessivos raios refletidos no meio com índice de refração n_0 são $r_1, t_1 t'_1, -t_1 t'_1 r_1 r_2^2, t_1 t'_1 r_1^2 r_2^3, \dots$ e as amplitudes transmitidas $t_1 t_2, -t_1 t_2 r_1 r_2, t_1 t_2 r_1^2 r_2^2, \dots$. Assim, a amplitude refletida pode ser expressa por [34]

$$r = r_1 + t_1 t'_1 r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t'_1 r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots \quad (3.1)$$

A soma desta série geométrica onde $a_1 = t_1 t'_1 r_2 e^{-2i\delta_1}$ e a razão é $q = -r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}$, é expressa por

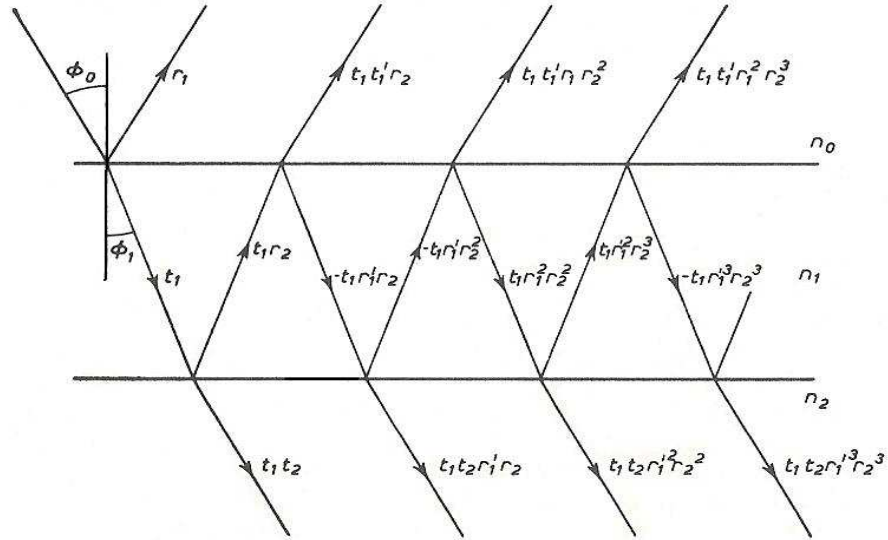


Figura 3.9: Diagrama esquemático dos feixes refletidos e transmitidos entre os meios utilizados no modelo [34].

$$r = r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (3.2)$$

A equação 3.2 representa a razão da amplitude do campo elétrico refletido pela amplitude do campo elétrico incidente do sistema ambiente-filme-substrato [34] e [35], e é chamada de coeficiente de Fresnel de reflexão. Da conservação de energia $r_1 + t_1 = 1$ e sendo $t_1' = -t_1$, teremos $t_1 t_1' = 1 - r_1^2$. Substituindo último termo na equação 3.2, o coeficiente de Fresnel de reflexão pode ser expresso como

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (3.3)$$

À partir dos coeficientes de Fresnel de reflexão, a reflectância para o sistema ambiente-filme-substrato pode ser expressa por [34] e [35]

$$\begin{aligned}
R &= r \cdot r^* = \frac{I_r}{I_0} \\
&= I_0 \frac{|r_1|^2 + |r_2|^2 e^{[-Im(\delta_1)]} + 2r_1 r_2 e^{(-2 Im(\delta_1))} \cos [2Re(\beta) + \delta_2 - \delta_1]}{1 + |r_1|^2 + |r_2|^2 e^{[-Im(\delta_1)]} + 2r_1 r_2 e^{(-2 Im(\delta_1))} \cos [2Re(\beta) + \delta_2 + \delta_1]}
\end{aligned} \tag{3.4}$$

onde I_r e I_0 são as intensidades do campo elétrico refletido e incidente em uma interface. Onde r_1 e r_2 são os coeficientes de Fresnel de reflexão referentes as interfaces ambiente-filme e filme-substrato respectivamente e são relacionados as constantes ópticas do filme (n_1 e k_1) e do substrato (n_2 e k_2) através das expressões

$$r_2^2 = r_2 \cdot r_2^* = R_2 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \tag{3.5}$$

e

$$r_1^2 = r_1 \cdot r_1^* = R_1 = \frac{(1 - n_1)^2 + k_1^2}{(1 + n_1)^2 + k_1^2} \tag{3.6}$$

As fases δ_1 , δ_2 e β da equação 3.4 são expressas por

$$\delta_2 = \arctg \left(\frac{2(n_2 k_1 - n_1 k_2)}{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2 - k_2^2} \right) \tag{3.7}$$

$$\delta_1 = \arctg \left(\frac{2 k_1}{n_1^2 + k_1^2 - 1} \right) \tag{3.8}$$

e

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 G \tau \tag{3.9}$$

onde d_1 é a espessura do filme, τ é (aproximadamente) a distância temporal entre um mínimo e um máximo da curva de reflectância medida, e a taxa de crescimento do filme G é expressa como

$$G = \frac{d_1}{t} = \frac{\lambda}{4\pi n_1 \tau} \tag{3.10}$$

onde t é o tempo total do experimento de deposição. Análogamente, a taxa de erosão pode ser expressa como

$$E = \frac{d_1}{t} = \frac{\lambda}{4\pi n_1 \tau} \quad (3.11)$$

3.3.3 Método da interface virtual

O modelo da interface virtual consiste em considerar que qualquer filme multicamadas é fisicamente o mesmo do que um filme com uma camada efetiva em um substrato efetivo [51]. A figura 3.10, ilustra o método da interface virtual.

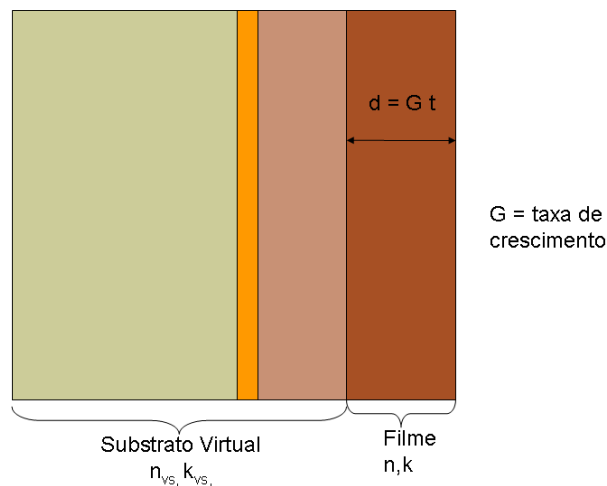


Figura 3.10: Diagrama ilustrativo do método da interface virtual.

Assumindo que o feixe incida no filme com uma incidência quase normal, e que cada camada analisada de um filme em crescimento é homogênea.

O comportamento de um feixe de luz incidindo sobre um filme de n -camadas, pode ser descrito como uma série de matrizes 2×2 conectando as amplitudes dos campos elétricos da superfície externa ao filme com as amplitudes do campo elétrico do substrato (semi-infinito) [51]

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} E_f \\ E_i \end{bmatrix}_{\text{superfície}} &= I_1 L_1 I_2 L_2, \dots, I_n L_n I_{\text{substrato}} \begin{bmatrix} E_f \\ 0 \end{bmatrix}_{\text{substrato}} \\
&= I_1 L_1 I_2 L_2, \dots, I_n L_n \begin{bmatrix} E'_f \\ E'_i \end{bmatrix}_{\text{substrato}}
\end{aligned} \tag{3.12}$$

onde

$$I_i = \frac{1}{2 N_{i-1}} \begin{pmatrix} N_{i-1} + N_i & N_{i-1} - N_i \\ N_{i-1} - N_i & N_{i-1} + N_i \end{pmatrix} \tag{3.13}$$

é a matriz de interface, que conecta a interface i a $(i-1)$, e

$$L_i = \begin{pmatrix} \exp(i2\pi N_i \lambda) & 0 \\ 0 & \exp(i2\pi N_i / \lambda) \end{pmatrix} \tag{3.14}$$

é a matriz de camadas, que descreve a propagação de fase do campo elétrico com a i -ésima camada, onde o índice zero se refere ao vácuo.

Na equação 3.12, os símbolos f e t correspondem respectivamente ao espectro de luz para frente e para trás. A expressão no meio da equação 3.12 usa o valor zero para a amplitude do campo elétrico que se propaga para trás por se assumir que nenhuma luz venha de dentro do substrato. A expressão mais a direita da equação 3.12 é a multiplicação da n -ésima camada da matriz de interface do substrato, I_{sub} , com a amplitude do campo elétrico do substrato. Os termos com apóstrofes são as amplitudes do campo elétrico justamente dentro da n -ésima camada na interface com o substrato.

O conceito de substrato virtual emerge da equação 3.12, observando que todas as multiplicações de matrizes de I_2 até a amplitude do campo elétrico do substrato, podem ser realizadas considerando uma nova equação que parece idêntica a expressão mais a direita da equação 3.12 para um filme mono-camada:

$$\begin{bmatrix} E_f \\ E_i \end{bmatrix}_{\text{superfície}} = I_1 L_1 \begin{bmatrix} E''_f \\ E''_i \end{bmatrix}_{\text{substrato}} \tag{3.15}$$

As amplitudes de campo elétrico com apóstrofes duplos, que formalmente são os resultados de (possivelmente muitas) multiplicações de matrizes, podem ser consideradas como sendo o resultado de uma única interface com um substrato virtual. Cada nova camada em um filme multicamadas crescendo, pode ser pensado como um filme de uma única camada crescendo em um substrato virtual. Com esta idéia de substrato efetivo, ou virtual, na hora de se realizar os ajustes das curvas teóricas as curvas experimentais, pode se delimitar uma região para se realizar o ajuste, eliminando a parte inicial da deposição, e, sendo assim, eliminando a região de transiente.

3.3.4 Ajuste do modelo aos resultados experimentais

À partir das curvas de reflectância em função do tempo obtidas através do modelo ambiente-filme-substrato, realiza-se o ajuste às curvas de reflectância obtidas experimentalmente através do método dos mínimos quadrados. A figura 3.11 mostra como exemplo, o ajuste realizado através do método dos mínimos quadrados da curva de reflectância obtida através do modelo ambiente-filme-substrato à curva de reflectância obtida na deposição de um filme de a-C:H por plasma de metano, à uma pressão de 50 mTorr e à uma tensão de autopolarização V_B igual a $-200V$.

Observando a figura 3.11, pode ser constatado que a parte inicial das curvas de reflectância teórica e experimental não casam, devido ao transiente que acontece inicialmente nos experimentos. Por isso, foi utilizado o modelo da interface virtual. Neste modelo, considera-se que a parte inicial das curvas de reflectância fazem parte do substrato, o substrato virtual. Sendo assim, o ajuste foi realizado apenas no intervalo mais estável; entre as linhas verticais (a parte mais interna desta curva, indicada pelas linha verticais).

Como pode ser observado na equação 3.4, a reflectância é uma função que depende dos parâmetros n_1, k_1, n_2, k_2 e τ , onde n_1 e k_1 são respectivamente, o índice de refração e o coeficiente de extinção do filme, n_2 e k_2 são respectivamente, o índice de refração e o coeficiente de extinção do substrato, e τ , é aproximadamente a distância entre um máximo e um mínimo da curva de reflectância, e está relacionado às taxas de deposição e erosão assim como mostram as equações 3.10 e 3.11. Após a realização do ajuste; por mínimos quadrados, chega-se aos valores para os parâmetros

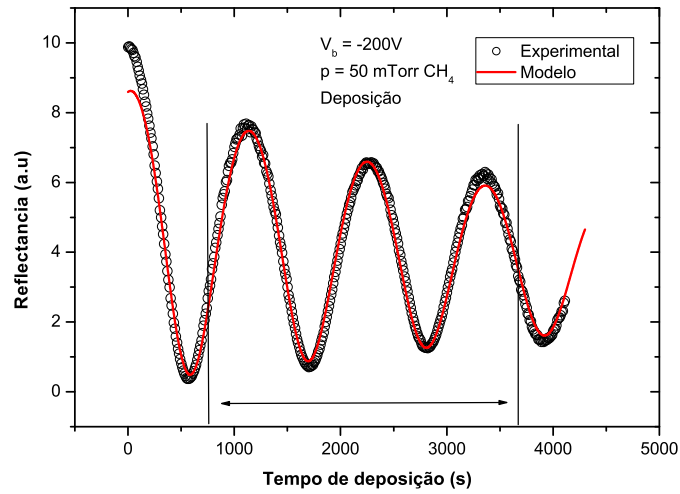


Figura 3.11: Ajuste através do método dos mínimos quadrados da curva de reflectância obtida através do modelo ambiente-filme-substrato à curva de reflectância obtida na deposição de um filme de a-C:H por plasma de metano, à uma pressão de 50 mTorr e a $V_B = -200V$. Onde a curva de relectância formada por círculos vazios, representa a curva experimental e a curva de linha contínua representa a reflectância do modelo ambiente-filme-substrato.

n_1, k_1, n_2, k_2 e τ que minimizam a diferença entre a curva de reflectância teórica e a experimental. Encontrando-se assim, as constantes ópticas (n e k) e as taxas de deposição e erosão dos filmes finos de a-C:H de nossos experimentos. Observa-se um excelente acordo, inclusive para uma região posterior as linhas verticais, que não pertence aos dados utilizados no ajuste.

