

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Antonio Mendes de Oliveira Neto

**Caracterização Química, Propriedades Ópticas e Modelagem de Filmes de Carbono
Amorfo Hidrogenado Halogenado e Similares Produzidos por Deposição à Plasma**

Sorocaba
2012

Antonio Mendes de Oliveira Neto

Caracterização Química, Propriedades Ópticas e Modelagem de Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado Halogenado e Similares Produzidos por Deposição à Plasma

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito à obtenção de título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Steven F. Durrant.

Sorocaba
2012

Antonio Mendes de Oliveira Neto

Caracterização Química, Propriedades Ópticas e Modelagem de Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado Halogenado e Similares Produzidos por Deposição à Plasma

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito à obtenção de título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Steven F. Durrant.

Banca examinadora:

Nome: Prof. Dr. Steven Frederick Durrant

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”

Nome: Prof. Dr. Johnny Vilcarromero Lopez

Instituição: Universidade Federal de São Carlos / Campus Sorocaba

Nome: Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Instituição: Universidade Estadual de Campinas

Sorocaba
2012

Oliveira, Antonio Mendes Neto.

Caracterização Química, Propriedades Ópticas e Modelagem de Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado Halogenado e Similares Produzidos por Deposição à Plasma. / Antonio Mendes de Oliveira Neto, 2012 99f.

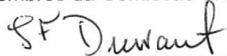
Orientador: Steven F. Durrant

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Filmes finos. 2. Plasma. 3. Propriedades Ópticas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE ANTONIO MENDES DE OLIVEIRA NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de dezembro do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Campus Experimental de Sorocaba / UNESP, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT do(a) Campus Experimental da UNESP / Sorocaba, Prof. Dr. JOHNNY VILCARROMERO LOPEZ do(a) Campus de Sorocaba / Universidade Federal de Sao Carlos, Prof. Dr. DOUGLAS SOARES GALVAO do(a) Departamento de Física Aplicada / Universidade Estadual de Campinas, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de ANTONIO MENDES DE OLIVEIRA NETO, intitulado "CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, PROPRIEDADES ÓPTICAS E MODELAGEM DE FILMES DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO HALOGENADO E SIMILARES PRODUZIDOS POR DEPOSIÇÃO A PLASMA". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO _ _ _ _ _ . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT



Prof. Dr. JOHNNY VILCARROMERO LOPEZ



Prof. Dr. DOUGLAS SOARES GALVAO

Dedico este trabalho a minha querida esposa e
minhas filhas.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Steven F. Durrant pela paciência, dedicação e amizade durante a orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Douglas S. Galvão pelo conhecimento transmitido sobre métodos de modelagem computacional.

Ao Prof. Dr. Wido H Schreiner pelas análises de XPS realizadas.

Ao Prof. Dr. Francisco Carlos Ribeiro por incentivar meu ingresso no curso de mestrado.

Aos Profs. Drs. José Roberto Bortoleto, Elidiane C. Rangel e Nilson Cristino da Cruz, pelo conhecimento transmitido e amizade.

A Ester Segura Fernandes pelo apoio, dedicação e compreensão durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Antonio Mendes de Oliveira Filho e Maria Josefa Veiga de Oliveira por sempre me apoiarem e mostrarem o caminho correto a seguir.

As minhas filhas, pelo simples fato de estarem presentes em minha vida.

Ao Daniel de Almeida e Lucilene Bezerra Feitoza, pela compreensão diante da necessidade de ausências no expediente de trabalho, para a concretização deste trabalho.

Aos meus amigos do curso de mestrado e do LapTec.

Oliveira, A. M. N. **Caracterização Química, Propriedades Ópticas e Modelagem de Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado Halogenado e Similares Produzidos por Deposição à Plasma**. 2012. 99f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Sorocaba, 2012.

RESUMO

Filmes finos amorfos de carbono hidrogenado fluorados produzidos por plasma possuem propriedades excelentes, tais como baixo coeficiente de atrito, baixa reatividade química, alta resistência a ácidos, alta hidrofobicidade, além de propriedades ópticas notáveis. Neste estudo filmes finos foram produzidos empregando plasmas de descargas luminescentes contendo diferentes proporções de gases em uma mistura de C_2H_2 , Ar e SF_6 . O presente projeto visa a análise das alterações das propriedades ópticas dos filmes produzidos a partir de diferentes concentrações de SF_6 na mistura. Investigaram-se as características químicas dos filmes, através de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X, confirmando que o aumento da concentração de flúor é dependente do aumento da concentração de SF_6 na mistura de gases. As medidas do ângulo de contato demonstraram que o aumento da fluoração do filme, aumenta sua hidrofobicidade. Verificou-se que o índice de refração diminuiu com o aumento da fluoração do filme. O gap óptico foi calculado por duas técnicas diferentes, demonstrando que o aumento da concentração de flúor no filme tem relação direta com o aumento do gap óptico. Modelos computacionais permitiram comparar o gap óptico experimental com o seu equivalente teórico, verificando que o aumento da densidade de ligações C-F aumenta o gap. Também foram utilizados modelos computacionais para comparar o gap óptico teórico de filmes a-C:H:Cl e a-C:Si:O:H:F com os obtidos experimentalmente por Turri e Gonçalves em seus trabalhos. As tendências do gap óptico em função do grau de halogenação obtidas experimentalmente e por modelagem são consistentes.

Oliveira, A. M. N. **Chemical Characterization, Optical Properties and Modeling Carbon Hydrogenated Halogenated Films and Similar Produced by Plasma Deposition.** 2012. 99f. Dissertation (Master Degree in the Science and Technology of Materials) – UNESP, Sorocaba, 2012.

ABSTRACT

Amorphous hydrogenated fluorinated carbon thin films deposited in cold plasmas have excellent properties, such as low friction coefficient, low chemical reactivity, and high acid resistance, as well as notable optical properties. In this study, thin films were produced using glow discharge plasmas fed different proportions of C₂H₂, Ar and SF₆. The present project aims to analyze the changes in some optical properties of films produced at different proportions of SF₆ in the mixture. The chemical properties of the films, studied using Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (IRRAS) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), confirm that the films become increasingly fluorinated at greater SF₆ flow rates. Contact angle measurements showed that increases in the film fluorination, increase its hydrophobicity. The refractive index decreases with increasing fluorination of the film. The optical gap was calculated by two different techniques, demonstrating that the increase in fluorine concentration in the film is directly related to the increase in the optical gap. Computational models allow comparison of the experimental optical gap with its theoretical equivalent, verifying that an increase in the density of C-F bonds increases the optical gap. Computational models were also used to compare the theoretical optical gap of a-C:H:Cl and a-C:Si:O:H:F films with values obtained experimentally by Turri and Gonçalves, respectively. The experimentally observed and modeled tendencies in the optical gap as a function of the degree of film halogenation are consistent.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. PRODUÇÃO DE FILMES FINOS	3
2.2. DEPOSIÇÃO A VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR PLASMA (PECVD)	3
2.3. DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (PIID).....	5
2.4. PROCESSOS DE ABLAÇÃO	7
2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	8
2.5.1. Medidas de espessura (Perfilometria) e Taxa de deposição	8
2.5.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	10
2.5.3. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)	12
2.5.4. Ângulo de contato.....	15
2.6. PROPRIEDADES ÓPTICAS	16
2.6.1. Espectroscopia de transmitância no UV-Vis-NIR.....	17
2.6.2. Índice de refração	18
2.6.3. Coeficiente de absorção.....	19
2.6.4. Gap óptico	20
2.7. MODELAGEM MOLECULAR.....	21
2.7.1. Métodos semiempíricos	21
2.7.2. Métodos semiempíricos para cálculos de geometrias de equilíbrio	22
2.7.3. Métodos semiempíricos para simulação do espectro de absorção	23
2.8. LITERATURA SOBRE FILMES FINOS FLUORADOS E MODELAGEM DO GAP ÓPTICO	24
2.8.1. Filmes fluorados produzidos por deposições a plasma	24
2.8.2. Modelagem computacional do gap óptico.....	31
3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	33
3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA DEPOSIÇÃO	33
3.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	37
3.3. SUBSTRATOS UTILIZADOS	42
3.4. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS	43
3.5. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS FILMES E SELEÇÃO DE AMOSTRAS.....	44
3.5.1. Procedimentos para deposição.....	45
3.5.2. Testes preliminares de deposição	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1. TAXA DE DEPOSIÇÃO.....	52
4.2. ÂNGULO DE CONTATO.....	55
4.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	57
4.3.1. Análise da estrutura molecular por Espectroscopia do Infravermelho.....	57
4.3.2. Análise da composição atômica por Espectroscopia de Raios-X.....	61

4.4. PROPRIEDADES ÓPTICAS	66
4.4.1. Espectroscopia de transmitância no UV-Vis-NIR.....	66
4.4.2. Índice de refração	68
4.4.3. Coeficiente de absorção e gap óptico	69
4.5. MODELAGEM COMPUTACIONAL DO GAP ÓPTICO	72
4.5.1. Modelagem computacional do gap óptico dos filmes de a-C:H:F	73
4.5.2. Modelagem computacional do gap óptico dos filmes de a-C:H:Cl.....	76
4.5.3. Modelagem computacional do gap óptico dos filmes de a-C:Si:O:H:F.....	78
5. CONCLUSÕES.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1. INTRODUÇÃO

A polimerização a plasma é um processo importante para a produção de novos materiais. Polímeros produzidos por deposição a plasma possuem características mecânicas, elétricas e ópticas distintas de polímeros produzidos por processos convencionais de polimerização [1].

Durrant et al [2], relatou em seu trabalho a relação entre os gases introduzidos na câmara de reação do plasma e as propriedades ópticas de filmes produzidos utilizando misturas de SF₆ e Ar com tolueno e com trifluorotolueno. Os filmes produzidos foram quimicamente caracterizados, revelando que o aumento na concentração de SF₆ na alimentação do plasma, produzia uma maior concentração de flúor nos filmes. O trabalho incluiu a modelagem computacional, permitindo avaliar a dependência do valor do gap óptico teórico, em relação a seu valor obtido experimentalmente, assim demonstrando a dependência que existe entre o valor do gap óptico e a concentração de flúor nos filmes.

Em seu trabalho, Galvão et al [3] avaliou a qualidade do método semiempírico PM3 [4] para obter a geometria de equilíbrio de moléculas. O estudo permitiu afirmar que o método PM3 calcula adequadamente os dados referentes às moléculas fornecidas, tendo como resultado a geometria em equilíbrio da molécula. O mesmo tipo de estudo foi feito por Carvalho et al [5] em fármacos, demonstrando que é possível utilizar a modelagem molecular para estudar as propriedades físicas e químicas de compostos orgânicos.

No presente trabalho, filmes finos foram produzidos empregando plasmas de descargas luminescentes contendo diferentes proporções de gases em uma mistura de C₂H₂, Ar e SF₆. O presente projeto visa à análise das alterações das propriedades ópticas dos filmes produzidos a partir de diferentes concentrações de SF₆ na mistura, para isto, foram utilizados fluxômetros eletrônicos para controle preciso de seu fluxo. Para investigar as características

químicas dos filmes, foram utilizadas técnicas de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X. O ângulo de contato dos filmes com gotas de água foi medido empregando goniometria. Usando Espectroscopia no Ultravioleta-visível-Infravermelho-Próximo, propriedades ópticas dos filmes tais como o índice de refração, coeficiente de absorção e gap óptico foram calculados. De forma a complementar os estudos do gap óptico, foram utilizados modelos computacionais para comparar o gap óptico teórico dos filmes fluorados produzidos com o experimentalmente obtido.

Também foram utilizados modelos computacionais para comparar o gap óptico teórico de filmes de a-C:H:Cl produzidos por Turri [6], comparando com os dados obtidos experimentalmente.

Os filmes de a-C:Si:O:H:F produzidos por Gonçalves [7], também tiveram seus dados de gap óptico modelados. Isto permitiu explicar de forma satisfatória a oscilação encontrada por Gonçalves nos valores obtidos experimentalmente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Produção de filmes finos

Os filmes finos podem ser definidos como películas delgadas com espessuras que podem variar desde alguns nanômetros, até alguns microns. Estes filmes podem ser produzidos de várias formas, uma delas é o crescimento do filme sobre algum tipo de superfície. Para isto utilizamos determinados tipos de lâminas, que são denominadas substratos [8]. O material utilizado para confecção do substrato é importante e define quais tipos de estudos podem ser feitos com o filme. Como exemplo podemos citar os substratos transparentes de quartzo amorfo são utilizados na análise das propriedades ópticas, já que um feixe de luz (na faixa do ultravioleta e luz visível) deve atravessar o filme e interagir o menos possível com o substrato.

Para o crescimento de filmes sobre substratos, podem-se empregar vários métodos, como por exemplo, o RF *sputtering* onde íons de Ar^+ incidentes em algum alvo, retiram átomos da superfície do material alvo através de processos de ablação física, que subsequentemente são depositados em uma superfície. Descrições da técnica de Deposição a vapor químico assistido por plasma (PECVD, sigla em inglês) e da técnica de Deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIIID, sigla em inglês), estão logo abaixo. Existem outras técnicas de produção de filmes finos, mas não são tópicos deste estudo.

2.2. Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD)

A técnica de Deposição a vapor químico assistido por plasma, ou PECVD (do inglês *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), consiste em utilizar plasma de descargas luminescentes de gases (ou vapores), gerando espécies que podem ser depositadas em uma superfície (denominada substrato), produzindo uma película, chamada de filme.

Para produzir a descarga luminosa de plasma, utilizam-se dois eletrodos para gerar um campo elétrico contínuo ou alternado no gás introduzido entre eles. O gás é mantido a baixa pressão utilizando uma bomba de vácuo. Durante a deposição a entrada dos gases e o bombeamento são contínuos. Elétrons livres, presente nos gases (ou vapores) são acelerados com o auxílio do campo elétrico gerado pelos dois eletrodos, ganhando energia cinética e produzindo fragmentação molecular e ionização por colisão. Diversos tipos de espécies no plasma podem ser produzidos durante as colisões, incluindo íons (1), fragmentos de moléculas (2), espécies em estados excitados e espécies neutras (3). Alguns exemplos:



Os processos que ocorrem no plasma são complexos, espécies inicialmente presentes na câmara de reação interagem com os elétrons dentro do plasma e sofrem sucessivas fragmentações e recombinações (3), gerando diversos tipos de novas espécies, algumas sendo depositadas na superfície substrato [9].

Neste processo de sucessivas fragmentações e recombinações, pode-se ter a formação de espécies em estados excitados, onde as colisões inelásticas que ocorrem no plasma acabam por promover elétrons das espécies para estados mais elevados. Os elétrons ao retornarem para seu estado anterior emitem fótons que muitas vezes possuem comprimento de onda na faixa da luz visível. Por este motivo, este tipo de descarga de plasma é chamado de descarga de plasma luminescente [10].

Espécies em estados metaestáveis também podem ser formadas. Estes estados duram mais tempo do que os estados estáveis. Neste caso pode não ocorrer à emissão de fótons quando seus elétrons retornam ao estado original. Se uma espécie em estado

metaestável sofre novas colisões inelásticas, seus elétrons podem ganhar mais energia e alguns podem acabar se desprendendo do átomo. Neste caso temos a formação de um íon.

