

## 5

### Tratamento superficial de filmes de carbono amorfo hidrogenado por plasma de radio-freqüência

Neste capítulo apresenta-se o estudo desenvolvido para se obter filmes tratados em plasma de  $N_2$ . Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado,  $a-C:H$ , e incorporados com nitrogênio,  $a-C:H(N)$ , foram depositados pela técnica de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD) (“Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”) sobre substratos de silício (100), em atmosfera de metano puro e de metano misturado com nitrogênio, respectivamente.

Os filmes de espessuras entre 120 e 1500 nm foram erodidos superficialmente por plasmas de nitrogênio variando-se diferentes parâmetros a saber: o tempo de exposição, pressão e potência aplicada ao plasma..

#### 5.1

##### Condições usadas no tratamento por plasma

Durante o crescimento de filmes em metano puro ou na mistura de metano e nitrogênio e no tratamento de filmes  $a-C:H$  e  $a-C:H(N)$  por plasma de  $N_2$ , foi fundamental o controle dos parâmetros do plasma para que eles se mantenham estáveis, o que nos permitiu obter resultados reprodutíveis. Na tabela II, estão descritas as condições de preparação das amostras, tanto as utilizadas para a deposição como para a erosão.

<b>Parâmetros</b>		<b>Deposição</b>		<b>Erosão</b>	
		$a - C : H$	$a - C : H(N)$	$a - C : H$	$a - C : H(N)$
<b>Tensão de autopolarização</b>	<b>Gás</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>60%CH<sub>4</sub>+40%N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>
	<b>Fluxo tempo</b> <b>P<sub>o</sub></b> <b>V<sub>b</sub></b> <b>P<sub>Work</sub></b> <b>W</b>	3 sccm 60 minutos 2x10 <sup>-6</sup> torr - 350 V 10 Pa 39	3 sccm 60 minutos 2x10 <sup>-6</sup> torr - 350 V 10 Pa 36	3 sccm 20 minutos 2.3x10 <sup>-6</sup> torr -100 a- 500V 3 Pa 4-55	3 sccm 20 minutos 3x10 <sup>-6</sup> torr -50 a -350 V 3 Pa 1-26
<b>Pressão</b>	<b>fluxo tempo</b> <b>P<sub>o</sub></b> <b>V<sub>b</sub></b> <b>P<sub>Work</sub></b> <b>W</b>	3 sccm 60 minutos 2x10 <sup>-6</sup> torr -350 V 10 Pa 40	3 sccm 60 minutos 2x10 <sup>-6</sup> torr -350 V 10 Pa 40	3 sccm 20 minutos 2x10 <sup>-6</sup> torr - 300 V 1 - 10 Pa 18-26	

Tabela II Nesta tabela são apresentados os parâmetros tanto de deposição dos filme  $a - C : H$  e  $a - C : H(N)$  como os parâmetros de tratamento por plasma de N<sub>2</sub>. P<sub>o</sub>=pressão base; V<sub>b</sub>= tensão de autopolarização, P<sub>work</sub>= pressão de trabalho, W= Potência.

## 5.2 Técnicas de caracterização

### 5.2.1 Perfilometria

Ao deslizar ou ao fazer contato com uma ponta de diamante sobre uma determinada superfície de um filme, fino determinamos o perfil da mesma. A ponta acompanha a topografia da superfície do filme, seja subindo ou descendo, com relação a sua posição de equilíbrio.

O estudo da perfilometria permite determinar a espessura do filme ao fazer a medida do degrau formado entre o substrato e o filme depositado. Ele nos permite fazer as medidas da taxa de deposição ou da erosão. Em nosso caso foi feito as medidas das taxa de deposição e erosão de filmes tanto de  $a - C : H$  como de filmes  $a - C : H(N)$ . O instrumento que utilizamos é chamado de perfilometro, que também nos permite fazer as medidas de curvatura do substrato antes e após a

deposição para determinar a tensão interna dos filmes. Essa tensão pode ser compressiva ou tensiva dependendo de como varia o raio de curvatura do substrato. Em os ambos casos, essa tensão leva a uma alteração na curvatura inicial do substrato. Utilizamos a formula de Stoney [1] já reportada no capítulo 3, para determinar a tensão interna dos filmes estudados nesta tese. Para determinar as taxas de deposição tomam-se o valor de espessura do filme e dividem-se pelo tempo utilizado na deposição. Da mesma forma fazemos com a erosão destes filmes após serem expostos ao plasma de nitrogênio.

### 5.2.1

#### Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoemissão de elétrons induzida por Raios-X, XPS, permite quantificar a composição superficial dos filmes. Para isso se irradia a amostra com fótons monocromáticos de Raios-X de modo de que eles arranquem elétrons dos átomos do material por efeito fotoelétrico. O balanço energético do processo de fotoemissão pode ser resumido na seguinte expressão:

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (5.1)$$

Onde  $E_k$  é a energia com que o elétron abandona o átomo,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $E_B$  é a energia de ligação do elétron no átomo e  $\phi$  é a função trabalho do espectrometro. Quando se conhece a energia do fóton incidente e a função de trabalho do espectrometro é possível obter a energia de ligação do elétron mediante a medida de sua energia cinética após abandonar o átomo. Estas energias de ligação são características de cada elemento e permitem identificar os tipos de átomos existentes no material e o ambiente químico em que eles estão.

