

## **6**

### **Efeito da Temperatura do Substrato**

#### **6.1.**

##### **Introdução**

Neste Capítulo são apresentados os resultados obtidos no estudo da influência da temperatura do substrato na deposição e na estrutura de filmes de a-C:H. Três temperaturas do substrato foram utilizadas neste trabalho: temperatura ambiente (RT) (300 K), esfriando o substrato (LT) (250 K) e esquentando o substrato (HT) (420 K).

Para as três temperaturas assinaladas foi realizado o estudo da influência da diluição da atmosfera precursora de metano por argônio. O efeito da mudança da pressão parcial de CH<sub>4</sub> entre 2 e 100 % foi investigado para uma tensão de autopolarização fixa,  $V_b = -350$  V. A tensão de autopolarização foi variada no intervalo de -50 a -500 V para duas pressões parciais extremas de CH<sub>4</sub>, 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 estudadas utilizando os diferentes métodos descritos no Capítulo 3.

#### **6.2.**

##### **Diluição da Atmosfera Precursora de Metano por Argônio**

##### **6.2.1.**

###### **Taxa de Deposição**

A Figura 6.1 mostra a taxa de deposição dos filmes em função da pressão parcial de CH<sub>4</sub> para cada uma das três temperaturas do substrato utilizadas: temperatura ambiente (RT) (300 K), esfriando o substrato (LT) (250 K) e esquentando o substrato (HT) (420 K). Os filmes foram depositados com uma

pressão de 13 Pa,  $V_b = -350$  V e a atmosfera precursora de metano diluída com argônio. Para as três temperaturas do substrato utilizadas é observado o mesmo comportamento, uma diminuição da taxa de deposição quando a pressão parcial de  $\text{CH}_4$  na atmosfera precursora diminui de 100 até 2 %.

Da Figura 6.1 pode-se ver que a taxa de deposição é maior nas amostras depositadas à temperatura mais baixa. Os resultados obtidos concordam com os determinados por Mutsukura e Saitoh, que observaram um decréscimo da taxa de deposição dos filmes com o aumento da temperatura do substrato, quando depositaram filmes usando plasmas de rádio frequência e atmosferas de metano puro na faixa de pressões do gás entre 40-100 mTorr [39]. Mutsukura e Saitoh relataram que esta dependência era mais forte para temperaturas do substrato entre a temperatura ambiente e 200 °C com  $V_b = -350$  V. Os autores verificaram que a taxa de deposição ( $T_d$ ) depende exponencialmente da energia de ativação ( $E_a$ ) e da temperatura do substrato ( $T$ );  $T_d \propto \exp(E_a/kT)$ ;  $k$  é a constante de Boltzmann. Baseados nos valores da energia de ativação sugeriram que a incorporação espontânea do radical  $\text{CH}_3$  fisicamente adsorvido no filme em crescimento é insignificante, e a reação química entre as moléculas  $\text{CH}_3$  e os íons do hidrocarboneto que bombardeiam a superfície do filme é a mais provável neste processo de deposição, nas condições por eles estudadas.

Na Figura 6.2 é apresentado o diagrama de Arrhenius da taxa de deposição dos filmes a-C:H depositados com  $V_b = -350$  V para diferentes pressões parciais de  $\text{CH}_4$  em função do inverso da temperatura do substrato. Do diagrama pode-se observar que o logaritmo natural da taxa de deposição apresenta uma dependência linear com o inverso da temperatura. A energia de ativação ( $E_a$ ) é calculada pela inclinação da reta por o ajuste dos dados pelo método dos mínimos quadrados. Os resultados obtidos para  $E_a$  são apresentados na Figura 6.2. Observa-se que os valores determinados de  $E_a$  não dependem da diluição da atmosfera de metano com argônio, obtendo-se um valor médio de aproximadamente  $0,025 \pm 0,004$  eV. Os resultados sugerem que o mecanismo de formação dos filmes é sempre o mesmo. Nossos resultados são semelhantes aos obtidos por Mutsukura e Saitoh [39]. Eles obtiveram valores de  $E_a$  entre 0,04-0,05 eV. No final deste capítulo, com a apresentação dos resultados de AFM, voltaremos a discutir os mecanismos de formação dos filmes.

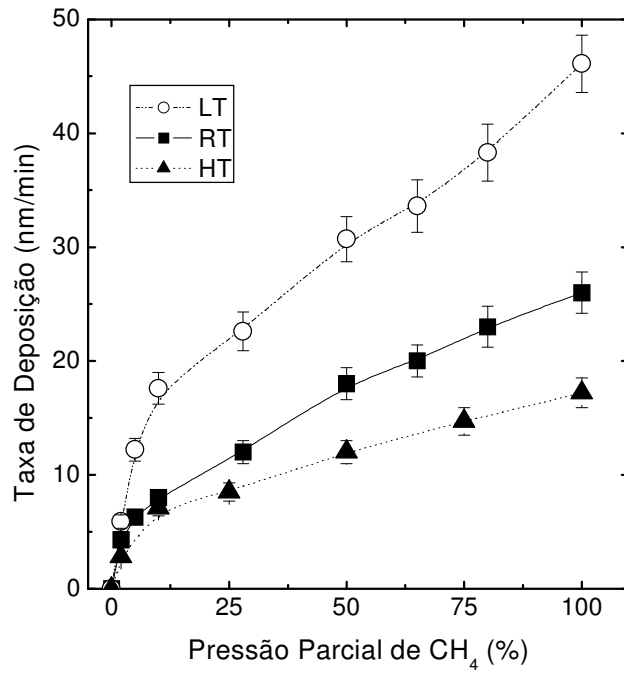


Figura 6.1 – Taxa de deposição dos filmes a-C:H depositados com  $V_b = -350$  V a diferentes temperaturas do substrato em função da pressão parcial de CH<sub>4</sub>.

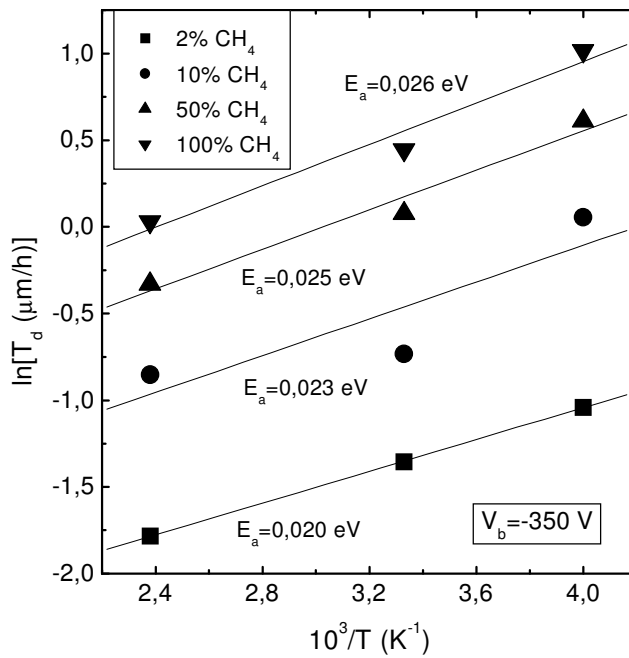


Figura 6.2 – Diagrama de Arrhenius da taxa de deposição dos filmes a-C:H depositados com  $V_b = -350$  V para diferentes pressões parciais de CH<sub>4</sub> em função do inverso da temperatura do substrato.

### 6.2.2. Composição Química e Densidade Atômica

Na Figura 6.3 são apresentados os resultados obtidos para as concentrações de hidrogênio dos filmes em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato. Nela verifica-se que a concentração de H em filmes depositados a baixa temperatura é 70% maior do que nos casos do substrato a temperatura ambiente e a 420 K. Isto pode estar motivado pela presença de hidrogênio preso, durante o processo de deposição, na estrutura porosa e amorfa destes filmes depositados a baixas temperaturas. Segundo o modelo que descreve o crescimento dos filmes, quando a mobilidade da superfície é baixa, que é o caso de baixa temperatura do substrato, os filmes depositados nestas condições apresentam estruturas porosas e amorfas [18, 21]. Da Figura 6.3 pode ser visto ainda que existe uma tendência para uma ligeira diminuição do conteúdo de hidrogênio para filmes depositados com o substrato esfriado e em pequenas pressões parciais de CH<sub>4</sub>. Isto já tinha sido observado nos resultados mostrados no Capítulo 4. Da figura não se observa diferença entre os conteúdos de hidrogênio determinados nos filmes depositados a temperatura ambiente e a 420 K. Para os filmes depositados com atmosferas de metano altamente diluídas por argônio (maior que 90%), foi observada a presença de Ar em quantidades entre 0,5 e 2,0 at.% incorporado aos filmes.

Na Figura 6.4 é mostrada uma micrografia ótica da superfície de um filme depositado à baixa temperatura do substrato, na qual pode-se observar a presença de micro-bolhas na superfície do filme, sugerindo a presença de gases confinados na estrutura dos filmes depositados nestas condições.

Na Figura 6.5 são apresentados os valores obtidos na determinação da densidade atômica dos filmes depositados nas três temperaturas em função da pressão parcial de metano para  $V_b = -350$  V. Desta figura observa-se que o valor da densidade atômica é constante, independentemente da diluição da atmosfera precursora de metano, sendo de  $(1,40 \pm 0,15) \times 10^{23}$  atoms/cm<sup>3</sup> para a temperatura ambiente; de  $(1,30 \pm 0,15) \times 10^{23}$  atoms/cm<sup>3</sup> para alta temperatura e de  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{23}$  atoms/cm<sup>3</sup> para baixa temperatura.

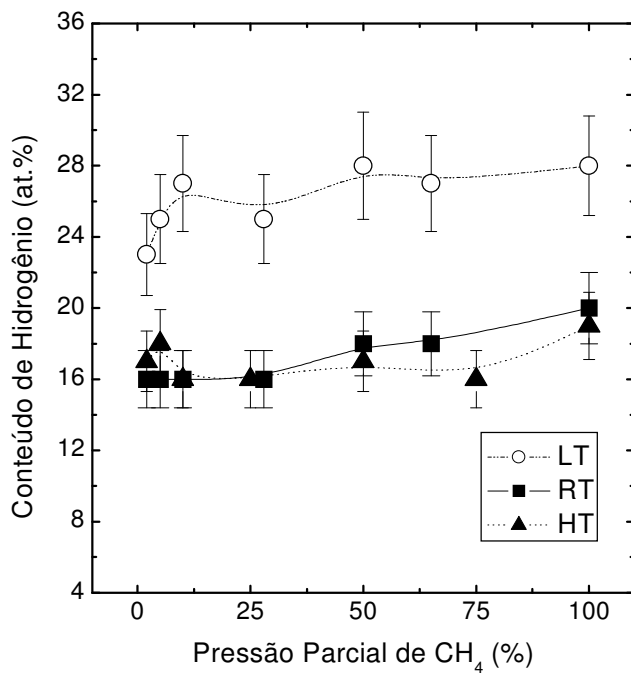


Figura 6.3 – Conteúdo de hidrogênio presente nos filmes em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato. As linhas são uma guia para os olhos.

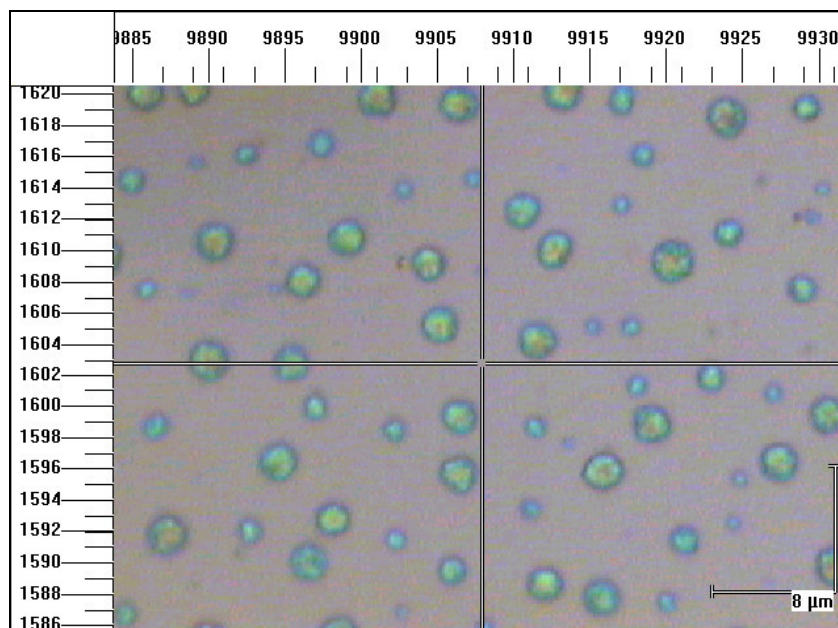


Figura 6.4 – Micrografia óptica da superfície de um filme depositado com pressão parcial de metano de 2%, temperatura do substrato de 250 K e  $V_b = -200$  V. Foto tirada um mês após a deposição do filme. A formação de bolhas indica a existência de gases presos na estrutura do filme.

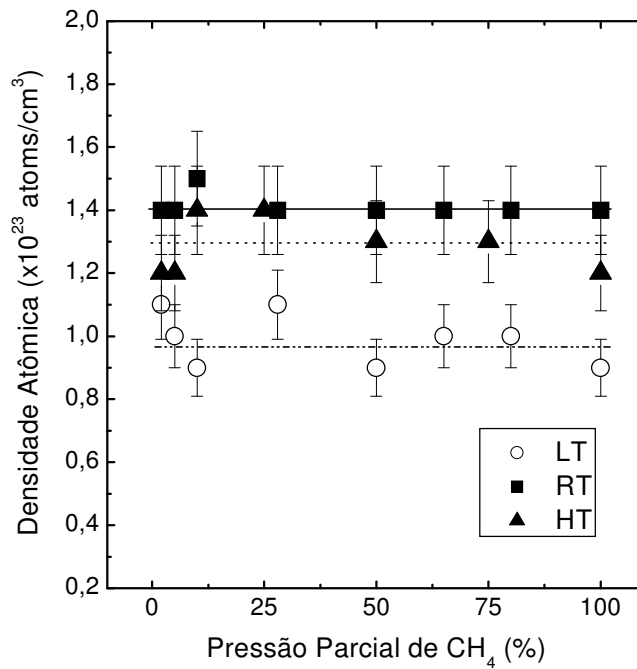


Figura 6.5 – Densidade atômica dos filmes em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato.

Apesar de ser o valor para alta temperatura um pouco menor que para a temperatura ambiente, pode-se considerar que não existe diferença significativa entre eles, já que se encontra dentro dos erros experimentais de nossas medidas da densidade que são de aproximadamente 15%. O valor da densidade atômica é o valor típico encontrado nos filmes tipo DLC. Mutsukura e Saitoh [39], estudando filmes de a-C:H depositados usando plasmas de rádio frequência de metano, pressão do gás de 0,1 Torr e temperaturas entre a temperatura ambiente e 200 °C, também tinham observado que a densidade dos filmes não depende da temperatura do substrato.

O valor da densidade obtido para os filmes depositados a baixa temperatura, inferior a  $1,0 \times 10^{23}$  atoms/cm<sup>3</sup>, é típico de filmes de alta porosidade. A elevada quantidade de hidrogênio presente nos filmes contribui para que os mesmos fiquem menos densos já que o átomo de hidrogênio faz ligações terminais que diminuem a interconectividade da rede. Estes resultados confirmam que quando a mobilidade das espécies adsorvidas na superfície é baixa, como acontece quando é

baixa temperatura do substrato, os filmes depositados apresentam estruturas porosas e amorfas.

### 6.2.3. Análise Estrutural dos Filmes

Nas Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 são apresentados os resultados obtidos dos espectros Raman para a razão das intensidades dos picos,  $I_D/I_G$ , assim como para a posição e a largura das bandas  $G$  e  $D$  em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato, respectivamente. Dos gráficos pode-se observar que somente pequenas variações destes parâmetros acontecem em função tanto da diluição da atmosfera precursora de metano, como da temperatura do substrato.

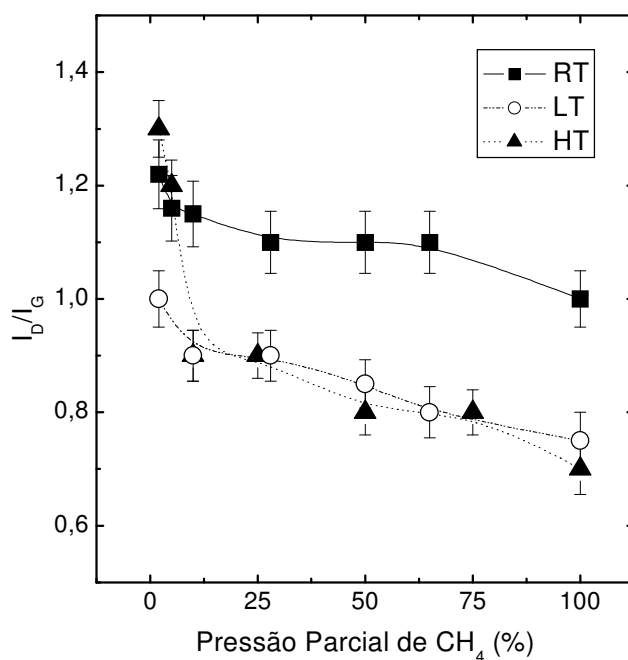


Figura 6.6 – Razão das intensidades das bandas  $D$  e  $G$ ,  $I_D/I_G$ , em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato. As linhas são uma guia para os olhos.

