

Aline de Lima Vieira

**Deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado
por plasma de catodo oco**

Niterói

29 de setembro de 2009

Aline de Lima Vieira

Deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado por plasma de catodo oco

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal Fluminense para a
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Professor Dante Ferreira Franceschini Filho

Universidade Federal Fluminense
Instituto de Física

Niterói

29 de setembro de 2009

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente a Deus que me iluminou e me guiou, e que apesar de todas as tribulações, permitiu que eu o concluísse. Dedico também a minha filha recém nascida Isabela e ao meu irmão Eduardo Victor que impulsionam a minha vida, pois são as pessoas mais importantes para mim. Aos meus pais Léia e Eduardo que nunca me abandonaram em momento algum e sempre me incentivaram a continuar. A minha amiga Sabrina que conheci no Ensino Médio e desde então está presente em todos os momentos da minha vida, principalmente naqueles em que preciso de apoio. Ao meu marido Anderson pelo companheirismo e por compartilhar comigo os momentos mais felizes da minha vida. A todos os meus parentes e amigos que nunca me desampararam.

Agradecimentos

Ao meu orientador Dante Ferreira Franceschini Filho pelos ensinamentos que me passou e pelo apoio que me deu durante todo o tempo. Pelas palavras de incentivo e motivação e pelas broncas que me deu nas horas que foram necessárias.

Ao Gil Capote pela deposição e determinação da tensão interna no trabalho inicial.

Ao Maurício Lepiensi pela determinação da dureza mecânica.

Ao Fabiano Pinto Pereira pela determinação de constantes ópticas dos filmes.

Ao Hugo Milward Riani de Luna pela medida da espectroscopia de emissão óptica.

A todos os professores que colaboraram com a minha formação.

A todos os funcionários da UFF que estiverem dispostos a me ajudar quando precisei.

Resumo

Este trabalho destina-se a estudar os filmes de carbono amorfo hidrogenado a-C:H depositados por plasma de catodo oco de placas paralelas em substratos de silício. Os resultados obtidos foram comparados com os filmes de carbono amorfo hidrogenado a-C:H depositados por PECVD usual (do inglês Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Foram feitas medidas de tensão interna, dureza mecânica, índice de refração, tensão de auto-polarização em função da potência do plasma, taxa de deposição e das linhas dos espectros de emissão óptica do plasma.

Os filmes depositados por catodo oco apresentaram uma maior tensão interna, a dureza mecânica não sofreu alteração considerável e a curva do índice de refração em função do potencial de auto-polarização apresentou um comportamento muito parecido com a curva da tensão interna. Para obter um determinado potencial de auto-polarização, é necessária uma potência muito maior quando é utilizado o catodo oco. A curva da intensidade da linha H_{α} em função da taxa de deposição é linear e a taxa de deposição para os filmes depositados por catodo oco é muito maior que para PECVD usual.

Acreditamos que os dados obtidos ocorrem pois nas deposições por plasma de catodo oco há uma maior densidade do que nas deposições por plasma de PECVD usual.

Abstract

This work has the object to study the hydrogenated amorphous carbon films a-C:H deposited by parallel plate hollow cathode plasma in silicon substrate. The results obtained were compared with hydrogenated amorphous carbon films a-C:H deposited by usual PECVD (Plasma Enhances Chemical Vapor Deposition).

Stress, hardness, refraction index, self-bias potential versus RF power, deposition rate and emission optical spectroscopy were measured.

The stress increased when the films were deposited by hollow cathode, the hardness didn't have important alteration and the refraction index curve versus self-bias potential presented a way very similar the stress curve. In order to obtain a determinate self-bias potential is necessary a greater RF power when the hollow cathode is used. The H_{α} line intensity curve versus deposition rate is linear and the deposition rate for deposition of films by hollow cathode increased when compared when usual PECVD.

We believe that the obtained results occur because in deposition by hollow cathode plasma the density increases if compared with usual PECVD plasma.

Sumário

Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
1 Introdução	p.1
2 Filmes de a-C:H Depositados por Plasma	p.6
2.1 Carbono Amorfo Hidrogenado	p.6
2.2 Estrutura do Carbono Amorfo Hidrogenado	p.9
2.3 Técnica de Deposição	p.11
2.4 Mecanismo de Crescimento	p.12
2.5 Evolução da estrutura e das propriedades mecânicas com V_B	p.16
2.6 Espectroscopia de Emissão Óptica	p.16
3 Procedimento Experimental	p.18
3.1 Deposição	p.18
3.1.1 Sistema de Deposição	p.18
3.1.2 Procedimento de Deposição	p.20
3.2 Determinação de Espessura e Constantes Ópticas	p.20
3.3 Tensão Interna	p.21
3.4 Espectroscopia de Emissão Óptica	p.22
4 Resultados e Discussões	p.23
4.1 Propriedades Mecânicas	p.23
4.2 Constantes Ópticas	p.25
4.3 Tensão de Auto-polarização	p.29
4.4 Espectroscopia de Emissão Óptica	p.30
4.5 Taxa de Deposição	p.38
Conclusões	p.40
Apêndice: Determinação “ <i>in situ</i> ” das constantes óticas de filmes finos utilizando reflectometria a laser	p.41
Referências Bibliográficas	p.57

Lista de Figuras

1.1 Esquema da técnica “Ressonância Elétron-ciclotrônica de Microondas”	p.2
1.2 Esquema da técnica “Fonte de Feixe de Plasmas”	p.3
2.1 Esquema das três formas de hidridização do carbono.	p.7
2.2 Diagrama de fase ternário de ligações em misturas de carbono amorfo hidrogenado.	p.8
2.3 Esquema do potencial num catodo de PECVD usual dentro do plasma.	p.11
2.4 Esquema do potencial entre as placas do catodo oco.	p.12
2.5 Esquema da energia potencial entre as placas do catodo oco.	p.12
2.6 Esquema dos diferentes processos envolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes de a-C:H.	p.13
2.7 Gráfico do crescimento de um filme de carbono em função do tempo de exposição ao radical CH_3 e ao hidrogênio atômico.	p.15
3.1 Diagrama esquemático do eletrodo de catodo oco.	p.18
3.2 Fotos do sistema de deposição. Vista lateral do catodo oco sem a guarda aterrada e vista lateral do catodo oco com a guarda aterrada.	p.19
3.3 Esquema do sistema utilizado para medir a espessura e as constantes ópticas, in situ, para catodo simples.	p.21
3.4 Esquema identificando a curvatura do substrato depositado por filme de carbono.	p.21
4.1 Variação da tensão interna de filmes de a-C:H depositados por plasmas de catodo oco, em atmosferas de CH_4 , à pressão de 50 mTorr.	p.24
4.2 Variação da dureza mecânica de filmes de a-C:H em função de V_B depositados por plasmas de catodo oco, em atmosferas de CH_4 , à pressão de 50 mTorr	p.25
4.3 Variação do índice de refração e do coeficiente de extinção em função de V_B , para filmes depositados por PECVD a catodo simples, em atmosferas de 50 mTorr de metano.	p.26
4.4 Variação do índice de refração e do coeficiente de extinção em função de V_B , para filmes depositados por PECVD a catodo oco, em atmosferas de 50 mTorr de CH_4 .	p.27
4.5 Variação do índice de refração em função do coeficiente de extinção, para filmes depositados por plasmas de catodo simples, e catodo, em 50 mTorr de CH_4 .	p.28
4.6 Variação da tensão de auto-polarização em função da potência, para plasmas de N_2 , sistema de catodo simples.	p.29
4.7 Variação da tensão de auto-polarização em função da potência, para plasmas de N_2 , em sistema de catodo oco.	p.30

4.8 Espectros de Emissão óptica de plasmas de catodo simples para três potências aplicadas.	p.32
4.9 Espectros de Emissão óptica de plasmas de catodo oco para três potências aplicadas.	p.33
4.10 Espectro de emissão de H ₂ para plasmas de catodo oco	p.34
4.11 Espectro de emissão de H ₂ para plasmas de catodo simples.	p.35
4.12 Variação das intensidades das linhas CH e H _α em função da potência aplicada para plasmas de catodo simples e catodo oco.	p.36
4.13 Razão I(H _α)/I(CH) para plasmas de catodo simples e catodo oco, em função da potência aplicada.	p.37
4.14 – Variação da taxa de deposição em função da tensão de auto-polarização.	p.38
4.15 – Variação da taxa de deposição em função da intensidade da linha H _α para filmes de a-C:H depositados por plasmas de catodo oco.	p.39

Lista de Tabelas

- 2.1: Comparação das propriedades de carbono amorfo com as referências do diamante, grafite, C₆₀ e polietileno. p.8
- 4.1 – Linhas de emissão de plasmas de CH₄. p.31

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A classe de materiais denominada “Carbono tipo diamante” ou DLC (do inglês Diamond-Like Carbon) tem sido intensamente estudada desde o começo da década de 1990. 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 finos duros de a-C:H também são produzidos com a incorporação de outros elementos, como nitrogênio, silício e flúor, o que estendeu as suas aplicações, devido à melhoria em suas propriedades [1-6].

Apesar da densidade deste tipo de plasma ser relativamente, a maior parte dos trabalhos em filmes duros de a-C:H foi feita utilizando deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD do inglês Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), excitada por radiofrequência com acoplamento capacitivo. A maioria dos estudos utilizando esta técnica foi realizada excitando-se o plasma com radiofrequência (13,56MHz) acoplada capacitivamente).

Isso ocorre devido à simplicidade do método, cujo princípio de funcionamento é similar ao bastante conhecido método de sputtering a radio frequência. Na deposição por PECVD, o substrato é colocado no catodo (eletrodo ligado a rádio frequência), e uma descarga de plasma de um hidrocarboneto é estabelecida entre o catodo e um eletrodo aterrado, que pode ser uma placa aterrada paralela colocada a certa distância do catodo (configuração de placas paralelas), ou simplesmente entre o catodo e toda a câmara de deposição metálica aterrada (configuração assimétrica). A potência de radiofrequência é transmitida ao catodo através de um capacitor, que é parte de um circuito de casamento de impedância. Isto permite um aparecimento de um potencial elétrico cuja média temporal é negativa no eletrodo de radio frequência, sendo este potencial denominado de potencial de auto polarização ou self-bias. O potencial de auto polarização extrai e acelera íons contendo carbono ($C_xH_y^+$) do plasma. O bombardeamento por estes íons rápidos é responsável pelo desenvolvimento das propriedades carbono tipo diamante dos filmes de carbono amorfo hidrogenado. Na deposição dos filmes de carbono amorfo hidrogenado, as propriedades do filme dependem principalmente da pressão do gás hidrocarboneto e do potencial de self-bias

[1, 7, 8]. Em conjunto, esses parâmetros definem o fluxo de radicais neutros reativos, a energia e a taxa de chegada dos íons extraídos do plasma.

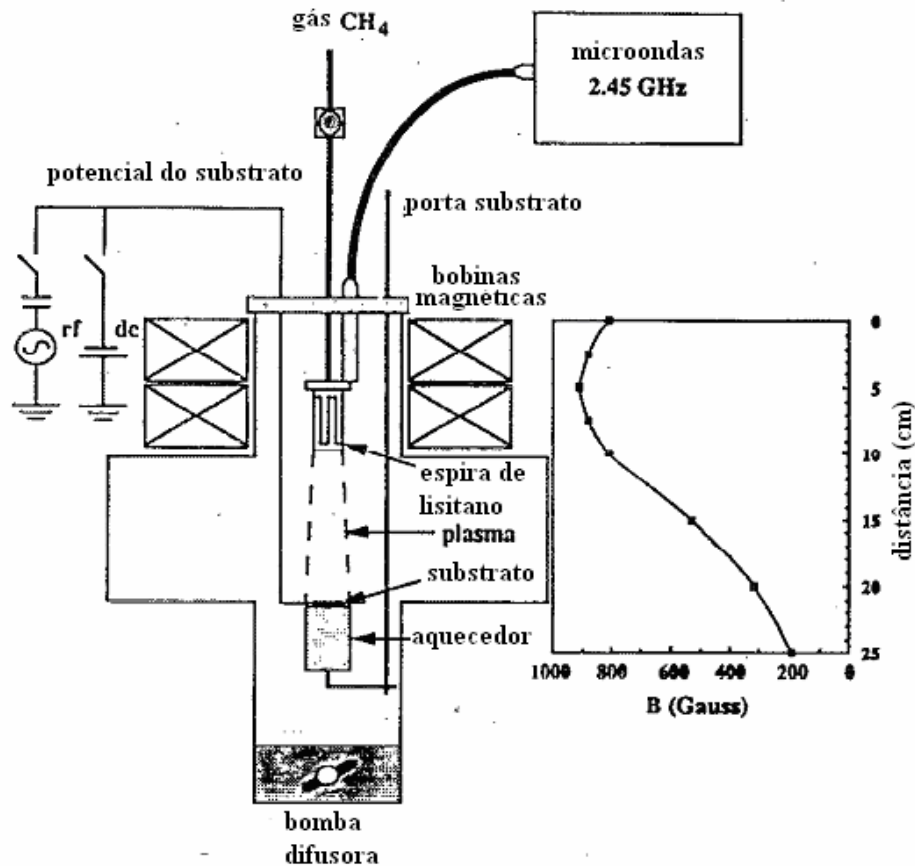


Figura 1.1: Esquema da técnica “Ressonância Elétron-ciclotrônica de Microondas” [10]

Os filmes de carbono amorfo hidrogenado duros também têm sido produzidos por técnicas baseadas em plasmas de alta densidade, como plasmas “Ressonância Elétron-ciclotrônica de Microondas” MW-ECR (do inglês Microwave-Electron Cyclotron Resonance) [9,10]. Nessa técnica, o plasma de microondas é estabelecido numa região com um campo magnético aplicado, cuja magnitude é fixada de modo a impor as condições do plasma de ressonância ciclotrônica de elétrons. Como consequência, é esperado um plasma mais denso e mais ionizado. Para extrair e acelerar os íons rápidos derivados do hidrocarboneto em direção ao substrato, uma potência de radio frequência é aplicada no eletrodo onde o substrato é colocado, para gerar um potencial de self-bias. Isto torna possível controlar a energia de extração dos íons sem alterar em demasia a potência absorvida pelo plasma. A utilização de MW-ECR com substratos polarizados por radio frequência conduz à melhoria da estrutura e das propriedades dos filmes de carbono amorfo hidrogenado [11,12], sendo também útil para elucidar os processos de deposição dos filmes duros de carbono amorfo hidrogenado [9, 13]. Esta técnica está mostrada esquematicamente na Fig. 1.1.

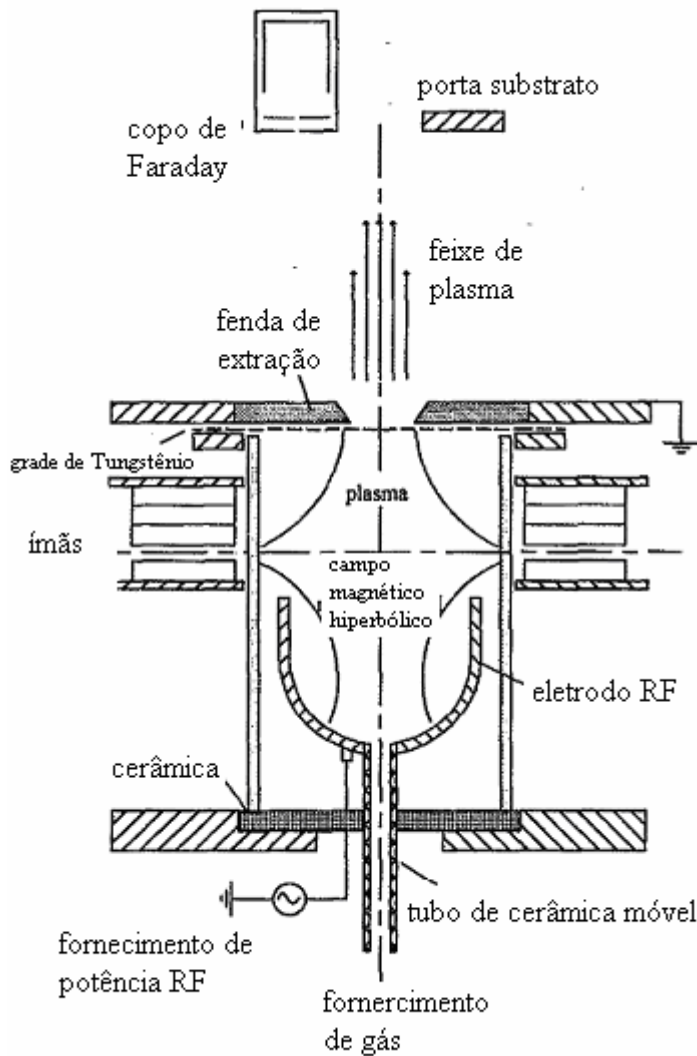


Figura 1.2: Esquema da técnica “Fonte de Feixe de Plasmas” [14]

Outra técnica baseada em plasmas de alta densidade é “Fonte de Feixe de Plasmas” (do inglês Plasma Beam Source (PBS)) [14]. A técnica PBS é baseada na retirada dos íons derivados do hidrocarboneto de um plasma por radio frequência confinados por um campo magnético aplicado. A técnica PBS geralmente funciona a baixa pressão de acetileno, gerando feixes altamente ionizados em direção a superfície do substrato. Como consequência, são obtidos filmes de carbono amorfo hidrogenado altamente tetraédrico (ta-C:H). Os filmes de carbono amorfo hidrogenado altamente tetraédrico são muito mais densos e duros que os filmes de carbono amorfo hidrogenado obtidos por outras técnicas.

Na discussão acima, o plasma de alta densidade baseia-se em técnicas que exigem a aplicação de um campo magnético relativamente intenso com uma distribuição espacial bem definida. Isso não é sempre necessário quando o efeito de catodo oco é usado para gerar plasmas densos. De fato, o efeito de catodo oco tem encontrado aplicações na deposição de

filmes de carbono amorfo hidrogenado [15-17]. O efeito de catodo oco consiste na justaposição de duas superfícies condutoras (catodos), que possuem potencial negativo (DC ou de autopolarização) em relação ao plasma. Em tal arranjo, os elétrons do plasma são confinados dentro de um potencial limitado pelos catodos, contribuindo para criar uma população de elétrons quentes no plasma, com energia cinética maior do que os elétrons com a temperatura do plasma. Esse efeito aumenta a probabilidade de uma colisão molecular eletrônica, e também aumenta a ionização e dissociação do plasma. Até agora, catodos ocos têm sido principalmente usados como fontes de plasma remoto, na deposição por plasma de filmes de a-C:H. Nessa configuração um fluxo de gás inerte passa através do catodo oco (furo cilíndrico [15,17] ou placas paralelas [16]), que são excitados por potência de corrente contínua ou radio frequência, sendo o gás hidrocarboneto injetado numa região entre a fonte e o substrato. Nesse esquema, o substrato fica com potencial de auto-polarização negativo fornecido por uma fonte DC, ou por uma fonte de RF com acoplamento capacitivo. Os filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados por plasmas de catodo oco têm estrutura e propriedades similares aos obtidos por deposição de filmes por outras técnicas de PECVD, e foram produzidos com alta taxa de deposição.

