

2 Plasmas e Superfícies

2.1. Plasmas frios:

No presente capítulo serão mencionados os principais mecanismos que descrevem os processos de interação de plasma-superfície durante o crescimento de filmes de $a-C:H$ utilizando a técnica de deposição PECVD e durante o tratamento deste filmes por plasmas de N_2 . Diversos parâmetros são controlados durante a deposição, e durante o tratamento por plasma, como pressão de gases, potência elétrica e tensão de autopolarização. Em particular, as tensões de autopolarização determinam a energia dos íons que chegam à superfície durante o crescimento do filme, cumprindo uma função importante nas propriedades dos filmes. A interação plasma-superfície tem um papel decisivo em muitas aplicações de relevância econômica em processos industriais, como na indústria de microeletrônica e automotiva. Nestes processos o plasma é responsável pela interação de íons de baixa energia com a superfície. Compreender em detalhe este problema requer conhecimentos de Física de Plasma, de Física da Matéria Condensada e Química [1].



Figura 2.1 Energia dos elétrons (eV) em função da densidade de elétrons (cm^{-3}) para diferentes variedades de plasma [1].

De todas as regiões mostradas na figura 2.1, o tipo de plasma de maior interesse é a "**Descarga Luminescente**", que é utilizado na indústria, e são plasmas bastante ionizados. O grau de ionização α é definido como: $\alpha = \frac{n_i}{n}$, onde n é a densidade total de partículas no plasma ($n = n_i + n_n$), n_i é a densidade de íons e n_n a densidade de espécies neutras. A energia de seus elétrons varia, de 1 a 100 eV e a densidade dos elétrons é 10^8 a 10^{12} cm^{-3} . No caso da descarga luminescente para deposição de filmes, $\alpha \cong 10^{-3}$.

Um plasma frio é aquele em que a temperatura dos elétrons é muito maior que a temperatura dos íons. No plasma frio, o grau de ionização é tipicamente igual a 10^{-3} , de tal forma que o gás consiste principalmente de espécies neutras excitadas. Tem ainda, como característica, a falta de equilíbrio termodinâmico entre a temperatura eletrônica e a temperatura do gás. No equilíbrio termodinâmico, todas as temperaturas do sistema são iguais, como $T_{\text{gás}}$, $T_{\text{vibracional}}$, $T_{\text{eletrônica}}$, $T_{\text{rotacional}}$. O plasma frio, é, portanto um plasma fora do equilíbrio termodinâmico, sendo a relação entre as temperaturas dada por:

$$T_{\text{ele}} > T_{\text{vibr}} > T_{\text{rot}} > T_{\text{gás}}$$

O plasma frio é gerado por rádio frequência (RF), corrente contínua (CD) ou microondas (MW) de potência aplicada ao gás precursor, é usado em aplicações tecnológicas, tais como deposição de filmes e processos de corrosão. O mecanismo básico da corrosão por plasma envolve a criação de espécies reativas a partir de um gás, que pode ou não ser inerte, através de uma descarga elétrica. Estas espécies, íons, átomos e radicais, movem-se do plasma até a superfície do material a ser corroído, através de difusão. O conhecimento dos sistemas físico-químicos envolvidos na corrosão é ainda bastante deficiente, devido a complexidade dos fenômenos que ocorrem na descarga e a complexidade das interações plasma-superfície [1].

Na figura 2.2 mostramos de forma esquemática de dois sistemas de descargas luminescentes tanto para a fonte DC como RF. O alvo é conhecido como cátodo e tensões da ordem de kV são aplicadas nele. Depois da evacuação da câmara, um gás é introduzido e serve como o meio no qual a descarga é iniciada e sustentada. A pressão do gás é usualmente de cerca de 100 mtorr, depois que uma descarga luminosa no visível é mantida entre os eléctrodos.

