

2 Carbono Amorfo Hidrogenado

2.1. Introdução

A pesquisa e o desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de carbono com propriedades avançadas, é uma necessidade fundamental para o crescimento e o avanço das indústrias aeroespaciais, biomédicas e eletrônicas, entre outras. Um dos materiais que está sendo muito utilizado na atualidade é o chamado carbono tipo-diamante (*Diamond-like Carbon (DLC)*).

DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo que contém uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 . Este material reúne propriedades físicas e químicas muito atraentes, tais como: elevada dureza mecânica, estabilidade química, transparência no visível, baixa fricção e elevada resistência ao desgaste [4]. Os filmes de DLC estão sendo muito utilizados como revestimentos protetores em janelas óticas, discos rígidos magnéticos, peças de motores de automóveis e aviões, implantes e próteses médicas, dispositivos microeletromecânicos, etc.

O carbono pode formar uma ampla variedade de estruturas, tanto cristalinas como desordenadas, devido ao fato de poder existir em três diferentes hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp^1 . Na Figura 2.1 mostra-se uma representação esquemática das três formas de ligação do carbono [5]. Na configuração encontrada no diamante, sp^3 , cada um dos quatro elétrons de valência do carbono está em um orbital sp^3 tetragonalmente direcionado, fazendo uma ligação σ forte com o átomo adjacente [6]. A configuração típica do grafite é a sp^2 , que tem número de coordenação 3. Nela, três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais sp^2 trigonalmente direcionados, formando ligações σ com os átomos de carbono no plano. O quarto elétron encontra-se em um orbital $p\pi$, normal ao plano das ligações σ . Esse orbital forma ligações fracas π com um ou mais orbitais π vizinhos (Fig. 2.1). Na configuração sp^1 , dois elétrons de valência estão em orbitais σ , cada um formando ligações σ direcionadas ao longo do eixo x ($\pm x$). Os

outros dois elétrons são colocados em orbitais $p\pi$, direcionados nos eixos y e z (Fig. 2.1).

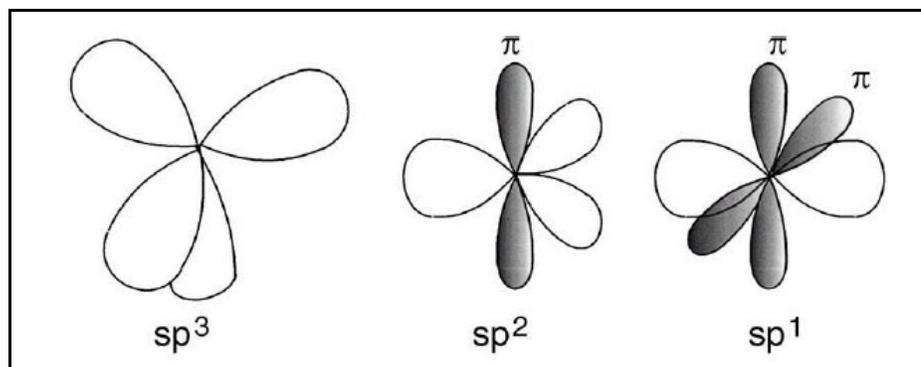


Figura 2.1 – Representação esquemática das três formas de ligação do carbono.

Os filmes de carbono amorfo (a-C) e de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), têm uma mistura de hibridizações do tipo sp^2 e sp^3 e até mesmo sp^1 , possuem algumas propriedades similares às do diamante, tais como, alta dureza e módulo elástico e são quimicamente inertes. Eles são produzidos como um filme fino isotropicamente desordenado com limites de grão não definidos. Por outro lado, são muito mais fáceis de produzir que o diamante e apresentam vantagens em diferentes aplicações.

A distribuição de várias formas de misturas amorfas no chamado diagrama de fase ternário C-H foi mostrado pela primeira vez por Jacob e Moller [7]. Na Figura 2.2 mostra-se este diagrama. Nêle podemos ver que na parte inferior esquerda se encontram filmes de a-C que apresentam estruturas de grafite desordenadas. O ângulo direito do triângulo contém dois polímeros: polietileno $(CH_2)_n$ e poliacetileno $(CH)_n$, além de ligações C-C que não formam filmes, só moléculas. No vértice superior do triângulo está o diamante.

Diversos métodos de deposição de DLC foram desenvolvido para obter filmes com maior conteúdo de hibridizações sp^3 . McKenzie [8] chamou os filmes de carbono amorfo com alta porcentagem de ligações sp^3 de carbono amorfo tetraédrico (ta-C), para diferenciá-los dos a-C com maior quantidade de átomos de

carbono com hibridização sp^2 . Utilizando o método de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD – “*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*”) podem ser obtidos materiais no centro do triângulo (a-C:H e ta-C:H). Esta técnica foi a utilizada em nossa pesquisa e será descrita mais adiante.