Capítulo 4

Caracterização óptica in-situ de filmes de a-C:H depositados ou erodidos por plasmas

4.1 Filmes depositados por PECVD em atmosferas de metano

Os experimentos mencionados nesse trabalho, foram realizados com os substratos montados sobre o catodo (eletrodo alimentado por rf) de um sistema para deposição por PECVD, e analisado por reflectometria a laser, como descrito na seção 3.3.

As constantes ópticas dos filmes foram obtidas através dos ajustes por mínimos quadrados das curvas da reflectância versus tempo ao modelo ambiente-filme-substrato, assim como descrito na seção 3.3.2.

4.1.1 Curvas de reflectância, otimização da taxa de erosão e determinação do erro experimental

A figura 4.1 mostra curvas típicas de reflectância em função do tempo para filmes de a-C:H depositados por plasmas de metano, à pressão de 50 mTorr e potencial de

autopolarização (V_B) variável (de -100V a -1000V). A figura mostra as curvas para três valores de autopolarização diferentes: -200V, -500V e -800V.

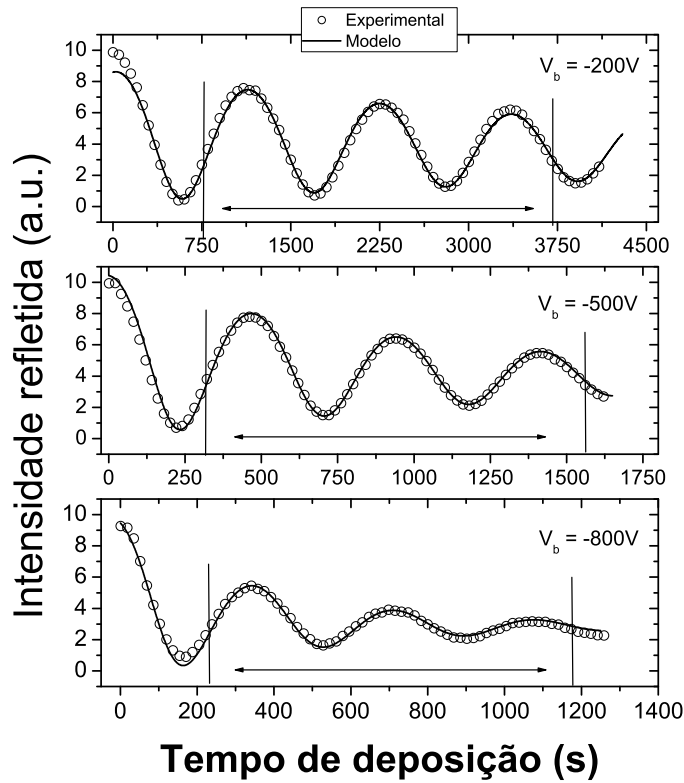


Figura 4.1: Curvas típicas da reflectância versus tempo para as deposições por plasma de metano puro. Os experimentos foram realizados a uma atmosfera de 50 mTorr e as respectivas tensões de autopolarização V_B estão indicadas no gráfico.

A parte mais interna de cada curva de reflectância, delimitada no gráfico por linhas verticais, corresponde ao intervalo de pontos utilizado na realização do ajuste por mínimos quadrados.

Em uma primeira etapa, foram realizados experimentos de erosão, nas quais a fração de hidrogênio foi variada de 0% a 100% da mistura $N_2 - H_2$. As amostras utilizadas nesses experimentos de erosão foram depositadas por plasmas de metano puro, a uma atmosfera de 50 mTorr, e a uma tensão de autopolarização fixa de -500 V.

A figura 4.2 mostra a reflectância na erosão de plasmas de N_2-H_2 para as frações de hidrogênio 0%, 50% e 100% utilizadas na erosão dos filmes.

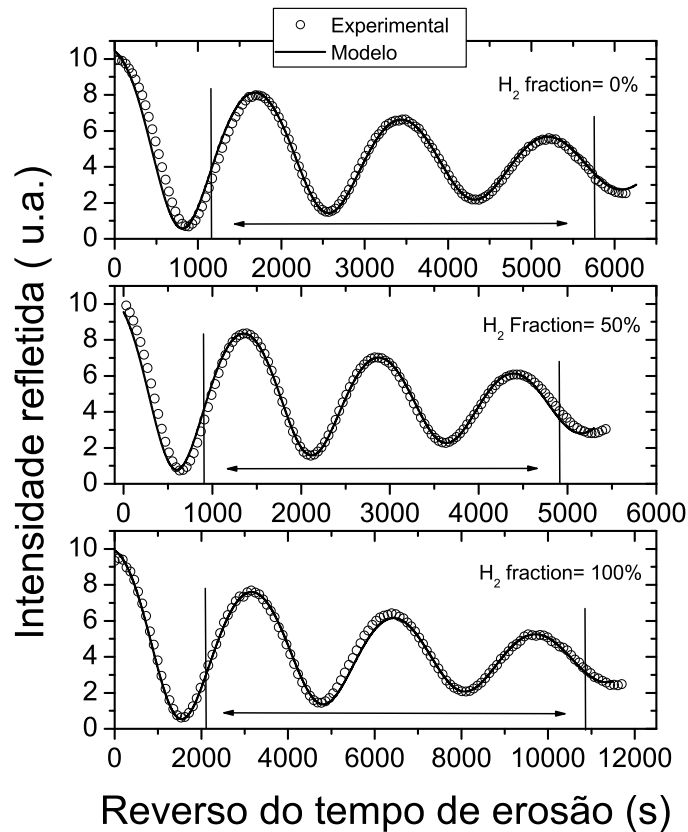


Figura 4.2: Curvas típicas de reflectância versus tempo nas erosões por plasma da mistura N_2-H_2 para as frações de hidrogênio 0%, 50% e 100%, a $V_B = -500V$ e a pressão de 50 mTorr.

Novamente, a parte mais interna das curvas de reflectância corresponde ao intervalo de pontos utilizado na realização do ajuste por mínimos quadrados.

Como resultado dos ajustes das curvas de reflectância ao modelo ambiente-filme-substrato foi obtida a taxa de erosão (assim como n, k , e G) para cada mistura. A figura 4.3 mostra a taxa de erosão da mistura $N_2 - H_2$ em função da fração de hidrogênio diluído à atmosfera precursora. Como pode ser observado nessa figura, inicialmente a taxa de erosão aumenta, até a fração de 25% de H_2 ; onde foi encontrado

seu maior valor. A taxa de erosão das frações 50% e 75% de H_2 mostraram valores aproximados ao do máximo alcançado pela fração 25% de H_2 . Em seguida, a curva da taxa de erosão em função da fração de hidrogênio demonstra um comportamento decrescente, atingindo seu valor mínimo para H_2 a 100%.

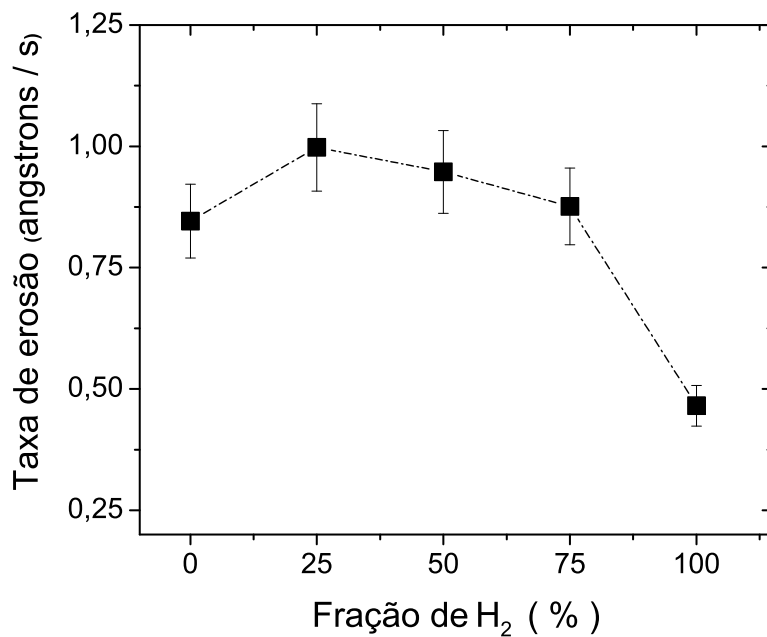


Figura 4.3: Taxa de erosão da mistura $N_2 - H_2$ em função da fração de hidrogênio.

Os experimentos de erosão de filmes de a-C:H depositados com vários valores de V_b foram realizados utilizando misturas H_2 a 25% - N_2 a 75%, de modo a otimizar o tempo dos experimentos.

A figura 4.4 mostra curvas típicas da reflectância versus tempo em erosões por plasmas de 25% de H_2 e 75% de N_2 das amostras depositadas por plasma de metano. Os experimentos foram realizados a uma atmosfera de 50 mTorr e as respectivas tensões de autopolarização V_B estão indicadas no gráfico. Mais uma vez a parte interna da curva corresponde à região de pontos utilizados no ajuste por mínimos quadrados.

As incertezas na determinação dos valores de n , k e τ (e conseqüentemente

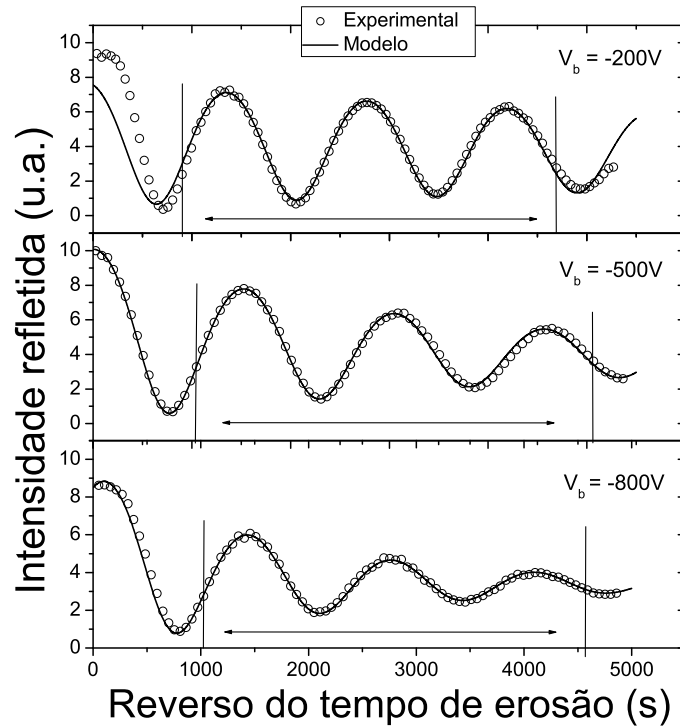


Figura 4.4: Curvas típicas da reflectância versus tempo em erosões por plasmas de 25% de H_2 e 75% de N_2 das amostras depositadas por plasma de metano. Os experimentos foram realizados a uma atmosfera de 50 mTorr e as respectivas tensões de autopolarização V_B estão indicadas no gráfico.

da taxa de deposição G e da taxa de erosão E) foram tomadas como sendo os desvios quadráticos médios desses parâmetros, em quatorze amostras utilizadas em experimentos de deposição por plasmas de metano puro, a $V_B = -500V$ e a pressão de 50 mTorr. Esses valores de n, k, τ e G obtidos são mostrados na tabela 4.1.

As incertezas relativas obtidas para cada parâmetro são mostradas na tabela 4.2. É importante ressaltar que essas incertezas, determinadas de corrida para corrida, são bem maiores que o desvio padrão determinado no ajuste por mínimos quadrados.

n	k	τ (s)	G ($\text{\AA}/\text{s}$)
2,20	0,12	215	3,35
2,15	0,14	283	2,60
2,19	0,12	215	3,36
2,14	0,14	245	3,02
2,13	0,13	209	3,56
2,15	0,13	208	3,54
2,15	0,13	204	3,60
2,12	0,13	218	3,42
2,14	0,12	216	3,42
2,13	0,13	209	3,55
2,17	0,13	231	3,16
2,10	0,14	238	3,17

Tabela 4.1: Tabela de n,k e τ medidos em 14 experimentos de deposição por plasmas de metano puro, a $V_B = -500V$ e a pressão de 50 mTorr; utilizados nos cálculos do desvio padrão.

	incerteza	incerteza relativa (%)
n	0,033	1,3
k	0,038	5,2
τ	66,60 s	27,0
G	-	5,8
E	-	5,8

Tabela 4.2: Tabela das incertezas relativas obtidas para os parâmetro n,k, τ ,G e E.