Outra forma de usar o efeito de catodo oco em deposição de filme é a sugestão simples de Horwitz et al. [18]. Ele relata um aparato de plasma por catodo oco baseado num equipamento convencional de catodo simples RF-PECVD. O aparato dele foi construído colocando-se duas placas condutoras paralelas, em contato elétrico, e capacitivamente acopladas a uma fonte de radio frequência, para gerar o efeito de catodo oco. Horwitz et al. obtiveram grande aumento na taxa de deposição em filmes de silício amorfo hidrogenado usando plasma de silano, e elevada taxa de erosão das superfícies de silício usando plasmas de hidrocarbonetos fluorados. Essa técnica é simples e muito atrativa para a deposição de filme de carbono amorfo hidrogenado. Como a técnica mais usada para a deposição de filmes duros de carbono amorfo hidrogenado é a RF-PECVD, essa modificação para produzir plasmas de alta densidade parece ser direta. Apesar disso, essa técnica não foi ainda explorada para deposição de filmes de hidrocarboneto duro. O objetivo desta dissertação é relatar o uso de um sistema de catodo oco de placas paralelas, alimentado por radio frequência, para a deposição de filmes duros de carbono amorfo hidrogenado. O sistema de deposição utilizado neste trabalho é baseado num sistema convencional de deposição RF-PECVD, com a única modificação de se acoplar uma placa metálica paralela ao catodo original, o que facilita a comparação direta dos plasmas obtidos nos dois sistemas.

Serão abordados três tópicos principais para a caracterização da nova técnica:

- 1) As propriedades mecânicas: dureza mecânica e tensão interna residual de filmes de a-C:H depositados por plasmas catodo oco.
- 2) Comparação das características estruturais de filmes de a-C:H depositados por RF-PECVD usual e plasmas de catodo oco. Esta comparação será feita por meio da determinação das constantes ópticas dos filmes, por meio de técnica desenvolvida no laboratório.
- 3) Comparação das características dos plasmas de RF-PECVD usual e de catodo coco, por meio da medida de curvas de potencial de auto-polarização em função da potência, combinadas com medidas de espectroscopia de emissão óptica.

CAPÍTULO 2

FILMES DE a-C:H DEPOSITADOS POR PLASMA

2.1 Carbono amorfo hidrogenado

Carbono tipo diamante (DLC) [1] é uma forma metaestável de carbono amorfo com uma quantidade significativa de átomos de carbono com hibridização sp^3 . 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 grandes aplicações como revestimentos protetores em dispositivos mecânicos (engrenagens e mancais), janelas ópticas, discos rígidos magnéticos, revestimentos biomédicos, mecanismos microeletrônicos, entre outros, pois possuem uma elevada resistência a desgaste.

O carbono forma uma grande variedade de estruturas cristalinas e desordenadas, 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 contém 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 outro orbital $p\pi$ 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.

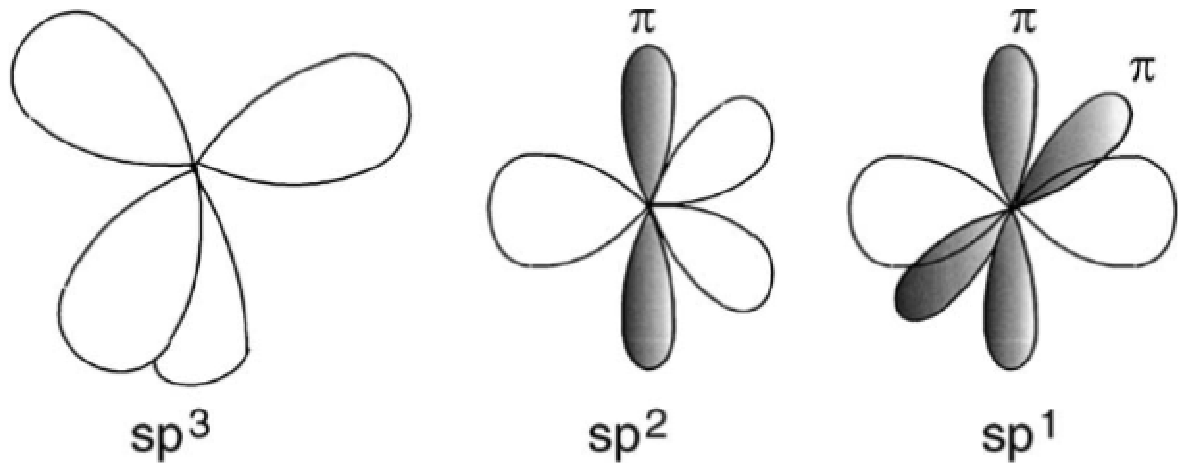


Figura 2.1: Esquema das três formas de hibridização do carbono.

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 importantes para a estrutura dos filmes. 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 [19].

No canto inferior esquerdo do triângulo, estão os a-C com estrutura gráfica desordenada, como carbono vítreo e negro de fumo. 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.

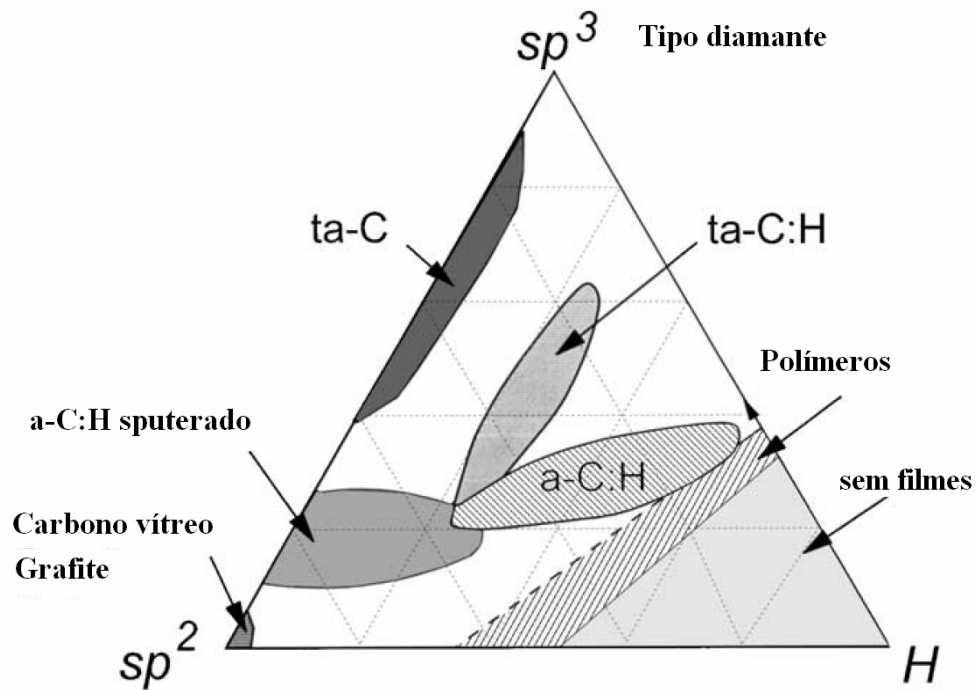


Figura 2.2: Diagrama de fase ternário de ligações em misturas de carbono amorfo hidrogenado.

sp3 (%)	Sp3 (%)	H (%)	Densidade (g / cm ³)	Gap (eV)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3.515	5.5	100
Grafite	0	0	2.267	0	
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

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

Diversos métodos de deposição tem sido desenvolvidos para produzir filmes de carbono amorfo com mais hibridização sp^3 . Os filmes depositados por sputtering podem ter apenas hibridização sp^2 ou uma pequena fração de hibridização sp^3 . Se o carbono amorfo atinge uma fração de hibridização sp^3 mais elevada, McKenzie sugere que seja chamado de carbono amorfo tetraédrico (ta-C) [20], para diferenciá-lo do carbono amorfo (a-C) com hibridização sp^2 . Os métodos de deposição baseados em PECVD, baseiam-se na decomposição de um hidrocarboneto por um plasma, e resultam nos filmes de carbono amorfo hidrogenado, ou filmes de a-C:H [21-24]. 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. A tabela 2.1 lista algumas das propriedades dos filmes de carbono tipo diamante, ao lado das de outras fases de carbono.

2.2 Estrutura do carbono amorfo hidrogenado

As propriedades superlativas mencionadas acima são intimamente relacionadas às estruturas dos filmes de carbono tipo diamante, que é formado principalmente por átomos de carbono sp^3 e sp^2 , com alta fração sp^3 (que pode ser superior a 80%), com alto grau de intercruzamento da rede amorfa. Filmes de carbono amorfo hidrogenado tem uma fração sp^3 menor (maior que 50%), somada a presença de fração notável de átomos de hidrogênio ligados a rede, variando de 10 a 50%.

A estrutura dos filmes de a-C:H pode ser vista, numa primeira aproximação, como uma rede covalente aleatória [25]. Nesse modelo de estrutura, o quarto carbono sp^3 e o terceiro carbono sp^2 , e os átomos de hidrogênio coordenados simples, aleatoriamente ligados entre si, formam uma rede completamente comprimida. Para satisfazer todas as restrições, o número de coordenação médio da rede deve ser aproximadamente igual a 2,45. Redes com número de coordenação médio maior são ditas como sendo super-vinculadas. A alta fração de átomo de carbono sp^3 dos filmes de a-C:H duro levam a números de coordenação que são muito próximos de 3. Nesse caso, a formação de ligações químicas ocorre com considerável distorção no comprimento e ângulo das ligações, aumentando a tensão na rede amorfa. Essa característica tem sido identificada como uma fonte de alta tensão interna compressiva, que é

observada em todos os tipos de carbono tipo diamante (ver tabela 2.1). Em filmes de carbono tipo diamante, a tensão interna pode alcançar vários GPa, colocando um obstáculo para a produção de filmes espessos necessários para algumas aplicações. Por outro lado, redes com número de coordenação menor que 2.45 são chamadas de sub-vinculadas, e são mecanicamente macias, como hidrocarbonetos poliméricos. A baixa fração sp^3 e a presença da alta concentração relativa de átomos de hidrogênio em sua composição fazem com que ele seja menos rígido e tensionado que os outros tipos de carbono tipo diamante, assim como o carbono amorfo altamente tetraédrico, puro ou carbonos amorfos hidrogenado (ta-C e ta-C:H). Esses filmes podem ter dureza e densidade próximas ao diamante cristalino. No diagrama de fase ternário de carbono hidrogenado de fração sp^3 , os filmes de carbono amorfo hidrogenado são situados próximos a fronteira de rigidez, ao lado dos hidrocarbonetos poliméricos.

Apesar das propriedades mecânicas tipo diamante e resistividade elétrica dos filmes de a-C:H, suas propriedades ópticas não são comparáveis com as do diamante cristalino [1]. Entretanto, os filmes de a-C:H são transparentes na região do comprimento de onda do infra-vermelho, a transparência na região do comprimento de onda do ultra violeta é notavelmente menor do que no diamante. A comparação da banda de energia determinada pela medida de absorção óptica mostra claramente a diferença. A largura do gap do diamante cristalino é em torno de 5,4 eV, enquanto a largura do gap dos filmes hidrogenados tipo diamante está situada na faixa de 1 a 4 eV. Esse gap relativamente pequeno, observado no carbono hidrogenado tipo diamante (assim como em outros materiais de carbono tipo diamante), tem sido atribuído à função dominante dos elétrons π , presentes nas ligações químicas de átomos de carbono sp^2 .

A estrutura dos filmes de a-C:H pode ser assim descrita como átomos de carbono sp^2 em grupos aromáticos condensados, dispersos em matrizes ricas em carbono sp^3 , que concede a rede essa característica de rigidez. Essa situação pode também ser considerada como uma rede covalente aleatória nas quais grupos de sp^2 de tamanhos definidos fazem parte de uma estrutura como um átomo composto individual que corresponde ao número de coordenação. Tais tipos de modelos podem ser usado com sucesso para descrever a dependência das propriedades mecânicas dos filmes de a-C:H na composição, hibridização, e grupamento sp^2 [27].

2.3 Técnica de deposição

Esta dissertação estuda a produção de filmes de a-C:H por plasmas. A técnica mais utilizada para a deposição de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado por plasma, e a técnica de PECVD a radio frequência ou RF-PECVD. Esse plasma é gerado por colisões de elétrons acelerados por um campo de rádio frequência com átomos e moléculas da atmosfera de hidrocarboneto, provocando novas ionizações através de diversas reações envolvendo elétrons, íons, moléculas e radicais neutros. [21, 22, 27].

O princípio da técnica é a geração de uma descarga luminescente entre o catodo e o anodo. O catodo, onde é colocado o substrato, é ligado à fonte de radiofrequência através de um casador de impedâncias com acoplamento capacitivo. O anodo é formado pelas paredes aterradas da câmara de vácuo.

Como no plasma a mobilidade (velocidade / campo elétrico) dos elétrons é muito maior que a dos íons, as superfícies expostas ao plasma tendem a se carregar negativamente. O catodo é ligado à radiofrequência através de um capacitor, por isso as cargas negativas geradas não têm para onde escoar, sendo mantida no catodo enquanto a radiofrequência estiver ligada. Por esta razão este eletrodo possui, em média, um potencial negativo como mostra a figura 2.3. Este potencial denominado potencial de auto-polarização (V_B), extraí íons do plasma e os acelera em direção ao eletrodo, sendo os principais responsáveis pelas propriedades tipo diamante dos filmes

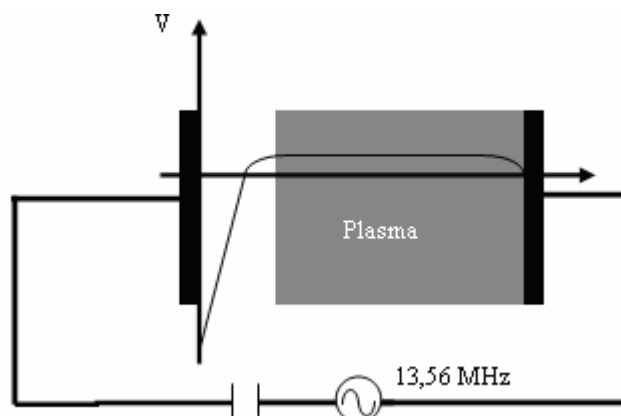


Figura 2.3: Esquema do potencial num catodo de PECVD usual dentro do plasma.

O objetivo deste trabalho é estudar um sistema de plasma a catodo oco [15-18] para depositar 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 baseado no trabalho de Horwitz et al [18], que é feito ligando-se uma placa condutora paralela ao eletrodo de RF. Desta forma, o plasma é formado mais intensamente entre as placas. O potencial fica negativo nas duas placas do eletrodo formando um potencial de tipo barreira entre os eletrodos, como mostra a figura 2.4. 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 2.5. Como muitos elétrons do plasma ficam confinados neste poço (fig. 2.5), 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.

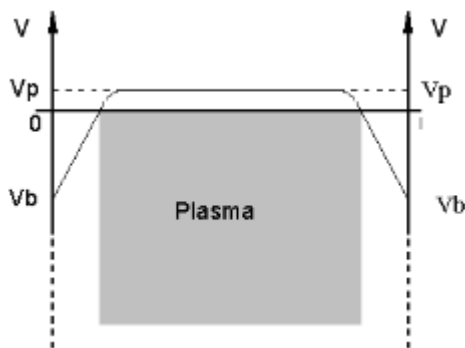


Figura 2.4: Esquema do potencial entre as placas do catodo oco.

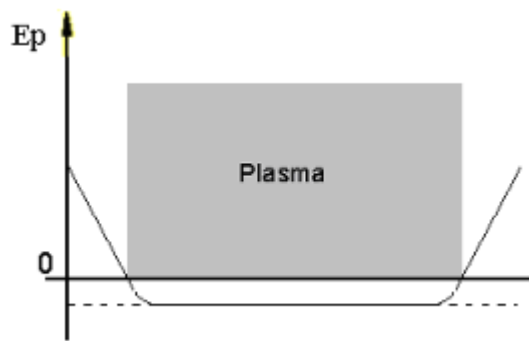


Figura 2.5: Esquema da energia potencial entre as placas do catodo oco.

2.4 Mecanismo de crescimento

Os materiais prototípicos da categoria “tipo diamante” são os filmes altamente tetraédricos, ta-C ou t-aC:H. Estes materiais são obtidos por meio da imposição ao substrato de feixes monoenergético de íons de carbono ou hidrocarboneto. As propriedades dos filmes obtidos desta forma dependem fortemente da energia. As propriedades que definem o caráter tipo diamante são ressonantes com a energia, apresentando um máximo a energias da ordem de 100 V. O modelo de crescimento para estes materiais é conhecido como modelo de subimplantação [1,28]. Grosseiramente pode ser visto da seguinte forma: um íon energético chega à superfície do filme em crescimento. Se a energia do íon for muito baixa, ele reflete ou adere à superfície, gerando um estado de baixa densidade (sp^2). Se ele chega com uma energia muito alta, gera muitos danos e, novamente um estado de baixa densidade. Numa faixa de

energia intermediária o íon penetra na camada subsuperficial e forma ligações com outros átomos de carbono, gerando um estado de alta densidade.

Para os filmes de a-C:H depositados por plasma a situação não é tão simples. Existem muitos processos na deposição de a-C:H, como mostrado na figura 2.6. As propriedades dos filmes de a-C:H depositados por plasmas tem forte dependência com o potencial de self-bias e, conseqüentemente, também com a energia de bombardeamento dos íons, mas de uma maneira mais complexa.

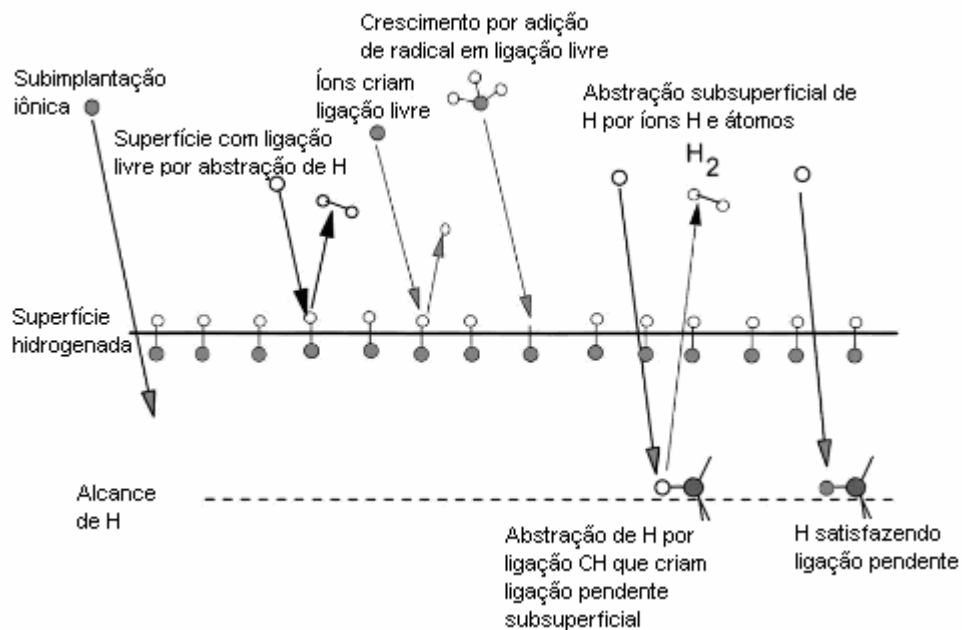


Figura 2.6: Esquema dos diferentes processos envolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes de a-C:H.

De acordo com Jacob [29], o crescimento do filme ocorre devido à quatro tipos de espécies diferentes: íons carregando carbonos, íons de hidrogênio, hidrogênio atômico e radicais neutros carregando carbonos, lembrando que os íons tem alta energia cinética, devido à aceleração pelo potencial de self-bias.