Em um espectro XPS típico aparecem três tipos básico de picos: os devidos aos processos de fotoemissão de níveis internos, a fotoemissão de níveis de valência e os picos devidos a transições Auger excitados por fótons de Raio-X. Habitualmente se utiliza a intensidade dos picos dos níveis internos para quantificar a composição dos filmes, pois esta intensidade é diretamente

proporcional à quantidade de átomos presentes no filme. Os processos de quantificação requerem, em primeiro lugar, a eliminação dos sinais devido a utilização de radiação não monocromática, os picos satélites, e, posteriormente, de fundos ocasionados pelas interações inelásticas e devido às excitações produzidas pela radiação de desaceleração. Para isso se utiliza o método de Shirley [2], segundo o qual a altura do sinal do fundo no ponto é considerado proporcional à área do pico medida desde o extremo de baixa energia de ligação até o ponto em que se está-se obtendo o sinal de fundo. Como último passo temos que aplicar um fator de correção, conhecido como fator de sensibilidade, que leva em conta as diferentes seções de choque de excitação dos diversos níveis dos diferentes elementos existentes na amostra. Uma vez realizadas as correções, os espectros estão prontos para quantificar a composição dos filmes.

Um aspecto importante que temos que destacar é o fato de que a informação trazida por esta técnica procede das camadas mais superficiais (ao redor de 3 nm), já que os elétrons excitados em zonas mais profundas dos filmes não tem energia suficiente para abandoná-la sem sofrer perdas energéticas que modifiquem sua energia cinética. Estes elétrons que sofrem colisões antes de sair do filme são os responsáveis por parte do fundo observados nos espectros.

Uma vantagem desta técnica é que, além de proporcionar informação qualitativa e quantitativa da composição superficial, também é capaz de fornecer dados sobre seu ambiente químico já que estes podem produzir deslocamentos detectáveis que podem chegar a vários eV na energia final dos picos. Estes deslocamentos são muito úteis na hora de identificar os tipos de ligação química presentes no material estudado.

### 5.2.3 Reação Nuclear

As análises por reações nucleares em filmes envolvem duas grandezas fundamentais relativas: a energia da reação  $Q$  e a energia limite da reação  $E_T$  (threshold energy). A energia da reação  $Q$  faz um balanço entre as energias cinéticas dos reagentes e produtos e de suas massas. Se a energia for liberada quando ocorrer a reação (processo exoenergético),  $Q$  será positivo, por exemplo,  $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$  tem um  $Q=13,6$  MeV. Se for necessária uma quantidade adicional

de energia para que se dê a transformação dos reagentes nos produtos, então  $Q$  será negativo e temos o processo endoenergético. Por exemplo, a reação  $^{16}\text{O}(d,n)^{13}\text{C}$  que tem  $Q=-0,28$  MeV. No caso dos reagentes e os produtos serem os mesmos e não estarem em estados excitados, temos um processo elástico e que faz o balanço  $Q = 0$ . Por exemplo,  $^{14}\text{N}(\alpha, \alpha)^{14}\text{N}$ . As colisões elásticas são a base da técnica de retroespalhamento Rutherford (RBS).

Para que haja conservação de energia, a soma das energias cinéticas dos produtos deve ser igual à soma da energia cinética da partícula incidente com o  $Q$  da reação. Se  $Q$  for positivo, existirá um rendimento finito mesmo a energias de bombardeamento muito baixas, embora o rendimento possa ser fortemente inibido pela repulsão coulombiana. No caso em que  $Q < 0$ , para todas as reações, existe uma energia bombardeamento mínima ( $E_T$ ), abaixo da qual nenhum rendimento é possível. Essa energia de limiar é a energia cinética mínima que a partícula incidente deve ter, no referencial do centro de massa, para que ocorra a reação, e está relacionada com o valor de  $Q$  da seguinte forma:

$$E_T = E_1 + Q = E_3 + E_4 \quad (5.2)$$

Assim, para a reação  $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$ , que tem  $Q_0=-0,28$  MeV, onde  $Q_0$  é a energia da reação em que todas as partículas estão em seus estados fundamentais, a energia limiar no caso de bombardeamento com deuterons é de 0,33 MeV, enquanto que se o projétil for o carbono, ela será de 1,96 MeV.

Usualmente, as reações utilizadas em análises de materiais tem  $Q$  positivo. Com feixes de baixa energia as reações nucleares ocorrem apenas com os elementos leves presentes nas amostras. Entretanto, como para cada partícula incidente e cada elemento-alvo o  $Q$  da reação é diferente e como a dependência da seção de choque com a energia do feixe incidente é única, para um dado ângulo de detecção numa determinada reação, normalmente é possível determinar a quantidade de um determinado elemento no material sem que a presença de outros núcleos leves, mesmo os seus isótopos, interfiram nas análises. Como exemplo, está citado a reação  $(p, \alpha)$ , que para o  $^{18}\text{O}$  tem um  $Q=3,980$  MeV e para o  $^{16}\text{O}$  tem um  $Q$  negativo.

Existem dois tipos de regiões que são de interesse nas curvas de seção de choque: os platôs e as ressonâncias estreitas. As primeiras permitem a determinação da quantidade total do elemento no filme fino analisado, uma vez que a seção de choque é praticamente a mesma para todas as regiões de profundidade do filme fino onde ocorre a reação nuclear e se consegue detectar seus produtos. Enquanto as ressonâncias, elas permitem a determinação da quantidade do núcleo numa fina "fatia" da espessura total da amostra, pois para energias um pouco maiores e menores que a energia da ressonância  $E_R$ , a seção de choque decresce muito rapidamente. Assim, se o feixe incidente tiver a energia correspondente a  $E_R$ , pode-se determinar a quantidade do elemento na camada mais externa da amostra, sua superfície. Por outro lado, se a energia do feixe incidente for aumentada ligeiramente a região analisada passa a ser uma região um pouco mais profunda. Dessa forma, aumentando passo a passo a energia do feixe pode-se determinar o perfil de concentração do núcleo versus profundidades na amostra. Outra maneira de se obter o perfil de profundidade de um determinado elemento no filme é associando à determinação da quantidade total de um tipo de núcleo, através das reações com platô na curva da seção de choque, uma dissolução química passo a passo do filme.

