

5 Influência da Tensão de Autopolarização

5.1. Introdução

Neste Capítulo são apresentados os resultados obtidos no estudo da influência da tensão de autopolarização na deposição e na estrutura de filmes de a-C:H. Atmosferas de CH₄ puro, assim como de Ar/CH₄, Ne/CH₄ e He/CH₄ foram utilizadas neste estudo. A tensão de autopolarização V_b foi mudada sistematicamente de -50 a -500 V para duas pressões parciais extremas de CH₄, 2 e 100%. A composição química, as propriedades mecânicas e estruturais dos filmes de a-C:H obtidos utilizando a técnica de deposição de r.f. PECVD foram determinadas utilizando os diferentes métodos descritos no Capítulo 3.

5.2. Taxa de Deposição

A Figura 5.1 apresenta a taxa de deposição dos filmes de a-C:H obtidos em função da tensão da autopolarização para pressões parciais de CH₄ de 2 e 100% e atmosferas precursoras de CH₄, Ar/CH₄, Ne/CH₄ e He/CH₄. Para todas as condições de deposição observa-se um aumento na taxa de deposição para os valores mais elevados de V_b . Este efeito é maior para a deposição dos filmes em atmosfera de metano puro já que nessa atmosfera precursora a densidade de radicais CH_n é muito maior no plasma que nas outras três.

O aumento da taxa de deposição com V_b pode ser explicado pela alta potência de rádio frequência (ver Tabela 3.1) necessária para se obter a tensão de autopolarização desejada, que provoca um maior grau de dissociação/ionização do plasma e por conseguinte a presença de mais íons e radicais. Também, tem que ser levado em consideração a contribuição devido ao aumento da densidade de pontos de nucleação na superfície do filme devido ao bombardeio de íons mais

energéticos. Apesar disso, o efeito de erosão física (*sputtering*) é secundário já que, mesmo para a mais elevada tensão de autopolarização utilizada, o rendimento de *sputtering* dos átomos do carbono induzidos pelo bombardeio com Ar^+ é baixo (rendimento de *sputtering* = 0,12 atom/ion [75]).

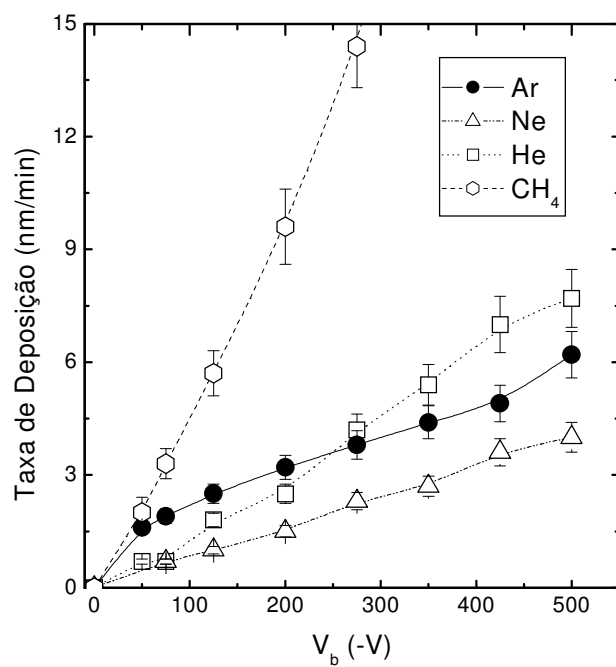


Figura 5.1 - Taxa de deposição dos filmes de a-C:H obtidos em função da tensão da autopolarização para metano puro e pressões parciais de CH_4 de 2% em atmosferas precursoras de Ar/ CH_4 , Ne/ CH_4 e He/ CH_4 .

5.3. Composição Química e Densidade Atômica

O comportamento do conteúdo de hidrogênio e da densidade atômica dos filmes depositados com diferentes tensões de autopolarização para metano puro e pressões parciais de CH₄ de 2% em atmosferas precursoras de Ar/CH₄, Ne/CH₄ e He/CH₄ é apresentado nas Figuras 5.2 e 5.3. Destas figuras é possível observar que, como comportamento geral, os filmes depositados com V_b entre -50 V e -200 V apresentam maior conteúdo de hidrogênio e menores densidades atômicas, enquanto para valores de V_b maiores que -200 V a densidade atômica aumenta e o conteúdo de hidrogênio diminui, chegando a valores típicos de filmes de DLC de $\sim 1,3 - 1,4 \times 10^{23}$ at./cm³ e de $\sim 20\%$, respectivamente. Para os filmes depositados com V_b maiores que -200 V e pressões parciais de 2% CH₄ e 98% Ar é observada a incorporação de Ar entre 1 e 2%. Isto pode ser explicado devido ao fato da implantação ser mais profunda quando a energia de bombardeamento dos íons aumenta, provocando a retenção de átomos de Ar dentro da estrutura do filme em formação. Possivelmente, o mesmo comportamento é observado em filmes depositados em atmosferas contendo He e Ne. Entretanto, a técnica de RBS não permite a sua detecção.

Dentro do erro experimental, o conteúdo de hidrogênio e a densidade atômica dos filmes não são fortemente dependentes da pressão parcial de CH₄ na atmosfera precursora, como também do gás nobre utilizado na diluição. Por outro lado, há uma forte diminuição do conteúdo de hidrogênio quando a tensão da autopolarização aumenta. Isto é devido ao bombardeio com íons mais energéticos, que leva à erosão preferencial do hidrogênio. Esse comportamento é devido ao fato das ligações C-H serem mais fracas que as ligações C-C [77]. Também não pode ser descartada a contribuição da elevada fragmentação das moléculas do CH₄ no plasma com o aumento da potência de autopolarização na diminuição da incorporação do hidrogênio. A diminuição do conteúdo de hidrogênio para altas tensões de autopolarização foi relatado para filmes de a-C:H depositados tanto em atmosferas de metano [50,78,79] como em atmosferas diluídas com Ar e He [23].

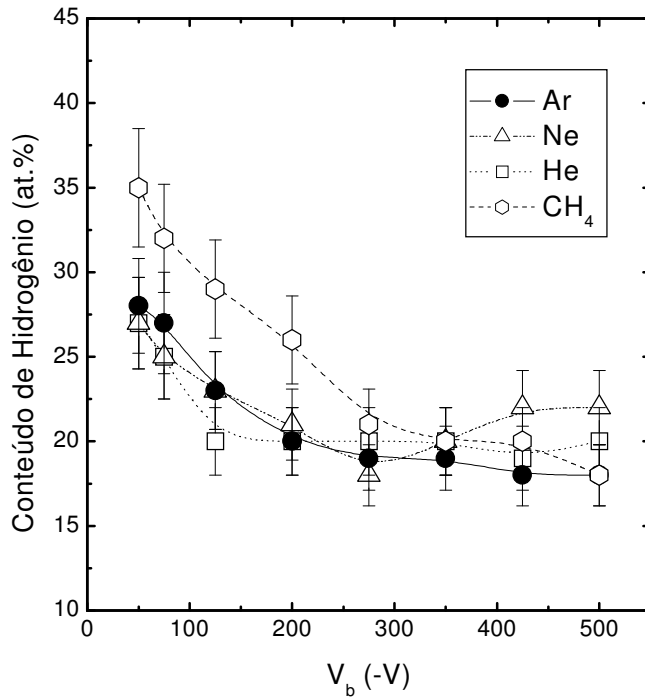


Figura 5.2 – Conteúdo de hidrogênio presente nos filmes em função de V_b para as quatro atmosferas precursoras utilizadas.

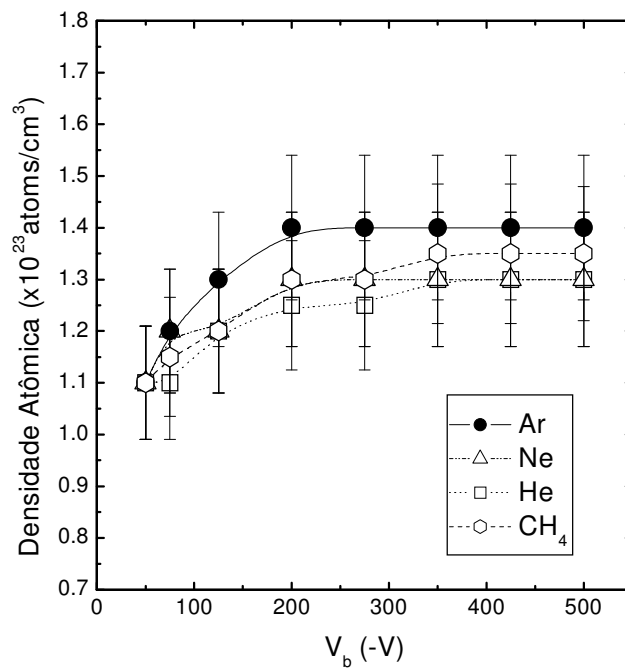


Figura 5.3 - Densidade atômica dos filmes em função de V_b para as quatro atmosferas precursoras utilizadas.