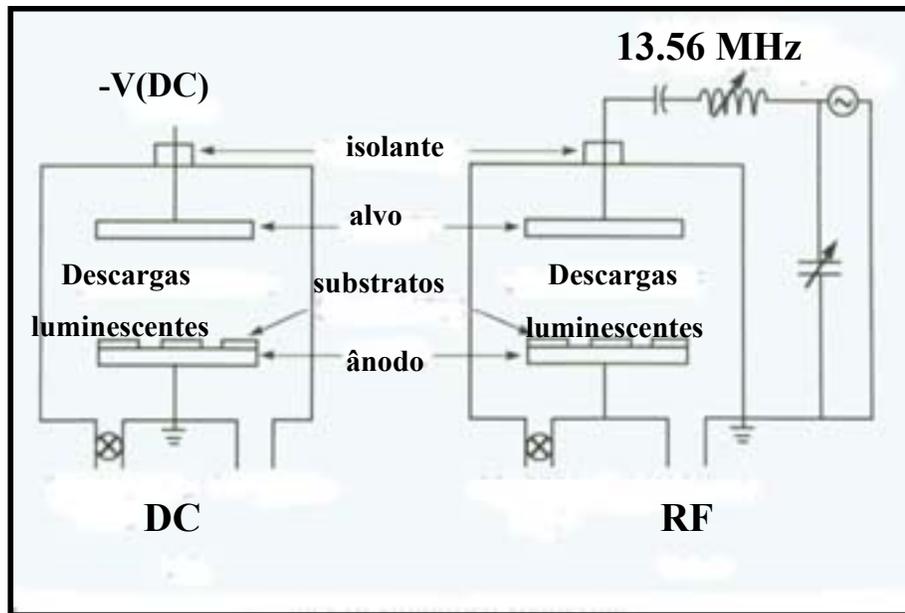


Figura 2.2 Observamos as formas esquemáticas dos sistemas de descargas luminescentes para as fontes geradoras de DC e RF.

No mecanismo da descarga luminescente (*"glow discharge"*), a energia do campo eletromagnético aplicado se transfere quase por completo ao gás em forma de energia cinética dos elétrons livres. Temos portanto, um plasma frio. Estes elétrons adquirem energia rapidamente e a perdem mediante uma seqüência de colisões. Em pouco tempo, os elétrons adquirem suficiente energia para serem capazes de ionizar ou dissociar as moléculas do gás e aí produzir elétrons secundários por reações de impacto de elétrons. Desta forma, inicia-se o processo de avalanches e descargas. Durante o processo do plasma, se perdem elétrons na paredes e nos eletrodos mediante reações de ataque ou recombinação. O fluxo de elétrons, entretanto, se mantém por reações com elétrons secundários e o impacto de íons positivos nos eletrodos. Durante a fase estável do plasma, o número de elétrons gerado e do elétrons perdidos fica em equilíbrio. A estabilidade do plasma é função da pressão. Quando a pressão do sistema é menor que 0,1 Torr, o caminho livre médio dos elétrons e das moléculas do gás é demasiado grande, com o que a probabilidade de colisão diminui, reduzindo a porcentagem de dissociação e ionização das moléculas. O resultado é uma redução na taxa de deposição e um aumento da instabilidade do plasma. Quando a pressão é maior que 5 Torr, as colisões moleculares são demasiado freqüentes, sendo favorável a nucleação homogênea no meio gasoso (plasma).

No caso de plasma de radio-freqüência a tensão de autopolarização é o parâmetro principal. Na figura 2.3 mostramos, a distribuição espacial do potencial entre o eletrodo “quente” (cátodo) e o eletrodo aterrado em um reator de placas paralelas. O eletrodo “quente” não esta aterrado, porque nenhuma carga pode ser transferida através do capacitor. Neste caso uma tensão de V_b , que é negativo comparado á terra, desenvolve-se e é chamado de potencial de autopolarização. A relação entre a corrente I e voltagem V no plasma é mostrado na figura 2.4, e deve-se à grande diferença de mobilidade entre elétrons e íons. Durante a metade do primer ciclo uma voltagem positiva é aplicada e uma corrente grande flui na direção do eletrodo. Durante a outra metade do ciclo, um voltagem negativo é aplicado e uma corrente pequena de íons flui em direção do eletrodo. Como resultado estabelece-se uma tensão negativa, que é a tensão de autopolarização. No estado estacionário, o eletrodo está autopolarizado e a corrente líquida é zero, pois o capacitor impede a fuga de excesso de elétrons.