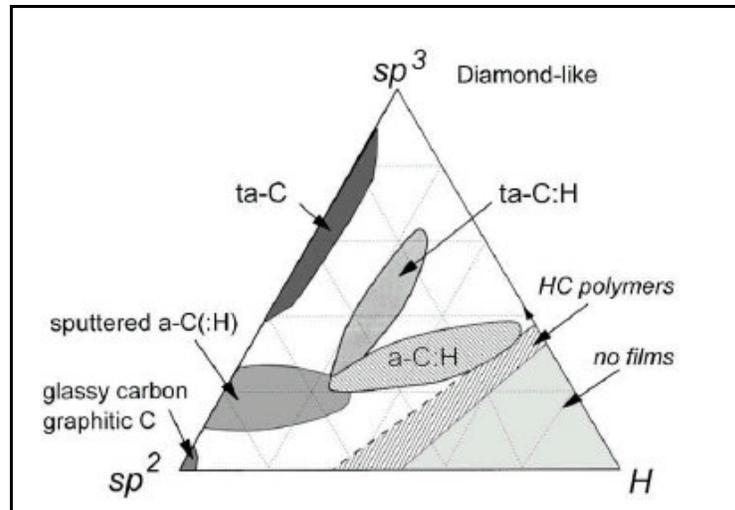


Figura 2.2 - Diagrama de fase ternária mostrando os possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações sp^2 , sp^3 e de hidrogênio [Ref. 4].

2.2. Mecanismos de Deposição dos Filmes de a-C:H

Existem vários mecanismos envolvidos na deposição dos filmes de a-C:H. A Figura 2.3 mostra os diferentes processos [4]. A forte dependência das propriedades dos filmes de a-C:H depositados por PECVD com a tensão de autopolarização (“*self-bias voltage*”) e a energia dos íons de bombardeamento indicam que estes últimos têm um papel fundamental na deposição dos filmes. Um modelo completo do crescimento dos filmes de a-C:H requer a descrição de dois processos fundamentais: o processo físico de subimplantação iônica e os processos químicos envolvendo espécies neutras e dehidrogenação.

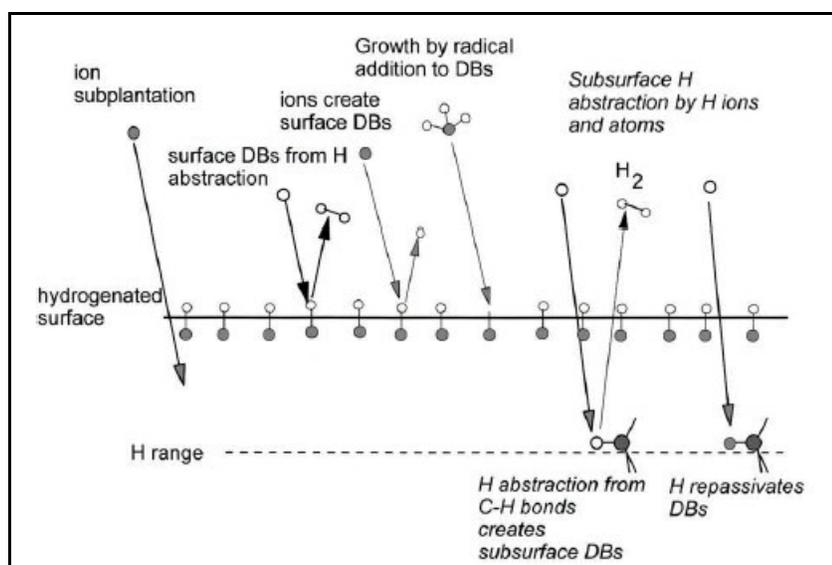


Figura 2.3 - Esquema dos diferentes processos envolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes de a-C:H [Ref. 4].

2.2.1. Mecanismo de Subimplantação Iônica

Este mecanismo está associado ao bombardeamento da superfície do filme pelos íons gerados no plasma. Lifshitz e colaboradores [9] mostraram que o crescimento de filmes em substratos de Ni mediante o bombardeamento com íons de C acontece de forma subsuperficial. Assim nomearam este processo de subimplantação (*low energy subsurface implantation*). Eles propuseram que as ligações sp^3 são acumuladas por um deslocamento preferencial dos átomos de carbono com ligações sp^2 . Moller [10] modelou esta idéia mais detalhadamente. Ele concluiu que os átomos sp^2 e sp^3 podem ser deslocados para posições intersticiais. A fração de átomos sp^3 aumentaria se houver um deslocamento preferencial dos átomos sp^2 . Esta idéia originou-se de estimativas iniciais de que a energia de deslocamento no grafite e no diamante é de 25 e 80 eV, respectivamente. Umhas medidas diretas mais recentes da energia de deslocamento mostraram valores similares para o grafite (35 eV) e o diamante (37-47 eV) [11,12], mostrando assim que a idéia de deslocamento preferencial não está correta. Deve-se lembrar que o deslocamento do grafite é completamente

anisotrópico por causa de sua estrutura cristalina. McKenzie [13] e Davis [14] propuseram que o papel do feixe iônico era criar uma tensão compressiva no filme, a qual estabeleceria uma fase de alta pressão como na produção do diamante.

Robertson [15,16] propôs que o processo de subimplantação cria um aumento metaestável na densidade, que favorece a formação de ligações sp^3 . Um crescimento subsuperficial em um volume limitado seria necessário para formar ligações do tipo sp^3 .

Na Figura 2.4 está esquematizado o processo de densificação por subimplantação. Os íons que não têm energia suficientemente alta para penetrar o filme, ficam na superfície formando ligações sp^2 . Aqueles íons que tem uma energia superior à energia limiar de penetração (E_p), podem entrar nos espaços intersticiais, aumentando a densidade atômica local e por conseguinte favorecendo a formação de ligações sp^3 . Os íons com energia menor a E_p , que não participam da densificação, contribuem ao crescimento do filme mediante um processo de relaxação [4]. Na Figura 2.5 mostram-se esquematicamente as bases do modelo de subimplantação: a penetração direta, a penetração indireta ou por colisão com recuo (“*knock-on*”) dos átomos da superfície e a relaxação da região densificada.

