

3 Deposição e Caracterização dos Filmes

3.1. Introdução

Neste Capítulo trataremos da deposição dos filmes, descrevendo a técnica empregada em nossa pesquisa, a Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD - “*Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition*”), o aparato experimental e os parâmetros utilizados na deposição dos filmes.

Também faremos uma breve descrição de cada uma das técnicas empregadas para a caracterização dos filmes de a-C:H.

3.2. Deposição dos Filmes

Existem diversos métodos empregados na deposição de filmes finos do tipo DLC [4]. Os primeiros destes filmes foram preparados por Aisenberg e Chabot usando feixes iônicos [40]. Neste método, o filme é depositado a partir de um feixe que contém íons de carbono e de hidrocarboneto com uma energia média de aproximadamente 100 eV. A deposição por feixe iônico com seleção da massa dos projéteis permite ter uma deposição controlada a partir de uma única espécie iônica com energia bem definida.

O método de deposição por erosão catódica (“*sputtering*”), tem um amplo uso em processos industriais e a forma mais utilizada é a remoção de íons de um eletrodo de grafite por um plasma de Ar. O método de arco catódico, por sua vez, produz um plasma energético com uma alta densidade de íons que chega a alcançar 10^{13} cm^{-3} . Ambos são amplamente usados para a deposição de materiais duros como revestimentos protetores em escala industrial. Usando lasers pulsados de ArF, que tem uma energia muito grande e são de curta duração, é possível

vaporizar materiais formando um plasma intenso que se expande em direção ao substrato. Este método é muito versátil e pode ser usado para depositar diversos materiais, desde supercondutores a alta temperatura até revestimentos protetores de alta dureza [4].

Um método muito usado nos laboratórios de pesquisa é a deposição de filmes por plasmas de rádio frequência (rf) PECVD. Este foi o método utilizado em nosso trabalho e será tratado com mais detalhes a seguir.

3.2.1. Deposição por PECVD

A técnica de PECVD está baseada na deposição do filme usando o chamado plasma frio. Este tipo de plasma é chamado assim devido ao fato da energia cinética (temperatura) dos elétrons ser muito maior que a dos íons [41]. A câmara de deposição por PECVD é formada por dois eletrodos de diferente área. O menor deles, o catodo, está ligado a uma fonte de rádio frequência, acoplado por intermédio de um casador automático de impedância. No catodo é onde o substrato é colocado. O outro eletrodo (anodo) é formado pelas paredes da câmara e é aterrado. A rádio frequência produz o plasma entre os eletrodos. Esse plasma é gerado por colisões dos elétrons acelerados por um campo de rf com os átomos e/ou moléculas da atmosfera precursora, provocando novas ionizações através de diversas reações envolvendo elétrons, íons, moléculas e radicais neutros.

A maior mobilidade dos elétrons com relação aos íons no plasma dá origem ao aparecimento de uma região chamada de bainha (*“sheath”*), perto dos eletrodos e que apresenta um excesso de íons. As bainhas agem como diodos, de modo que os eletrodos adquirem tensões de autopolarização iguais ao pico de tensão de rádio frequência. A tensão de r.f. é dividida entre as bainhas dos dois eletrodos de acordo com o inverso da capacitância, como em um divisor capacitivo. O eletrodo menor com capacitância menor adquire as maiores tensões de autopolarização e torna-se negativo com respeito ao eletrodo maior. Isto acontece no catodo, onde é colocado o substrato. As bainhas de tensão negativa

aceleram os íons positivos, propiciando o bombardeio necessário para a formação da ligação sp^3 .

3.2.2. Sistema de Deposição

Os filmes de a-C:H foram depositados na câmara de rf PECVD do laboratório de revestimentos protetores da PUC-Rio, utilizando um sistema de deposição assimétrico acoplado capacitivamente [42,43]. O casador de impedância usado na câmara está formado por um conjunto de capacitores móveis, cujas funções são: 1. evitar o fluxo de corrente mantendo o plasma e gerando uma tensão de autopolarização no catodo; 2. casar as capacitâncias do plasma e da fonte de modo a evitar a reflexão da potência aplicada, o que impediria a propagação das ondas de rf na câmara de deposição [43].

A câmara de deposição empregada é de forma cilíndrica e de aço inoxidável com um volume de 35 litros. Na parte superior, os substratos são montados em um catodo de cobre de 7,5 cm de diâmetro refrigerado com água. O catodo está ligado ao casador de impedância capacitiva e à fonte de alimentação de rádio frequência (13,56 MHz). Uma bomba difusora e duas bombas mecânicas estão acopladas à câmara de deposição. Este sistema de alto vácuo permite atingir pressões de até 10^{-4} Pa. O fluxo dos gases injetados é controlado por controladores de fluxos devidamente calibrados para cada gás. Na Figura 3.1 se mostra uma fotografia do sistema completo de deposição (câmara, bombas de vácuo e fonte de rádio frequência).

Os filmes de a-C:H foram depositados sobre substratos de silício cristalino <100> dopados com boro ($\rho \sim 20 \Omega.cm$). Antes de fazer as deposições, é realizada uma limpeza da superfície do substrato para a remoção da camada de óxido nativo de silício. Este procedimento foi o seguinte:

1. Exposição a ultra-som em banho de acetona P.A. durante 10 minutos.
2. Lavagem rápida em água deionizada.
3. Banho em HF diluído em água (1:10 em volume) durante 30 segundos.
4. Secagem com jato de nitrogênio.

Uma vez feita a limpeza, os substratos são fixados ao catodo com grampos de aço inoxidável. Os substratos utilizados nas deposições foram previamente selecionados com o objetivo de minimizar os efeitos da curvatura inicial para a medida da tensão interna do filme.



Figura 3.1 - Sistema de deposição do Laboratório de Revestimentos Protetores da PUC-Rio.

A temperatura do substrato durante a deposição foi medida por um termopar. Três temperaturas iniciais do substrato foram utilizadas neste trabalho: temperatura ambiente (300 K), esfriando o substrato (250 K) e esquentando o substrato (420 K). Não foi possível variar a temperatura em uma faixa mais ampla, devido a limitações no sistema de deposição, em particular, devido aos anéis de vedação do porta-amostras.

Para esfriar o substrato, o sistema de esfriamento por água foi substituído por um sistema de esfriamento utilizando vapor de nitrogênio líquido. Duas

resistências ligadas em paralelo foram introduzidas dentro de uma garrafa de nitrogênio líquido. Ao aplicar uma corrente nas resistências, o nitrogênio começa a evaporar, circulando através da parte interior do catodo esfriando a superfície do mesmo. Regulando a corrente aplicada nas resistências foi possível alcançar a temperatura desejada. A temperatura diminuiu lentamente até chegar a 250 K, temperatura à qual o plasma foi ligado. O vapor de nitrogênio líquido continuou circulando pelo sistema durante todo o tempo de deposição, conseguindo manter a temperatura do substrato bastante estável. Uma vez terminada a deposição, as resistências foram desligadas e manteve-se o substrato dentro da câmara em vácuo até alcançar a temperatura ambiente. Só depois são tiradas as amostras da câmara. Na Figura 3.2 é mostrada uma foto do sistema de esfriamento utilizado.