O papel de cada uma dessas espécies é descrito a seguir;

i) *Íons carregando carbono* contribuem para a taxa de crescimento obtida pela sua aderência. Eles deslocam átomos ligados, predominantemente átomos de hidrogênio, e criam muitas ligações pendentes 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. Alternativas outras são: ligar-se a uma ligação pendente de carbono, ou hidrogenar um grupo sp^2 . Devido à forte interação com o filme, eles tem 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.

ii) *Íons de hidrogênio*, assim como íon de carbono, deslocam átomos ligados e criam ligações pendentes. Devido a sua fraca interação com o sólido, eles tem uma grande profundidade de penetração, em torno de cinco vezes maior que o 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, e saturar as ligações pendentes restantes no volume do material.

iii) O *hidrogênio atômico* reage com a superfície de acordo com 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.

iv) Os *radicais neutros carregando carbono* saturam as ligações pendentes na superfície. Então 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.

Os processos de i a iv 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 seção de choque dos íons e a temperatura da superfície.

Um exemplo da forte dependência do fluxo relativo de partículas em direção à superfície é a sinergia entre radicais metila e hidrogênio atômico [30]. Foi feita uma análise da taxa de crescimento do filme variando o fluxo de hidrogênio atômico e de radical metila. O gráfico obtido está demonstrado na figura 2.7.

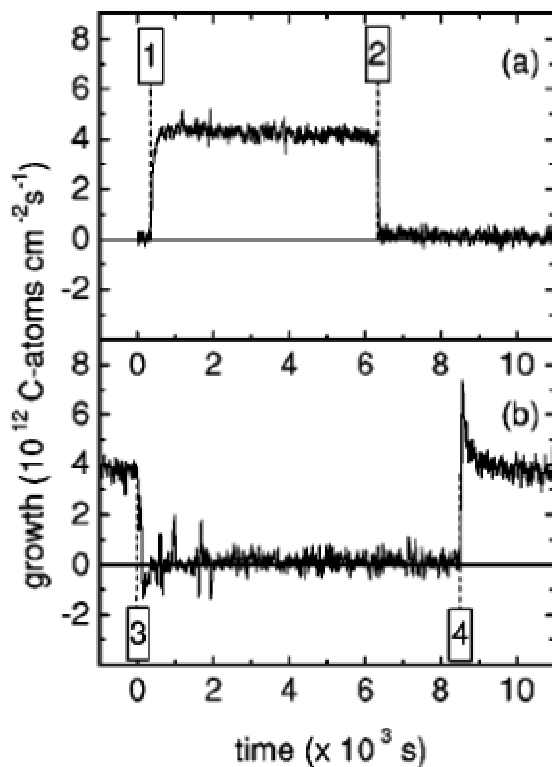


Figura 2.7: Gráfico do crescimento de um filme de carbono em função do tempo de exposição ao radical CH_3 e ao hidrogênio atômico. [30]

No gráfico mostrado na figura 2.7, existe uma fonte de radicais metila e uma fonte de hidrogênio atômico. Na figura 2.7 (a), o fluxo de radicais metila é mantido ligado e em $t = 330s$ (ponto 1) o fluxo de hidrogênio atômico é ligado e em $t = 6300s$ (ponto 2) o fluxo de hidrogênio atômico é desligado. Na figura 2.7 (b) o fluxo de hidrogênio atômico é mantido ligado e em $t = 0s$ (ponto 3) o fluxo de radicais metila é desligado e em $t = 8500s$ (ponto 4) o fluxo de radicais metila é religado. Observa-se que só há crescimento do filme quando ambas as fontes estão ligadas.

2.5 Evolução da estrutura e das propriedades mecânicas com V_B .

Embora na deposição por plasma de filmes de a-C:H não existam apenas íons, nem os mesmos sejam monoenergéticos, as suas propriedades dependem fortemente de V_B , a tensão que extrai e acelera os íons do plasma. As propriedades que definem o caráter tipo diamante, como a dureza, a tensão interna e a densidade apresentam um máximo largo quando se varia V_B a uma mesma pressão de deposição [1,22-24]. A largura do gap óptico, que depende fortemente da fração de carbono sp^2 , apresenta uma redução constante em função de V_B . Ambos os comportamentos refletem a dependência da hibridização do carbono em função de V_B em filmes de a-C:H depositados a partir de plasmas de metano, observada por Tamor et al. [31] em medidas de Ressonância Magnética Nuclear. À medida que V_B cresce, a fração de carbono sp^2 passa por um máximo em $-V_B \sim 300 V$, enquanto a fração de C sp^2 aumenta continuamente.

2.6 Espectroscopia de emissão óptica

Espectroscopia de emissão óptica é a análise espectral da luz emitida pelo plasma, é um dos métodos mais usados para monitoramento e diagnóstico dos processos num plasma. Medindo os comprimentos de onda e as intensidades das linhas espectrais emitidas, é possível identificar as partículas neutras e os íons presentes no plasma.

O desenho espectral da emissão óptica do plasma possui informações sobre os processos químicos e físicos que ocorrem no plasma. Essa técnica tem a vantagem de ser feita fora do reator. Entretanto, a técnica de espectroscopia de emissão óptica é limitada no monitoramento das espécies que emitem sinal, e a intensidade de emissão nem sempre é diretamente proporcional à concentração da espécie emitida no plasma.

Emissão óptica pode ser produzida no plasma como um resultado da excitação de elétrons ou dissociação, ou por um processo de impacto de íon, que cria uma espécie excitada, seguida por uma perda de energia da espécie excitada. Espécies moleculares também podem ser excitadas por reações de recombinação química luminescente.

A emissão óptica de descargas de plasma de metano puro, ou em mistura com argônio e, ou, hidrogênio foi estudada por diversos autores [32-36]. Embora em alguns casos se encontre correlação com algumas características dos filmes depositados (especialmente taxa de deposição), a sua interpretação é difícil, pelo fato de nem todos os fragmentos do plasma emitirem luz, e os que emitem, o fazem com intensidade que muitas vezes não é proporcional à sua importância nos processos de superfície. No capítulo de resultados discutiremos processos de emissão pertinentes ao desenvolvimento do presente trabalho.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Deposição

3.1.1 Sistema de deposição

As amostras estudadas foram depositadas através de um sistema de deposição por plasma com catodo oco de placas paralelas. O sistema de deposição é constituído de uma câmara de vácuo, com um eletrodo ligado a fonte de radio frequência (RF) e refrigerado a água para que a temperatura do substrato permaneça próxima a temperatura ambiente. A câmara de vácuo, que é aterrada, e a guarda aterrada do eletrodo funcionam como anodo e o eletrodo ligado a RF como catodo (fig.3.1).

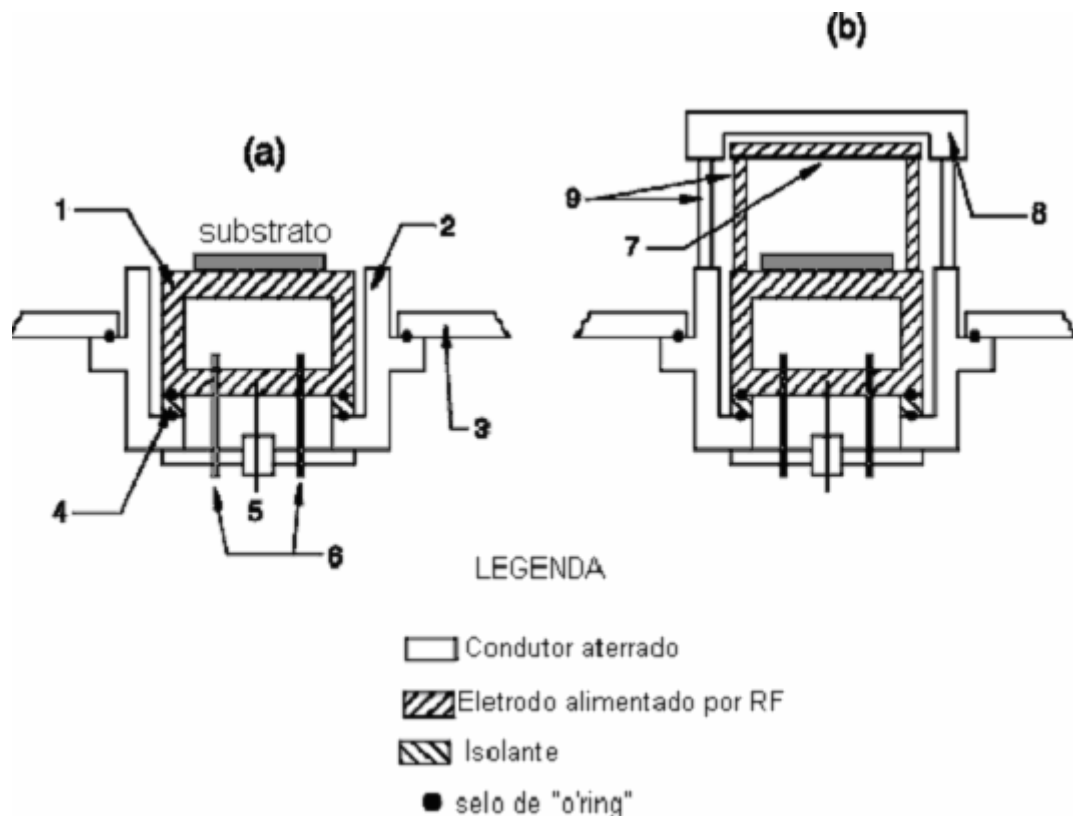


Figura 3.1 – Diagrama esquemático do eletrodo de catodo oco.

A figura 3.1 é um esquema do catodo utilizado no sistema de deposição. Na figura 3.1 (a) está esquematizado o eletrodo utilizado para deposição por PECVD usual (que passaremos a chamar de catodo simples) e na figura (b) está esquematizada a montagem do eletrodo utilizado para deposição por catodo oco. O catodo é preso à parte inferior da câmara de vácuo, e isolado eletricamente dela.

Na montagem do eletrodo utilizado para deposição por catodo simples (PECVD usual), o catodo refrigerado (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 fonte de radio frequência através de um casador de impedâncias com acoplamento capacitivo, que se une ao catodo por um cabo coaxial ligado a um conector (5) e a sua refrigeração é feita através da entrada e saída de água de uma cavidade dentro do catodo inferior através de duas mangueiras (6).

O catodo oco de placas paralelas (figura 3.1 (b)) é feito a partir do catodo simples descrito acima. Uma placa de aço inoxidável (7) é acoplada ao catodo inferior e outra a guarda aterrada (8). Ambas são acopladas utilizando-se dois fusos (9) que fazem a conexão elétrica.

A guarda aterrada tem a função de evitar a formação de plasma em outras áreas do catodo que não seja entre as superfícies das placas paralelas. Ambas as placas do catodo têm 76 mm de diâmetro e, durante as deposições, forma dispostas a 25 mm de distância uma da outra e a face inferior suporta os substratos para deposição.

As fotos da montagem do catodo podem ser observadas na Fig. 3.2.

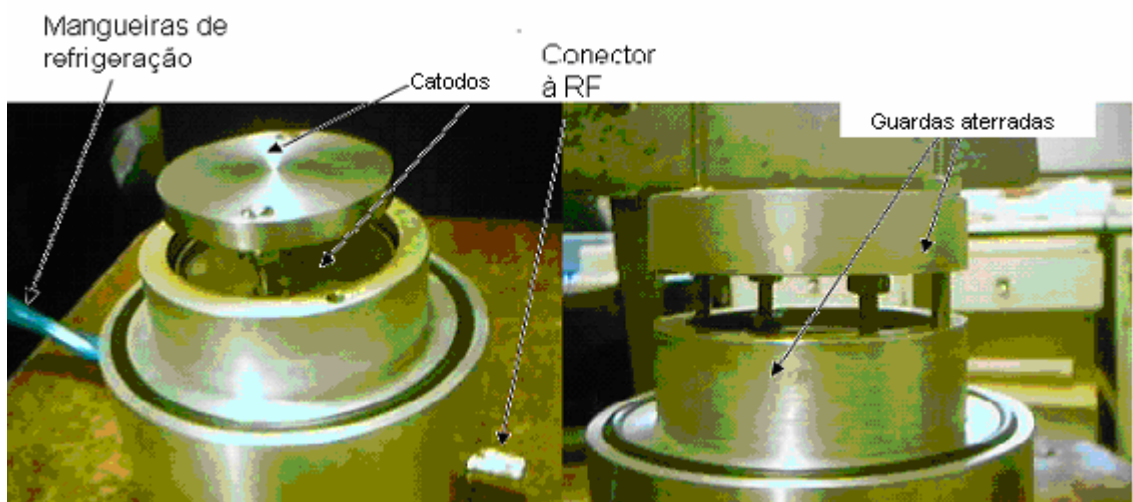


Figura 3.2 - Fotos do eletrodo utilizado para deposição por catodo oco. Vista lateral do catodo oco sem as guardas aterradas e vista lateral do catodo oco com as guardas aterradas.

A fonte de radio frequência que alimenta o catodo é da marca Dressler, com frequência igual a 13.56MHz, e potência de até 600 W. Ela é acoplada capacitivamente ao eletrodo através de um casador de impedâncias utilizado para anular a potência refletida.

3.1.2 – Procedimento de deposição

Utilizando-se uma bomba de vácuo mecânica é feito vácuo no interior da câmara de vácuo até atingir a pressão de 3 mTorr (pressão de base). Após ser atingida esta pressão, insere-se gás metano através de um controlador de vazão MKS tipo 1272 acionado por uma unidade de controle MKS 247 e ajusta-se a vazão. Utiliza-se a vazão adequada para que a pressão se estabilize em 50 mtorr, e esta é medida por um manômetro capacitivo Baratron MKS 622.

As deposições foram realizadas com plasma de metano à pressão de 50 mtorr. As voltagens de self-bias utilizadas variam de -100 V a -500 V.

Os substratos utilizados nas deposições são de lâminas de silício monocristalino (Si 100) que antes de serem colocados sobre o eletrodo foram limpos em banho de ultra-som durante 30 min em acetona e em seguida 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 e evacua-se a mesma.

As amostras foram obtidas por plasma de metano, com tempos de deposições variáveis, de modo que os filmes obtidos tivessem aproximadamente 600 nm de espessura. Todos os parâmetros são fixos durante toda a deposição.

3.2 Determinação de espessura e constantes ópticas

A espessura e as constantes ópticas dos filmes obtidos foram obtidas por meio de medidas de reflectância a laser (He-Ne, $\lambda = 633$ nm) com incidência quase normal. Para as amostras obtidas com a utilização de plasmas de catodo simples as medidas de reflectância foram realizadas durante a deposição. Uma vez que o sistema de catodo oco não permite acesso do substrato por um feixe de incidência normal, as medidas de reflectância foram realizadas ex-situ, durante erosão dos filmes por plasmas de nitrogênio a 50 mTorr de pressão e tensão de auto-polarização igual a -300V.

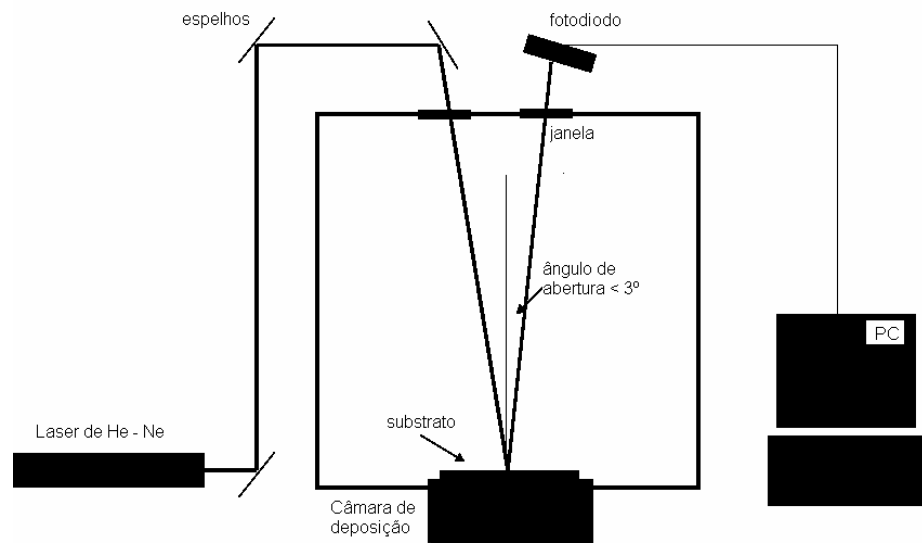


Figura 3.3 – Esquema do sistema utilizado para medir a espessura e as constantes ópticas, in situ, para catodo simples.

Esta técnica de reflectometria consiste em medir o resultado da interferência da luz refletida na interface ar-filme e filme-substrato. Obtida a curva de reflectometria, esta é ajustada por mínimos quadrados à função reflectância do modelo ambiente-filme substrato, utilizando a técnica da interface virtual proposta por Breiland et al [37].

3.3 Tensão interna

A tensão interna do filme ocorre no momento em que ele é formado. A medida da tensão interna é feita através da medida da curvatura do substrato antes e depois da deposição.

Através de uma técnica chamada de perfilometria pode-se avaliar a superfície do substrato percorrendo sobre ele uma ponta de diamante. Desta forma, pode-se determinar a espessura do substrato e a sua curvatura.

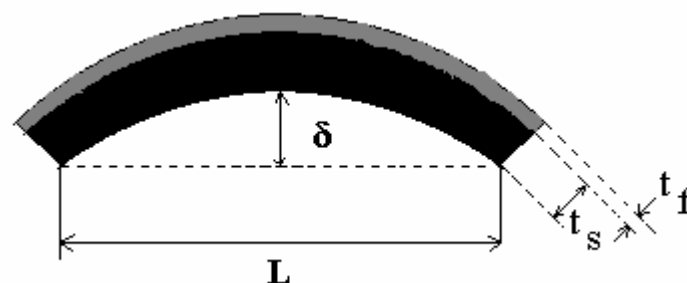


Figura 3.4 - Esquema identificando a curvatura do substrato depositado por filme de carbono.

A tensão interna do filme pode ser calculada utilizando a equação de Stoney.

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{E_s t_s^2 \delta}{(1-\nu) L^2 t_f} [2]$$

onde:

E_s é o módulo de Young e ν é a razão de Poisson do substrato de silício

t_s e t_f são as espessuras do substrato e do filme, respectivamente

3.4 – Espectroscopia de emissão óptica

A análise espectroscópica da emissão de luz por plasmas de metano nos processos a catodo simples e catodo oco foram realizadas a partir da luz emitida por uma janela de quartzo colocada à altura do espaço inter-eletrodos. A luz foi captada por uma lente de grande abertura, e focalizada em uma fibra ótica, que conduz a luz a um mini-espectrômetro de tipo Czerni-Turner da marca Ocean optics, modelo HR 2000, equipado para trabalhar na faixa de 200 a 1100 nm de comprimento de onda, com resolução de 0.3 nm. .

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades Mecânicas

Como as propriedades mecânicas dos filmes de a-C:H definem, em última instância, as propriedades tipo-diamante, foram realizadas medidas de tensão interna e dureza mecânica em filmes depositados com pressão de 50 mTorr e o valor absoluto da tensão de autopolarização ($-V_B$) variando entre 50 V e 500 V.