Os íons também podem ser formados pela adição de elétrons as espécies neutras presentes no plasma, formando íons negativos, em geral, quando átomos de F, Cl e Br estão presentes [11].

É esperada também a presença de radicais livres no plasma. Os radicais livres são espécies geradas durante a quebra de ligações químicas de espécies presentes nos gases ou pela recombinação deles. Segundo estudos anteriores a concentração de radicais livres é tipicamente cinco vezes maior que a concentração de íons [12].

Ao se introduzir monômeros no plasma, espera-se que ocorram polimerizações durante a deposição, mas o processo de sucessivas fragmentações e recombinações que ocorre durante a descarga de plasma, reduz o processo de polimerização convencional, não existindo no filme depositado uma estrutura mínima de repetição do monômero, diferente do que ocorre durante a polimerização induzida a plasma, onde a estrutura de repetição existe. A polimerização por PECVD ocorre, mas a estrutura resultante é extremamente ramificada, entrelaçada e aleatória [13]. Estas características tornam os polímeros produzidos por deposição a plasma insolúvel em diversos solventes químicos e resistentes ao desgaste mecânico [14, 15].

2.3. Deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIID)

No processo de deposição a vapor químico assistido a plasma (PECVD), pode-se adicionar um pulso negativo de alta tensão (neste caso no eletrodo inferior), visando acelerar os íons positivos presentes no plasma em direção ao eletrodo inferior (ou porta amostras). Os íons acabam sendo implantados no substrato e no filme em crescimento, devido a sua alta

energia cinética. Este processo é conhecido como Implantação Iônica de Deposição por Imersão em Plasma ou PIID (Do inglês, *Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*).

A implantação iônica altera a estrutura do substrato e do filme. Inicialmente a implantação ocorre no substrato e no filme que está crescendo, mas a partir de um determinado momento, quando o filme possui espessura suficiente para que os íons implantados não alcancem o substrato, a implantação ocorre apenas no filme. Isto influencia diretamente a taxa de deposição, já que os íons implantados inicialmente também são implantados no substrato e após um limite de espessura, apenas no filme [9].

Rangel explica em seu trabalho [11], que a exposição de polímeros (ou filmes poliméricos, neste caso) aos íons acelerados, produz alterações nas propriedades estruturais, mecânicas, elétricas e ópticas. Tais modificações incluem fragmentações de ligações e ocorre geralmente em grupos laterais, também chamados de grupos pendentes, liberando espécies como H, N, O, CH_x, CO etc. Isto faz com que radicais sejam formados e a estrutura polimérica ao redor da ligação pendente tende a se reorganizar, formando ligações insaturadas como C=C e C≡C.

Outra possibilidade, é que os radicais livres sejam formados em cadeias próximas. Neste caso há a formação de ligações cruzadas entre cadeias. Este mecanismo é conhecido como reticulação (entrelaçamento). Quanto maior a quantidade de radicais livres presentes nas cadeias, maior é a reticulação. Isto faz com que a estrutura do polímero se torne compacta e rígida.

2.4. Processos de Ablação

Em técnicas que envolvam a utilização de plasma, pode-se verificar a existência de processos internos que realizam a remoção de elementos presentes no substrato. Estes processos são chamados de ablação. Existem dois tipos de ablação, a ablação física, também conhecida como *sputtering* e a ablação química, também conhecida como *etching*.

O processo de ablação física, ou *sputtering*, consiste na remoção de espécies da superfície do substrato. A remoção ocorre quando espécies não reativas colidem com o substrato ou com o filme, transferindo energia suficiente para que estas espécies sejam removidas da superfície e liberado para o plasma. Um exemplo disso é a presença de íons Ar^+ no plasma que ao colidirem com a superfície do substrato ou do filme, promovem a remoção de espécies presentes na superfície. A figura 2.4.1 exemplifica o processo de ablação física utilizando íons de Ar^+ .

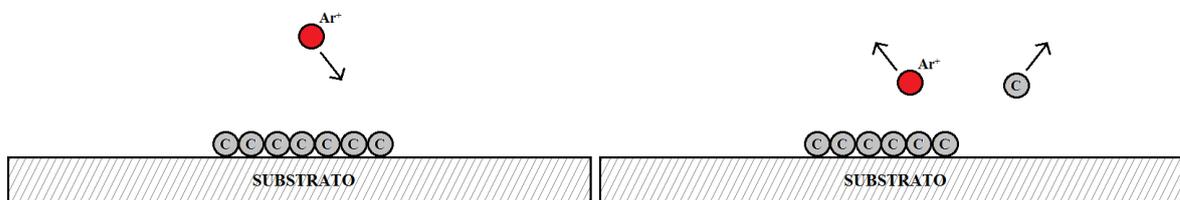


Figura 2.4.1 – Exemplo de um processo de ablação física (*sputtering*). O íon Ar^+ colide com átomo de carbono e o remove da superfície do substrato.

Outro processo de remoção é o processo de ablação química ou *etching*. Neste processo elementos reativos ao colidirem com o substrato, reagem quimicamente com elementos presentes na superfície. A energia cinética do elemento original ao ser transferida para o novo elemento pode removê-lo da superfície. Um bom exemplo disso é o processo de ablação química realizada por flúor presente no plasma. Este reage facilmente com espécies presentes na superfície do substrato ou do filme depositado e durante as colisões, acaba por remover elementos aos quais se ligou quimicamente. A figura 2.4.2 exemplifica este processo.

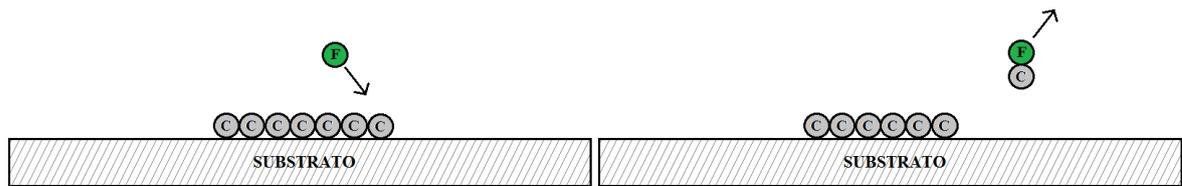


Figura 2.4.2 – Exemplo de um processo de ablação química (*etching*). O átomo de flúor colide com átomo de carbono, formado uma liga C-F e o remove do substrato.

E interessante notar que em processos de ablação química (*etching*) ou física (*sputtering*), os elementos removidos retornam a parte gasosa do plasma, podendo novamente participar dos processos internos do plasma, ser novamente depositado ou removido pelo sistema de vácuo.

Os processos de ablação física (*sputtering*) e ablação química (*etching*) são amplamente utilizados em processos de limpeza de superfícies [16]. Por exemplo, o processo de limpeza dos substratos deste estudo, que inclui uma limpeza a plasma com argônio para garantir que a superfície do substrato esteja livre de espécies diferentes da encontrada na composição normal do substrato utilizado.

2.5. Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização visam obter informações específicas sobre propriedades dos filmes finos, tais como a composição química, propriedades ópticas e espessura do filme. Nesta seção serão detalhadas as técnicas utilizadas para caracterização dos filmes finos produzidos.

2.5.1. Medidas de espessura (Perfilometria) e Taxa de deposição

As medidas de espessuras de um filme podem ser feitas criando-se um degrau entre o filme e o substrato. Para conseguir este degrau, utiliza-se uma fita tipo Kapton que é

colocada em metade do substrato. Após a deposição do filme, retira-se a etiqueta e obtém-se o degrau necessário para a análise da espessura.

Com o degrau formado, utiliza-se um equipamento chamado perfilômetro traçar o perfil do substrato e do filme. A diferença detectada entre o filme e o substrato no degrau formado é a espessura do filme.

Para obter o perfil da superfície, o perfilômetro utiliza uma ponta esférica de diamante de aproximadamente 10 μm de diâmetro, que é deslocada linearmente sobre a amostra. A ponta faz parte de um transdutor elétrico que é capaz de converter as variações de movimento da ponta em sinais elétricos que são amplificados e enviados a um computador. O computador gera um gráfico que ao ser analisado, revela diversas informações sobre a superfície do filme, entre elas altura e rugosidade. Utilizando um programa adequado, pode-se calcular a diferença de altura entre o filme e o substrato, medindo o degrau formado entre elas e assim medindo a espessura do filme [17]. A figura 2.5.1.1 mostra um esquema do funcionamento do perfilômetro.

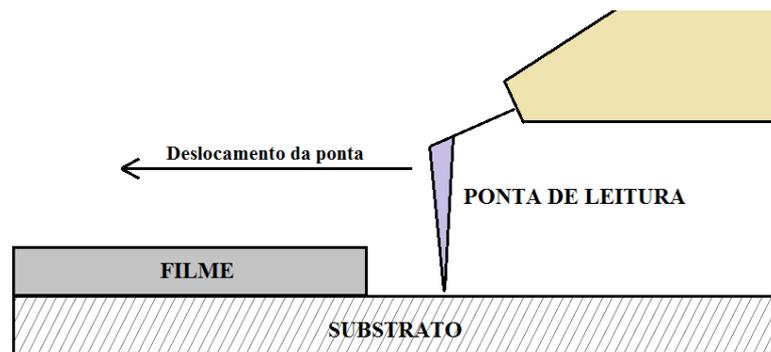


Figura 2.5.1.1 – Esquema de funcionamento do perfilômetro. A ponta se desloca no sentido indicado, fazendo a leitura da superfície da amostra e detectando as diferenças de alturas.

Tendo a espessura do filme (h) e o tempo de deposição (t), consegue-se calcular a taxa média de deposição (R), através da relação:

$$R = h / t \quad (4)$$

As unidades típicas de h , t e R são respectivamente nanômetro (nm), minuto (min) e nanômetro por minuto (nm/min).

2.5.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma das técnicas de análise mais importantes na caracterização de compostos químicos, já que permite a detecção dos grupos químicos existentes em compostos orgânicos e inorgânicos, assim fornecendo o meio de executar vários tipos de estudos, como a identificação de compostos presentes em uma mistura, análise de poluentes atmosféricos, controle de produção de produtos e similares [18].

A técnica é qualitativa, já que fornecem resultados que permitem a identificação das ligações químicas (grupos químicos) existentes nos compostos estudados e consequentemente os elementos químicos presentes.

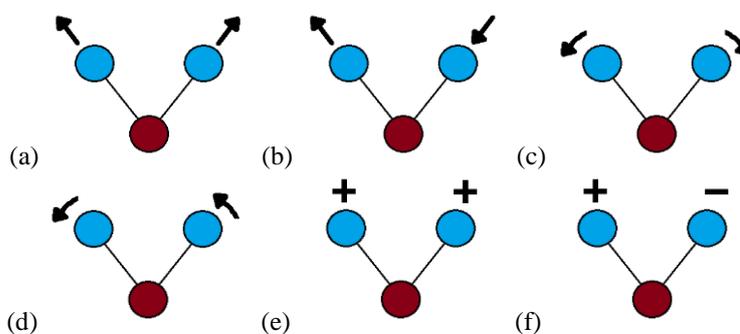


Figura 2.5.2.1 – Esquema das formas vibracionais de uma molécula. (a) Estiramento simétrico, (b) estiramento assimétrico, (c) Tesoura ou deformação angular assimétrica, (d) Rotação ou deformação angular simétrica, (e) Deformação simétrica fora do plano e (f) Deformação assimétrica fora do plano.

O espectro de infravermelho é uma região do espectro eletromagnético entre a faixa de número de ondas entre 14290 e 200 cm^{-1} , porém, a região utilizada na espectroscopia de absorção no infravermelho, fica entre 4000 e 400 cm^{-1} . É nesta região que ocorrem as transições de estados de vibração de moléculas devidas à absorção de energia eletromagnética [19]. Transições de estados de vibração de moléculas incluem variações nas distâncias

atômicas com o estiramento das ligações entre os átomos e as deformações angulares que podem ocorrer, quando os ângulos formados entre os átomos se alteram, em relação a um determinado plano. A figura 2.5.2.1 ilustra estes processos vibracionais.

Para obter um espectro de absorção no infravermelho, utiliza-se um equipamento, que possui um acessório que permite que o feixe atravessasse a amostra e seja refletido de volta. No caso dos filmes finos, faz-se a deposição em cima de um substrato reflexivo, permitindo que o feixe atravessasse o filme duas vezes. Esta técnica é chamada de Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho (do inglês, *Infrared Reflectance – Absorbance Spectroscopy*, ou IRRAS). A figura 2.5.2.2 ilustra este processo.

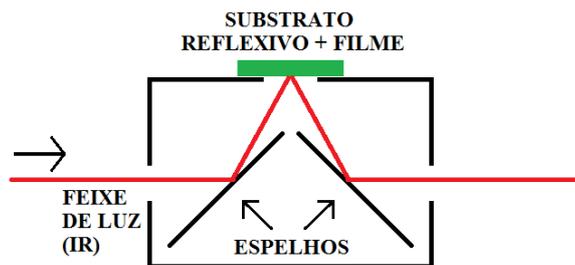


Figura 2.5.2.2 – Esquema de funcionamento do acessório que permite a obtenção do espectro pela técnica de reflexão-absorção.

O feixe de luz, contendo radiação eletromagnética na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} (infravermelho) atravessa o filme e é refletido de volta pelo substrato, sendo encaminhado ao detector que mede a absorção do feixe em função do número de onda. A figura 2.5.2.3 mostra um espectro obtido com este tipo de equipamento.

Apesar de a técnica ser descrita como sendo de absorção, o gráfico do espectro, é da transmitância em função do número de onda. O software utilizado para controle do equipamento é configurado para gerar o gráfico neste formato. Isto facilita a consulta em literaturas específicas sobre o assunto, que trazem os gráficos desta mesma forma.

Verificando o espectro da figura 2.5.2.3, observam-se alguns locais onde a transmitância cai em locais como em 1160 cm^{-1} , a queda é bem evidente, em outros locais como em 1340 cm^{-1} , é menos visível, já que está dentro de outra depressão. Estes pontos são o centro do que chamamos de bandas de absorção.

Para identificar as bandas de absorção, utiliza-se de literaturas específicas. Estas literaturas contem detalhamentos de espectros de infravermelho de vários tipos de compostos e diversas tabelas, que são utilizadas para comparações com as bandas de absorção obtidas e caracterização das amostras [18, 20].

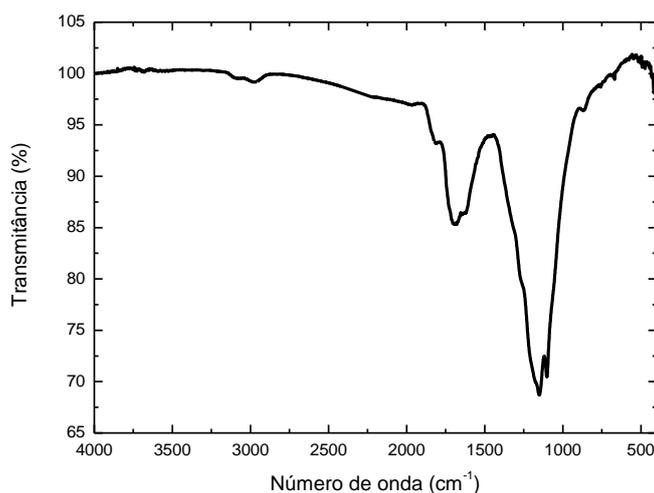


Figura 2.5.2.3 – Exemplo de um espectro típico de transmissão de infravermelho de uma amostra produzida com 30 sccm de C_2H_2 , 12 sccm de SF_6 e 18 sccm de Ar, com potência de 50 W no RF.