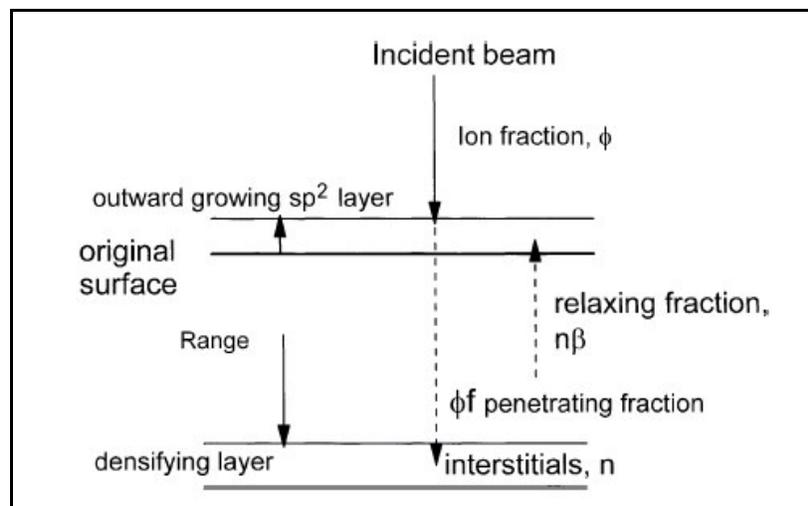


Figura 2.4 - Esquema do processo de densificação por subimplantação [Ref. 4].

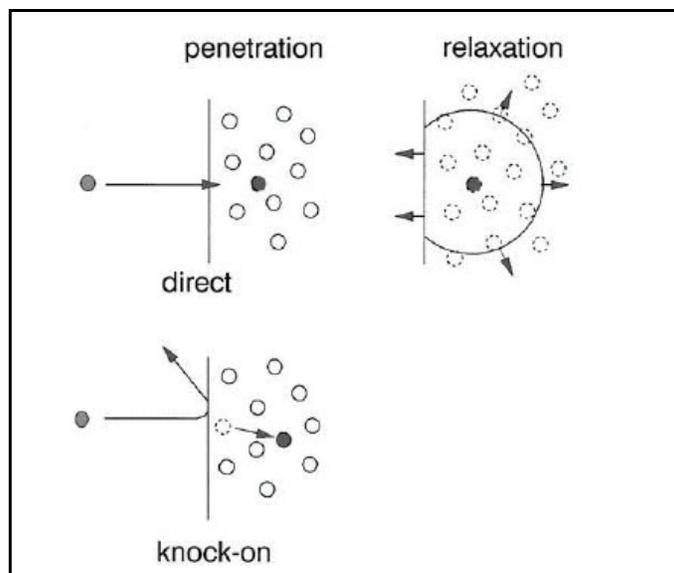


Figura 2.5 - Esquema das bases do modelo de subimplantação: a penetração direta, a penetração indireta ou por colisão com recuo (“*knock-on*”) dos átomos da superfície e a relaxação da região densificada [Ref. 4].

2.2.2. Mecanismo da Camada Absorvida

Este mecanismo de crescimento do filme está relacionado à absorção na superfície do filme em formação, de radicais neutros produzidos pelas reações que acontecem no plasma (dissociação, ionização, etc.) [17,18]. A contribuição de cada espécie neutra depende do seu coeficiente de adesão. A superfície dos filmes de a-C:H é fundamentalmente coberta de ligações C-H, mas é quimicamente passiva. Radicais que não estiverem saturados podem ser inseridos diretamente em ligações C-C ou C-H da superfície. Essas espécies reagem fortemente com o filme e seus coeficientes de adesão estão perto de 1. Os monoradicais não podem ser inseridos diretamente na ligação, eles só reagem com o filme se existir uma ligação pendente (“*dangling bond*”) na superfície [4]. Esta ligação pendente é criada pela remoção de um átomo de hidrogênio de uma ligação C-H da superfície (ver Figura 2.3).

As espécies neutras de hidrocarbonetos podem reagir somente na superfície, não podendo penetrar dentro do filme. Os átomos de H são muito pequenos e

podem penetrar aproximadamente 2 nm [19]. Dentro do filme, eles podem interagir com H das ligações C-H e criar ligações pendentes e moléculas de H₂. Por outro lado, algumas destas ligações pendentes podem ser saturadas pelo H atômico.

Nos filmes de a-C:H, o H cria ligações terminais já que tem a possibilidade de realizar só uma ligação química, portanto as ligações pendentes estão correlacionadas a átomos de C. Em uma atmosfera precursora rica em H a quantidade de ligações pendentes na superfície do filme em crescimento será reduzida, uma vez que o H vai passivar estas ligações. O bombardeamento iônico gera novas ligações pendentes na superfície do filme, já que colisões na superfície geram a quebra de ligações químicas e provocam a formação de novos sítios para a absorção de radicais [17].

2.3. Estrutura Atômica do Carbono Amorfo

Como já foi dito, o carbono pode existir em três hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp^1 . Também é possível a mistura destas hibridizações.

As ligações σ em C-C e C-H formam estados σ preenchidos na banda de valência e estados vazios σ^* na banda de condução, separados por uma banda larga $\sigma - \sigma^*$. As ligações π em sp^2 e sp^1 formam estados preenchidos π e estados vazios π^* com uma banda mais estreita $\pi - \pi^*$ [20]. Na Figura 2.6 mostra-se um diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono amorfo.