4.1.2 Constantes ópticas e taxas de crescimento e erosão

Através dos ajustes das curvas da reflectância para a deposição e erosão, as constantes ópticas e as taxas de crescimento ou erosão dos filmes foram obtidas através de experimentos de deposição por plasmas de metano a 50 mTorr(vide seção 3.3.2). A figura 4.5 mostra a variação do índice de refração em função da tensão de auto-

polarização.

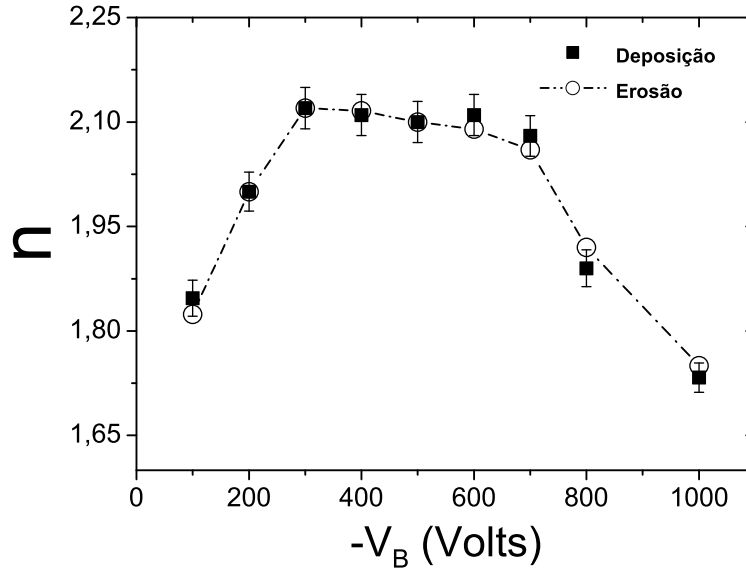


Figura 4.5: Variação do índice de refração em função da tensão de autopolarização obtida através dos experimentos de deposição por plasmas de metano a 50 mTorr. A linha é somente para guiar os olhos.

Como pode se observar, o valor do índice de refração aumenta inicialmente, para valores de V_B entre 300 e 700V forma um plateau, e em seguida, para $|V_B| > 700V$ mostra um comportamento decrescente. Como pode ser observado no capítulo 2, seção 2.5, a figura 2.27 obtida por Turban e colaboradores [43], possui comportamento similar, com um aumento inicial de n com V_B . Para valores intermediários de V_B a curva de n em função de V_B mostrada por Turban e colaboradores mostra uma tendência a saturação. Entretanto, eles realizaram experimentos de deposição até $V_B = -600V$. Os resultados mostrados na figura 4.5 se referem a experimentos realizados a valores de V_B de -100 a -1000V. Ristein e colaboradores [39], Von Keudell e colaboradores [12], Durand-Drouhin e colaboradores [48] e [49] e Theye e colaboradores [50] também estudaram a variação do índice de refração em função da tensão de autopolarização e obtiveram resultados similares.

A figura 4.6 mostra a variação do coeficiente de extinção em função da tensão

de autopolarização.

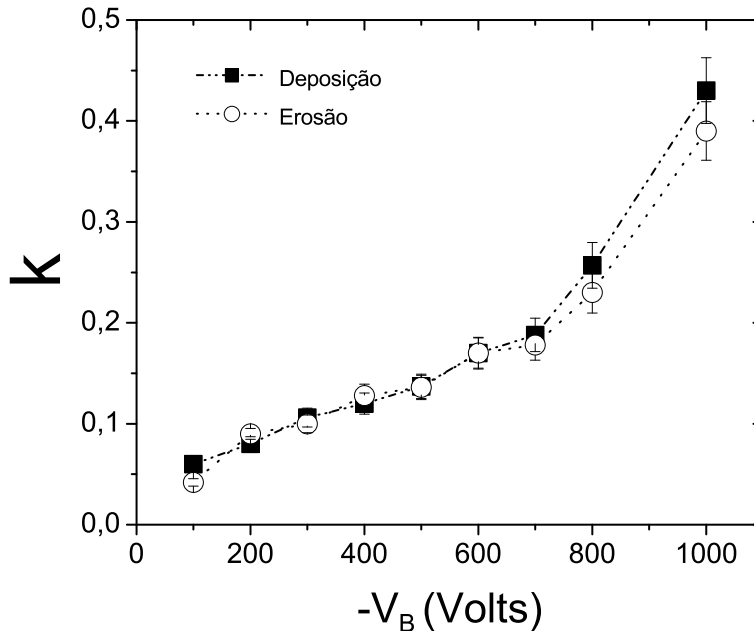


Figura 4.6: Variação do coeficiente de extinção em função da tensão de autopolarização obtida através dos experimentos de deposição por plasmas de metano a 50 mTorr. A linha é somente para guiar os olhos.

Como pode ser observado, o valor do coeficiente de extinção k aumenta continuamente com V_B . Este comportamento é análogo ao da curva de k em função de V_B obtida por Turban e colaboradores [43] e mostrada no capítulo 2, seção 2.5 na figura 2.27. Von Keudell e colaboradores [12] também encontraram o comportamento sempre crescente do coeficiente de extinção em relação a V_B .

A figura 4.7 mostra a variação do índice de refração em função do coeficiente de extinção. Como pode ser observado nessa figura, inicialmente, o valor de n cresce com k , até saturar por volta do valor de 1,12; na faixa de k compreendida aproximadamente entre 0,1 e 0,2. Em seguida, os valores de n caem bruscamente.

A figura 4.8 mostra a variação da taxa de deposição em função da tensão de autopolarização. Onde pode ser observado que a taxa de deposição cresce continu-

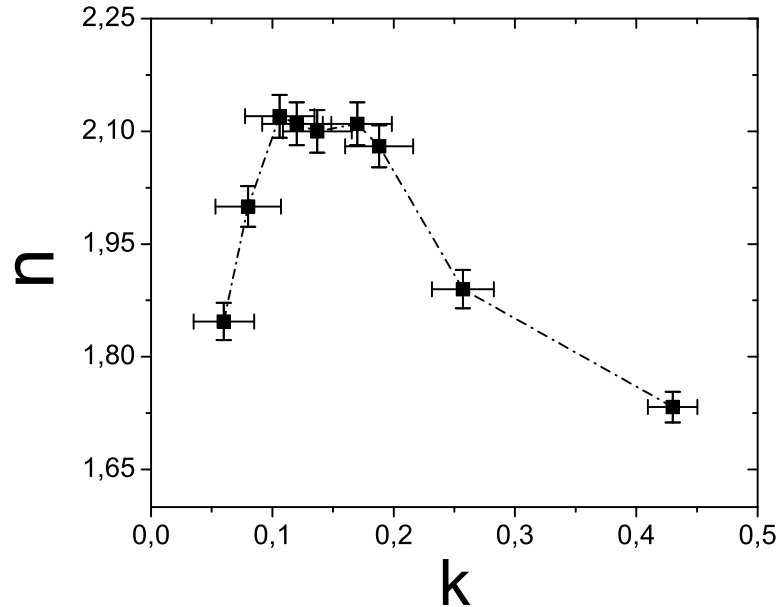


Figura 4.7: Variação do índice de refração em função do coeficiente de extinção, obtida através dos experimentos de deposição por plasmas de metano a 50 mTorr. A linha é somente para guiar os olhos.

amente em função de V_B até o valor de -800V. Existe um aumento um pouco mais lento na taxa de deposição para a faixa de -400V a -800V. Esta faixa corresponde aproximadamente a faixa em que o índice de refração satura. Após -800V a taxa de deposição cai abruptamente.

Foi realizada uma comparação entre a taxa de deposição obtida através de experimentos de deposição e a taxa de deposição obtida através da espessura medida durante experimentos de erosão. Neste caso, a espessura obtida nos experimentos de erosão é dividida pelo tempo total de deposição $G = d_{erosão}/\tau_{deposição}$. A espessura $d_{erosão}$ foi encontrada através da taxa de erosão E e do tempo total em que o filme foi erodido $\tau_{erosão}$, pois $d_{erosão} = E \cdot \tau_{erosão}$. A figura 4.9 mostra a variação da taxa de erosão como função da tensão de autopolarização obtida através dos experimentos de erosão por plasmas da mistura N_2 75% - H_2 25% a uma pressão de 50 mTorr. Como pode ser observado a taxa de erosão tem uma queda acentuada para baixas

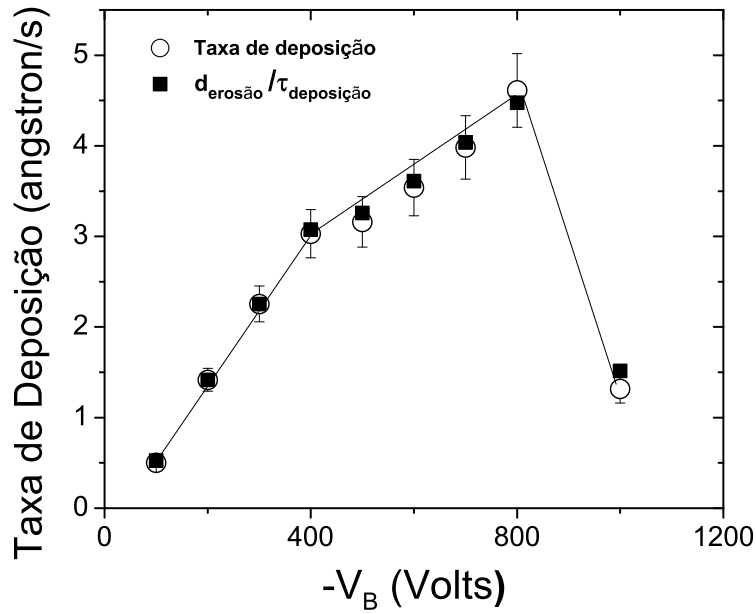


Figura 4.8: Variação da taxa de deposição em função da tensão de autopolarização obtida através dos experimentos de deposição por plasmas de metano a 50 mTorr. A linha é somente para guiar os olhos.

tensões de autopolarização, satura na faixa entre -300V e -500V e tem um mínimo longo.

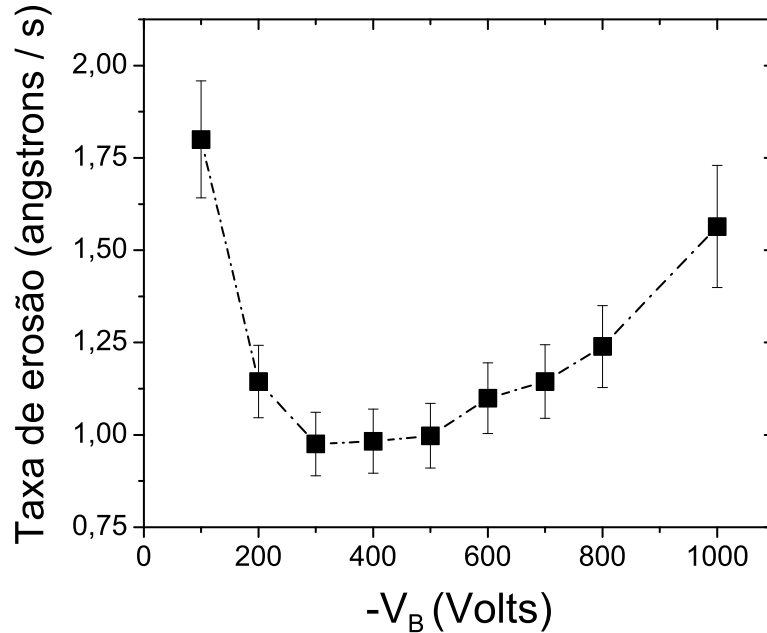


Figura 4.9: Variação da taxa de erosão em função da tensão de autopolarização obtida através dos experimentos de erosão por plasmas da mistura N_2 75% - H_2 25% a uma pressão de 50 mTorr. A linha é somente para guiar os olhos.