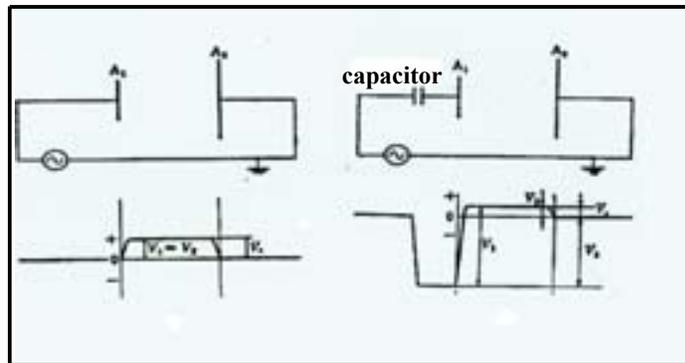


Figura 2.3. distribuição espacial do potencial entre o eletrodo “quente” (cátodo) e o eletrodo aterrado em um reator de placas paralelas [2].

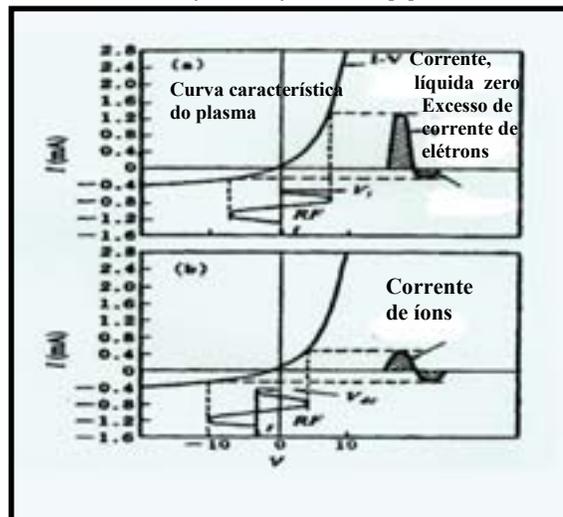


Figura 2.4. Relação entre corrente e voltagem no plasma a) estado inicial e b) estado estacionário do desenvolvimento de autopolarização [2].

2.2.

Os processos que ocorrem na deposição por Plasma

A figura 2.5 mostra os processos de reação na formação de filmes. As moléculas de gás são excitadas, ionizadas ou dissociadas no plasma, devido ao impacto de elétrons. As moléculas excitadas, átomos, radicais, íons atômicos ou moléculas são produzidos e alcançam a superfície do substrato, formando filmes. Dependendo da energia dos íons que bombardeiam a superfície, as propriedades dos filmes podem ser modificadas. Os processos que ocorrem no plasma são discutidos a seguir.