Baseado nas propriedades das ligações σ e π , Robertson [20] propôs um modelo para explicar a microestrutura dos filmes de a-C:H. O modelo é conhecido como modelo de aglomerados (“clusters”) e permite explicar as relevantes propriedades dos filmes de a-C:H. Segundo este modelo, a estrutura dos filmes pode ser descrita como pequenos aglomerados de carbono sp^2 , anéis grafíticos e/ou aromáticos distorcidos, interconectados por carbonos sp^3 . Também se pode falar do arranjo estrutural como um composto bifásico, onde os aglomerados de carbono sp^2 estão imersos em uma matriz de carbonos sp^3 . As dimensões desses aglomerados de carbono sp^2 determinariam a largura da banda $\pi - \pi^*$.

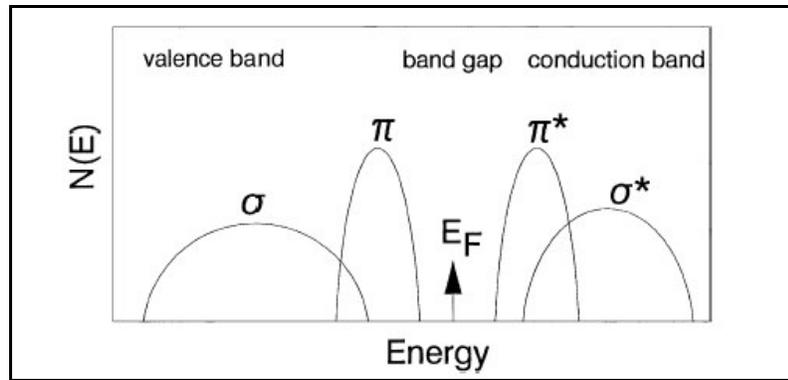


Figura 2.6 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono amorfo [Ref. 20].

A estrutura amorfa dos filmes a-C:H é composta por carbonos hibridizados nas formas sp^2 e sp^3 (pode encontrar-se também sp^1). Os sp^2 podem formar anéis grafíticos/aromáticos e/ou cadeias olefínicas, enquanto os sp^3 formam tetraedros e ligações terminais $-CH_n$ ($n = 1-3$). Portanto, nos filmes DLC existe uma grande variedade de tipos estruturais que podem se arranjar geometricamente de diversas formas: anéis, cadeias, tetraedros, etc. Na Figura 2.7 mostra-se um esquema das possíveis estruturas que podem estar presentes no carbono amorfo. Essa diversidade de estruturas é a que dificulta sua completa caracterização. Daí a importância da utilização de diversas técnicas de caracterização quando se estuda este tipo de material. Mais adiante serão discutidas as técnicas utilizadas neste trabalho.

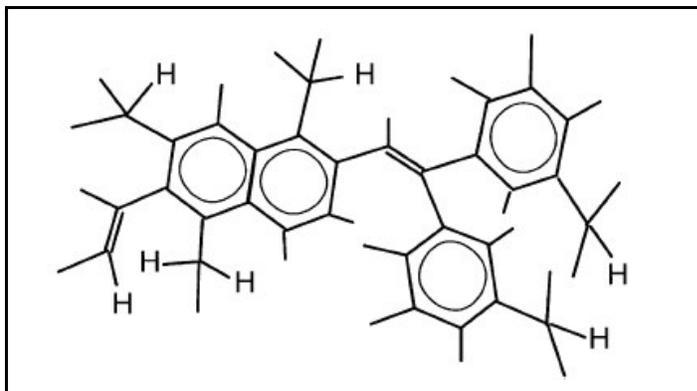


Figura 2.7 - Esquema das possíveis estruturas que podem estar presentes no carbono amorfo: anéis grafíticos/aromáticos, cadeias olefínicas (=), tetraedros e ligações terminais com hidrogênio.

2.4.

Efeitos da Diluição da Atmosfera Precursora de CH₄ por Gases Nobres na Produção de Filmes de a-C:H

Nos filmes de a-C:H depositados pela decomposição do plasma de metano, a estrutura é composta pelos conjuntos de hibridização sp^2 interconectados por carbonos com hibridização sp^3 , e aceita-se, geralmente, que a adsorção química da superfície dos radicais CH₃ é a forma principal para o crescimento do filme [21]. É conhecido que adicionando-se gases nobres à atmosfera precursora de metano, pode-se alterar a densidade do plasma e a energia dos íons, uma vez que acontece a transição de um plasma rico em radicais CH₃ por outro rico em C₂, afetando o processo de deposição e as propriedades do filme depositado. Os íons energéticos do gás nobre fornecem também uma transferência de energia aos átomos neutros de carbono da superfície, que pode favorecer a deposição dos filmes do tipo DLC. Uma comparação entre os efeitos da diluição das atmosferas de CH₄ por diferentes gases nobres (He, Ne e Ar) foi realizada recentemente [22,23].

Sun e colaboradores depositaram filmes de a-C:H utilizando a técnica de PECVD magneticamente assistida (MEP-CVD) com uma atmosfera de ~ 7 Pa em uma escala restrita das pressões parciais de CH₄, com diluição máxima de He, Ne e Ar de até 50% [22]. Duas séries de amostras foram preparadas. Na primeira, fixaram a razão gás nobre/metano em 10% e variaram V_b entre -50 e -450 V. Na segunda, V_b foi fixada em -250 V e a razão gás nobre/metano variou entre 10 e 50%.