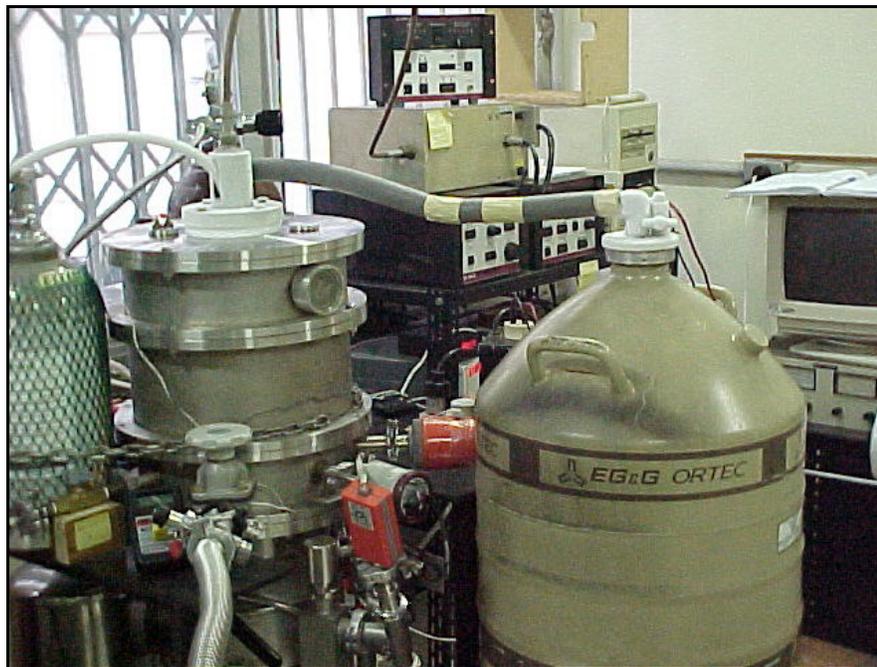


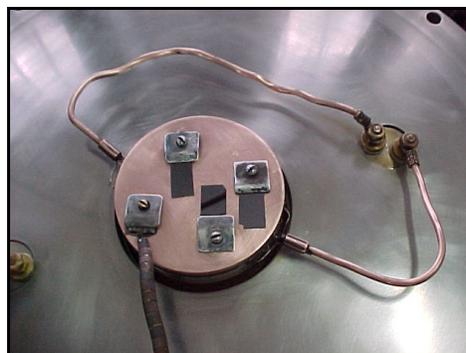
Figura 3.2 – Sistema de esfriamento usando vapor de nitrogênio líquido.

Para esquentar o substrato, o sistema de esfriamento foi substituído por uma peça que continha uma resistência em seu interior. Essa peça foi fixada à superfície do catodo, na qual são colocados os substratos. A resistência estava ligada a uma fonte de corrente contínua. Ao aplicar uma corrente na resistência se

produz o aquecimento da mesma. Controlando a corrente aplicada à resistência, foi possível alcançar uma temperatura desejada. A resistência foi ligada até alcançar a temperatura de 420 K, desligando-se a mesma durante a deposição devido a interferências causadas pela fonte de rádio frequência. Para manter a temperatura o mais estável possível, o filme era depositado por 15 minutos, tempo no qual a variação da temperatura era de no máximo 10 K. Depois, era novamente ligada a corrente que circulava na resistência até alcançar a temperatura inicial de 420 K. Este processo era repetido várias vezes, dependendo do tempo total de deposição. Uma vez terminada a deposição do filme, se deixava esfriar o substrato em vácuo até alcançar a temperatura ambiente antes de ser tirado da câmara. Na Figura 3.3 são mostradas duas fotos; uma da peça utilizada para esquentar os substratos e a outra de sua montagem no catodo.



a)



b)

Figura 3.3 – Montagem utilizada para aquecer os substratos: a) Resistência; b) Posição na câmara.

Os filmes de a-C:H foram depositados em uma pressão total de 13 Pa, similar à utilizada nos trabalhos de Riccardi e colaboradores [1] e de Valentini e colaboradores [27-29], e com um fluxo total dos gases de 50 sccm. Os filmes tinham espessuras entre 200 – 600 nm. Os gases utilizados foram metano puro e misturas de Ar-CH₄, He-CH₄ e Ne-CH₄. Na Figura 3.4 são mostradas as fotos dos

diferentes plasmas utilizados: 100% CH₄, 2% CH₄+Ar, 2% CH₄+Ne e 2% CH₄+He.

Na primeira parte do trabalho, foram feitas duas séries de deposições. Na primeira delas, utilizando a mistura CH₄-Ar, duas pressões parciais de CH₄ foram empregadas, 2 e 100%, e a tensão da autopolarização foi variada entre -50 e -500 V ajustando a potência de r.f. de modo a manter a tensão constante durante a deposição. Para a segunda série, a tensão de autopolarização foi fixada em -350 V e os filmes foram depositados com pressão parcial de CH₄ entre 1 e 100%. A potência de r.f. (*P*) aumentou de 1 a 60 W na primeira série e permaneceu quase constante em ~30 W para a escala inteira das misturas dos gases empregadas na segunda série. O efeito da variação do fluxo total do gás, que foi variado de 10 a 70 sccm, foi investigado para os filmes depositados em uma pressão parcial de CH₄ de 5% e $V_b = -350$ V [36]. Procedimento semelhante foi adotado para os dois gases nobres mencionados anteriormente, Ne e He. Na Tabela 3.1 estão reportados os valores da potência em função da V_b para cada gás.

Tabela 3.1 - Valores da potência em função da V_b para cada gás utilizado.