4.2 Filmes finos de a-C:H depositados por plasma de metano em um reator de catodo oco

A caracterização óptica dos filmes depositados por plasmas de metano em um eletrodo de catodo oco foi realizada "ex-situ". Isso se deve ao fato da placa superior do catodo oco obstruir a passagem do feixe de laser necessário para a realização da medida da reflectância do filme em crescimento. Por essa razão, a caracterização foi realizada através da reflectometria ótica dos experimentos de erosão por plasmas de N_2 (e a tensão de autopolarização fixa em $V_B = -300$); em um eletrodo de catodo simples. Esses procedimentos foram discutidos em mais detalhes na seção 3.2. O esquema experimental para o sistema de deposição por plasmas de catodo oco é ilustrado pela figura 3.5 na seção 3.1. Todos os filmes depositados por plasma de

catodo oco em nossos experimentos, foram depositados por atmosferas de metano puro, a uma pressão de 50 mTorr.

4.2.1 Ajuste das curvas de erosão por plasma de N_2

A figura 4.10 mostra curvas típicas da reflectância em função do tempo para filmes de a-C:H erodidos por plasma de N_2 em um eletrodo de catodo simples a $V_B = -300V$ e a pressão de 50 mTorr, de filmes previamente depositados por plasma de catodo oco a tensões de autopolarização variáveis.

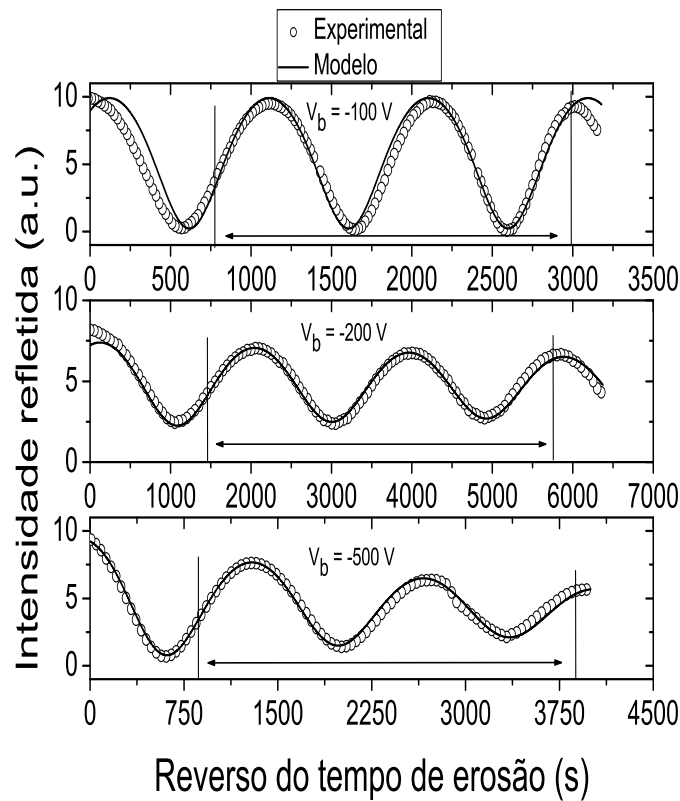


Figura 4.10: Reflectância da erosão realizada por plasma de N_2 , em um eletrodo de catodo simples a $V_B = -300V$ e a pressão de 50mTorr, de amostras depositadas por plasma de catodo oco a tensões de autopolarização variáveis.

Mais uma vez a parte interna da curva corresponde à região de pontos utilizados no ajuste por mínimos quadrados.

4.2.2 Constantes ópticas para filmes de a-C:H depositados por um eletrodo de catodo oco

A figura 4.11 mostra a variação do índice de refração em função de V_B , para filmes depositados por plasmas de catodo oco.

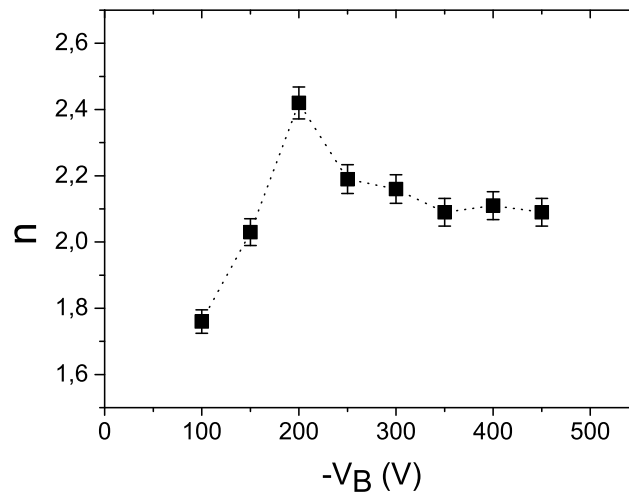


Figura 4.11: Variação do índice de refração em função de V_B , para filmes depositados por plasmas de catodo oco, em atmosferas de 50 mTorr de CH_4 .

Como pode ser observado na figura 4.11, acontece um aumento acentuado no valor do índice de refração para baixos valores da tensão de autopolarização, até atingir um valor máximo em $V_B = -200V$. Essa figura também mostra que a curva do índice de refração em função de V_B para os filmes depositados por plasmas de catodo oco possui um pico agudo. Tal comportamento assemelha-se ao resultado apresentado por Sattel e colaboradores [52], em filmes de ta-C:H (carbono amorfo hidrogenado altamente tetraédrico) depositados por feixe de plasma. Enquanto que, para os filmes depositados por plasmas de catodo único, a curva do índice de refração

em função de V_B (figura 4.5), possui uma tendência a saturação. Isto possivelmente acontece devido a maior densidade do plasma nos experimentos de catodo oco (efeito catodo oco [21]) em relação aos experimentos de catodo único. Este processo acarreta em um maior rearranjo estrutural para o caso de filmes depositados por plasmas de catodo-oco. Este rearranjo estrutural é responsável pela formação de ligações C-C, para esses filmes [52]. As ligações C-C são as responsáveis pela formação de fases densas sp^2 gráficas e sp^3 tipo diamante. E segundo Casiraghi e colaboradores [11], o aumento do valor do índice de refração está ligado a um aumento na densidade do filme. Sendo assim, provavelmente os filmes produzidos por plasmas de catodo oco devem ser mais densos que os filmes produzidos via PECVD usual.

Após este valor máximo do índice de refração em $V_B = -200V$ para os filmes produzidos por plasmas de catodo oco, observa-se uma forte diminuição. À partir do valor de $V_B = -350V$, acontece uma tendência a saturação.

A figura 4.12 mostra a variação do coeficiente de extinção k em função da tensão de autopolarização, para filmes depositados por plasmas de catodo oco.

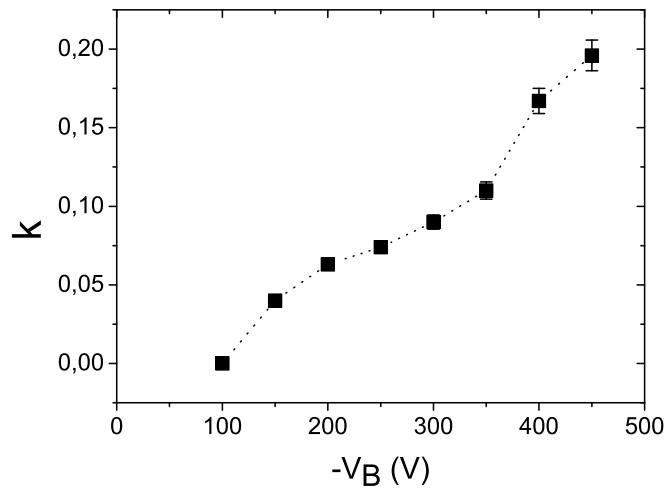


Figura 4.12: Variação do coeficiente de extinção em função de V_B , para filmes depositados por plasmas de catodo oco, em atmosferas de 50 mTorr de metano.

A figura 4.12 mostra que o coeficiente de extinção aumenta continuamente em

toda a faixa de tensão de autopolarização, indicando um crescimento contínuo do caráter sp^2 do filme, assim como no caso dos experimentos de catodo simples. A fração de átomos de carbono sp^2 sempre aumenta, mesmo na faixa em que o índice de refração permanece constante. Isso indica que as ligações sp^2 também devem contribuir para o intercruzamento do reticulado amorfo.

A figura 4.13 mostra a variação de n e k em função de V_B , para filmes depositados utilizando experimentos de catodo oco.

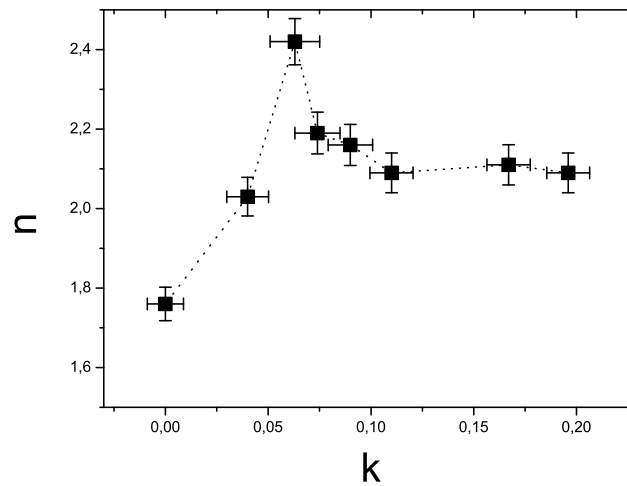


Figura 4.13: Variação do índice de refração em função do coeficiente de extinção, para filmes depositados por plasmas de catodo oco.

Como pode ser observado na figura 4.13, acontece um aumento acentuado dos valores do índice de refração para valores baixos do coeficiente de extinção até atingir um valor máximo em $k = 0,075$. É interessante ressaltar que este máximo ocorre em uma região relativamente estreita de V_B . E que nesta região de k , o índice de refração dos filmes depositados por plasmas de catodo simples é baixo. Portanto o pico observado não deve corresponder ao aumento da formação de ligações carbono-carbono por desidrogenação por impacto de íons.

Talvez seja mais correto especular que, neste caso, deva estar operando um mecanismo do tipo subimplantação. A pequena variação do coeficiente de extinção na

região do pico é compatível com esta hipótese. Adicionalmente, na região do pico há uma desaceleração desta variação, que retoma a sua taxa de crescimento após o pico.

A curva n versus k assume o comportamento de saturação para filmes depositados por plasmas de catodo oco a valores da tensão de autopolarização acima de -300 V. Esse comportamento é análogo ao dos filmes depositados por plasmas de catodo simples.

A figura 4.14 mostra a variação da taxa de erosão em função da tensão de autopolarização, para filmes depositados por plasmas de catodo oco.

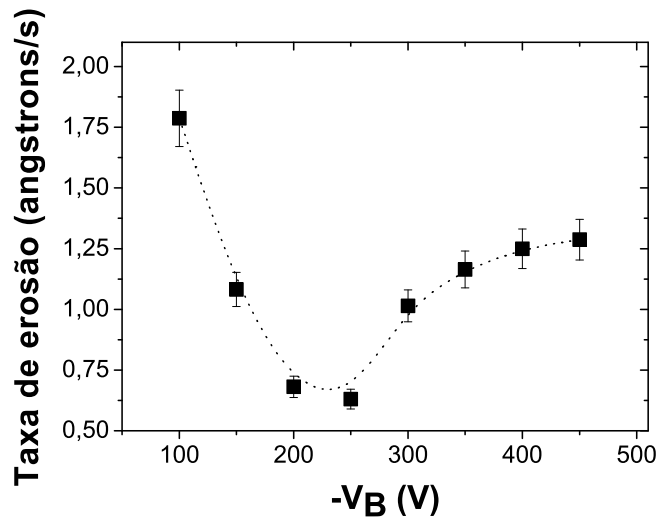


Figura 4.14: Variação da taxa de erosão em função da tensão de autopolarização, para filmes depositados por plasmas de catodo oco.

Assim como mostra a figura 4.14, a taxa de erosão em função de V_B possui um forte decréscimo para valores baixos de V_B , até atingir um valor mínimo para $V_B = -250V$. Este valor mínimo para a taxa de erosão, acontece justamente na região em que o valor da tensão de autopolarização possui um valor máximo. Tal comportamento pode estar relacionado a alta densidade do filme, pois justamente para o filme depositado neste valor de V_B , o índice de refração possui o seu valor máximo. E como consta no trabalho de Casiraghi e colaboradores [11], o quadrado

do índice de refração é proporcional a densidade dos filmes de a-C:H. Em seguida, os valores para a taxa de erosão apresentam um aumento até saturar em aproximadamente em $V_B = -400V$.

A figura 4.15 mostra a variação da taxa de deposição em função da tensão de autopolarização, para filmes depositados por plasmas de catodo oco. A taxa de deposição para os experimentos de deposição por plasmas de catodo oco foi obtida através da expressão $G = d_{erosão}/\tau_{deposição}$. Onde $d_{erosão}$ é a espessura medida durante experimentos de erosão por plasmas de N_2 (com V_B fixa em -300V). A espessura $d_{erosão}$ foi encontrada através da taxa de erosão E e do tempo total em que o filme foi erodido $\tau_{erosão}$, pois $d_{erosão} = E \cdot \tau_{erosão}$.