Da Figura 5.2 pode-se observar que para tensões de autopolarização entre -50 V e -200 V o conteúdo de hidrogênio é maior nos filmes depositados em atmosfera de metano que nos filmes depositados em atmosferas precursoras de metano altamente diluídas com gás nobre (2% de metano), devido ao fato da presença de radicais CH_n no plasma ser muito maior. Com o aumento de V_b o conteúdo de hidrogênio fica similar, aproximadamente 20 at.%, nos filmes depositados nas quatro atmosferas precursoras utilizadas. Da Figura 5.3 pode-se observar que nos filmes depositados em atmosfera de Ar/CH_4 , a pesar de ter uma concentração de H menor, a densidade atômica é maior, enquanto a mesma é levemente menor para os filmes que foram depositados em atmosfera de He/CH_4 . Esse comportamento pode ser explicado devido ao fato de ter os íons de argônio uma maior massa e energia de bombardeamento, enquanto os íons de He uma menor massa e por conseguinte uma eficiência para transferir momento menor.

5.4. Análise Estrutural dos Filmes

5.4.1. Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 5.4 apresenta os espectros de absorção no infravermelho obtidos para filmes depositados com pressões parciais de 2% CH_4 + 98% Ar e 100% CH_4 em função da tensão de autopolarização. Os espectros foram normalizados pelas espessuras dos filmes para possibilitar a comparação direta entre eles. Os espectros mostram uma banda larga de 2800 a 3100 cm^{-1} devido às ligações dos radicais CH_n dos diferentes modos vibracionais de estiramento (*stretching*). Da Figura 5.4 pode-se observar que os espectros obtidos de filmes depositados com $V_b = -75$ V apresentam uma banda mais estreita e de maior intensidade. Para os demais filmes, depositados com V_b maiores, observa-se um decréscimo na intensidade, assim como um alargamento da banda relativa aos modos vibracionais. Essas mudanças nos espectros com V_b sugerem uma transição

estrutural de filmes poliméricos para filmes DLC, já descrita por Ristein e colaboradores em filmes de a-C:H [60].

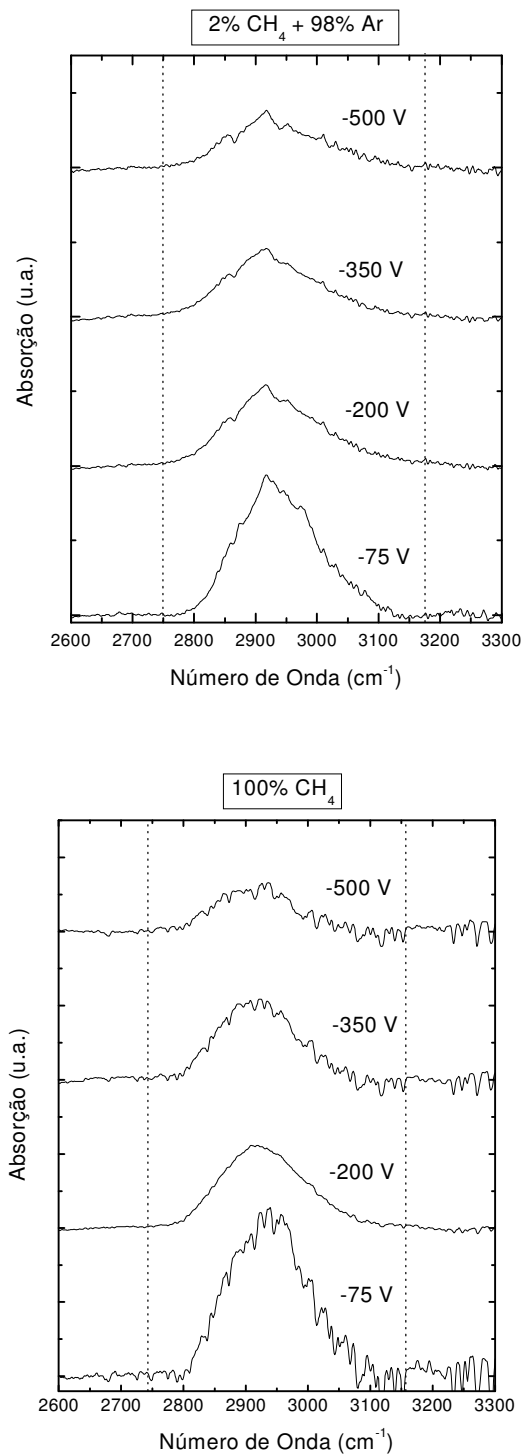


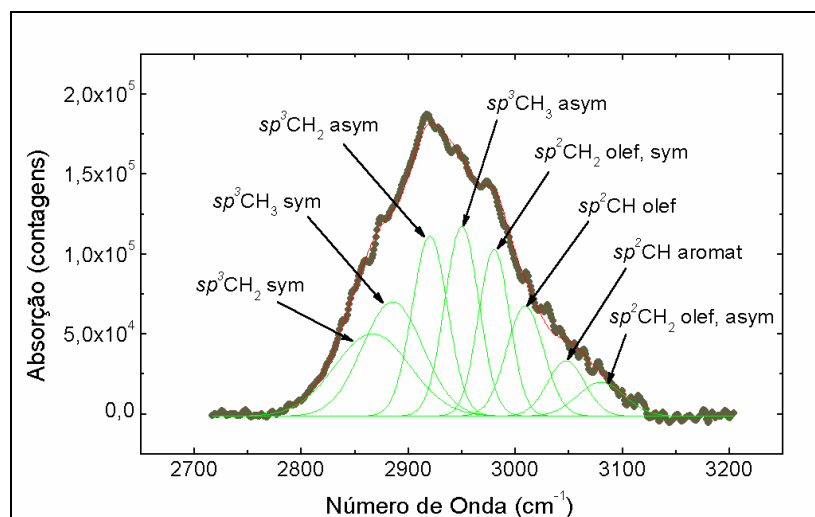
Figura 5.4 – Espectros de infravermelho normalizados pela espessura para filmes de a-C:H em função da tensão de autopolarização: 2% CH₄ + 98% Ar e 100% CH₄.

Utilizando as Gaussianas obtidas da deconvolução das bandas CH_n foi possível obter informação sobre a intensidade, a posição e a largura (FWHM) de cada uma das bandas de absorção presentes nos espectros. Esses parâmetros caracterizam os espectros de infravermelho e apresentam diferenças segundo o tipo de filme (polimérico ou DLC). Nas Figuras da 5.5 até 5.8 são mostrados os resultados da deconvolução dos espectros, assim como se identificam as bandas analisadas. Na análise, tanto a posição, como as larguras dos picos foram ajustadas livremente pelo programa. Observa-se que seis bandas foram encontradas nos espectros correspondentes a V_b entre -200 V e -500 V: $sp^3\text{CH}_2$ simétrico e assimétrico; $sp^3\text{CH}_3$ simétrico e assimétrico e $sp^2\text{CH}$ olefinico e aromático (ver Tabela 3.2). Nos espectros dos filmes depositados com $V_b = -75$ V, além de essas seis bandas, também foram observadas as bandas correspondentes à $sp^2\text{CH}_2$ olefinico simétrico (~ 2985 cm^{-1}) e assimétrico (~ 3085 cm^{-1}) (esta última só foi encontrada no espectro de 2% CH_4) (ver Figuras 5.5 e 5.7). Tem sido demonstrado que algumas bandas podem desaparecer com a transição de filmes poliméricos a filmes do tipo diamante [60]. A banda de absorção $sp^3\text{CH}$ não é encontrada, já que a mesma se superpõe à banda $sp^3\text{CH}_2$ assimétrica (~ 2925 cm^{-1}). Os resultados obtidos para as posições, as larguras e as intensidades relativas das bandas em função de V_b para filmes depositados com atmosferas de 2% CH_4 + 98% Ar e 100% CH_4 são apresentados na Figura 5.9 até a Figura 5.12.

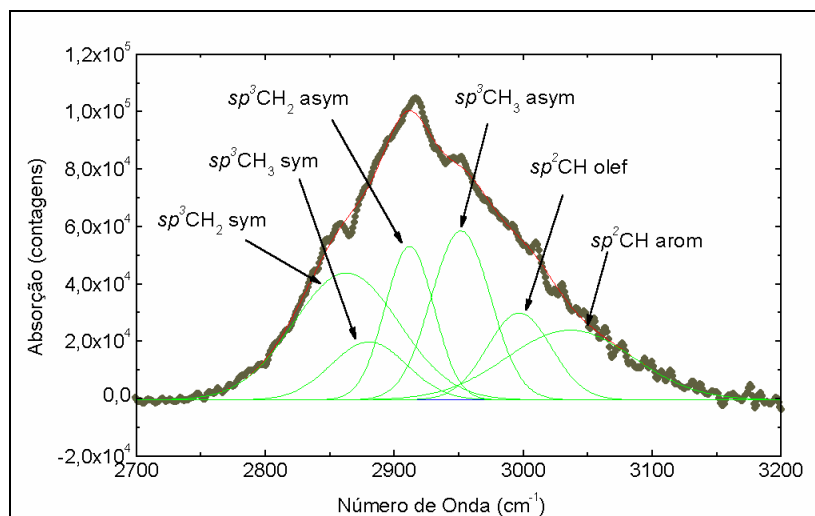
A Figura 5.9 mostra a posição das bandas de absorção C-H do modo vibracional de estiramento em função da tensão de autopolarização para atmosferas de 2% CH_4 + 98% Ar e 100% CH_4 . Pode-se observar que a posição das bandas fica praticamente constante em função de V_b . Da Figura 5.9 também se pode observar que não existem diferenças significativas entre as posições das bandas determinadas nos espectros de infravermelho dos filmes depositados nas duas atmosferas precursoras utilizadas. As posições das bandas determinadas concordam com os valores reportados em outros trabalhos (ver Tabela 3.2).