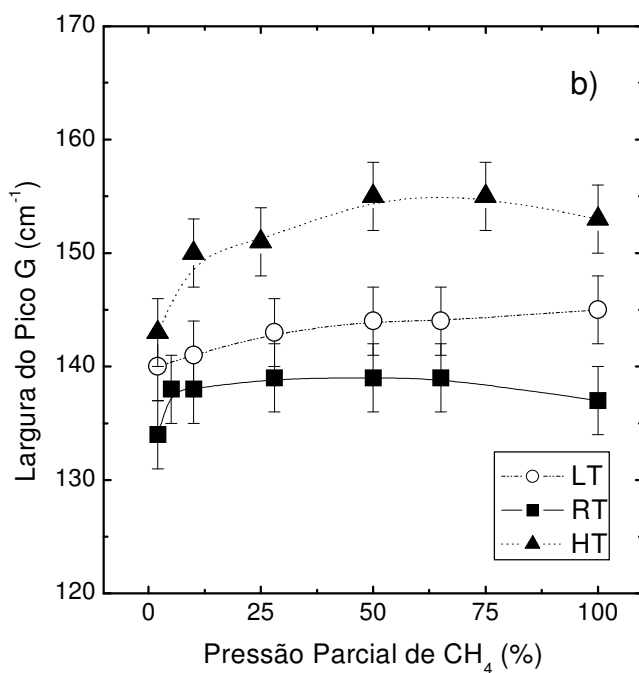
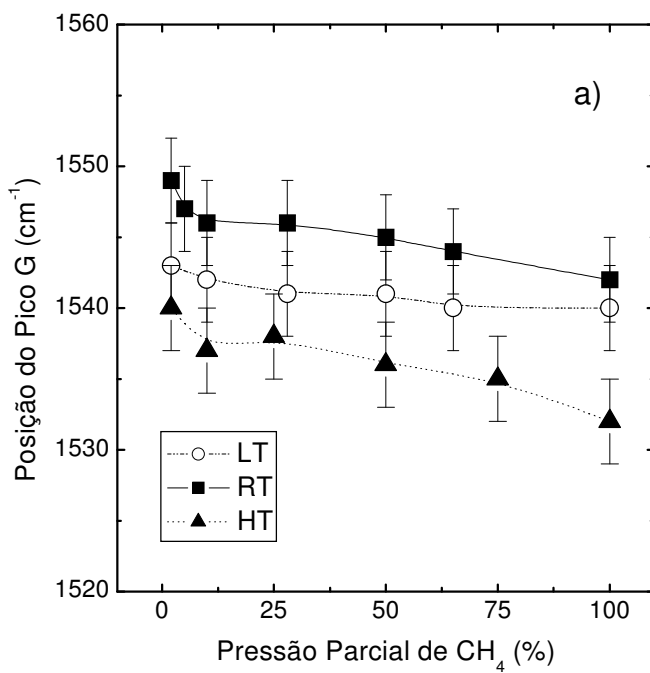
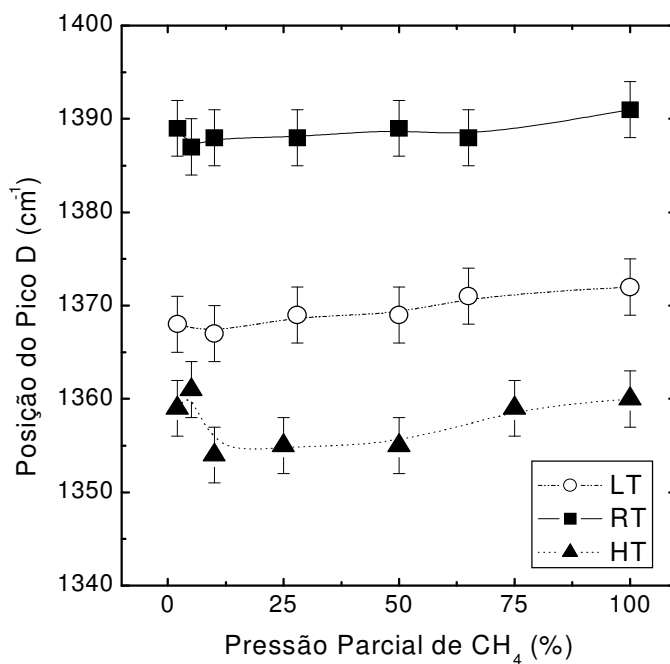
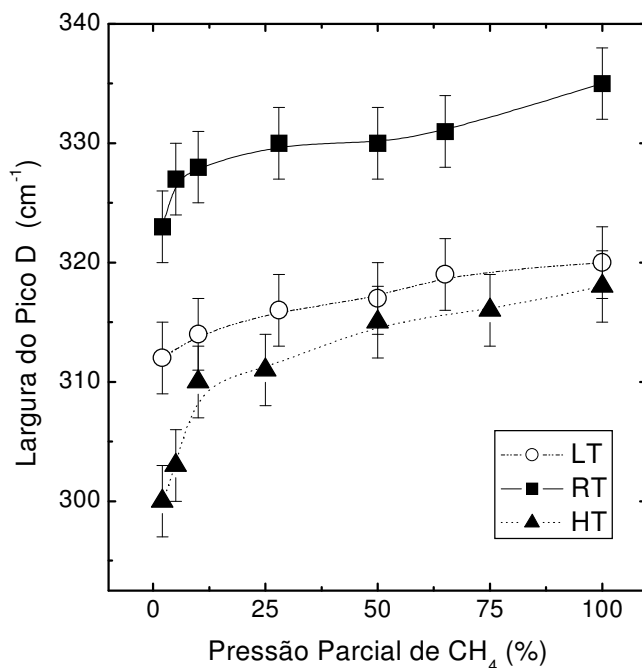


Figura 6.7 – Posição (a) e largura (b) da banda G em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato. As linhas são uma guia para os olhos.





a)



b)

Figura 6.8 – Posição (a) e largura (b) da banda D em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato. As linhas são uma guia para os olhos.

Nas Figuras 6.6 e 6.7 pode-se notar um decréscimo tanto da razão  $I_D/I_G$ , como da posição da banda  $G$ , quando a pressão parcial de metano aumenta. Das Figuras 6.7 e 6.8 pode-se observar mudanças não significativas nas larguras das bandas  $G$  e  $D$ , apenas um ligeiro aumento da largura da banda  $D$  é observado quando temos filmes depositados em atmosferas altamente diluídas em argônio. Tamor e Vassell [50], estudando filmes depositados por diferentes técnicas de deposição, tinham demonstrado que tanto a razão  $I_D/I_G$ , como a posição da banda  $G$ , dependem do conteúdo de hidrogênio presente nos filmes. Eles observaram que  $I_D/I_G$  e a posição da banda  $G$  diminuem com o aumento do conteúdo de H nos filmes. Os autores tinham associado esta diminuição com o aumento da fração de átomos com hibridização  $sp^3$  [50].

Schwan e colaboradores [51] tinham definido que o alargamento da banda  $G$  nos filmes de a-C:H pode estar associado ao tamanho e/ou à distribuição dos aglomerados, à influência da tensão nos filmes e à natureza das ligações químicas.

Um estudo comparativo com relação à temperatura do substrato não pode ser feito já que os filmes depositados à temperatura mais alta foram analisados com um laser que emitia no vermelho (633 nm), enquanto que as demais amostras foram analisadas com um laser azul. Como é sabido [86], tanto a posição da banda  $D$  como a razão  $I_D/I_G$  dependem da energia dos fótons.

#### 6.2.4. Propriedades Mecânicas dos Filmes

Na Figura 6.9 são apresentados os resultados obtidos para a tensão interna nos filmes em função da pressão parcial de  $CH_4$  e da temperatura do substrato. Como pode ser visto, as tensões internas determinadas são independentes da diluição da atmosfera precursora de metano, observando-se uma pequena diminuição da tensão interna dos filmes depositados com uma alta diluição da atmosfera de metano (pressão parcial de Ar > 95%). Os filmes depositados com temperaturas do substrato de 300 e de 420 K apresentam a mesma tensão interna compressiva de  $2,5 \pm 0,5$  GPa, enquanto os filmes depositados a baixa temperatura apresentam valores da tensão interna compressiva de  $1,3 \pm 0,5$  GPa.

Essa diminuição da tensão interna dos filmes depositados sobre substratos esfriados pode ser explicada pela diferença observada na concentração de H e na densidade atômica (ver Figuras 6.3 e 6.5). Esses filmes, que tem mais H e são menos densos, ficam mais relaxados. Estes resultados confirmam que os filmes depositados a baixas temperaturas do substrato, com menor mobilidade das espécies na superfície em crescimento, apresentam estruturas porosas e amorfas, e por conseguinte são menos tensionados.

Os resultados da determinação da dureza em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato são apresentados na Figura 6.10. Do gráfico pode-se observar que existe uma dependência com a temperatura do substrato, obtendo-se que os filmes mais duros são os depositados a alta temperatura do substrato. Mutsukura e Saitoh [39] estudando filmes de a-C:H depositados usando plasmas de rádio frequência de metano, pressão do gás de 0,1 Torr e temperaturas entre a temperatura ambiente e 200 °C, também tinham observado um aumento da dureza dos filmes com a temperatura do substrato (de ~26,5 GPa para os filmes depositados à temperatura ambiente, até ~29,5 GPa para os depositados a 200 °C). Os filmes depositados a baixa temperatura do substrato têm um valor de dureza menor, por possuírem maior quantidade de hidrogênio. O hidrogênio satura as ligações nestes filmes, reduzindo a conectividade da rede amorfa resultando em filmes mais macios.

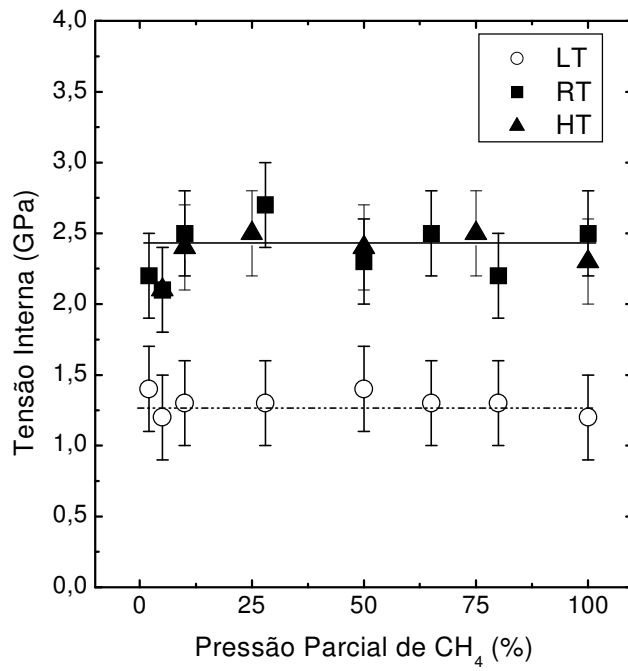


Figura 6.9 – Tensão interna dos filmes em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato.

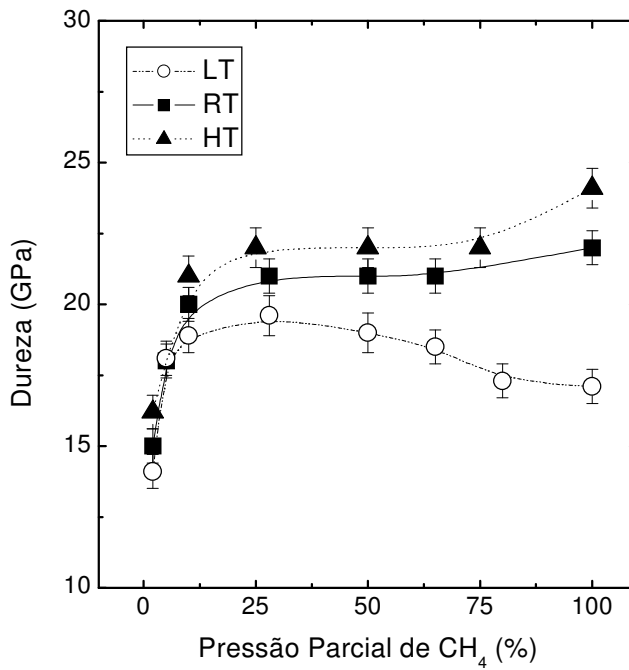


Figura 6.10 – Dureza dos filmes em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato. As linhas são uma guia para os olhos.

### 6.2.5. Ângulo de Contato

Através da medida do ângulo de contato formado entre as fases líquida, sólida e gasosa em equilíbrio pode ser determinada a hidrofobicidade da superfície sólida dos filmes. A energia superficial do filme é usualmente determinada a partir de medidas de ângulo de contato, correspondendo uma energia superficial pequena a um ângulo de contato grande. Os filmes do tipo DLC se caracterizam por ter uma energia superficial pequena, correspondendo a um ângulo da ordem de  $70^\circ$  [87].

Na Figura 6.11 os valores dos ângulos de contato dos filmes são apresentados em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato. Da figura nota-se que o ângulo de contato, e por conseguinte, a energia superficial dos filmes de a-C:H, depende da diluição da atmosfera de metano, obtendo-se um gradual decréscimo à medida que aumenta a diluição com Ar. Esse decréscimo observado é ainda maior para pressões parciais de metano menores a 10%. Esta redução no valor do ângulo de contacto também é observada em filmes depositados com alta  $V_b$ , também com forte carácter grafítico.

Da Figura 6.11 se pode observar que existe uma influência da temperatura na medida do ângulo de contato. Entre os filmes depositados à temperatura ambiente (300 K) e à alta temperatura (420 K) do substrato não se observam diferenças significativas, sendo o comportamento das curvas semelhante. Para os filmes depositados a baixa temperatura do substrato (250 K) observa-se um aumento do ângulo de contato para pressões parciais de metano maiores a 10%. Por conseguinte, esses filmes apresentam uma energia superficial menor que os depositados na outras duas condições. Estes filmes têm carácter polimérico e concordam com os resultados relatados por Kim e colaboradores [82], que observaram a presença de ângulos de contacto relativamente altos ( $\theta \sim 90^\circ$ ) em filmes a-C:H poliméricos com baixa rugosidade ( $\sim 0,3$  nm).

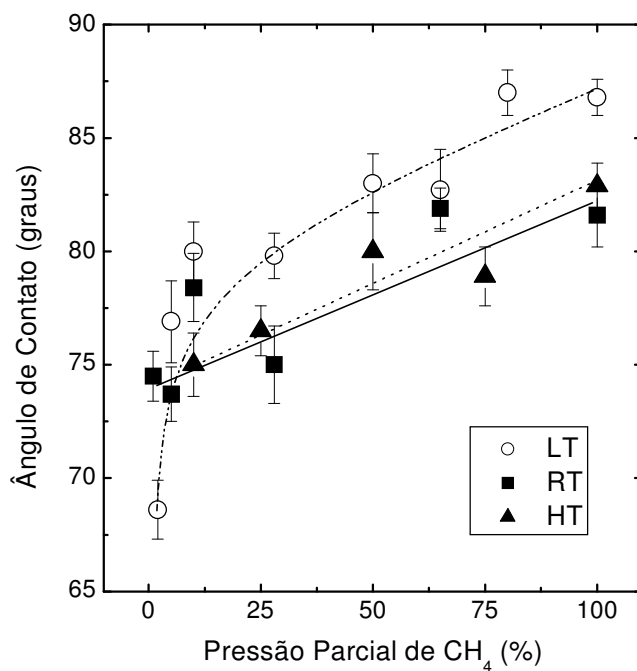


Figura 6.11 – Ângulo de contato dos filmes em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato. As linhas são uma guia para os olhos.

### 6.3. Influência da Tensão de Autopolarização

#### 6.3.1. Taxa de Deposição

Na Figura 6.12 são apresentados os resultados obtidos para a taxa de deposição em função da tensão da autopolarização e da temperatura do substrato para metano puro e pressão parcial de CH<sub>4</sub> de 2% em atmosfera precursora Ar/CH<sub>4</sub>. Para todas as condições de deposição observa-se um incremento na taxa de deposição para os valores mais elevados de  $V_b$ . Como já foi observado no Capítulo 5, este efeito é maior para a deposição dos filmes em atmosfera de 100% metano já que nessa atmosfera precursora a densidade de radicais CH<sub>n</sub> no plasma é muito maior do que quando o mesmo é altamente diluído com argônio. Quando

a potência de rádio frequência aumenta, temos um maior grau de dissociação/ionização no plasma, e por conseguinte, aumentamos o número de íons e radicais presentes, fazendo com que a taxa de deposição aumente.

Da Figura 6.12 também se pode ver que a taxa de deposição é maior nas amostras depositadas quando o substrato tem a menor temperatura (250 K) e menor para as amostras depositadas a alta temperatura (420 K). Esta dependência da taxa de deposição dos filmes de a-C:H com a temperatura já tinha sido observada por Mutsukura e Saitoh [39]. O aumento da taxa de deposição nos filmes depositados à baixa temperatura do substrato pode ser explicado devido a que a mobilidade da superfície nessas condições de deposição é menor, e por conseguinte os átomos de carbono são incorporados no filmes tal e como chegam, sem que aconteça um re-ordenamento significativo dos mesmos na superfície em crescimento, resultando em filmes de menor densidade. O contrário acontece para temperaturas elevadas do substrato em que a mobilidade da superfície aumenta, podendo-se reorganizar os átomos do filme em crescimento, tornando-os mais densos, além de reduzir o tempo médio de residência das espécies adsorvidas na superfície do filme em formação.

Na Figura 6.13 são apresentados os diagramas de Arrhenius da taxa de deposição dos filmes a-C:H depositados em função da tensão da autopolarização para metano puro e pressão parcial de CH<sub>4</sub> de 2% em atmosfera precursora de Ar/CH<sub>4</sub>, em função do inverso da temperatura do substrato. A energia de ativação ( $E_a$ ) foi calculada pela inclinação da reta por o ajuste dos dados pelo método dos mínimos quadrados. Os resultados obtidos para  $E_a$  são apresentados na Figura 6.13. Observa-se que os valores determinados de  $E_a$  dependem da tensão de autopolarização, além de serem os erros experimentais na determinação da energia de ativação entre 10 e 30%. Os maiores valores da energia de ativação ( $E_a \sim 0,038$  eV) foram determinados para os filmes depositados com menor  $V_b$  ( $V_b = -75$  V) e os valores menores ( $E_a \sim 0,025$  eV) para os filmes depositados com a mais alta  $V_b$  utilizada ( $V_b = -500$  V). Os resultados obtidos demonstram que a tensão de autopolarização desempenha o papel fundamental nas características dos filmes a-C:H depositados utilizando a técnica de deposição de r.f PECVD, confirmando os resultados obtidos por outras técnicas.