Estudando as propriedades mecânicas dos filmes, eles observaram que a dureza, o módulo de Young e a tensão interna para as quatro atmosferas precursoras dependem de V_b . Observa-se um aumento nestas grandezas com o aumento de V_b , atingindo o máximo em -250 V, diminuindo para valores de V_b maiores. O mesmo comportamento é observado quando se adiciona gás nobre na atmosfera de metano, alcançando o valor máximo quando a razão gás nobre/metano é de 20%. Em ambos os casos os valores máximos do módulo de Young e da tensão interna foram determinados para a mistura Ne/CH₄ e os menores para a atmosfera de He/CH₄.

O estudo das propriedades óticas revelou que o gap ótico e o índice de refração foram modificados quando se adiciona gás nobre na atmosfera de

metano. A tendência para as três misturas de gases foi similar. Quando a razão gás nobre/metano fica constante (10%), observa-se uma diminuição no gap ótico e um aumento no índice de refração com o incremento de V_b . Na série em que V_b foi fixada em -250 V, o gap ótico aumenta até alcançar o máximo na razão de 20% e depois decresce. Para o índice de refração acontece o inverso, atinge o valor mínimo quando a razão gás nobre/metano é 20%.

A análise por espectroscopia Raman indicou que as mudanças nas propriedades dos filmes de a-C:H são devidas a mudanças estruturais, tais como o conteúdo das hibridizações sp^2 e sp^3 presentes nos filmes depositados em diferentes condições de deposição. A principal estrutura dos espectros obtidos é uma banda larga na região entre 1300 e 1600 cm^{-1} formada por dois picos, a banda D que está relacionada à desordem do material e a banda G de simetria E_{2g} [4]. Quando V_b aumenta, a razão I_D/I_G diminui e a posição das bandas G e D se deslocam para frequências menores até um valor mínimo em -250 V, no qual os filmes alcançam as características mais próximas aos chamados DLC (maior razão sp^3/sp^2). Para valores de V_b maiores que -250 V as bandas G e D se deslocam para frequências maiores e a razão I_D/I_G também aumenta, indicando uma diminuição da fração sp^3/sp^2 . Os filmes de a-C:H produzidos nesta condição são do tipo grafítico. Para valores baixos de V_b são obtidos filmes com características poliméricas. Para os filmes depositados com V_b de -250 V e variando a razão gás nobre/metano, obtém-se resultados similares, observando-se valores mínimos da razão I_D/I_G e deslocamento para frequências menores da posição das bandas G e D para 20% da pressão parcial do gás nobre. Com o aumento da concentração de gás nobre no plasma de metano, incrementa-se a fase sp^2 fazendo os filmes do tipo grafítico.

Os filmes depositados em atmosferas de Ne/CH₄ mostraram valores menores da razão I_D/I_G , deslocamento para frequências menores da posição das bandas G e D ; valores maiores de tensão interna, dureza, módulo de Young, gap ótico e menores índices de refração. Sun e colaboradores associaram estas propriedades ao fato do neônio ter uma energia de ionização maior que o argônio e apresentar um ótimo compromisso entre seu potencial de ionização e sua massa atômica [22].

Teii estudou os efeitos da adição de Ar na estrutura de filmes de a-C:H em plasmas acoplados indutivamente (ICP) com misturas de metano/argônio, utilizando um fluxo total de gás de 10 sccm e V_b de -200 V, e variando a pressão

parcial de Ar entre 0 e 80% [24]. Ele determinou que a tensão interna compressiva dos filmes aumenta quando a pressão parcial de Ar aumenta de 0 a 60%. Para misturas de gases com pressões parciais de Ar maiores que 60%, a tensão diminui drasticamente. Os espectros de FTIR indicam um aumento das ligações C(sp^2)-H e os espectros Raman uma diminuição no tamanho dos cristais de grafite para pressões parciais de Ar maiores que 60%. O aumento da tensão para pressões parciais de Ar entre 0 e 60% é explicado pelo aumento da incorporação de Ar no filme, já que os íons energéticos Ar^+ podem ser presos em microvacâncias [25], o que resulta na densificação estrutural. Para pressões parciais de Ar maiores que 60%, só uma fração dos íons Ar^+ de bombardeamento pode ser incorporada ao filme, e os demais poderiam contribuir para o aumento dos defeitos no filme em crescimento. Ele concluiu que as mudanças estruturais nos filmes são produto de dois processos dependentes do conteúdo de Ar: a densificação pela incorporação de Ar dentro do filme e a produção de danos causados pelo bombardeamento dos íons Ar^+ [24].

Tomasella e colaboradores empregaram um sistema de PECVD com pressão total de 1 Pa a temperatura ambiente e um intervalo amplo de pressões parciais de CH_4 , CH_4/He e CH_4/Ar [23]. A estrutura e as propriedades mecânicas e óticas foram estudadas usando diferentes técnicas. O conteúdo total de hidrogênio nos filmes foi determinado utilizando a técnica de detecção de íons de recuo elástico (ERD- *Elastic Recoil Detection*). O emprego da técnica de espectrometria de transmissão de infravermelho (IR- *Infrared*) de transformada de Fourier (FTIR) permitiu determinar a quantidade de hidrogênio ligado ao carbono. A espectrometria Raman foi utilizada para obter informações sobre a estrutura dos filmes. As propriedades óticas foram estudadas usando espectroscopia UV/visível. A espessura e a mudança da curvatura do substrato, induzida pela tensão interna do filme, foram medidas por perfilometria.