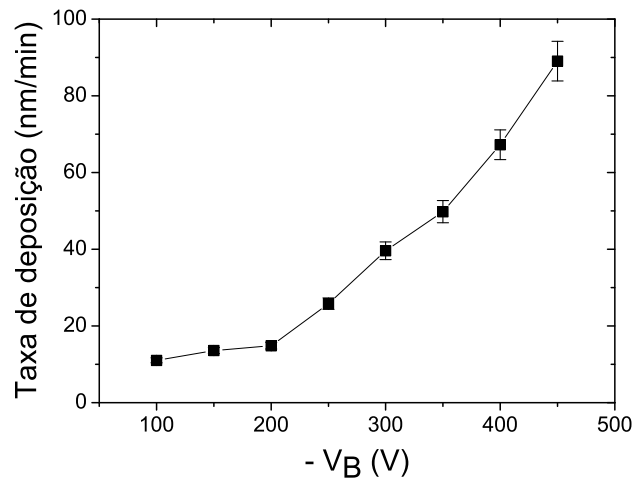


Figura 4.15: Variação da taxa de deposição em função da tensão de autopolarização, para filmes depositados por plasmas de catodo oco.

Como pode ser observado na figura 4.15, a taxa de deposição aumenta continuamente em toda a faixa de tensão de autopolarização. Observando-se um aumento mais lento para os valores da taxa de deposição em função de V_B para a faixa em que a tensão de autopolarização possui valores baixos. Após $V_B = -250V$, o aumento da taxa de deposição em função de V_B fica mais acentuado.

4.3 Discussão

4.3.1 Plasmas de metano - PECVD usual

Em primeiro lugar será considerada a variação do índice de refração. Observa-se que, em função de V_B , o índice de refração tem um forte aumento inicial seguido de uma tendência à saturação, antes de ter uma forte redução para valores de V_B mais alto. Resultados anteriores ([11] e [12]) sugerem que o índice de refração é fortemente correlacionado com o valor da densidade dos filmes. Portanto, os resultados de índice de refração podem ser lidos como um aumento inicial da densidade, seguido por uma região de densidade aproximadamente constante, até atingir uma forte queda.

Especulando sobre a relação entre a variação de densidade com o processo de crescimento, pode-se atribuir o aumento inicial da densidade à crescente desidrogenação do filme pelo aumento da energia e da corrente dos íons bombardeantes, como consequência do aumento de V_B , e o estabelecimento de ligações C-C. Uma vez que a taxa de queda da concentração de H reduz-se para valores de V_B intermediários [16], a taxa de formação de ligações C-C deve reduzir também, levando à saturação da densidade e conseqüentemente do índice de refração. Para valores maiores de V_B a redução do índice de refração, ou redução na densidade, deve ser atribuída ao processo de erosão, que compete com o crescimento, proveniente da elevada energia e corrente dos íons bombardeantes (consequência dos altos valores de V_B). Uma vez que a fração de hidrogênio nos filmes depositados com maior V_B não aumenta, a redução da densidade deve ser associada à geração de uma estrutura porosa, proveniente do processo de erosão (geração de danos).

A variação do coeficiente de extinção também traz informação das alterações estruturais nos filmes de a-C:H. Os valores do coeficiente de extinção k crescem continuamente com V_B , aumentando a taxa de variação para valores mais altos de V_B (este aumento em k é relacionado com o aumento da absorção de luz pelo filme). Este comportamento deve ser atribuído a um aumento da fração de C sp^2 , que ocorre com o aumento do tamanho e / ou do número de aglomerados de C sp^2 presentes na amostra. É interessante ressaltar a região de menores valores de V_B , da região com n alto, apresenta valores relativamente baixos de k , indicando a possibilidade de haver presença dos aglomerados sp^3 mencionados por Tamor e colaboradores [10]

nesta região.

A variação da taxa de deposição observada apresenta três regimes distintos de variação. Inicialmente apresenta um aumento linear até um valor de $V_B = -400V$ (região I). Para valores da tensão de autopolarização entre $-400V$ a $-800V$ (região II) o aumento da taxa de deposição diminui. Para valores da tensão de autopolarização maiores que $-700V$ (Região III) a taxa de deposição cai abruptamente. Especulamos que: Na região I, O aumento da taxa de deposição é dominada pela desidrogenação do filme, propiciada principalmente pelo bombardeamento iônico. Na região II, o índice de refração mostra que há um limite para a formação de ligações C-C (saturação de n). O aumento deve ser propiciado pelo aumento da incidência de radicais neutros; consequência do aumento da potência. Na região III, a taxa de deposição decresce, em consequência do processo de erosão, que nessa região passa a ser relevante. A erosão do filme decorre do aumento da energia e corrente de íons bombardeantes. Nesta região, a erosão sobrepuja em importância os outros processos. Deve se ressaltar que os três processos mencionados devem atuar nas três regiões citadas acima.

A figura 4.16 mostra a variação do inverso da taxa de erosão em função da tensão de autopolarização obtida através dos experimentos de erosão por plasmas da mistura N_2 75% - H_2 25% a uma pressão de 50 mTorr.

Onde o inverso da taxa de erosão tem um comportamento crescente até $-300V$, na faixa de $-300V$ a $-500V$ satura; aproximadamente na mesma faixa em que o índice de refração satura, e em seguida começa a cair. À partir de $-800V$ o inverso da taxa de erosão diminui acentuadamente.

Todos os experimentos de erosão sempre foram realizados com os mesmos parâmetros ($\%H$, pressão e V_B). Por esse motivo a variação da taxa de erosão deve estar relacionada com parâmetros estruturais do filme. O fator mais importante deve ser a densidade [46]. Por este motivo, espera-se que a taxa de erosão seja inversamente proporcional a densidade. A comparação das curvas do índice de refração n e do inverso da taxa de erosão $1/E$ constitui-se em teste para a afirmativa acima.

A figura 4.17 mostra a variação do índice de refração e do inverso da taxa de erosão em função da tensão de autopolarização obtida através dos experimentos de deposição por plasmas de metano.

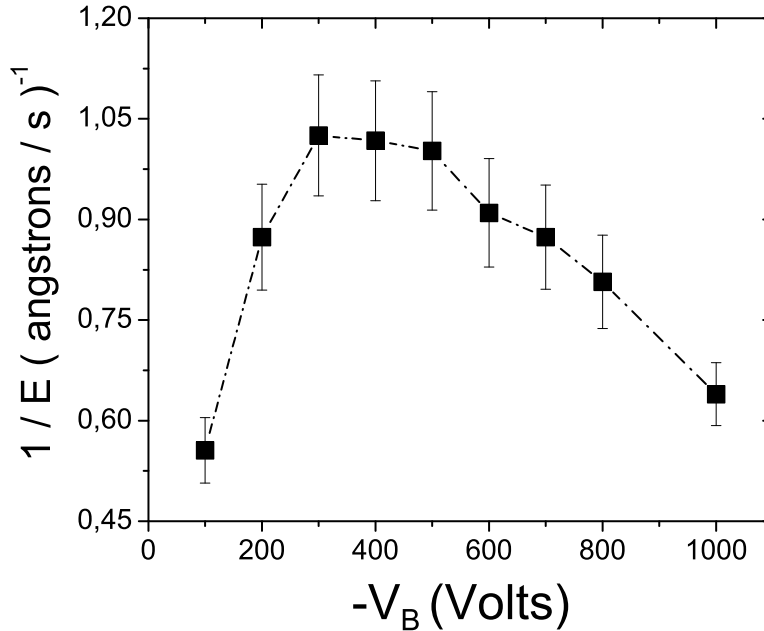


Figura 4.16: Variação do inverso da taxa de erosão em função da tensão de autopolarização obtida através dos experimentos de de erosão por plasmas da mistura N_2 75% - H_2 25%. A linha é somente para guiar os olhos.

Este gráfico nos mostra claramente, que o inverso da taxa de erosão tem o comportamento similar ao do índice de refração. Ou seja, pode se supor que a taxa de erosão é inversamente proporcional ao índice de refração, e portanto, a densidade.

4.3.2 Comparação entre filmes produzidos por plasmas de catodo simples e por plasmas de catodo oco

O gráfico do índice de refração em função do coeficiente de extinção, para os dois métodos de deposição é mostrado na figura 4.18. O gráfico evidencia a já mencionada densificação dos filmes (alto valor de n). Adicionalmente, pode-se também observar que, pelo menos do ponto de vista de n e k , os filmes obtidos pelos dois métodos apresentam a mesma estrutura, para valores de k superiores a 0,1. É importante

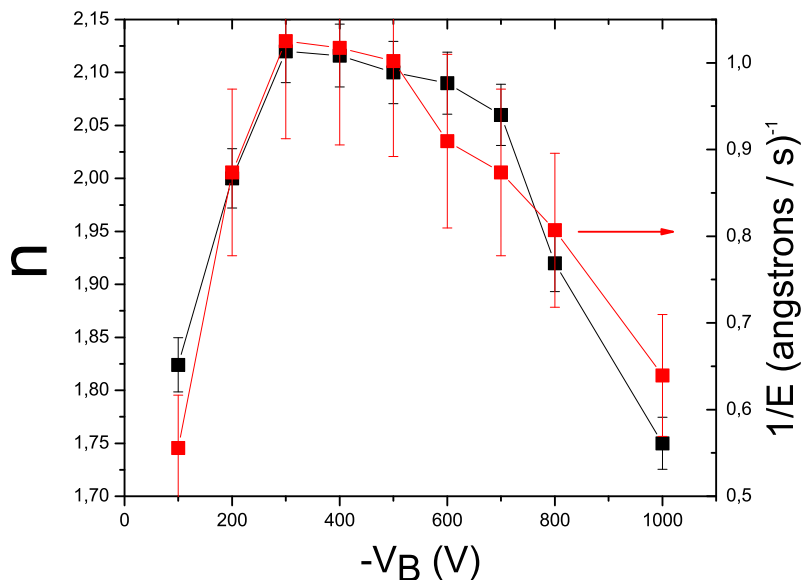


Figura 4.17: Variação do índice de refração e do inverso da taxa de erosão em função da tensão de autopolarização obtida através dos experimentos de deposição por plasmas de catodo único. A linha é somente para guiar os olhos.

ressaltar que, apesar de mostrarem a mesma variação no gráfico n versus k , estes filmes foram obtidos com valores da tensão de autopolarização bastante diferentes. A faixa de k entre 0,1 e 0,2 equivale a $-250V < V_B < -800V$, para filmes depositados por plasmas de catodo simples, e $-350V < V_B < -450V$ para filmes obtidos por plasmas de catodo oco.

Taxa de deposição

A figura 4.19 mostra a variação da taxa de deposição em função de V_B obtida através de plasmas de catodo simples e oco.

A figura 4.19, mostra as diferenças entre as curvas da taxa de deposição em função da tensão de autopolarização para os casos dos experimentos de catodo simples e catodo oco. As taxas de deposição de filmes depositados por plasmas de catodo oco serem maiores do que as taxas de deposição de filmes depositados por plasmas

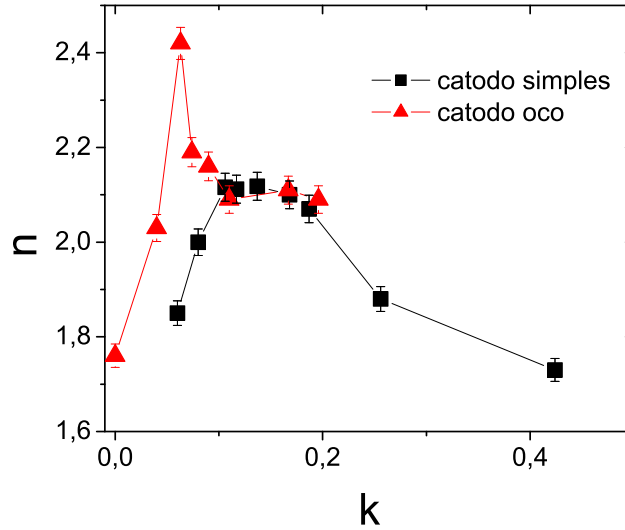


Figura 4.18: Variação do índice de refração em função do coeficiente de extinção, para filmes depositados por plasmas de catodo único, e catodo oco. As linhas são somente para guiar os olhos.

de catodo simples. Isto se deve principalmente à maior absorção de energia pelos plasmas de catodo oco, provavelmente resultante do aumento da temperatura dos elétrons do plasma [21] e [22]. Em segundo lugar, as diferem em comportamento. A curva relativa a plasmas de catodo oco tem concavidade voltada para cima, com derivada sempre crescente. Na curva de catodo simples, este comportamento é quebrado por uma redução da inclinação em $V_B \approx -400V$, e uma forte queda a partir de $V_B \approx -700V$. Este ultimo comportamento deve ser advindo do aparecimento de erosão pelos íons do plasma, devido aos maiores valores de energia dos mesmos, devido ao grande valor de V_B [16].