100% CH ₄		2% CH ₄ + 98% Ar		2% CH ₄ + 98% Ne		2% CH ₄ + 98% He	
V_b (V)	<i>P</i> (W)	V_b (V)	<i>P</i> (W)	V_b (V)	<i>P</i> (W)	V_b (V)	<i>P</i> (W)
-50	2	-50	2	-50	1	-50	1
-75	4	-75	3	-75	3	-75	3
-125	7	-125	7	-125	5	-125	6
-200	13	-200	13	-200	9	-200	9
-275	18	-275	18	-275	16	-275	15
-350	31	-350	30	-350	29	-350	28
-425	40	-425	40	-425	35	-425	37
-500	59	-500	60	-500	47	-500	47

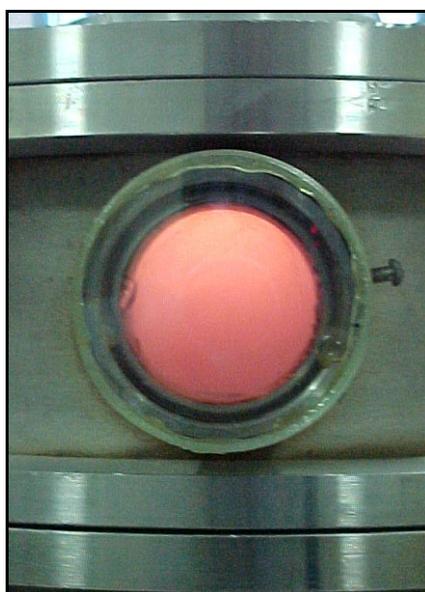
Numa segunda parte da pesquisa, foi estudada a influência da temperatura na deposição e estrutura dos filmes depositados. Nesse estudo somente foi usada a mistura de CH₄-Ar.



a)



b)



c)



d)

Figura 3.4 – Diferentes plasmas utilizados: a) 100% CH₄; b) 2% CH₄ + Ar; c) 2% CH₄ + Ne e d) 2% CH₄ + He.

3.3. Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Filmes

Uma descrição das técnicas que foram utilizadas na caracterização dos filmes finos de a-C:H estudados no trabalho será feita nesta seção.

A composição química dos filmes foi determinada utilizando as técnicas de análise por feixe de íons (IBA – *‘Ion Beam Analysis’* : Retroespalhamento Rutherford, RBS – *‘Rutherford Backscattering’* e Análise por detecção de íons de recuo elástico, ERD – *‘Elastic Recoil Detection’*). Esta última técnica é usada para determinar a concentração de hidrogênio nos filmes, parâmetro este de grande importância na análise de filmes de a-C:H. Também, o emprego destas técnicas permite determinar a densidade atômica dos filmes, quando combinadas com a medida da espessura dos filmes.

A análise estrutural dos filmes foi realizada mediante a utilização da espectroscopia de absorção no infravermelho (IR– *‘Infrared’*), espectroscopia Raman e a microscopia de força atômica (AFM – *‘Atomic Force Microscopy’*). A espectroscopia de IR permite determinar a presença das ligações químicas a partir das bandas de vibrações características. A espectroscopia Raman fornece informação sobre a densidade de estados de fonons do material. A microscopia de força atômica permite obter informação sobre a topografia da superfície do filme. Mais informações sobre a superfície dos filmes foram obtidas por meio da técnica da medida do ângulo de contato.

A análise das propriedades mecânicas também foi realizada. A tensão interna dos filmes foi determinada por meio da medida da curvatura do substrato e da espessura do filme por perfilometria. A dureza foi determinada usando a nanoindentação.

3.3.1. Técnicas de Análise Química por Feixe de Íons (IBA)

As técnicas de análise por feixe de íons, RBS e ERD, estão implementadas no Laboratório do Acelerador Van de Graaff do Departamento de Física da PUC

do Rio de Janeiro. O acelerador Van de Graaff KN-4000 é um acelerador eletrostático de 4 MV. Para as medidas de RBS, um feixe de He^+ de 2,0 MeV foi usado com um detector de partículas posicionado em 165° com respeito ao feixe incidente. As medidas de ERD determinaram o conteúdo de hidrogênio usando um feixe de He^+ de 2,2 MeV e um detector posicionado em um ângulo de 30° , estando a amostra inclinada em um ângulo de 75° , ambos com respeito ao feixe incidente. A densidade atômica foi determinada dividindo a densidade atômica por unidade de área fornecida por IBA pela espessura obtida pelo perfilômetro.

3.3.1.1. Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Esta técnica têm sido muito utilizada na análise da composição química de filmes finos. Em nosso trabalho ela foi empregada para determinar quantitativamente a concentração de cada um dos elementos presentes nos filmes, carbono e eventuais impurezas, e para determinar a densidade atômica dos mesmos, neste caso, conjuntamente com medidas da espessura dos filmes.

Na técnica de RBS, partículas monoenergéticas de um feixe de íons (He^+) colidem com átomos da amostra, sendo retro-espalhadas e detectadas por um detector que lhes mede a energia. Na colisão, energia é transferida da partícula incidente para o átomo da amostra. A energia transferida vai depender da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo, permitindo assim identificar os átomos presentes na amostra [44]. Os íons incidentes com uma energia E_0 e massa M_1 ao colidirem com átomos de massa M_2 da amostra podem sofrer um espalhamento clássico em um campo de forças central entre duas massas puntiformes com carga positiva. Numa colisão elástica, a conservação da energia e do momento linear permitem calcular a razão entre a energia da partícula espalhada (E_1) e a energia inicial (E_0). Essa razão é chamada de fator cinemático (K_M) e é calculada pela Equação (3.1), onde θ é o ângulo de espalhamento. Na Figura 3.5 é mostrado o espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2 , para $M_2 > M_1$.

$$K_M \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(1 - (M_1/M_2)^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2} + (M_1/M_2) \cdot \cos \theta}{1 + (M_1 + M_2)} \right]^2 \quad (3.1)$$

Utilizando a Eq. (3.1) se pode calcular a massa do alvo (M_2), uma vez que a energia e a massa do projétil (E_0 e M_1) são conhecidas, e a energia final do projétil (E_1) pode ser medida em um detector colocado a um ângulo θ fixo e conhecido. Calculando as diferentes massas M_2 , se determinam os elementos presentes na amostra.

A densidade por unidade de área do átomo alvo identificado pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo. Para isso mede-se o número total de partículas detectadas (A) para um certo número de partículas incidentes (Q). A conexão entre A e Q é dada pela seção de choque de espalhamento [44].

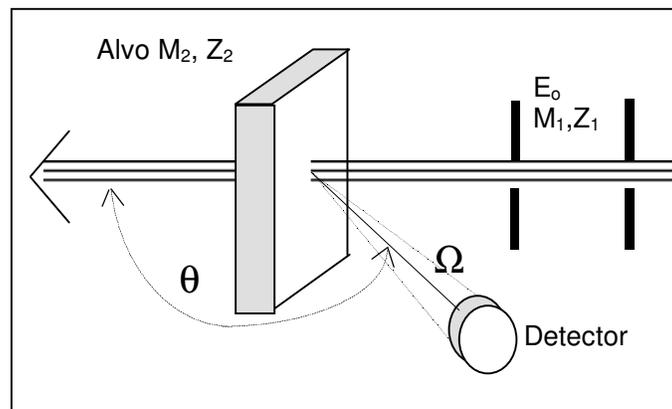


Figura 3.5 - Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon do feixe de massa M_1 por um átomo do alvo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$ [Ref. 44].