2.5.3. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

A técnica de espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X, ou XPS (do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), também conhecida como Espectroscopia Eletrônica para Análises Químicas, ESCA (do inglês *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), é uma técnica qualitativa e quantitativa, que permite a análise da composição química da superfície de uma amostra. É qualitativa porque consegue fornecer informações a respeito da

composição química da superfície do material, incluindo seus elementos atômicos e ligações químicas entre eles. É quantitativa porque consegue fornecer as proporções existentes de cada elemento químico e de suas ligações químicas [21].

A técnica consiste em utilizar um feixe de Raios-X de energia pré-determinada, que é direcionada a superfície da amostra a ser analisada. Elétrons são ejetados da superfície da amostra e suas energias cinéticas medidas por um analisador de elétrons. Após o término da análise, temos um gráfico de contagem em função da energia cinética dos elétrons. Utilizando-se de literaturas específicas, verificamos quais valores de energia de ligação correspondem a que elemento químico [22]. Adicionalmente, deslocamentos na curva do pico de um elemento químico permitem obter informações sobre as ligações químicas presentes.

A técnica utiliza o princípio do efeito fotoelétrico. Conhecendo a energia do fóton de raios-X, pode-se determinar a energia do fotoelétron emitido e com isso determinar o átomo a partir do qual o elétron foi derivado. A quantidade de elétrons ejetados com a mesma energia cinética é proporcional à quantidade de átomos na amostra. Isto permite obter informações quantitativas e qualitativas da superfície [21]. A energia cinética do fotoelétron emitido pode ser dada pela equação:

$$E_b = E_{foton} - (E_{cinetica} + \phi) \quad (5)$$

Onde E_b é a energia de ligação do elétron, E_{foton} é a energia do fóton incidente, $E_{cinetica}$ é a energia cinética do elétron emitido e ϕ é a função de trabalho do espectrômetro. A energia de ligação E_b é uma característica do orbital do elétron emitido e permite a identificação do elemento atômico a qual o elétron pertencia [23].

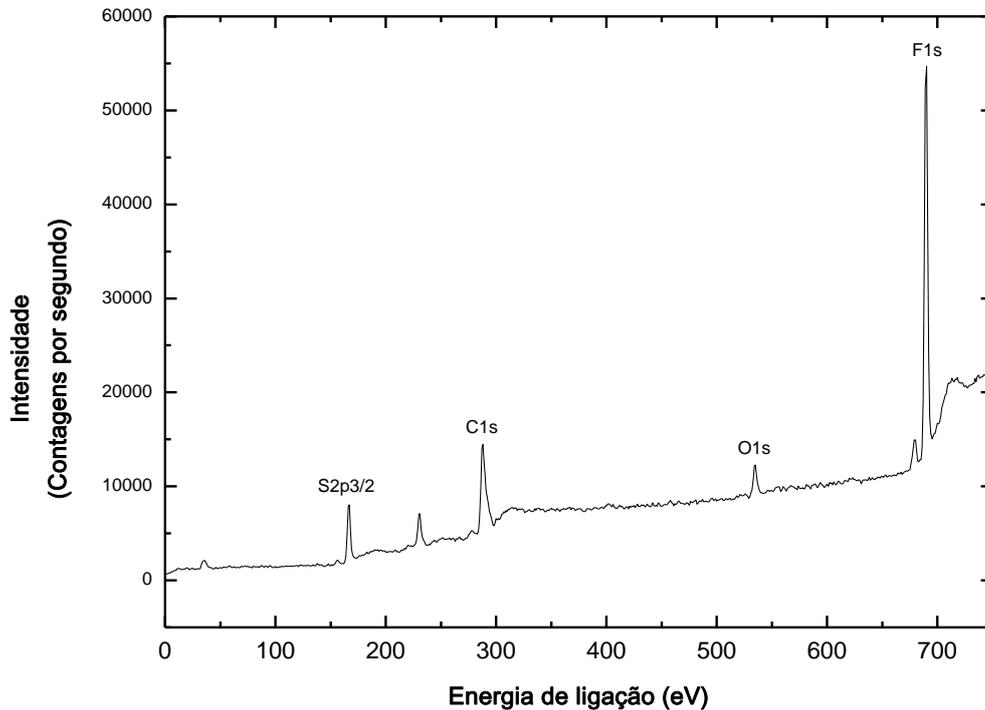


Figura 2.5.3.1 – Espectro de XPS obtido de uma amostra com deposição por PECVD, com 30 sccm de C_2H_2 , 12 sccm de SF_6 e 18 sccm de Ar, tempo de deposição de 20 min e potência de 50 W no RF.

Observando-se o espectro de XPS da figura 2.5.3.1, verifica-se a existência de diversos picos, sendo que alguns foram identificados com o auxílio de literaturas específicas. Além destes tipos, verificam-se a existência de alguns picos menores. Alguns destes picos possuem intensidades significativas, como por exemplo, o pico anterior ao pico F1s, mas que não corresponde a energia de ligação de nenhum elemento químico. Estes picos podem ser atribuídos a elétrons ejetados de átomos em camadas atômicas inferiores da superfície, onde o feixe de raios-X, consegue penetrar, mas que ao serem ejetados, sofrem colisões com os átomos de camadas superiores, perdendo energia cinética. Existem também os elétrons Auger, que também são elétrons ejetados dos átomos, mas sua ejeção ocorre após a ejeção do primeiro elétron, possuindo energia cinética diferente do primeiro elétron ejetado. Estes elétrons contribuem para o espectro e podem ser de interesse analítico, mas não foram utilizados nas análises aqui relatadas.

2.5.4. Ângulo de contato

Líquidos podem interagir de diferentes formas quando depositados sobre a superfície de algum material. Quando uma gota de um determinado líquido se espalha na superfície do material, isto indica que o líquido tem afinidade com o material. Quando a gota não se espalha e toma uma forma semelhante à esférica, indica que a afinidade com o material é baixa. O nome desta propriedade é molhabilidade e é fundamental para definir uma série de propriedades de superfície como corrosão, adesão e lubrificação.

Uma das formas de se obter a molhabilidade de uma superfície, é através de medidas do ângulo de contato Θ , de gotas líquidas depositadas na superfície [24]. O ângulo pode ser definido como aquele formado pela intersecção da reta tangente à gota depositada com a reta formada pela superfície do material. Um esquema ilustrando diferentes possibilidades de ângulos de contato é mostrado na figura 2.5.4.1.

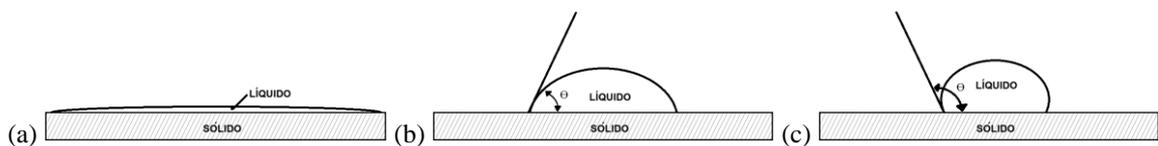


Figura 2.5.4.1 – Exemplo de três medidas de ângulos de contatos,
 (a) superfície altamente hidrofílica, $\Theta \cong 0$, (b) superfície hidrofílica, $0^\circ < \Theta < 90^\circ$ e
 (c) superfície hidrofóbica, $\Theta > 90^\circ$.

Tendo como base uma gota de água deionizada, quando Θ é menor que 90° , significa que a superfície do material tem afinidade com o líquido depositado sobre ele, neste caso, diz-se que o material é hidrofílico. Se o ângulo de contato Θ é maior que 90° , a superfície do material tem pouca afinidade com o líquido, neste caso, diz-se que o material é hidrofóbico. Outro caso seria o ângulo de 90° , onde se poderia caracterizar a superfície do material como parcialmente hidrofílico ou parcialmente hidrofóbica.

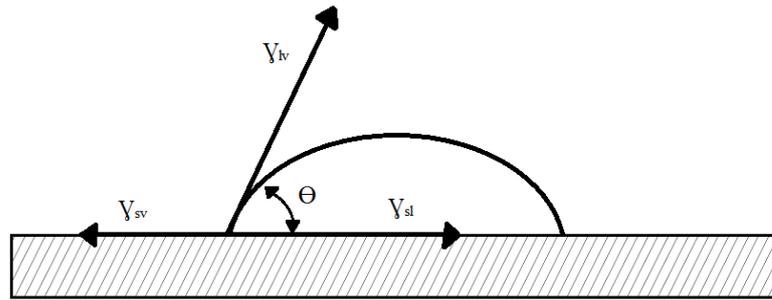


Figura 2.5.4.2 – Componentes utilizados no cálculo do ângulo de contato.

Y_{sv} – Tensão superficial na interface sólido-vapor,
 Y_{sl} – Tensão superficial na interface sólido-líquido,
 Y_{lv} – Tensão superficial na interface líquido-vapor e o ângulo de contato Θ .

Para calcular o ângulo de contato, devemos considerar uma condição de equilíbrio, entre a gota, a superfície do material e o ar, o ângulo de contato Θ pode ser determinado a partir do balanço das forças envolvidas entre estes três itens. Observando a figura 2.5.4.2 e sendo a somatória das forças das interações, igual a zero, pode-se escrever que:

$$Y_{sv} - Y_{sl} = Y_{lv} \cos \Theta \quad (6)$$

A equação acima é a equação de Young. Na equação, temos Y_{sv} como sendo a tensão superficial na interface sólido-vapor, Y_{sl} é a tensão superficial na interface sólido-líquido e Y_{lv} é tensão superficial líquido-vapor. O ângulo de contato é o Θ [25].

2.6. Propriedades ópticas

Os filmes finos têm sido utilizados em muitos equipamentos ópticos e na indústria em geral. É importante ressaltar as propriedades ópticas de filmes finos, já que diversas aplicações de filmes finos dependem destas propriedades [26].

Uma explicação detalhada sobre o cálculo de propriedades como índice de refração, coeficiente de absorção e gap óptico é fornecida nesta seção.

2.6.1. Espectroscopia de transmitância no UV-Vis-NIR

A espectroscopia de transmitância do UV-Vis-NIR (do inglês *Ultraviolet Visible Near InfraRed*), é uma técnica, onde se analisa a passagem de radiação eletromagnética de comprimentos de onda na faixa de 190 a 3300 nm através da amostra.

A faixa do visível possui comprimento de onda entre 400 e 700 nm, após 700 nm tem-se a região que é chamada do infravermelho. Especificamente a região entre 700 e 3300 nm é chamada de infravermelho próximo. O ultravioleta é a faixa de comprimento de onda de 15 a 400 nm. Para os estudos de espectroscopia de transmitância UV-Vis-NIR, é utilizada a região do ultravioleta na faixa de comprimento de onda entre 190 e 400 nm.

A transmitância é medida enquanto o comprimento de onda é variado no intervalo entre 190 e 3300 nm, gerando um gráfico da transmitância em função do comprimento de onda, que se chama espectro. A figura 2.6.1.1 apresenta um espectro de transmitância do UV-Vis-NIR.

No espectro, é possível visualizar as franjas de interferências produzidas por reflexões múltiplas da radiação eletromagnética entre o substrato e o filme, como sendo uma série de ondulações. Este fenômeno é relacionado à espessura do filme, o comprimento de onda utilizado e o índice de refração do filme e do substrato [8]. Logo a análise das franjas de interferências fornecem os valores do índice de refração do filme e do substrato, além de sua espessura [27, 28].

Outra região importante do espectro é onde acabam as franjas de interferência e a transmitância inicia uma queda brusca. Utilizando-se dados desta região é possível calcular o gap óptico do material [28].

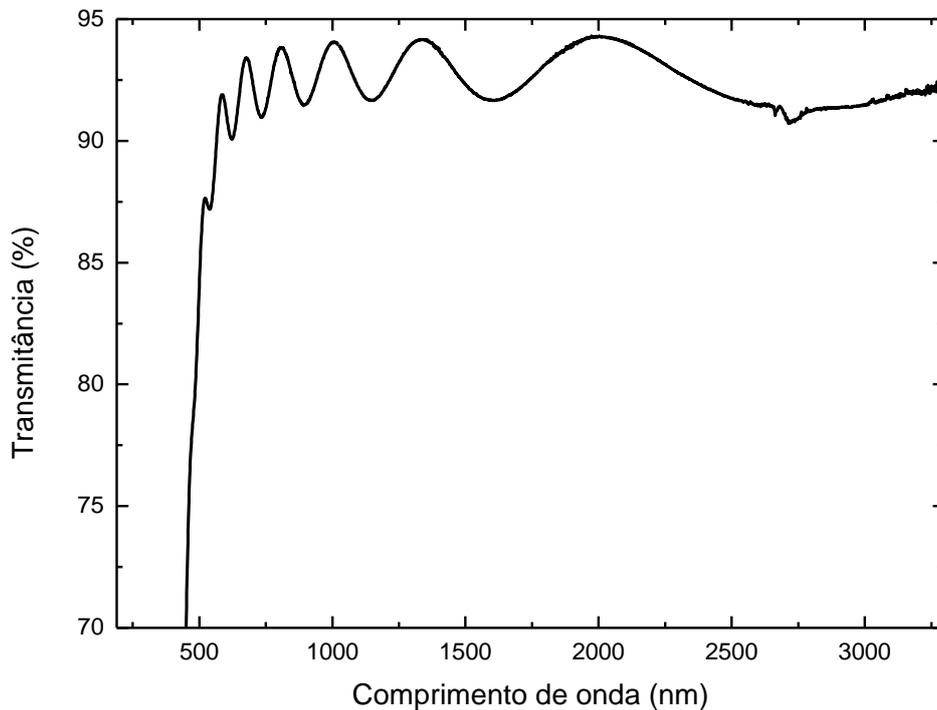


Figura 2.6.1.1 – Espectro UV-Vis-NIR de um filme produzido por PECVD com fluxo de 30 sccm de C_2H_2 , 24 sccm de SF_6 e 6 sccm de Ar, com potência de 50 W no RF.

2.6.2. Índice de refração

Quando a luz atravessa algum tipo de material, sofre uma diminuição de velocidade, como consequência disso tem sua trajetória alterada, desde que não incida perpendicularmente a superfície do material. A este fenômeno dá-se o nome de refração.

O índice de refração é a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz dentro de um determinado material ou meio, ou seja:

$$n = \frac{c}{v} \quad (7)$$

Onde n é o índice de refração, c é a velocidade da luz no vácuo (aproximadamente 3×10^8 m/s) e v é velocidade da luz no material estudado. Pode-se notar que n é um número

adimensional e maior que 1, visto que a luz sempre se propaga em velocidade menor em um material ou meio qualquer em relação a sua velocidade no vácuo.