Os autores observaram uma diminuição do conteúdo de H (ligado ou não) e um aumento do conteúdo de hibridizações sp^2 nos filmes com o aumento de V_b , o que está diretamente ligado à energia dos íons de bombardeamento. O aumento da energia dos íons de bombardeamento pode provocar a erosão preferencial (*sputtering*) do hidrogênio, formando ligações pendentes e o decréscimo no conteúdo de H. A adição de He e Ar na atmosfera de metano provoca a grafitização dos filmes, com uma diminuição das propriedades do tipo diamante.

O estudo dos espectros Raman permitiu observar um deslocamento da banda G para frequências maiores e um aumento da razão I_D/I_G , o que indica um aumento das hibridizações sp^2 e a grafitização dos filmes com o aumento de V_b e com o conteúdo de gás nobre no plasma. O grau de desordem nos filmes pode associar-se com a largura à meia altura (FWHM) da banda D , sendo mais desordenados os filmes que apresentem uma banda mais larga. Em todos os filmes a FWHM da banda D aumenta com V_b e com a diluição com gás nobre. Eles demonstraram que V_b é o parâmetro fundamental na evolução dos filmes finos de a-C:H. A tensão de autopolarização é a principal responsável pela perda de hidrogênio e pela transição de ligações sp^3 para sp^2 , resultando em um aumento do número de aglomerados sp^2 no filme [23].

Estudando as propriedades óticas, os autores observaram um gradual decréscimo da largura do gap ótico com o aumento de V_b , que está ligado com a diminuição do conteúdo de hidrogênio e com o alto grau de desordem estrutural. Os autores observaram que a tensão interna dos filmes alcança um valor máximo entre -50 e -150 V e decresce monotonamente com V_b . Com estes resultados eles verificaram que o processo de crescimento de filmes depositados em atmosferas de metano altamente diluídas por gases nobres, também é controlado pelo modelo de subimplantação, onde estão presentes os processos de penetração e relaxação, sendo o conteúdo de ligações sp^3 responsável pela alta tensão [23]. Anteriormente, Lacerda e Marques [26] estudando filmes de a-C:H depositados pela decomposição de plasma de metano puro, tinham demonstrado que o modelo de subimplantação, usado para explicar a formação de filmes de ta-C e ta-C:H, também é válido para os filmes de a-C:H.

Recentemente, a cinética do gás e os fenômenos de transporte em plasmas r.f. de metano de baixa pressão foram calculados numericamente para simular a química da fase gasosa, fornecendo fortes indicações de que a espécie C_2 seja a principal estrutura dos filmes de a-C:H quando o metano é altamente diluído em argônio [1]. O resultado principal deste trabalho foi estabelecer a transição de um plasma rico em radicais CH_3 , o que acontece em uma atmosfera de CH_4 puro, a um plasma rico em C_2 , em plasmas onde a atmosfera de metano é altamente diluída por argônio. Na Figura 2.8 se mostra a densidade de espécies radicais no final da região da descarga ($z = 4$ cm) em função da concentração de Ar [1]. A transição de CH_3 para C_2 acontece quando a concentração de metano é menor ao

10%. De fato, o argônio metaestável aumenta significativamente a dissociação do metano produzindo radicais CH_n . A química destas espécies eventualmente produz C_2H_2 e C_2H_4 , que formam fortes ligações C-C. Finalmente, processos posteriores de dissociação envolvendo espécies C_2H_n produzem C_2 .

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

Valentini e colaboradores estudaram os efeitos da diluição da atmosfera de metano por argônio em filmes de a-C:H depositados com o substrato mantido a temperatura ambiente utilizando a técnica de deposição de rf PECVD [27-29]. As propriedades estruturais, morfológicas e mecânicas dos filmes foram pesquisadas utilizando as técnicas de refletividade de raios X, espectroscopia Raman, espalhamento Brillouin, microscopia de força atômica e perfilometria. A fração de Ar variou entre 0 e 90% e a pressão de gás foi fixada em 9 Pa.

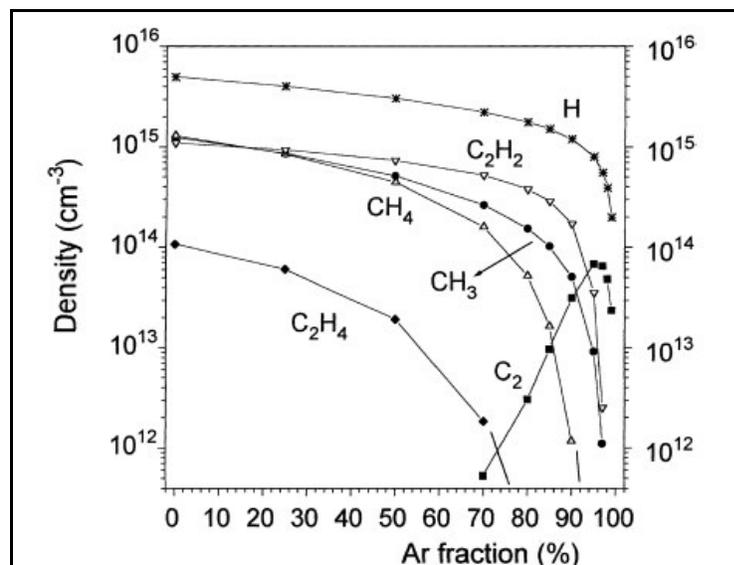


Figura 2.8 - Densidade de espécies radicais no final da região da descarga ($z = 4$ cm) em dependência da concentração de Ar [1].