Ao contrário da posição das bandas que é praticamente constante, a largura de todas as bandas de estiramento aumenta quando se passa de um filme polimérico para filmes com característica DLC (ver Figuras 5.10 e 5.11). A largura das bandas claramente reflete as diferenças estruturais entre os dois tipos de amostras. Este alargamento é uma indicação do aumento da desordem [60]. Para valores elevados da tensão de autopolarização acontece uma mudança no

bloco estrutural, provocando um desvio dos átomos de carbono com relação à situação ideal das hibridizações sp^2 e sp^3 encontrada em moléculas livres. Não se observam diferenças significativas entre os filmes depositados nas duas atmosferas utilizadas.

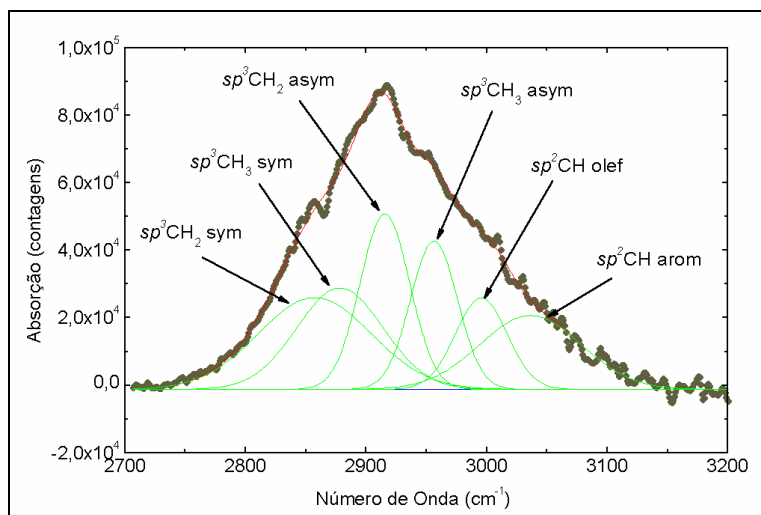


a)

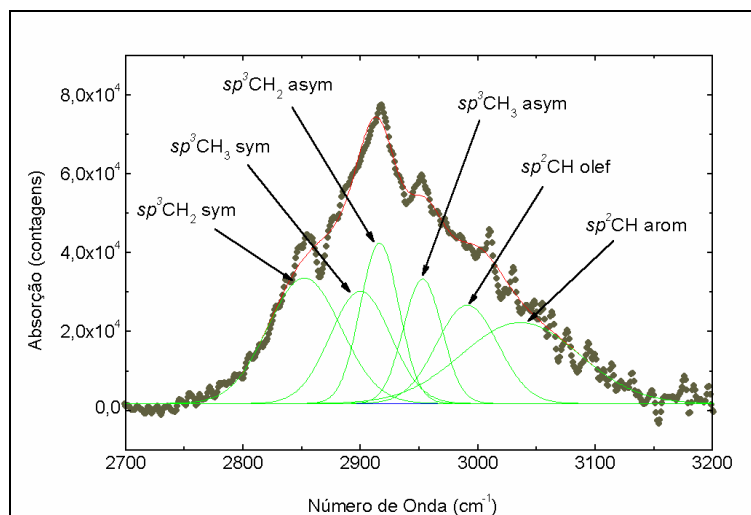


b)

Figura 5.5 - Resultados da deconvolução dos espectros usando Gaussianas para atmosfera de 2% CH_4 + 98% Ar: a) $V_b = -75$ V; b) $V_b = -200$ V. As bandas analisadas são identificadas.

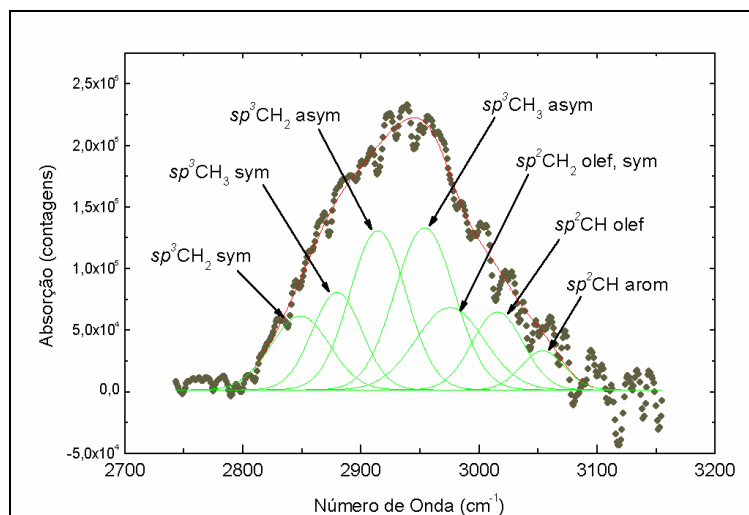


a)

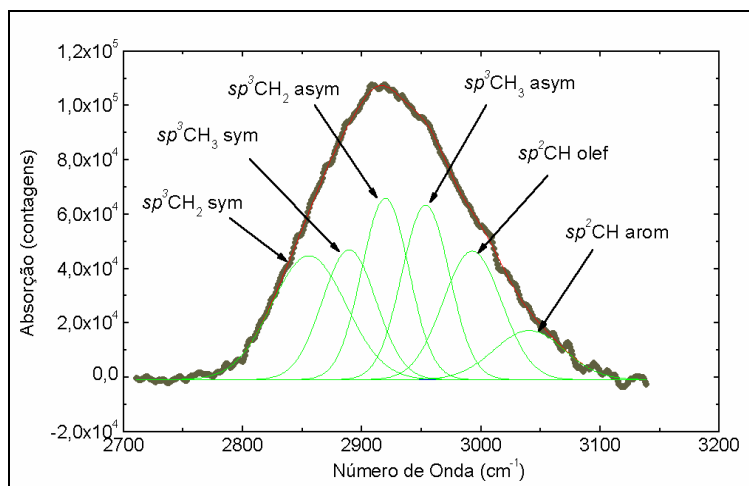


b)

Figura 5.6 - Resultados da deconvolução dos espectros usando Gaussianas para atmosfera de 2% CH₄ + 98% Ar: a) $V_b = -350$ V; b) $V_b = -500$ V. As bandas analisadas são identificadas.

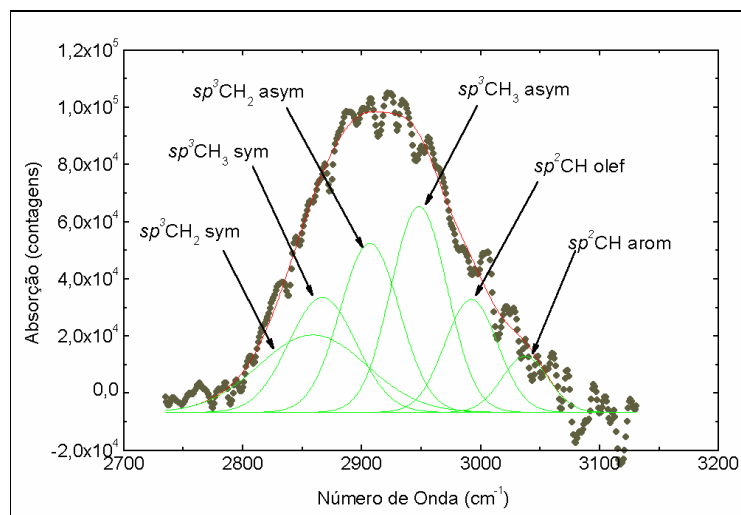


a)

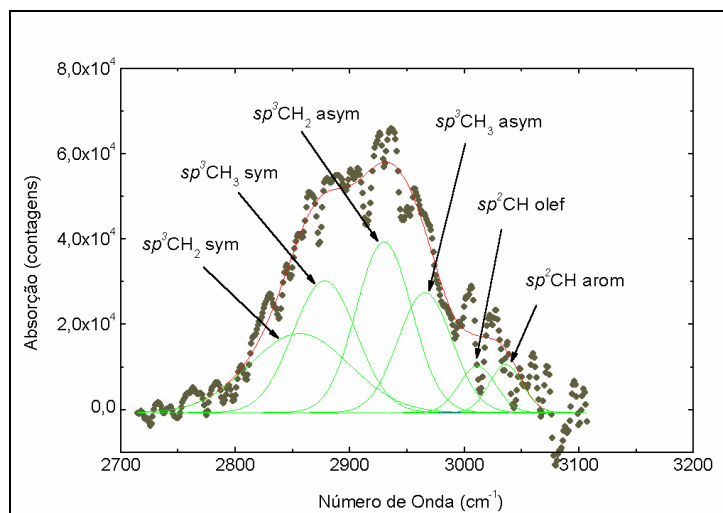


b)

Figura 5.7 - Resultados da deconvolução dos espectros usando Gaussianas para atmosfera de 100% CH₄: a) $V_b = -75$ V; b) $V_b = -200$ V. As bandas analisadas são identificadas.



a)



b)

Figura 5.8 - Resultados da deconvolução dos espectros usando Gaussianas para atmosfera de 100% CH₄: a) $V_b = -350$ V; b) $V_b = -500$ V. As bandas analisadas são identificadas.