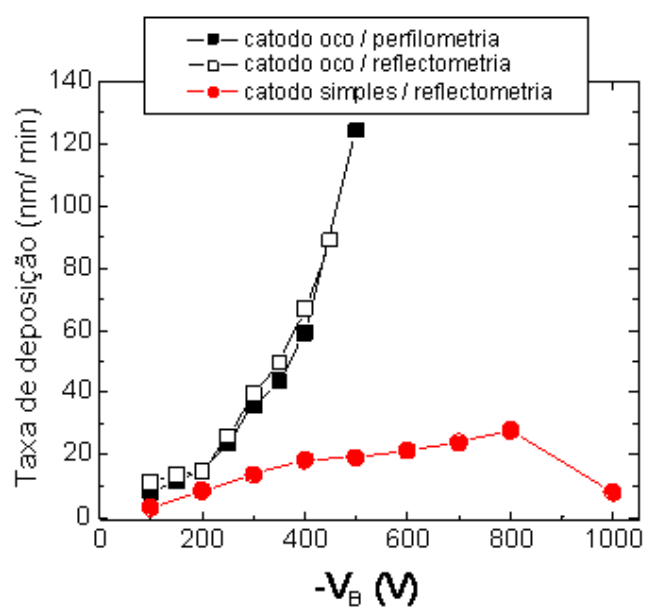


Figura 4.19: Comparação da variação da taxa de deposição em função da tensão de autopolarização entre filmes depositados por plasmas de catodo simples, e catodo-oco, em uma atmosfera de 50 mTorr de metano [53]. As linhas, são somente para guiar os olhos.

Capítulo 5

Sistemática para a caracterização de filmes de a-C:H por constantes ópticas de comprimento de onda único

5.1 Caracterização de filmes de a-C:H por constantes ópticas e uma teoria de meio efetivo

5.1.1 Constantes dielétricas de filmes finos obtidas por constantes ópticas e frações volumétricas

Neste capítulo será apresentado uma sistemática para caracterização estrutural de filmes de a-C:H depositados por plasma através de suas constantes ópticas n e k , determinadas através de um laser de 633 nm de comprimento de onda. A sistemática é baseada na suposição que a estrutura dos filmes de a-C:H é composta por três fases: uma fase altamente hidrogenada, transparente e macia, formada predominantemente por C sp^3 , a fase tipo-polímero (TP); uma fase densa e transparente formada por aglomerados de C sp^3 , a fase tipo diamante (TD); e uma fase que absorve luz e densa, formada por aglomerados de C sp^2 , a fase tipo-grafite (TG).

Duas séries de filmes foram estudadas. A primeira série de filmes foi a mesma obtida na seção 4.1 (via rf-PECVD usual por plasmas de metano). E a outra série, foi a mesma obtida na seção 4.2 (via rf-PECVD por plasmas de catodo oco).

A composição de fases dos filmes de a-C:H é determinada pelo uso de uma teoria de meio efetivo de três componentes. Uma teoria do meio efetivo (TME) são modelos físicos que descrevem propriedades macroscópicas de um meio baseado nas propriedades e frações relativas de seus componentes [54] e [55]. Em nosso trabalho, foi utilizada uma teoria de meio efetivo proposta por Jaynnavar e Kumar [56], que consiste em uma generalização da teoria de meio efetivo de três componentes da bem conhecida aproximação de meio efetivo de Bruggeman. A teoria de meio efetivo de Bruggeman generalizada de três componentes é expressa por [56]

$$\left(\frac{\epsilon_{TP}}{\epsilon^*}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\epsilon^* - A}{\epsilon_{TP} - A}\right)^{\alpha} \left(\frac{\epsilon^* - B}{\epsilon_{TP} - B}\right)^{\beta} = x_{TP}^{\frac{3}{2}} \quad (5.1)$$

com

$$\alpha = \frac{\left(A + \frac{\epsilon_{TD}}{2}\right) \left(A + \frac{\epsilon_{TG}}{2}\right)}{A(A - B)}$$

$$\beta = \frac{\left(B + \frac{\epsilon_{TD}}{2}\right) \left(B + \frac{\epsilon_{TG}}{2}\right)}{B(B - A)}$$

e

$$A = \frac{1}{4} [\epsilon_{TD} (2x_{TD} - x_{TG}) + \epsilon_{TG} (2x_{TG} - x_{TD})] \\ + \frac{1}{4} \sqrt{[\epsilon_{TD} (2x_{TD} - x_{TG}) + \epsilon_{TG} (2x_{TG} - x_{TD})]^2 + 8\epsilon_{TD}\epsilon_{TG}}$$

$$B = \frac{1}{4} [\epsilon_{TD} (2x_{TD} - x_{TG}) + \epsilon_{TG} (2x_{TG} - x_{TD})] \\ - \frac{1}{4} \sqrt{[\epsilon_{TD} (2x_{TD} - x_{TG}) + \epsilon_{TG} (2x_{TG} - x_{TD})]^2 + 8\epsilon_{TD}\epsilon_{TG}}$$

Onde x_{TP} é a fração volumétrica da fase tipo-polímero, $x_{TD} = 1 - x_{TG}$ é a fração volumétrica da fase tipo diamante e x_{TG} é a fração volumétrica da fase tipo grafite, ambas na fase densa (fase não-polimérica), onde $x_{TD} + x_{TG} = 1$.

As constantes ópticas ϵ_{TP} , ϵ_{TD} e ϵ_{TG} foram obtidas de materiais de referência. A constante ϵ_{TP} , foi obtida através da extrapolação da curva do índice de refração versus V_b (figura 4.5) para $V_B = 0$ ($\epsilon_{TP} = 2,92$). A constante ϵ_{TD} foi tomada como sendo a do diamante cristalino ($\epsilon_{TD} = 5,81$), e a constante ϵ_{TG} foi tomada como sendo a de um filme de a-C:H tipo grafite, de alta densidade, relatado por Singh e colaboradores [54] ($\epsilon_{TG} = 5,89 + i2,27$).

As constantes ópticas das duas séries de filmes são mostradas na figura 5.1. Os dados são plotados como curvas $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ versus $\epsilon_2 = nk$, que são respectivamente a parte real e imaginária da permissividade elétrica dos filmes ($\epsilon^* = \epsilon_1 + i\epsilon_2$).

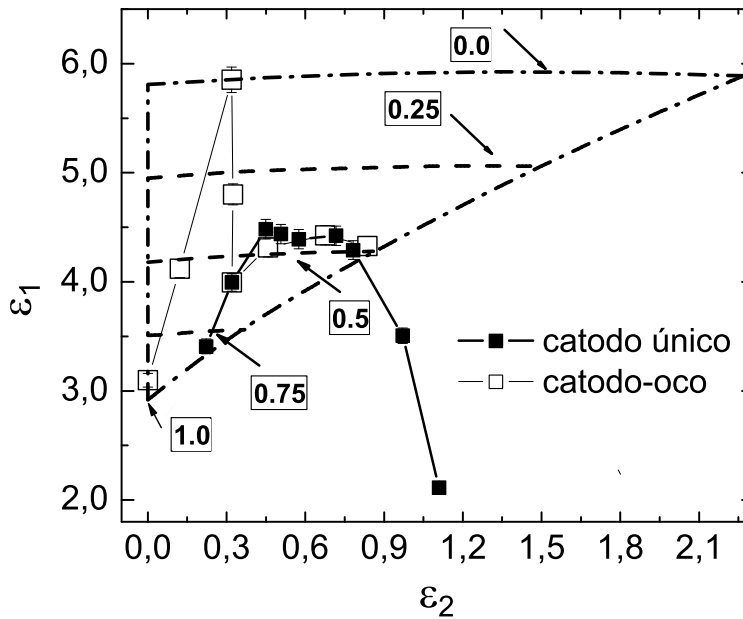


Figura 5.1: Curvas ϵ_1 versus ϵ_2 para as séries de filmes estudados. As linhas pontilhadas indicam os contornos da TME usada. Os rótulos indicam a fração tipo polímero em contornos constantes dessa quantidade.

O gráfico mostrado na figura 5.1 foi realizado para facilitar a comparação com a teoria de meio efetivo utilizada. Para as duas curvas mostradas na figura 5.1, o aumento de ϵ_2 corresponde ao aumento da tensão de autopolarização. A curva correspondente aos filmes depositados via PECVD usual, mostram um grande aumento de ϵ_1 para baixos valores de ϵ_2 . Em seguida, a curva mostra tendência a saturação. Esse comportamento é similar a saturação do índice de refração com o aumento da tensão de autopolarização mostrado previamente para filmes de a-C:H depositados por plasmas, [12], Durand-Drouhin [48]. Em seguida ela mostra uma forte queda em ϵ_1 para altos valores de ϵ_2 , indicando uma forte redução na densidade. Especulamos que esta redução deva ser atribuída à formação de poros devido ao bombardeamento de íons com energias muito altas. Estes dois pontos se situam fora da região coberta pela teoria de meio efetivo usada.

A figura 5.1 também mostra a curva correspondente aos filmes depositados por plasmas de catodo oco. Essa curva mostra um máximo estreito em ϵ_1 , para baixos valores de ϵ_2 , correspondendo aos valores da tensão de autopolarização variando de 100 a 250V. Este comportamento é semelhante ao obtido por Sattle e colaboradores [52] para a variação do índice de refração com a energia dos íons durante a deposição de filmes de carbono altamente tetraédricos (ta-C:H). Sattle e colaboradores observaram um máximo estreito para o índice de refração próximo ao valor da energia de 100 eV. Este máximo estreito é uma evidência muito clara do desenvolvimento de uma grande fração de uma fase densa, pouco absorvente, ou fase tipo diamante. Para valores altos de ϵ_2 , correspondendo aos valores da tensão de autopolarização maiores que 250V, a deposição via PECVD por plasmas de catodo oco, mostra uma saturação, com seus pontos experimentais superpostos aos pontos da PECVD via metano do catodo simples.

Na figura 5.1, as linhas ponto-tracejadas representam os limites (contornos) da variação da permissividade elétrica, determinados através da TME utilizada [55]. A linha vertical a esquerda ($\epsilon_2 = 0$), corresponde a $x_{TD} = 1$ e x_{TP} variando de 0 a 1 com o aumento de ϵ_1 . A linha superior corresponde a $x_{TP} = 0$, e x_{TG} (x_{TD}) variando de 0 (1) a 1 (0), com o aumento de ϵ_1 . As três curvas tracejadas são contornos x_{TP} constantes, com o aumento (diminuição) de x_{TG} (x_{TD}) com o aumento de ϵ_2 .

5.1.2 Evolucao estrutural dos filmes de a-C:H a partir das constantes opticas e das fracoes volumetricas

Para conseguir uma informação mais detalhada da composição de fases dos filmes, foi determinada a fração volumétrica de cada fase resolvendo numericamente a equação 5.1, para o par (ϵ_1, ϵ_2) de cada filme, obtendo-se dessa maneira o par (x_{TP}, x_{TD}) . Por essa razão, é possível calcular a fração volumétrica de cada fase:

$$\begin{aligned} f_{TP} &= x_{TP} \\ f_{TD} &= x_{TD}(1 - x_{TP}) \\ f_{TG} &= (1 - x_{TP})(1 - x_{TD}) \end{aligned} \quad (5.2)$$

Onde $(1 - x_{TP})$ é a fração volumétrica da fase não polimérica. Dessa forma, foram determinadas as frações tipo-polímero, tipo diamante e tipo-grafite correspondendo a cada ponto presente na região em que a teoria de meio efetivo cobre (os dois últimos pontos da curva de PECVD usual foram excuídos dessa análise).

Os resultados são mostrados na figura 5.2, como curvas de fração volumétrica (tipo diamante, tipo polímero e tipo grafite) versus tensão de autopolarização V_B . Com o objetivo de tornar a comparação mais fácil, as curvas da fração volumétrica de cada fase foram feitas em gráficos separados, contendo dados das duas séries de filmes.