#### **5.2.4 Microscopia de força atômica (AFM)**

A Microscopia de Força Atômica (AFM), foi desenvolvido no ano de 1986, pelo físico alemão Gerd Binnig e seus colaboradores, Gerber, e Mate [3]. É um aparelho que nos permite a obtenção de informação local com resolução atômica sobre a superfície das amostras, permitindo o estudo das propriedades mecânicas de superfície, tais como, atrito em escala atômica, rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade.

Com esta técnica é possível a obtenção de imagens com resolução da ordem de nanômetros, ou seja, medidas até  $10^{-9}$  metro. A microscopia de força atômica apresenta a vantagem de podemos trabalhar com materiais isolantes, com o que seu campo de aplicação é mais amplo. O funcionamento esquemático de um microscópio de força atômica se baseia através das deflexões que sofre o

"cantilever", que opera, basicamente, detectando as forças atrativas e repulsivas, quando uma ponta muito fina, de alguns micrômetros de comprimento e um raio de curvatura da ponta da ordem de alguns nm, situada em sua extremidade, desliza sobre a superfície de uma amostra. Esta amostra se encontra montada sobre uma cerâmica especial, chamada também de cilindro piezoelétrico que permite controlar seus deslocamentos com grande precisão. Uma vez estabelecido o contato entre a ponta e amostra, existem varias forças que contribuem para a deflexão do "cantilever", as principais forças são de repulsão e forças atrativas de Van de Walls, que é de origem química e que atuam a distancias que variam de 100 nm a varias unidades dessa escala. Já as forças repulsivas têm sua origem no principio de exclusão de Pauli, cujo principio impede que dois elétrons ocupem o mesmo estado quântico. Um dos métodos utilizados para quantificar a deflexão no "cantilever" consiste em fazer incidir sobre ele a luz de um laser. O feixe é refletido para um espelho e finalmente, é detectado em um fotodetector de quatro quadrantes capaz de determinar simultaneamente a deflexão vertical e a torção lateral do "cantilever", com o que se podem obter imagens topográficas e de atrito, respectivamente. O fotodetector mede as deflexões do "cantilever" causadas pelas rugosidade da amostra quando ela é varrida pela ponta. Os resultados dessas medidas são transferidos para um computador que, utilizando um "software", transforma a informação em imagens da superfície (topografia) e de força lateral.

A análise das imagens permite quantificar aspectos da morfologia dos filmes, como a rugosidade superficial ou o tamanho de grão, de grande interesse no estudo do crescimento de filmes. Além disso, trata-se de uma técnica que não requer preparação especial das amostras diferentemente do que acontece, por exemplo na microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

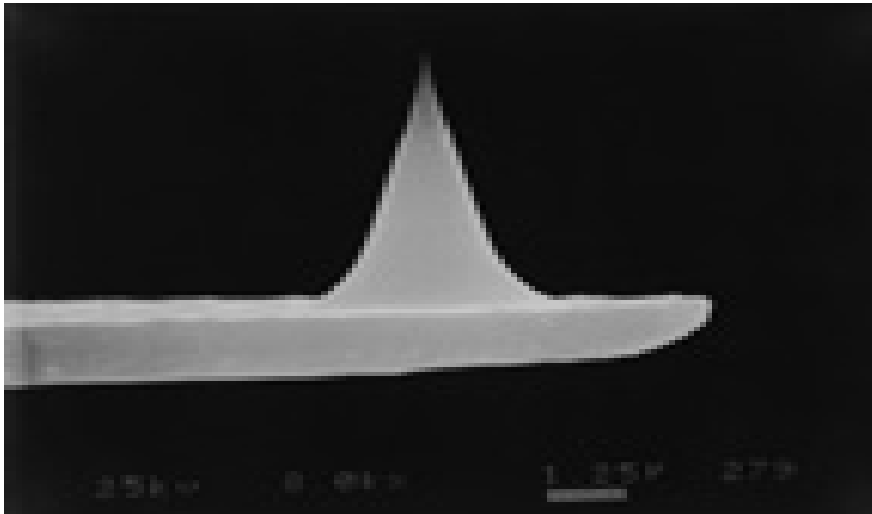


Figura 5.1 Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de uma ponta de AFM.

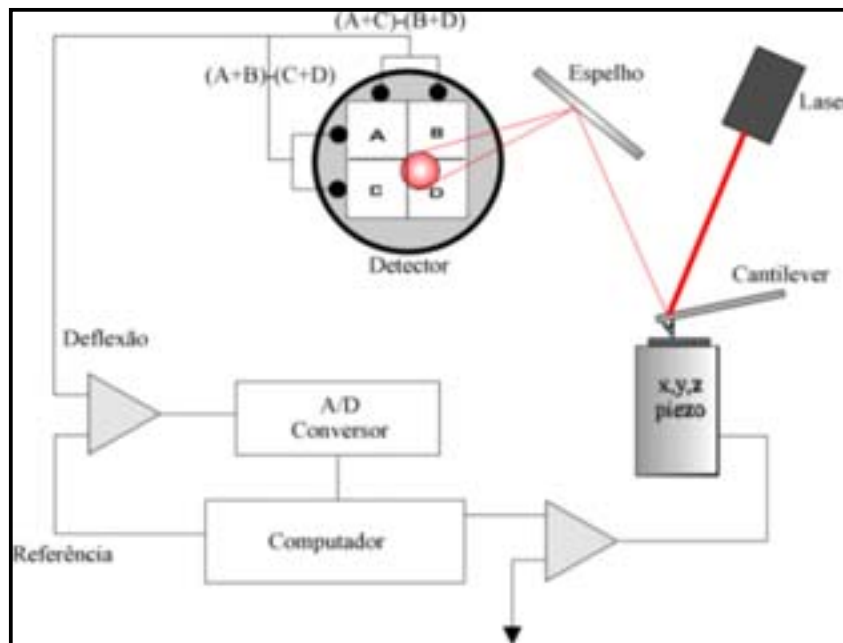


Figura 5.2 Esquema de funcionamento de um Microscópio de Força Atômica (AFM).