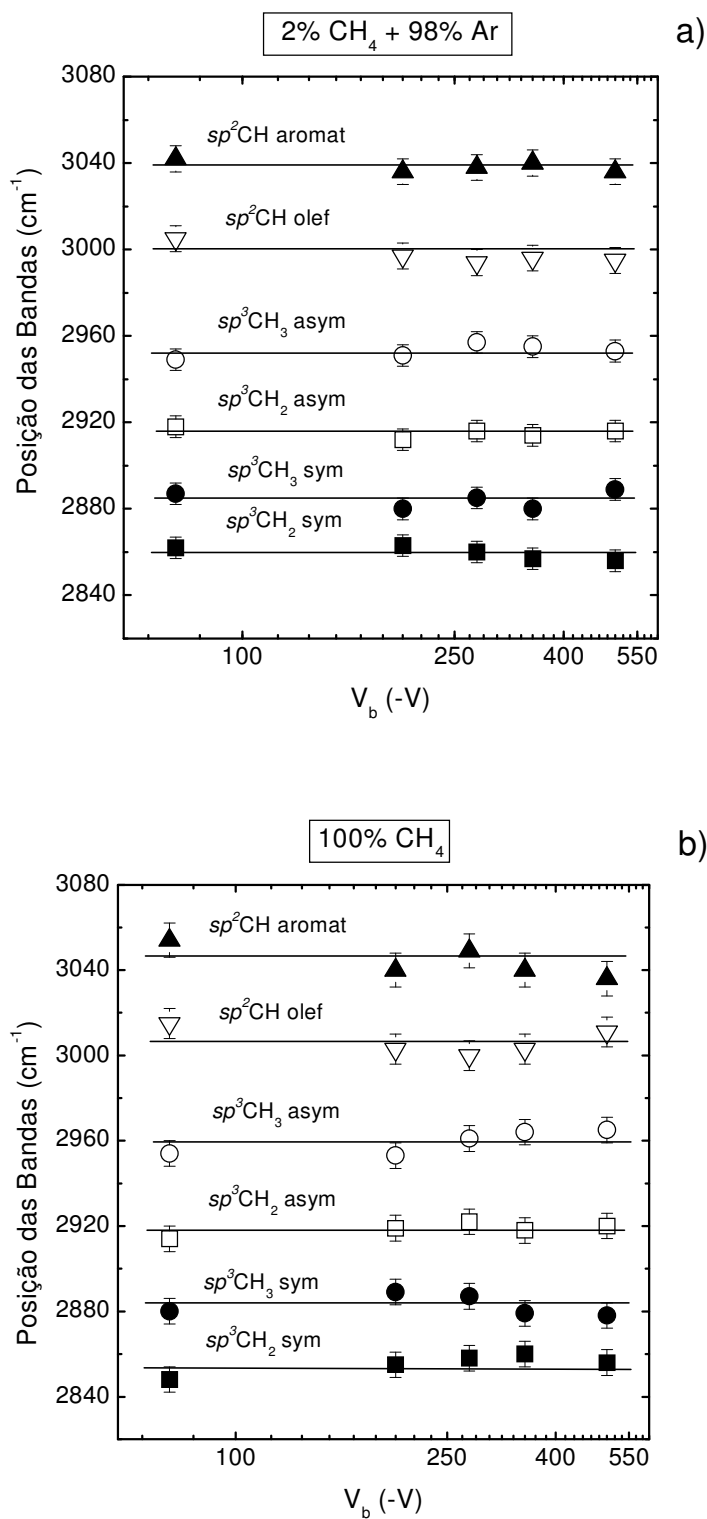


Figura 5.9 – Posição das bandas C-H do modo vibracional de estiramento em função da tensão de autopolarização: 2% CH₄ + 98% Ar (a) e 100% CH₄ (b).

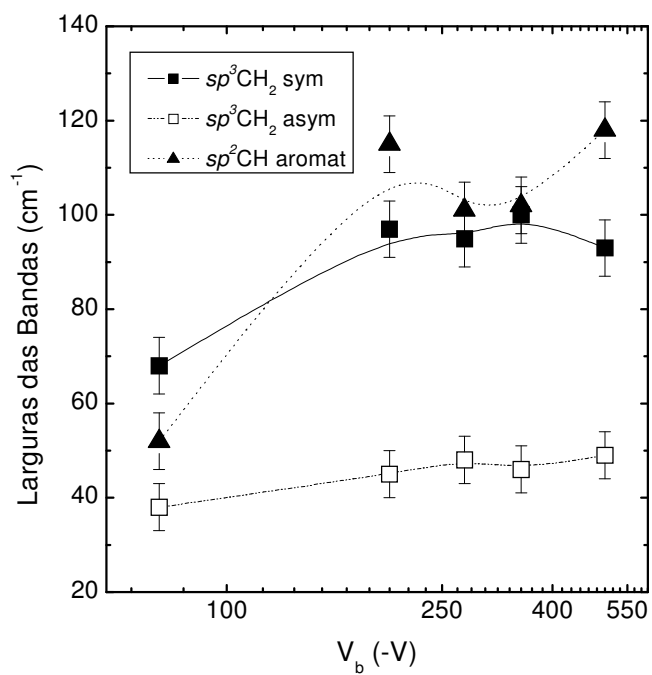
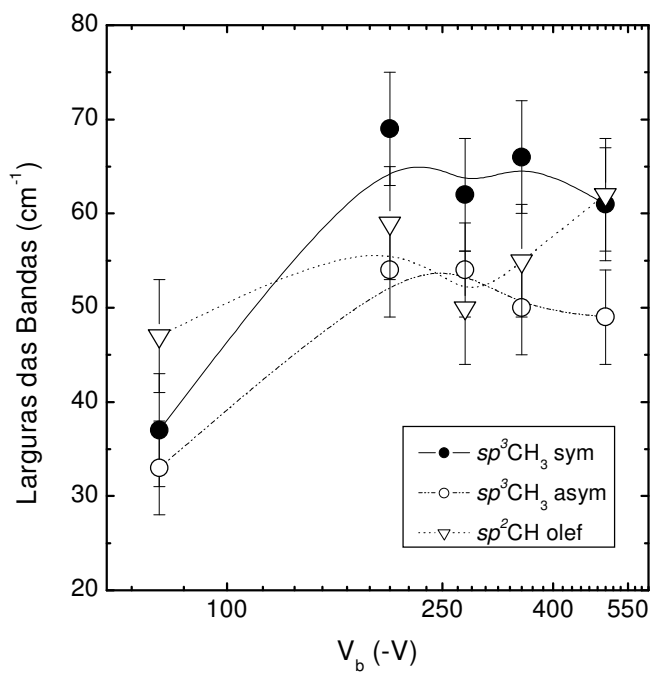


Figura 5.10 – Larguras das bandas em função de V_b para filmes depositados com atmosfera de 2% CH_4 + 98% Ar. As linhas são uma guia para os olhos.

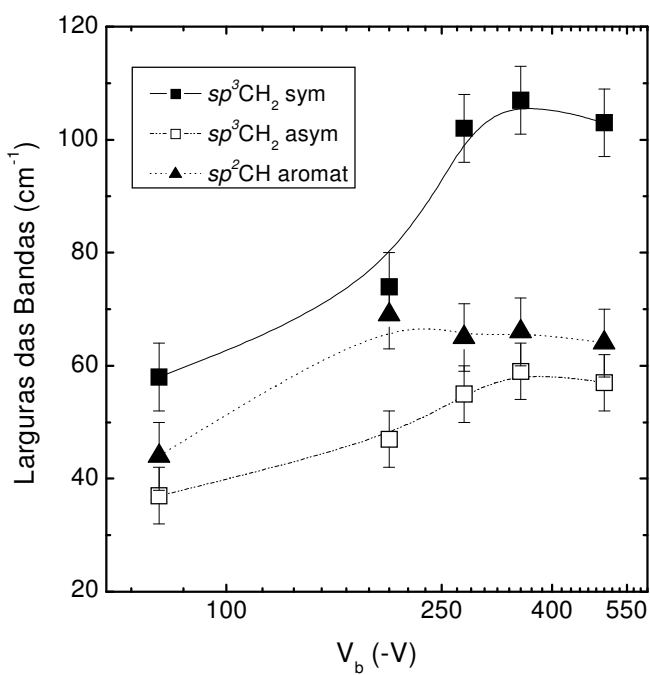
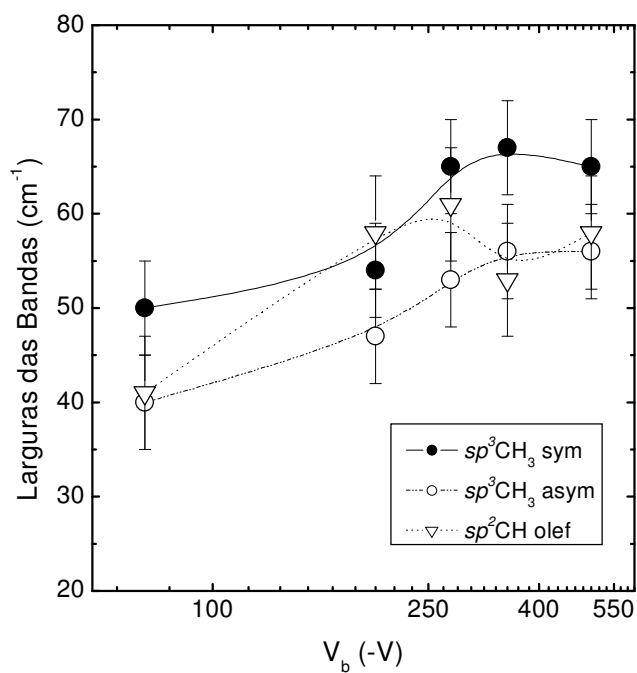


Figura 5.11 – Larguras das bandas em função de V_b para filmes depositados com atmosfera de 100% CH_4 . As linhas são uma guia para os olhos.