Em um primeiro trabalho, os autores obtiveram filmes com características desde poliméricas até filmes de tipo grafite (*graphite-like*) quando variaram tanto a diluição com Ar, como a potência de rádio frequência aplicada aos substratos (ou V_b) [27]. A fração de Ar variou de 0% a 90% para uma pressão de gás fixa em 9 Pa, e a potência da rádio frequência variou entre 5 e 60 W. Dos resultados obtidos, concluíram que as propriedades mecânicas e estruturais dos filmes dependem do grau de diluição da atmosfera precursora devido aos diferentes processos químicos que acontecem no plasma. Com o aumento de V_b formam-se filmes mais duros com um maior grau de grafitação [27]. Os resultados experimentais foram considerados consistentes com os cálculos teóricos realizados por Riccardi e colaboradores [1]. Entretanto, eles não encontraram evidências de fases de diamante ou qualquer indicação do aumento da fração sp^3 nos filmes.

Em outros trabalhos, Valentini e colaboradores empregaram as técnicas de espectroscopia Raman e a microscopia de força atômica (AFM), além das usadas no primeiro trabalho, para obter as propriedades estruturais, morfológicas e mecânicas [28,29]. Nestes trabalhos a fração de Ar variou de 0% a 90% e a pressão do gás fixada em 9 Pa, assim como a rádio frequência em 60 W. Quando o conteúdo de CH_4 no plasma aumenta, a razão I_D/I_G do espectro Raman também aumenta e a posição da banda G se desloca para frequências maiores. Esse comportamento pode-se atribuir a uma maior grafitação dos filmes, devido ao aumento da quantidade ou do tamanho das hibridizações sp^2 . As análises de AFM demonstraram que quando aumenta o conteúdo de CH_4 os filmes são mais lisos e ordenados, podendo atribuir-se a mudanças na cinética de crescimento dos filmes.

Os efeitos da adição de Ar na atmosfera de CH_4 na estrutura de a-C:H filmes também foram estudados por Chakrabarti e colaboradores [30] utilizando um sistema de deposição de rf PECVD. O conteúdo de Ar variou entre 0% e 90%. A pressão e potência foram fixadas durante a deposição de todos os filmes em 0,3 Torr e 150 W, respectivamente. As técnicas de espectroscopia ótica, FTIR, espectroscopia Raman e testes de microdureza foram usadas para determinar as propriedades dos filmes depositados. Eles determinaram que a taxa de deposição inicialmente aumenta com a diluição de Ar. Porém, quando o conteúdo de Ar se torna maior que 50% a taxa de deposição diminui, devido à erosão (*etching*) dos íons de Ar e à redução da quantidade de CH_4 que participa no crescimento do

filme. O gap ótico, a dureza e a razão I_D/I_G aumentam com a diluição da atmosfera precursora. O conteúdo de H diminui com o aumento de Ar devido à destruição de fases sp^2 durante o processo de deposição. Eles concluíram que a fração de ligações sp^3 nos filmes aumenta com a diluição da atmosfera de metano com argônio [30]. Entretanto, estas conclusões foram baseadas na espectroscopia Raman que não é sensível a átomos de carbono com hibridização sp^3 e o hidrogênio total não pode ser medido por FTIR.

Entre as pesquisas que tratam da deposição de filmes de a-C:H pela decomposição capacitivamente acoplada do r.f. plasma das misturas CH₄-Ar, há alguns trabalhos nos quais observa-se a presença de grãos de diamante nanocristalino nos filmes depositados à baixas temperaturas do substrato [31-35]. Estas reivindicações foram baseadas nos padrões de difração de elétrons e de raios-X (XRD) [31, 32], na observação de um pico em $\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao diamante nanocristalino nos espectros Raman [33] e em medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [31,32,34,35].

Em nosso laboratório, um primeiro estudo já foi realizado [36]. A deposição, a estrutura e as propriedades mecânicas de filmes de carbono amorfo hidrogenado crescidos em atmosferas de CH₄ altamente diluídas em Ar foram investigadas para uma pressão total de 13 Pa. Os filmes foram investigados em função da tensão da autopolarização entre -50 e -500 V para duas pressões parciais extremas de CH₄, 2 e 100%. Para a tensão da autopolarização que otimizava as propriedades tipo diamante dos filmes, -350 V, realizou-se uma investigação em função da pressão parcial de Ar, que variou de 0 a 99%. A taxa de deposição e o conteúdo de hidrogênio diminuíram com a diluição progressiva de Ar. A densidade e a tensão interna compressiva são quase constantes. A dureza diminuiu para atmosferas precursoras ricas em Ar. A rugosidade da superfície foi independente da pressão parcial de CH₄ [36]. Mais detalhes deste trabalho serão apresentados a seguir.