## 5.3 Resultados e discussões

### 5.3.1 Dependência com o tempo de tratamento

A espessura erodida foi medida com um perfilmetro DEKTAK III de fabricação da Veeco Instrumentos, Sloan Technology.

Na figura 5.3, é mostrada a profundidade de erosão em função do tempo de tratamento do plasma ( $V_b = -300$  V e  $P = 3$  Pa). Observa-se uma dependência linear com o tempo, o que indica uma taxa uniforme de erosão mesmo por tempos longos do tratamento. A quantidade de nitrogênio incorporada no filme de  $a-C:H$  é mostrada na figura 5.4. Este gráfico mostra um comportamento constante após um aumento agudo inicial. Estes resultados indicam que, para estas condições do plasma, uma condição de estado estacionário foi alcançada após poucos segundos.

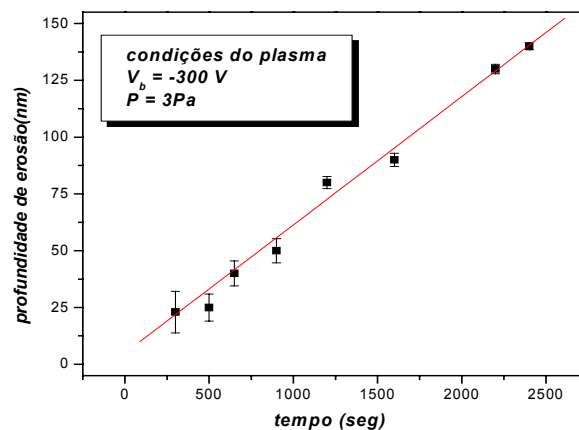


Figura 5.3 Profundidade de erosão dos filmes  $a-C:H$  em função do tempo de tratamento.

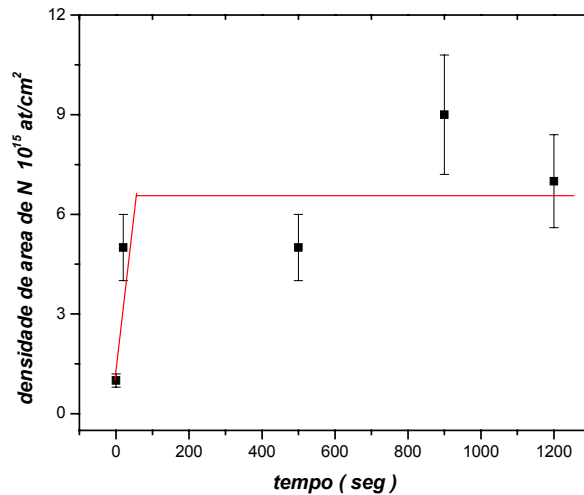


Figura 5.4 Quantidade de nitrogênio incorporado em filmes  $a-C:H$  em função do tempo de tratamento.

### 5.3.2 Dependência com a tensão de autopolarização

As taxas da erosão, a quantidade total de nitrogênio, incorporado no filmes em consequência do tratamento com plasma, são apresentadas na figura 5.5 como função da tensão de autopolarização para um tempo fixo do tratamento de 20 minutos a uma pressão da câmara de 3 Pa. O aumento observado da taxa de erosão, mostrado na figura 5.5(a) com a tensão de autopolarização pode, ao menos parcialmente, ser atribuído ao aumento da corrente de íons de  $N_2^+$ , já que o aumento da tensão de autopolarização é conseguido aumentando a potência de r.f. de 4 a 55 W, alimentada no eléctrodo (substrato). Com isso, aumenta-se o grau de dissociação do gás. Entretanto, o aumento da tensão de autopolarização resulta, também, no aumento da energia do íons de  $N_2^+$ , e isto pode afetar o processo de erosão química e física do filme de carbono. A erosão química no filme de  $a-C:H$  tem como resultado a remoção de átomos de carbono por reação química com a formação de compostos voláteis CN ou  $C_2N_2$  [4]. Na erosão física, ao aumentar a tensão de autopolarização, maior é a energia de íons de  $N_2^+$  que permite o incremento da taxa de erosão física de filmes de  $a-C:H$ . A figura 5.4 (b), mostra que as concentrações de nitrogênio diminuí aproximadamente de 40%, para a variação total da tensão de autopolarização.