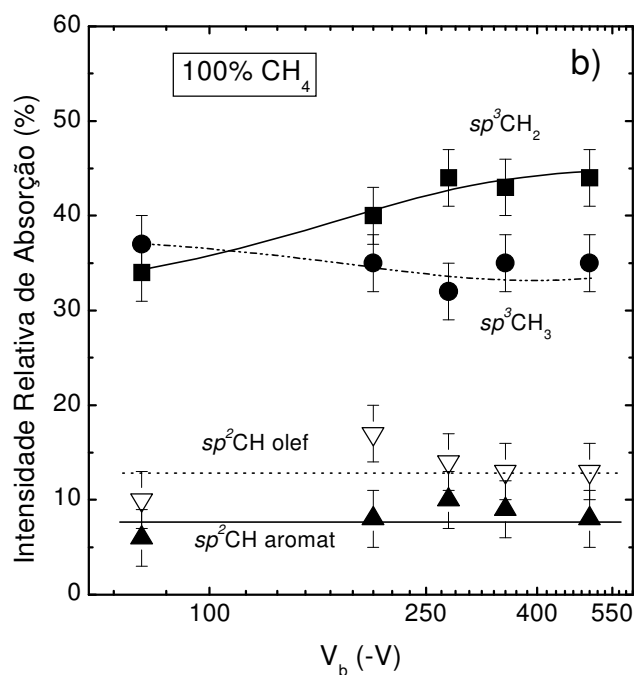
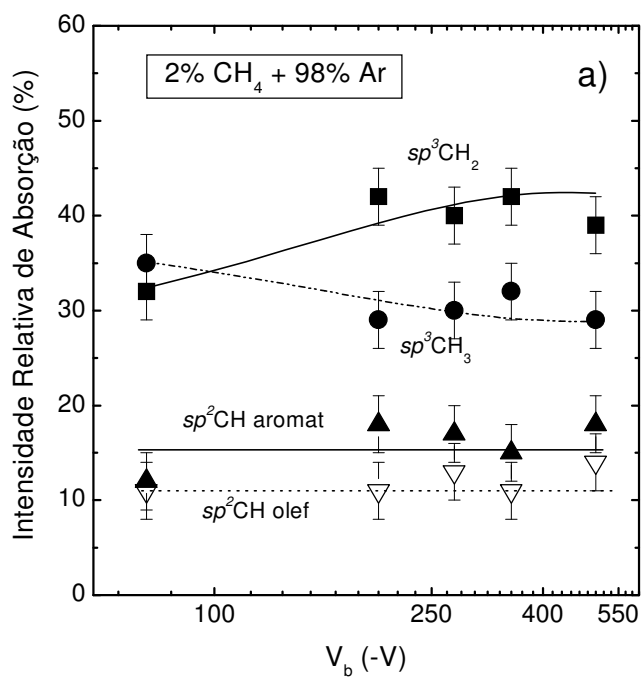


Figura 5.12 – Intensidades relativas das bandas em função de V_b para filmes depositados com atmosfera de 2% CH_4 + 98% Ar (a) e 100% CH_4 (b). As linhas são uma guia para os olhos.

Na Figura 5.12 são mostrados os resultados obtidos da análise das intensidades relativas de cada banda. Como é possível verificar, os percentuais correspondentes às áreas dos modos simétricos e assimétricos de uma mesma configuração C-H foram somados (sp^3CH_3 : $2875\text{ cm}^{-1} + 2960\text{ cm}^{-1}$; sp^3CH_2 : $2855\text{ cm}^{-1} + 2925\text{ cm}^{-1}$). Da Figura 5.12 pode-se observar um aumento na contribuição do modo sp^3CH_2 , enquanto um decréscimo do modo sp^3CH_3 é observado para tensões de autopolarização maiores que -200 V . A transição do filme polimérico ($V_b = -75\text{ V}$) para os filmes DLC está caracterizada pela diminuição dos grupos metila (CH_3) e pelo aumento dos grupos metileno (CH_2). O comportamento observado não apresenta diferenças significativas para as duas atmosferas utilizadas na deposição dos filmes e reflete ainda a diminuição na concentração de H nos filmes. A diminuição da concentração de radicais terminais, CH_3 , resulta em filmes com maior grau de interconectividade e portanto, maior densidade.

Na Figura 5.13 é apresentada a intensidade integrada das bandas do modo de estiramento em função de V_b para filmes depositados com atmosferas de $2\% CH_4 + 98\% Ar$ e de $100\% CH_4$. A intensidade integrada é determinada pela soma de todas as áreas de cada uma das linhas de absorção. Da figura observa-se que a intensidade integrada diminui em função da tensão de autopolarização de filmes tipo polimérico aos de tipo DLC. Estas medidas referem-se ao hidrogênio ligado ao carbono e revelam a mesma tendência observada nas medidas de IBA, que determinam o conteúdo total do hidrogênio nos filmes.

Resumindo, a transição de filmes poliméricos para filmes DLC está fortemente ligada ao aumento da tensão de autopolarização. O espectro de absorção reflete esta transição através do alargamento das linhas de absorção, a substituição dos grupos metila pelos grupos metileno. A redução dos grupos sp^3CH_3 é o resultado de um aumento da energia dos íons, e por conseguinte de uma maior fragmentação das moléculas de metano em grupos CH e CH_2 . Estes resultados estão em concordância com os mostrados anteriormente, ou seja, que a densidade atômica aumenta e o conteúdo de hidrogênio total diminui nos filmes depositados à medida que aumenta a tensão de autopolarização.

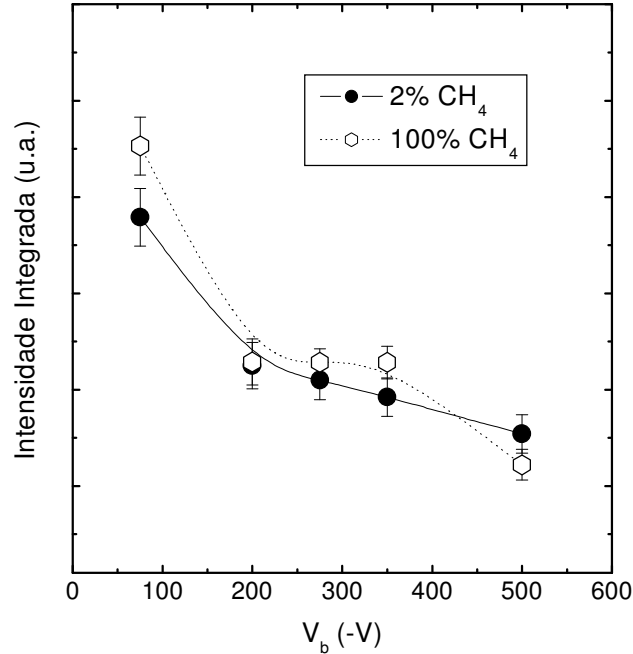


Figura 5.13 – Intensidade integrada das bandas do modo de estiramento em função de V_b para filmes depositados com atmosferas de 2% CH_4 + 98% Ar e de 100% CH_4 .

5.4.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos filmes depositados com pressões parciais de 100% CH_4 e 2% CH_4 +98% (Ar/He/Ne) para diferentes tensões de autopolarização são mostrados nas Figuras 5.14 e 5.15. Os espectros apresentam duas bandas sobrepostas conhecidas como bandas *D* e *G*, as quais são observadas nos filmes de a-C:H. Das Figuras 5.14 e 5.15 se pode observar que os espectros dos filmes depositados com $V_b = -50$ V são típicos de filmes de a-C:H poliméricos, apresentando um alto fundo de luminescência que, de fato, não permite que se faça uma análise confiável das bandas *D* e *G*, de modo que os resultados desses espectros não serão incluídos na análise. Os outros espectros são típicos de um filme de carbono amorfo [22,23,29,50,77]. Na Figura 5.16 temos o resultado do

ajuste de um espectro Raman obtido de um filme depositado em atmosfera de 2% CH₄ + 98% Ar e $V_b = -350$ V.