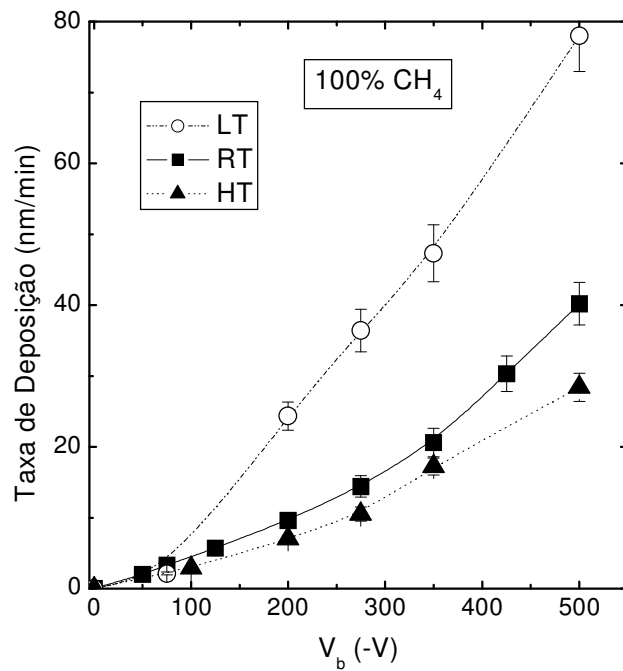
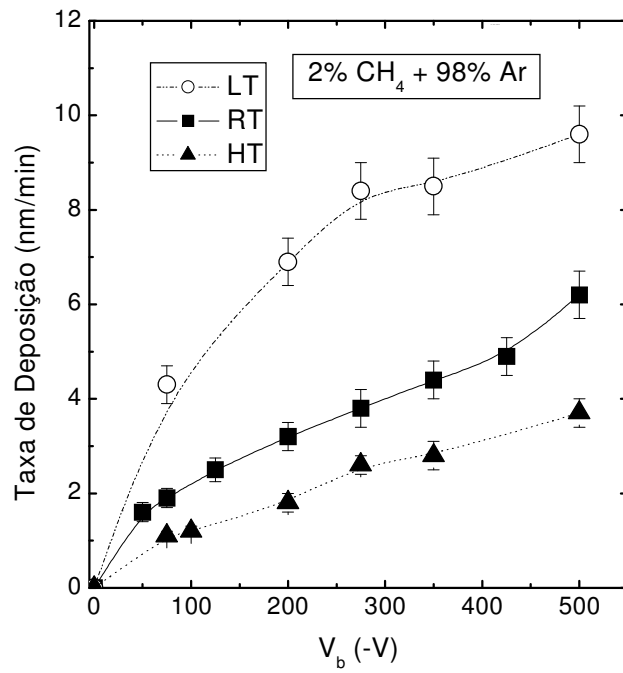


Figura 6.12 - Taxa de deposição em função da tensão da autopolarização e da temperatura do substrato para metano puro e pressão parcial de CH<sub>4</sub> de 2% em atmosfera precursora Ar/CH<sub>4</sub>.



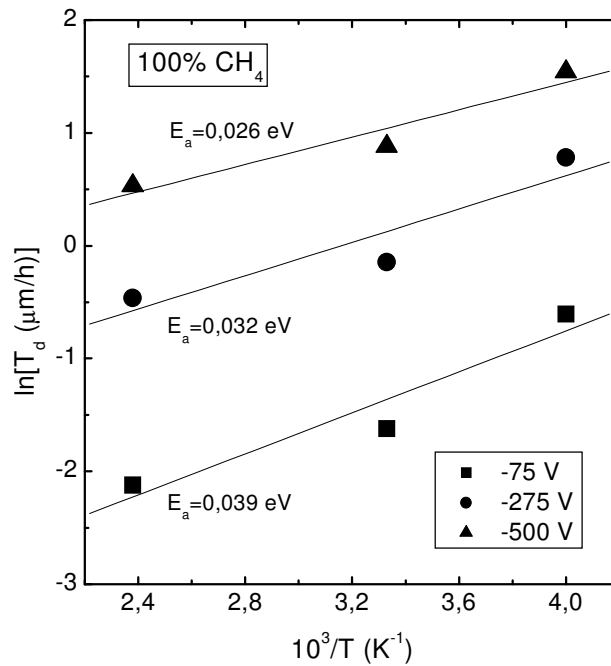
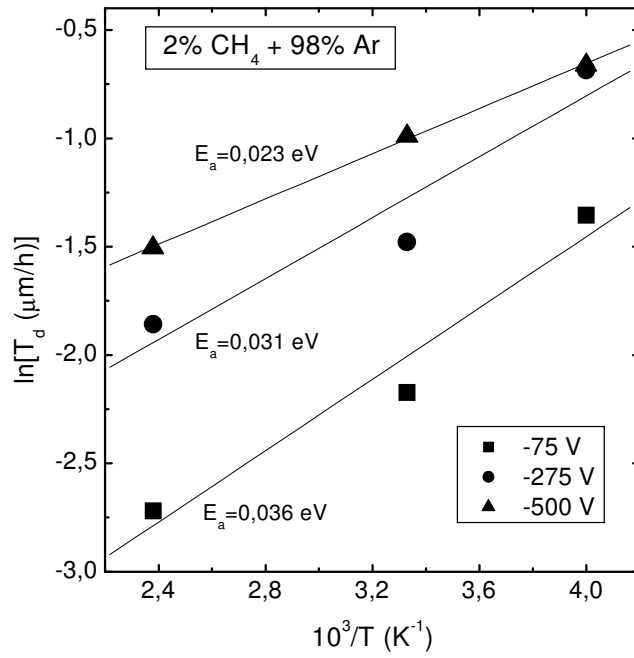


Figura 6.13 – Diagramas de Arrhenius da taxa de deposição dos filmes a-C:H depositados em função da tensão da autopolarização para metano puro e pressão parcial de CH<sub>4</sub> de 2% em atmosfera precursora Ar/CH<sub>4</sub> em função do inverso da temperatura do substrato.

### 6.3.2. Composição Química e Densidade Atômica

O conteúdo de hidrogênio e a densidade atômica presente nos filmes depositados em função de  $V_b$  e da temperatura do substrato para as duas atmosferas precursoras utilizadas, metano puro e 2%  $\text{CH}_4$  + 98% Ar, são apresentados nas Figuras 6.14 e 6.15.

Da Figura 6.14 se pode observar que, como comportamento geral, filmes depositados com  $|V_b|$  menores que 200 V apresentam maior conteúdo de hidrogênio. Para valores de  $|V_b|$  maiores que 200 V o conteúdo de hidrogênio diminui, chegando a valores típicos de filmes de DLC (~20 at.%) nos filmes depositados à temperatura ambiente e à alta temperatura do substrato. A diminuição do conteúdo de hidrogênio está associada ao aumento da energia dos íons, que leva à erosão preferencial do hidrogênio na superfície. Os filmes depositados à baixa temperatura do substrato apresentam maior conteúdo de hidrogênio. Isto pode ser devido à presença de hidrogênio preso na estrutura de estes filmes, já que quando a mobilidade da superfície é baixa, como no caso de substratos à baixa temperatura, os filmes depositados podem apresentar estruturas porosas e amorfas.

Para as três temperaturas utilizadas a concentração de H é maior nos filmes depositados em atmosfera de 100%  $\text{CH}_4$ , onde a concentração de radicais neutros e de íons  $\text{CH}_n$  é maior do que nas atmosferas ricas em Ar. Para os filmes depositados com  $|V_b|$  maiores que 200 V e pressões parciais de 2%  $\text{CH}_4$  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.

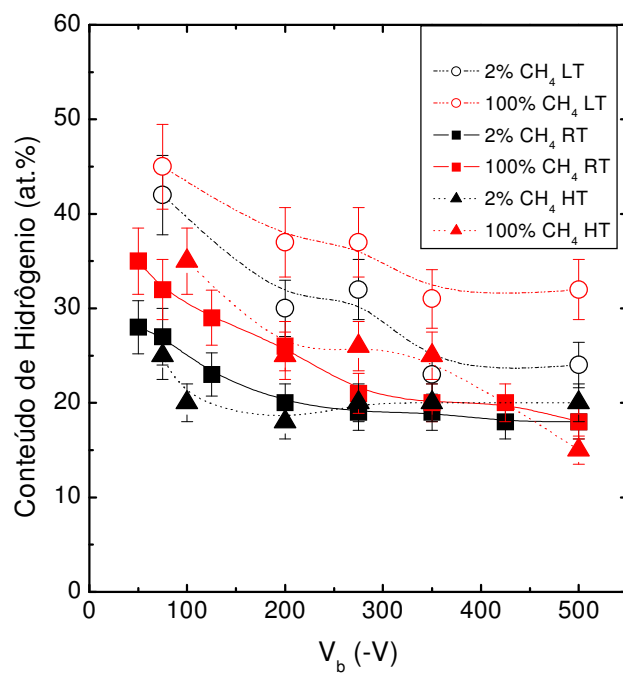


Figura 6.14 – Conteúdo de hidrogênio presente nos filmes em função de  $V_b$  e da temperatura para as duas atmosferas precursoras utilizadas.

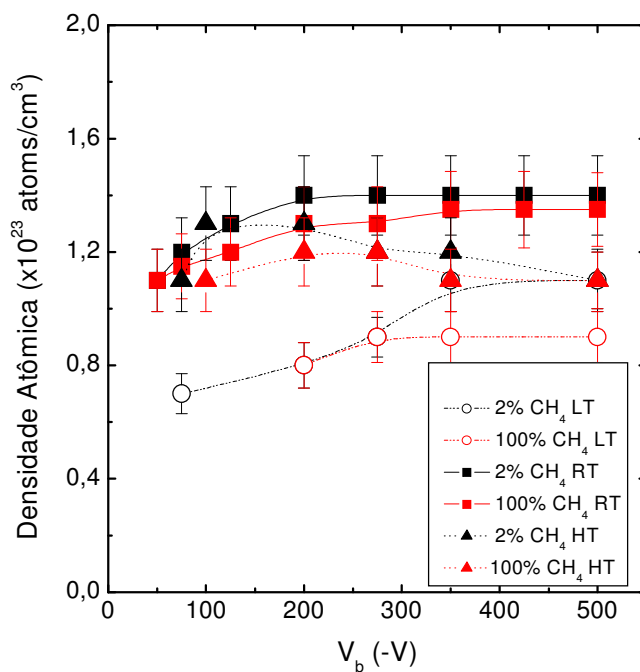


Figura 6.15 - Densidade atômica dos filmes em função de  $V_b$  e da temperatura para as duas atmosferas utilizadas.

Da Figura 6.15 se observa que a densidade atômica tende a aumentar quando  $V_b$  varia entre  $-50$  V e  $-200$  V, chegando a alcançar valores de aproximadamente  $1,2-1,4 \times 10^{23}$  at./cm<sup>3</sup> nos filmes depositados à temperatura ambiente e de aproximadamente  $1,1-1,2 \times 10^{23}$  at./cm<sup>3</sup> nos filmes depositados à alta temperatura. Estes valores ficam constantes com o aumento de  $V_b$  para os filmes depositados à temperatura ambiente e mostram uma ligeira diminuição nos filmes depositados à alta temperatura do substrato. Para os filmes depositados à baixa temperatura do substrato observa-se a mesma tendência, um aumento da densidade atômica com  $V_b$ , mas os valores obtidos são menores ( $0,9-1,1 \times 10^{23}$  at./cm<sup>3</sup>), confirmando terem estes filmes estruturas muito porosas. A maior quantidade de H presente nestes filmes contribui para que os mesmos fiquem menos densos já que os átomos de H só fazem ligações terminais, diminuindo a interconectividade da rede amorfa.

### **6.3.3. Análise Estrutural dos Filmes**

#### **6.3.3.1. Espectroscopia no Infravermelho**

As Figuras 6.16 e 6.17 apresentam os espectros de absorção de infravermelho obtidos para filmes depositados à baixa (LT) e à alta temperatura (HT) do substrato e em atmosferas com pressões parciais de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar e 100% CH<sub>4</sub>, respectivamente, em função da tensão de autopolarização. Todos os espectros foram normalizados pelas espessuras dos filmes para possibilitar a comparação direta entre eles. Do mesmo modo que na Figura 5.4, onde são mostrados os espectros dos filmes depositados à temperatura ambiente, é possível observar que os espectros mostram uma banda larga de 2800 a 3100 cm<sup>-1</sup> devido aos modos de estiramento dos radicais CH<sub>n</sub>. Das figuras pode-se observar que os filmes depositados com  $V_b = -75$  V e  $-100$  V apresentam bandas mais estreitas e de maior intensidade. Para os demais filmes, depositados com  $V_b$  maiores, observa-se um decréscimo na intensidade, assim como um alargamento das

bandas do modo vibracional. Essas mudanças nos espectros em função de  $V_b$  sugerem uma transição estrutural de filmes poliméricos para filmes DLC, que já tinha sido verificada em filmes de a-C:H [60].

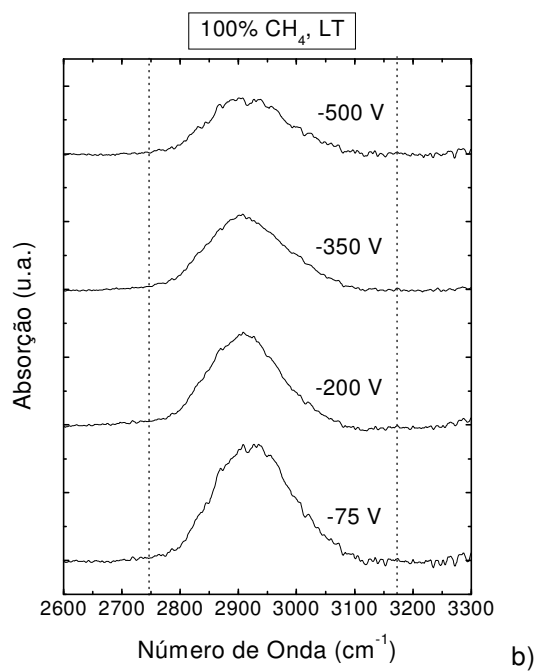
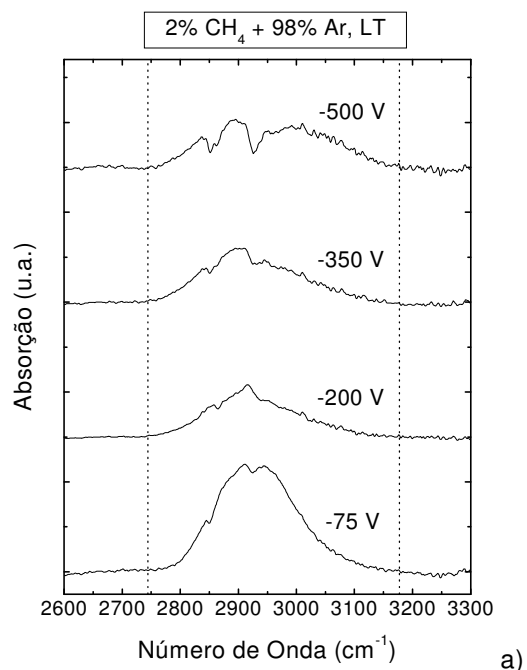
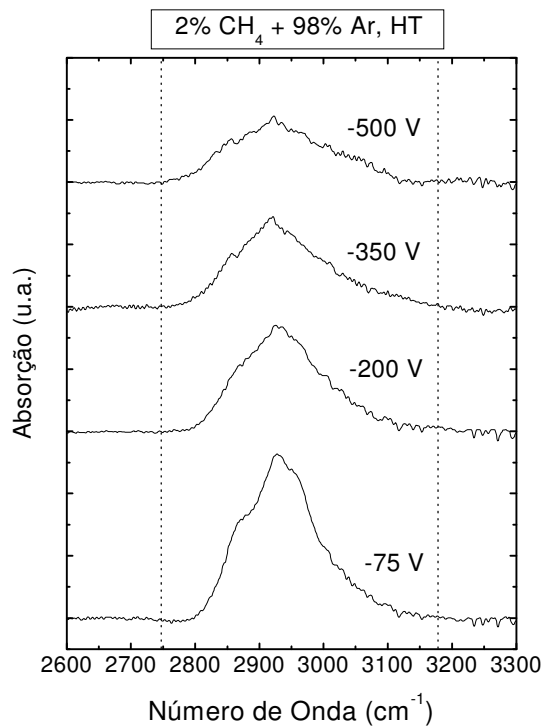
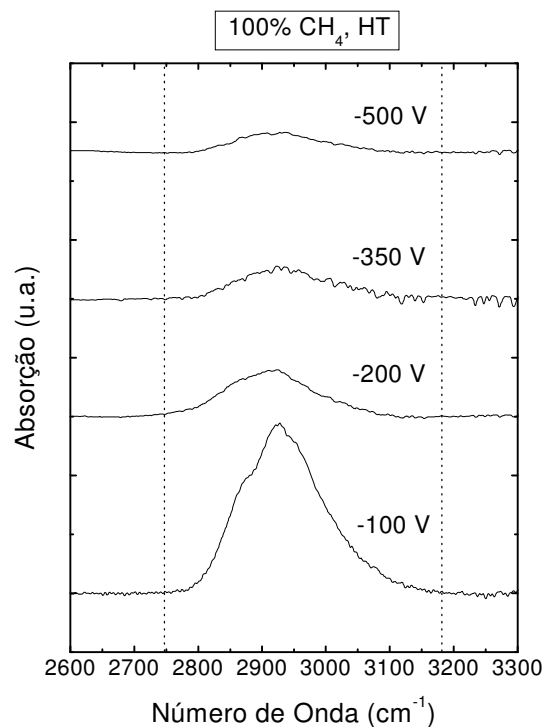


Figura 6.16 – Espectros de infravermelho de filmes depositados à baixa temperatura do substrato (LT) e em atmosferas de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar (a) e 100% CH<sub>4</sub> (b) em função de  $V_b$ .



a)



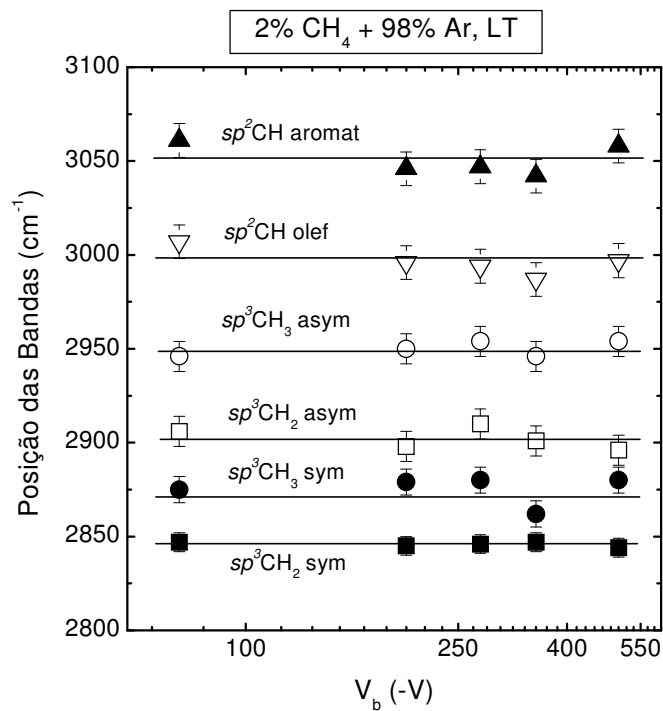
b)

Figura 6.17 – Espectros de infravermelho de filmes depositados à alta temperatura do substrato (HT) e em atmosferas de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar (a) e 100% CH<sub>4</sub> (b) em função de V<sub>b</sub>.