Da Figura 3.5, observa-se que somente as partículas que são espalhadas dentro do ângulo sólido (Ω) chegam a ser registradas pelo detector. A probabilidade de se detectar as partículas espalhadas é dada pela seção de choque diferencial. Deste modo temos:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{\left(\frac{\text{número de partículas detectadas}}{\text{número total de partículas incidentes}} \right)}{d\Omega \cdot N \cdot t} = \frac{A}{Q \cdot d\Omega \cdot N \cdot t} \quad (3.2)$$

onde $N \cdot t$ (em at/cm^2) é o número de átomos de uma espécie por unidade de área na amostra.

O ângulo sólido Ω é suficientemente pequeno para permitir associar $d\sigma/d\Omega$ a uma seção de choque média definida por:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega \quad (3.3)$$

onde $\Omega = a/l^2$, (a – área efetiva do detector; l – distância do detector à amostra). Combinando as Eq. (3.2) e (3.3), obtém-se o número A de partículas detectadas em função da seção de choque de espalhamento da colisão σ :

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \quad (3.4)$$

Esta equação mostra que conhecendo-se σ e Ω , e medindo-se A e Q , o número de átomos de uma espécie por unidade de área ($N \cdot t$) no alvo pode ser determinado. Este número pode ser obtido através da altura (H) do espectro de RBS:

$$H = \frac{\sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \cdot E'}{(dE/dx)} \quad (3.5)$$

onde, dE/dx é a perda de energia do projétil incidente e E' é a calibração em energia (em keV/canal) do multicanal.

A distância à superfície do local onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra [45]. Isto permite fazer uma análise da concentração em função da profundidade dos átomos no material. Os íons ao atravessarem o material perdem energia

cinética devido ao poder de frenagem do material. Esta perda de energia é proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra. Por isso, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada à posição em que ocorreu a colisão.

Em certas circunstâncias, em um espectro de RBS, é visto um deslocamento da posição de um pico ou degrau com relação à energia em que normalmente seria observado o elemento caso o mesmo estivesse na superfície da amostra. Esse deslocamento permite determinar a espessura de uma camada de material caso se conheça a densidade do mesmo. Em nossas amostras, a espessura era conhecida por medições de perfilometria, o que possibilitou obter a densidade do material. Neste caso, o espectro era simulado com o programa RUMP [46,47] usando a densidade do filme como o parâmetro livre; já que a espessura era a conhecida.

As flutuações estatísticas na perda de energia de um átomo movendo-se num meio denso provoca a dispersão de energia (“*straggling*”). Esta dispersão de energia é uma limitação na resolução em energia dos espectros obtidos por RBS, e portanto, na resolução em massa e profundidade. Uma partícula ao atravessar um meio denso sofrerá múltiplas colisões, acontecendo uma redução de sua energia cinética. Tal processo está sujeito a flutuações estatísticas. Como resultado, partículas energéticas idênticas com a mesma velocidade inicial, não vão ter exatamente a mesma energia após passar através de um meio homogêneo.

3.3.1.2. Análise por Detecção de Íons de Recuo Elástico (ERD)

Uma das técnicas mais utilizadas no estudo de filmes finos de a-C:H é a análise por detecção de íons de recuo elástico (ERD). Da mesma forma que a técnica RBS, a técnica de ERD utiliza um feixe de íons de He⁺ e baseia-se no espalhamento elástico. Enquanto RBS mede o recuo elástico das partículas do feixe que incide sobre a amostra, ERD mede as partículas que são ejetadas da amostra em um ângulo dianteiro após uma colisão elástica [42].

As medidas de ERD permitiram determinar o conteúdo de hidrogênio usando um feixe de He⁺ de 2,2 MeV. A amostra é montada sobre um porta-

amostras que compensa as diferenças de espessuras de forma a manter fixa a geometria de espalhamento. O hidrogênio é medido por um detetor de barreira de superfície posicionado em um ângulo de 30° , estando a amostra inclinada em um ângulo de 75° , ambos com respeito ao feixe incidente.

Os perfis absolutos de profundidade de hidrogênio foram obtidos usando um padrão de silício amorfo hidrogenado calibrado previamente com a reação nuclear de ^{15}N , fornecido pelo Laboratório Nacional de Legnaro, Itália. Foram empregados feixes de baixa intensidade para reduzir a perda de hidrogênio durante a análise. Em todos os casos o sinal do hidrogênio permaneceu constante dentro de 10 %.

3.3.2. Análise Estrutural dos Filmes

3.3.2.1. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para obter informação sobre a estrutura dos materiais DLC e a respeito do grau de desordem do material [48]. Esta técnica é amplamente usada devido à sua simplicidade, ser não-destrutiva e fornecer informação qualitativa sobre o material estudado [4]. Por outro lado, as ligações C-C são ativas apenas para o espalhamento Raman, ao contrário do que acontece no IR, que é sensível à existência de dipolos.

O diamante tem uma única banda característica centrada em 1332 cm^{-1} , que é um modo de simetria T_{2g} . Um cristal de grafite tem uma linha única centrada em 1580 cm^{-1} de simetria E_{2g} , denominada 'G' [4]. O grafite desordenado tem uma segunda banda ao redor de 1350 cm^{-1} de simetria A_{1g} chamada de 'D' que está relacionada à desordem do material. Nos espectros Raman de materiais de carbono amorfo se observam estas duas bandas largas G e D, localizadas por volta de 1560 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , respectivamente. Na Figura 3.6 é mostrado um espectro Raman de um filme de a-C:H obtido pela técnica de PECVD para um plasma de metano e $V_b = -350\text{ V}$.

Estudando materiais grafiticos, Tuinstra e Koenig [48] obtiveram os espectros Raman de amostras de monocristais de grafite, assim como de grafite microcristalino. Para as amostras de monocristais de grafite, eles acharam só uma linha a 1575 cm^{-1} , atribuída ao modo ativo do grafite E_{2g} . Para as amostras de grafite microcristalino obtiveram duas linhas, centradas aproximadamente em 1575 e 1355 cm^{-1} . Eles atribuíram a linha a 1355 cm^{-1} ao tamanho finito do cristal. Observaram que a razão das intensidades das bandas D e G , I_D/I_G , variava inversamente com o tamanho de grão do cristal de grafite, L_a , determinado por difração de raios-X, do seguinte modo:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (3.6)$$

onde $C(\lambda)$ é uma constante que depende do comprimento de onda (λ) do laser.