A Fig. 4.1 mostra a variação da tensão interna em função de V_B . Como pode se observar, a variação da tensão mostra um pico agudo, com tensão máxima para $V_B = -250$ V, com valor máximo de 4.5 GPa. A posição do máximo é razoavelmente menor do que o geralmente observado para filmes de a-C:H depositados por PECVD usual. O valor máximo da tensão é bastante superior ao usualmente observado. Este valor, 4.5 GPa é intermediário entre os valores normalmente obtidos para filmes de a-C:H depositados por PECVD e ta-C:H depositados por métodos de alta ionização.

Por outro lado, a dureza mecânica, cuja variação está mostrada na Fig. 4.2 apresenta um pico largo, com máximo em $V_B = -350$ V, mas com comportamento praticamente constante para $-V_B$ entre 200 e 400V. O valor máximo da dureza é de 18 GPa, o que é compatível com os valores observados em filmes de a-C:H depositados por PECVD [1].

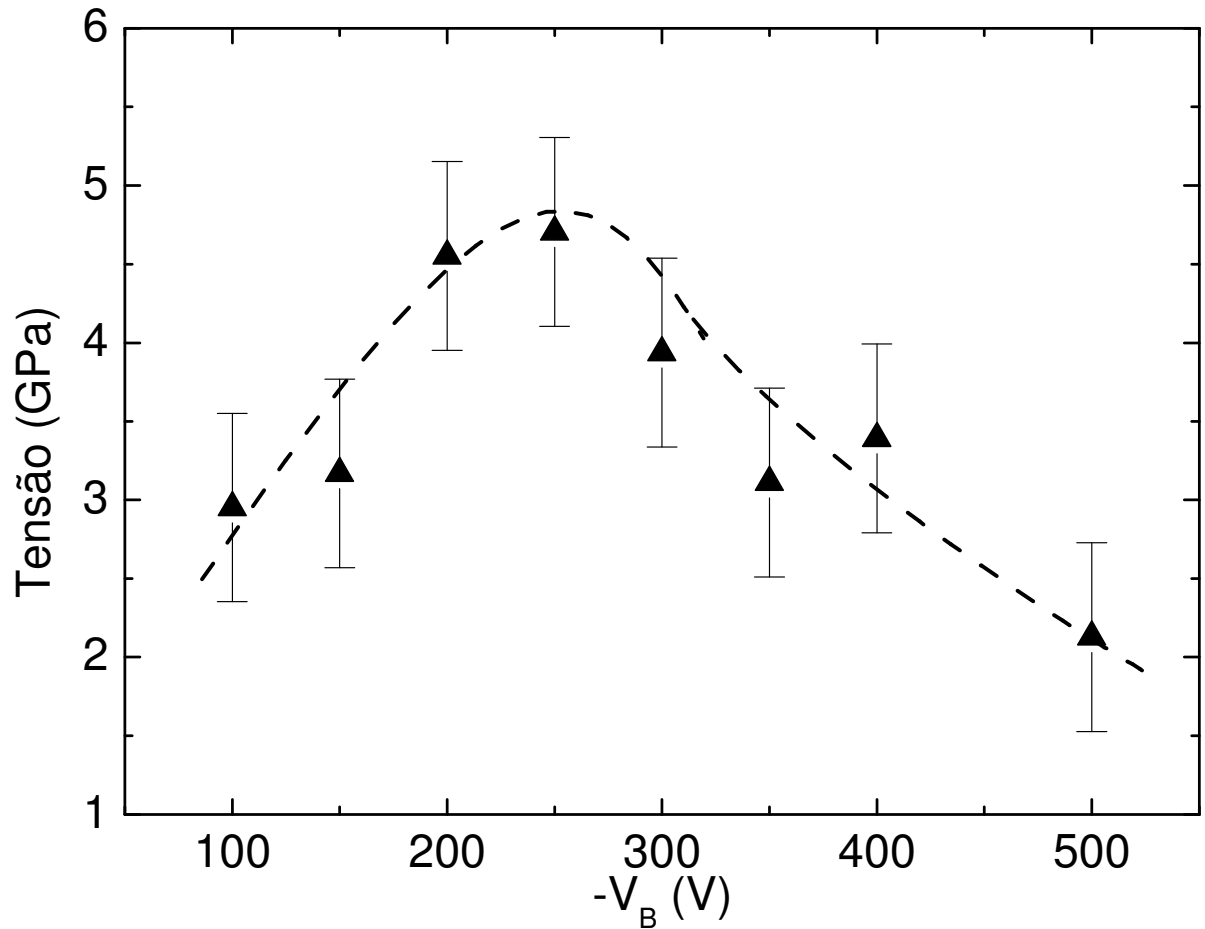


Fig. 4.1 Variação da tensão interna de filmes de a-C:H depositados por plasmas de cátodo oco, em atmosferas de CH₄, à pressão de 50 mTorr.

A presença de um pico de tensão com o valor de tensão mais elevado, e a V_B mais baixo que o usualmente observado, sugere que possa estar havendo, no novo sistema de deposição por cátodo oco, algum tipo de aumento da razão entre íons e radicais neutros, dentre os fragmentos que estão chegando a superfície de crescimento do filme. Embora a variação da dureza com V_B não corrobore esta suposição (não há pico de dureza a baixo V_B), os resultados de determinação das constantes ópticas dos filmes dão suporte a esta idéia.

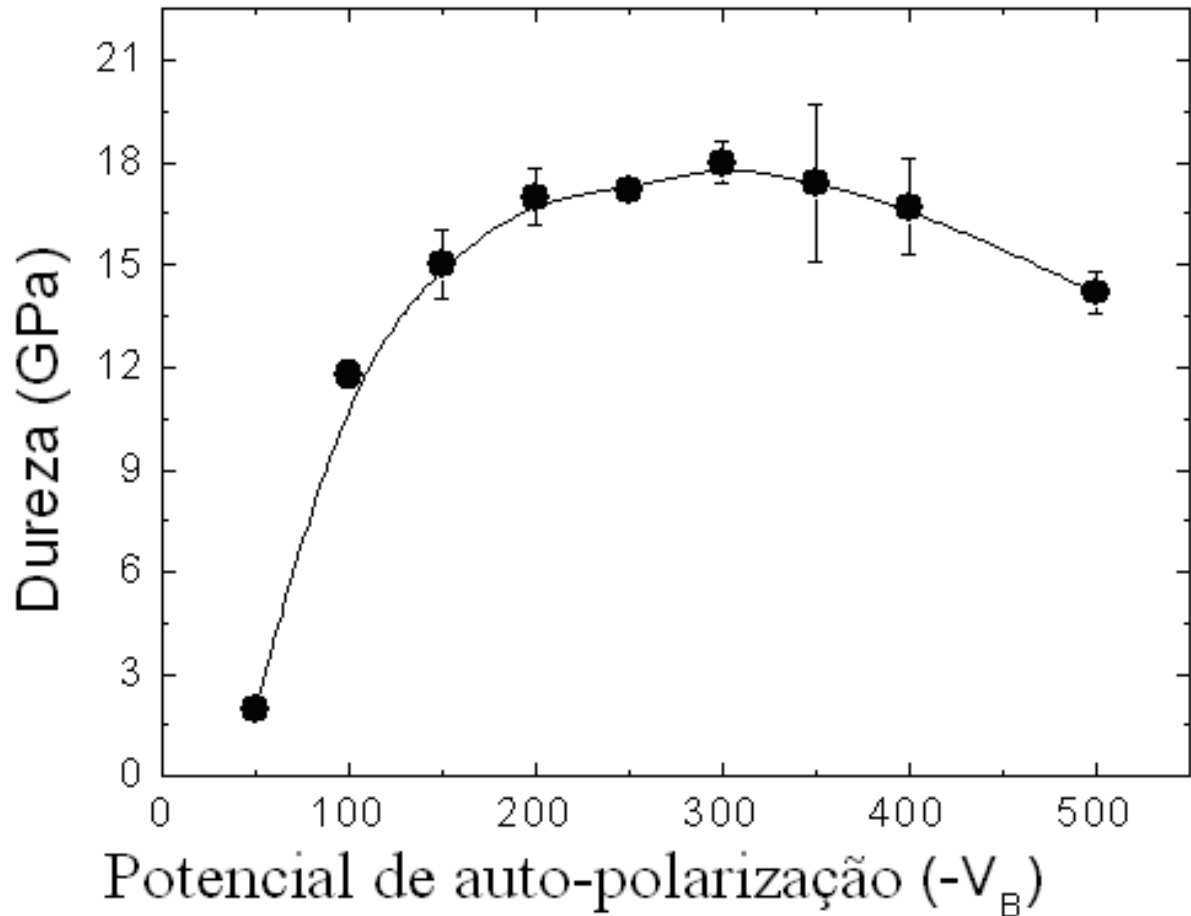


Fig. 4.2 Variação da dureza mecânica de filmes de a-C:H em função de V_B depositados por plasmas de cátodo oco, em atmosferas de CH_4 , à pressão de 50 mTorr

4.2 Constantes ópticas

As constantes ópticas n – índice de refração – e k - coeficiente de extinção - são utilizadas, neste trabalho, para determinar características estruturais dos filmes. O índice de refração de filmes de a-C:H parece ter forte correlação com a densidade, que é uma das grandezas que caracterizam o caráter tipo diamante. O coeficiente de extinção está relacionado com a absorção óptica que deve, nos filmes de a-C:H, estar relacionada com a concentração de aglomerados de carbono sp^2 . Em conjunto, n e k permitem avaliar qualitativamente as transformações estruturais observadas nos filmes.

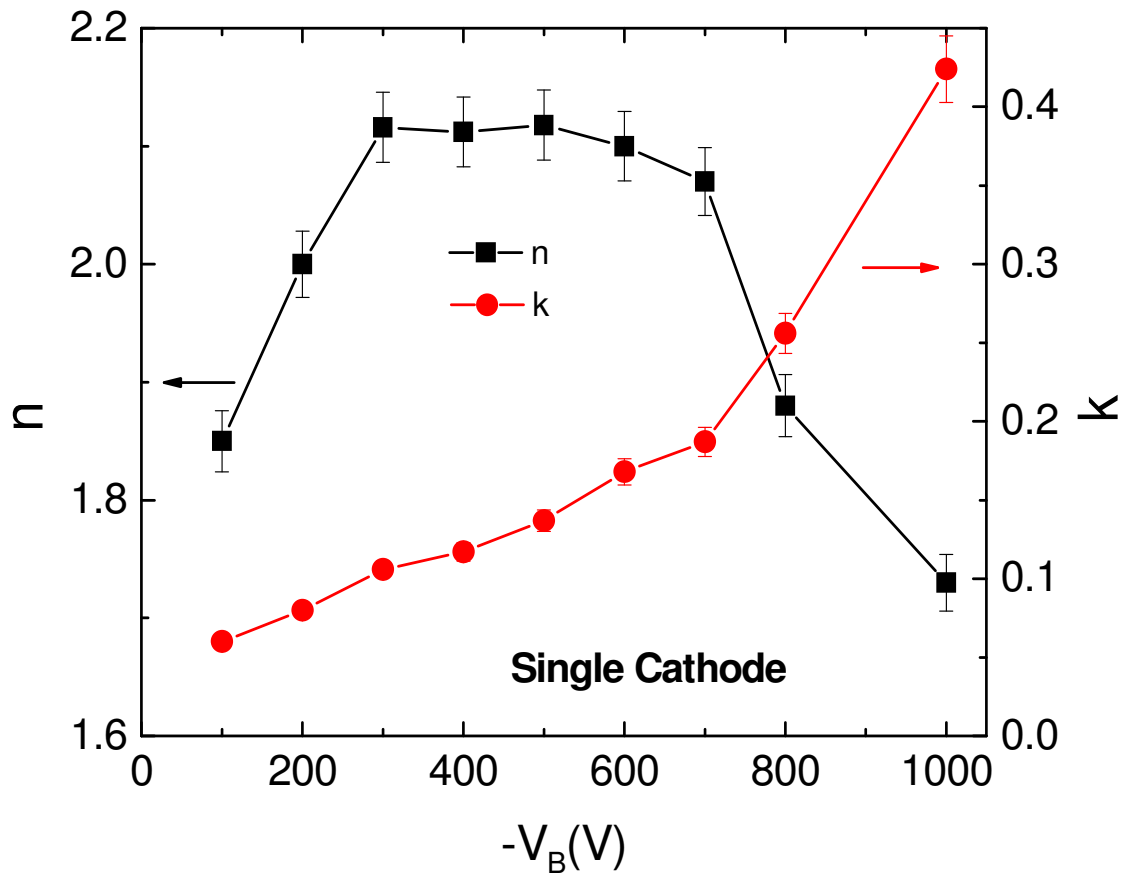


Fig. 4.3 - Variação do índice de refração e do coeficiente de extinção em função de V_B , para filmes depositados por PECVD a catodo simples, em atmosferas de 50 mTorr de metano.

A Fig. 4.3 mostra a variação de n e k em função de V_B , para filmes depositados utilizando PECVD a catodo simples. Analisando em primeiro lugar a variação do índice de refração, observamos um forte aumento inicial de n para os valores menores de $-V_B$. Isto deve corresponder a uma forte desidrogenação, à medida em que se aumenta $-V_B$, aumentando assim a energia e a corrente dos íons bombardeantes. O valor de n então satura para $-V_B \sim 300$ V, depois cai rapidamente para valores de $-V_B$ superiores a 600 V. Esta última queda corresponde também a uma queda na taxa de deposição, como veremos na sessão seguinte. O coeficiente de extinção aumenta continuamente em toda a faixa de $-V_B$, indicando um crescimento contínuo do caráter sp^2 do filme. Para estes filmes, o crescimento do índice de refração (e, portanto, da densidade) parece ser uma decorrência da desidrogenação, que possibilita a formação de ligações C-C. Apesar do aumento da fração de átomos de carbono sp^2 , o índice de refração permanece constante, indicando que as ligações sp^2 também contribuem para o inter cruzamento do reticulado amorfo. A partir de $-V_B = 800$ V, o crescimento de k acelera-se, em correspondência ao forte decréscimo no índice de refração.

A Fig. 4.4 mostra a variação de n e k em função de V_B , para filmes depositados utilizando PECVD a catodo oco. Observou-se que a potência de RF necessária para obter o mesmo valor de V_B , neste caso, é grande em relação à técnica de PECVD a catodo simples, como veremos nas próximas sessões. Observa-se neste caso que a variação de n é bastante diferente da relatada para plasmas de catodo simples. A variação de n mostra um pico agudo em $n = 2,41$ com máximo em $-V_B = 250$ V, o que indica uma elevada densidade (deve-se lembrar que o índice de refração do diamante é igual a 2,41).

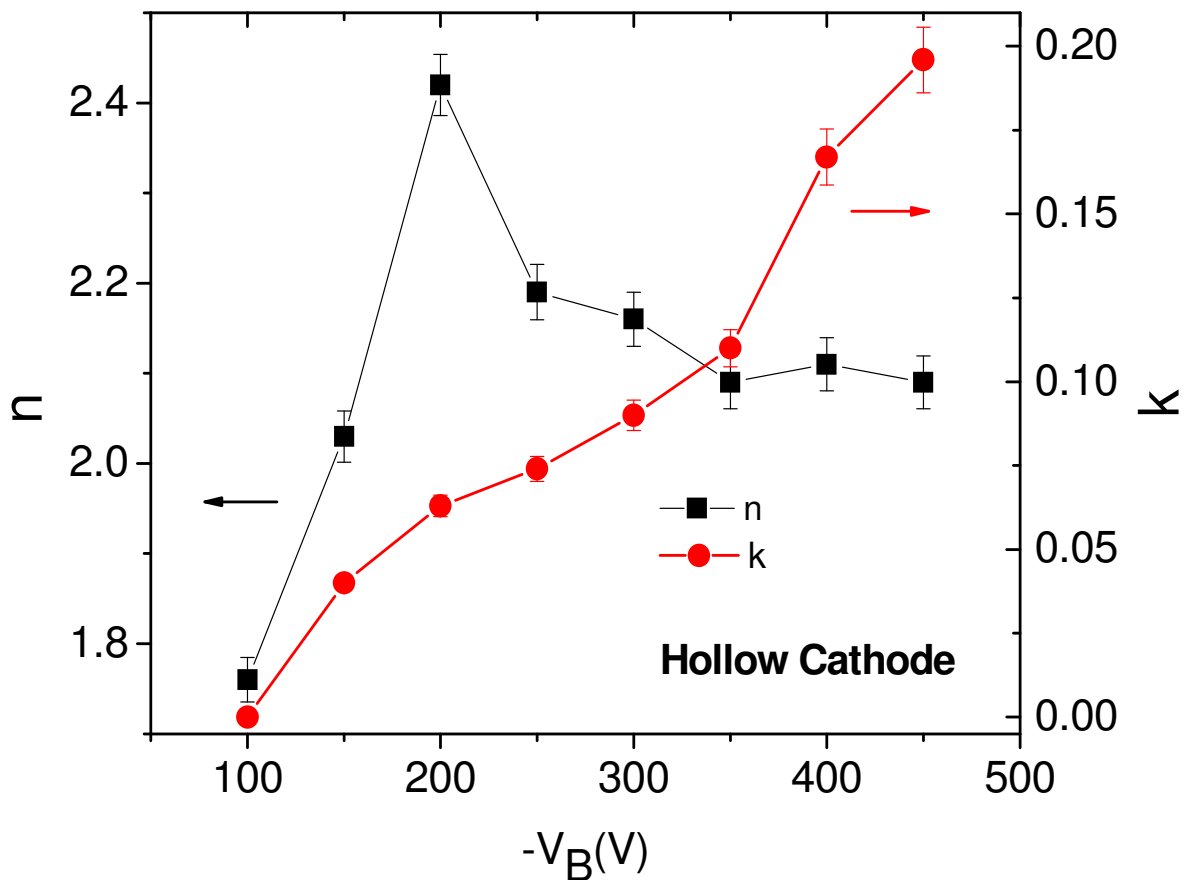


Fig. 4.4 - Variação do índice de refração e do coeficiente de extinção em função de V_B para filmes depositados por PECVD a catodo oco, em atmosferas de 50 mTorr de CH_4 .

É interessante ressaltar que este máximo ocorre em uma região relativamente estreita de V_B na qual o valor de k é bastante baixo ($k < 0.1$). É interessante observar 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 à formação de ligações carbono-carbono por desidrogenação. Talvez seja mais correto imaginar que, neste caso, deva estar operando um mecanismo do tipo subimplantação. A observação da variação de k dá suporte a esta

hipótese. Como no caso anterior k aumenta continuamente, indicando um crescimento contínuo da fração de carbono sp^2 . Na região do pico de n há uma desaceleração da variação de k , que retoma a sua taxa de crescimento após o pico. Para $-V_B$ acima de 300 V, o comportamento de n e k assume o comportamento de saturação mostrado pelos filmes depositados por plasmas de catodo simples.

O gráfico de n em função de k , para os dois métodos de deposição está mostrado na figura 4.5. O gráfico evidencia a já mencionada densificação dos filmes (alto valor de n) em uma faixa estreita de k . 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 entre 0.1 e 0.2. É importante ressaltar que apesar de mostrarem a mesma variação no espaço n vs. k , estes filmes foram obtidos com valores de V_B bastante diferentes. A faixa de k entre 0.1 e 0.2 equivale a $250 \text{ V} < -V_B < 800 \text{ V}$, para filmes depositados por plasmas de catodo simples, e $350 \text{ V} < -V_B < 450 \text{ V}$ para filmes obtidos por plasmas de catodo oco. Isto mais uma vez evidencia a hipótese de que a razão íons / neutros deve ser maior nos plasmas de catodo oco.