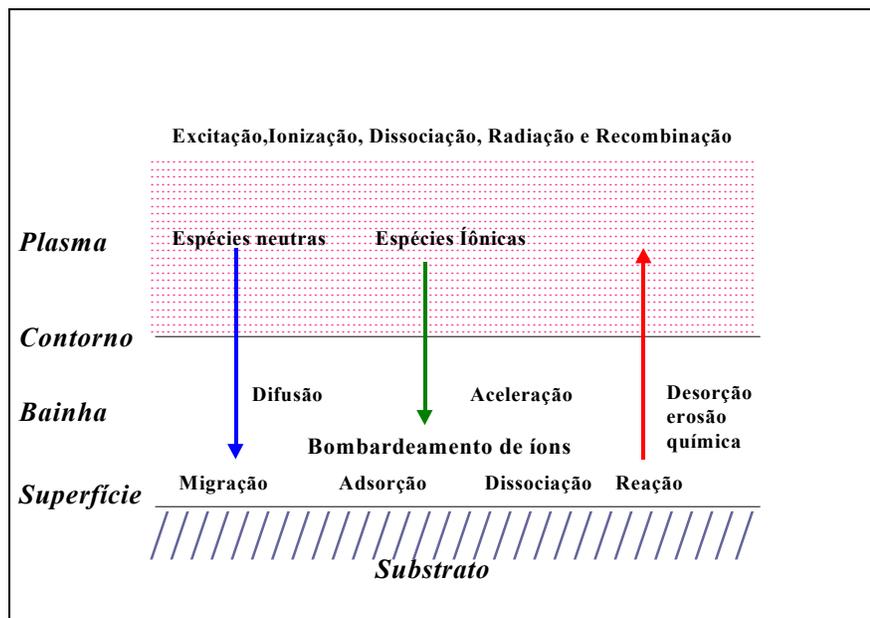


Figura 2.5 Representação esquemática dos diferentes processos que ocorrem em um plasma.

2.2.1

Ionização, dissociação e excitação por elétrons

No limite de baixa pressão, a distribuição de espécies em um plasma é principalmente devido a processos induzidos por elétrons. À medida que diminuem as concentrações de espécies reativas, fazendo com que reações químicas ocorram a taxas desprezíveis, a seção de choque (σ_e) de elétrons induzindo dissociação e ionização de moléculas aumenta em função da energia do elétron E . Quanto menor é a pressão, maior o livre-caminho médio dos elétrons e portanto, maior sua energia média.

Para um incremento infinitesimal Δx no caminho de um elétron em um alvo de gás com densidade atômica n , a probabilidade de colisão é dada por:

$$\Delta p(\Delta x) = 1 - \exp(-n\sigma_e \Delta x) \approx n\sigma_e \Delta x \quad (1)$$

Para a probabilidade de colisão por unidade de tempo

$$\dot{p} = n\sigma_e v \quad (2)$$

com $v = \sqrt{2E/m_e}$ sendo a velocidade do elétron (m_e massa do elétron). Para um sistema de elétrons com densidade n_e , a média dos número de reações por unidade de volume e por unidade de tempo é obtida por:

$$R_e = n_e n S_e \quad (3)$$

O coeficiente da taxa de reação, S_e , é calculado para a seção de choque σ_e e é função da distribuição da velocidade de Maxwell dos elétrons $f(v)$. S_e é dado por:

$$S_e = \langle \sigma_e v \rangle = \int f(v) v \sigma_e(v) dv \quad (4)$$

com a distribuição de velocidades de Maxwell dada por:

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m_e}{kT_e} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m_e v^2}{2kT_e}} \quad (5)$$

Onde, T_e , é a temperatura do gás de elétrons.

Para uma distribuição de Maxwell, o coeficiente da taxa de reação resulta:

$$S_e = \bar{v} \int_0^{\infty} \sigma_e(v) v e^{-\gamma v} dv \quad (6)$$

com a velocidade média de elétrons dada por :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}} \quad (7)$$

e variáveis normalizadas $v = E/E_{th}$ e $y = E_{th}/kT_e$, onde E_{th} significa a limiar energia de reação específica. Vamos exemplificar estes processos para o caso do metano, usado na deposição dos filmes de $a-C:H$ [3].

Temos as seguintes reações no plasma:

- a) **Ionização:** O mais importante processo de manutenção de descarga é o impacto de elétrons com moléculas de gás de CH_4 . A típica reação é:



A reação reversa, na qual um elétron e um íon positivo se combinam para formar um radical neutro, também acontece em plasmas de radio-freqüência e é conhecida como recombinação.

- b) **Dissociação:** Em reações de dissociação, moléculas são quebradas em pequenos fragmentos moleculares ou atômicos. O radical é geralmente muito mais ativo quimicamente do que as moléculas de gás e serve para acelerar as reações.