Para calcular o índice de refração dos materiais analisados neste trabalho, utiliza-se de outra técnica que não dependa diretamente da equação acima, já que determinar a velocidade da luz ao atravessar o material é difícil. A técnica consiste em utilizar espectros obtidos pela espectroscopia de UV-Vis-NIR e calcular o índice de refração com a utilização das franjas de interferências, utilizando-se do método fornecido por Torres e Cisneros [28].

2.6.3. Coeficiente de absorção

O coeficiente de absorção α , é uma característica de um material e determina a capacidade do mesmo em absorver radiação eletromagnética. A absorção da radiação eletromagnética pode ocorrer por polarização eletrônica ou por transição eletrônica.

A polarização eletrônica ocorre quando determinadas frequências radiação na faixa do espectro visível deslocam a nuvem eletrônica de um átomo em relação a seu componente do campo elétrico.

Já a transição eletrônica ocorre quando um fóton incidente altera o estado de energia de um elétron, para um estado de energia maior. A diferença de energia adquirida pelo elétron depende da energia do fóton incidente. A excitação pode promover um elétron da banda de valência para a banda de condução. Este é o princípio de fotocondutores [29].

O coeficiente de absorção, que varia de acordo com o comprimento de onda da radiação eletromagnética, é dado pela equação:

$$\alpha = \frac{1}{h} \ln \frac{1}{T} \quad (8)$$

onde T é transmitância óptica obtida e h é a espessura do filme. Os valores da espessura podem ser obtidos através de análises de perfilometria ou através da análise das regiões de interferência do espectro UV-Vis-NIR [30].

2.6.4. Gap óptico

Em cristais, pode-se definir o gap de um material como sendo a diferença de energia entre uma banda ocupada e uma banda vazia. No caso de materiais amorfos, utiliza-se a definição de gap óptico (E_{opt}), já que estes materiais não possuem um gap verdadeiro. Neste caso o gap óptico pode ser determinado pelas configurações de estados π em sítios sp^2 [31].

Existem maneiras diferentes para calcular o gap óptico de materiais amorfos. O método utilizado por Freeman e Paul [32] consiste em utilizar os valores E_{03} ou E_{04} como valores para o gap óptico. Este método utiliza o gráfico do coeficiente de absorção do material em função da energia do fóton. O valor de E_{03} é o valor da energia que corresponde a $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$; o valor E_{04} é o valor da energia que corresponde a $\alpha = 10000 \text{ cm}^{-1}$. O espectro UV-Vis-NIR nem sempre permite o cálculo de α com estes valores. Nestes casos E_{03} ou E_{04} ou ambos não pode ser calculado.

O método desenvolvido por Tauc [33], define um gap (E_{Tauc}) que pode ser obtido a partir do gráfico de $\sqrt{\alpha n E}$ em função da energia do fóton. Se o gráfico exibir uma região linear, o procedimento é traçar uma linha reta achando o ponto de intersecção com o eixo x (de energia do fóton). O valor de energia deste ponto é definido como sendo o gap óptico pelo modelo de Tauc (E_{Tauc}). É importante ressaltar que nem todos os materiais exibem uma região linear no gráfico de $\sqrt{\alpha n E}$ versus E ; nestes casos não é possível calcular o gap óptico por este método.

2.7. Modelagem molecular

Modelagem molecular é um termo que se refere á técnicas computacionais que visam modelar o comportamento molecular através de cálculos matemáticos e teorias sobre o comportamento químico e físicos das moléculas. As técnicas são amplamente utilizadas nas áreas de química, física, biologia, farmacologia e ciências dos materiais para estudar sistemas moleculares e predirer seu comportamento em diferentes situações [5].

2.7.1. Métodos semiempíricos

O método Hartree-Fock (HF) [34] é um método utilizado para a resolução de problemas que envolvam modelagem molecular. O método utiliza a equação de Schödinger para descrever interações entre os elementos químicos presentes em uma molécula. Como consequência disso, o número de equações necessárias para resolver o sistema molecular proposto pode chegar facilmente a milhares ou milhões de equações, mesmo para sistemas moleculares pequenos [35] gerando um alto custo computacional.

Custo computacional se traduz no tempo e equipamentos necessários para se processar alguma informação. Mesmo tendo os equipamentos necessários, o tempo é um fator importante e em muitos casos é determinante na de utilização de um determinado método.

Para reduzir custos computacionais, muitos métodos foram criados, o sacrifício e substituição de diversas equações por resultados obtidos de forma experimental (empírica) ou pré-calculados. Estes métodos são denominados métodos semiempíricos.

Em geral um método semiempírico é útil quando sua exatidão e capacidade preditiva são satisfatórias para a resolução de um determinado problema. O sucesso de um

método semiempírico vem de três fatores: (1) Os dados relativos ao conjunto de referências, (2) a qualidade de sua parametrização e (3) o conjunto de aproximações utilizadas.

Os erros associados aos 3 fatores são determinantes na elaboração de um bom método semiempírico, quanto menor o erro associado aos fatores, maior será o poder de exatidão e predição do método [36].

Os métodos semiempíricos são parametrizados para um conjunto de elementos químicos. Moléculas com elementos químicos diferentes dos quais o método utiliza, não podem ser resolvidas. Resultados que normalmente são obtidos com o método original, podem tornar-se incorretos ou imprecisos, já que a parametrização e o conjunto de aproximações realizadas tornam o método específico para a solução de um determinado problema.

2.7.2. Métodos semiempíricos para cálculos de geometrias de equilíbrio

Existem muitos métodos semiempíricos especialmente parametrizados para descrever as geometrias de equilíbrio das moléculas. Diversos métodos assumem que a molécula inserida nos seus cálculos já está em seu estado de equilíbrio.

O método AM1 (do inglês *Austin Method 1*) [37] e o método PM3 (*Parametric Method 3*) [4] são métodos descritos para reproduzir uma série de dados experimentais, como geometrias de equilíbrio, momentos de dipolo, energias de ionização e calor de formação.

O método AM1 tem parametrizações para os elementos H, Na, K, Rb, Zn, Hg, B, Al, C, Si, Ge, Sn, N, P, O, S, F, Cl, Br e I. O método PM3 utiliza parametrizações semelhantes, exceto para o Boro (B), além de incluir outros elementos, como Be, Mg, Cd, Ga,

In, Tl, As, Sb, Bi, Se e Te. Estudos desenvolvidos mostram que os dois métodos trazem resultados semelhantes [38], porém o PM3 é parametrizado para mais elementos [35].

Os métodos AM1 e PM3 estão disponíveis em vários pacotes comerciais e gratuitos que incluem diversos métodos para modelagem molecular. O pacote MOPAC [39] e o pacote ORCA [40], possuem os dois métodos programados, porém o MOPAC processa os dados mais rapidamente, sendo o programa utilizado neste estudo para a obtenção da geometria de equilíbrio da molécula.

2.7.3. Métodos semiempíricos para simulação do espectro de absorção

Os métodos semiempíricos para simulação do espectro de absorção devem ser capazes de prever os estados das transições eletrônicas que o material pode sofrer, calculando a energia necessária para diversos estados de excitação da molécula. Com o espectro de absorção simulado é possível se obter o gap óptico de um material. Ao se traçar o gráfico do espectro de absorção simulado, verifica-se que existe uma região inicial que apresenta uma alta absorção, este ponto é definido como sendo o gap óptico [41]. A figura 2.7.3.1 apresenta um gráfico de um espectro de absorção simulado calculado com o auxílio programa ORCA, utilizando o método semiempírico ZINDO.

Um método semiempírico escrito por Zerner, o ZINDO (do inglês Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap) é parametrizado para descrever transições eletrônicas da região do espectro eletromagnético da ultravioleta e visível.

Muitos métodos semiempíricos conseguem calcular o espectro de absorção simulado e os valores de transição eletrônica, como o AM1 e o PM3, mas como eles foram escritos com parametrizações direcionadas a outros resultados, eles ignoram as interações entre os elétrons em seus cálculos, levando a espectros de absorção superestimados [2].

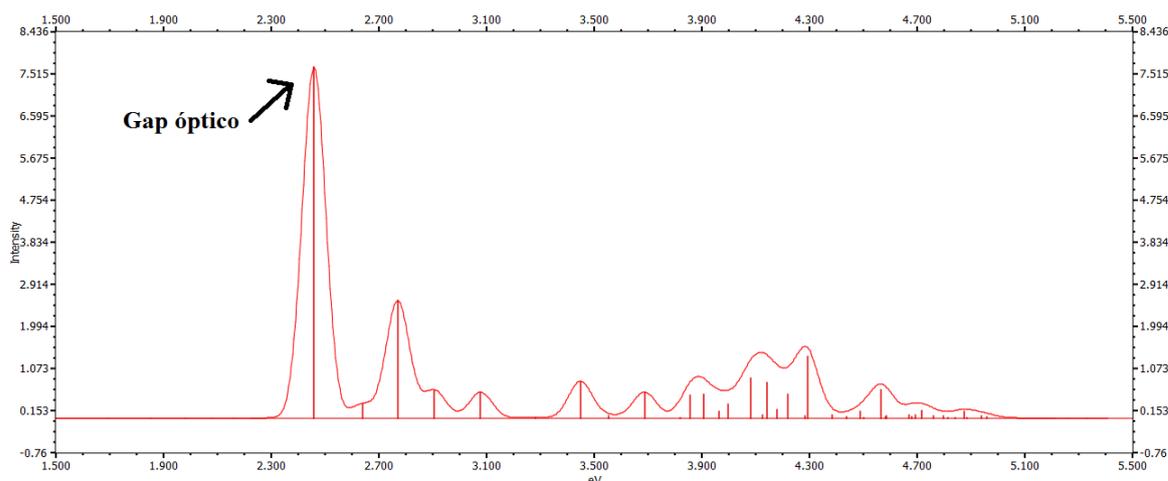


Figura 2.7.3.1 – Exemplo de um espectro de absorção simulado gerado pelo processo semiempírico ZINDO. O gráfico foi elaborado com o auxílio do programa Gabedit.

Utilizando-se a molécula com a geometria otimizada pelo AM1 ou PM3, o ZINDO pode calcular o espectro de absorção simulado e os valores de energia para as transições eletrônicas, sendo possível obter os valores do gap óptico. Este método tem sido utilizado com sucesso na obtenção dos valores do gap óptico e para modelagem de moléculas orgânicas [38, 42].

2.8. Literatura sobre filmes finos fluorados e modelagem do gap óptico

Nesta seção, apresenta-se o resultado para a pesquisa bibliográfica sobre a produção de filmes fluorados e modelagem do gap óptico.

2.8.1. Filmes fluorados produzidos por deposições a plasma

Durrant, Mota e Moraes, relatam em seu trabalho, à relação que existe entre o ambiente do plasma, a composição química e propriedades ópticas de filmes produzidos com misturas de C_2H_2 e SF_6 [43]. As análises incluíram a espectroscopia de absorção no infravermelho, XPS e actinometria.

Actinometria é uma técnica de espectroscopia por emissão óptica onde as espécies presentes no plasma podem ser analisadas. Durante as deposições foi observado que o aumento da concentração de SF₆ levava a um aumento na concentração de espécies CF e CF₂, ocorrendo diminuição de espécies CH. O flúor presente pela fragmentação do SF₆ se recombina com o carbono, nos diversos processos que ocorrem no plasma, liberando hidrogênio atômico.

A análise da composição química do filme revelou que a presença de grupos químicos C-H, C=C. Ligações O-H e C=O foram encontradas e foram atribuídas a reações químicas de pós-deposição devido à presença de radicais livres reagindo com o oxigênio e vapor de água. Os filmes com a presença de SF₆ na mistura de gases introduzidas no reator apresentaram ligações C-F em grupos químicos CF₂ e CF₃.

A taxa de deposição dos filmes foi analisada em função da proporção de SF₆ na mistura de gases inserida no reator. Verificou-se que a taxa de deposição aumenta com até 20% de SF₆ na mistura de gases e depois começa a cair. Com 50% de concentração de SF₆, não há filme produzido.

Processos de ablação, conhecidos como *sputtering* e *etching* competem entre si na formação do filme. O aumento da proporção de SF₆ é acompanhado da diminuição de Ar na mistura de gases. O Ar promove *sputtering*, enquanto que o flúor atômico promove *etching*. Quando a concentração é maior que 20%, o processo de *etching* se torna mais acentuado, devido ao excesso de flúor atômico presente no filme, diminuindo sua taxa de deposição.

O índice de refração dos filmes diminuiu com o aumento da concentração de SF₆ na mistura de gases. Verificou-se que o índice baixou de 1,73 para 1,56. Segundo o trabalho, a

substituição de grupos químicos C-H por grupos químicos C-F é o responsável pela diminuição do índice de refração.

Os valores do gap óptico E_{04} foram calculados utilizando os valores obtidos pelo cálculo do coeficiente de absorção. Foi constatado que o gap óptico aumenta quando a concentração de SF_6 na mistura de gases aumenta, levando a concluir que o aumento das ligações CF e CF_2 nos filmes produzidos, leva a um aumento do valor do gap óptico.

Durrant, Mota e Moraes também estudaram a produção de filmes a partir de plasmas contendo benzeno e hexafluoreto de enxofre [44]. Os filmes foram caracterizados utilizando espectroscopia por IR e XPS e as espécies presentes no plasmas foram detectadas com o auxílio de actinometria.

Para a deposição, foi utilizada uma câmara de reação cilíndrica com 20 cm de diâmetro. No interior, existem dois eletrodos de 7,5 cm de diâmetro. A fonte de RF opera na frequência de 120 MHz e a potência foi fixada em 13 W. Um casador de impedância foi utilizado.

O SF_6 (Hexafluoreto de enxofre) e os actinômetros (N_2 , Ar ou He) foram introduzidos na câmara de reação através de fluxômetros, permitindo assim controlar com maior precisão a entrada dos gases. O benzeno (C_6H_6) foi introduzido no reator pelo processo de evaporação, onde se foi utilizado um fluxômetro específico para medir a concentração de vapores. A pressão de fundo foi mantida em 0,2 Pa. A concentração de SF_6 na câmara de reação foi variada de forma a se estudar a influência da concentração de flúor nas propriedades dos filmes produzidos.

O estudo feito por actinometria revelou que diversas espécies estão presentes no plasma. Em particular as espécies CF (197-220 nm) e CF_2 (220-280 nm). Contudo as espécies

CF_2 só foram detectadas com 50% de SF_6 na alimentação do reator. Apesar de ser possível a presença de espécies CF_3 no plasma, esta não foi detectada. Outras espécies com SF_x ($x = 1-6$) e fragmentos de benzenos também foram detectados.

As espécies CH tiveram suas concentrações analisadas e verificou-se que a maior concentração de CH no plasma foi obtida com concentrações de SF_6 na mistura dos gases na ordem de 20%. Concentrações maiores de SF_6 reduzem a concentração de espécies CH no plasma.

A análise por espectroscopia de IR, revelou que o aumento da concentração de SF_6 produz um aumento das bandas CF e CF_x , demonstrando os filmes tem flúor incorporado. Nota-se que o aumento da concentração de SF_6 reduz as bandas CH. As bandas CH e CF coexistem, mas verifica-se que o aumento das bandas CF, leva a uma redução das bandas CH, demonstrando que as espécies CF são formadas preferencialmente em filmes de polímeros, no lugar das espécies CH.