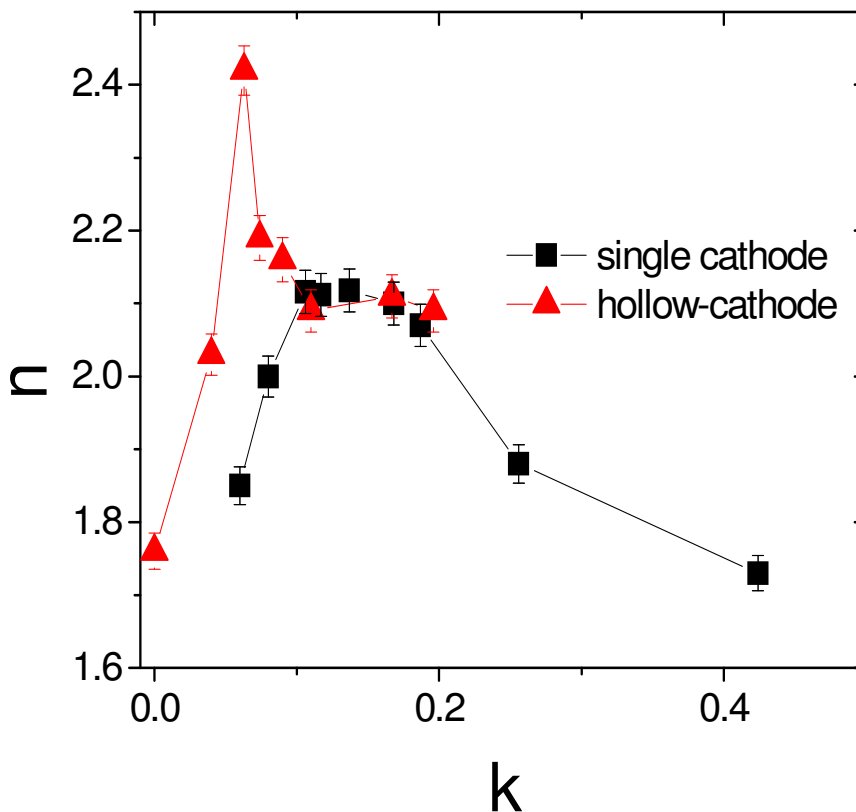


Fig. 4.5 – Variação do índice de refração em função do coeficiente de extinção, para filmes depositados por plasmas de catodo simples, e catodo, em 50 mTorr de CH_4 .

4.3 – Tensão de auto-polarização.

A tensão de auto-polarização é talvez o parâmetro mais importante na definição da estrutura e propriedades dos filmes de a-C:H depositados por plasma. Espera-se que na montagem de catodo oco seja observado o aumento da densidade eletrônica do plasma, o que pode resultar em mudança nas curvas de tensão de auto-polarização em função da potência. Para isto foram realizadas medidas de V_B em função da potência, para o sistema convencional de PECVD (catodo simples), e o sistema de catodo oco de placas paralelas. As medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio de modo a evitar a formação de depósitos nos eletrodos.

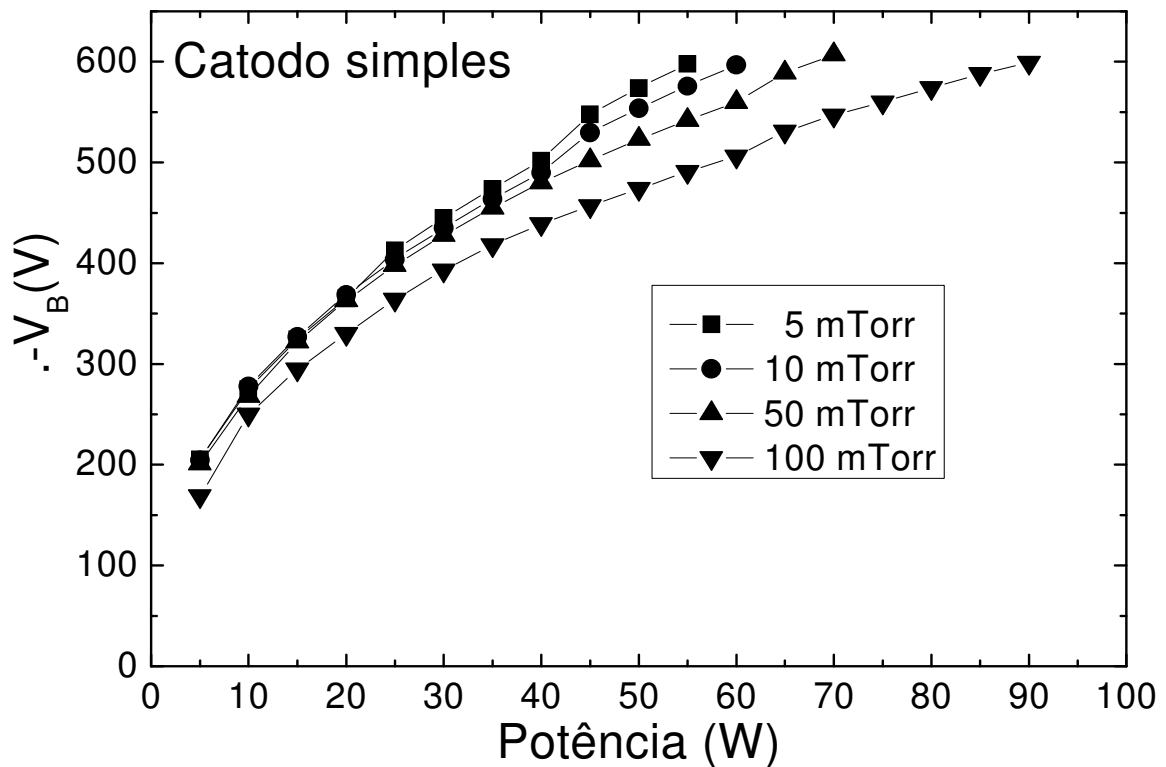


Fig. 4.6 – Variação da tensão de auto-polarização em função da potência, para plasmas de N_2 , sistema de catodo simples.

A figura 4.6 mostra a variação de V_B em função da potência, para plasmas de N_2 no sistema de catodo simples, para diversas pressões. Observa-se curvas similares a $P^{1/2}$, que são características deste tipo de sistema [7].

A fig. 4.7 mostra o mesmo tipo de experimento, realizado em sistema a catodo oco. Deve-se observar que, para se obter um determinado valor de V_B a uma determinada pressão, é necessário fornecer ao sistema uma potência bem maior que no caso do catodo simples. Como esperado, o sistema de catodo oco consome bem mais potência que o de catodo

simples. Outro ponto a ressaltar é o comportamento bem mais saturante das curvas, para os plasmas de catodo oco.

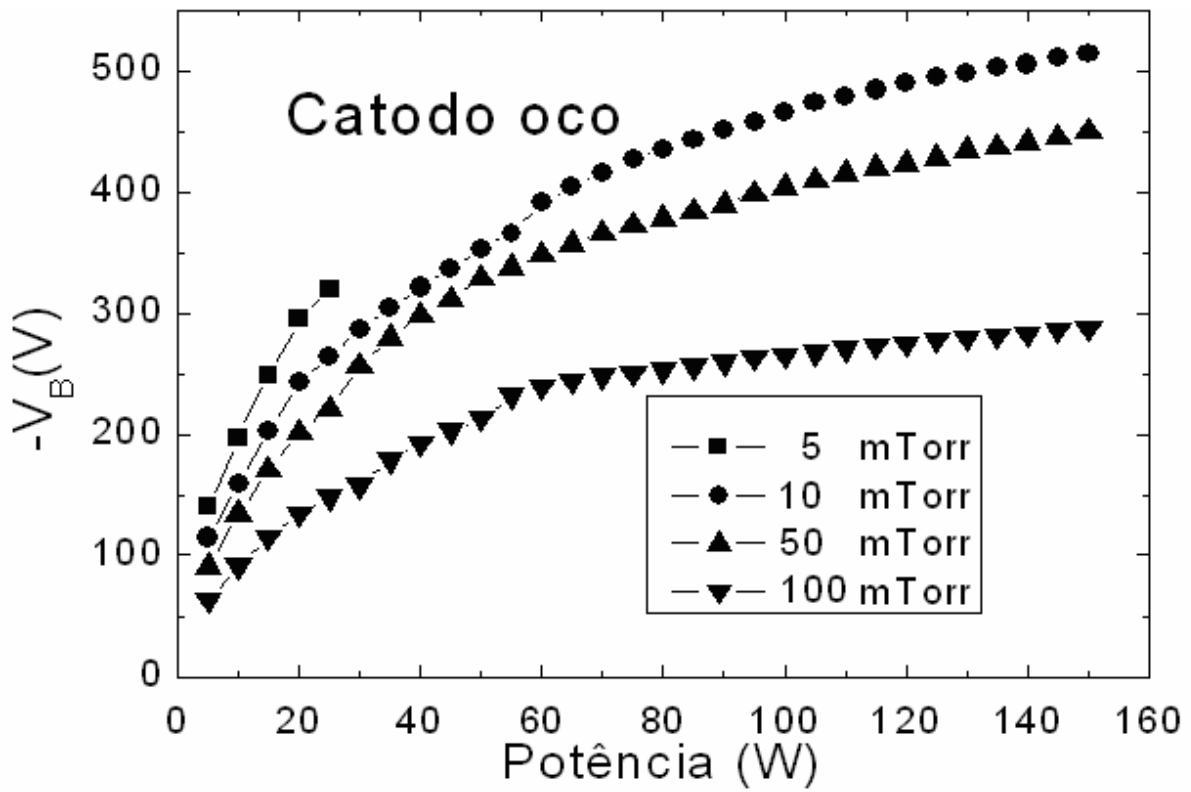


Fig. 4.7 – Variação da tensão de auto-polarização em função da potência, para plasmas de N₂, em sistema de catodo oco.

4.4 Espectroscopia de emissão óptica

Foram realizados experimentos de espectroscopia de emissão óptica dos plasmas utilizados nos experimentos de deposição. Os espectros de emissão foram obtidos na faixa de comprimentos de onda entre 200 e 1100 nm, com coleção integrada (não focalizada) da descarga. A figura 4.8 mostra exemplos de espectros obtidos por plasmas de catodo simples, e a figura 4.9 mostra os espectros obtidos para plasmas de catodo oco.

Os comprimentos de onda das linhas de emissão obtidas, e as espécies atribuídas a elas estão listadas na tabela 4.1, sendo que estas linhas ocorrem em plasmas dos dois métodos de deposição.

Tabela 4.1 – Linhas de emissão de plasmas de CH₄.

Linhas de emissão	Comprimento de onda (nm)
CH	390
CH	430
H _α	656
H _β	486
H _γ	434
H ₂	463
H ₂	602
N ₂	540, 580, 650, 750

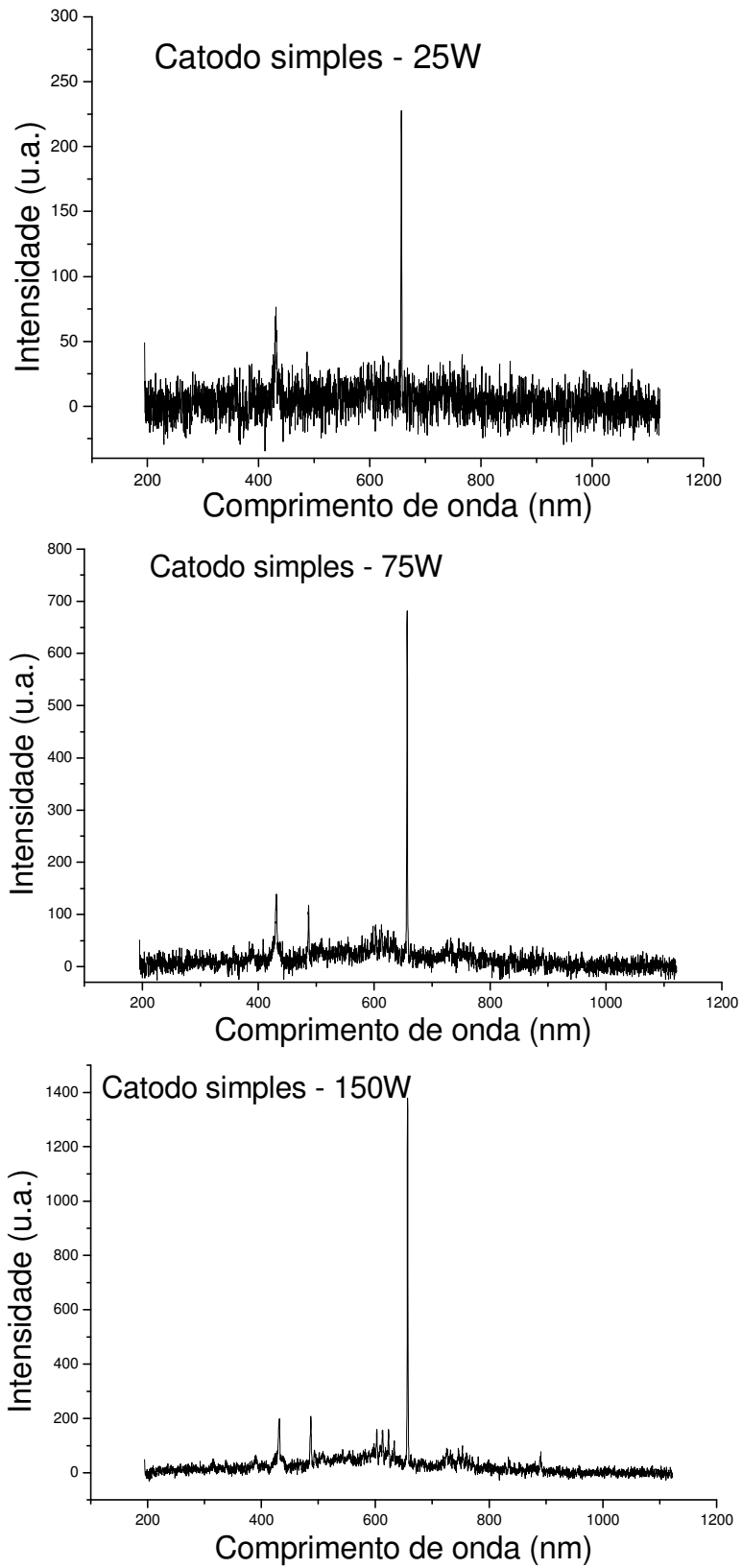


Fig. 4.8 – Espectros de Emissão óptica de plasmas de catodo simples para três potências aplicadas.

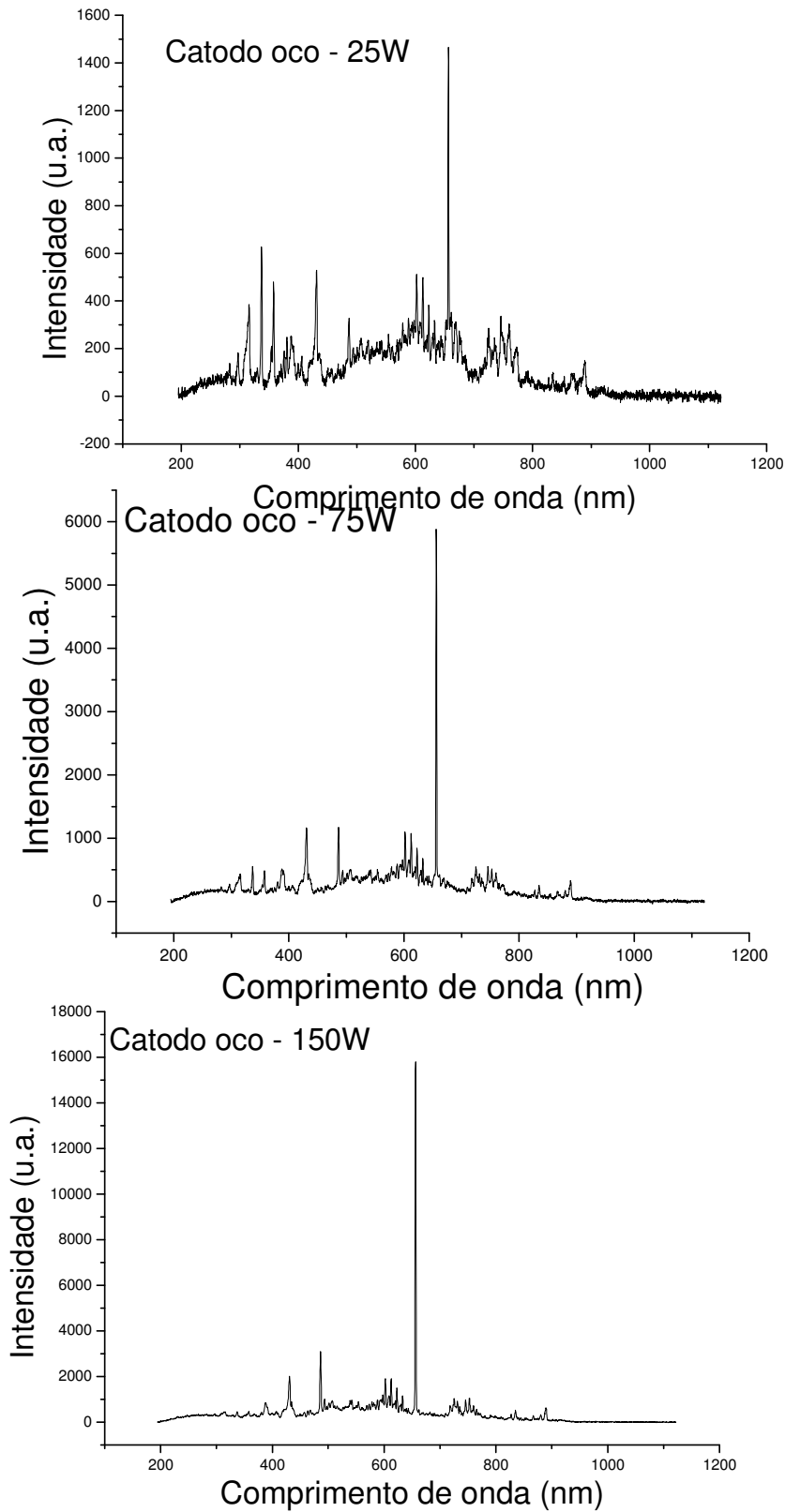


Fig. 4.9 – Espectros de Emissão óptica de plasmas de catodo oco para três potências aplicadas.