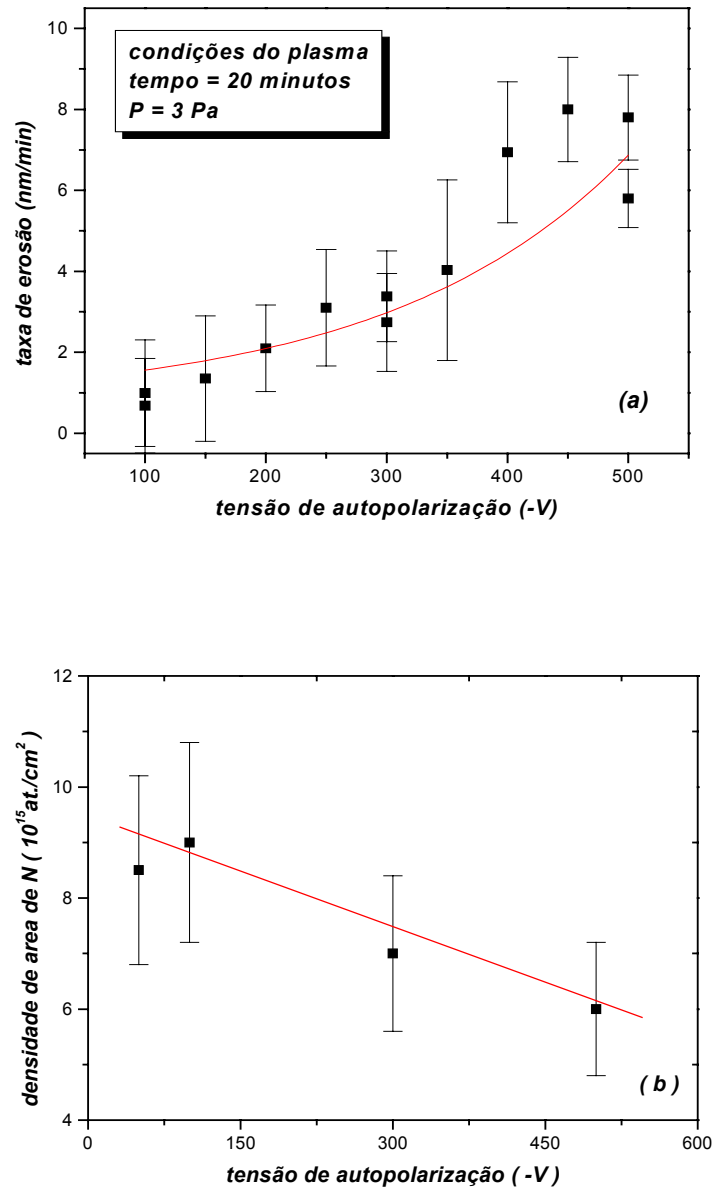


Figura 5.5 A taxa e erosão (a) e o nitrogênio incorporado nos filmes de  $a - C : H$  . b) como função da tensão da autopolarização. Os parâmetros do tratamento estão indicados na figura.

A quantidade de nitrogênio incorporado nos filmes foi medida usando a reação  $^{14}\text{N}(d, \alpha 0)^{12}\text{C}$  com  $E_d = 1,45$  MeV. Para análises de NRA, um detetor de barreira de superfície de grande área, 450 mm<sup>2</sup> é posicionado a um ângulo de 1500 com respeito à direção do feixe incidente de deuterons. O detetor foi coberto com uma folha de 12  $\mu\text{m}$  de espessura de Mylar aluminizado, para a proteção de deuterons retroespalhados. Esta técnica permite também a medida da contaminação de oxigênio no filme, por meio da reação nuclear  $^{16}\text{O}(d, \alpha 0)^{14}\text{N}$  com feixes de deutério de 0,81 MeV. O acelerador Van de Graff de 4 MeV (tipo KN 4000, da High Voltage Engineering Corp.) do Departamento de Física da PUC-Rio forneceu o feixe de deuterons. Esta quantidade de oxigênio é pequena, cerca de 1/4 da concentração de nitrogênio.

Com o tempo de processamento adotado, 20 minutos, o processo de erosão deve ocorrer no regime estacionário. Assim, a redução da concentração de nitrogênio não pode ser considerado como sendo causada pela corrente crescente do íons. De fato, todo o processo que afeta a composição do filme na superfície, tal como a incorporação de nitrogênio e a erosão química e física, é proporcional à corrente do íons. Neste caso, a variação da corrente de íons deve conduzir às mudanças igualmente proporcionais nos processos mencionados, mas nenhuma mudança na quantidade do nitrogênio. Consequentemente, a diminuição observada na concentração do nitrogênio deve ser atribuída a um aumento de rendimento do processo de “*sputtering*” com a energia de  $\text{N}_2^+$  ou a uma diminuição em sua incorporação. Não é esperado uma dependência forte com a energia dos íons. Se existir, deve ser no sentido de um aumento de incorporações de nitrogênio já que uma implantação mais profunda é conseguida quando a energia do bombardeio aumenta. Hammer e Gissler [4] e Hammer e colaboradores [6] estudaram previamente a erosão de filme de carbono por íons de baixa energia de N. Encontraram que o processo da erosão ocorre como um processo de erosão química, principalmente pela evolução de moléculas de CN e de  $\text{C}_2\text{N}_2$ . O rendimento de “*sputtering*” (aproximadamente 0,5 átomos de C por íons de  $\text{N}_2^+$ ) encontrado foi muito mais elevado do que aquele mostrado na erosão física induzida por feixes de íons de gases nobres na mesma escala da energia. Além, disso encontraram que o rendimento de “*sputtering*” aumenta com a energia do íons

[6]. No trabalho atual, a diminuição observada na concentração superficial de nitrogênio pode ser explicada pela existência dos processos de “*sputtering*”

Os processos envolvidos podem ser melhor entendidas pela figura 5.6.

$$\begin{aligned}
 Q &= \{ Q_{\text{incorporação}} - Q_{\text{erosão}} \} \\
 Q_N &\propto \{ I_{\text{íons}} \sigma_{\text{incorporação}} - I_{\text{íons}} \sigma_{\text{erosão}} \} \\
 Q_N &\propto I_{\text{íons}} \{ \sigma_{\text{incorporação}} - \sigma_{\text{erosão}} \}
 \end{aligned}$$

Figura 5.6 Observamos a quantidade de nitrogênio incorporado em filmes  $a-C:H$  tratados por plasma de nitrogênio.