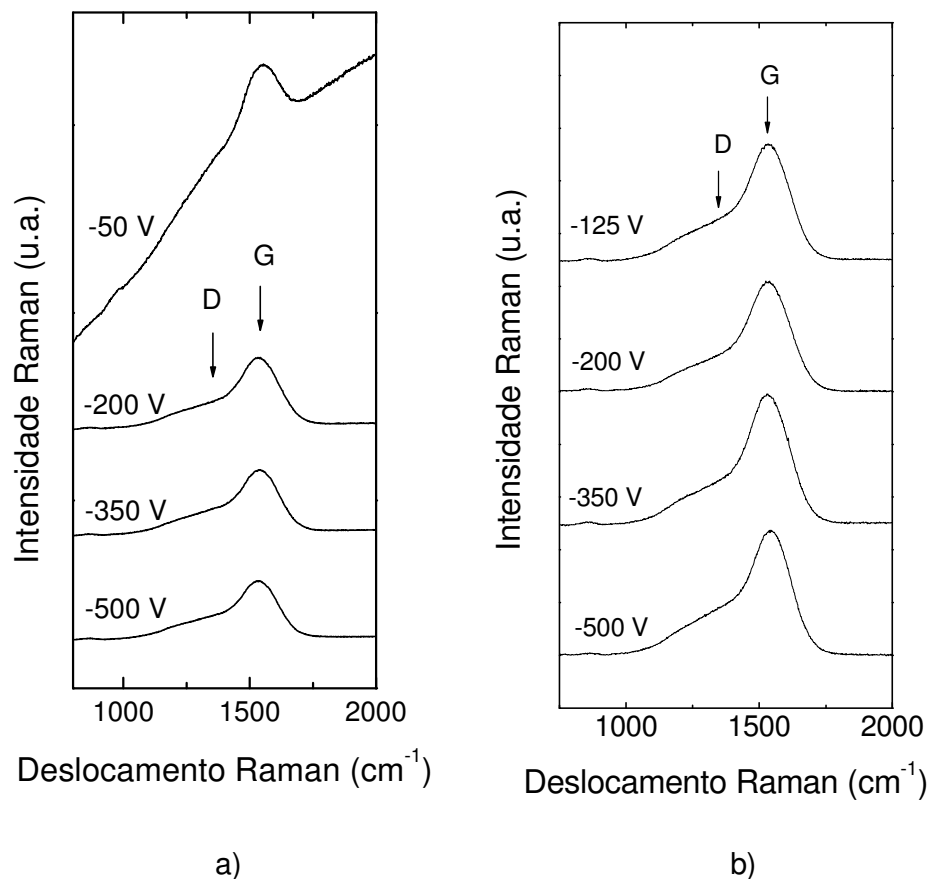


Figura 5.14 - Espectros Raman obtidos dos filmes depositados com pressão parcial de 2% CH₄ + 98% Ar (a) e 100% CH₄ (b) para diferentes tensões de autopolarização. As setas indicam a posição dos picos *D* e *G*.

Nas Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 são apresentados os resultados obtidos para a razão das intensidades das bandas *D* e *G*, I_D/I_G , assim como a posição e a largura das bandas em função da tensão de autopolarização para as quatro atmosferas precursoras utilizadas. Foi sugerido que as mudanças na posição, na largura e na intensidade das bandas *D* e *G* podem estar ligadas a variações estruturais dos

filmes, tais como a razão das hibridações de carbono sp^3/sp^2 e ao tamanho dos cristais nos filmes [54, 55]. Das Figuras se observa que a razão das intensidades dos picos D e G , I_D/I_G , aumenta, ao passo que as posições dos picos de ambas bandas se deslocam para maiores frequências quando a tensão de autopolarização aumenta. Por outro lado, a largura da banda D aumenta e a largura da banda G diminui com o aumento de V_b . Resultados similares foram obtidos por outros autores em trabalhos anteriores [22, 23].

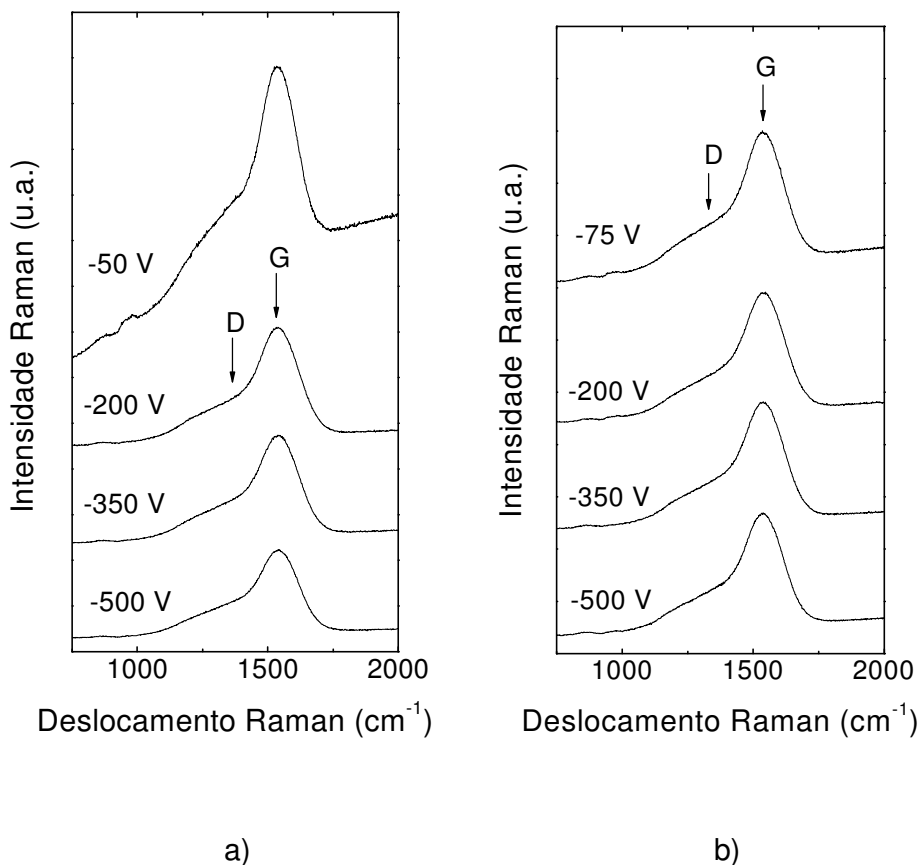


Figura 5.15 - Espectros Raman obtidos dos filmes depositados com pressão parcial de 2% CH₄ + 98% He (a) e 2% CH₄ + 98% Ne (b) para diferentes tensões de autopolarização. As setas indicam a posição dos picos D e G .

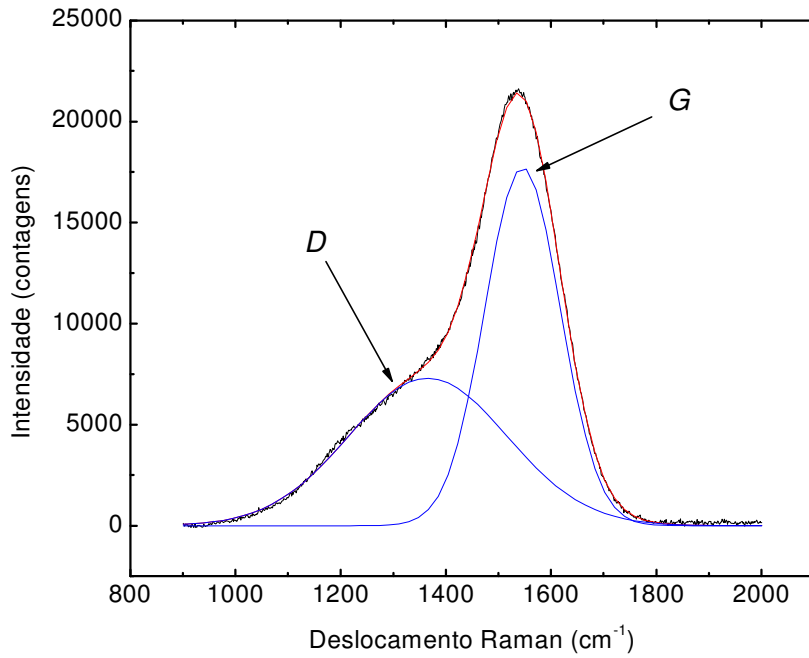


Figura 5.16 - Ajuste de um espectro Raman de um filme depositado em atmosfera de 2% CH₄ + 98% Ar e $V_b = -350$ V. As setas indicam as bandas D e G.

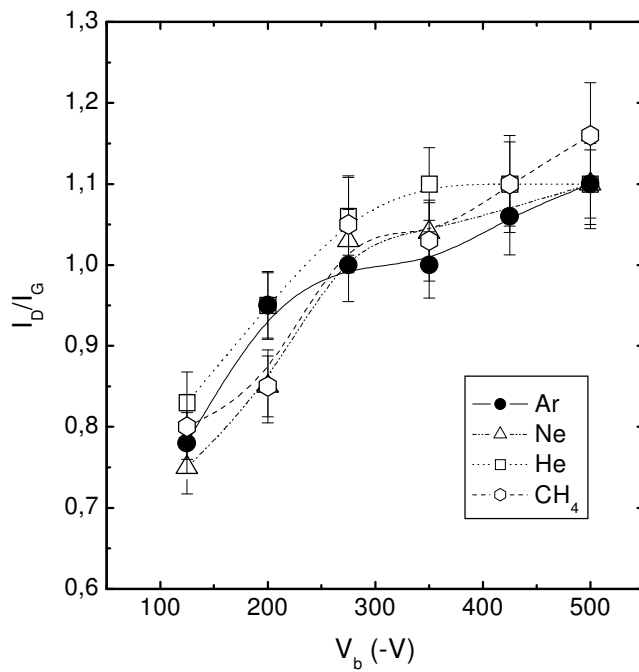


Figura 5.17 – Razão das intensidades das bandas D e G, I_D/I_G , em função de V_b para as quatro atmosferas precursoras utilizadas. As linhas são uma guia para os olhos.