- c) **Excitação:** Neste caso a energia dos elétrons excita transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais deixando as moléculas em um estado excitado, normalmente mais reativo.



2.2.2 Reações químicas

Para elevadas pressões da descarga, as reações químicas entre as espécies do plasma desempenham um papel importante. Estas reações envolvem moléculas, átomos e radicais. Para uma reação de tipo $A + B \rightarrow C(+D)$, o número de reações por unidade de volume e por unidade de tempo é dado por:

$$R_{AB} = n_A n_B S_{AB}, \quad (8)$$

Onde n_A e n_B representam as densidades das espécies A e B e S_{AB} o coeficiente da taxa de reação. A dissociação espontânea $A^* \rightarrow C + D$ que pode, também, contribuir, é descrita por:

$$R_{A^*} = n_{A^*} S_{A^*} \quad (9)$$

A taxa de reação muitas vezes é escrita como:

$$S_g = S_0 T_g^K \exp(-E_s / kT_g) \quad (10)$$

Onde T_g denota a temperatura de gás, k é a constante de Boltzman ($1,3805 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) e E_s a energia de ativação [2,3].

2.3 Os Processos que ocorrem na superfície

A descrição da superfície durante o crescimento de filmes composto de hidrogênio e carbono depositado por plasma é sujeito a um número incerto de parâmetros os quais são relacionados a um pobre conhecimento do estado dinâmico da superfície. As espécies que colidem com a superfície para crescimento do filmes podem afetar o processo de crescimento por meio de reações químicas, pela formação da camada absorvida e, por efeito do

bombardeamento de íons. Em princípio, o crescimento do filme pode ser atribuído ao bombardeamento de íons e reações químicas.

As espécies neutras podem vir a ser fisicamente absorvidas na superfície e formar uma nova camada. O processo de absorção é caracterizado por um coeficiente de adesão S_0 , definido por :

$$j_{ads} = S_0 j \quad (11)$$

Onde j_{ads} determina a fração do fluxo incidente absorvido na superfície e j é o fluxo incidente e S_0 é o coeficiente de adesão. Neste sentido o coeficiente de adesão determina a probabilidade de que a energia cinética das espécies que atingem a superfície seja nela plenamente acomodada. A cobertura da superfície é determinada por uma estimativa de absorção e desorção térmica. O tempo médio de residência das espécies absorvidas é dado por:

$$\tau_d = \tau_0 \exp(-E_d/kT_s) \quad (12)$$

Onde $\tau_0 \approx 10^{-12} \text{seg}$ denota a frequência de desorção (frequência de vibração típica da rede), E_d a energia desorção, e T_s a temperatura da superfície.

As reações químicas entre espécies na superfície e espécies gasosas podem ser descritas por meio do coeficiente da taxa de crescimento do filme.

$$S_s = S_0 T_s^k \exp(-E_s/kT_s) \quad (13)$$

Portanto, $j_s = S n_g \nu_s$, pode vir a ser o número de reações na superfície por unidade de área por unidade de tempo, onde n_g é a densidade de gás e ν_s a densidade de área das reações. De forma alternativa, podemos definir as reações em termos do rendimento das reações do fluxo de chegada j e uma de seção de choque de reações σ_s :

$$j_s = j \sigma_s \nu_s \quad (14)$$

A baixas pressões o radical CH_3 e os íons CH_3^+ e CH_4^+ , são as espécies abundantes. Uma maneira possível, do caminho de formação dos filmes é a absorção química (“*chemisorption*”) dos radicais. A taxa de crescimento resultante pode ser atribuído para os radicais CH_3^+ que reagem com a superfície dos filmes $a-C:H$ em crescimento.

2.4 Interação íon-superfície

O bombardeamento da superfície por partículas energéticas tem uma grande importância na interação plasma-superfície. Nesta parte do capítulo mostrarei os processos que ocorrem na interação íon-superfície tais como “*Sputtering*” e o deslocamento dos íons energéticos que atingem na superfície.