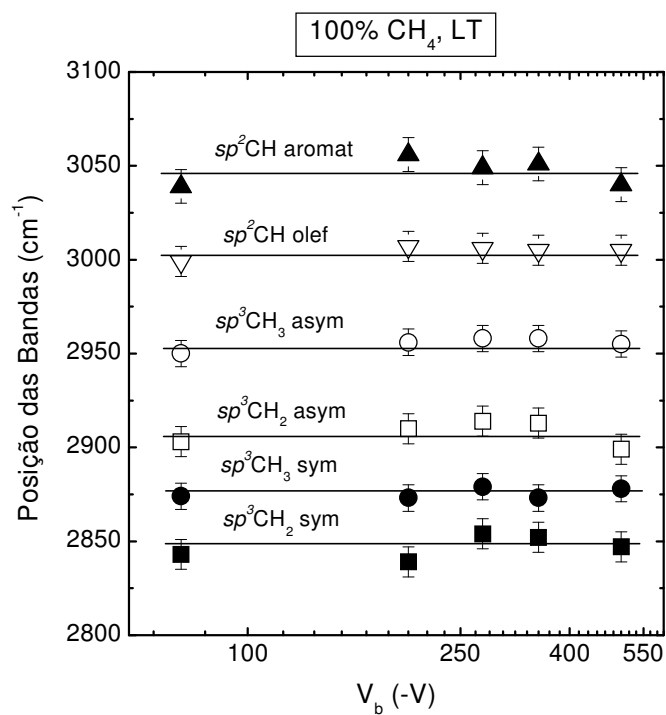
A deconvolução das bandas  $CH_n$  foi realizada utilizando Gaussianas, da mesma forma que já foi descrita no Capítulo 5. Utilizando os resultados obtidos dos ajustes, foi possível obter informação sobre a intensidade, a posição e a largura de cada uma das bandas de absorção presentes nos espectros. Na análise, tanto a posição, como as larguras dos picos foram ajustadas livremente pelo programa. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 6.18 – 6.25.

Nas Figuras 5.9, 6.18 e 6.19 são mostradas as posições das bandas de absorção em função de  $V_b$  para filmes depositados em atmosferas de 2%  $CH_4$  + 98% Ar e 100%  $CH_4$  e as três temperaturas do substrato utilizadas (RT, LT e HT), respectivamente. Das figuras podemos observar que a posição das bandas fica praticamente constante em função da tensão de autopolarização em todos os casos. Não existem diferenças significativas entre as posições das bandas nos espectros de infravermelho dos filmes depositados nas duas atmosferas precursoras e nas três temperaturas do substrato. Os valores determinados para as posições das bandas se encontram dentro do intervalo de valores apresentados em trabalhos anteriores (ver Tabela 3.2).

As larguras das bandas dos filmes depositados à baixa (LT) e à alta (HT) temperatura do substrato e em atmosferas de 2%  $CH_2$  + 98% Ar e 100%  $CH_4$  em função de  $V_b$  são apresentadas nas Figuras 6.20 – 6.23. Os resultados obtidos para os filmes depositados à temperatura ambiente (RT) já foram apresentados no Capítulo 5 e aparecem nas Figuras 5.10 e 5.11. De forma geral, a largura de todas as bandas de estiramento aumenta em função da tensão de autopolarização, tanto para as três temperaturas do substrato utilizadas, como para as duas atmosferas precursoras empregadas. Geralmente, o aumento da largura das bandas é maior para valores de  $V_b$  entre  $-75$  V e  $-200$  V, tendo uma variação menor para tensões de autopolarização maiores que  $-200$  V, onde as larguras tendem a ficar com um valor aproximadamente constante. Este comportamento é observado para as três temperaturas do substrato utilizadas. O alargamento das bandas sugere a transição de filmes com características poliméricas, depositados com valores pequenos da tensão de autopolarização, para filmes com características DLC [60]. Pode-se sugerir que a largura das bandas reflete as diferenças estruturais entre os filmes poliméricos e os DLC.



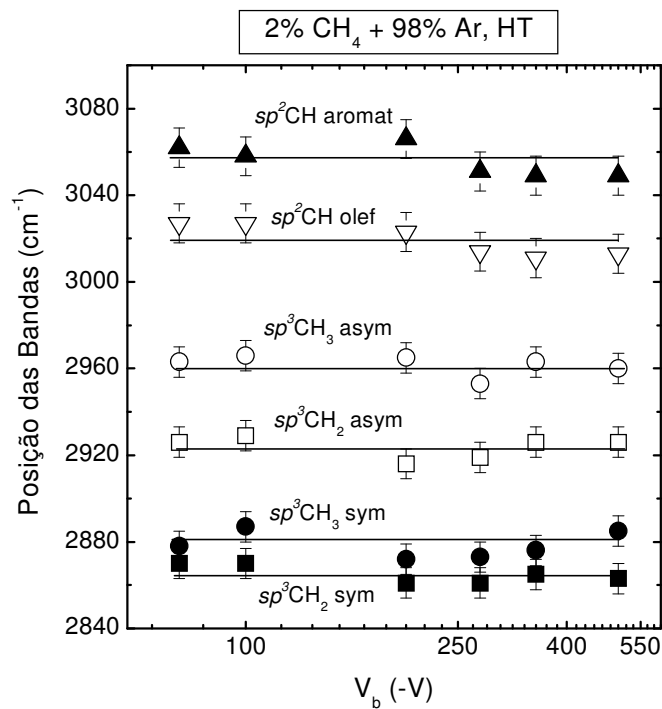
a)



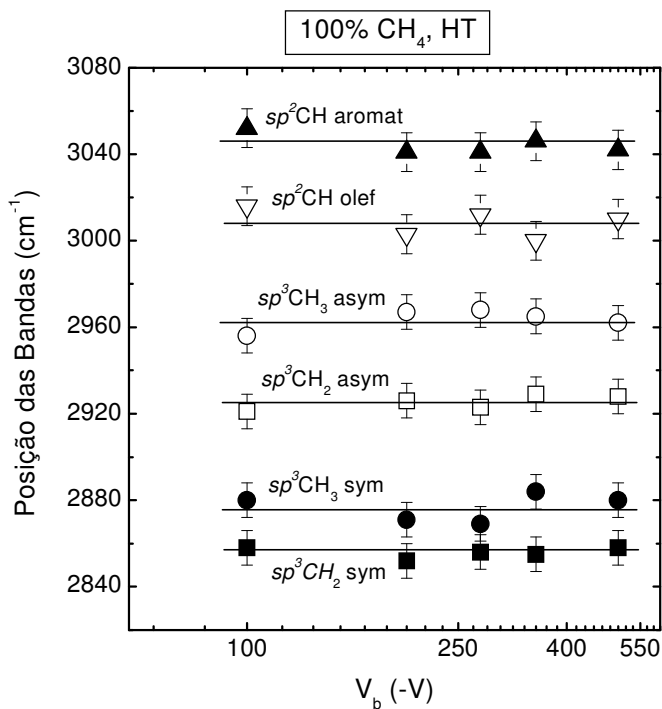
b)

Figura 6.18 – Posição das bandas C-H do modo vibracional de estiramento de filmes depositados à baixa temperatura do substrato (LT) e em atmosferas de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar (a) e 100% CH<sub>4</sub> (b) em função de V<sub>b</sub>.





a)



b)

Figura 6.19 – Posição das bandas C-H do modo vibracional de estiramento de filmes depositados à alta temperatura do substrato (HT) e em atmosferas de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar (a) e 100% CH<sub>4</sub> (b) em função de  $V_b$ .

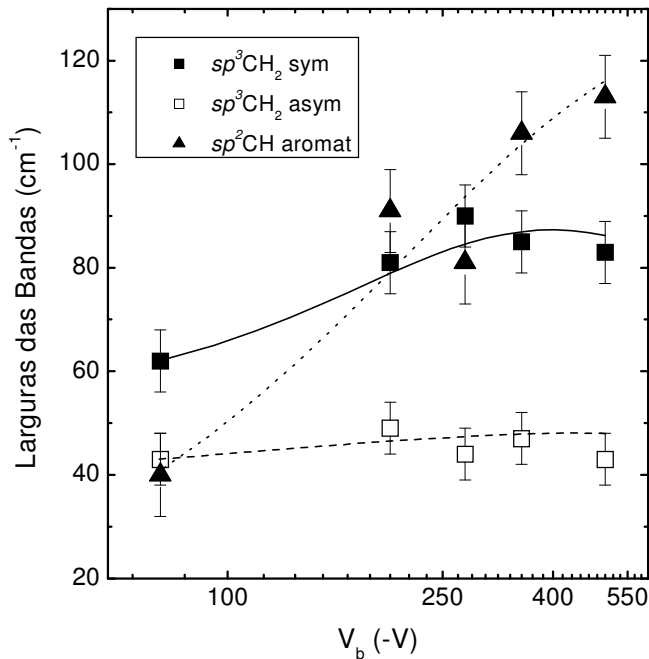
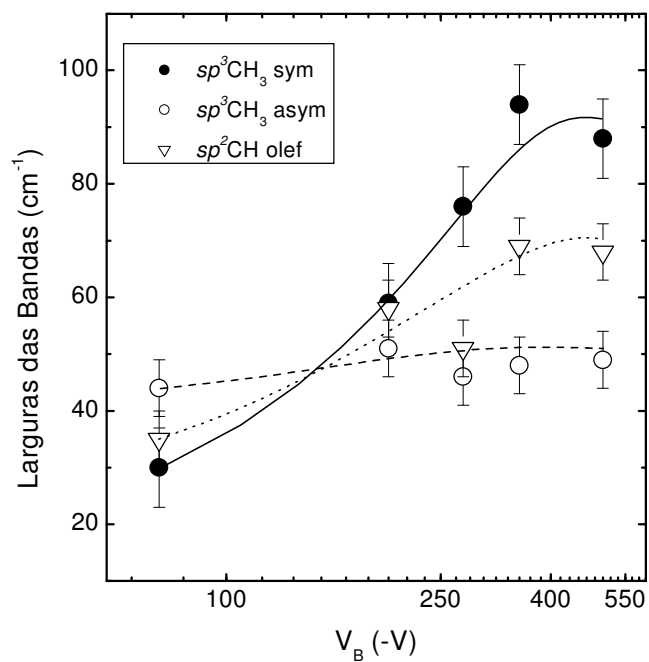


Figura 6.20 – Larguras das bandas de filmes depositados à baixa temperatura do substrato (LT) e em atmosferas de 2%  $CH_4$  + 98% Ar em função de  $V_b$ . As linhas são apenas uma guia para os olhos.

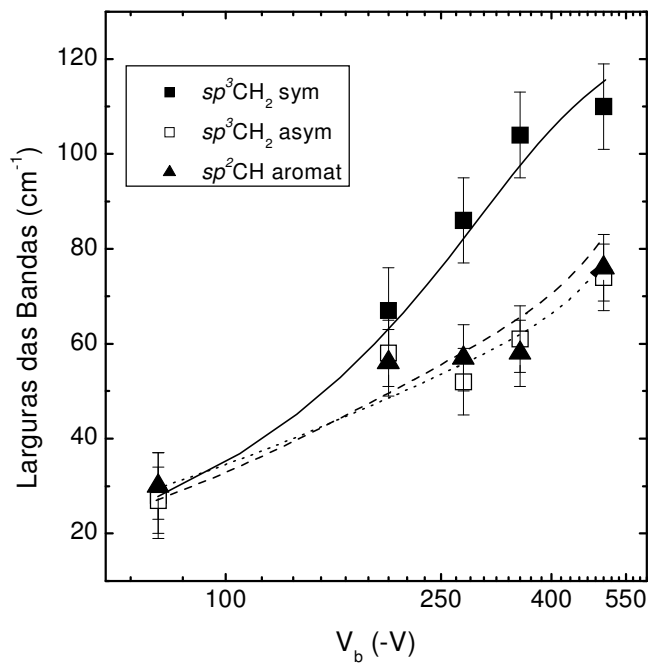
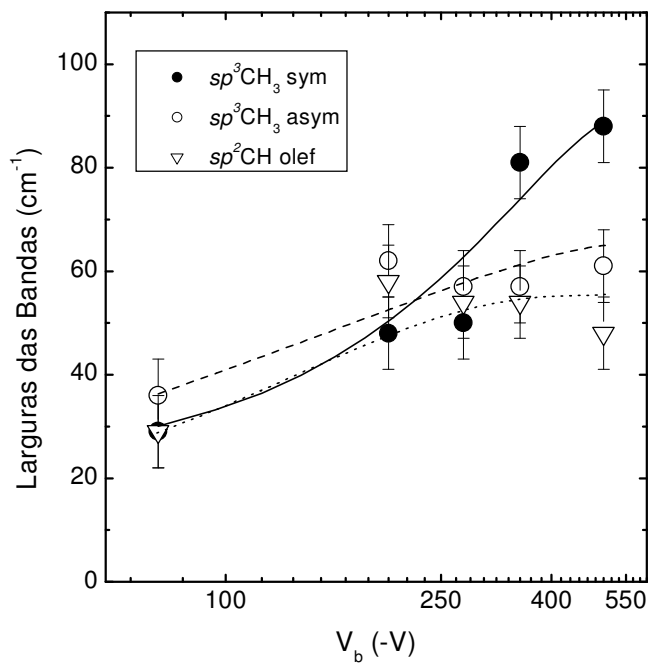


Figura 6.21 – Larguras das bandas de filmes depositados à baixa temperatura do substrato (LT) e em atmosferas de 100%  $CH_4$  em função de  $V_b$ . As linhas são uma guia para os olhos.

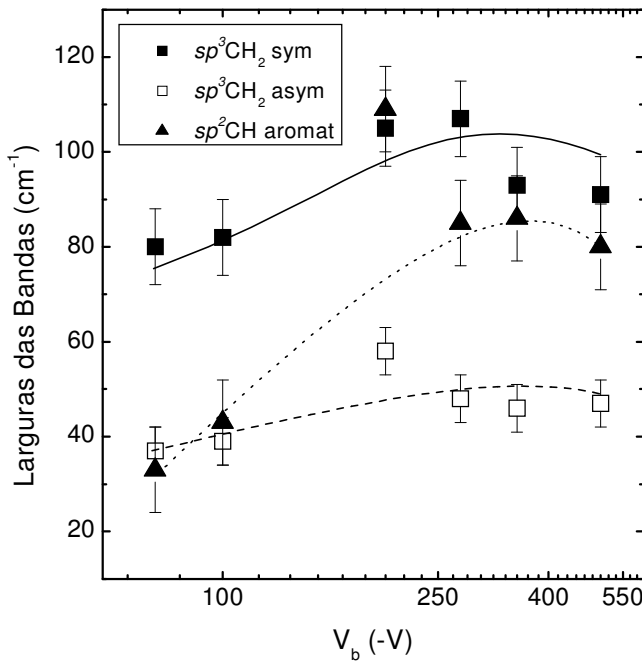
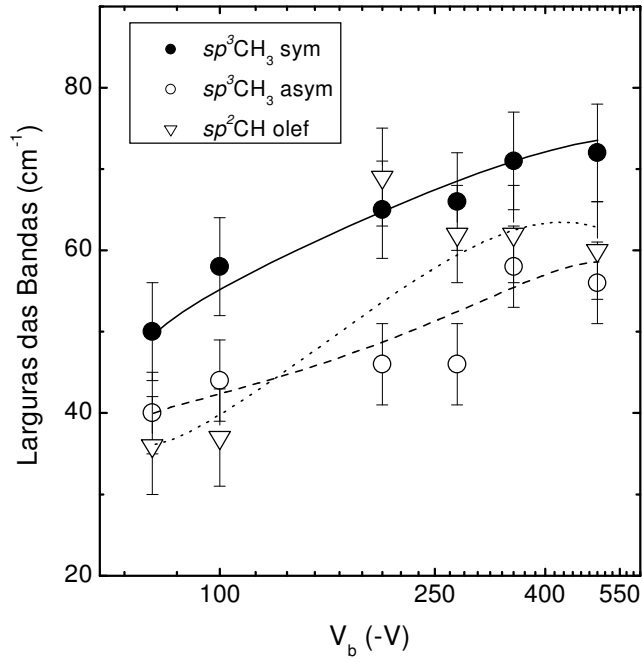


Figura 6.22 – Larguras das bandas de filmes depositados à alta temperatura do substrato (HT) e em atmosferas de 2%  $CH_4$  + 98% Ar em função de  $V_b$ . As linhas são uma guia para os olhos.