A figura 5.6 nos indica que a concentração de nitrogênio na superfície tratada dos filmes  $a-C:H$ , com os processos de incorporação e de erosão, não pode ser associado ao aumento da corrente de íons (como indica a seta dirigida para cima). A incorporação de nitrogênio é resultado da competição entre este dois processos, de incorporação (adsorção ou implantação de espécies contendo nitrogênio) e da erosão de nitrogênio. Os dois são diretamente proporcionais à corrente de íons. Portanto, caso as probabilidades de incorporação e erosão fossem independentes da energia dos íons, a concentração de nitrogênio deveria aumentar com o aumento da corrente. Entretanto um comportamento oposto é observado. Isso só pode ser explicado por um aumento da importância do processo de erosão relativamente ao processo de incorporação. Nesta faixa de energia foi verificado um aumento da seção de choque de “*sputtering*”, tanto físico como químico [4,6].

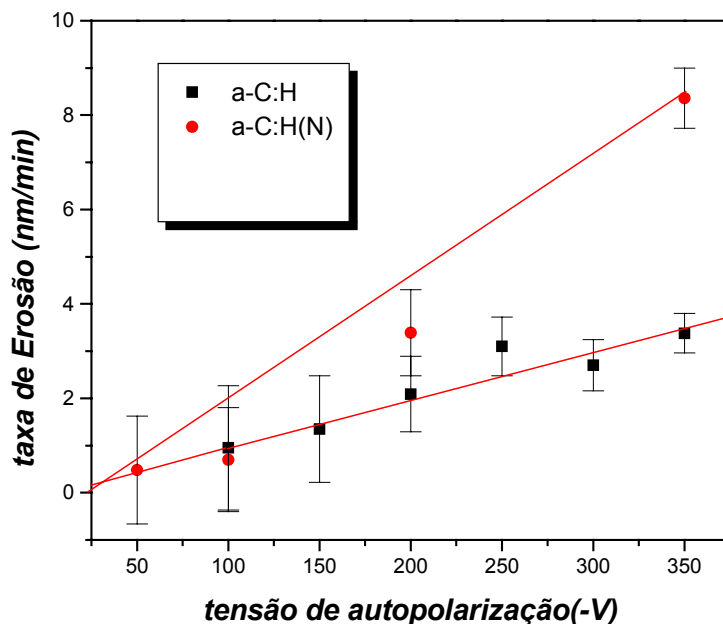


Figura 5.7 A taxa de erosão de filmes  $a-C:H$  e  $a-C:H(N)$  em função da tensão de autopolarização.

A taxa de erosão dos filmes de  $a-C:H(N)$  foi determinada através de medidas de perfilometria, Estes filmes foram crescidos em series distintas cuja composição da mistura de metano com nitrogênio foi, 60%  $CH_4$  e 40%  $N_2$ , sendo tratados com  $N_2$  à diferentes tensões de autopolarização.

Na figura seguinte 5.7 observa-se que para filmes tratados com  $N_2$  a taxa de erosão do filme  $a-C:H(N)$  é muito maior que a taxa de erosão do filme  $a-C:H$ , esta característica se deve principalmente pela interação do plasma de  $N_2$  com a superfície do filme de  $a-C:H(N)$  formando mais facilmente radicais voláteis tais como, CN e  $N_2$ . Estes produtos do “*etching*” químico são formados no processo de interação plasma-superfície, permitindo deste modo, que o filme de  $a-C:H(N)$  seja erodido com uma taxa muito maior o que a taxa do filme de  $a-C:H$ .

Análise de XPS foi empregada para investigar o estado químico dos átomos na superfície dos filmes. Foi executado no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Utilizou-se uma estação Omicron de UHV baseada em um analisador hemisférico EA 125. Os espectros de fotoelétrons do C 1s e níveis do caroço de N 1s foram monitorados usando a linha  $K\alpha$  do Mg

(1253,6 eV), com uma resolução de 1 eV para a energia de ligação. O ângulo entre a normal da superfície e a linha central do analisador da energia dos elétrons foi de  $45^{\circ}$ . Nenhum procedimento de limpeza de superfície foi realizado, já que a erosão por argônio pode produzir mudanças de hibridização dos átomos do carbono ou induzir a erosão preferencial de hidrogênio ou nitrogênio.

Na figura 5.8, nós apresentamos os espectros XPS de C 1s e de N 1s obtidos de uma amostra tratada durante 20 minutos em -250 V e 3 Pa. Os espectros feitos das amostras tratadas em -150 e -450 V são idênticos àqueles apresentados na figura, exceto pela intensidade relativa dos picos. Analisando os espectros de C 1s obtidos dos filmes tratadas em plasma, observa-se uma assimetria na forma de linha para energias maiores. Esta assimetria sugere a existência de ao menos dois ambientes diferentes do carbono:

C-C/C-H e C-N. O pico pequeno em torno a 288 eV é atribuído à contaminação do oxigênio devido a exposição à atmosfera antes da análise de XPS. Por outro lado, a energia de ligação do nitrogênio e a largura da linha do espectro referente aos níveis do N 1s permaneceram constantes para a faixa de tensão de autopolarização estudada. Todos os valores da energia de ligação caem dentro de  $399,5 \pm 0,5$  eV e a largura a meia-altura permanece em 2,4 eV. Estes resultados são idênticos àqueles obtidos por Mansour e Ugolini dos filmes de  $\alpha-C:H(N)$  depositados pela técnica de deposição de feixe de íons (IBD) [7]. A largura normalmente grande do nível de N 1s pode ser explicada pela existência de dois ambientes químicos diferentes: um com os átomos de N cercados pelos átomos de C (o lado de maior energia do espectro) e outro com os átomos de N ligado ao H (o lado de menor energia do espectro) [7]. Alguns autores preferem atribuir estas duas regiões aos átomos de N ligado ao C hibridizado  $sp^3$  como em  $\beta-C_3N_4$ , para a região de baixa energia, e a substituição de N em uma configuração de tipo grafite, responsável pelo pico a maior energia de ligação [9], mas a interpretação revelou-se a mais correta. De fato, hoje aceita-se que uma das bandas observadas, a de maior energia de ligação, corresponde a nitrogênio substitucional em anéis aromáticos e a segunda corresponde a uma ligação tripla carbono-nitrogênio ou a um átomo de nitrogênio ligado a um anel aromático [8].