2.5. Efeitos da Temperatura do Substrato nos Filmes Depositados

Os efeitos da temperatura do substrato no mecanismo de crescimento dos filmes de a-C:H com propriedades de diamante têm sido estudados por vários autores [2, 37, 38, 39]. Em 1991, Cuomo e colaboradores estudaram a deposição de filmes DLC utilizando a técnica de erosão catódica (“*sputtering*”) por feixe iônico para temperaturas do substrato entre 77-1073 K [38]. Eles usaram as técnicas de retroespalhamento Rutherford (RBS) e a espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS – “*Electron Energy Loss Spectroscopy*”) para determinar a densidade e o tipo de ligações presentes nos filmes. Dos resultados obtidos, observa-se que os filmes depositados a baixas temperaturas do substrato (77 K) tinham uma densidade mais alta que os depositados a 1073 K. Também foi observado que a densidade e o grau de concentração das hibridizações sp^3 (chegam a 2,9 g/cm³ e 50%, respectivamente para a temperatura de 77 K) aumentam com a condutividade térmica do substrato, que por sua vez está relacionada com a densidade dos filmes. Isto sugere que as propriedades dos filmes são dependentes não somente da temperatura do substrato, mas também da quantidade de energia tirada da superfície, que é uma função da condutividade térmica do substrato. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que o resfriamento das espécies energéticas encarregadas da deposição pode ser o mecanismo responsável pela formação desses filmes com características DLC [38].

Mutsukura e Saitoh [39] estudaram a dependência da temperatura em filmes depositados em plasmas de rádio frequência usando atmosferas de metano puro a três pressões (40, 60 e 100 mTorr) e com a temperatura do substrato variando desde a temperatura ambiente até 400 °C. Observou-se que a taxa de deposição dos filmes diminui com a temperatura do substrato, sendo mais forte a dependência para temperaturas entre a temperatura ambiente e 200 °C e menor para temperaturas maiores. Também se observou um crescimento da taxa de deposição com o aumento da pressão do gás. A densidade dos filmes é quase independente da temperatura para as pressões de 60 e 100 mTorr, sendo aproximadamente de 2,0 g/cm³, valor típico para os filmes DLC. Para a pressão de

40 mTorr a densidade dos filmes aumenta com a temperatura do substrato, principalmente para temperaturas maiores de 300 °C, chegando a 2,7 g/cm³ em 400 °C. A dureza também aumentou para temperaturas maiores que 300 °C. Do gráfico de Arrhenius da taxa de deposição em função da temperatura, obtém-se que a taxa de deposição (R_d) depende exponencialmente da energia de ativação (E_a) e da temperatura do substrato (T); $R_d \propto \exp(E_a/kT)$. A E_a determinada foi de 0,04-0,05 eV para cada condição da pressão. Eles concluíram que tanto o comportamento com a temperatura, como o valor da energia da ativação sugerem que a incorporação espontânea do radical CH₃ fisicamente absorvido no filme em crescimento é insignificante, e a reação química entre as moléculas CH₃ e os íons do hidrocarboneto que bombardeiam a superfície do filme é a mais provável neste processo de deposição [39].

McCauley e colaboradores [2] estudaram os efeitos causados pela temperatura do substrato na taxa de deposição e nas propriedades dos filmes depositados em uma atmosfera precursora de 1% de CH₄ e 99% de Ar e com um fluxo de 100 sccm. Eles usaram variadas técnicas para caracterizar estes filmes. A taxa de deposição e a emissão de espécies no plasma foram determinadas por interferometria de reflexão de raios laser e espectroscopia de emissão ótica. A espectroscopia Raman e a difração de raios-X foram usadas para estudar as propriedades estruturais dos filmes. Eles observaram que a taxa de deposição aumenta com a temperatura do substrato, quando a densidade de moléculas C₂ diminui exponencialmente para temperaturas acima de 500 °C. Os espectros Raman e de difração de raios X confirmaram a presença de fases do diamante cúbico em todos os filmes. Baseados nos resultados obtidos, eles concluíram que os nanocristais de diamante observados nos filmes foram crescidos a partir de moléculas C₂. Obtém-se uma dependência menor da taxa de deposição com a temperatura do que para atmosferas ricas em hidrogênio [2].

Goyette e colaboradores [37] determinaram a densidade de moléculas C₂ em plasmas de Ar/H₂/CH₄ e de Ar/H₂/C₆₀ em função da pressão da câmara, da potência de microonda, da temperatura do substrato e da mistura dos gases. Observaram que a pressão da câmara tem uma forte influencia na densidade de C₂ para as duas atmosferas, e que a densidade de C₂ é praticamente independente da potência em ambos sistemas. A adição de H₂ serve para estimular as reações que convertem C₂ em espécies de hidrocarboneto, e por conseguinte diminuem a

densidade de C_2 nas duas atmosferas. A temperatura do substrato tem um pequeno efeito na densidade de C_2 em plasmas de Ar/H₂/C₆₀, mas a densidade de C_2 diminui significativamente com a temperatura em plasmas de Ar/H₂/CH₄.

Em nosso trabalho, os filmes de a-C:H foram depositados em circunstâncias similares de àquelas usadas nas simulações realizadas por Riccardi e colaboradores [1] mencionadas anteriormente, utilizando a mistura da atmosfera precursora de metano por três gases nobres (Ar, He e Ne). Tanto a influência da diluição da atmosfera precursora de metano, como da variação da tensão de autopolarização (V_b) foram estudadas. Também foi estudada a influência da temperatura do substrato nas propriedades dos filmes obtidos para a mistura de CH₄/Ar para três temperaturas iniciais do substrato diferentes (250 K, 300 K e 420 K). Foram investigadas as propriedades estruturais e mecânicas dos filmes utilizando um conjunto de técnicas que serão descritas nos capítulos seguintes.