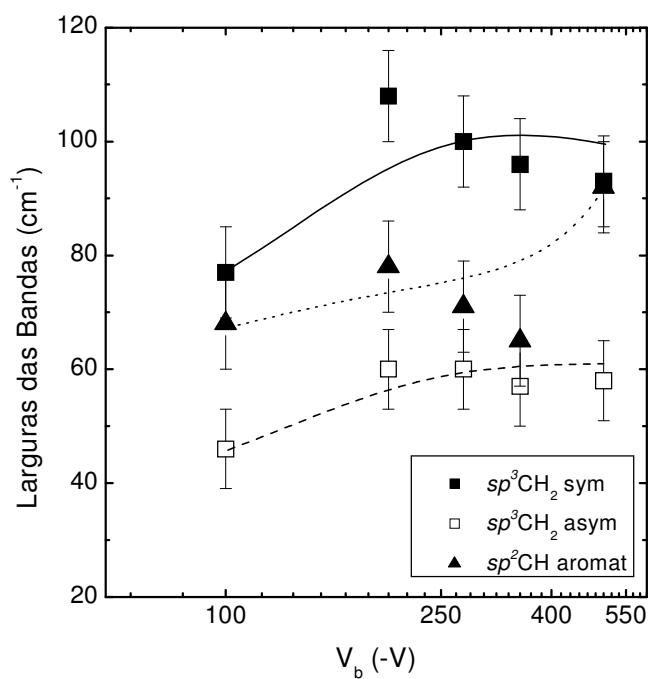
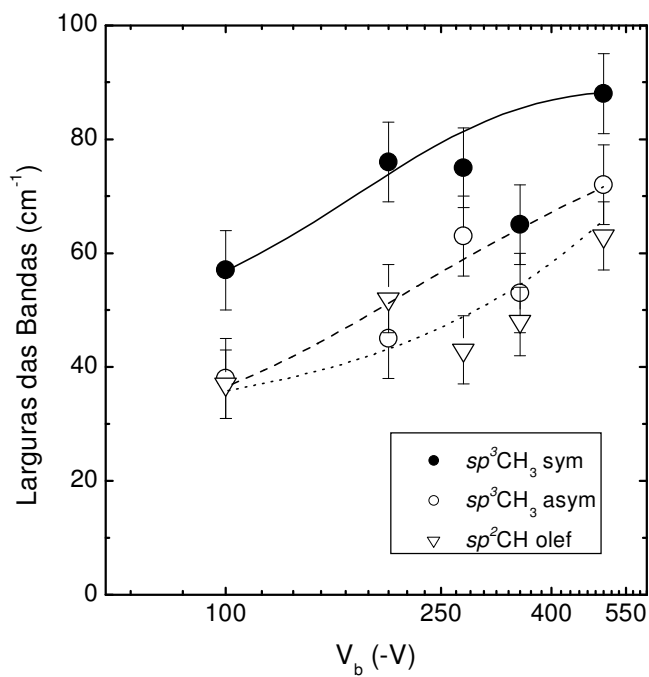
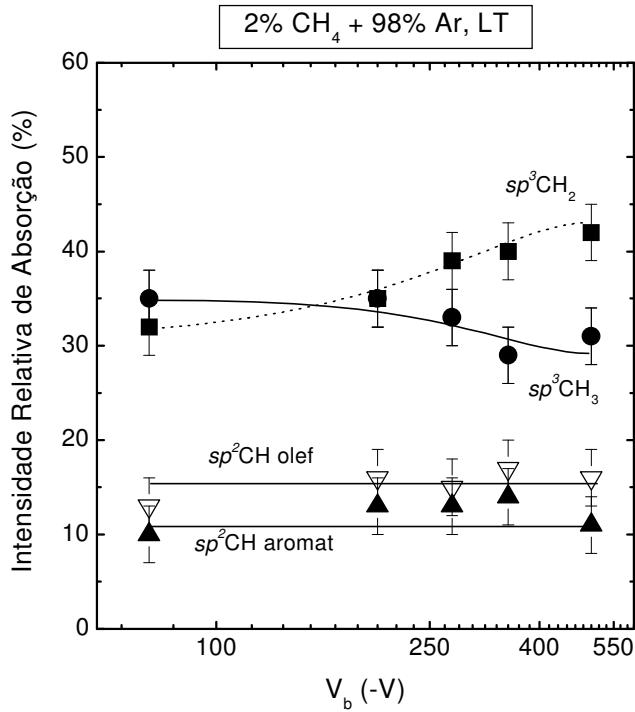


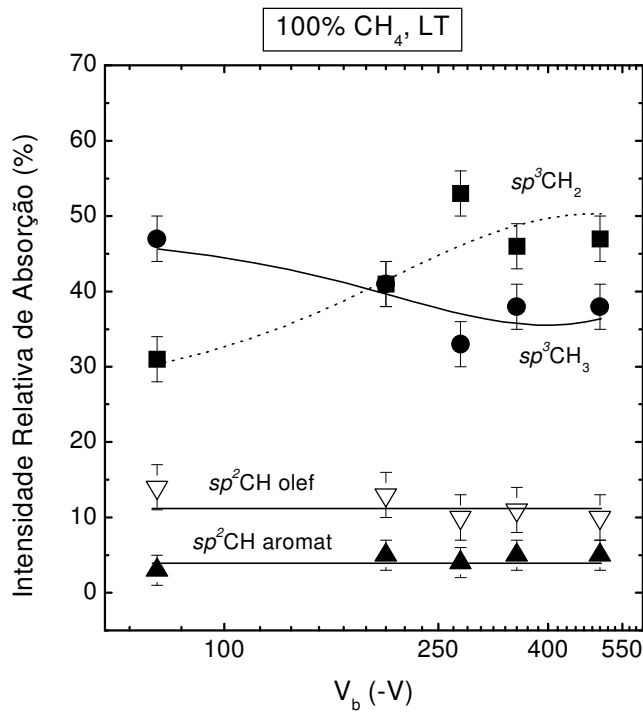
Figura 6.23 – Larguras das bandas de filmes depositados à alta temperatura do substrato (HT) e em atmosferas de 100% CH<sub>4</sub> em função de  $V_b$ . As linhas são uma guia para os olhos.

Nas Figuras 6.24 e 6.25 são apresentados os resultados obtidos da análise das intensidades relativas de cada banda dos filmes depositados à baixa (LT) e à alta (HT) temperatura do substrato e em atmosferas de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar e 100% CH<sub>4</sub>, respectivamente, em função de  $V_b$ . Da mesma forma que foi feito na análise apresentada na Figura 5.12 para os filmes depositados à temperatura ambiente (RT), as áreas dos modos simétricos e assimétricos de uma mesma configuração C-H foram somados. Nas três figuras observa-se o mesmo comportamento, um aumento na contribuição do modo  $sp^3CH_2$ , enquanto um decréscimo do modo  $sp^3CH_3$  para tensões de autopolarização maiores que -200 V. A diminuição dos grupos metila (CH<sub>3</sub>) e o aumento dos grupos metileno (CH<sub>2</sub>) sugerem a transição de filmes poliméricos, obtidos para valores pequenos de  $V_b$ , para filmes do tipo DLC depositados com  $V_b$  maiores que -200 V. Um comportamento similar tem sido relatado por Ristein e colaboradores [60] para filmes a-C:H depositados a diferentes tensões de autopolarização.

Das Figuras 5.12, 6.24 e 6.25 pode-se observar que existem diferenças entre os gráficos obtidos para as intensidades relativas das bandas, quando comparados em função da temperatura do substrato. Quando os filmes são depositados à HT, observa-se que a diferença entre as intensidades relativas dos grupos  $sp^3CH_3$  e dos grupos  $sp^3CH_2$  é mais marcada. Ao contrário, para os filmes depositados com o substrato à LT e à RT, a diferença entre ambos grupos é menor. Para facilitar a comparação entre os resultados obtidos para as intensidades relativas das bandas determinadas nos filmes depositados à RT e à HT do substrato, na Figura 6.25 são apresentados em cor vermelha os resultados determinados na análise à RT das bandas  $sp^3CH_2$  e  $sp^3CH_3$  (apresentados anteriormente na Figura 5.12). Pode-se observar que as intensidades relativas da banda  $sp^3CH_2$  são maiores para os filmes depositados à HT, enquanto as intensidades relativas da banda  $sp^3CH_3$  são menores. Estas diferenças podem estar associadas à quantidade de hidrogênio ligado presente nos filmes. Os filmes depositados à RT apresentam características similares aos obtidos à LT. Para  $V_b = -200$  V já é observada uma diferença nas intensidades relativas determinadas, que para os filmes depositados à LT só é observada para  $V_b = -275$  V. Dos resultados obtidos se pode sugerir que a transição de filmes do tipo polimérico para filmes do tipo DLC acontece para  $V_b$  maiores, quando os filmes são depositados a 250 K.

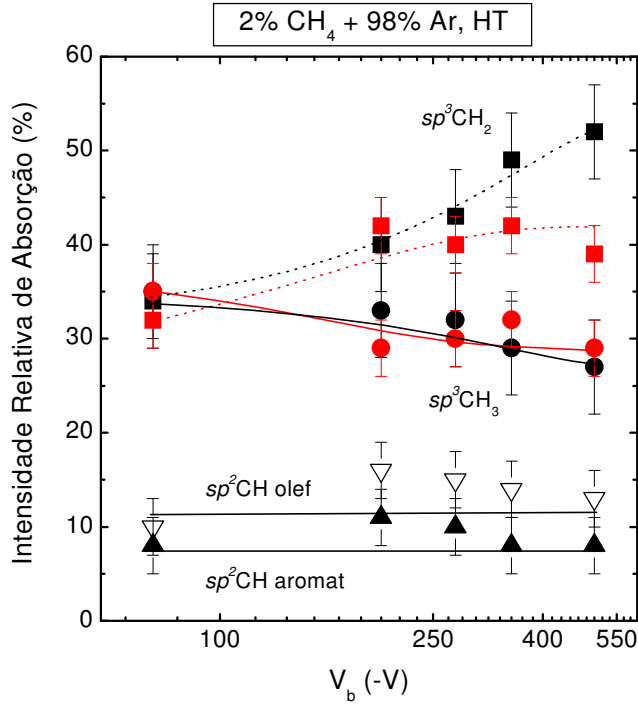


a)

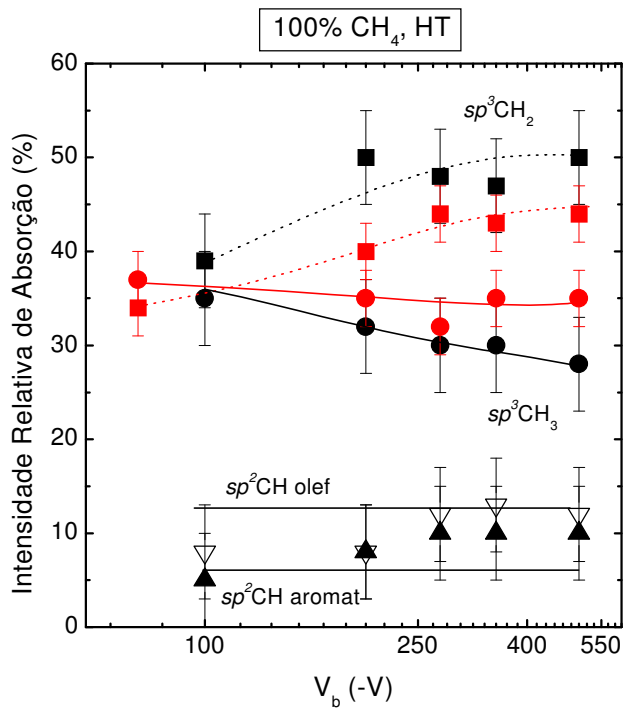


b)

Figura 6.24 – Intensidades relativas das bandas de filmes depositados à baixa temperatura do substrato (LT) e em atmosferas de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar (a) e 100% CH<sub>4</sub> (b) em função de V<sub>b</sub>. As linhas são uma guia para os olhos.



a)



b)

Figura 6.25 – Intensidades relativas das bandas de filmes depositados à alta temperatura do substrato (HT) e em atmosferas de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar (a) e 100% CH<sub>4</sub> (b) em função de V<sub>b</sub>. Em cor vermelha são apresentados os resultados obtidos para os filmes depositados à RT. As linhas são uma guia para os olhos.



Na Figura 6.26 são apresentados os resultados obtidos para as intensidades integradas das bandas do modo de estiramento dos filmes depositados nas três temperaturas do substrato (LT, RT e HT) e em atmosferas de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar e 100% CH<sub>4</sub> em função de  $V_b$ . Da figura observa-se que a intensidade integrada diminui em função da tensão de autopolarização para todas as séries estudadas. Estas medidas referem-se ao hidrogênio ligado ao carbono e revelam a mesma tendência que as medidas de IBA, que determinam o conteúdo total do hidrogênio nos filmes. A figura mostra que o conteúdo de hidrogênio ligado ao carbono é menor nos filmes depositados à baixa temperatura do substrato. Isto sugere que o maior conteúdo de hidrogênio presente nos filmes depositados à baixa temperatura do substrato possa ser devido à presença de hidrogênio preso na estrutura de estes filmes.

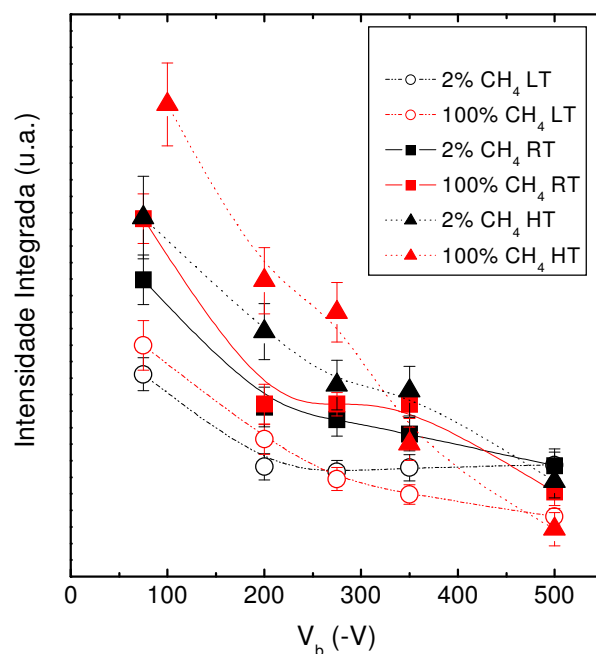


Figura 6.26 – Intensidades integradas das bandas do modo de estiramento de filmes depositados à três temperaturas do substrato (LT, RT e HT) e em atmosferas de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar e 100% CH<sub>4</sub> em função de  $V_b$ . As linhas são guias para os olhos.

### 6.3.3.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos filmes depositados com pressão parcial de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar e 100% CH<sub>4</sub> à baixa (LT) e à alta temperatura (HT) do substrato para diferentes tensões de autopolarização são mostrados nas Figuras 6.27 e 6.28, respectivamente. Os espectros apresentam duas bandas sobrepostas conhecidas como bandas *D* e *G*, observadas nos filmes de a-C:H. Os espectros Raman dos filmes depositados à temperatura ambiente (RT) já foram apresentados na Figura 5.14. É possível observar um aumento da intensidade da banda *D* com o aumento da tensão de autopolarização. Das figuras pode-se observar que os espectros Raman medidos nos filmes depositados com o substrato a 420 K são diferentes dos obtidos nos outros substratos a temperaturas mais baixas. Isto se deve a que as medidas dos espectros da série de HT foram realizadas utilizando um laser com comprimento de onda de 633 nm, enquanto as outras foram realizadas usando um laser de 488 nm. Não é possível, portanto, fazer uma comparação direta entre os resultados obtidos.

Nas Figuras 6.29 a 6.33 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 de ambas bandas em função da tensão de autopolarização para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas. Das figuras pode-se observar que todos os gráficos apresentam o mesmo comportamento. Observa-se, que a razão das intensidades das bandas *D* e *G*,  $I_D/I_G$ , aumenta, ao passo que as posições dos centros 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  $V_b$ .

Para as três temperaturas do substrato estudadas foi observado 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 as indicações deste comportamento. Esta grafitização dos filmes sugere uma diminuição da razão  $sp^3/sp^2$  com  $V_b$ .

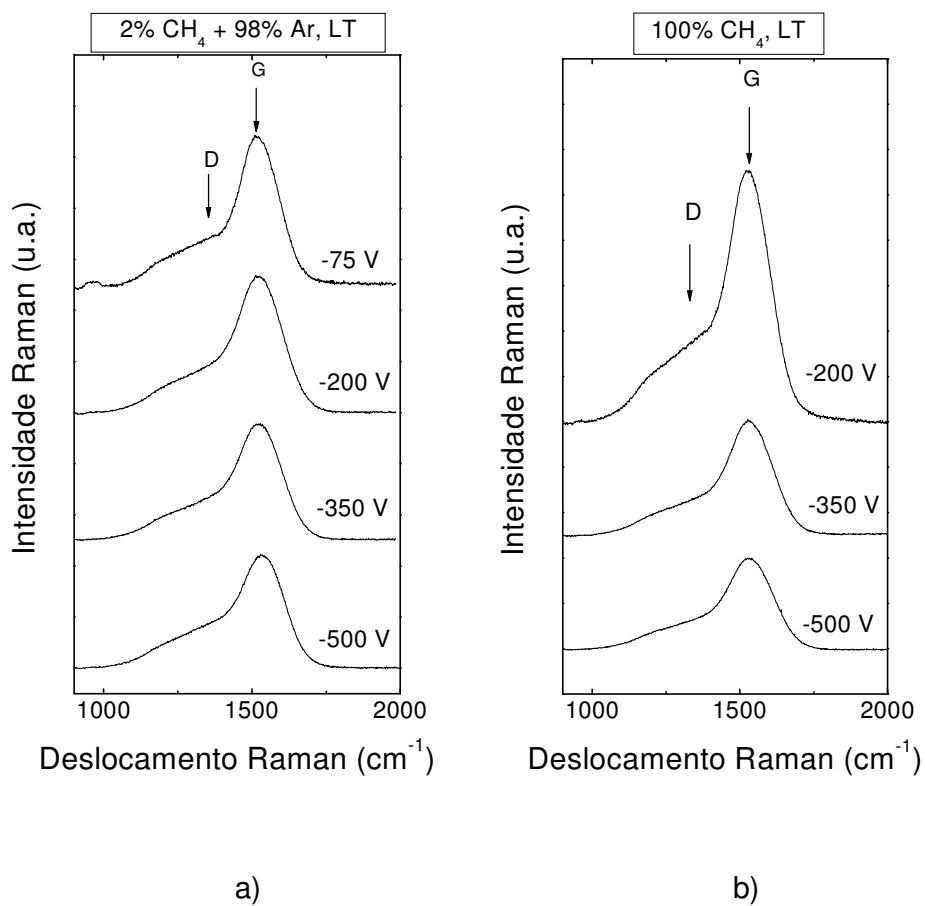


Figura 6.27 - Espectros Raman obtidos dos filmes depositados com pressão parcial de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar (a) e 100% CH<sub>4</sub> (b) à baixa temperatura do substrato (LT) para diferentes tensões de autopolarização. As setas indicam a posição dos picos *D* e *G*.