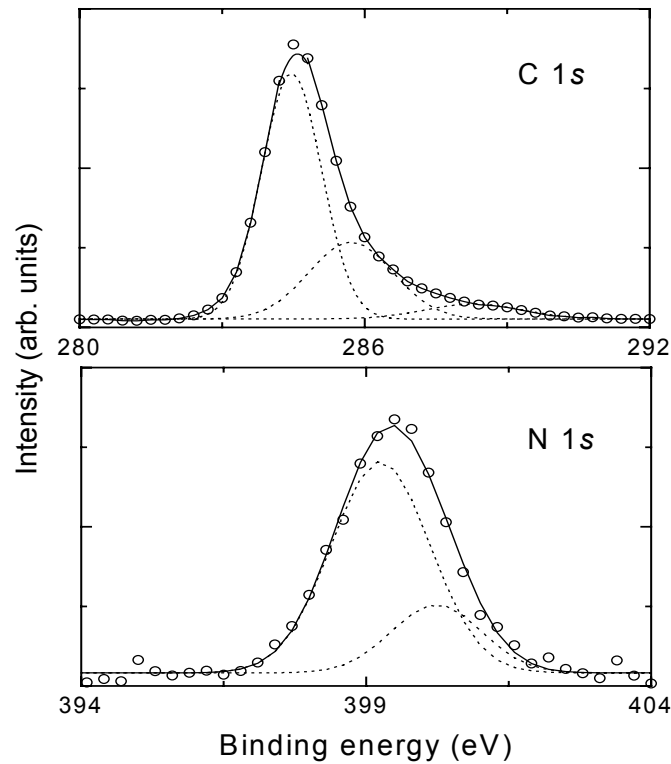


Figura 5.8 C 1s e N 1s os espectros ao nível do núcleo obtidos por XPS e uma amostra tratada durante 20 minutos -250 V e a 3 Pa.

Na figura 5.9 são mostradas as medidas da tensão interna dos filmes  $a-C:H$  e  $a-C:H(N)$ . Estas medidas foram feitas em substratos, após serem erodidos com plasma de nitrogênio a uma pressão de 3 Pa, com fluxo de 3 sccm, durante 20 minutos. Uma vez, estas amostras tratadas, com nitrogênio obtivemos como resultado que a tensão interna dos filmes de  $a-C:H$  e de  $a-C:H(N)$  não é modificada pelo tratamento por plasma. Isso era esperado já que as modificações sofridas pelo material estão restritas a uma camada superficial de poucos nanômetros. Esta medida entretanto mostra que a microestrutura do filme como um todo não é modificada. Estas modificações estão confinadas às superfícies.



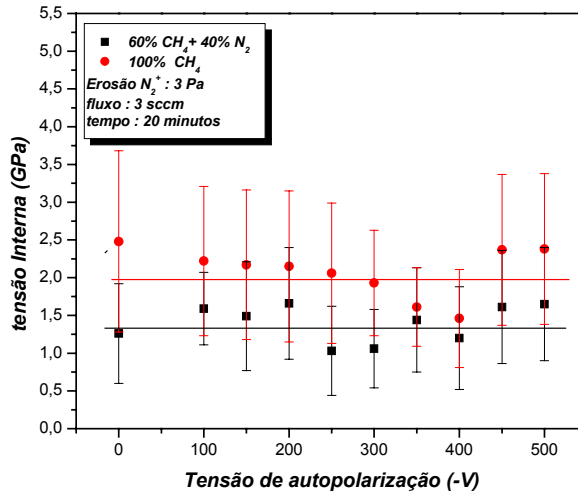


Figura 5.9 Tensão interna em função da tensão de autopolarização para diferentes tipos de filmes  $a-C:H$  e  $a-C:H(N)$ .

Para determinar a rugosidade e o coeficiente de atrito, entre a ponta de um cantilever e a superfícies dos filmes  $a-C:H$  e  $a-C:H(N)$ , foi utilizado um microscópio de força atômica comercial (Nanoscope III, da Digital Instruments) instalado no Departamento de Física da PUC-Rio.

As medidas foram executadas na modalidade de força lateral para os estudos tribológicos e na modalidade do contato para a análise da topografia dos filmes. Durante as medidas, as amostras foram mantidas à temperatura ambiente e com a umidade relativa do ar na faixa de 35-40%. Todas as experiências foram executadas com uma força constante de 100 nN. O coeficiente de atrito foi obtida em uma área de  $0,1 \times 0,1 \mu\text{m}^2$  com uma taxa da varredura de 20 Hz. Para o cálculo do coeficiente do atrito, foram obtidas as imagens devido a varredura lateral de ida e volta da ponta sobre a amostra. Estas imagens foram subtraídas, uma da outra, fornecendo o coeficiente de atrito em cada ponto sobre a superfície da amostra. Antes de cada imagem, a adesão entre a ponta (V-shaped,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) e a superfície dos filmes foram medidas a fim calcular a força normal exercida pela ponta na amostra. O método da calibração, usado para calcular os valores do coeficiente da fricção, foram propostos por Liu e colaboradores [10].

Na tabela III, são apresentados os valores do coeficiente da fricção quando a rugosidade permanece constante. Em tribologia de nano escala, uma correlação direta entre a rugosidade e o coeficiente de atrito não necessariamente acontece [11]. De fato, em filmes de  $a-C:H(N)$  depositados por PECVD a incorporação do nitrogênio resulta em um aumento da rugosidade quando o coeficiente de atrito é constante [12]. Por outro lado, tem sido observado uma redução substancial da rugosidade quando  $V_b$  aumenta [13] e este efeito é atribuído aos efeitos térmicos no substrato causada pelo bombardeio do íons. Entretanto, para filmes de  $a-C:H(N)$  tratadas por plasma de argônio a rugosidade aumenta [14]. Estes resultados indicam claramente que mais trabalho é necessário para uma compreensão melhor das propriedades tribológicas dos filmes de  $a-C:H(N)$ .