A primeira informação que pretendemos obter dos espectros de emissão óptica é a temperatura do gás. Se a temperatura do gás mudar, as moléculas de H_2 serão afetadas pela mudança de temperatura, especialmente em seus modos rotacionais. Para isso utilizaremos as bandas de emissão de H_2 , com atenção especial na intensidade relativa dos picos. As figuras 4.10 e 4.11 mostram os espectros de emissão de H_2 , para diversas potências aplicadas, normalizadas em relação ao pico de H_2 em 602 nm de comprimento de onda. Foi mostrado que através das modificações das relações de intensidades destas linhas é possível determinar a temperatura do rotacional das moléculas de H_2

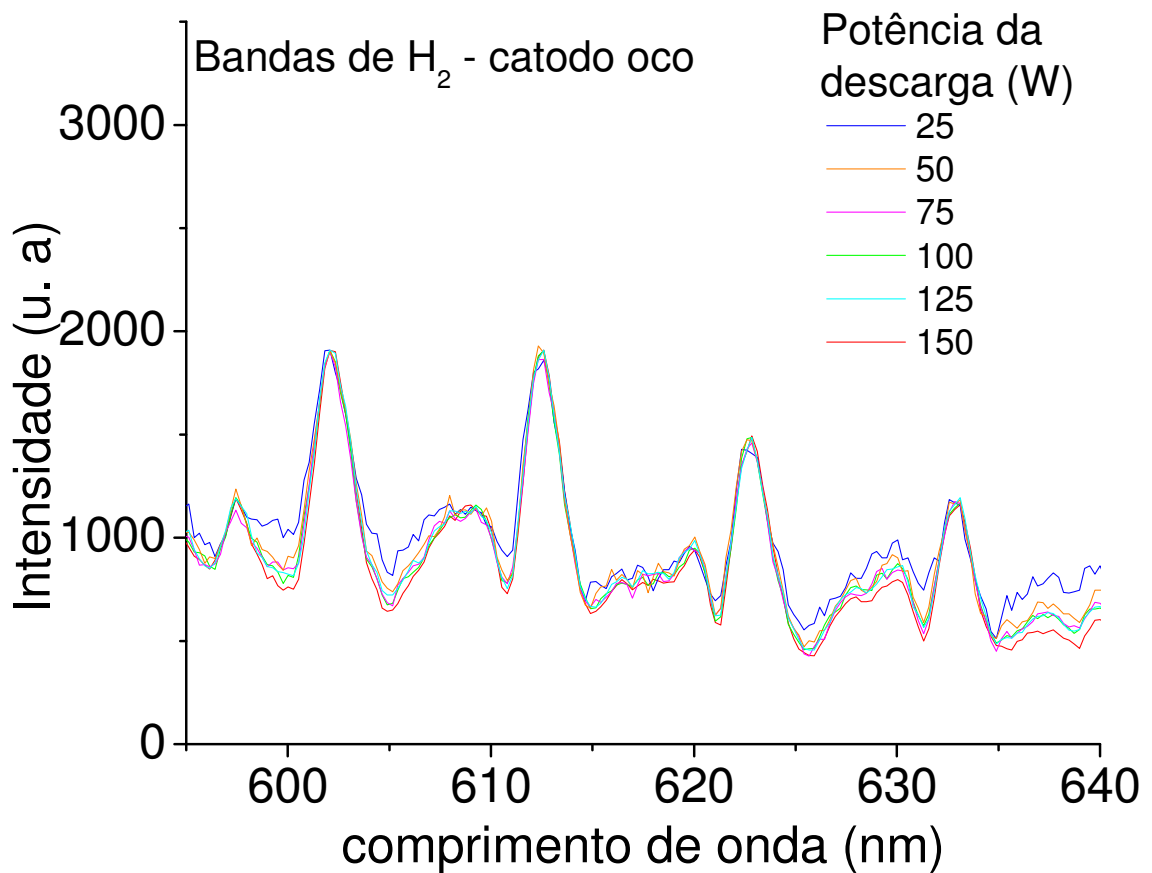


Fig. 4.10 Espectro de emissão de H_2 para plasmas de catodo oco.

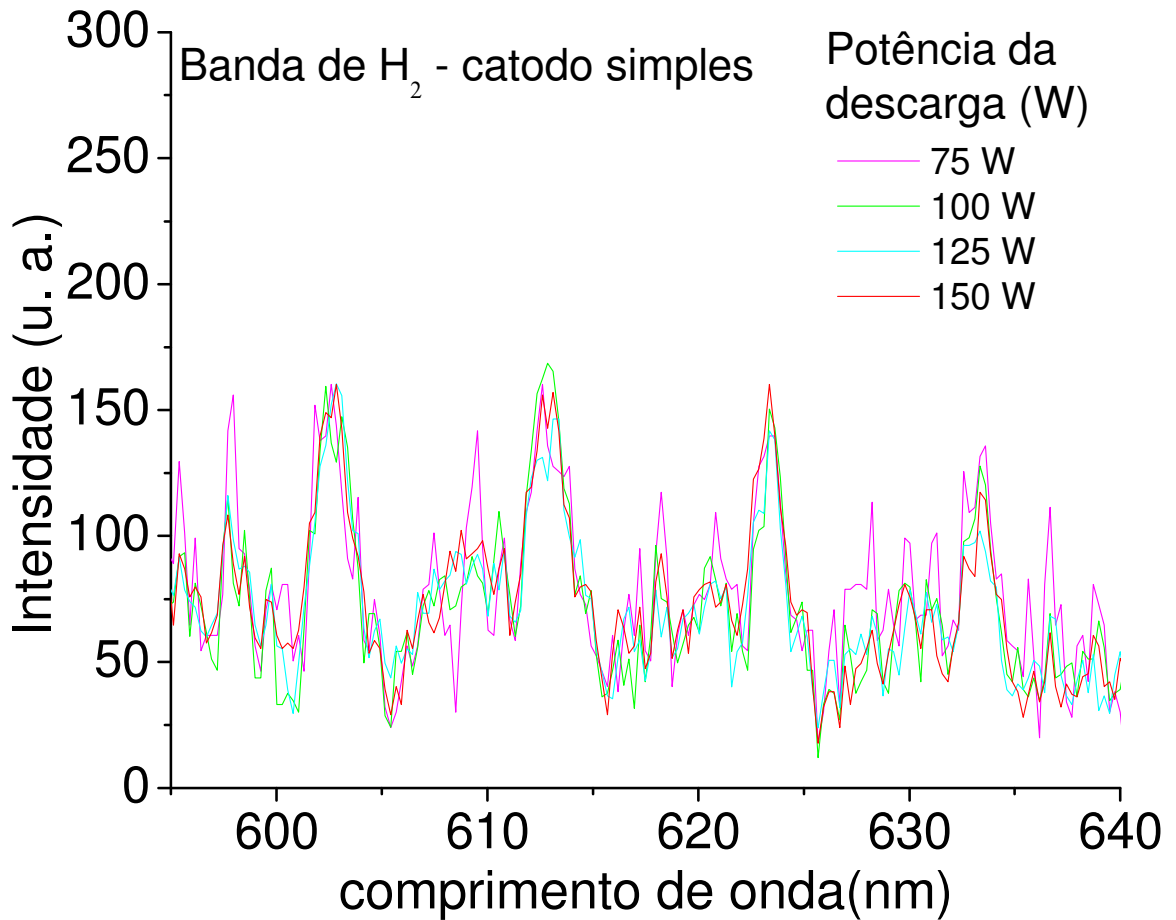


Fig. 4.11 Espectro de emissão de H₂ para plasmas de catodo simples.

As duas figuras mostram que os picos dos espectros de H₂ superpõem-se para as duas técnicas de deposição, evidenciando que não deve haver mudança significativa na temperatura do gás.

Por outro lado, foi evidenciado por Patol e Catherine [32] que as linhas de emissão de H e CH podem fornecer informações sobre a descarga de plasma de metano. Em primeiro lugar devemos analisar a intensidade das emissões. A Fig. 4.12 mostra a variação de intensidades das linhas H_α e CH, para os plasmas de catodo simples e oco.

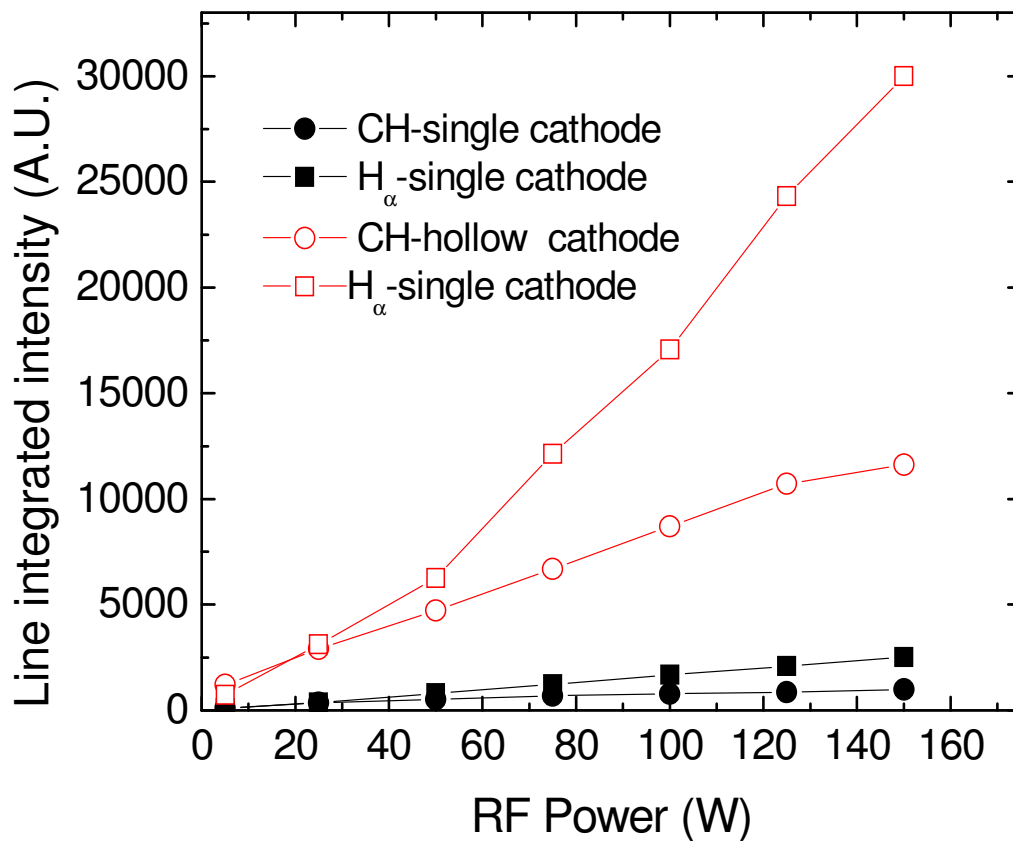


Figura 4.12 – Variação das intensidades das linhas CH e H_α em função da potência aplicada para plasmas de catodo simples e catodo oco.

Podemos observar a variação da intensidade integrada das linhas H_α e CH. Como mostra a figura 4.12, a intensidade de ambas as linhas cresce continuamente com a potência, para descargas de catodo oco ou simples. Quando comparamos as descargas dos dois tipos de reator, observamos que a intensidade das linhas obtidas com plasmas de catodo oco é bem maior, situando-se numa faixa de 8 a 12 vezes a intensidade das linhas obtidas com plasmas de catodo simples. Como a região espacial sondada opticamente nos dois tipos de descarga é equivalente, pode-se afirmar que a densidade dos plasmas de catodo oco deva ser da ordem de oito a doze vezes maior que a de catodo simples. A variação da taxa de deposição com a potência, como veremos mais adiante, está de acordo com esta suposição acerca da densidade do plasma. A taxa de deposição para plasmas de catodo oco pode ser mais de dez vezes maior que a obtida com plasmas de catodo oco.

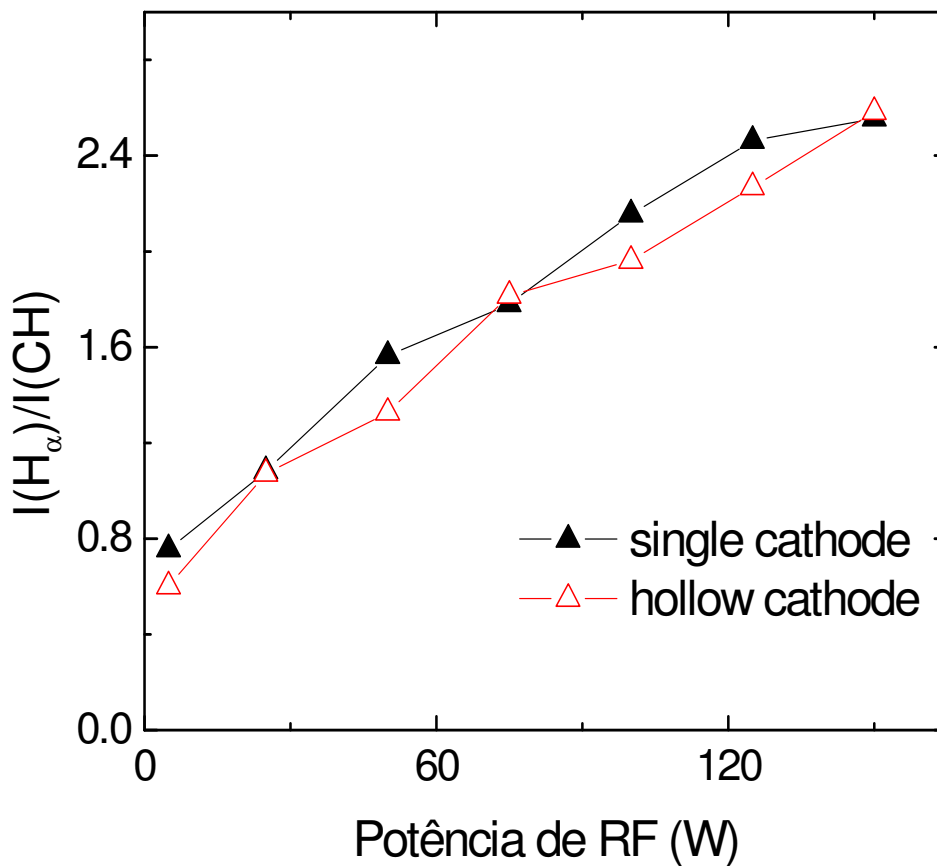


Figura 4.13 – Razão $I(H_{\alpha})/I(CH)$ para plasmas de catodo simples e catodo oco, em função da potência aplicada.

A razão de intensidades das linhas H_{α} e CH também pode fornecer informações a respeito da densidade do plasma. A análise feita por Pastol e Catheryne [32] sobre esta razão em plasmas de CH_4 , evidenciou que a razão $I(H_{\alpha})/I(CH)$ seria proporcional à densidade eletrônica do plasma. A figura 4.13 mostra a variação desta razão com a potência. Pode-se observar que ambos os tipos de descarga apresentam variação muito semelhante. Isto indica que o aumento da densidade eletrônica do plasma é produzida com a mesma intensidade nos dois tipos de descarga. Desta forma, pode-se concluir que não deve estar acontecendo nenhuma mudança radical nos mecanismos de sustentação das duas descargas.

4.5 Taxa de deposição.

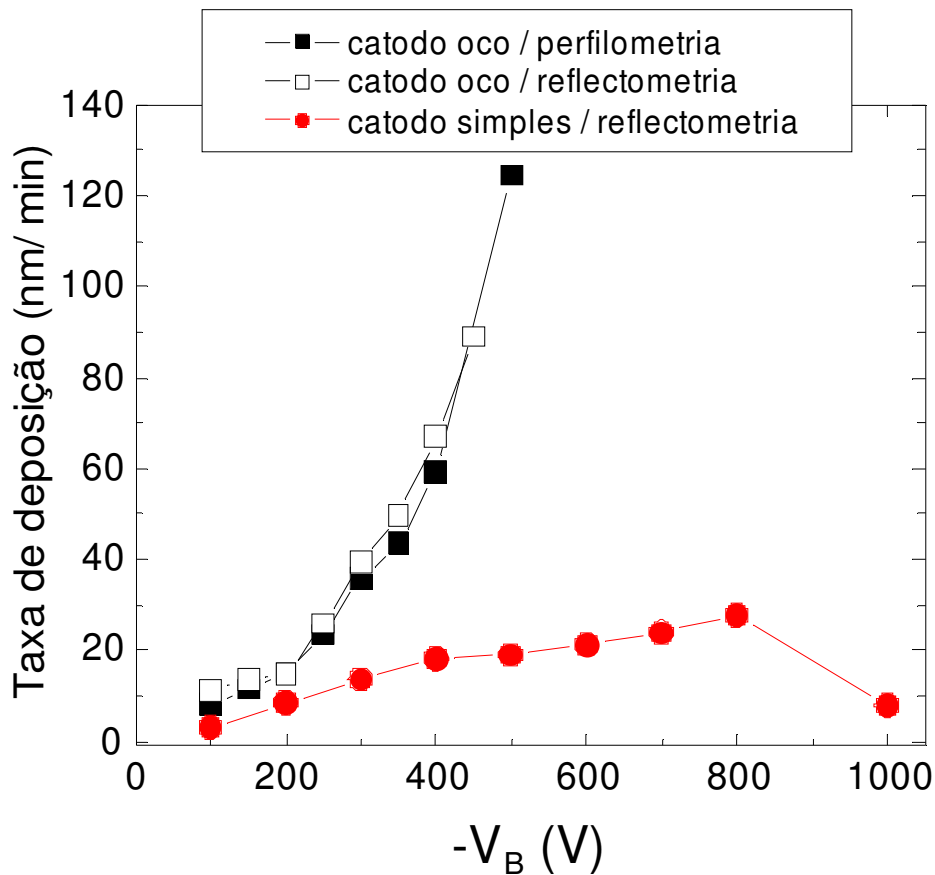


Fig. 4.14 – Variação da taxa de deposição em função da tensão de auto-polarização.

A figura 4.14 mostra a variação da taxa de deposição em função de V_B obtida com plasmas de catodo simples e oco. As diferentes amplitudes de variação em V_B nos dois tipos de descarga deve-se aos diferentes comportamentos da variação de V_B com a potência (ver seção 4.3).

Como pode-se observar na figura 4.14, há grandes diferenças entre as taxas de deposição referentes aos dois processos. Primeiramente, as taxas de deposição para filmes obtidos com plasmas de catodo oco são bem maiores do que no caso de catodo simples. Isto se deve principalmente à maior absorção de energia pelos plasmas de catodo oco, provavelmente resultante do aumento da densidade eletrônica do plasma, como foi discutido acima. Em segundo lugar, o comportamento das curvas de taxa de deposição para cada tipo de reator difere bastante. A curva obtida com plasmas de catodo oco tem concavidade voltada para cima, com derivada sempre crescente. Na curva obtida com plasmas de catodo simples, este comportamento é alterado por uma brusca redução da inclinação em $-V_B \sim 400$ V, e uma

forte queda a partir de $-V_B \sim 800$ V. Este último comportamento deve advir do aparecimento de erosão pelos íons do plasma, devido aos maiores valores de energia dos mesmos, devido ao grande valor de V_B , comportamento já mencionado na literatura [23].

Uma vez que obtivemos dados de espectroscopia de emissão óptica dos plasmas utilizados neste trabalho, é interessante relacioná-los com a taxa de deposição. Uma vez que é grande a semelhança de comportamento da taxa de deposição em função de V_B , com o da intensidade da linha $H\alpha$ com a potência, parece ser interessante.

A figura 4.15 mostra comportamento essencialmente linear para a dependência da taxa de deposição com a intensidade da linha $H\alpha$ para plasmas de catodo oco. Pode-se especular que este acordo se deva à importância do sinergismo entre hidrogênio atômico e os radicais metila no crescimento de filmes de a-C:H a partir de plasmas de metano [30]. A geração de sítios acessíveis (ligações pendentes) na superfície seria o fator mais importante para a fixação dos radicais que contribuem para o crescimento do filme.