A partir da figura 5.2, podemos observar que a fração tipo diamante dos nossos filmes é bem baixa para uma tensão de autopolarização de -100V. Em seguida tem um comportamento crescente, sendo que, no caso do catodo oco, foi encontrado um pico acentuado no valor de 85% de fração tipo diamante para $V_B = -250V$. Este é o mesmo valor de V_B em que o índice de refração encontrado em nossos experimentos, possui um pico de máximo. Em seguida, os valores da fração tipo diamante para os filmes produzidos por plasmas de catodo oco, apresentam uma forte queda, chegando a valores próximos a zero bem antes do que os filmes produzidos via PECVD usual. Para os filmes depositados via PECVD usual, a fração tipo diamante possui um máximo localizado em $V_B = -300V$. Essa variação é similar aquela relatada por Tamor e colaboradores [9] para a fração de C sp^3 não hidrogenada em

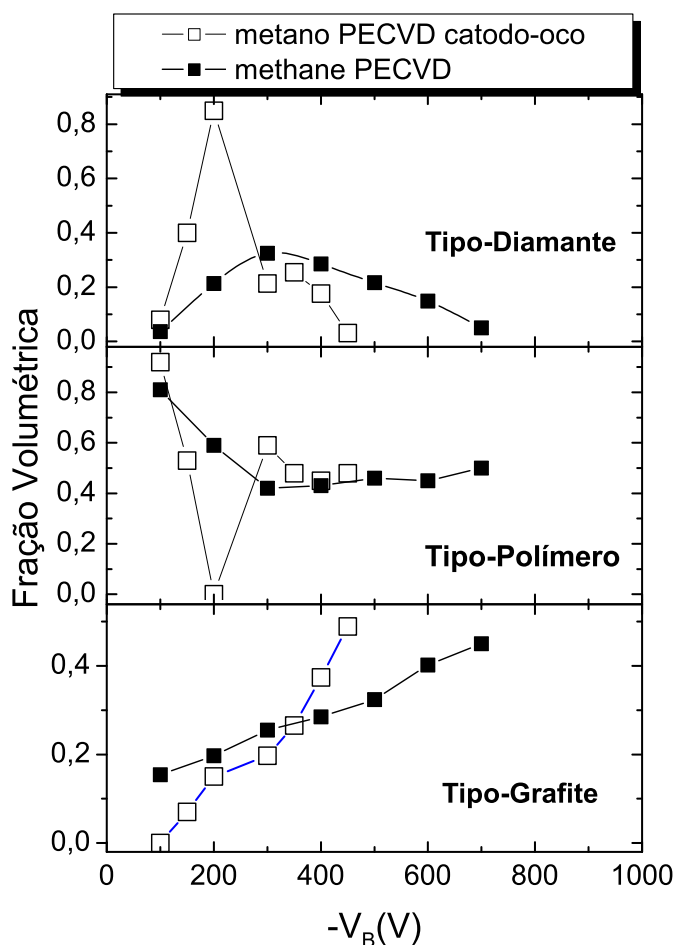


Figura 5.2: Frações tipo diamante, tipo polímero e tipo grafite em função da tensão de autopolarização. As linhas são apenas para guiar os olhos.

filmes depositados por PECVD de plasmas de metano, determinados por ressonância magnética nuclear de ^{13}C . Nesse trabalho Tamor e colaboradores relataram um pico de máximo largo para a fração de $C sp^3$ não hidrogenada, em $V_B \approx -300V$. Após este máximo, acontece uma queda bem mais suave do que para o caso dos filmes depositados via plasmas de catodo oco.

Na figura 5.2, pode ser observado que o principal fator na densificação (aumento do índice de refração) dos filmes pelo aumento da tensão de autopolarização, é a diminuição da fração tipo polímero. Ela possui valores altos para valores baixos

de V_B , para ambas as séries de filmes, variando entre valores de 80% a 90%. Para valores mais altos da tensão de autopolarização, a curva da fração tipo polímero diminui, sendo que para filmes depositados por plasmas de catodo-oco, observa-se uma queda brusca, chegando a zero de fração tipo polímero para um valor de tensão de autopolarização de $-250V$, que é o mesmo valor para V_B em que a fração tipo diamante é máxima. Após este valor mínimo para filmes depositados por plasmas de catodo-oco, a fração tipo polímero cresce bruscamente. Em seguida, ela segue uma tendência a saturação. Para os filmes produzidos por PECVD usual, a fração tipo polímero cai até atingir um mínimo em $V_B = -300V$. Em seguida, para valores maiores segue uma tendência a saturação. Este comportamento corresponde ao observado para a concentração de hidrogênio e a inclinação do fundo fotoluminescente do espectro Raman nos filmes obtidos por Tamor e colaboradores [10]. A fração tipo grafite, como pode ser observado na figura 5.2, possui um comportamento sempre crescente para todos os casos. Isto está de acordo com o aumento da razão I_D/I_G e da largura da banda G (ω_G), medidas via espectroscopia Raman (vide seção 2.4.1).

A comparação das curvas ϵ_1 versus ϵ_2 (figura 5.1) nos permite descrever qualitativamente a variação da composição de fases dos filmes. Primeiramente, o rápido aumento inicial dos valores de ϵ_1 para filmes depositados por PECVD usual, parece ser devido principalmente a redução da fração tipo polímero. A parte em que as curvas saturam, com o aumento de ϵ_2 , corresponde ao aumento da fração tipo grafite, às custas da fração tipo diamante, para uma fração tipo polímero quase constante. Para filmes depositados via PECVD por plasmas de catodo oco, o pico de máximo agudo observado para ϵ_1 , corresponde a um mínimo agudo da fração volumétrica tipo polímero, a qual acontece para uma pequena variação de ϵ_2 . Assim, o pico de máximo agudo de ϵ_1 deve corresponder a um rearranjo estrutural da fração tipo polímero para uma estrutura predominantemente tipo diamante, e com o aumento de ϵ_2 , a fração tipo polímero volta a aumentar. Para valores altos de ϵ_2 , também acontece uma saturação da fase tipo polímero, assim como nas curvas dos filmes depositados por PECVD usual.

5.2 Constantes ópticas de filmes de a-C:H depositados em atmosferas de metano diluídas com hidrogênio

Foi realizado um estudo considerando o comportamento das constantes ópticas dos filmes de a-C:H obtidos através da diluição de metano com hidrogênio, com parâmetros de deposição similares aos utilizados nos filmes de carbono com coeficiente de atrito ultra-baixo ([57] e [58]). Através desses experimentos visamos contribuir para o estudo nas variações estruturais observadas nestes filmes. Filmes com essa característica são excelentes revestimentos anti-atrito e anti-desgaste, possuindo assim, aplicação direta na indústria.

A figura 5.3 mostra a variação do índice de refração em função da fração de H_2 em experimentos de deposição por plasmas de metano diluídos por H_2 . Todos os experimentos foram realizados a 50 mTorr e a $V_b = -500V$.

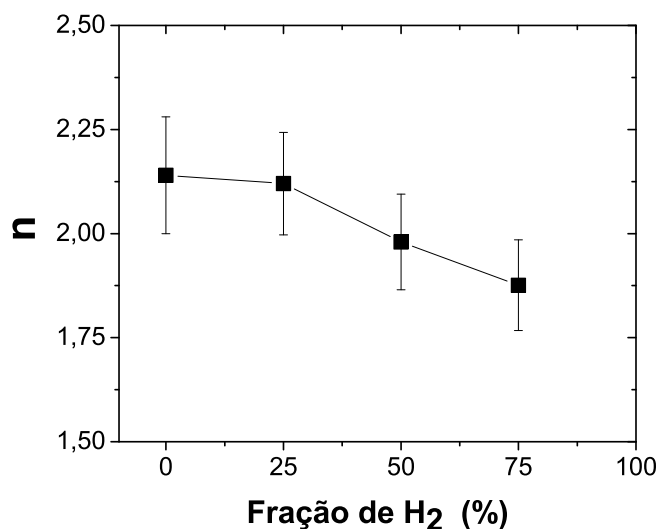


Figura 5.3: Variação do índice de refração em função da fração de H_2 . A linha é somente para guiar os olhos.

A figura 5.4 mostra a variação do coeficiente de extinção em função da fração de

H_2 em experimentos de deposição por plasmas de metano diluídos por H_2 . Esta figura mostra que os valores do coeficiente de extinção não apresentaram uma variação com o aumento da fração de hidrogênio. O que deve indicar que a quantidade de ligações sp^2 nos filmes não variaram muito com a adição de hidrogênio a atmosfera de deposição.

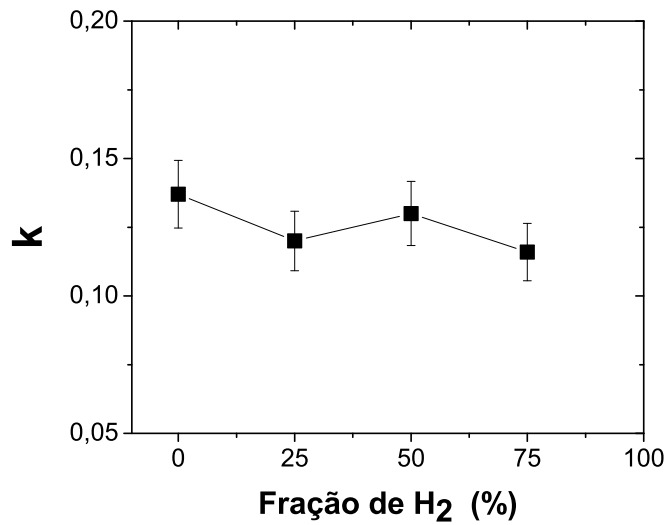


Figura 5.4: Variação do coeficiente de extinção em função da fração de H_2 . A linha é somente para guiar os olhos.

A figura 5.5 mostra a variação da taxa de deposição em função da fração de H_2 . Esta curva mostra que a taxa de deposição possui um comportamento sempre decrescente.

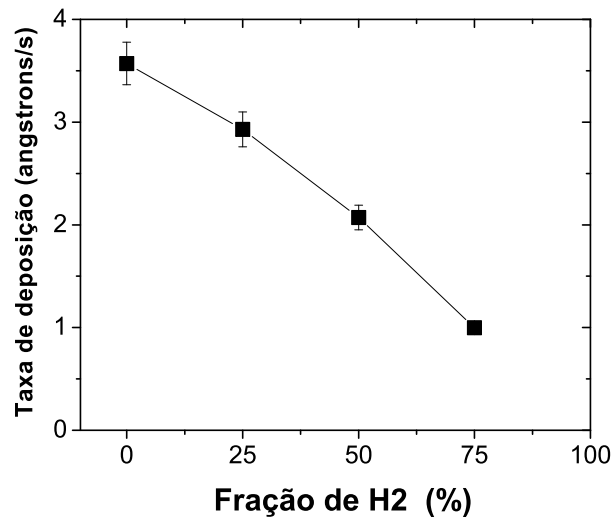


Figura 5.5: Variação da taxa de deposição em função da fração de H_2 . A linha é somente para guiar os olhos.

A figura 5.6 mostra a curva ϵ_1 versus ϵ_2 para todos os experimentos realizados em nosso laboratório, incluindo as deposições por plasmas de metano diluídos com hidrogênio. Até 25% a curva de ϵ_1 versus ϵ_2 praticamente coincide com os experimentos anteriormente discutidos (PECVD usual e a catodo oco com metano puro). Para valores superiores da fração de H_2 , esta curva se aproxima muito da região polimérica ($c=1,0$) e se afasta da região tipo diamante. Parece haver um aumento da fração tipo polímero e uma redução sensível da fração tipo diamante.

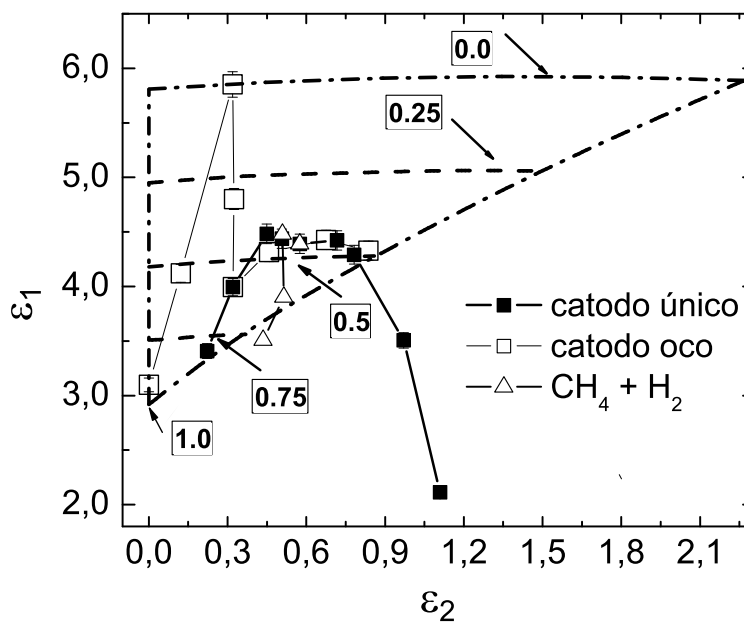


Figura 5.6: Curvas ϵ_1 versus ϵ_2 para as séries de filmes estudados, incluindo os filmes depositados por plasmas de CH_4 diluídos com H_2 . As linhas ponto tracejadas indicam os contornos da TME utilizada. Os rótulos indicam a fração tipo polímero em contornos constantes dessa quantidade.