No nosso caso, a redução abrupta do coeficiente de atrito observada para a tensão de autopolarização maiores que  $-150\text{ V}$  deve ser tomado com cuidado. Ainda que o aumento da energia depositada pelo plasma na superfície do filme tratado, que ocorre tanto pelo aumento da energia dos íons como pelo aumento da corrente de íons, passa induzir uma grafitização da superfície, e portanto, um menor coeficiente de atrito. Ele pode ser explicado por o modelo de subimplantação para crescimento de filmes por espécies hipertermais ( $1-10^3\text{ eV}$ ) proposto por Y. Lifshitz e colaboradores [15]. Não podemos entretanto desprezar possíveis artefatos da técnica utilizada, como por exemplo, o desgaste da ponta em medidas consecutivas, sempre no modo de contato de operação do AFM [13]. Os erros tomados nas medidas de rugosidade são os resultados do desvio padrão calculados para 10 medidas. A precisão da medida é de 0,1 nanômetro.

Tensão de autopolarização $V_b$ (-V)	Coefficiente de atrito	RMS Rugosidade (nm)
Como é depositado	$0,17 \pm 0,01$	$0,1 \pm 0,1$
-100	$0,23 \pm 0,03$	-
-150	$0,20 \pm 0,03$	$0,2 \pm 0,1$
-250	$0,07 \pm 0,01$	$0,1 \pm 0,1$
-300	$0,07 \pm 0,01$	$0,1 \pm 0,1$
-450	$0,07 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,1$
-500	$0,09 \pm 0,04$	$0,2 \pm 0,1$

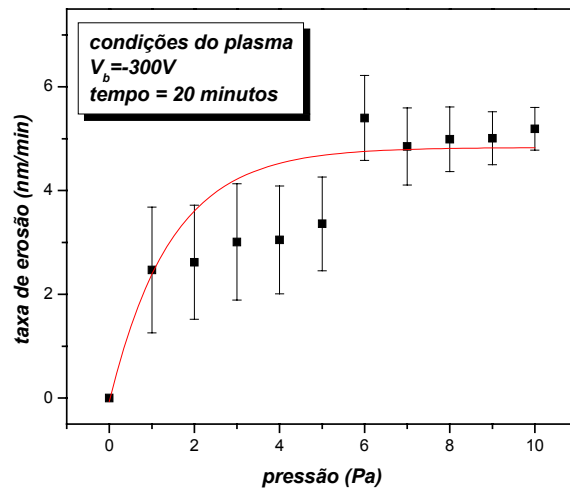
Tabela III: O coeficiente de atrito e rugosidade em RMS medidos por AFM como função da tensão de autopolarização. Os filmes  $a - C : H$  foram tratados durante 20 minutos a uma pressão na câmara de 3 Pa.

### 5.3.3 Dependência com a Pressão de $N_2$ na Câmara

A variação da taxa de erosão em função da pressão é mostrada na figura 5.10 (a). Este gráfico mostra um aumento inicial importante na taxa da erosão, que pode ser atribuída ao aumento de potência de rf de 30 a 43 W, necessária para manter a tensão de autopolarização constante de -300 V, apesar do aumento da pressão. Para uma pressão mais elevada, a taxa da erosão tende ao saturamento (assim como indicam as setas). Para este processo, a concentração de nitrogênio visto na figura 5.10 (b) é independente da pressão. Mas deve-se notar que a variação de pressão deve certamente conduzir mudanças fortes, apesar da tensão de autopolarização ser constante, na energia de íons de bombardeamento, devido

diminuição do livre caminho médio de colisão dentro da bainha para os íons extraídos do plasma. Este fator pode também afetar os processos dentro do plasma de  $N_2$ , alterando a concentração das diferentes espécies do plasma e afetando assim o processo de erosão.

No caso da tendência observada ela pode ser explicada pela combinação de dois efeitos de tendências opostas. Temos que o aumento da potência fornecida ao plasma para manter a tensão de autopolarização constante leva a um aumento de grau de dissociação do plasma e, provavelmente, a um aumento da corrente de íons. Por outro lado, a maior pressão, diminui o caminho desses, fazendo com que a sua energia média diminua e, conseqüentemente, a seção de choque.



$$\text{Taxa de erosão} \propto I_{\text{íons}} \cdot \sigma_{\text{erosão}}(\text{energia})$$



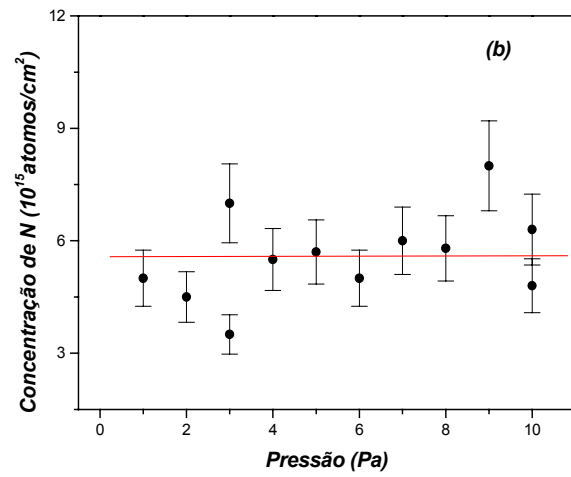


Figura 5.10 A taxa da erosão e concentração de (a) nitrogênio incorporado nos filmes de  $a - C : H$ . (b) como função da pressão.