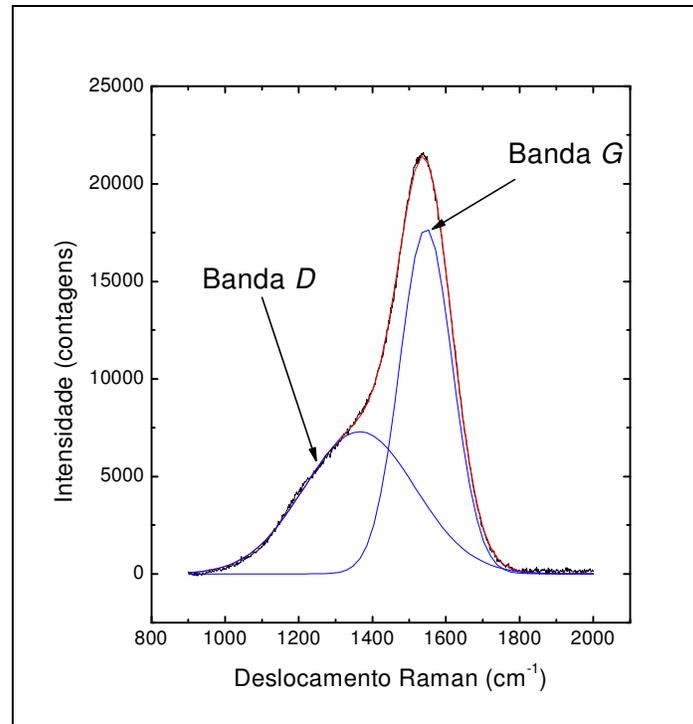


Figura 3.6 - Espectro Raman de um filme de a-C:H obtido pela técnica de PECVD em um plasma de metano e $V_b = -350 \text{ V}$.

Esta relação não pode estender-se para L_a perto de zero. Um fator importante para os filmes de carbono, é que o L_a é sempre menor de 10 nm, de modo que a relação de Tuinstra- Koenig nunca é válida para estes materiais.

A espectroscopia Raman tem sido aplicada no estudo de filmes de a-C:H [49-53]. Dos diferentes estudos realizados, tem sido encontrada uma certa dependência da posição e da largura das bandas D e G , assim como da razão das suas intensidades, I_D/I_G , com as propriedades mecânicas, estruturais e óticas dos filmes de a-C:H.

Schwan e colaboradores [51] definiram quatro razões para o alargamento da banda G nos filmes de a-C:H: o tamanho do aglomerado grafítico, a distribuição dos aglomerados, a influência da tensão nos filmes e a natureza das ligações químicas. Nemanich, Shroder e colaboradores [54,55] estudando filmes DLC, observaram que a concentração e o tamanho dos cristais podem influenciar na largura da banda G . A existência de vários aglomerados de diferente tamanho e diferente natureza nos filmes de a-C:H pode alargar a banda. Outros autores [51,56] acharam uma dependência linear da largura da banda G com a tensão nos filmes, tanto para amostras de grafite [56], como para amostras de a-C e a-C:H [51]. Em principio, essas razões podem ser as mesmas para o alargamento da banda D .

A posição das bandas G e D também é usada como um indicador das propriedades dos filmes de carbono amorfo. Tamor e Vassell [50] obtiveram uma forte dependência da posição da banda G com o conteúdo de hidrogênio presente em filmes de a-C:H depositados por diferentes técnicas de deposição. Eles observaram que a posição da banda G vai para frequências menores com o aumento do conteúdo de H nos filmes, sendo mais marcado para os filmes depositados em atmosferas de metano. Ager e colaboradores [57] acharam uma forte dependência da posição da banda G com a tensão interna em filmes de carbono amorfo depositados por arco catódico. A mesma dependência foi encontrada para a banda D . A tensão do filme desloca tanto a posição da banda G , como a posição da banda D . Também foi observada uma forte correlação entre a posição de banda G e a posição da banda D [50,51].

A razão das intensidades das bandas D e G , I_D/I_G , também pode ser associada com o tamanho dos aglomerados de átomos com hibridização sp^2 nos filmes de carbono amorfo. Schwan e colaboradores [51], estudando filmes de a-C

e a-C:H, observaram um valor máximo de I_D/I_G em função do tamanho e da distribuição dos aglomerados. Baseados nos resultados experimentais, eles obtiveram um valor do tamanho do aglomerado ótimo para o máximo da razão I_D/I_G estimado em 1 nm. Eles concluíram que conhecendo-se a razão I_D/I_G e a largura da banda G é possível ter uma estimativa do tamanho do aglomerado em filmes de a-C:H.

Dillon e colaboradores [49] estudando o efeito do tratamento térmico em filmes de carbono depositados por feixe de íons e por erosão catódica, observaram um aumento da razão I_D/I_G para tratamentos térmicos de até 800 °C, e um decréscimo para temperaturas mais altas. Este resultado, junto ao fato de que as posições das bandas G e D desviam-se para frequências mais altas e que suas larguras diminuem em função da temperatura, foi atribuído a um aumento no número ou no tamanho dos cristais do grafite acompanhada de uma mudança estrutural de distribuição aleatória para os ângulos de ligação para uma estrutura contendo microcristais com hibridização sp^2 .

Tamor e Vassell [50] compararam os espectros Raman e as propriedades macroscópicas de cerca de 100 filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados usando 5 técnicas de deposição. Observaram um decréscimo da posição da banda G e na razão I_D/I_G com o aumento da fração de átomos sp^3 .

Ferrari e Robertson [53] estudaram a interpretação dos espectros Raman de filmes de carbono amorfo. Os dados do espectro Raman visível em carbono desordenado, amorfo e do tipo DLC foram classificados em um modelo de três estágios para mostrar os fatores que controlam a posição, a intensidade, e as larguras das bandas G e D . Observaram que os espectros Raman dependem formalmente do ordenamento sp^2 , devido ao favorecimento ressonante de suas vibrações. Essa descrição se aplica tanto para os filmes sem H, como para os filmes a-C:H.

As medidas dos espectros Raman foram feitas pelo professor R.A. Zanatta do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, utilizando um sistema Renishaw 2000 com um laser iônico de Ar^+ ($\lambda = 488$ nm) com geometria de retroespalhamento. A potência do laser sobre a amostra foi de $\sim 0,6$ mW e a área do laser de 1 milímetro de diâmetro. O deslocamento Raman foi calibrado em relação ao modo do silício monocristalino em 521 cm^{-1} e as medidas foram realizadas no ar e à temperatura ambiente.

3.3.2.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho é outra técnica muito utilizada na análise estrutural dos filmes de a-C:H, permitindo obter informação sobre as ligações químicas envolvendo C e H. Esta técnica consiste em excitar os modos normais de vibração em cada ligação química. Essa excitação é induzida pela incidência de um feixe de radiação eletromagnética na faixa de frequência do infravermelho. Quando a frequência da radiação laser coincide com um modo normal de vibração da ligação entre dois átomos ocorre a excitação da ligação. Para ocorrer a absorção no infravermelho é necessário uma mudança no momento de dipolo causada pela vibração dos átomos.