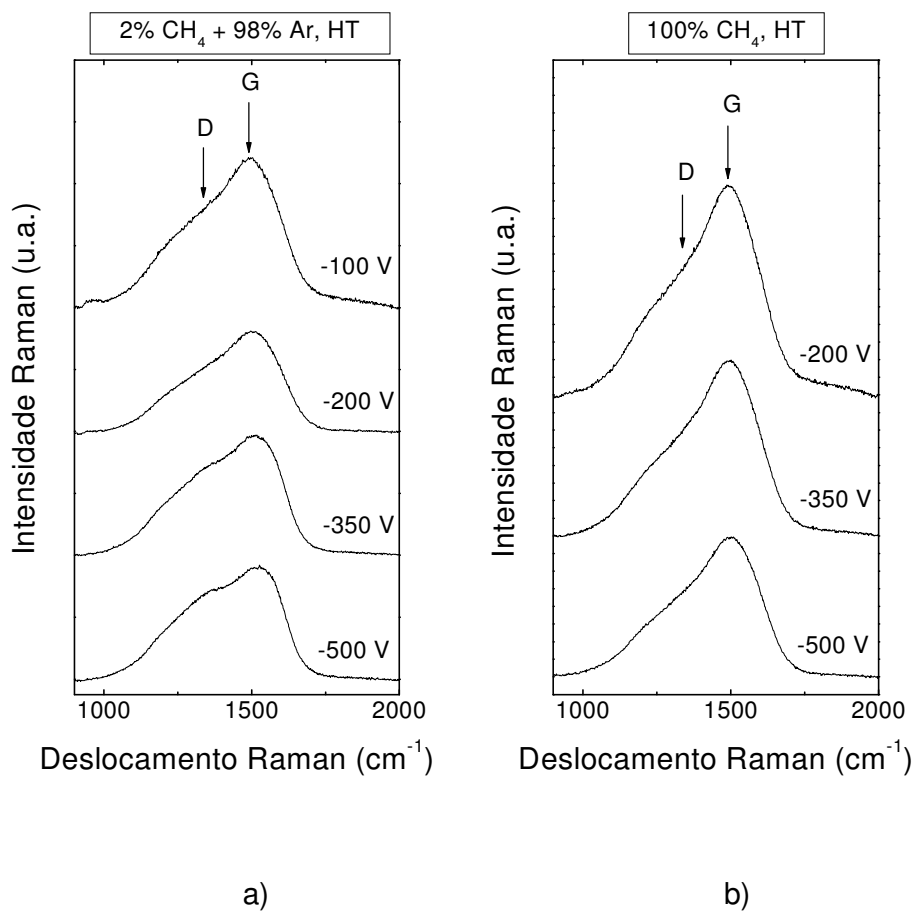


Figura 6.28 - Espectros Raman obtidos dos filmes depositados com pressão parcial de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar (a) e 100% CH<sub>4</sub> (b) à alta temperatura do substrato (HT) para diferentes tensões de autopolarização. As setas indicam a posição dos picos D e G.

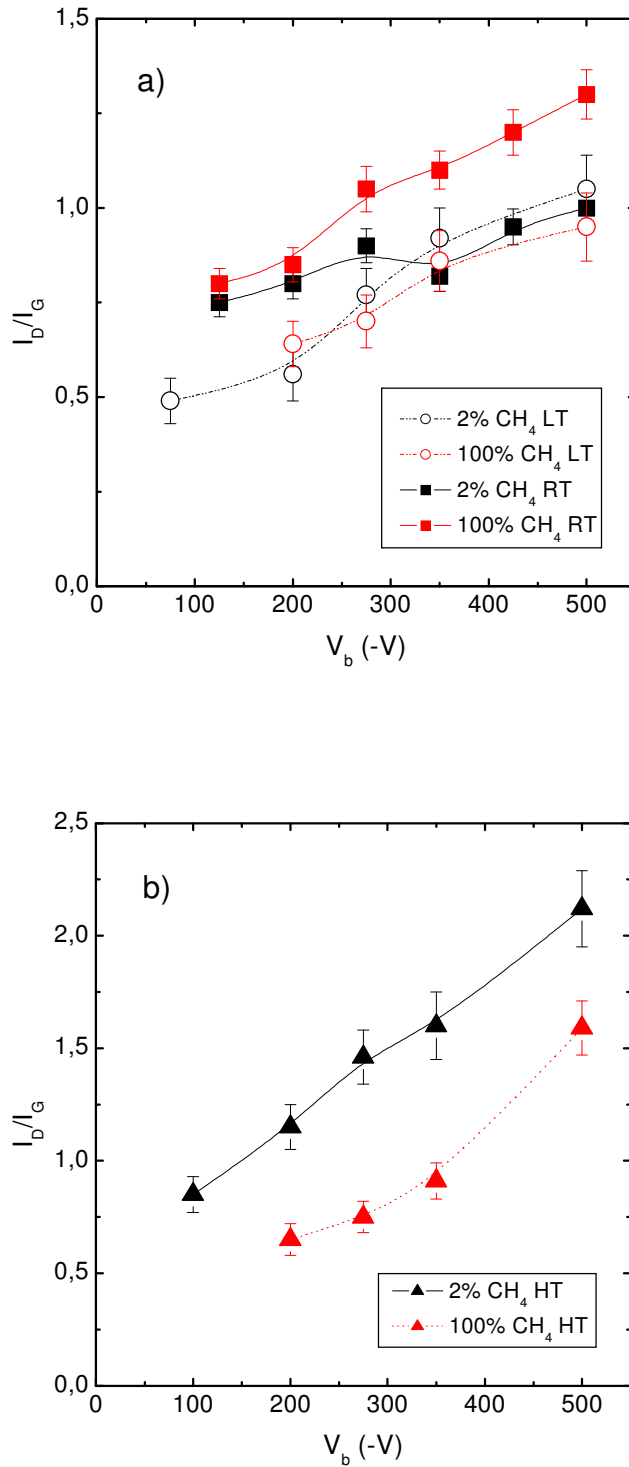


Figura 6.29 – Razão das intensidades das bandas *D* e *G*,  $I_D/I_G$ , em função de  $V_b$  para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas: a) LT e RT; b) HT. As linhas são guias para os olhos.

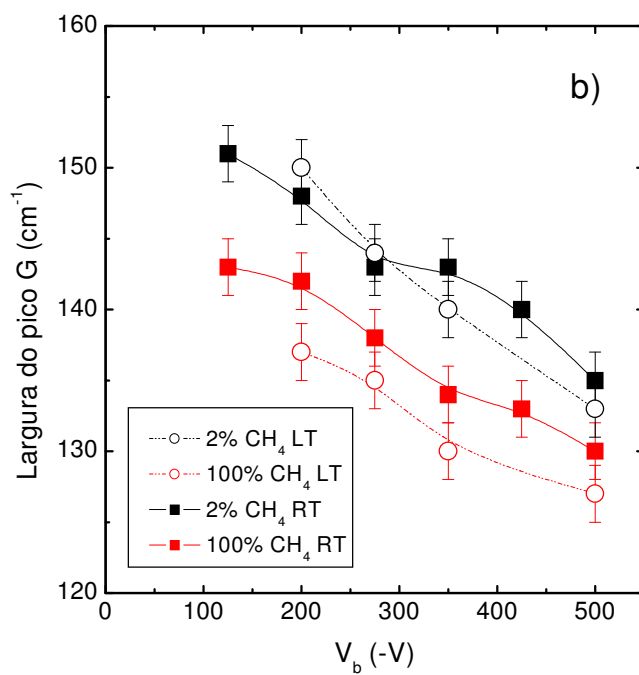
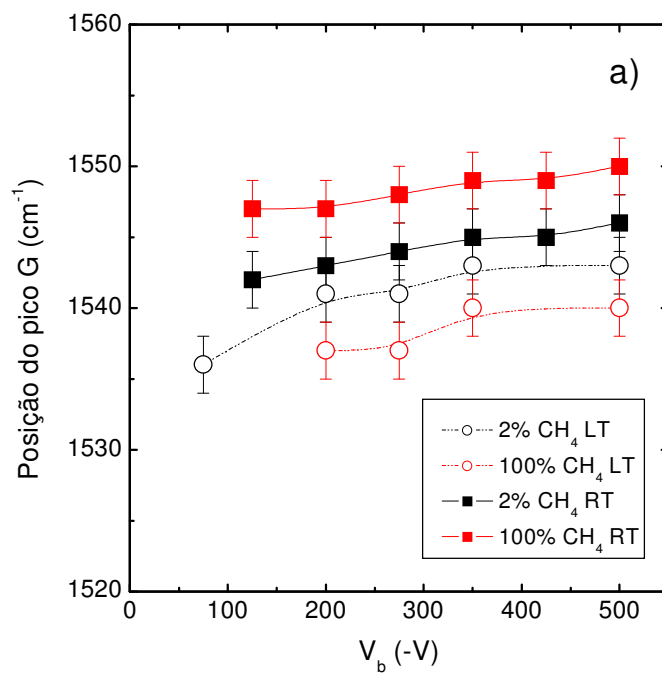


Figura 6.30 - Posição (a) e largura (b) da banda G em função de V<sub>b</sub> para LT e RT do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas. As linhas são guias para os olhos.

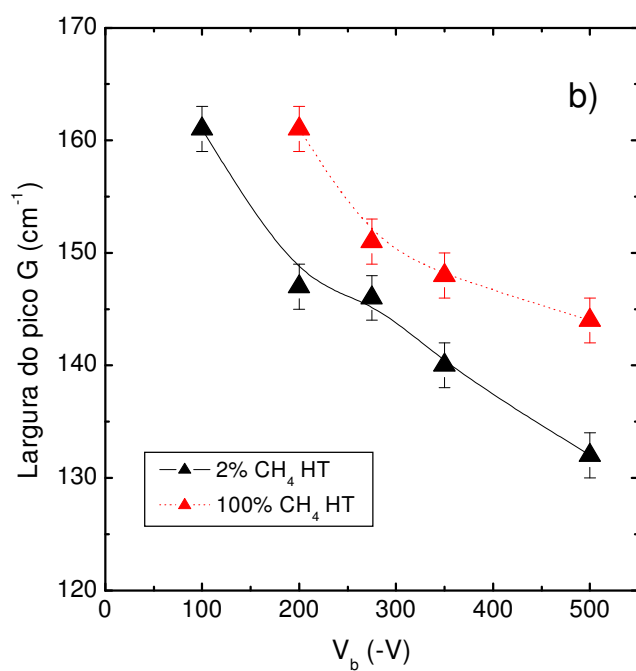
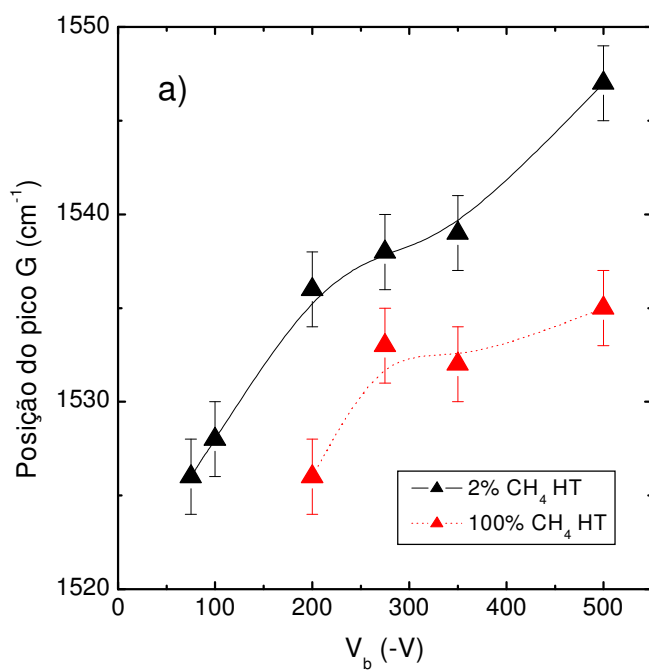


Figura 6.31 – Posição (a) e largura (b) da banda G em função de  $V_b$  para HT do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas. As linhas são guias para os olhos.

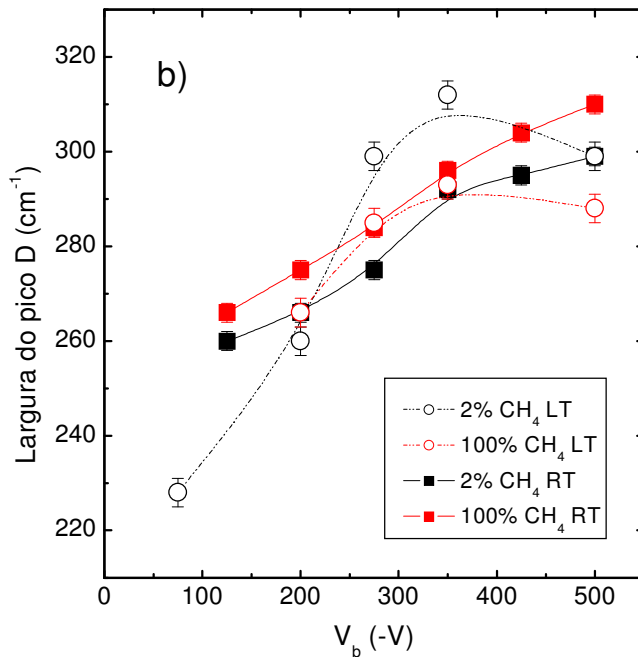
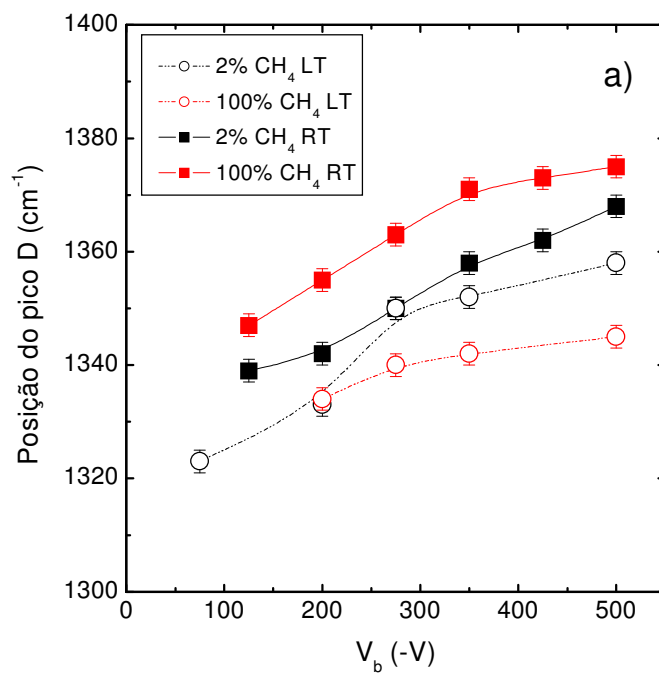


Figura 6.32 – Posição (a) e largura (b) da banda *D* em função de  $V_b$  para LT e RT do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas. As linhas são guias para os olhos.



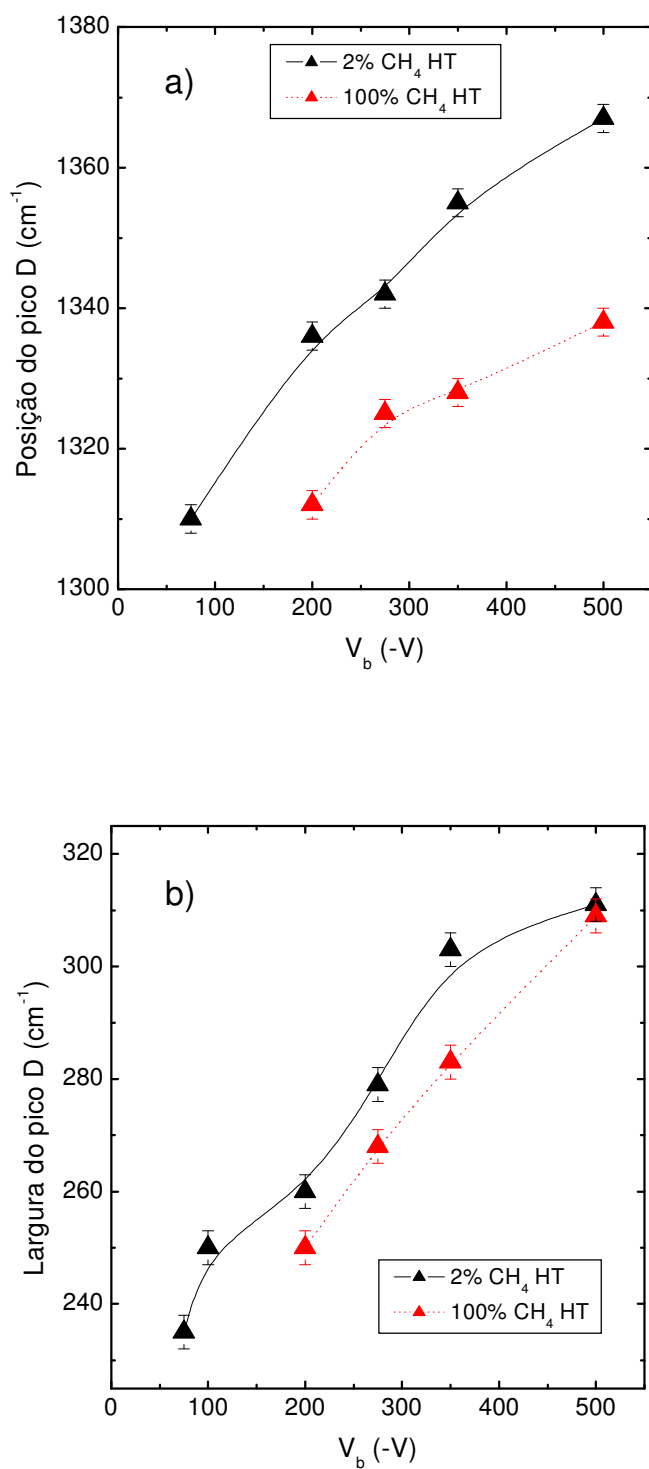


Figura 6.33 – Posição (a) e largura (b) da banda  $D$  em função de  $V_b$  para HT do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas. As linhas são guias para os olhos.

### 6.3.4. Propriedades Mecânicas

#### 6.3.4.1. Tensão Interna

Na Figura 6.34 são mostrados os valores da tensão interna compressiva dos filmes depositados em função da tensão de autopolarização para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas. Da Figura 6.34 se pode observar que todas as curvas apresentam um máximo, situado aproximadamente entre  $-100$  e  $-200$  V nos filmes depositados em atmosferas de  $2\% \text{ CH}_4 + 98\% \text{ Ar}$  e em aproximadamente entre  $-250$  e  $-350$  V nos filmes depositados em atmosferas precursoras de  $100\% \text{ CH}_4$ . A presença desse máximo nos filmes de a-C:H depositados por PECVD é explicada pelo modelo de deposição dos filmes de subimplantação iônica e tinha sido observado em trabalhos anteriores [22,23,26,50]. O deslocamento do valor máximo da tensão para tensões de autopolarização maiores em atmosferas de  $100\% \text{ CH}_4$ , pode ser explicado devido ao fato de que em nosso trabalho a pressão de trabalho  $13 \text{ Pa}$  resulta em uma bainha do plasma com muitas colisões entre os íons e radicais neutros. Este aumento das colisões requer um valor mais elevado de  $V_b$  para atingir o mesmo efeito nas atmosferas de  $100\% \text{ CH}_4$ , provavelmente devido ao fato de que para a outra atmosfera investigada a assistência com íons de  $\text{Ar}^+$  é mais eficiente na geração de um filme com maior grau de interconectividade em sua estrutura.