O estudo por XPS revelou que a concentração de flúor aumenta nos filmes. A maior concentração foi obtida com 30% de SF_6 na alimentação do reator. Concentrações maiores de SF_6 produziram uma menor concentração de flúor nos filmes. Verificou-se que os filmes contem nitrogênio e enxofre. O enxofre é originado da fragmentação do SF_6 , enquanto que o nitrogênio foi introduzido como actinômetro. Foi detectado oxigênio nos filmes que foi atribuída a reações de pós-deposição com oxigênio atmosférico e vapor de água.

A deconvolução dos picos C1s mostrou que os picos na região de 285 eV (ligações CH), aumentam com até 30% de SF_6 na concentração dos gases. Após isto os

picos começam a diminuir, revelando que existem menos ligações CH. Isto é a preferência na formação de ligações CF as ligações CH, já que o plasma possui uma concentração muito maior de flúor. Verifica-se também o aumento das ligações CF e a partir de 30% de SF₆, a formação de ligações CF₂.

A taxa de deposição foi estudada e revelou que as deposições ocorrem mais rapidamente com menores concentrações de SF₆ (entre 10% e 20%). Concentrações maiores reduzem a taxa de deposição. Com 60% de SF₆ não houve deposição significativa. O excesso de etching por flúor atômico é a principal causa da redução da taxa de deposição em altas concentrações de SF₆ (> 25%).

M. Hakovirta et al, estudaram em seu trabalho [45] a síntese de filmes fluorados de carbono tipo diamante (F-DLC), utilizando a técnica de PIID.

Os filmes foram depositados em substratos de silício cristalino <100>. Os substratos foram limpos utilizando banho ultrassônico em solução de acetona e metanol. Dentro da câmara de deposição, os substratos foram submetidos a uma limpeza com sputtering de argônio a pressão de 0.04 Pa por 10 min e pulso negativo no eletrodo inferior com tensão 1 kV, frequência de 10 kHz e duração do pulso de 20 μs. Para a produção do plasma de argônio, foram utilizadas duas fontes de RF de 0.46 MHz.

Para a produção dos filmes foi utilizada uma descarga de plasma contendo acetileno (C₂H₂) e hexafluoreto de etano (C₂F₆) em diferentes concentrações, com tensão do pulso negativo de 4 kV, frequência de 4 kHz e duração do pulso de 30 μs. A pressão foi mantida em 1 Pa com o auxílio de fluxômetros. Cinco amostras diferentes foram produzidas. Um analisador residual de gás (RGA) foi utilizado para identificar as diferentes espécies produzidas no plasma.

A espessura dos filmes produzidos variou entre 150 nm e 1,3 μm . A rugosidade média dos filmes foi de 10 nm. A rugosidade média do substrato limpo de silício é de 2 nm. Os filmes foram caracterizados por Espectroscopia de espalhamento Rutherford (RBS) e Detecção do recuo elástico (ERD). O ângulo de contato foi medido com o auxílio de um goniômetro. O coeficiente de atrito e a dureza dos filmes foi medida com um instrumento padrão de medida para esta finalidade.

Os grupos principais encontrados no plasma de flúor-carbono e hidrogênio-carbono foram C_2F_5^+ , CF_3^+ , CF_2^+ , CF^+ , C_2H_4^+ e C_2H_2^+ , sendo estes os grupos responsáveis pela formação dos filmes F-DLC.

Os resultados demonstraram que o aumento da concentração de C_2F_6 leva a um aumento da concentração de flúor nos filmes. O aumento da concentração de flúor leva a uma diminuição da concentração de hidrogênio nos filmes e na redução de sua dureza. O ângulo de contato aumenta de 57° para 85° com o aumento da fluoração dos filmes. A redução da dureza a partir de 10% de flúor na concentração dos filmes pode ser explicada pela formação de estruturas não poliméricas no filme. Os resultados demonstraram que as propriedades de filmes tipo DLC podem ser alteradas com a introdução de flúor e que altas concentrações de flúor reduzem a dureza e favorecem a formação de estruturas não poliméricas no filme.

M. Rubio-Roy et al, relataram em seu trabalho [46], a influência da concentração de flúor em filmes DLC depositados por plasma com pulsos em corrente contínua para produção de superfícies antiaderentes. Para produzirem os filmes, foram utilizados os gases CH_4 e CHF_3 em diferentes concentrações, utilizando-se a técnica de deposição PECVD, adicionando o pulso de corrente contínua no porta amostra. As tensões oscilavam em ciclos. Primeiro a tensão negativa de -1kV é aplicada durante 7984 ns e depois uma tensão positiva +37,5 V é aplicada durante 2016 ns. Os substratos utilizados foram de silício <100> e para

prevenir o etching nos substratos e a conseqüentemente liberação de Si no plasma, que poderia se depositar nos filmes, em todas as deposições foi inicialmente introduzido 100% de CH₄ produzindo um camada de filme de a-C:H com espessura média de 20 nm e depois foram introduzidos os gases para a produção dos filmes fluorados.

Todos os filmes foram caracterizados quimicamente utilizando-se a técnica de XPS. Foram determinadas as espécies presentes no plasma com a técnica de espectroscopia de emissão tica (OES). As medidas de espessura foram feitas com o auxilio de um perfilômetro Destak 3030. As medidas de ângulo de contato foram feitas com um gonimetro CAM200.

Os resultados do XPS demonstram que a fluoração aumenta com altas concentrações de CHF₃ na alimentação do plasma. As bandas mais importantes são: C-CF_x, CF, CF₂ e CF₃ (na ordem em que foram apresentadas). A mudança mais significativa ocorrida com o aumento da fluoração é a redução das bandas C-C. Isto afeta a quantidade de estruturas reticuladas nos filmes, reduzindo as forças de coesão da rede DLC e comprometendo a estabilidade mecânica dos filmes.

A composição do plasma foi analisada por OES, revelando que o aumento da concentração de CHF₃ na alimentação do plasma produz mais espécies CF e CF₂. Foi verificado também o aumento da concentração de flúor atômico. A redução de espécies CH, demonstra que os gases se fragmentam, o que pode ser comprovado pelo aumento de H, F e C atômico. Como não foram detectadas bandas para as espécies do tipo C₂ no plasma, presume-se que não esteja ocorrendo recombinação. A comparação com os resultados do XPS sugerem que o grau de reticulação está relacionado a presença de espécies CH no plasma.

A taxa de crescimento do filme aumenta com o aumento de CHF₃, enquanto que tensão de compressão intrinseca diminui. Isto é coerente com trabalhos anteriores analisados pelo autor.

As medidas de ângulo de contato mostram que o ângulo de contato aumenta de 79,5° para 95°. Isto é consistente com a literatura analisada, revelando que o aumento da fluoração leva a um aumento do ângulo de contato.

2.8.2. Modelagem computacional do gap óptico

Bolívar-Marínez, Santos e Galvão [38] relataram o comportamento de vários métodos de modelagem computacional para o cálculo de geometrias de equilíbrio de oligômeros de tiofeno.

A metodologia utilizada, incluiu a otimização das geometrias utilizando 8 métodos computacionais diferentes. Os resultados obtidos com a otimização das geometrias em equilíbrio, permitiu verificar que os resultados obtidos com o PM3 estão mais próximos do obtido experimentalmente, que outros métodos, como o AM1 e MNDO. Utilizando o método semiempírico ZINDO, foram calculadas as transições eletrônicas para as moléculas com geometria otimizadas. Os resultados mostraram que a primeira transição eletrônica é dominada pelo HOMO-LUMO em oligômeros com até três anéis. Aumentando o tamanho do oligômero, tem-se a produção de mais configurações de transições eletrônicas de alta energia. O trabalho realizado permitiu demonstrar que os métodos semiempíricos PM3 e ZINDO são adequados para os cálculos de otimização de geometrias e para o cálculo de transições eletrônicas nas moléculas.

Santo et al demonstraram em seus estudos [47], que é possível modelar o comportamento do gap óptico quando se tem diferentes grupos químicos sendo formados na molécula com o mesmo elemento químico. No trabalho, foi modelado o comportamento do gap óptico, em diferentes configurações de incorporação de nitrogênio nas moléculas. Foi

analisado o comportamento do gap óptico formando grupos químicos NH_2 , $\text{C}=\text{NH}$, $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ e $\text{N}\equiv\text{C}$.

Os resultados mostraram que diferentes comportamentos para o gap óptico ocorrem, o gap óptico aumenta suavemente com a incorporação de nitrogênio aumentando a densidade de ligações NH_2 . O aumento da densidade de ligações $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ aumenta rapidamente o valor do gap óptico. No estudo ele aumentou de 3,32 eV para 6,04 eV com a incorporação de 12 átomos de nitrogênio, produzindo aumento da densidade deste tipo de ligação. O aumento da densidade de ligações $\text{C}=\text{NH}$ faz o gap óptico oscilar levemente. Já o aumento de densidade de ligações $\text{N}\equiv\text{C}$ faz com que o gap óptico caia, reduzindo seu valor de 3,12 eV para 2,92 eV com a incorporação de 10 átomos de nitrogênio, produzindo aumento da densidade de ligações $\text{N}\equiv\text{C}$. Os valores obtidos experimentalmente mostram que o gap óptico cai rapidamente e se mantém relativamente constante em concentrações maiores que 30% de nitrogênio na mistura de gases. Comparando os valores modelados do gap óptico com os obtidos experimentalmente, verifica-se que o gap óptico depende da forma com que o nitrogênio se liga na cadeia e das estruturas formadas, variando conforme a concentração de nitrogênio é alterada.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos utilizados para deposição

O conjunto de equipamentos usado para deposição é constituído pelo reator, bomba de evacuação, fluxômetros eletrônicos de precisão para o controle da entrada dos gases, circuito para monitoramento da pressão interna do reator e uma fonte de radiofrequência montado através de um casador de impedância para geração do plasma.

O reator é uma câmara cilíndrica fabricada em aço inox AISI 304, tendo um volume aproximado de 6 litros. A câmara possui um acesso lateral, onde se é fixada uma janela com vidro de borosilicato, por onde é possível acompanhar todo o processo de deposição. Na figura 3.1.1 mostra uma foto do reator e na figura 3.1.2, um esquema da disposição dos componentes internos do reator para uma deposição pela técnica de PECVD (a) e pela técnica de PIID (b).

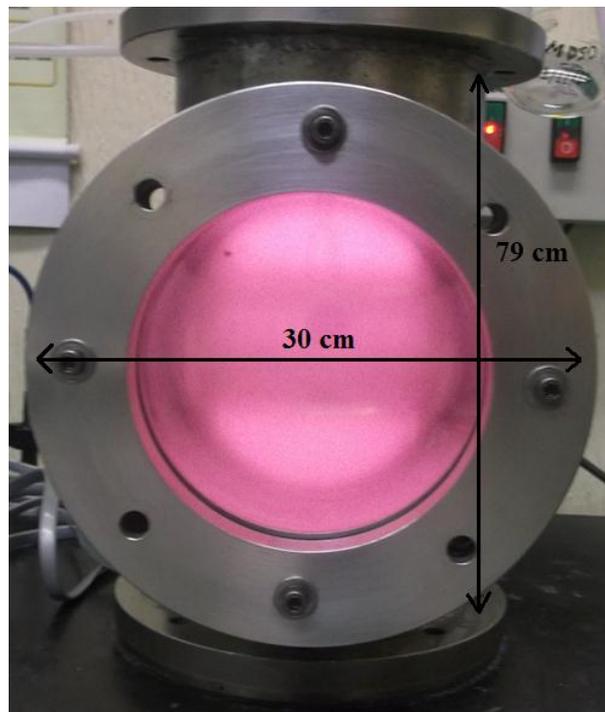


Figura 3.1.1 - Reator de deposição em aço inox.

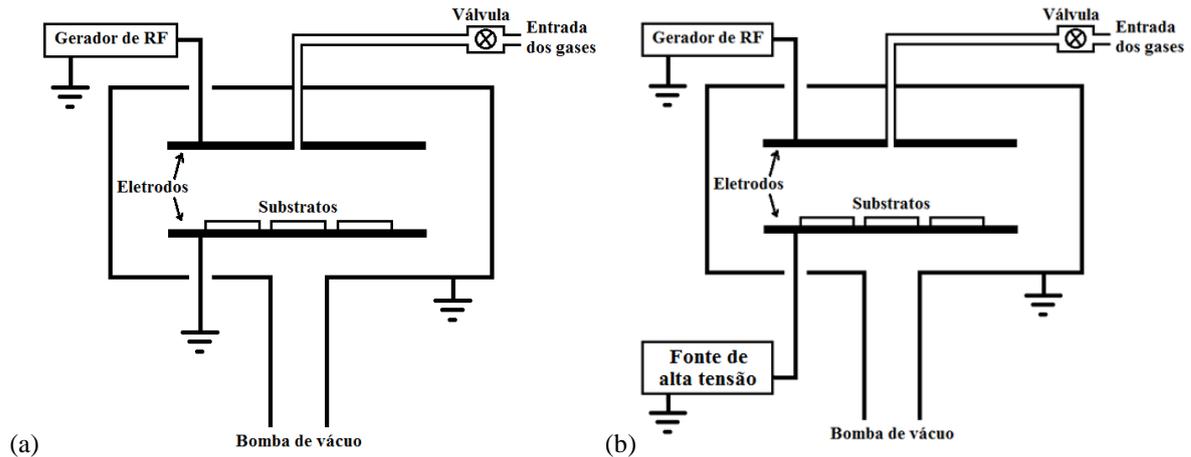


Figura 3.1.2 – Arranjo esquemático do reator utilizando a técnica de PECVD (a) e pela técnica de PIID (b).

Pela janela de vidro é possível visualizar dois eletrodos horizontais circulares e planos de aproximadamente 10 cm de diâmetro cada um. Usualmente, o eletrodo inferior é aterrado. O eletrodo superior é alimentado pelo RF, gerando um campo elétrico entre os eletrodos. Na parte central do eletrodo superior, existe um orifício central, por onde os gases e vapores entram na câmara. Uma válvula é colocada na entrada dos gases para que o fluxo possa ser interrompido a qualquer momento.

Todas as partes do sistema (com exceção do eletrodo inferior) são vedadas utilizando-se anéis de vedação O-ring de EPDM (do inglês, *Ethylene Propylene Diene Monomer*, em português, Monômero de Etileno Propileno Dieno), este material pode ser utilizado em temperaturas entre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, e em períodos curtos de tempo, pode suportar até $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sem perder suas propriedades.

O eletrodo inferior possui duas hastes fixadas na base do reator que são vedadas utilizando-se anéis de vedação O-ring de Viton[®] (Fluoro-elastômero). Estes anéis podem trabalhar em uma faixa de temperatura entre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$. O eletrodo inferior tende a atingir temperaturas superiores a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante a deposição, necessitando de anéis que suportem temperaturas maiores, de forma que não ocorram vazamentos.