No caso de filmes de a-C:H, a absorção no infravermelho compreende dois modos vibracionais: modo de estiramento (*“stretching”*) de ligações C-H [58-62] que aparece na região entre 2800-3300 cm^{-1} , e modo de oscilação (*“bending”*) de ligações C-C e C-H [60,61] na região entre 1300-1500 cm^{-1} . As bandas do modo oscilação C-H dominam o modo vibracional do C-C.

Os modos vibracionais de estiramento das ligações C-H podem ser divididos em três regiões: os modos sp^1 \equiv C-H centram-se em 3300 cm^{-1} , os modos sp^2 =CH_n encontram-se entre 2975 – 3085 cm^{-1} , e os modos sp^3 –C-H_n situam-se entre 2850 e 2955 cm^{-1} . Tem sido aceito deconvoluir as bandas C-H com Gaussianas para obter informação sobre as ligações C-H sp^3 . Estas bandas podem-se alargar e seus centros deslocar-se, dependendo da estrutura do material estudado [60]. Além disso, esta técnica não é confiável para obter informação sobre a quantidade de átomos de carbono com hibridização sp^3 , já que só é sensível ao carbono ligado ao H. Da mesma forma não pode ser usada para avaliar a quantidade de H por só ser sensível ao H ligado.

Na Tabela 3.2 apresentam-se os modos vibracionais de estiramento (*“stretching”*) em função da hibridização do carbono, segundo os dados reportados pelos diferentes autores. Na Figura 3.7 é mostrada uma visão geral dos modos vibracionais C-H que contribuem para o espectro de absorção no infravermelho dos filmes de a-C:H. Os modos de uma mesma configuração estrutural, mas com simetria diferente, são conectados por linhas tracejadas.

Tabela 3.2 – Modos vibracionais de estiramento (“*stretching*”) das ligações CH_n.

Modo vibracional	Frequência (cm ⁻¹)					
	Ref. [58]	Ref. [59]	Ref. [60]	Ref. [61]	Ref. [62]	Média
<i>sp</i> ³ CH ₂ (simétrico)	2850	2850	2855 ± 5	2845-60	2852	2855 ± 10
<i>sp</i> ³ CH ₃ (simétrico)	2875	2865	2885 ± 5	2870-75	2873	2875 ± 10
<i>sp</i> ³ CH	2920	2920	2920 ± 5	2900-15	2904	2900 ± 15
<i>sp</i> ³ CH ₂ (assimétrico)	2920	2920	2920 ± 5	2915-30	2928	2925 ± 15
<i>sp</i> ³ CH ₃ (assimétrico)	2970	2970	2955 ± 7	2959	2950	2960 ± 15
<i>sp</i> ² CH ₂ (olef., sim.)	2945	2950	2975 ± 3	2975-80	2973	2985 ± 10
<i>sp</i> ² CH (olefênico)	3000	3000	2990 ± 7	3014-35	3026	3010 ± 20
<i>sp</i> ² CH (aromático)	3060	3045	3035 ± 5	3046-58	3058	3060 ± 40
<i>sp</i> ² CH ₂ (olef, assim)	3025	3020	3082 ± 3	3963-79	3083	3085 ± 15
<i>sp</i> ¹ CH	3300	3300	-	-	-	-

As medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho foram feitas usando um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer 2000, com análise por transformada de Fourier, pertencente ao Departamento de Química da PUC-Rio. Os espectros foram obtidos por transmissão no intervalo de número de onda de 2500 a 3500 cm⁻¹. Primeiramente, se obteve um espectro do substrato de silício utilizado nas deposições com o objetivo de se retirar a contribuição de fundo introduzida por ele. O próprio programa do espectrofotômetro subtrai esse fundo automaticamente durante a obtenção dos espectros. As medidas foram realizadas no ar e à temperatura ambiente, não havendo nenhuma preparação extra das amostras. Uma máscara de 5 mm de diâmetro foi colocada sobre as amostras para limitar a região de incidência do feixe de radiação. Três medidas de 100 varreduras e com uma resolução de 4 cm⁻¹ foram feitas com o objetivo de aumentar a sensibilidade da técnica e poder observar pequenas diferenças entre as amostras. Todos os espectros foram normalizados pelas espessuras dos filmes para

possibilitar a comparação direta entre eles. A deconvolução das bandas C-H foi feita com Gaussianas para obter informação sobre a contribuição de cada um dos modos vibracionais.

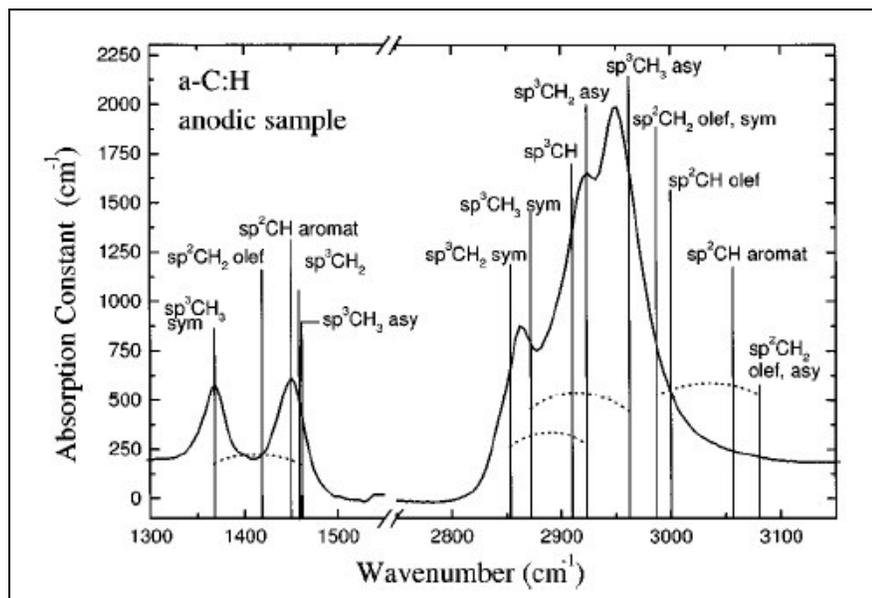


Figura 3.7 - Modos vibracionais C-H que contribuem para o espectro de absorção no infravermelho dos filmes de a-C:H. Os modos de uma mesma configuração estrutural, mas com simetria diferente, são conectados por linhas tracejadas [Ref. 60].

3.3.3.

Técnicas de caracterização da superfície dos filmes

3.3.3.1.

Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica baseia-se na interação entre uma ponta e a superfície da amostra. Essa interação permite obter informação sobre a topografia da superfície da amostra. As forças de interação dependem da natureza da amostra e da ponta, da distância entre a ponta e a amostra, da geometria da ponta e da contaminação da superfície. A força de interação entre a ponta e a superfície é do

tipo força de Van der Waals. Quando a distância entre a ponta e a superfície é muito pequena, os orbitais eletrônicos dos átomos da superfície e da ponta se repelem. Devido ao fato de que as forças de interação não dependem da condutividade elétrica da ponta ou da amostra, a Microscopia de Força Atômica pode ser aplicada a materiais isolantes, como são os filmes de a-C:H.

O microscópio AFM é formado por uma ponta aguda que percorre a superfície da amostra. A medida da força de interação entre os átomos da superfície e da ponta é feita através da deflexão de um cantilever onde a ponta está fixada. Um laser de diodo é direcionado à extremidade do cantilever, sendo o feixe de luz refletido em um fotodetector sensível à posição. Mudanças na posição da ponta são sentidas pelo detector, já que muda a intensidade em cada um dos quatro quadrantes. Utilizando um “*software*” do próprio equipamento convertem-se esses dados em uma imagem baseada na posição do cantilever. Na Figura 3.8 mostra-se um esquema de detecção de deflexão de cantilever por meio de um feixe de laser [63].

Outro aspecto importante do funcionamento do microscópio AFM é a forma como é movida a amostra, já que é necessário um controle muito preciso sobre esse deslocamento. Para isso usa-se uma cerâmica piezoelétrica, de modo que ao ser aplicada uma tensão elétrica ela sofre uma variação nas suas dimensões, controlando-se assim o deslocamento da amostra [64] (ver Figura 3.8).

A topografia e a rugosidade da superfície dos filmes foram investigadas por AFM, operando-se o microscópio de sonda de varredura *Nanoscope III* da Digital Instruments do Departamento de Física da PUC-Rio. Foram realizadas 8 varreduras em regiões diferentes da amostra dentro de uma área de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ para cada região com uma força de contato de aproximadamente 80 nN. As medições foram realizadas em condições ambientais controladas com umidade relativa de 43 % e temperatura de 26 °C. Essas medidas foram feitas pelo professor R. Prioli.

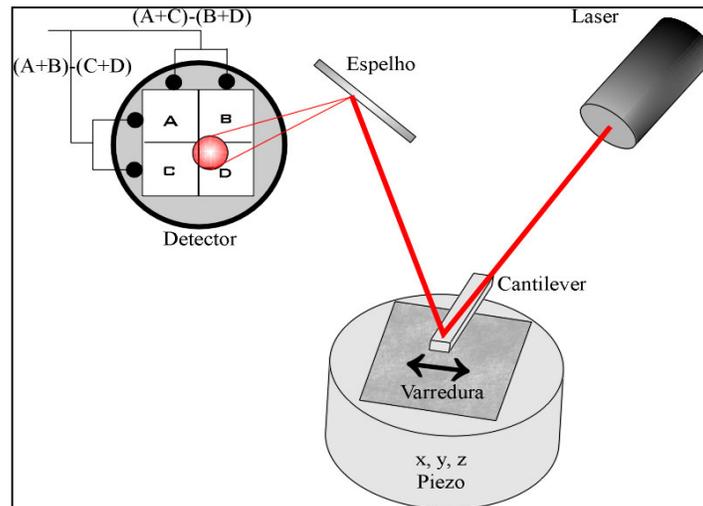


Figura 3.8 - Esquema de detecção de deflexão de cantilever por meio de um feixe de laser [63].

3.3.3.2. Ângulo de contato

A hidrofobicidade da superfície sólida dos filmes pode ser medida pelo ângulo de contato formado entre as três fases em equilíbrio (líquida, sólida e gasosa). Quando o sólido é totalmente hidrofóbico, não há afinidade da água com sua superfície, o sólido não é molhável, neste caso o ângulo de contato se aproxima de 180° . Para sólidos hidrofílicos, ou seja, molháveis, o ângulo de contato se aproxima de zero grau [65].

Se um líquido (l) é aplicado numa superfície sólida horizontal (s) em uma atmosfera de gás inerte (v), pode estender-se sobre a superfície ou assumir a forma de um segmento esférico, desde uma lente lisa até uma esfera quase completa. A primeira e a melhor descrição deste fenômeno foi feita por Young em 1805 [66]. A equação de Young, (3.7), descreve o equilíbrio das forças entre as tensões superficiais no limite das três fases.

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos\theta \quad (3.7)$$

onde σ_s é a tensão superficial do sólido; σ_l é a tensão superficial do líquido; σ_{sl} é a tensão interfacial sólido / líquido e θ é o ângulo de contato. A Figura 3.9 mostra um esquema ilustrativo do ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida.

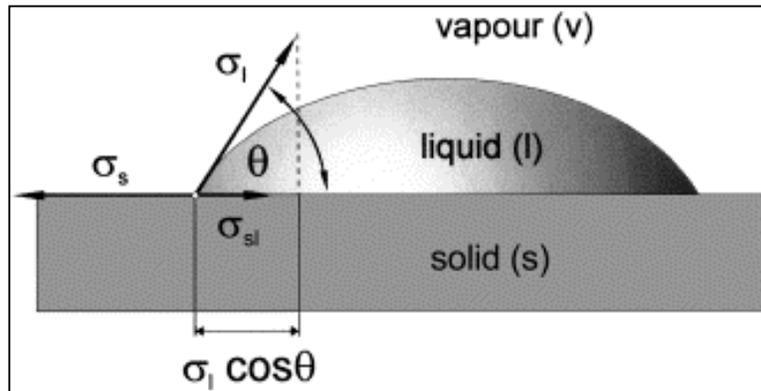


Figura 3.9 - Esquema ilustrativo do ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida.

Os filmes tipo DLC se caracterizam por ter uma energia superficial pequena [67]. A energia superficial é usualmente medida usando o ângulo de contato. Uma energia superficial pequena corresponde a um ângulo de contato grande. Butter e colaboradores [68] determinaram que os filmes de a-C:H tem um ângulo de contato para a água entre 55-70° e que em geral dependem da tensão de autopolarização, quando depositados por PECVD.

A hidrofobicidade dos filmes foi determinada pelas medidas de ângulo de contato que foram realizadas com um goniômetro *Ramé-Hart*, do Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Um só tamanho de gota de água purificada e destilada foi usado. Os resultados são a média de várias medidas feitas em cada filme.

3.3.4. Análise das Propriedades Mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas dos filmes de a-C:H é importante devido ao uso destes materiais como revestimentos protetores. Assim, a tensão interna e a dureza dos filmes foram estudadas neste trabalho. A tensão interna dos filmes é importante pelo fato de ser um fator limitante do crescimento dos filmes, além de ser um fator importante para a estabilidade do filme sobre o substrato.