Da Figura 6.34 pode-se observar que existe uma dependência da tensão interna dos filmes em função da temperatura do substrato. Os filmes depositados em substrato mantido a baixa temperatura ( $250 \text{ K}$ ) são menos tensionados. A diminuição da tensão interna desses filmes está associada à maior quantidade de hidrogênio presente nos mesmos, assim como à sua menor densidade atômica.

### 6.3.4.2. Dureza

Os resultados dos testes de dureza são apresentados na Figura 6.35 em função da tensão de autopolarização para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas. Nos filmes depositados em atmosferas altamente diluídas por Ar observa-se a presença de um máximo que tem um comportamento similar ao observado para a tensão interna. Os filmes depositados em atmosferas de 100% CH<sub>4</sub> mostram um aumento da dureza com a tensão de autopolarização, sugerindo que o máximo se desloca para valores de  $V_b$  superiores a 500 V.

Da Figura 6.35 pode-se observar que a dureza apresenta uma dependência com a temperatura do substrato no qual foram depositados. Os filmes depositados à alta temperatura do substrato (HT) apresentam valores de dureza mais elevados. Essa dependência da dureza com a temperatura do substrato já tinha sido observada antes [39]. Nos filmes depositados à baixa temperatura (LT) do substrato observa-se valores de dureza menores. Essa diminuição da dureza está associada a uma maior quantidade de hidrogênio e uma estrutura tipo polimérica. O grau de interconectividade desta estrutura é certamente menor do que o verificado para filmes depositados a temperaturas mais altas. A dependência da dureza dos filmes com a temperatura do substrato determinada é observada para as duas atmosferas precursoras utilizadas na deposição dos filmes: 100% CH<sub>4</sub> e 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar.

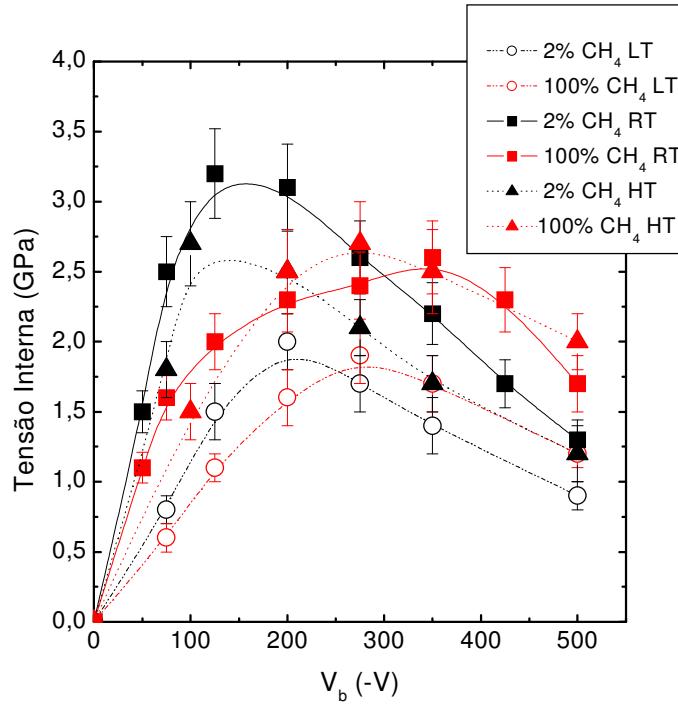


Figura 6.34 – Tensão interna dos filmes em função de  $V_b$  para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas. As linhas são guias para os olhos.

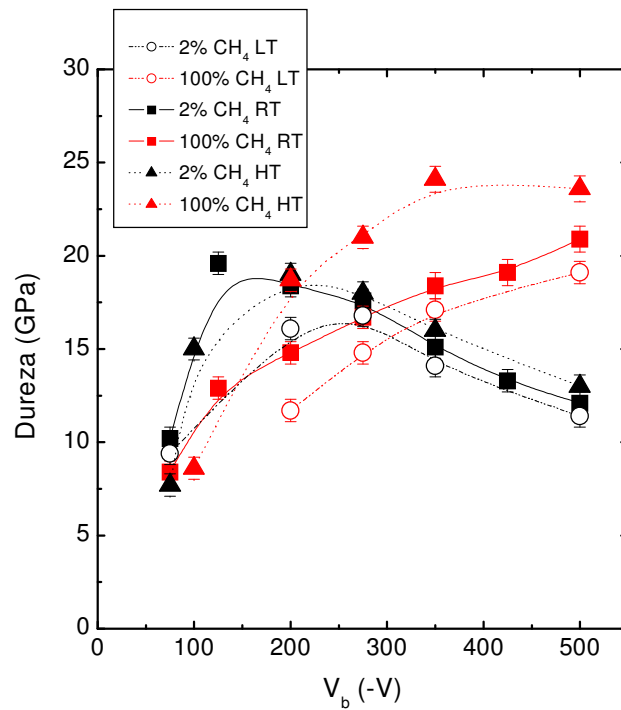


Figura 6.35 - Dureza em função de  $V_b$  para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas. As linhas são guias para os olhos.

### 6.3.5. Caracterização Superficial

#### 6.3.5.1 Medida do Ângulo de Contato

Os resultados da medida do ângulo de contato em função da tensão de autopolarização para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas são apresentados na Figura 6.36. Da figura pode-se observar que os maiores ângulos de contato correspondem aos filmes depositados com atmosfera de 100% CH<sub>4</sub>. É possível que os valores maiores de ângulo de contato obtidos para filmes depositados em atmosferas de 100% CH<sub>4</sub> são devido à presença maior de H no filme, passivando a superfície. Estes filmes apresentam uma energia superficial menor, uma vez que a energia superficial do filme é inversamente proporcional à medida do ângulo de contato. Da figura observa-se que existe uma dependência do ângulo de contacto com a temperatura do substrato. Os filmes depositados à baixa temperatura do substrato apresentam ângulos de contacto maiores, e por conseguinte uma energia superficial menor.

Dos resultados obtidos em nosso trabalho pode-se sugerir que filmes que apresentam características de filmes poliméricos (para  $V_b$  menores que  $-150$  V), correspondem a ângulos de contato menores, ao contrário do observado por Kim e colaboradores [82] que relataram 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 associaram as propriedades destes filmes ao fato da superfície dos filmes ser muito lisa e à presença de grupos CH<sub>3</sub> na superfície dos mesmos. 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 carácter gráfico mais acentuado, já que apresentam maior razão  $I_D/I_G$  e banda  $G$  mais estreita [49].

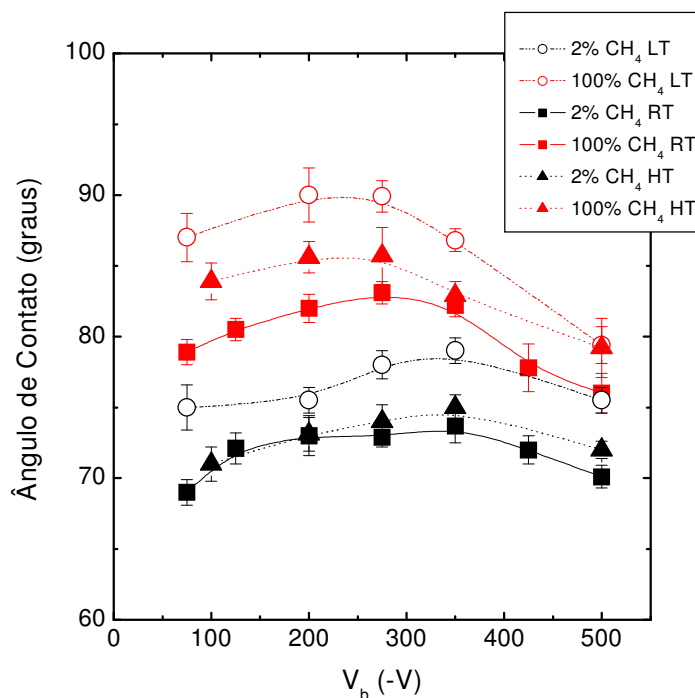


Figura 6.36 – Ângulo de contato em função da tensão de autopolarização para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas. As linhas são guias para os olhos.

### 6.3.5.2 Topografia e Rugosidade

A morfologia da superfície dos filmes de a-C:H em função da pressão parcial de Ar e CH<sub>4</sub>, da tensão de autopolarização e da temperatura do substrato foi investigada utilizando a Microscopia de Força Atômica (AFM). A topografia e a rugosidade da superfície dos filmes foram determinadas utilizando um microscópio de força atômica *NanoscopeIIIa* da Digital Instruments do Departamento de Física da PUC-Rio. As imagens da topografia da superfície dos filmes foram adquiridas em uma área de 2  $\mu\text{m}^2$ , sendo o microscópio operado no modo de “*tapping*” e usando uma ponta de Si.

Os resultados da rugosidade dos filmes em função da tensão de autopolarização, da temperatura do substrato e da atmosfera precursora são

apresentados na Figura 6.37. Pode-se observar que a rugosidade quadrática média (rms) diminui, de aproximadamente 0,4 nm para aproximadamente 0,15 nm, quando a tensão de autopolarização aumenta. A queda do valor da rugosidade, entretanto, é abrupta, notando-se dois regimes bem definidos com valores da rugosidade bem distintos (ver Figura 6.37). Este comportamento é observado tanto nos filmes depositados em atmosferas de 100% CH<sub>4</sub>, como nos filmes depositados utilizando a atmosfera precursora de metano altamente diluída com Ar (98% Ar) e para diferentes temperaturas do substrato. Por outro lado, pode-se observar que esta transição parece ser favorecida tanto com a presença de íons de Ar, como com o aumento da temperatura do substrato, já que ocorrem para menores tensões de autopolarização.

Nas Figuras 6.38 a 6.40 são apresentadas imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica para atmosferas de 100% CH<sub>4</sub> e de 2% CH<sub>4</sub> + 98% Ar para  $V_b = -75$  V e  $-500$  V à RT (Figuras 6.38 e 6.39), assim como para  $V_b = -200$  V à RT e HT (Figura 6.40), respectivamente. Das imagens podemos observar como a rugosidade diminui com o aumento de  $V_b$ .

Deve-se notar aqui que a rugosidade está diretamente relacionada à variação de alturas de uma superfície. Isto nos diz que duas superfícies com mesma rugosidade podem ainda ser bem diferentes. Para podermos realizar uma comparação entre as mesmas precisamos fazer uma análise mais detalhada das superfícies. Para tal realizamos uma análise das frequências espaciais presentes na superfície.

Uma superfície real frequentemente mostra um comportamento fractal [88]. A dimensão fractal ( $d$ ) pode ser obtida a partir da densidade do espectro de potências

$$d = 3 - \alpha \quad (6.1)$$

onde  $\alpha$  é o expoente de rugosidade.

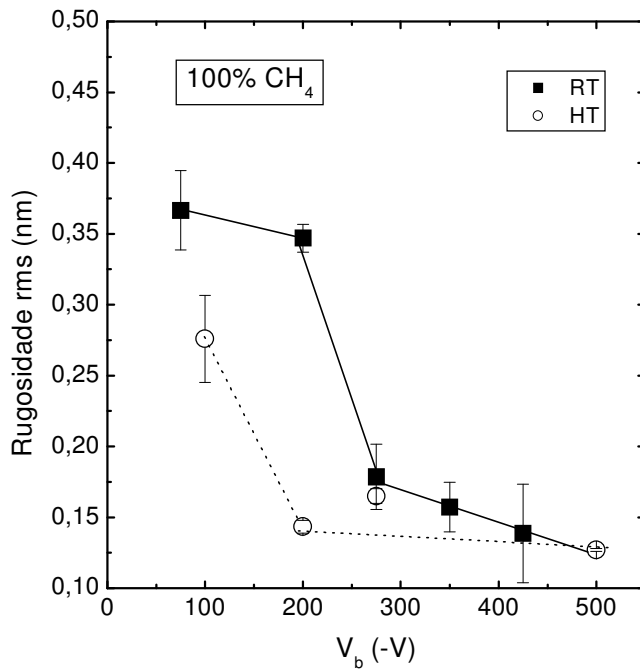
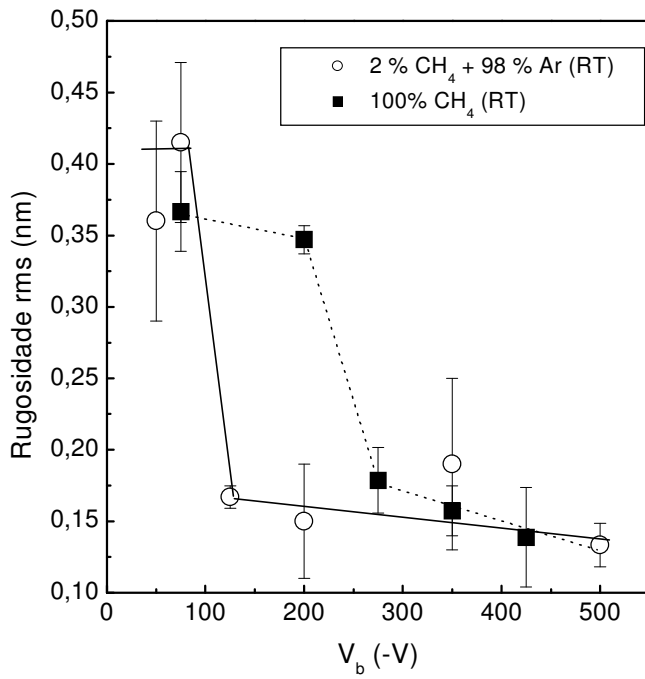
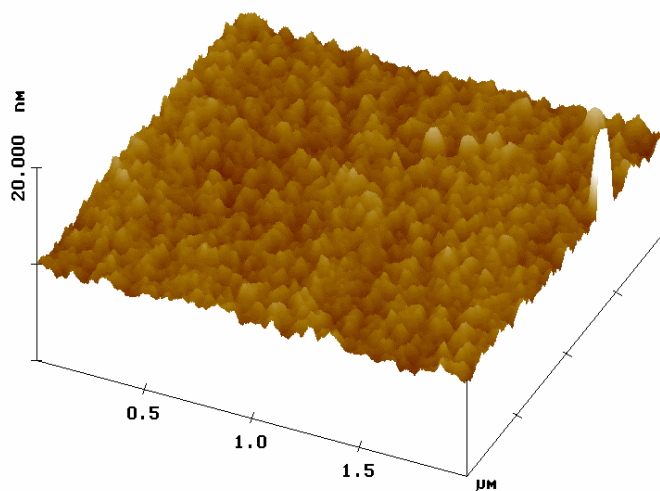
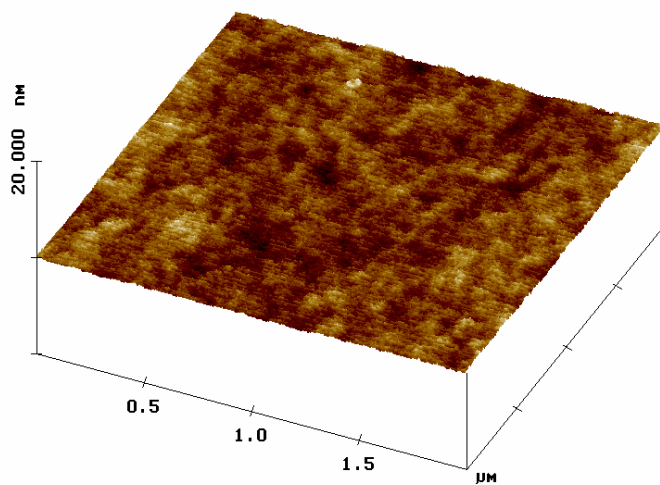


Figura 6.37 – Rugosidade dos filmes em função da tensão de autopolarização, da temperatura do substrato e da atmosfera precursora. As linhas são guias para os olhos.



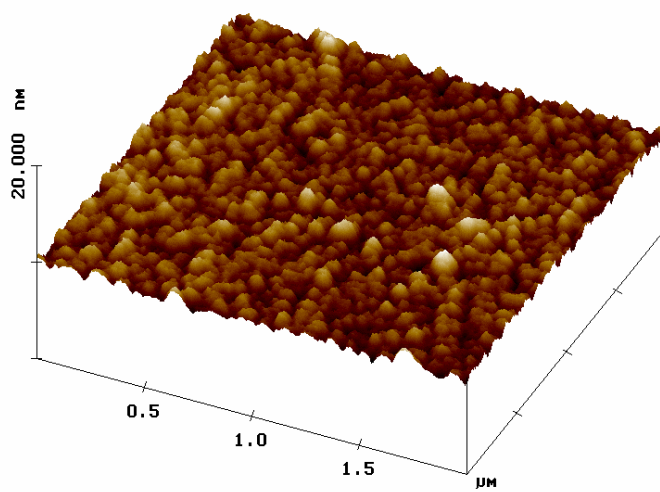


$V_b = -75 \text{ V}$

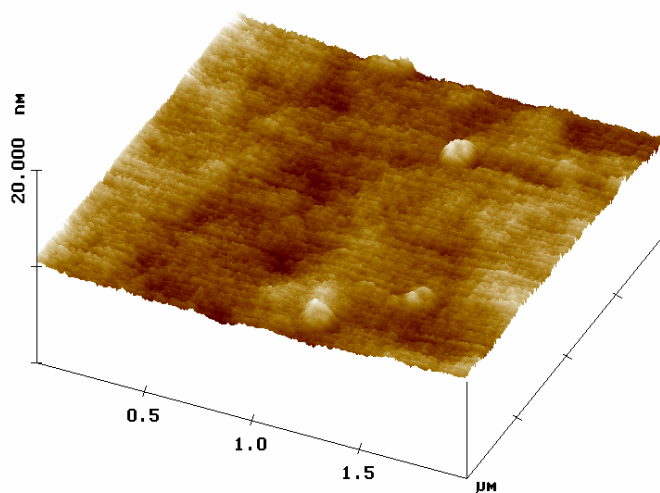


$V_b = -500 \text{ V}$

Figura 6.38 - Imagens topográficas obtidas por AFM nos filmes depositados com atmosfera de metano altamente diluída por argônio (98% Ar) para  $V_b = -75 \text{ V}$  e  $-500 \text{ V}$ .