Na base do reator, existe um orifício, onde se é conectado uma bomba para evacuação, a bomba utilizada para isto, é uma bomba rotativa de palhetas da marca Edwards, modelo E2M18, possui capacidade de bombeamento de $18\text{m}^3/\text{h}$. Esta bomba consegue estabelecer pressões na ordem de $1,33\text{ Pa}$ na câmara do reator. A figura 3.1.3 mostra uma foto da bomba de evacuação.



Figura 3.1.3 – Bomba de evacuação da marca Edwards, modelo E2M18

A entrada dos gases no interior da câmara do reator é feita com a utilização de fluxômetros da marca MKS, modelo 1179A, (figura 3.1.4, item a) no total foram utilizados três fluxômetros, cada um controlando o fluxo de um tipo de gás. Os fluxômetros estão ligados a um monitor de 4 canais da marca MKS, modelo 247 (figura 3.1.4, item b), que permite a leitura e o controle individual de cada um dos fluxômetros utilizados.

O monitoramento da pressão interna na câmara de deposição é feita com o auxílio do sensor de pressão da marca Edward, modelo Barocel 600. A deformação mecânica de uma membrana capacitiva dentro do sensor, gera tensões entre 0 V e 10 V . A tensão é lida pelo monitor de pressão da marca Edward, modelo *Active Gauge*. O monitor pode exibir os valores de pressão em Pascal, Torr ou mbar. Na montagem do sensor de pressão, foi incluída uma válvula de abertura e fechamento manual que é mantida fechada durante os procedimentos de deposição e limpeza a plasma. Isto evita que a membrana interna do Barocel 600 possa ser danificada por processos de ablação física (*sputtering*) ou química (*etching*), ou ainda pela

deposição de filmes sobre a membrana. A figura 3.1.5, mostra o monitor de pressão (a), o sensor de pressão e a válvula de abertura e fechamento manual (b).

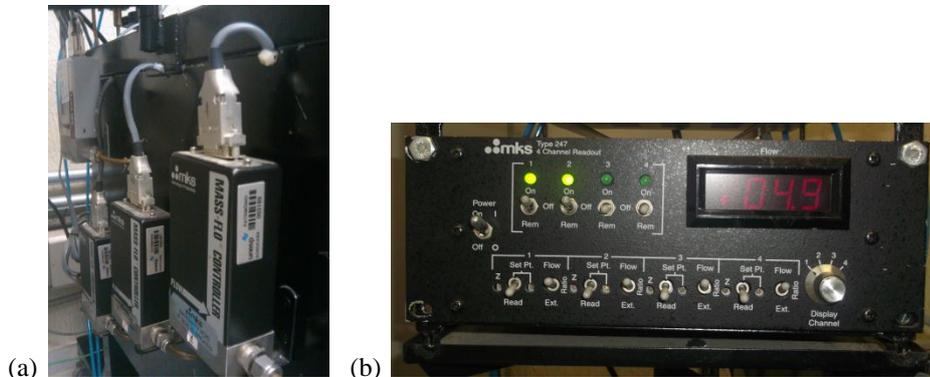


Figura 3.1.4 – (a) Fluxômetros MKS, modelos 1179A; (b) Monitor de quatro canais para controle dos fluxômetros da marca MKS, modelo 247.

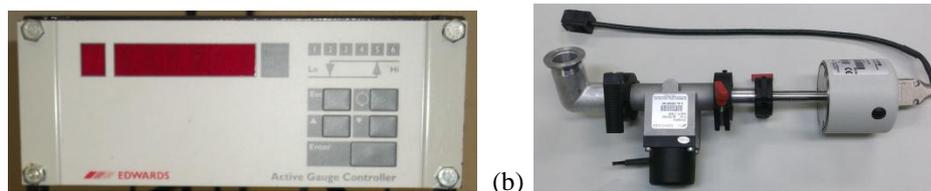


Figura 3.1.5 – (a) Monitor de pressão Edward Active Gauge; (b) Sensor de pressão Edwards Barocel 600 e válvula de abertura e fechamento manual.

Para excitar o gás e obter o plasma (necessário para o processo de deposição) foi utilizada uma fonte geradora de radiofrequência da marca Tokyo Hy-Power, modelo RF-300. A fonte opera na frequência de 13,56 MHz. Um potenciômetro no painel do equipamento, permite que a potência seja ajustada entre 0 e 300 W.

Para maximizar a potência dissipada no plasma, utilizou-se um casador de impedância manual Tokyo Hy-Power modelo MB-300. Este equipamento permite que a potência refletida pelo plasma seja minimizada pelo ajuste manual de dois potenciômetros no seu painel. A figura 3.1.6 mostra o gerador de radiofrequência (a) e o casador de impedância (b).

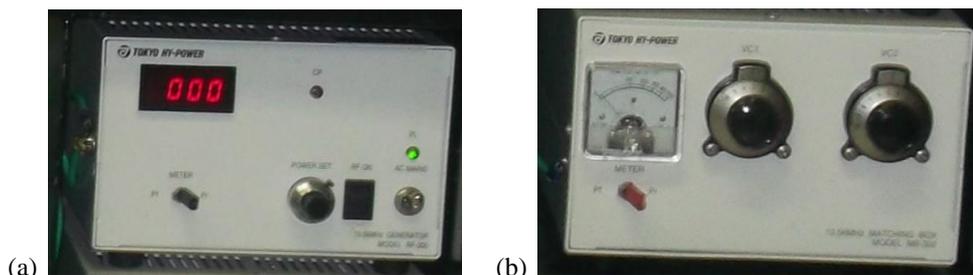


Figura 3.1.6 – (a) Gerador de radiofrequência Tokyo Hy-Power, modelo RF-300;
(b) Casador de impedância Tokyo Hy-Power modelo MB-300.

Para realizar as deposições pela técnica de PIIID, utilizou-se uma fonte geradora de pulsos de alta tensão da marca GBS-Elektronik, modelo RUP 6-20. Este equipamento permite o controle dos pulsos negativos de alta tensão através de três potenciômetros em seus painéis. Um potenciômetro é destinado ao controle da tensão dos pulsos negativos e permite variações de 0 a até 20 kV. Outro potenciômetro permite o controle da frequência dos pulsos negativos, permitindo variações entre 30Hz e 3000Hz. Um terceiro potenciômetro permite o controle do tempo de duração do pulso negativo e permite variações de 1 μ s a 100 μ s. O tempo de duração do pulso é ajustado dentro do comprimento de onda do pulso na fase negativa, sendo que esta fonte utiliza-se de ondas quadradas. A fonte é a um osciloscópio da marca Tektronics modelo 2014. Um gráfico bidimensional da onda gerada pela fonte de alta tensão é exibido em sua tela, permitindo acompanhar o comportamento dos pulsos e seus valores de tensão, duração e frequência.

3.2. Equipamentos utilizados para caracterização das amostras

Para a caracterização das amostras foram utilizados diversos equipamentos. Cada equipamento permite obter uma análise de uma propriedade diferente do material.

O perfilômetro da marca Veeco, modelo Destak 150 [17] foi utilizado para se obter as medidas de espessura do filme. Após a deposição, a fita do tipo Kapton, utilizada para cobrir parte do substrato é retirada, formando um degrau entre o filme e o substrato. A

amostra é posicionada de forma que o perfilômetro seja capaz de fazer a medição da espessura do filme, utilizando o degrau formado como base. Ao todo foram feito 3 leituras de cada amostra, em locais diferentes de sua superfície, ao longo do degrau formado. A espessura obtida é a média das 3 medidas. A figura 3.2.1 contém um foto do perfilômetro utilizado nas medidas de espessura dos filmes.

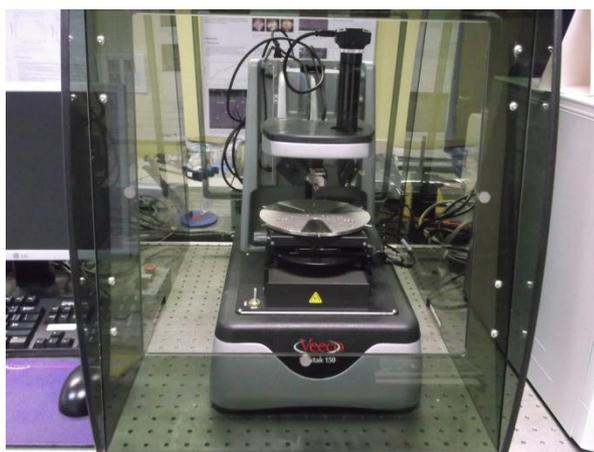


Figura 3.2.1 – Perfilômetro da marca Veeco, modelo Destak 150.

Para as medidas do ângulo de contato, foi utilizado o goniômetro da marca Ramé-Hart modelo 100-00. Através de um CCD, montada em um suporte especial, uma foto de uma gota depositada na amostra é analisada pelo programa RHI 2001. O ângulo de contato é obtido a partir das medidas feitas pelo programa. A figura 3.2.2 mostra uma foto do goniômetro utilizado.

Para realizar a medida, posiciona-se o substrato contendo o filme sob a agulha do aparelho, utilizando-se a seringa acoplada, depositando uma gota em cima do filme. A câmara capta a imagem da gota e o software executa a análise utilizando a imagem capturada da gota. Pelo menos três medidas são feitas, deslocando-se o substrato e depositando novas gotas em outras regiões do filme.



Figura 3.2.2 – Goniômetro da marca Ramé-Hart, modelo 100-00.

Os espectros das amostras do Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) foram obtidos com o auxílio do espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 750. Este espectrofotômetro utiliza um mecanismo de duplo feixe para operação. O feixe de radiação eletromagnética é gerado pelas lâmpadas do equipamento e direcionado por um conjunto de espelhos a um monocromador. Após isto o feixe passa por um divisor, que divide o feixe em dois, um deles atravessa a amostra (que foi inserida no porta amostras do equipamento) e depois é direcionado ao detector através de espelhos. O outro feixe é encaminhado direto para o detector com o uso de espelhos. O equipamento mede a intensidade transmitida pelo feixe que passou pela amostra e do feixe que não passou pela amostra. A diferença entre eles é utilizada para obter gráficos de absorção e de transmitância do feixe que atravessou a amostra em relação a determinado comprimento de onda, definido pelo monocromador. Um programa que acompanha o equipamento constrói um gráfico da absorção ou da transmitância em função do comprimento de onda, gerando o espectro de UV-Vis-NIR. Com o espectro em mãos, utiliza-se de algumas técnicas para se obter o índice de refração do filme, o coeficiente de absorção e os valores do gap óptico. A figura 3.2.3 mostra uma foto deste equipamento.



Figura 3.2.3 – Espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 750.

Os espectros de infravermelho foram obtidos com a utilização do equipamento da marca Jasco, modelo FT/IR-410. Este equipamento permite a obtenção dos espectros de transmitância e de absorção no infravermelho em função do número de onda. Um acessório é acoplado ao porta amostras para permitir a análise por IRRAS.

O equipamento utiliza-se da transformada de Fourier para obtenção dos espectros. Um feixe de radiação eletromagnética contendo todos os comprimentos de onda na faixa do infravermelho (utilizado pelo equipamento) atravessa o filme e é refletido de volta através do substrato reflexivo, utilizado durante a deposição. Após isto o feixe é direcionado por espelhos a um interferômetro. O interferograma obtido passa pela transformada de Fourier inversa e o resultado é o espectro de absorção no infravermelho. A principal vantagem desta técnica é sua velocidade, já que produz espectros mais rapidamente que os equipamentos convencionais que detecta um comprimento de onda por vez. Este equipamento não divide o feixe em dois, como no equipamento de análise por UV-Vis-NIR, sendo necessário executar a análise com um substrato limpo antes, para que o equipamento estabeleça a referência de 0% de absorção (ou 100% de transmitância). A diferença entre a análise de referência e a análise do substrato com o filme é o espectro de IR. A figura 3.2.4 mostra uma foto deste equipamento.

A Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) foi feita com o auxílio do equipamento da marca Microtech, modelo ESCA 3000 com a colaboração do Prof. Dr. Wido Schreiner do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

Para obter os espectros, é necessário o uso do ultra alto vácuo (UHV), assim pressões na ordem de 10^{-7} a 10^{-8} Pa são utilizadas para evitar que o feixe de raios-X seja atenuado durante as medições e também para evitar que os elétrons ejetados se choquem com moléculas de gases durante o transito entre a amostra e o detector, além de evitar contaminações durante a medição.

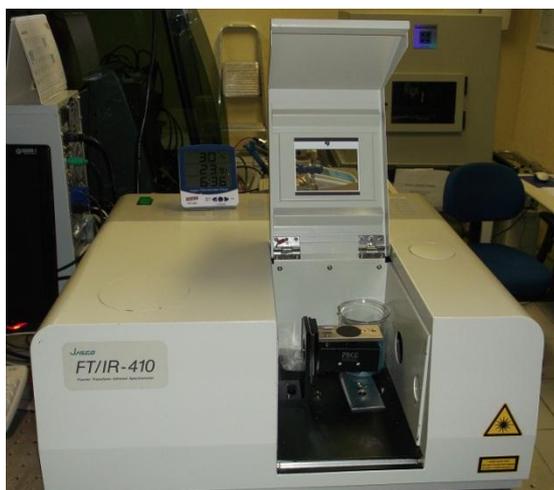


Figura 3.2.4 – Espectrômetro de infravermelho Jasco FT/IR-410 com o acessório para análise por IRRAS acoplado no seu interior.

Para fazer as medidas, é utilizado um feixe de raios-X, que ao incidir sobre a amostra, faz com que elétrons sejam ejetados dos átomos presentes na superfície da mesma, os elétrons ejetados passam por um detector de elétrons que contabiliza os elétrons em função de sua energia cinética. Após isto, um programa de computador, utilizando de cálculos apropriados, converte os dados de contagem em função da energia cinética do elétron e contagem por energia de ligação, gerando o espectro de varredura por XPS.

A análise pelo XPS é feita em uma ou mais etapas. Primeiro obtém-se um espectro de varredura inicial, conhecido como *Survey* (do inglês), onde se obter um gráfico da

contagem de elétrons por segundo em função da energia de ligação. Diversos picos aparecem neste gráfico, com a ajuda do software (que possui um banco de dados de elementos em função da energia) e de literaturas específicas, determinam-se quais elementos químicos estes picos representam. O operador escolhe um ou mais picos para análise e novas varreduras são feitas utilizando a energia de ligação entre os limites do pico. Esta varredura é mais detalhada e permite e utilizando-se de literaturas específicas, podem-se identificar quais elementos químicos estão ligados quimicamente ao elemento químico representado pelo pico.

3.3. Substratos utilizados

Para cada tipo de análise foi escolhido um substrato apropriado. Ao todos foram utilizados seis substratos, que foram selecionados de forma a garantir a análise pretendida.

Para XPS, utilizou-se um substrato de alumínio, já que esta técnica exige que o material do substrato seja condutor. A espectroscopia de reflexão-absorção do infravermelho (IRRAS) exige que um substrato reflexivo, seja utilizado. Neste caso, utilizou-se um substrato de vidro com um lado recoberto com alumínio de forma a torna-lo reflexivo. O filme foi depositado no lado recoberto com alumínio.