3.3.4.1. Tensão Interna

A tensão interna nos filmes desenvolve-se durante o processo de formação dos filmes. As causas da formação de tensões nos filmes podem ser variadas. Seja por causa da diferença da expansão térmica do filme e do substrato, por causa de tensões intrínsecas devidas à presença de impurezas, de um ordenamento estrutural incompleto ou por reordenamento estrutural. Qualquer mecanismo que impeça o rearranjo atômico permitirá o desenvolvimento de tensões internas elevadas. A tensão interna pode ser obtida mediante a medida de deflexão do substrato.

A perfilometria consiste em determinar o perfil de uma superfície mediante o deslizamento de uma ponta de diamante sobre a mesma. A ponta pode acompanhar a topografia da superfície sobre a qual se está deslizando. Usando a perfilometria pode-se determinar a espessura e a mudança da curvatura dos substratos induzida pela tensão interna dos filmes.

Para a determinação da tensão interna dos filmes foi usado o perfilômetro para medir a curvatura do substrato antes e após a deposição. A tensão interna foi calculada utilizando-se a equação de Stoney [69,70]:

$$\sigma = [Y/(1-\nu)].[h^2 / 6t (R_f - R_i)] \quad (3.8)$$

onde Y é o módulo de Young, ν a razão de Poisson, h a espessura do substrato, t a espessura do filme e R_f e R_i os raios de curvatura final e inicial do filme/substrato. Devido ao fato da espessura dos filmes ser muito menor que a do substrato ($\sim 5\%$), a maior fonte de erro no cálculo da tensão provem da medida da curvatura [71]. O modelo de Stoney propõe um substrato inicialmente plano. Para minimizar esse efeito, foram escolhidos substratos com curvatura inicial menor que $2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ [72]. As medidas de perfilometria foram realizadas com o perfilômetro Dektak 3 do Laboratório Van de Graaff da PUC-Rio.

A alta tensão interna compressiva observada nos filmes de a-C:H é provavelmente causada por ligações tetraédricas deformadas. As tensões maiores são observadas nos filmes DLC ricos em ligações tetragonais. Estas tensões decrescem nos filmes com características do grafite, onde predominam ligações trigonais, e em filmes poliméricos, ricos em hidrogênio, o que ajuda a reduzir as distorções nas ligações trigonais e tetraédricas [42].

3.3.4.2. Dureza

A dureza elevada está relacionada a altas energias de coesão, comprimentos curtos de ligações químicas e a um alto grau de ligações covalentes [42]. A dureza de um material, além de estar determinada pela magnitude das forças de interação, também está determinada pelos mecanismos de deformação. Portanto, o valor da dureza pode variar com a microestrutura e com outros constituintes estruturais como impurezas, defeitos e vazios.

Geralmente, as medidas de dureza em filmes finos são feitas com testes de nanoindentação. Este teste mede a resistência do material às deformações mecânicas através da sua superfície. Este método foi descrito por Pharr e Oliver [73]. Uma ponta pequena de diamante é progressivamente introduzida no filme, e a curva de carga (P) - deslocamento (h) é medida. Nas Figuras 3.10 e 3.11 mostra-se um esquema do método padrão de indentação de filmes e uma curva típica de carga-deslocamento, respectivamente. Da Figura 3.11 observa-se que as grandezas mais importantes são: a carga máxima, P_{max} ; o deslocamento na carga

máxima, h_{max} ; a curvatura da curva de carregamento, $S=dP/dh$; e o deslocamento determinado por extrapolação linear da curva de descarregamento para carga zero, h_0 .

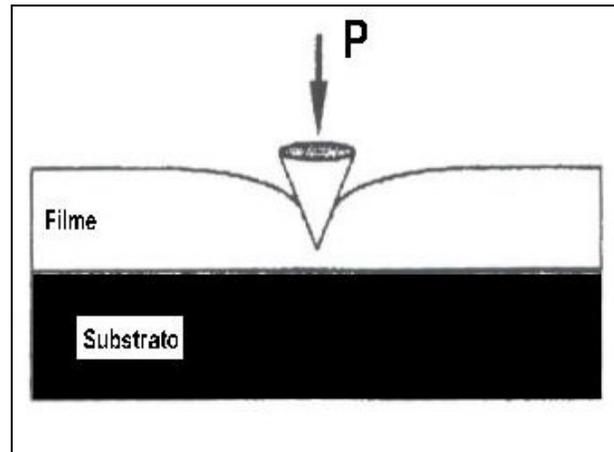


Figura 3.10 - Esquema do método padrão de indentação de filmes.

A dureza (H) é definida como a pressão sob a ponta, dada pela relação da carga máxima e a área projetada de deformação plástica (A):

$$H = P_{max} / A \quad (3.9)$$

Para obter uma boa exatidão na medida da dureza, a profundidade da nanoindentação deve ser limitada a uma fração da ordem de 10 % da espessura total do filme. Isto é importante particularmente para filmes duros depositados sobre substratos de menor dureza, tais como os filmes do tipo DLC depositados sobre substratos de silício.

A nanodureza das amostras foi medida pelo Dr. L.G. Jacobsohn no Laboratório Nacional de Los Alamos, usando um Nanoindenter II de NanoInstruments com uma carga máxima de 20 GPa. Seis indentações independentes foram realizados em cada amostra em pontos diferentes. Somente os dados obtidos das penetrações rasas (≤ 10 -20 % da espessura do filme) foram considerados e analisados de acordo com o método de Oliver e Pharr [73].

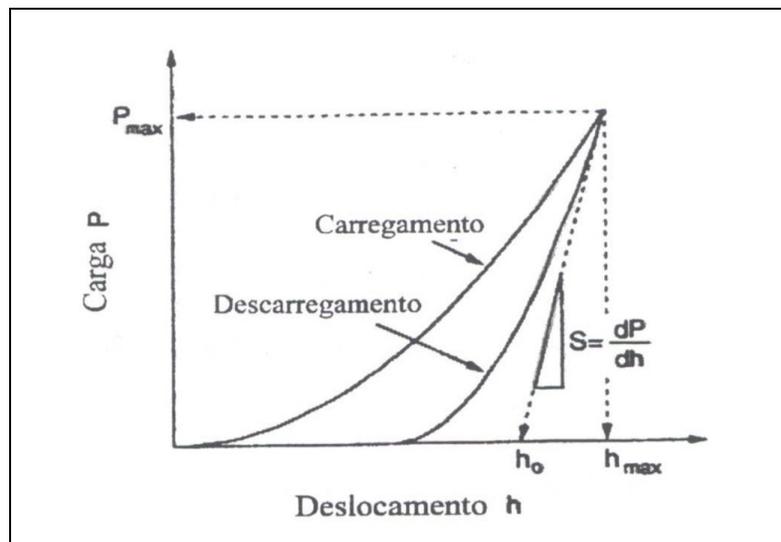


Figura 3.11 - Curva típica de carga-deslocamento.