O rendimento “*Sputtering*” é um processo de muita importância para a contribuição do crescimento dos filmes. Para altas energias acima de vários eV, as espécies iônicas tanto podem penetrar na superfície e ficar retidos no volume do sólido, como podem ser refletidos pela superfície. O primeiro processo é conhecido por implantação iônica, e o segundo processo como retroespalhamento. Já os átomos do sólido podem ser deslocados ou removidos por intermédio das partículas incidentes ou pelo recuo de outros átomos. Na figura 2.6 observamos os diferentes processo de forma esquemática. Ela mostra as diferentes trajetórias do projétil e o recuo de átomos dentro do plano perpendicular da superfície do substrato onde se produzem os processo de implantação, de retroespalhamento e “*sputtering*”. O alcance é a projeção do projétil na direção do momentum das partículas incidentes [4]. A profundidade da implantação, é a distância entre a superfície e a localização onde o projétil fica.

A partícula energética transfere sua energia na superfície do sólido por dois processos diferentes. O primeiro perdendo energia devido a interação com os elétrons dos átomos do sólido, são processos de perda de energia inelástica. Este processo pode acontecer mais ou menos de forma contínua ao longo do caminho do átomo e portanto conduz a uma contínua perda de energia sim mudar a direção da partícula. O segundo processo consiste em colisões elásticas entre os núcleos,

onde uma substancial parte da energia é transferida para diferentes núcleos e as direções das trajetórias são mudadas, este processo é chamado perda de energia nuclear (elástica).

Parte da energia inelástica é transferida como excitação local, ionização ou de ativação facilitando desta maneira novas reações e também a transformação em energia térmica. O aumento de transferência de energia depende dos processo cinemáticos, os quais são determinado por o ângulo de dispersão e as massas dos átomos que colidem. Cada um destes processos dependem dos tipos de íons (massa, carga), da natureza dos átomos que se encontram na superfície, e o mais importante, da energia dos íons. Estes processos é usado amplamente na deposição e tratamento por plasma e em técnicas de caracterização de filmes finos.

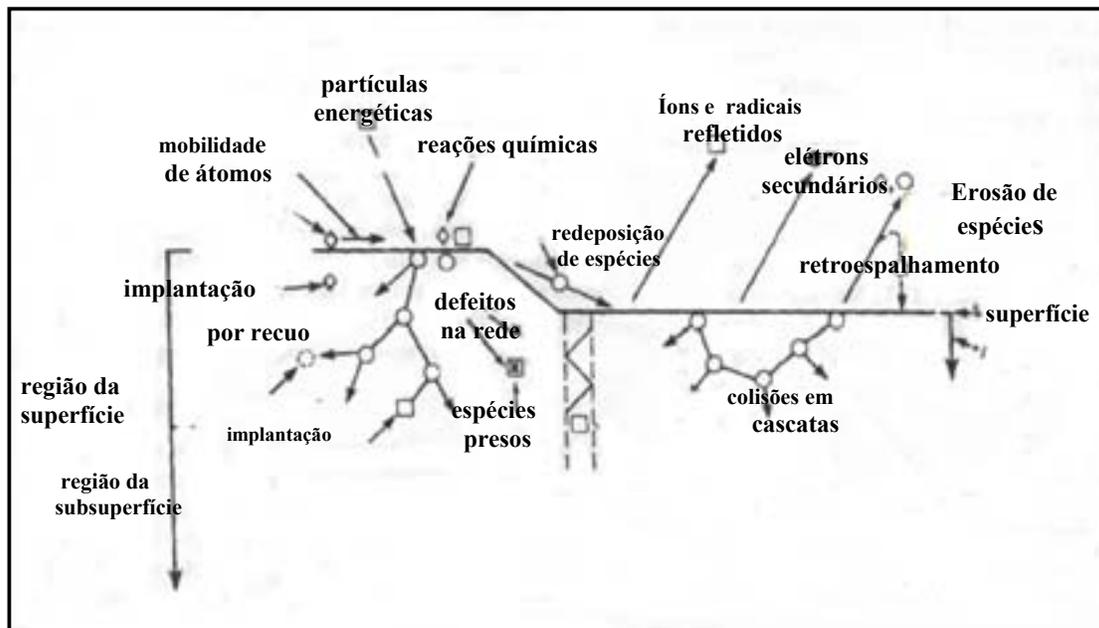


Figura 2.6 Descrição esquemática dos efeitos do bombardeamento das partículas energéticas e o crescimento de filmes.