Para o UV-Vis-NIR, utilizou-se um substrato de quartzo amorfo. O quartzo amorfo tem um alto grau de transmitância nos comprimentos de onda entre 190 a 3300 nm, sofrendo apenas pequenas absorções que não impedem as medidas realizadas com o filme.

Dois substratos de vidro foram utilizados para análise do ângulo de contato no goniômetro. Utiliza-se uma gota de liquido e mede-se o ângulo formado entre as bordas da gota e o filme. Este tipo de técnica exige apenas que o substrato seja o mesmo para todas as amostras. O uso de dois substratos é para garantir que uma segunda medida possa ser feita, já

que em alguns casos a gota pode ser absorvida pelo filme, provocando seu deslocamento e invalidando a amostra.

A análise no perfilômetro necessita de um substrato que tenha parte de sua superfície recoberta por uma fita adesiva do tipo Kapton. Utilizou-se então um substrato de vidro, com metade de sua superfície recoberta com a fita. Após a deposição, a fita foi retirada, formando o degrau bem definido entre o substrato e o filme.

De forma a minimizar as diferenças geradas nas análises, cada tipo de substrato foi introduzido no mesmo local do reator em todas as deposições. A figura 3.3.1 apresenta o esquema de colocação dos substratos para deposição.

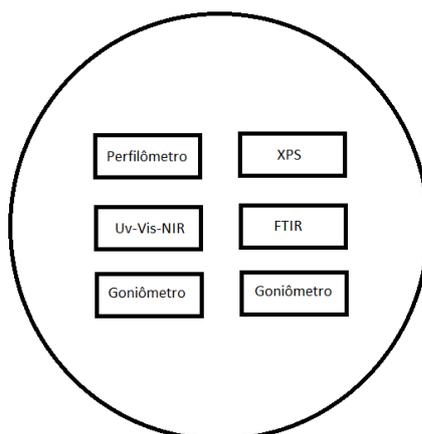


Figura 3.3.1 – Esquema de posicionamento dos substratos dentro do reator (no eletrodo inferior).

3.4. Limpeza dos substratos

Para limpeza dos substratos, foi adotada uma rotina padrão de limpeza utilizada no LapTec. A limpeza consiste em uma sequência de banhos. Um banho ultrassônico utilizando-se água deionizada e detergente (8 min). Dois banhos ultrassônicos com água deionizada (8 min) e um banho ultrassônico com álcool isopropílico (8 min). Antes do primeiro e segundo banho, ocorre uma lavagem dos substratos com água deionizada. Após os

banhos, os substratos são secos com o auxílio de um soprador térmico. O objetivo desta limpeza é remover impurezas originadas pelo manuseio dos substratos.

Em alguns casos, reutilizam-se substratos no laboratório, como é o caso das lâminas de quartzo, que possuem um custo muito alto para serem utilizadas e depois descartadas. Neste caso, os substratos são lavados com acetona, para remover os filmes de deposições anteriores. Após a lavagem, faz-se um banho ultrassônico com acetona para assegurar que todo o filme anterior, foi removido. Após isso, executa-se o procedimento de limpeza anteriormente citado.

Antes de se iniciar a deposição dos filmes no substrato e após a câmara do reator ter a pressão estabilizada, faz-se uma limpeza dos substratos com um plasma de argônio. O plasma de argônio executa o processo de ablação física (*sputtering*) na superfície dos substratos, removendo quaisquer impurezas residuais da limpeza padrão. Uma limpeza a plasma é feita, utilizando-se 30 sccm de Ar e potência de 50 W na radiofrequência e tempo de limpeza de 10 min.

3.5. Processo de fabricação dos filmes e seleção de amostras

Sendo o foco do trabalho, as propriedades ópticas dos filmes produzidos com misturas de gases contendo C_2H_2 , SF_6 e Ar, ficou claro que os filmes deveriam ter uma espessura mínima, para que fosse possível analisar suas propriedades, visualizar suas bandas de absorção devido às ligações químicas na caracterização por IRRAS e as franjas de interferência na caracterização pelo UV-Vis-NIR.

3.5.1. Procedimentos para deposição

De forma a padronizar os resultados do trabalho, toda uma metodologia para obtenção dos filmes foi adotada, isto garante que os resultados possam ser repetidos sempre que necessários.

O primeiro passo foi definir que tipos de gases seriam utilizados para produção dos filmes. O argônio foi escolhido por de ser um gás plasmogênico e também permite o trabalho com fluxo total constante, onde se reduz o fluxo de argônio e aumenta-se o fluxo de outros gases.

Para a produção de filmes de carbono amorfo hidrogenado, utilizou-se o gás de Acetileno (C_2H_2). O monômero C_2H_2 possui dois átomos de carbono com uma ligação tripla entre eles. Ao ser excitado pelo plasma, a situação mais comum para este monômero, é que uma das três ligações dos carbonos se quebre, permitindo que os monômeros se liguem entre si, gerando uma cadeia de monômero, originando o polímero de carbono hidrogenado. Porém, durante a excitação, o monômero tem suas ligações quebradas de várias maneiras não permitindo que o filme possua cadeias poliméricas longas, o mais comum é que as cadeias poliméricas sejam extremamente ramificadas, o que caracteriza o filme produzido como sendo filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) [43, 48].

Para a produção de filmes fluorados, é necessário um gás ou um monômero que contenha flúor em sua composição, como por exemplo, o SF_6 ou o CF_4 , tendo preferência por aqueles que ao ser excitado pelo plasma, libere espécies que contenham flúor ou flúor atômico, maximizando assim a possibilidade de que o flúor se incorpore ao filme. O gás hexafluoreto de enxofre (SF_6) foi escolhido por ter sido utilizado com sucesso na produção de filmes fluorados [2, 43].

Os métodos de produção escolhidos foram o de Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD) e o de Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PIID). Estes métodos têm sido muito utilizados para a produção de filmes finos, seus resultados são facilmente reproduzíveis e os filmes obtidos costumam ser homogêneos e uniformes [2, 42, 43, 7].

A entrada de gases dentro do reator pode ser controlada de várias formas, a mais comum é o controle pela pressão total. Neste método controla-se a pressão parcial que cada gás exerce na câmara de deposição. Outro método muito utilizado é o controle do fluxo dos gases, neste método, ao invés de controlar a pressão, controla-se o fluxo total dos gases dentro da câmara, onde cada gás irá contribuir com uma parcela do fluxo total. A unidade de medida para o fluxo dos gases é sccm (sigla do inglês, *Standard Cubic Centimeters per Minute*), que nada mais é que a medida da passagem do gás em centímetros cúbicos por minuto em condições padrão de temperatura e pressão.

3.5.2. Testes preliminares de deposição

Os testes preliminares de deposição foram feitos para verificar quais misturas de gases e tempos de deposição produziram filmes com espectros de IR e UV-Vis-NIR adequados para os estudos.

Para fins dos testes preliminares, ficou decidido que o tempo de deposição e o fluxo total dos gases seriam variados. Definiu-se também que o fluxo de C_2H_2 seria fixo e que o fluxo de Ar e SF_6 seriam alterados, respeitando o fluxo total definido para os gases. A potência do RF ficou definida em 50 W, já que estudos anteriores de deposição de C_2H_2 e Ar com outros gases e vapores produziram filmes de boa qualidade [6]. A técnica escolhida foi a

de PECVD. A tabela 1 mostra os resultados obtidos durante os primeiros testes de deposição, as condições utilizadas e quando houve deposição, a espessura é declarada.

Observando-se a tabela 1, verifica-se que o filme depositado com o fluxo total de 60 sccm possui a maior espessura média. No caso dos quatro primeiros testes, não foi visto nenhum degrau durante a análise de perfilometria, mas não é possível afirmar que nenhum filme foi produzido, já que a filmes excessivamente finos, não podem ser medidos no perfilômetro.

Tabela 1 – Resultados da primeira série de deposições por PECVD.
(Condições de deposição e espessura dos filmes)

Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de C ₂ H ₂ (sccm)	Fluxo de SF ₆ (sccm)	Fluxo total (sccm)	Concentração de SF ₆ em relação ao fluxo total (%)	Tempo (min)	Espessura (nm)
5	5	0	10	0	10	Sem deposição significativa
0	5	5	10	50	10	Sem deposição significativa
2,5	5	2,5	10	25	10	Sem deposição significativa.
10	10	0	20	0	10	Sem deposição significativa. Coloração do substrato alterada.
10	50	0	60	0	20	414
25	25	0	50	0	20	128
12,5	25	12,5	50	25	20	96

Com o resultado dos testes preliminares, observou-se que a condição de 60 sccm de fluxo total e tempo de 20 min, produziu o filme mais espesso, necessário para análise das propriedades ópticas.

Utilizando-se como base, o tempo de 20 min, organizaram-se as amostras para deposição, mantendo o fluxo de C₂H₂ em 30 sccm e o fluxo de Ar e SF₆ foram variados, mantendo o fluxo total em 60 sccm. Definiram-se as proporções declaradas na tabela 2 e foram feitas as deposições. Os resultados das espessuras também constam na tabela 2.

Após as deposições, foram feitos os espectros de IR de cada amostra e verificou-se que os filmes das amostras 1 e 5 não apresentavam bandas bem definidas no espectro de IR, mas o problema neste caso é com a espessura dos filmes. Equipamentos que se utilizam de análise óptica necessita que parte da luz (neste caso o infravermelho), seja absorvida pelo filme e com filmes muito finos, a absorção é muito baixa, prejudicando o resultado da análise.

Tabela 2 – Resultados da segunda série de deposições por PECVD.
(Condições de deposição e espessura dos filmes)

Nº	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de SF ₆ (sccm)	Concentração de SF ₆ em relação ao fluxo total (%)	Concentração de Ar em relação ao fluxo total (%)	Tempo (min)	Espessura (nm)
1	30	0	0	50	20	274
2	24	6	10	40	20	613
3	18	12	20	30	20	943
4	12	28	30	20	20	615
5	6	24	40	10	20	124
6	0	30	50	0	20	Sem deposição significativa. Coloração do substrato alterada.

A baixa espessura da amostra nº 1 pode ser explicada pelo excesso de argônio em sua mistura, que pode provocar o processo de ablação física (*sputtering*), onde os íons de Ar⁺ que são mais pesados que muitos outros elementos presentes no plasma e no filme acabam transferindo energia aos átomos da superfície do filme e removendo-os [29].

Já a amostra 5 e 6 tem uma baixa espessura que pode ser explicada por outro processo que ocorre durante a formação de filmes fluorados. A alta quantidade de flúor atômico presente no plasma, produzida pela alta concentração de SF₆ na mistura dos gases, pode provocar o processo de ablação química (*etching*). Neste caso os íons de flúor que são muito eletronegativos, ao se “chocarem” com a superfície, acabam por se ligar quimicamente com algum átomo (X), dependendo da energia que o íon de flúor possui e que é transferida para o sistema F-X, pode acabar por removê-lo da superfície [49].

Como as amostras 1, 5 e 6 não mostraram resultados satisfatórios, elas foram refeitas alterando-se o tempo de deposição. Aumentando-se o tempo, é esperado que filmes mais espessos fossem produzidos, permitindo que as bandas de absorção no espectro de IR sejam mais definidas. A tabela 3 mostra as novas condições das séries de amostras e como ficaram as medidas de espessuras.

Tabela 3 – Resultados finais das deposições por PECVD.
(Condições de deposição e espessura dos filmes)

Nº	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de SF ₆ (sccm)	Concentração de SF ₆ em relação ao fluxo total (%)	Concentração de Ar em relação ao fluxo total (%)	Tempo (min)	Espessuras (nm)
1	30	0	0	50	40	507
2	24	6	10	40	20	614
3	18	12	20	30	20	943
4	12	28	30	20	20	615
5	6	24	40	10	80	1285
6	0	30	50	0	80	53

Como se pode verificar na tabela 3, as amostras 1 e 5 apresentaram uma espessura maior, aumentando-se o tempo de deposição. O caso mais interessante é o da amostra 5, em que o aumento do tempo de quatro vezes, produziu uma espessura média dez vezes maior, levantando a hipótese (não estudada), que o aumento do tempo, não leva necessariamente a um aumento equivalente na espessura. O mesmo não ocorreu com a amostra 1, onde o dobro do tempo de deposição produziu um filme com quase o dobro da espessura.

A amostra 6 produziu um filme com espessura média de 53 nm com o tempo de deposição aumentado em quatro vezes. Com isto, pode-se presumir que a espessura do filme com os mesmos parâmetros de fluxo dos gases e tempo de deposição de 20 min era muito menor, ficando abaixo da capacidade de detecção do perfilômetro.

Para as deposições por PIID, utilizou-se com base os resultados descritos na tabela 3. Neste caso, verificaram-se quais condições seriam mais adequadas para a deposição

por PIIID, visando a obtenção de filmes fluorados com espessura mínima em que se pudesse executar a análise das propriedades ópticas. A tensão foi fixada inicialmente em 600V. A frequência foi estabelecida em 300Hz e duração do pulso foi fixada em 30 μ s. Estes valores são adequados para a produção de filmes de carbono amorfo e foram utilizados em estudos anteriores [7, 6]. A tabela 4 mostra os primeiros resultados da série de deposições por PIIID.

Tabela 4 – Resultados preliminares das deposições por PIIID.
(Condições de deposição e espessura dos filmes)

Nº	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de SF ₆ (sccm)	Concentração de SF ₆ em relação ao fluxo total (%)	Concentração de Ar em relação ao fluxo total (%)	Tempo (min)	Espessuras (nm)
1	24	6	10	40	20	667
2	18	12	20	30	20	194
3	12	28	30	20	20	Sem deposição significativa.
4	6	24	40	10	80	Sem deposição significativa.
5	0	30	50	0	80	Sem deposição significativa.

Os resultados das primeiras deposições pela técnica de PIIID, demonstraram que a aplicação do pulso negativo acelera os processos de *sputtering* e *etching*. A partir de 30% de SF₆ na concentração de gases, nenhum filme foi produzido. O filme com 20% de SF₆ demonstrou ter espessura insuficiente para análise óptica, como visto nos testes preliminares de deposição para o PECVD. Já o filme com 10% de SF₆ demonstrou ter a proporção adequada entre deposição, *sputtering* e *etching*, permitindo o crescimento do filme.

Organizou-se então uma nova série de deposições visando verificar o comportamento das propriedades dos filmes em função da alteração do valor do pulso negativo. A condição com 10% de SF₆ foi utilizada. Estes resultados podem ser visto na tabela 5.

Tensões maiores que 1500 V foram testadas e algumas produziram filmes, porem foi-se observado a ocorrência de descargas elétricas no plasma durante a deposição. As descargas elétricas alteram as características do filme, afetando sua reprodutibilidade, além de

ter a possibilidade de danificar a fonte de alta tensão. Neste caso a limitação da tensão deve-se ao projeto interno do reator utilizado durante as deposições, onde a eletrodo negativo (porta amostras), é muito próximo das paredes internas do reator, favorecendo este tipo de fenômeno.