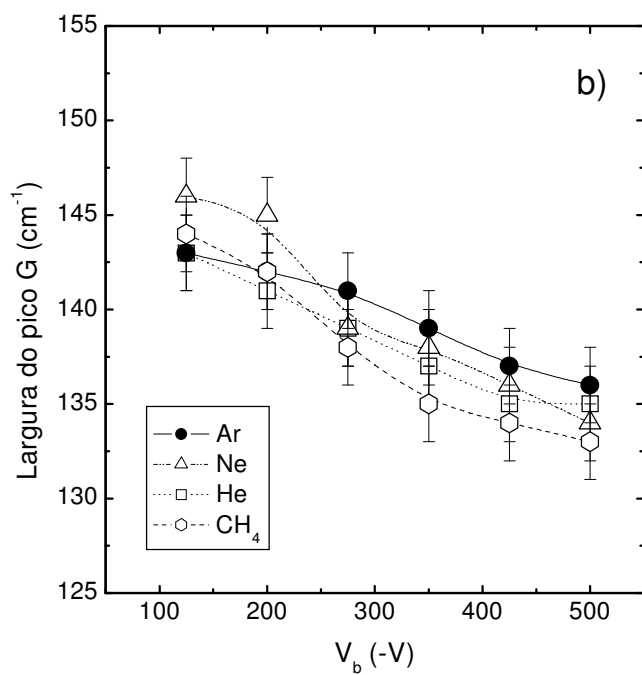
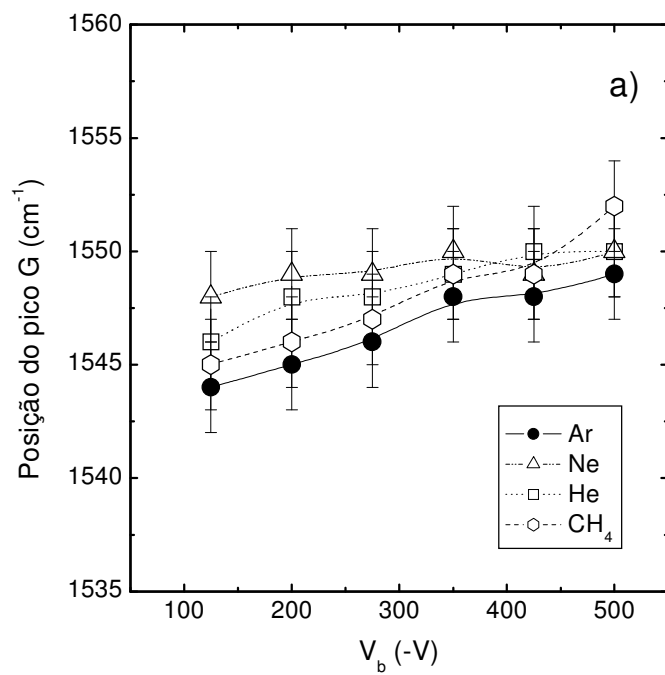


Figura 5.18 - Posição (a) e largura (b) da banda G em função de V_b para as quatro atmosferas precursoras utilizadas. As linhas são uma guia para os olhos.

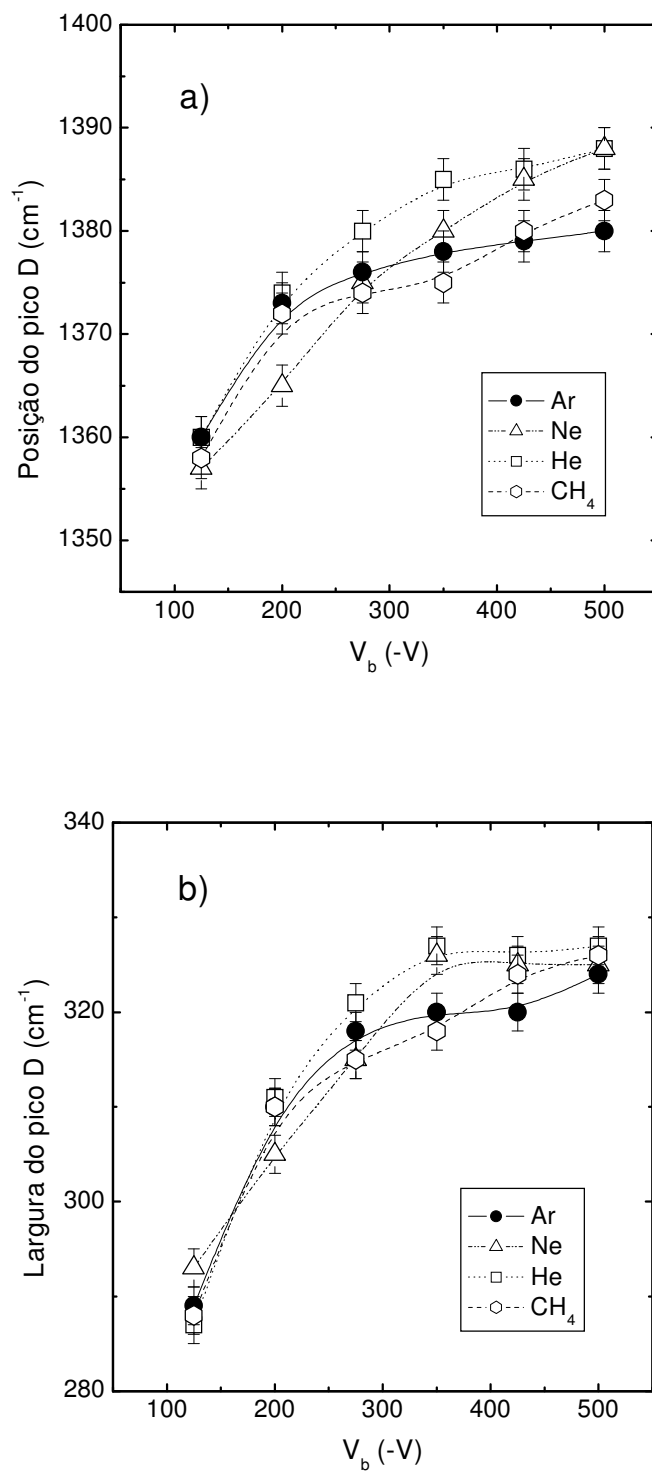


Figura 5.19 - Posição (a) e largura (b) da banda *D* em função de V_b para as quatro atmosferas precursoras utilizadas. As linhas são uma guia para os olhos.

Dos resultados obtidos da análise dos espectros Raman podemos sugerir que o aumento da tensão de autopolarização durante a deposição resulta em filmes com forte caráter grafítico. O deslocamento da banda G para valores maiores, assim como o incremento da razão I_D/I_G são a indicação deste comportamento. Esta grafitização dos filmes sugere uma diminuição da razão sp^3/sp^2 com V_b . É bem sabido que a tensão de autopolarização, e por conseguinte a energia dos íons, tem papel fundamental na evolução da estrutura dos filmes de a-C:H, induzindo a perda de hidrogênio e a transição de átomos de carbono com hibridização sp^3 para hibridização sp^2 , resultando em um incremento do número de aglomerados sp^2 no filme [23, 26].

5.5. Propriedades Mecânicas

5.5.1. Tensão Interna

A Figura 5.20 mostra os valores da tensão interna compressiva dos filmes depositados a partir das quatro misturas de gases utilizadas como atmosfera precursora. Da Figura 5.20 se observa que a tensão interna varia entre 1-3 GPa dependendo das condições de deposição. Observa-se a presença de um máximo situado aproximadamente entre -100 e -200 V para as atmosferas de gás nobre/metano e em aproximadamente -350 V para a atmosfera precursora de 100% CH_4 . De qualquer forma, este máximo para atmosferas de metano puro é muito mais largo que o obtido em atmosferas diluídas com gases nobres.

A presença desse máximo nos filmes de a-C:H depositados por PECVD foi observada antes [22,23,26,50] e é explicada pelo modelo de subimplantação iônica [9]. Lacerda e Marques [26], estudando filmes de a-C:H depositados por plasmas de metano, com pressão total de gás de 1 Pa, em função de V_b tinham observado a presença desse máximo entre -100 e -200 V. Eles ajustaram os dados experimentais obtidos usando o modelo de subimplantação iônica proposto por Davis [14], que já tinha sido demonstrado ser válido para filmes de ta-C e

ta-C:H. Por este modelo, quando as energias de bombardeamento são baixas, abaixo de 100 eV, não temos a formação de carbonos com hibridação sp^3 . Energias de bombardeamento acima de 400 eV promovem a geração de muitos defeitos na matriz de carbono e conduzem à formação de material tipo grafítico. Conseqüentemente, somente uma janela relativamente estreita das energias promove a deposição de filmes de carbono amorfo tipo diamante [9,77]. Nos filmes de a-C:H depositados a partir das misturas de CH_4/Ar , CH_4/He , CH_4/Ne e CH_4 foi observada a existência de um máximo, sempre na mesma posição, no comportamento da tensão interna, quando investigado em função da tensão de autopolarização, -250 V [22] e aproximadamente -100 V [23]. Entretanto, devemos levar em conta o fato de que estes resultados foram obtidos para filmes depositados em pressões de gás mais baixas do que as utilizadas neste trabalho. Em nosso caso, a pressão de trabalho foi de 13 Pa e o fluxo total de gases de 50 sccm, em um regime de muitas colisões, requerendo portanto uma V_b mais alta para conseguir o mesmo efeito para a atmosfera de 100% CH_4 , a qual possui uma maior diversidade de radicais neutros e de íons CH_n que as atmosferas altamente diluídas (somente 2% CH_4) por gases nobres.