Efeitos na superfície:

- i) Desorção de ligações fracas de espécies na superfície.
- ii) Ejeção de elétrons secundários.
- iii) Reflexão de espécies energéticas como radicais neutros e íons.

- iv) Erosão física do átomo na superfície através de transferência de momentum (colisões em cascata).
- v) Erosão e redeposição de espécies erodidas por colisões na superfície.
- vi) Mobilidade de átomos na superfície.
- vii) Erosão química, devido as reações químicas, pois as espécies são absorvidas na superfície até produzir espécies condensada (deposição reativo).

Os elétrons secundários são emitidos desde a superfície por bombardeio das partículas energéticas, eles são acelerados para fora do cátodo e são necessária para a sustentação da descarga na configuração do plasma. Istos elétrons têm muita importância no processo químico que ocorre na superfície, ativando radicais inertes.

Quando a superfície é submetida a bombardeio por íons de elevada energia uma parcela das partículas é refletida e átomos da superfície são arrancados. A erosão física de uma superfície pode conduzir a uma superfície rugosa, mudanças na composição química de ligas e compostos da superfície. Se uma espécie reativa é usada para o bombardeamento da superfície pode produzir erosão química (“*etching*”) resultando espécies químicas voláteis ou a superfície é convertida em um composto, onde as espécies reativas [5] passam a fazer parte da composição química da superfície modificada.

Efeitos na subsuperfície:

- i) Partículas incidentes podem ser implantadas.
- ii) As cascatas de colisões causam um deslocamento do átomos na rede e a criação de defeitos na redes.
- iii) Espécies da superfície pode ser implantado na subsuperfície da rede.
- iv) As espécies móveis podem ficar presos e provocar defeitos na rede, intersticiais.
- v) A energia cinética das partículas é transformada em calor.

2.5

Evolução da morfologia na superfície durante a erosão

O conhecimento detalhado da evolução da morfologia de superfície durante a erosão é de fundamental importância para o progresso de diversas aplicações tecnológicas. O desenvolvimento de sondas "in situ" no espaço real, tais como, a microscópio de tunelamento "STM", e ferramentas tais como, dispersão de Raios-X e de elétrons, além do avanço na modelagem (simulação computacional) tem levado a um melhor entendimento da erosão por íons na última década.

Para entender a evolução da morfologia de superfície examinemos em primeiro lugar algumas possíveis consequências do impacto de um único íon. A consequência mais simples é a remoção de um átomo de superfície da camada tratada. Mais de um átomo pode ser removido pelo íons incidentes, estes átomos podem ser removidos do topo da camada como também da região da subsuperfície. Enquanto que alguns átomos podem deixar o substrato depois do impacto dos íons incidentes, outros podem não ter energia cinética suficiente para vencer a atração dos átomos superficiais quando um deles tenta sair. Tais átomos ficam presos na superfície levando à criação de um par adátomo-vacância. A quantidade de energia depositada por íons incidente podem também levar a uma danificação da rede. Dependendo do material o bombardeamento pode também causar amorfização, e a intermistura de átomos de diferentes camadas. Semicondutores, como o Si e Ge que têm a estrutura de diamante, são amorfizados quando são bombardeados à temperatura ambiente por íons de Ar^+ com energia da ordem de 50 eV. Para temperaturas maiores é possível manter estes materiais no estado cristalinos. Metais, como Au e Cu, são mais resistentes e permanecem cristalinos a temperatura ambiente ainda que bombardeados por íons de Ar^+ de 1 Kev [6].