Capítulo 6

Conclusões

- Neste tese foi estudada a caracterização óptica in-situ de filmes de a-C:H depositados por plasma. A determinação das constantes ópticas n e k de séries de filmes produzidas por plasmas de metano, a uma pressão de 50 mTorr, e tensão de autopolarização V_b variável foi realizada através de reflectometria a laser ($\lambda = 633nm$). Foram analisados filmes produzidos por PECVD. A análise das curvas de reflectância foi feita com a utilização do modelo ambiente-filme-substrato, o qual foi ajustado a uma região dos dados experimentais, que excluiu as regiões de interface com o substrato, e com o ambiente. Os resultados mais importantes estão ligados a seguir:

1 - As constantes ópticas, e as taxas de deposição ou erosão de filmes de a-C:H foram determinadas durante os experimentos de deposição em plasmas de metano, ou erosões por plasmas de $N_2 - H_2$ através da reflectometria óptica quase normal. Foi observado um acordo excelente entre o modelo e os dados experimentais e entre os valores de constantes ópticas e taxas de crescimento obtidas durante o crescimento e a erosão dos filmes finos de a-C:H. Estes resultados mostram que a técnica pode ser utilizada tanto em análises in-situ como em análises ex-situ, realizadas em outros reatores.

2 - A variação das constantes ópticas em função de V_B (crescimento e saturação de n e crescimento contínuo de k é semelhante à observada por outros pesquisadores. Adicionalmente, observamos uma queda em n para valores mais altos de V_B , que parece estar relacionada com a geração de danos por bombardeamento iônico a energias mais altas.

3 - A taxa de deposição em função de V_B indica a predominância de três regimes diferentes de crescimento: (a) Desidrogenação por bombardeio iônico e formação de ligações $C - C$ (valores baixos V_B) (b) Crescimento por radicais neutros (valores intermediários de V_B) (c) Importância crescente da erosão por bombardeamento iônico (valores altos de V_B).

4 - Obteve-se evidências de que a taxa de erosão de filmes de a-C:H por plasmas de (75% $N_2 - 25\%H_2$) é inversamente proporcional à densidade dos filmes. Este comportamento foi evidenciado pela forte correlação entre o inverso da taxa de erosão e o índice de refração dos filmes. Desta forma, a determinação da taxa de erosão por plasmas contendo nitrogênio pode-se constituir em nova e simples ferramenta para a caracterização de filmes de a-C:H.

-Os estudos de caracterização foram estendidos a filmes produzidos por plasmas de catodo oco de placas paralelas, que apresentam densidade consideravelmente superior (da ordem de dez vezes) aos plasmas de PECVD usual. Neste estudo observou-se que:

5 - Foi observado, em função de V_B , um pico agudo no índice de refração, semelhante ao apresentado na deposição de filmes de ta-C:H por deposição por feixe de plasma, indicando a presença de uma faixa de alta densidade nos filmes depositados por catodo-oco, provavelmente devida a uma elevada fração de clusters de $C sp^3$, uma vez que esta faixa corresponde a baixos valores do coeficiente de extinção k .

6 - Os dados de taxa de deposição obtidos para os filmes depositados por catodo oco mostram excelente acordo com os obtidos anteriormente por perfilometria, constituindo-se em um teste independente das técnicas utilizadas nesta tese.

- Para extrair informações estruturais das constantes ópticas dos filmes de a-C:H foi desenvolvido uma sistemática para a determinação da composição de fases dos filmes de a-C:H, utilizando uma teoria de meio efetivo. A sistemática considerou que os filmes de a-C:H são compostos por três fases: tipo polímero, tipo diamante e tipo grafite, cujas constantes ópticas foram utilizadas na teoria do meio efetivo. Dentre os resultados obtidos destacam-se:

7 - A sistemática permitiu a discussão qualitativa da variação de curvas ϵ_1 vs ϵ_2 de filmes depositados por PECVD usual e PECVD a catodo-oco.

8 - Para filmes depositados por PECVD obteve-se variações semelhantes às obtidas por outras técnicas das frações tipo-polímero (TP) (e.g. inclinação do fundo de luminescência dos espectros Raman [10]), tipo grafite (TG) (e.g. relação $\frac{I_D}{I_G}$ dos espectros de Raman), e tipo-diamante (TD) (e.g. fração não hydrogenada de C sp^3 obtida por RMN de ^{13}C [9]).

9 - Para filmes de PECVD a catodo-oco obteve-se um pico agudo na variação da fração volumétrica da fase tipo diamante em função de V_B , cujo valor atingiu 0,8, ao mesmo tempo em que a fração volumétrica da fase tipo polímero atingiu valor aproximadamente nulo, voltando a crescer para valores mais altos de V_B . Isto indica um crescimento da fase TD associado a um rearranjo estrutural, característico dos mecanismos dominados pelo processo de subimplantação.

10 - Foi observada para filmes depositados por PECVD a catodo oco a mesma forte correlação entre o inverso da taxa de erosão e o índice de refração também obtida na análise dos filmes por plasmas de catodo oco.

11 - Foi realizada a análise dos filmes de a-C:H obtidos com procedimento semelhante utilizado na deposição de filmes de a-C:H com atrito ultra baixo (ou NFC - Near Frictionless Carbon), ou seja, $V_B = -500V$, e deposição em misturas metano-hidrogênio com até 75% de hidrogênio. Os resultados indicaram um progressivo aumento, com o aumento da fração de hidrogênio, o aumento da fração TP, em detrimento da fração TD.

Bibliografia

- [1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng., **R 37**, 129 (2002);
- [2] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl, J. Appl. Phys. 54 (1983) 4590;
- [3] P. Couderc, Y. Catherine, Thin Solid Films 146 (1987) 93;
- [4] L.G. Jacobsohn, F.L. Freire, D.F. Franceschini, M.M. Lacerda, G. Mariotto, J. Vac. Sci. Technol., A 17 (1999) 545;
- [5] F.L. Freire, M.E.H.M. da Costa, L.G. Jacobsohn, D.F. Franceschini, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 125;
- [6] L.G. Jacobsohn, D.F. Franceschini, M.E.H. Maia da Costa, F.L. Freire Jr., J. Vac. Sci. Technol., A 18 (2000) 2230;
- [7] A.L.B. Neto, R.A. Santos, F.L. Freire, Thin Solid Films 293 (1997) 206;
- [8] R.O. Dillon e John A. Woollam, Phys. Rev. **B 29**, 3482 (1984);
- [9] M.A. Tamor, W.C. Vassell, K.R. Carduner, Appl. Phys. Lett. **58**, 592 (1991);
- [10] M.A. Tamor, W.C. Vassell, J. Appl. Phys **76**, 3828 (1994);
- [11] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B **72**, 085401 (2005);
- [12] T. Schwarz-Sellinger, A. von Keudell, W. Jacob, J. Appl. Phys **86**, 3968 (1999);
- [13] W. Jacob e W. Moller, appl. Phys. Lett. **63**, 1771 (1993);
- [14] D. R. Mckenzie, Rep. Prog. Phys. **59**, 1611 (1996);
- [15] A. Pastol e Y. Catherine, J. Phys. textbfD: Appl. Phys. textbf23, 799 (1990);

- [16] J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, B. Dischler, J. Appl. Phys. **65**, 3914 (1989);
- [17] J. W. Zou, K. Schimidt, K. Reichelt, K. Schmidt, B. Dischler, J. Appl. Phys. **67**, 487 (1990);
- [18] A. Grill, "Cold Plasmas for Materials Fabrication,"IEEE Press, New York, (1994);
- [19] D.F. Franceschini, "Thin Films and Nanostructures, Advances in Plasma-Grown Hydrogenated Films" **30**, 217, Academic Press, (2002);
- [20] G. Fedosenko, D. Korzec, J. Engemann, D. Lyebvedyev, H.C. Scheer, Thin Solid Films 406 (2002) 275;
- [21] L. Bardos, H. Barankova, S. Berg, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 723;
- [22] L. Bárdos, H. Baránková, S. Berg, Surface and Coat. Tech. **97**, 723 (1997);
- [23] A. Hellmich, T. Jung, A. Kielhorn, M. Rissland, Surf. Coat. Technol. 98 (1998) 154;
- [24] C.M. Horwitz, S. Borionkai, M. Gross, K. Davies, J. Vac. Sci. Technol.,A 6 (1988) 1837;
- [25] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V.S. Veerasamy, J. Robertson, Appl. Phys. Lett. **64**, 2797 (1994);
- [26] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, W. Eckstein, Phys. Rev. **B 41**, 10468 (1990);
- [27] C. Wild e P. Koidl, Appl. Phys. Lett. **54**, 6 (1989);
- [28] W. Jacob, Thin Solid Films, **326**, 1 (1998);
- [29] A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger, e W. Jacob, J. Vac. Sci. Technol. **A 19**, 101 (2001);
- [30] W. Moller, Appl. Phys. **A 56**, 527 (1993);
- [31] J. Robertson, E.P. O'Reilly, Phys. Rev. **B 35**, 2946 (1987);

- [32] Wolfgang Jacob, Achim von Keudell, e Thomas Schwarz-Selinger, Brazilian Journal of Physics, **30**, no. **3**, 5008 (2000);
- [33] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, Fundamentos da teoria eletromagnética, 4ª edição, editora Campus, (1991);
- [34] Heavens O.S, *Optical properties of thin solid films*, Dover, (1991);
- [35] Herman I., *Optical diagnostics of solid thin films*, Academic press, (1996);
- [36] Smith E., Dent G., *Modern Raman Spectroscopy - a practical approach*, John Wiley and sons, (2005);
- [37] M. Lejune, O. Durand-Drouhin, J. Henocque, R. Bouzerar, A. Zeinert, M. Benlahsen, Thin solid Films **389**, 233 (2001);
- [38] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 3ª edição, Editora Guanabara (1979);
- [39] J. Ristein, R.T. Stief e L. Ley, J. Appl. Phys. **84**, no. **7**, 3836 (1998);
- [40] J.W.A.M. Gielen, P.R.M. Kleuskens, M.C.M. van de Sanden, E.H.A. Dekempeneer e J. Meneve, J. Appl. Phys. **80**, no. **10**, 5986 (1996);
- [41] Gil Capote Rodriguez, Tese de Doutorado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, (2003);
- [42] J. Robertson, Diamond and Rel. Mater. **3**, 361 (1994);
- [43] J. Hong, A. Goulet, G. Turban, Thin Solid Films **352**, 41 (1999);
- [44] H.R. Koenig e L.I. Meissel, IBM J. Res. Dev., **14**, 276 (1970);
- [45] A. Golanski *et al.*, J. Appl. Phys. **92**, 3662 (2002);
- [46] M. Schluter, C. Hopf e W. Jacob, New Journal of Phys. **10**, 053037 (2008);
- [47] T. Schwarz-Selinger, C. Hopf, C. Sun e W. Jacob, J. Nuclear Materials **363-365**, 174 (2007);
- [48] O. Durand-Drouhin *et al.*, Diamond Relat. Mater. **9**, 752 (2000);
- [49] O. Durand-Drouhin, Lejeune, Benlahsen, J. Appl. Phys., **91**, 870 (2002);

- [50] M.L. Theye, V. Paret, A. Sadki, *Diamond Relat. Mater.* **9**, 752 (2002);
- [51] W.G. Breiland and K.P. Kilien, *J. Appl. Phys.* (78), 6375 (1995);
- [52] S. Sattel, J. Robertson e H Ehrhardt, *J. Appl. Phys.* **82**, 9 (1997);
- [53] G. Capote, L.G. Jacobson, M.D. Michel, C.M. Lepienski, A.L. Vieira, D.F. Franceschini, *Diamond Relat. Mater.* **16**, 616 (2007);
- [54] S.V. Singh, M. Creatore, R. Groenen, K. Van Hege e M.C.M. van de Sanden, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 221502 (2008);
- [55] D.E. Aspnes, *Thin solid films*, **89**, 249 (1982);
- [56] A.M. Jayannavar e N. Kumar, *Phys. Rev. B* **44**, 12014 (1991);
- [57] A. Erdemir, *Surf. and Coat. Tech.* **146-147**, 292 (2001);
- [58] A. Erdemir, M. Switala, R. Wei, P. Wilbur, *Surf. and Coat. Tech.* **50**, 17 (1991);