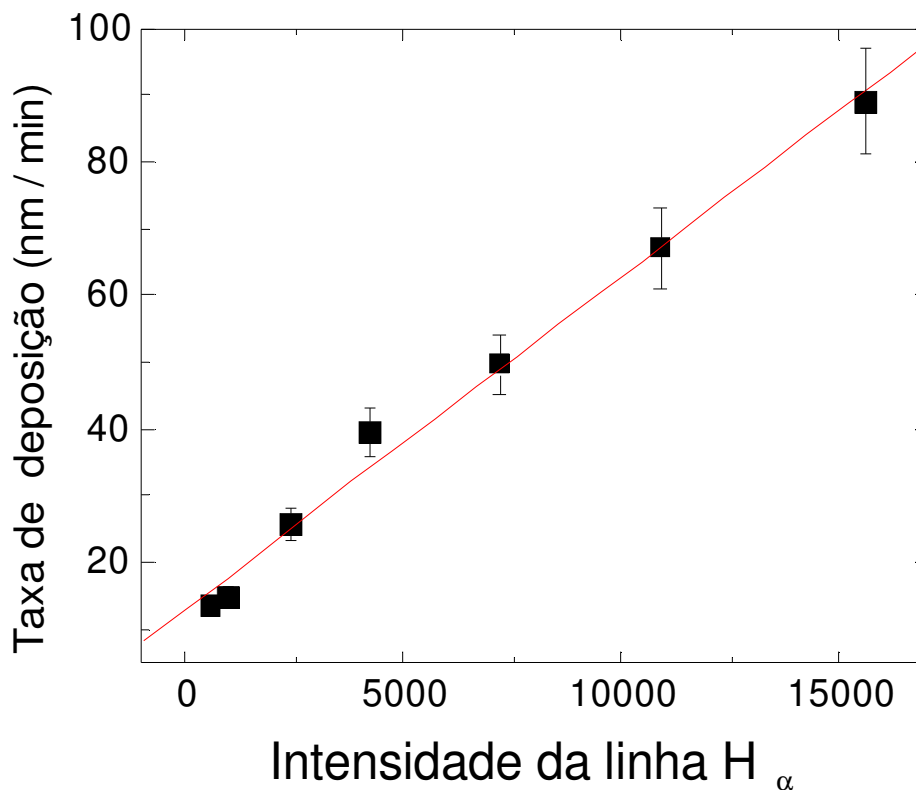


Fig 4.15 – Variação da taxa de deposição em função da intensidade da linha $H\alpha$ para filmes de a-C:H depositados por plasmas de catodo oco.

CONCLUSÕES

Foi realizada, pela primeira vez a deposição de filmes de a-C:H por plasmas de catodo oco de RF com placas paralelas. Os filmes obtidos exibiram alta dureza, compatível com outros filmes de a-C:H tipo diamante, e foram obtidos com taxas de deposição até dez vezes maiores que os obtidos por PECVD usual.

Foram medidas as constantes ópticas dos filmes obtidos com plasmas de catodo oco e PECVD usual. Os filmes de plasmas de catodo oco mostraram um pico agudo no índice de refração, com valor máximo de 2,4, indicando comportamento análogo ao de filmes de ta-C:H, sugerindo uma maior razão entre o número de partículas ionizadas (e portanto rápidas) e partículas neutras (com velocidades térmicas) – $N_{\text{ion}}/N_{\text{neutros}}$ - nas partículas incidentes na superfície de crescimento do filme.

Foram medidos espectros de emissão óptica dos plasmas utilizados. A maior intensidade das linhas de emissão H α e CH no caso de plasmas de catodo oco (de oito a doze vezes maior que para plasmas de catodo simples) indica uma densidade eletrônica maior para os plasmas de catodo oco. A comparação da razão de intensidades de linhas H α / CH, indica que a variação da densidade dos plasmas em função da potência ocorre da mesma forma para os dois tipos de descarga..

A taxa de deposição para filmes depositados por plasmas de catodo oco mostra correlação linear com a intensidade das linhas de emissão óptica H α , o que pode ser explicado pelo efeito sinérgico entre hidrogênio atômico e radicais metila no crescimento dos filmes.

Os efeitos observados sugerem que a pesquisa neste método de deposição deve prosseguir, objetivando melhorar as propriedades dos filmes obtidos. Uma primeira sugestão é a adição de gases nobres à descarga, para aumentar os efeitos de impacto de íons.

APÊNDICE

Determinação “*in situ*” das constantes óticas de filmes finos utilizando reflectometria a laser

Em primeiro lugar deduziremos os chamados coeficientes de Fresnel, que são a razão entre o campo incidente e o campo refletido em uma interface, dedução esta baseada no tratamento dado por Haevens et. al. [38]. As equações de propagação da luz em um meio transparente podem ser usadas para descrever a propagação de um feixe luminoso incidente em um meio absorvedor, se o índice de refração n for substituído por uma quantidade complexa, na qual a parte imaginária esta relacionada com a absorção de energia pelo meio.

Para uma onda plana incidindo em um filme isotrópico e absorvedor, os planos de fases iguais da onda no meio, são perpendiculares a direção de propagação.

Sendo assim, a redução na amplitude da onda no meio depende diretamente da distância percorrida no meio, e os pontos de igual amplitude se situarão em planos paralelos a superfície de separação.

Somente no caso de uma incidência normal de um feixe luminoso no filme, os planos de fases iguais são paralelos aos de igual amplitude.

Assim, se considerarmos uma onda de frequência circular ω se propagando em uma direção (λ, μ, ν) em um meio transparente de índice de refração n , o campo elétrico pode ser escrito como

$$\vec{E}(x, y, z) = E_0 \exp\left\{i\omega\left(t - \frac{n(x\lambda + y\mu + z\nu)}{c}\right)\right\} \quad (1)$$

onde c é a velocidade da luz.

Em um meio absorvedor, a expressão correspondente será

$$\vec{E}(x, y, z) = E_0 \exp\left\{i\omega\left(t - \frac{\alpha(x\lambda + y\mu + z\nu)}{c} + \frac{i\beta(x\lambda' + y\mu' + z\nu')}{c}\right)\right\} \quad (2)$$

onde (λ', μ', ν') é a direção de máximo amortecimento; ou seja, a direção normal aos planos de igual amplitude.

Para uma incidência normal, a expressão para o campo elétrico pode ser escrita como

$$\vec{E}(x, y, z) = E_0 \exp\left\{i\omega\left(t - \frac{(n - ik)(x\lambda + y\mu + z\nu)}{c}\right)\right\} \quad (3)$$

sendo assim, para este caso, a direção de máximo amortecimento coincide com a direção de propagação. Na equação (3), n é a razão da velocidade da onda no vácuo com a velocidade da onda no meio e k representa a absorção de energia. A atenuação da amplitude da onda pela passagem de um comprimento de onda de vácuo em um meio é dada por $\exp(-2\pi k)$.

Na equação (2), os valores de α e β dependem da direção de propagação no meio e, sendo assim, do ângulo de incidência. Sendo o ângulo de incidência θ , e sendo φ o ângulo entre o plano de fases constantes com o plano de amplitudes constantes, então, segue diretamente da equação de onda que

$$\alpha^2 + \beta^2 = n^2 - k^2; \quad (4)$$

$$\alpha\beta \cos \varphi = nk; \quad (5)$$

$$\text{sen } \theta = \alpha \text{ sen } \varphi. \quad (6)$$

De fato, a equação de propagação de uma onda se propagando em um meio absorvedor é usualmente expressada com a mesma forma da equação de propagação de uma onda se propagando em um meio transparente, substituindo o índice de refração real n por uma quantidade complexa

$$(n - ik) \quad (7)$$

sendo usualmente denominada de: índice de refração complexo.

Essa denominação é inapropriada por duas razões:

i-) O índice de refração é formalmente definido como a razão entre duas velocidades (vácuo/meio), e por isto, é necessariamente real;

ii-) A parte real do então chamado índice de refração complexo não cobre a relação dos ângulos de incidência e refração, a qual é proveniente do valor de n para um meio transparente (lei de Snell). Para um meio absorvedor esta relação é obtida através das equações (4), (5) e (6).

Para um meio isotrópico, as leis do eletromagnetismo são representadas pelas seguintes relações

$$\operatorname{div} \vec{D} = \varepsilon \operatorname{div} \vec{E} = 4\pi\rho; \quad (8)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = \mu \operatorname{div} \vec{H} = 0; \quad (9)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}; \quad (10)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E} + \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (11)$$

Para um meio onde não exista uma distribuição espacial de cargas, estas relações levam diretamente as equações de Maxwell representando a propagação de uma onda eletromagnética em um meio. E as respectivas equações de onda são

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \nabla^2 \vec{E} \quad (12)$$

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \nabla^2 \vec{H} \quad (13)$$

Para uma propagação em um meio não condutor ($\sigma = 0$), estas equações se reduzem a

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{E} \quad (14)$$

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{H} \quad (15)$$

que são as formas mais simples da equação de onda, as quais mostram que as perturbações se propagam com velocidade $c/\sqrt{\mu\epsilon}$. Nas frequências óticas, o valor de μ não difere muito da unidade, e, sendo assim, a velocidade de propagação é $c/\sqrt{\epsilon}$. Onde ϵ é a constante dielétrica na frequência da onda de luz. Da definição de índice de refração, pode se chegar famosa relação

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (16)$$

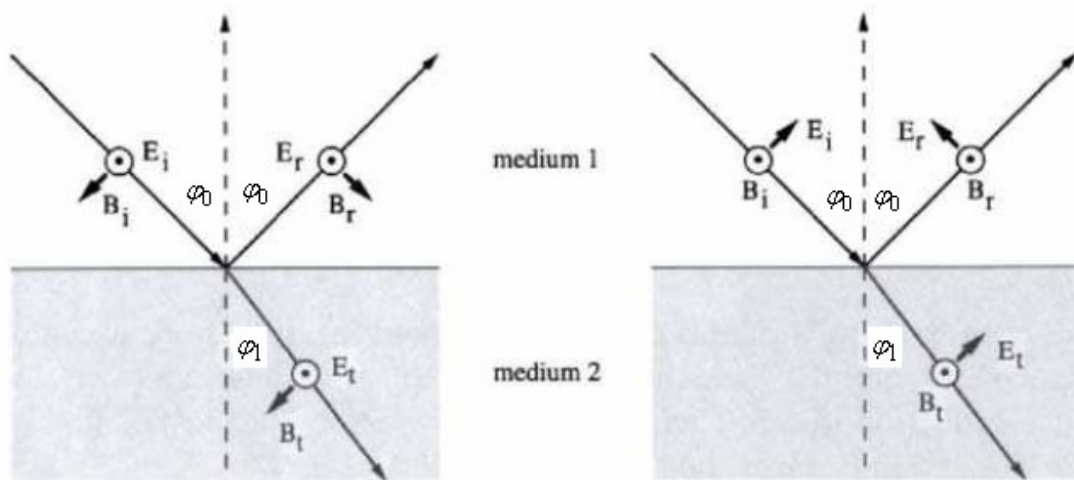
e para um meio absorvedor, da equação (7) vêm

$$n + ik = \sqrt{\epsilon} \quad (17)$$

O problema de determinar a luz refletida e transmitida na região de separação de dois meios é feito através da aplicação de condições de contorno nas soluções das equações de Maxwell. Isto requer que as componentes tangenciais do campo elétrico e magnético sejam contínuas na fronteira. Neste trabalho serão consideradas apenas soluções senoidais das equações de Maxwell. Soluções para outros tipos de onda podem em princípio ser obtidas a partir das transformadas de Fourier.

Iremos considerar uma onda plana incidindo na superfície $z = 0$, o plano de incidência sendo o plano xOz , o ângulo de incidência φ_0 e o ângulo de refração φ_1 , e assumir que a superfície é infinita em extensão, ou seja, podendo acomodar uma onda plana infinitamente larga de frequência única. Na prática esta aproximação pode ser levada em conta para feixes de luz incidentes com espessuras muito pequenas em relação às superfícies de incidência, no nosso caso o feixe de laser utilizado tem um diâmetro de aproximadamente 2mm, incidindo num substrato com uma área de aproximadamente 2cm², sendo assim, possibilitando a aproximação.

O sistema ambiente(meio 1)-substrato(meio 2) considerado é

Polarização \perp Polarização $//$

Onde $E_{0//}^+$ e $E_{0\perp}^+$ são as componentes paralela e perpendicular respectivamente do campo elétrico da onda se aproximando a superfície e $E_{0//}^-$ e $E_{0\perp}^-$ são as componentes paralela e perpendicular da onda refletida e $E_{1//}^+$ e $E_{1\perp}^+$ são as componentes paralela e perpendicular da onda transmitida.

O fator de fase associados a onda incidente é da forma

$$\exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \text{sen } \varphi_0}{\lambda} - \frac{2\pi n_0 z \text{cos } \varphi_0}{\lambda}\right)\right] \quad (18)$$

O fator de fase da onda refletida é

$$\exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n_0 x \text{sen } \varphi_0}{\lambda} + \frac{2\pi n_0 z \text{cos } \varphi_0}{\lambda}\right)\right] \quad (19)$$

E o fator de fase da onda transmitida

$$\exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n_1 x \text{sen } \varphi_1}{\lambda} - \frac{2\pi n_1 z \text{cos } \varphi_1}{\lambda}\right)\right] \quad (20)$$

onde λ é o comprimento de onda no vácuo.

Escolhendo a região de incidência da onda (fronteira) como sendo o plano $z = 0$, no ponto $x = 0$, $y = 0$ e $z = 0$; teremos as seguinte componentes para o campo elétrico e magnético na direção x e y

$$\begin{aligned}
 E_{0x} &= (E_{0//}^+ + E_{0//}^-) \cos \varphi_0 \\
 E_{0y} &= (E_{0\perp}^+ + E_{0\perp}^-) \\
 H_{0x} &= n_0 (-E_{0\perp}^+ + E_{0\perp}^-) \cos \varphi_0 \\
 H_{0y} &= n_0 (E_{0//}^+ - E_{0//}^-)
 \end{aligned} \tag{21}$$

onde o índice 0 esta relacionado ao meio 0. Para o meio 1 as componentes x e y do campo elétrico e magnético serão

$$\begin{aligned}
 E_{1x} &= E_{1//}^+ \cos \varphi_1 \\
 E_{1y} &= E_{1\perp}^+ \\
 H_{1x} &= -n_1 E_{1\perp}^+ \cos \varphi_1 \\
 H_{1y} &= n_1 E_{1//}^+
 \end{aligned} \tag{22}$$

Aplicando as condições de contorno as soluções da equação de onda, obteremos as componentes dos campos refletidos e transmitidos em função dos campos incidentes

$$\begin{aligned}
 \frac{E_{0//}^-}{E_{0//}^+} &= \frac{n_0 \cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_0} = r_{1//} \\
 \frac{E_{1//}^+}{E_{0//}^+} &= \frac{2n_0 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_0} = t_{1//} \\
 \frac{E_{0\perp}^-}{E_{0\perp}^+} &= \frac{n_0 \cos \varphi_0 - n_1 \cos \varphi_1}{n_0 \cos \varphi_0 + n_1 \cos \varphi_1} = r_{1\perp} \\
 \frac{E_{1\perp}^+}{E_{0\perp}^+} &= \frac{2n_0 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_0 + n_1 \cos \varphi_1} = t_{1\perp}
 \end{aligned} \tag{23}$$

onde $r_{//}$ e r_{\perp} são conhecidos como os coeficientes de Fresnel de reflexão e $t_{//}$ e t_{\perp} são os coeficientes de Fresnel de transmissão e $t_{//} = 1 + r_{//}$ e $t_{\perp} = 1 + r_{\perp}$.

Para se obter a energia em cada meio, basta utilizarmos o vetor de Poynting

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E} \times \vec{H}] = \frac{c}{4\pi} n |\vec{E}|^2 \quad (24)$$

onde n é o índice de refração de um meio não absorvedor. Para um meio absorvedor basta substituir n por $|n|$ na equação (24).

As refletâncias são definidas como a razão das energias das ondas refletida e incidente

$$R_{//} = \frac{(E_{0//}^-)^2}{(E_{0//}^+)^2} = r_{//}^2 \quad (25)$$

$$R_{\perp} = \frac{(E_{0\perp}^-)^2}{(E_{0\perp}^+)^2} = r_{\perp}^2 \quad (26)$$

e as transmitâncias são dadas por

$$T_{//} = \frac{n_1 (E_{1//}^+)^2}{n_0 (E_{0//}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{//}^2 \quad (27)$$

$$T_{\perp} = \frac{n_1 (E_{1\perp}^+)^2}{n_0 (E_{0\perp}^+)^2} = \frac{n_1}{n_0} t_{\perp}^2 \quad (28)$$

Para uma incidência normal em um meio isotrópico, os coeficientes de reflexão e transmissão expressos em função dos índices de refração serão

$$R_{//} = R_{\perp} = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (29)$$

$$T_{//} = T_{\perp} = \left(\frac{4n_0 n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (30)$$

Utilizando a lei de Snell os coeficientes de Fresnel podem ser escritos como

$$r_{//} = \frac{\tan(\varphi_1 - \varphi_0)}{\tan(\varphi_1 + \varphi_0)}$$

$$r_{\perp} = \frac{\text{sen}(\varphi_1 - \varphi_0)}{\text{sen}(\varphi_1 + \varphi_0)} \quad (31)$$

$$t_{//} = \frac{2 \text{sen} \varphi_1 \cos \varphi_0}{\text{sen}(\varphi_1 + \varphi_0) \cos(\varphi_1 - \varphi_0)}$$

$$t_{\perp} = \frac{2 \text{sen} \varphi_1 \cos \varphi_0}{\text{sen}(\varphi_1 + \varphi_0)}$$

Para se obter as expressões para os coeficientes de Fresnel para um meio absorvedor, basta substituir o índice de refração real pelo índice de refração complexo.