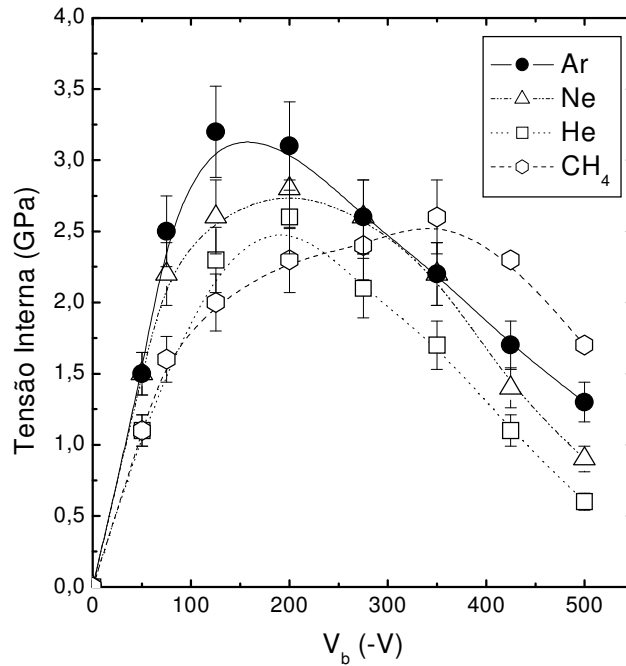


Figura 5.20 – Tensão interna dos filmes em função de V_b para os gases estudados. As linhas são guias para os olhos.

5.5.2. Dureza

Os resultados dos testes de dureza são apresentados na Figura 5.21 em função da tensão de autopolarização e para pressões parciais de CH₄ de 2 e 100 % e misturas de (Ar, Ne, He)/metano. Observa-se a presença de um máximo, o qual tem o mesmo comportamento que é observado para a tensão interna. Para o caso da atmosfera de metano puro, observa-se a presença do máximo entre -350 V e -450 V. Quando a atmosfera precursora é diluída com gases nobres esse valor máximo é observado para tensões de autopolarização menores (entre -100 V e -250 V). Esse deslocamento do valor máximo da dureza para tensões de autopolarização maiores observado nos filmes depositados em atmosfera de 100%

CH_4 , pode ser devido a que os filmes foram depositados em condições de alta pressão total de gases (13 Pa) e de alto fluxo de gases (50 sccm). Nestas condições acontecem muitas colisões em uma atmosfera enriquecida em radicais neutros e em íons CH_n , requerendo portanto uma V_b mais alta.

Sun e colaboradores [22] também tinham relatado a presença de um máximo em $V_b = -250$ V para filmes de a-C:H depositados em atmosferas de metano puro, Ar/ CH_4 , Ne/ CH_4 e He/ CH_4 . Em trabalhos anteriores, o máximo da dureza foi encontrado para ocorrer em tensões de autopolarização intermediárias (de -200 V a -350 V) [50,78,81]. Portanto, o valor máximo da dureza vai depender do sistema de deposição utilizado, assim como das condições de deposição.

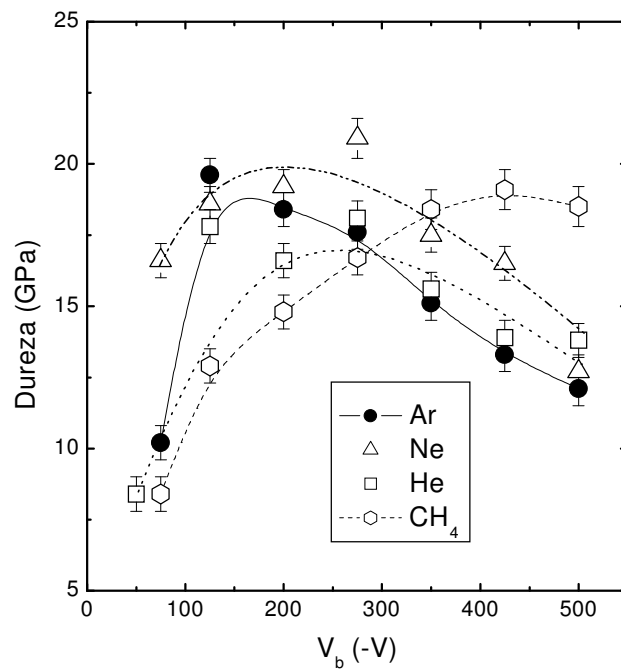


Figura 5.21 - Dureza em função da tensão de autopolarização para pressões parciais de CH_4 de 2 e 100 % e misturas de (Ar, Ne, He)/metano. As linhas são apenas guias para os olhos.

5.6. Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no ar e à temperatura ambiente. Os resultados obtidos para os filmes depositados em atmosferas de 100% CH₄ e de 2% CH₄ + 98% Ar são mostrados na Figura 5.22. Desta figura nota-se que os maiores ângulos de contato medidos correspondem aos filmes depositados com atmosfera de 100% CH₄ e para V_b entre -200 e -350 V, sendo esses últimos os filmes que apresentam características mais fortes de filmes DLC.

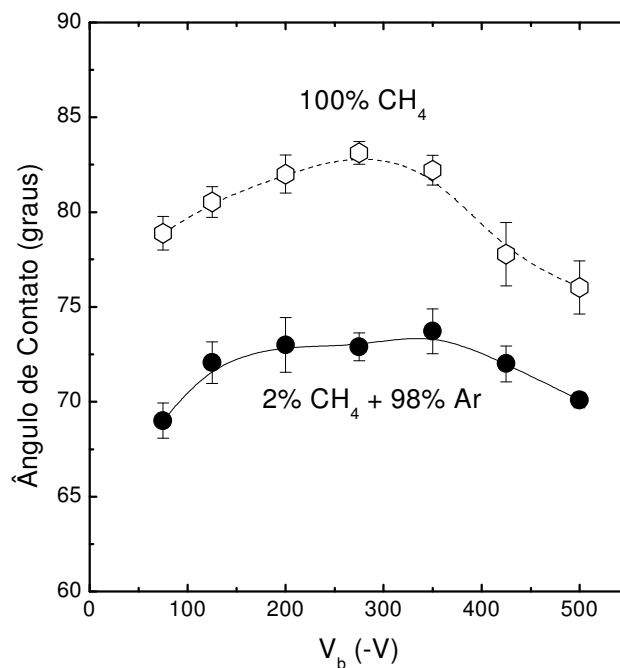


Figura 5.22 – Dependência do ângulo de contato com V_b para os filmes depositados em atmosferas de 100% CH₄ e de 2% CH₄ + 98% Ar. As linhas são apenas guias para os olhos.

Foi relatado por Kim e colaboradores [82] a presença de ângulos de contato relativamente altos ($\theta \sim 90^\circ$) em filmes a-C:H poliméricos com rugosidade baixa ($\sim 0,3$ nm). Os autores associam as propriedades destes filmes ao fato da superfície dos filmes ser muito lisa e à presença de grupos CH₃ na superfície dos

mesmos. Também observaram que quando a rugosidade da superfície dos filmes aumenta muito o ângulo de contato também aumenta (maiores que 140°).

Dos resultados obtidos em nosso trabalho pode-se sugerir que nos filmes que apresentam características de filmes poliméricos (ver Figura 5.14), os ângulos de contato determinados são menores, ao contrario do observado por Kim e colaboradores. Quando V_b aumenta, os valores de ângulo de contato aumentam, coincidindo com os filmes que apresentam características mais marcadas de filmes DLC. Para valores de V_b maiores que aproximadamente -250 V, observa-se um decréscimo no ângulo de contato determinado. Estes filmes têm um caracter gráfico mais acentuado, já que apresentam maior razão I_D/I_G e banda G mais estreita [49] (ver Figuras 5.17 e 5.18). Os valores maiores de ângulo de contacto determinados nos filmes depositados em atmosferas de 100% CH_4 são devido à presença maior de H no filme, passivando a superfície.

5.7. Considerações Finais

Os resultados obtidos de uma série de filmes preparados com diferentes tensões de autopolarização, mostram claramente que a composição, a microestrutura e as propriedades mecânicas dos filmes são fortemente dependentes da energia de bombardeamento dos íons. Em plasmas com poucas colisões, os íons são extraídos e acelerados ao longo da bainha do plasma e alcançam o filme em crescimento com uma distribuição de energia localizada em $E = eV_b$, sendo uma contribuição pequena para energias mais baixas. Em nosso caso, a pressão de trabalho foi de 13 Pa que corresponde a um caminho livre médio, λ , para íons de Ar^+ de 0,08 cm [83]. Estimamos o comprimento da bainha do plasma, d , em aproximadamente 0,1 cm. Diversos trabalhos mostraram que quando $\lambda = d$, cerca de 40 % dos íons não sofrem nenhuma colisão quando cruzam a bainha do plasma e alcançam a superfície do filme com energia completa de eV_b [84,85]. Isso explica porque as relativamente elevadas pressões de trabalho usadas em nosso trabalho não foram suficientes para suprimir o efeito de mudar a tensão de autopolarização.