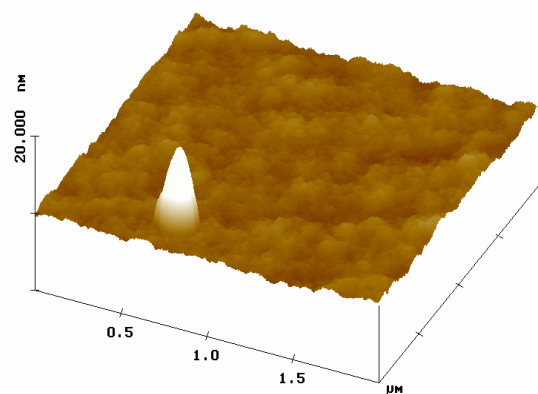


$V_b = -75 \text{ V}$



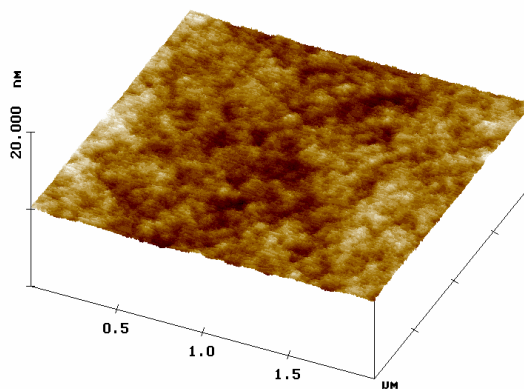
$V_b = -500 \text{ V}$

Figura 6.39 - Imagens topográficas obtidas por AFM nos filmes depositados com atmosfera de metano puro para  $V_b = -75 \text{ V}$  e  $-500 \text{ V}$ .



100% CH<sub>4</sub>, RT

2% CH<sub>4</sub>, RT



100% CH<sub>4</sub>, HT

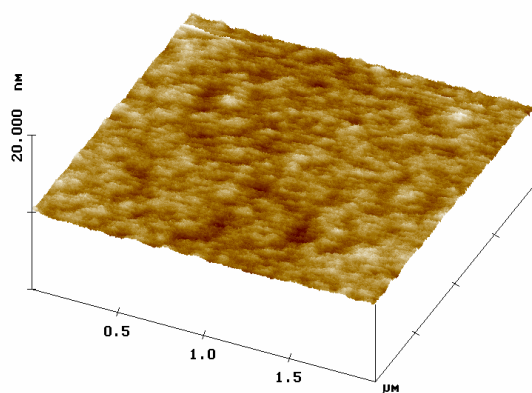


Figura 6.40 - Imagens topográficas obtidas por AFM nos filmes depositados com atmosferas de metano puro e altamente diluídas com Ar para a RT e HT e  $V_b = -200$  V.

A densidade do espectro de potências ( $P(f)$ ) é definida como:

$$P(f) = |F(f)|^2 = R^2(f) + I^2(f) \quad (6.2)$$

onde  $F(f)$  é a transformada de Fourier e  $R(f)$  e  $I(f)$  suas partes real e imaginária, respectivamente. Para uma superfície temos que:

$$P(f) = f^{-(1+H_{P(f)})} \quad (6.3)$$

$$\text{Onde: } H_{P(f)} = 7 - 2d \quad (6.4)$$

E a dimensão fractal pode ser expressa como:

$$d = 4 + (\log P(f) / 2 \log f) \quad (6.5)$$

Usando o programa da AFM Nanoscope IIIa Digital Instruments, que permite obter a densidade do espectro de potência bidimensional, é possível obter os parâmetros descritos anteriormente. Isto permite revelar as características periódicas da superfície, obtendo uma representação gráfica de como as frequências correspondentes são distribuídas. Nas Figuras 6.41 a 6.43 são apresentados os gráficos da densidade do espectro de potências para os filmes depositados com tensões de autopolarização de  $-75$  V /  $-100$  V e  $-500$  V para as três condições estudadas: 2% CH<sub>4</sub> RT; 100% CH<sub>4</sub> RT e 100% CH<sub>4</sub> HT. Destes ajustes foi possível determinar os valores de  $H_{P(f)}$ ,  $d$  e  $\alpha$ , respectivamente, para todos os filmes analisados. Na Figura 6.44 são apresentados os expoentes de rugosidade  $\alpha$  determinados em função da tensão de autopolarização para as três condições estudadas: 2% CH<sub>4</sub> RT; 100% CH<sub>4</sub> RT e 100% CH<sub>4</sub> HT. Da Figura 6.44 observa-se que  $\alpha$  depende de  $V_b$ , diminuindo desde valores iguais a 1 para  $V_b$  menores que 100 V, até valores próximos de 0 quando  $V_b$  alcança  $-500$  V. A diminuição de  $\alpha$  não é contínua, acontecendo uma queda abrupta do valor de  $\alpha = 1$  para 0,5, continuando uma diminuição mais suave até chegar a valores perto de 0 para  $V_b$  da ordem de  $-500$  V.

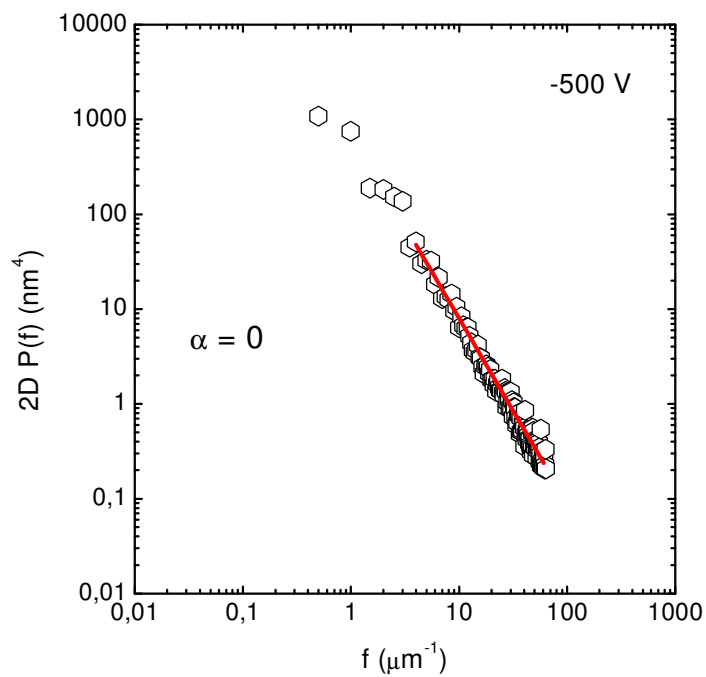
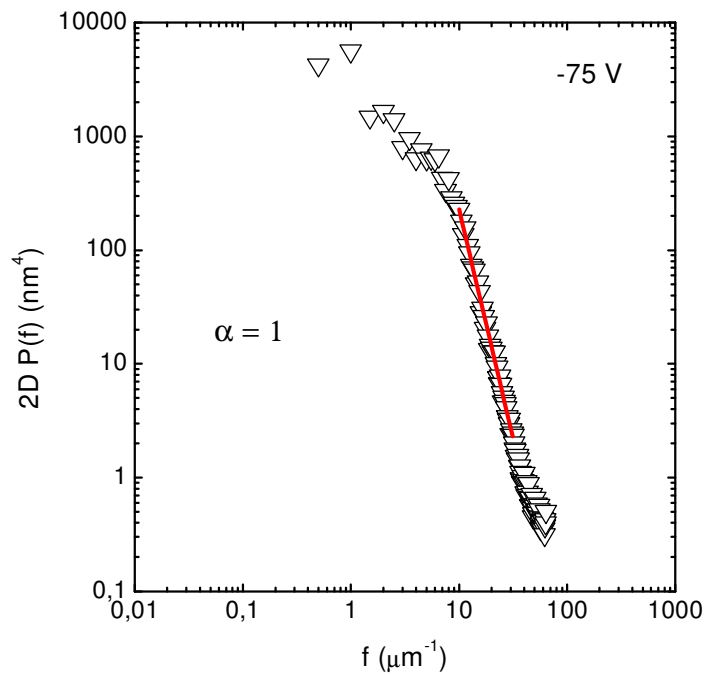


Figura 6.41 – Densidade do espectro de potência dos filmes depositados com atmosfera de 2% metano à RT para  $V_0 = -75 \text{ V}$  e  $-500 \text{ V}$ .

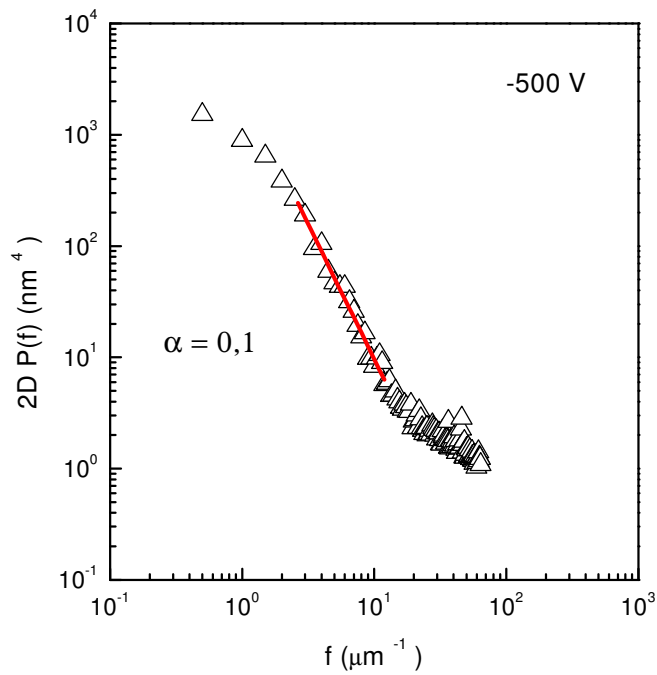
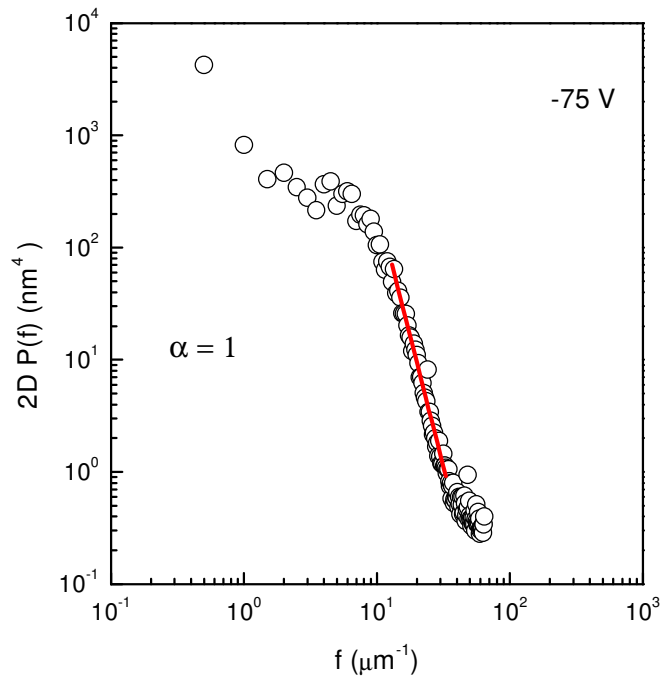


Figura 6.42 – Densidade do espectro de potência dos filmes depositados com atmosfera de metano puro à RT para  $V_b = -75 \text{ V}$  e  $-500 \text{ V}$ .

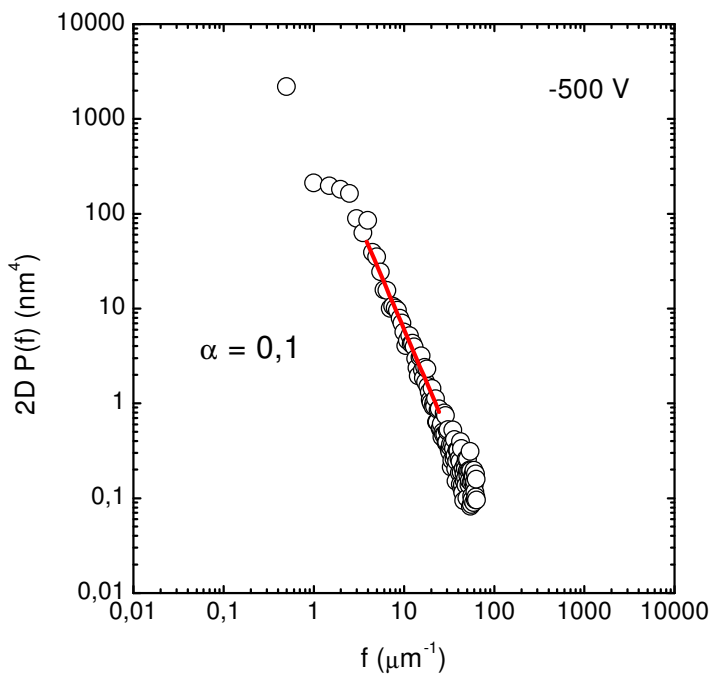
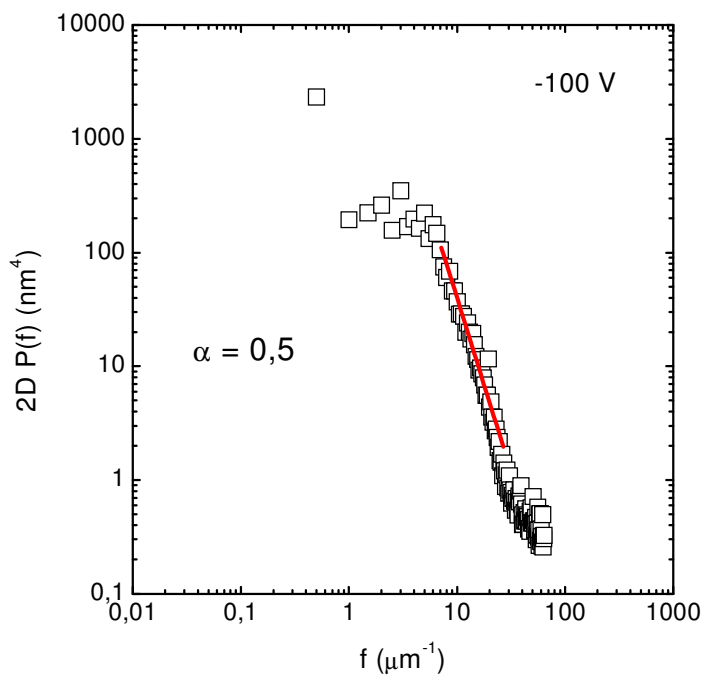


Figura 6.43 – Densidade do espectro de potência dos filmes depositados com atmosfera de metano puro à HT para  $V_b = -100$  V e  $-500$  V.

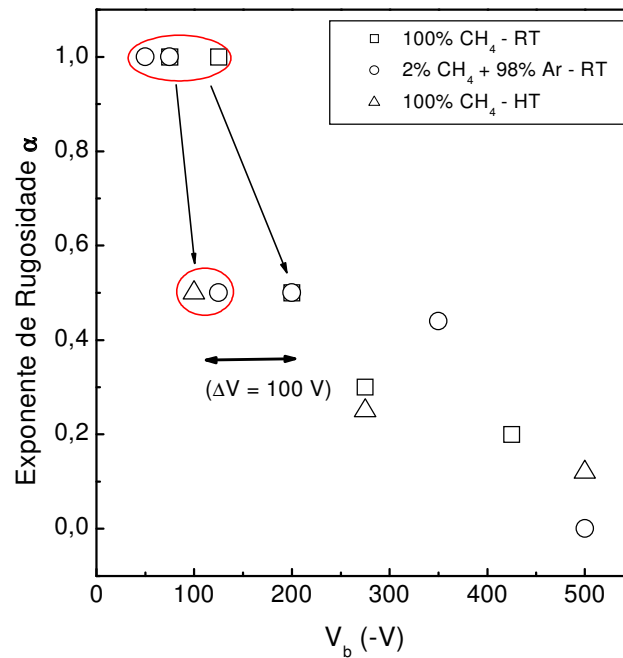


Figura 6.44 – Exponente de rugosidade em função da tensão de autopolarização para as três condições estudadas: 2% CH<sub>4</sub> RT; 100% CH<sub>4</sub> RT e 100% CH<sub>4</sub> HT.

A evolução da morfologia dos filmes finos pode mostrar relações de escala que estão ligadas aos mecanismos de crescimento que acontecem durante a deposição dos filmes [89]. Estes mecanismos de crescimento podem ser classificados de acordo com seus expoentes de escala:  $\alpha$  - expoente de rugosidade e  $\beta$  - expoente de crescimento.

Na literatura [89,90], são relatados três mecanismos principais de deposição para filmes dependendo dos valores calculados para os expoentes  $\alpha$  e  $\beta$ . O mecanismo mais simples é chamado de deposição aleatória (RD – “*Random Deposition*”). Neste mecanismo os radicais que chegam à superfície do filme são a ela incorporados, sem que nenhum outro processo de acomodação esteja presente. Neste caso, têm sido relatados valores de  $\beta = 0,5$ , entanto  $\alpha$  é indefinido [90].



Um segundo mecanismo, no qual os radicais que chegam à superfície do filme se difundem instantaneamente para posições vizinhas é chamada de deposição aleatória com difusão (RDD – “*Random Deposition with surface Diffusion*”). Para este tipo de mecanismo, simulações têm revelado que  $\alpha \approx 1$  e  $\beta \approx 0,25$  [90]. O terceiro mecanismo de deposição é chamado de deposição aleatória com relaxação (RDR – “*Random Deposition with Relaxation*”). Neste mecanismo os radicais têm energia para se difundirem pela superfície do filme em formação, provocando a relaxação dos filmes, correspondendo valores de  $\alpha = \beta = 0$ . Neste caso temos as superfícies com menor rugosidade.

Segundo esta classificação, e tendo os valores determinados do expoente de rugosidade  $\alpha$  para nossos filmes, podemos sugerir que, para valores da tensão de autopolarização menores que 100 V, os filmes são depositados mediante um processo de deposição aleatória com difusão (RDD), tendo valores de  $\alpha = 1$ . Quando a tensão de autopolarização aumenta, os valores de  $\alpha$  diminuem chegando próximo de zero, acontecendo uma mudança no processo de deposição de RDD para deposição aleatória com relaxação (RDR). Estes resultados estão em concordância com os valores da rugosidade, onde acontece um decréscimo com o aumento de  $V_b$ . Da Figura 6.44 pode-se observar que a transição de um mecanismo para outro acontece para valores menores da tensão de autopolarização ( $\Delta V_b = 100$  V) para os filmes depositados tanto com a atmosfera de metano altamente diluída com argônio, como para a alta temperatura do substrato. Podendo-se afirmar que estas condições de temperatura do substrato e o regime de bombardeamento com íons de argônio, favorecem o mecanismo de RDR, e por conseguinte, a obtenção de filmes menos rugosos quando aplicamos uma menor tensão de autopolarização.