Substituindo n_1 por $n_1 = n_1 + ik_1$ na lei de Snell chegaremos a

$$\text{sen} \varphi_1 = \frac{n_0 \text{sen} \varphi_0}{n_1 - ik_1} \quad (32)$$

sendo assim, φ_1 é complexo e por isso não representa o ângulo de refração, exceto para o caso especial $\varphi_0 = \varphi_1 = 0$. Para este caso, somente os coeficientes de Fresnel de reflexão; para ambas componentes de polarização, são facilmente encontrados

$$r_{//} = r_{\perp} = \frac{n_0 - n_1 + ik_1}{n_0 + n_1 - ik_1} \quad (33)$$

e a refletância da superfície

$$R_{1//} = R_{1\perp} = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (34)$$

Após esta pequena introdução, estamos aptos a entender o modelo de ambiente-filme-substrato [39], sendo uma extensão deste modelo citado acima, apenas acrescentando mais uma interface, o filme fino

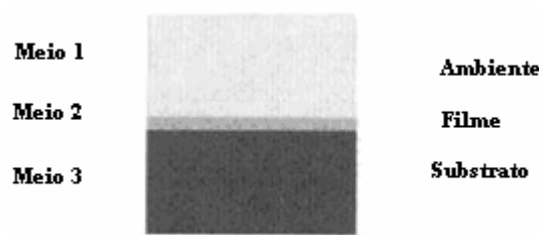


Figura 2

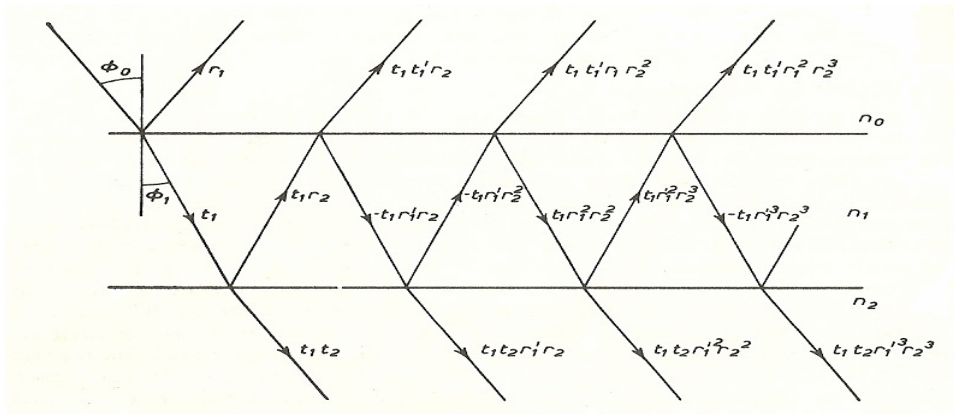
À partir da última figura, seguindo os mesmos passos realizados para um sistema de apenas dois meios, teremos dois coeficiente de reflexão; o que já foi calculado (r_{12}), referente a primeira interface e r_{23} referente a segunda interface

$$r_{23} = \frac{(n_2 - n_3) - i(k_2 - k_3)}{(n_2 + n_3) - i(k_2 + k_3)} \quad (35)$$

Também teremos duas refletâncias; a que já foi calculada (R_{12}), para a primeira interface, e

$$R_{23} = \frac{(n_2 - n_3)^2 + (k_2 - k_3)^2}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2} \quad (36)$$

O próximo passo será analisar a interferência entre os feixes refletidos e transmitidos nas interfaces. Sendo assim, supondo que um raio de luz de amplitude unitária e comprimento de onda λ incida em um filme plano, homogêneo, isotrópico, de espessura d e índice de refração n_1 depositado em um substrato de índice de refração n_2 e n_0 é o índice de refração do primeiro meio, sendo φ_0 o ângulo de incidência neste meio. A figura a seguir ilustra este esquema de reflexão e transmissão



Onde r_1' e t_1' são os coeficientes de reflexão e transmissão correspondentes a propagação de n_1 para n_0 . E sendo ainda, r_1' é igual a $-r_1$. As amplitudes dos sucessivos raios refletidos no meio n_0 são assim dados por $r_1, t_1 t_1' r_1, -t_1 t_1' r_1 r_2^2, t_1 t_1' r_1^2 r_2^3, \dots$ e as amplitudes transmitidas $t_1 t_2, -t_1 t_2 r_1 r_2, t_1 t_2 r_1^2 r_2^2, \dots$. Escrevendo δ_1 , para a mudança na fase do feixe atravessando o filme, teremos

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \varphi_1 \quad (37)$$

onde d_1 é a espessura do meio 1. Sendo assim, amplitude refletida é dada por

$$r = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots$$

$$r = r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (38)$$

onde o fator dependente do tempo foi omitido. Para um meio não-absorvente, a última relação pode ser simplificada escrevendo os coeficientes de Fresnel de transmissão em termos de r_1 e r_2 . Da conservação de energia $r_1 + t_1 = 1$ e sendo $t_1' = -t_1$ (ou das equações (23)) teremos

$$t_1' t_1 = 1 - r_1^2 \quad (39)$$

Sendo assim, podemos expressar a refletância como

$$r_{12} = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (40)$$

E a amplitude transmitida é dada por

$$t = t_1 t_2 e^{-i\delta_1} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta_1} + t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-5i\delta_1} - \dots$$

$$t = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (41)$$

Utilizando o rótulo da figura 2, sendo o 1 representando o meio 1, o 2 representando o meio 2 e 3 representando o meio 3, o coeficiente de Fresnel de reflexão será

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} e^{-2i\delta_1}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2i\delta_1}} \quad (42)$$

E a refletância será

$$R_{123} = r_{123} r_{123}^* = \frac{|r_{12}|^2 + |r_{23}|^2 e^{[2i(\delta_1 - \delta_1^*)]} + r_{12}^* r_{23} e^{2i\delta_1} + r_{12} r_{23}^* e^{-2i\delta_1}}{1 + |r_{12}|^2 |r_{23}|^2 e^{[2i(\delta_1 - \delta_1^*)]} + r_{12} r_{23} e^{2i\delta_1} + r_{12}^* r_{23}^* e^{-2i\delta_1}} \quad (43)$$

Para $k_i = 0$, assumindo que todos os meios são transparentes

$$R_{123} = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2 r_{12} r_{23} \cos 2\delta_1}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2 r_{12} r_{23} \cos 2\delta_1} \quad (44)$$

Em termos das refletâncias da interface entre o meio 1 e 2 (R_{12}) e da interface entre o meio 2 e 3 (R_{23}), e a fases correspondentes β_{12} e β_{23} devido as reflexões nas interfaces entre os meios 1 e 2, e 2 e 3 respectivamente

$$r_{jk} = |r_{jk}| \exp(i \beta_{jk}) \quad (45)$$

a refletância para o sistema de três fases é expressa como

$$R_{123} = \frac{|r_{12}|^2 + |r_{23}|^2 e^{[2i(\delta_1 - \delta_1^*)]} + r_{12}^* r_{23} e^{+i(2\delta_1 + \beta_{23} - \beta_{12})} + r_{12} r_{23}^* e^{-i(2\delta_1 + \beta_{23} - \beta_{12})}}{1 + |r_{12}|^2 |r_{23}|^2 e^{[2i(\delta_1 - \delta_1^*)]} + r_{12} r_{23} e^{i(2\delta_1 + \beta_{23} + \beta_{12})} + r_{12}^* r_{23}^* e^{-i(2\delta_1 + \beta_{23} + \beta_{12})}}$$

$$R_{123} = \frac{|r_{12}|^2 + |r_{23}|^2 e^{-\text{Im}(\delta_1)} + 2 r_{12} r_{23} e^{-2\text{Im}(\delta_1)} \cos [2 \text{Re}(\delta_1) + \beta_{23} - \beta_{12}]}{1 + |r_{12}|^2 |r_{23}|^2 e^{-\text{Im}(\delta_1)} + 2 r_{12} r_{23} e^{-2\text{Im}(\delta_1)} \cos [2 \text{Re}(\delta_1) + \beta_{23} + \beta_{12}]} \quad (46)$$

onde foi considerado que o percurso ótico δ_1 era em meio absorvedor; além de φ_1 ser aproximadamente zero, e por isso

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} d_1 (n_1 - ik_1) \quad (47)$$

e, sendo assim

$$\text{Re}(\delta_1) = \frac{2\pi}{\lambda} d_1 n_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 G t \quad (48)$$

e

$$\text{Im}(\delta_1) = \frac{2\pi}{\lambda} k_1 d_1 = \frac{2\pi}{\lambda} k_1 G t \quad (49)$$

onde $G = d/t$ é a taxa de crescimento.

Já a defasagem β_2 , pode ser calculada à partir do coeficiente de Fresnel de reflexão da equação (35), o comparando com a defasagem $e^{i\beta_2}$; vide equação (45), adquirida após a reflexão na interface entre os meios 2 e 3

$$r_{23} = |r_{23}| e^{i\beta_{23}} = \frac{(n_2 - n_3) - i(k_2 - k_3)}{(n_2 + n_3) - i(k_2 + k_3)} \quad (50)$$

$$= \frac{[(n_2 - n_3) - i(k_2 - k_3)] \cdot [(n_2 + n_3) + i(k_2 + k_3)]}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2}$$

$$= \frac{(n_2^2 - n_3^2) + i(n_2 - n_3)(k_2 + k_3) - i(n_2 + n_3)(k_2 - k_3) + (k_2^2 + k_3^2)}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2}$$

$$= \frac{(n_2^2 - n_3^2) + (k_2^2 + k_3^2)}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2} + i \frac{(n_2 k_2 + n_2 k_3 - n_3 k_2 - n_3 k_3 - n_2 k_2 + n_2 k_3 - n_3 k_2 + n_3 k_3)}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2}$$

$$= |r_{23}| e^{i\beta_{23}} = |r_{23}| (\cos \beta_2 - i \operatorname{sen} \beta_2) = \frac{(n_2^2 - n_3^2) + (k_2^2 + k_3^2)}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2} - i \frac{2(n_3 k_2 - n_2 k_3)}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2} *$$

onde foi considerada a expansão da exponencial $e^{i\beta_2} = (\cos \beta_2 - i \operatorname{sen} \beta_2)$, com seu raio $|r_{23}|^2 = 1$. Comparando ambos os lados da equação *, chegaremos a

$$\cos \beta_2 = \frac{(n_2^2 - n_3^2) + (k_2^2 + k_3^2)}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2}$$

e

$$\operatorname{sen} \beta_2 = \frac{2(n_3 k_2 - n_2 k_3)}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2}$$

Sendo assim,

$$\beta_2 = \operatorname{arctg} \left(\frac{(n_2^2 - n_3^2) + (k_2^2 + k_3^2)}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2} \right) \quad (51)$$

e

$$\beta_2 = \arctg \left(\frac{2(n_3 k_2 - n_2 k_3)}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2} \right) \quad (52)$$

Após toda elucidação realizada acima, será ilustrado o método utilizado em nossos experimentos, é o método da interface virtual. A razão pela qual utilizamos o método da interface virtual, é que ele facilita bastante as análises dos dados (refletâncias) extraídos de nossos experimentos.

Ele consiste no uso do conceito de um substrato virtual como uma forma de extrair os valores das funções dielétricas da camada mais acima de um filme em crescimento. Este conceito é relacionado com a noção de camadas equivalentes e interfaces efetivas, este modelo diz que qualquer filme multicamadas é matematicamente o mesmo do que uma única camada em um substrato efetivo.

Assumindo que a refletância é de incidência normal, que cada camada analisada de um filme em crescimento é homogênea, isotrópica, plana, infinita e perpendicular a direção de incidência. Cada camada é caracterizada um único índice de refração complexo $N = n - ik$, que não varia ao longo da camada. O índice de refração pode ser uma função da temperatura, comprimento de onda e composição química, mas todas estas grandezas físicas também serão consideradas constantes. A taxa de crescimento G também é considerada constante ao longo dos experimentos.

Para tratar a refletância de nossas amostras, precisamos eliminar da análise os efeitos da interface filme substrato, e de possíveis transientes no plasma logo após a ignição do mesmo. Para isso adotamos o conceito de Interface Virtual, como relatado por Breiland et. al. [38]. O comportamento de um filme de n -camadas após um feixe de incidência normal 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). Cada camada, i , é caracterizada pela matriz de interface,

$$I_i = \frac{1}{2N_{i-1}} \begin{pmatrix} N_{i-1} + N_i & N_{i-1} - N_i \\ N_{i-1} - N_i & N_{i-1} + N_i \end{pmatrix} \quad (53)$$

conectando a i -ésima camada com a $(i-1)$ -ésima camada acima dela, e a matriz de camadas,

$$L_i = \begin{pmatrix} \exp(i2\pi N_i / \lambda) & 0 \\ 0 & \exp(-i2\pi N_i / \lambda) \end{pmatrix} \quad (54)$$

que descreve a propagação de fase do campo elétrico com a i -ésima camada, onde o rótulo zero se refere ao vácuo. A estrutura de um filme de n camadas é descrita por

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} E_f \\ E_t \end{bmatrix}_{\text{superfície}} &= I_1 L_1 I_2 L_2, \dots, I_n L_n I_{\text{sub}} \begin{bmatrix} E_f \\ 0 \end{bmatrix}_{\text{substrato}} \\ &= I_1 L_1 I_2 L_2, \dots, I_n L_n \begin{bmatrix} E'_f \\ E'_t \end{bmatrix}_{\text{substrato}} \end{aligned} \quad (55)$$

Os símbolos dentro dos colchetes são as amplitudes complexas do campo elétrico, E , se propagando para frente, f , e para trás, t . A expressão no meio da equação (55) usa o valor zero para a amplitude do campo elétrico que se propaga para trás por se assume que nenhuma luz venha de dentro do substrato. A expressão mais a direita da equação (55) é a multiplicação da n -ésima camada da matriz de interface do substrato, I_{sub} , com a amplitude do vetor campo elétrico do substrato. Os termos rotulados com apóstrofes são as amplitudes do campo elétrico justamente dentro da n -ésima camada na interface com o substrato.

O método do substrato virtual é obtido trivialmente da equação (55), observando que toda as multiplicações das matrizes de I_2 até a amplitude do vetor campo elétrico do substrato podem ser realizadas, considerando uma nova equação que parece idêntica a expressão mais a direita da equação (55) para um filme mono-camada:

$$\begin{bmatrix} E_f \\ E_t \end{bmatrix}_{\text{superfície}} = I_1 L_1 \begin{bmatrix} E''_f \\ E''_t \end{bmatrix}_{\text{substrato virtual}} \quad (56)$$

As amplitudes de campo elétrico rotuladas com apóstrofes duplos, que formalmente são o resultados de (possivelmente muitas) multiplicações de matrizes, podem ser consideradas como sendo o resultado de uma única interface com um substrato virtual. O substrato virtual não é nada mais do que uma conceitualização, não uma aproximação, pois é derivado diretamente da expressão de n camadas (55). A equação (56) apenas coloca que cada nova

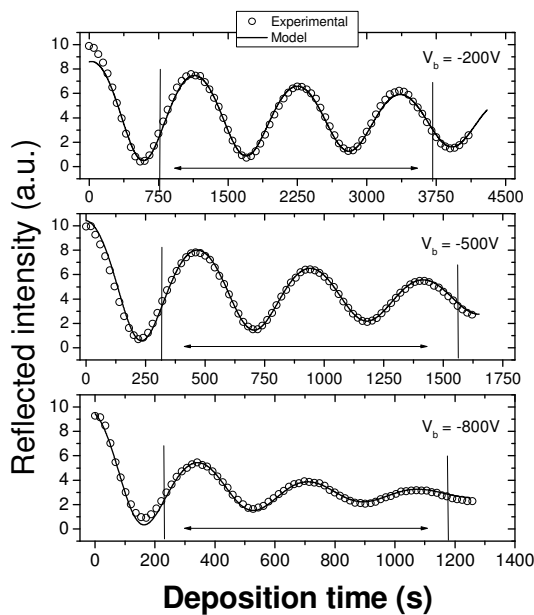
camada em um filme multicamadas crescendo, pode rigorosamente ser pensado como um filme de uma única camada crescendo em substrato virtual.

Outra observação importante, é que a matriz de camadas da equação (54), pode ser fatorada no produto de duas matrizes diagonais, nas quais a espessura da camada d pode ser dividida em duas partes, $d-x$ e x . A matriz mais a direita pode então, ser multiplicada pela amplitude do vetor campo elétrico, novamente considerando um filme mono-camada de espessura $d-x$ e um substrato virtual. Assim, mesmo em uma camada mais acima pode ser considerada como sendo parte do substrato virtual.

Isto nos permite a extração das taxas de crescimento e das constantes óticas sem ter que saber a localização precisa ou a natureza de uma interface.

Sendo assim, considerando a equação (56), todos os coeficientes de Fresnel de reflexão, refletâncias e fases podem ser calculados a partir do modelo ambiente-filme-substrato, aplicando o modelo do substrato virtual.

E por último, utilizamos o método dos mínimos quadrados para fazer o ajuste de nosso modelo, o método da interface virtual, aos dados experimentais



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng., R Rep. 37 (2002) 129.
- [2] L.G. Jacobsohn, F.L. Freire, D.F. Franceschini, M.M. Lacerda, G., Mariotto, J. Vac. Sci. Technol., A 17 (1999) 545.
- [3] F.L. Freire, M.E.H.M. da Costa, L.G. Jacobsohn, D.F. Franceschini, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 125.
- [4] L.G. Jacobsohn, D.F. Franceschini, M.E.H. Maia da Costa, F.L. Freire Jr., J. Vac. Sci. Technol., A 18 (2000) 2230.
- [5] A.L.B. Neto, R.A. Santos, F.L. Freire, Thin Solid Films 293 (1997) 206.
- [6] D.F. Franceschini –in Advances in plasma grown hydrogenated films, vol. 30, M. H. Francombe., ed. Academic press, 2002
- [7] A. Bubenzler, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl, J. Appl. Phys. 54 (1983) 4590.
- [8] P. Couderc, Y. Catherine, Thin Solid Films 146 (1987) 93.
- [9] P. Reinke, W. Jacob, W. Moller, J. Appl. Phys. 74 (1993) 1354.
- [10] S.C. Kuo, E.E. Kunhardt, A.R. Sirivastava, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2532.
- [11] M. Zarrabian, N. Fourches-Coulon, G. Turban, M. Lancin, G. Marhic, Diamond Relat. Mater. 6 (1997) 542.
- [12] K. Kamata, T. Inoue, K. Sugai, H. Saitoh, K. Maruyama, J. Appl. Phys. (1995) 1394.
- [13] T. Schvarz-Selinger, A. von Keudel, W. Jacob, J. Appl. Phys. 86 (1999) 3988.
- [14] M. Weiller, S. Sattel, K. Jung, H. Ehardt, V.S. Veerasamy, J. Robertson, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2797.
- [15] G. Fedosenko, D. Korzec, J. Engemann, D. Lyebdyev, H.C. Scheer, Thin Solid Films 406 (2002) 275.
- [16] L. Bardos, H. Barankova, S. Berg, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 723.

- [17] A. Hellmich, T. Jung, A. Kielhorn, M. Rissland, Surf. Coat. Technol. 98 (1998) 154.
- [18] C.M. Horwitz, S. Borionkai, M. Gross, K. Davies, J. Vac. Sci. Technol.,A 6 (1988) 1837.
- [19] W. Jacob and W. Moller – appl. Phys. Lett. 63 (1993), 1771
- [20] D.R. Mckenzie – rep. Progr. Phys. 59 (1996), 1611
- [21] P. Couderc, Y. Catherine – Thin Solid Films 146 (1987) 93
- [22] A. Bubenzler, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl – J. Appl. Phys. 54 (1983), 4590
- [23] J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, B. Dischler – J. Appl. Phys. 65 (1989),3914
- [24] . W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, B. Dischler – J. Appl. Phys. 67 (1990),487
- [25] J.C. Angus, C.C. Hayman – Science 241 (1988), 913
- [26] J. Robertson – Phys. Rev. Lett. 68 (1992), 220
- [27] A. Grill – Cold Plasmas for Materials Fabrication – IEEE 1994
- [28] J. Robertson – Diam. Relat. Mater. 3 (1994), 361
- [29] W. Jacob – Thin Solid Films, 326 (1998), 1
- [30] A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob – J. Appl. Phys. 89 (2001), 2979
- [31] M. A. Tamor, W. C. Vassell, and K. R. Carduner – Appl. Phys. Lett.58 (1991), 592
- [32] A. Pastol, Y. Catherine – J. Phys. D: Appl. Phys. 23 (1990), 799
- [33] K. J. Clay, S. P. Speakman, G. A. J. Amaratunga, S. R. P. Silva – J. Appl. Phys. 79 (1996), 7227
- [34] I.B. Denysenko, S. Xu, J.D. Long, P.P. Rutkevych, N.A. Azarenkov, K. Ostrikov – J. Appl. Phys. 95 (2004), 2713.
- [35] G. Cicala, P. Bruno, A. M. Losacco – Diamond Relat. Mat. 13 (2004), 1361
- [36] - S. V. Avtaeva and T. M. Lapochkina – Plasma Phys. Rep. 33 (2007), 774
- [37]Breiland, W.G.; Killeen, K.P.; J. Appl. Phys. **78** (1995), p. 6726.
- [38] Optical properties of thin solid films, Heavens, O.S.; Dover, 1991;
- [39] Optical diagnostics of solid thin films, Herman, I.; Academic Press, 1996;