

1 Introdução

1.1. Carbono Amorfo Hidrogenado

A pesquisa e o desenvolvimento de materiais nanoestruturados com propriedades avançadas é uma necessidade fundamental para o crescimento e o avanço de diversos ramos da economia. O carbono amorfo (a-C) e o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) são materiais que estão sendo muito investigados e têm diferentes aplicações hoje em dia.

O carbono pode ser encontrado em diversas formas estruturais, com características e propriedades bem diferentes. Entre essas formas, temos o diamante com átomos de carbono somente com hibridização sp^3 , o grafite, os fulerenos e os nanotubos com átomos com hibridização sp^2 e em forma amorfa, com uma mistura de hibridizações do tipo sp^3 e sp^2 a até mesmo sp^1 .

Tem sido demonstrado que o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) é um material que possui propriedades que são bastante interessantes do ponto de vista tecnológico, tais como elevada dureza, serem quimicamente inertes e isolantes de tal forma que são também chamados de carbonos tipo-diamante (DLC - *Diamond-like Carbon*). DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo que contém uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 . Dependendo da técnica utilizada para sua deposição, os filmes DLC estão sendo utilizados como revestimentos protetores ou como materiais com baixa constante dielétrica para utilização em dispositivos eletrônicos com alta escala de integração, janelas óticas, dispositivos micro-eletromecânicos, etc.

1.2. Motivação e Objetivos

Nos filmes de a-C:H, depositados pela decomposição por plasma de hidrocarbonetos, a estrutura é composta pelos aglomerados de hibridização sp^2 interconectados por carbonos com hibridização sp^3 . Aceita-se geralmente que a adsorção química da superfície dos radicais CH_3 é a forma principal para o crescimento deste tipo de filmes. É conhecido que adicionando-se gases nobres à atmosfera precursora de metano, pode-se alterar a densidade do plasma e a energia dos íons, além de ocorrer a transição de um plasma rico em radicais CH_3 para outro rico em C_2 , afetando o processo de deposição e as propriedades do filme depositado. Os íons energéticos do gás nobre fornecem também uma transferência de energia aos átomos neutros de carbono da superfície, que pode favorecer a deposição dos filmes do tipo DLC.

A cinética do gás e os fenômenos de transporte em plasmas r.f. de metano de baixa pressão foram calculados numericamente para simular a química da fase gasosa, fornecendo fortes indicações de que a espécie C_2 seja a principal estrutura dos filmes de a-C:H quando o metano é altamente diluído em argônio [1]. Estas simulações sugerem que acontece uma transição de um plasma rico em radicais CH_3 , para uma atmosfera de CH_4 puro, a um plasma rico em C_2 , em plasmas onde a atmosfera de metano é altamente diluída por argônio.

É conhecido que o radical C_2 é a estrutura básica na formação dos filmes de diamante depositados pela decomposição de CH_4 por plasma de microonda ou de suas misturas com H_2 e/ou Ar [2,3]. Considerando que o crescimento dos filmes de diamante requer altas temperaturas do substrato (~ 700 °C), fato este que limita a escolha dos materiais do substrato, a possibilidade de obter revestimentos de carbono depositados a baixas temperaturas com um arranjo estrutural novo baseado em nanogrãos de diamante merece uma investigação.

Baseado nestas atraentes características, a deposição e o estudo da cinética do gás e os fenômenos de transporte em plasmas r.f. de metano, assim como as características e as propriedades dos filmes depositados em atmosferas altamente diluídas por gases nobres está sendo muito pesquisado na atualidade.

Com a realização da presente tese nos propusemos como objetivos, estudar filmes de a-C:H depositados em circunstâncias similares de àquelas usadas nos cálculos do computador mencionadas anteriormente, utilizando a mistura da atmosfera precursora de metano diluída por três gases nobres (Ar, He e Ne). Tanto a influência da diluição da atmosfera precursora de metano, como da variação da tensão de autopolarização (V_b) serão estudadas. Também será estudada a influência da temperatura do substrato nas propriedades dos filmes obtidos para a mistura de CH_4/Ar para três temperaturas iniciais do substrato diferentes (250 K, 300 K e 420 K). Devido à complexidade dos filmes de a-C:H, as propriedades estruturais e mecânicas dos filmes serão determinadas utilizando um conjunto de técnicas de caracterização. Resultados experimentais importantes e originais serão apresentados como os que, a partir da medida da rugosidade dos filmes usando Microscopia de Força Atômica, permitem sugerir os mecanismos de formação dos filmes de a-C:H.

1.3. Estrutura da Tese

Esta Tese está dividida em oito capítulos. Inicia-se com uma breve introdução sobre os filmes de a-C:H, assim como suas possíveis aplicações. O estado da arte e a importância do estudo de filmes de a-C:H depositados em atmosferas de metano altamente diluídas com gases nobres é introduzido, entretanto os objetivos do trabalho são definidos.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os filmes de a-C:H. Os mecanismos de deposição deste tipo de filmes, sua microestrutura, assim como uma revisão dos principais trabalhos publicados sobre os efeitos da diluição da atmosfera precursora de metano por gases nobres na produção de filmes de a-C:H são apresentados. Também é feita uma revisão bibliográfica sobre os efeitos da temperatura do substrato nas propriedades e características dos filmes.

No Capítulo 3 são apresentadas as características do sistema de deposição utilizado, o aparato experimental e os parâmetros utilizados na deposição dos

filmes. Também são descritas as técnicas empregadas para a caracterização dos filmes.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos no estudo da influência da diluição da atmosfera precursora de metano por gases nobres. O efeito da pressão parcial de metano foi investigado para uma tensão de autopolarização fixa de -350 V. No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos do estudo da influência da tensão de autopolarização na deposição e na estrutura dos filmes de a-C:H. A tensão de autopolarização foi mudada sistematicamente de -50 a -500 V para duas pressões parciais extremas de metano: metano puro e metano (2%) – (Argônio/Neônio/Hélio) (98%).

No Capítulo 6 são apresentados os resultados obtidos no estudo da influência da temperatura do substrato na deposição e na estrutura de filmes a-C:H. Para as três temperaturas assinaladas anteriormente foi realizado um estudo da influência da diluição da atmosfera precursora de metano por argônio, assim como da tensão de autopolarização. Neste Capítulo também são apresentados os resultados obtidos a partir da medida da rugosidade dos filmes usando a técnica de Microscopia de Força Atômica que permitem sugerir os mecanismos de formação dos filmes de a-C:H. As conclusões e perspectivas de novos trabalhos são descritas no Capítulo 7. No Capítulo 8 são apresentadas as referências bibliográficas consultadas.