Tabela 5 – Resultados finais das deposições por PIID.
(Condições de deposição e espessura dos filmes)

Nº	Concentração de SF ₆ em relação ao fluxo total (%)	Tensão do pulso negativo (V)	Espessuras (nm)
1	10	300	623
2	10	600	667
3	10	900	639
4	10	1200	581
5	10	1500	576

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Taxa de deposição

A figura 4.1.1 mostra a taxa de deposição para filmes produzidos por PECVD com 50 W de RF em função da concentração de SF₆ na alimentação do reator.

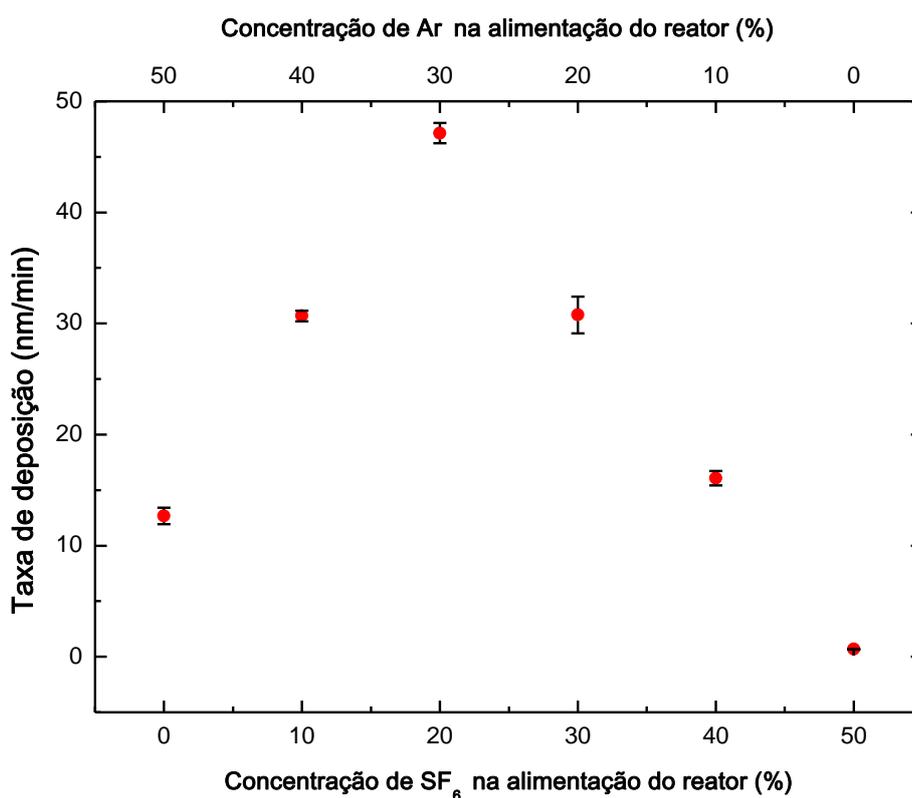


Figura 4.1.1 – Taxa de deposição dos filmes produzidos por PECVD com 50 W de RF em função da concentração de SF₆ na alimentação do reator

Como se pode observar, a taxa de deposição aumenta com até 20% de SF₆ na alimentação do reator e depois começa a cair.

A condição de 0% de SF₆ define que neste caso há somente C₂H₂ (50%) e Ar (50%) na mistura de gases do reator. Como mostrada na tabela 3, ao se aumentar a concentração de SF₆, reduz-se a concentração de argônio, visando manter o mesmo fluxo total para todas as amostras. É fato conhecido que íons de Ar⁺ são responsáveis pelo processo de

ablação física (*sputtering*) ao entrarem em contato com a superfície do filme [29], reduzindo-se a quantidade de argônio na mistura, teremos uma menor concentração de íons Ar^+ , o que conseqüentemente diminui o processo de ablação física (*sputtering*) no filme, permitindo o aumento de sua espessura. Este aumento da espessura e conseqüente aumento da taxa de deposição podem ser visto com até 20% de SF_6 na mistura e gases do reator, onde temos 30% de Ar.

Apesar da diminuição da concentração de íons de Ar^+ resultar em maior crescimento do filme, o aumento da concentração de SF_6 na mistura de gases leva a uma maior quantidade de flúor atômico na descarga de plasma. Sabe-se que o flúor provoca ablação química (*etching*), onde os átomos de flúor se ligam a algum átomo na superfície do filme e pode acabar por removê-lo, este processo é a explicação para a taxa de deposição cair muito em concentrações acima de 20% de SF_6 , onde a alta concentração de flúor promove um excesso de *etching* no filme, a ponto do filme ficar tão fino, que mesmo com o aumento do tempo na amostra com 50% SF_6 na mistura de gases, a taxa de deposição ficou em apenas 0,7 nm/min, produzindo um filme com espessura de apenas 53 nm.

A figura 4.1.2 mostra a taxa de deposições dos filmes produzidos por PIID em função da tensão aplicada. Todos os filmes foram produzidos com concentração de 10% de SF_6 na alimentação do reator e 50W de potência no RF. O tempo de deposição foi de 20 min para todos os filmes.

O filme com tensão 0 V é o filme representado pela condição de 10% de SF_6 na figura 4.1.1, sendo apenas reproduzido aqui para efeito de comparação.

Nota-se que o aumento da tensão, inicialmente produz um leve aumento da taxa de deposição até 600 V, após este valor de tensão, a taxa de deposição começa a cair. A diferença entre a taxa de deposição para 10% de SF_6 entre o filme produzido por PECVD e os

filmes produzidos por PIID é de apenas 2 nm/min tanto para a maior e menor taxa de deposição.

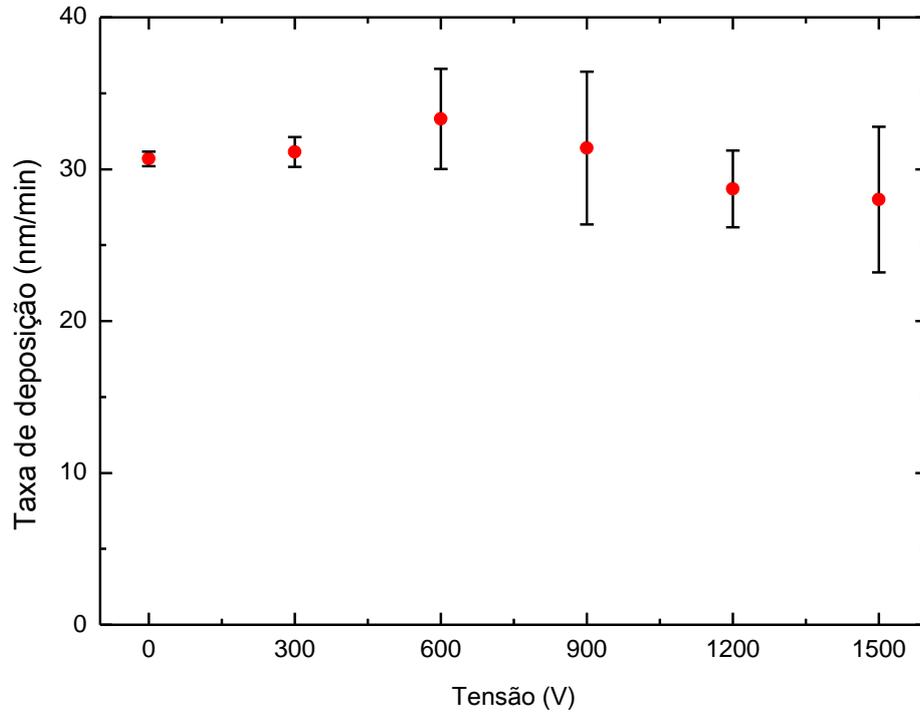


Figura 4.1.2 – Taxa de deposição dos filmes produzidos por PIID em função da tensão aplicada.

Sabe-se que filmes produzidos por PIID tendem a ser mais densos e compactos, sendo esperada uma queda na taxa de deposição, já que a mesma é calculada em função da espessura e o tempo da deposição [50].

Um detalhe interessante, é que os filmes produzidos por PECVD são mais uniformes, sendo isto representado na figura 4.1.1 pelas pequenas diferenças entre os mínimos e máximos das barras de erros. O mesmo não ocorreu com filmes produzidos por PIID, que apresentaram diferenças bem maiores nas medidas de espessura entre um ponto e outro do filme. Isto mostra que filmes produzidos por PIID, com tensões maiores que 300 V tendem a ter uma superfície muito mais irregular.

4.2. Ângulo de contato

O ângulo de contato para os filmes depositados pelo processo de PECVD em função da concentração de SF₆ na alimentação do plasma pode ser visto na figura 4.2.1. Os ângulos de contatos foram medidos utilizando-se três gotas para cada amostra. Ao todo foram feitas 18 análises e o resultado é uma média dos ângulos encontrados.

O ângulo de contato para a amostra sem flúor (0% de SF₆) não pode ser obtida pelo equipamento utilizado no laboratório. O filme depositado absorveu todas as gotas antes que uma medida pudesse ser feita.

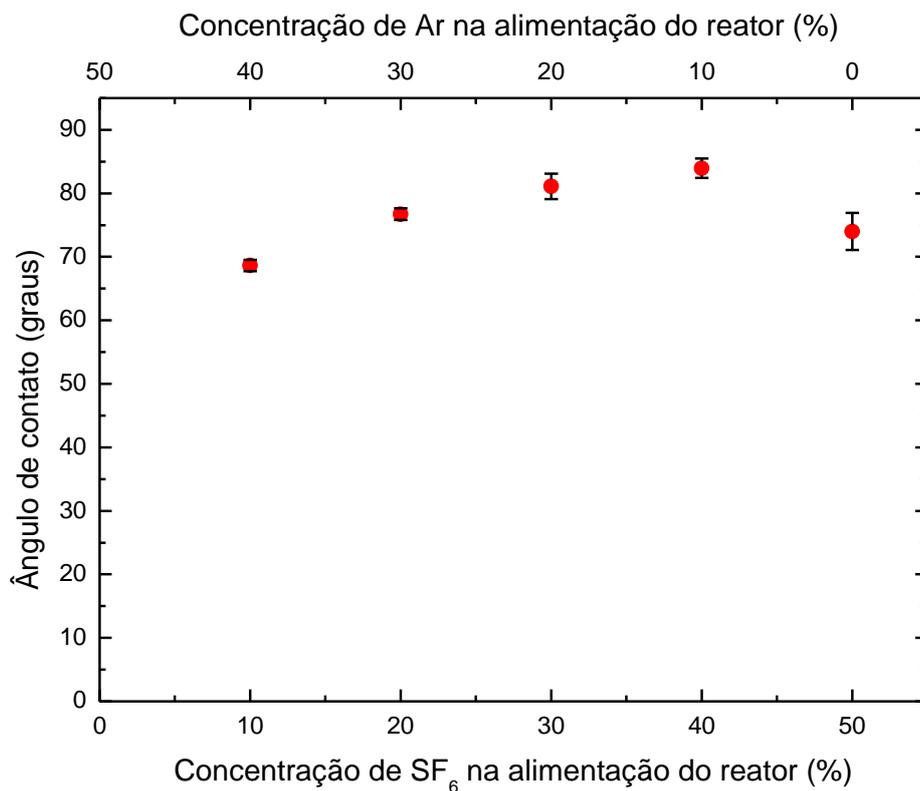


Figura 4.2.1 – Valores de ângulos de contato para filmes produzidos pelo processo de PECVD em função da concentração de SF₆ na alimentação do plasma.

Os filmes produzidos com 10% e 20% de SF₆ na alimentação do plasma também apresentaram absorção da gota, mas a absorção foi lenta e ocorreu depois algum tempo depois

que a leitura fosse feita. Os filmes produzidos com mais de 20% de SF₆ não demonstraram absorções das gotas.

Pode-se notar um rápido aumento do ângulo de contato, com o aumento da concentração de SF₆ na alimentação. Isto já era esperado, visto que o flúor é muito eletronegativo e filmes fluorados apresentam ângulos de contatos maiores [51]. O filme com 40% de SF₆ foi o que apresentou o maior ângulo de contato (83,9°).

O filme produzido com 50% de SF₆ apresentou uma queda, sendo inferior ao filme produzido com 40% de SF₆ na alimentação do reator. A queda pode ser justificada pela baixa espessura da amostra, de apenas 53 nm. O ângulo de contato ficou em 74°, que é maior que ângulo de contato do substrato (neste caso, vidro) que é de 57°.

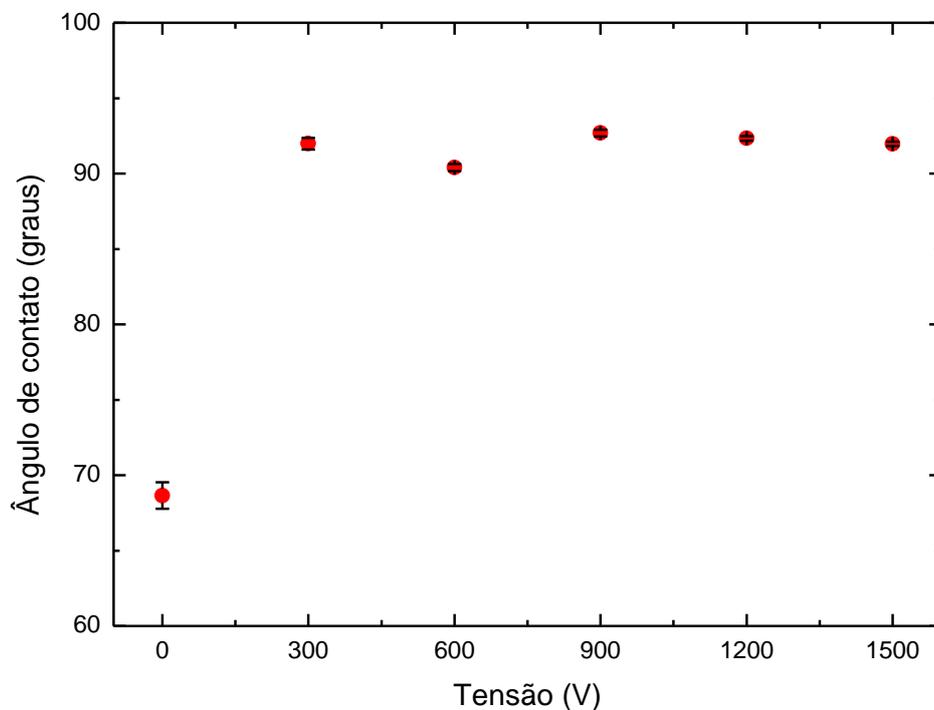


Figura 4.2.2 – Valores de ângulos de contato para filmes produzidos pelo processo de PIIID em função da tensão aplicada. Todos os filmes foram produzidos com 10% de SF₆.

Na figura 4.2.2, temos os ângulos de contatos para os filmes produzidos por PIID em função da tensão aplicada. Todos os filmes foram produzidos com 10% de SF₆. O filme com tensão 0 V é o mesmo representado na condição de 10% de SF₆ na figura 4.2.1, sendo representado aqui para efeito de comparação.

Filmes fluorados tendem a ter ângulos de contatos maiores, o aumento da fluoração leva a um aumento do ângulo de contato [51]. O aumento da fluoração pode ser visto nos resultados do XPS.

Um detalhe que chamou a atenção durante a medição, é que alguns filmes absorveram parte da gota. Isto é coerente com o observado no filme depositado por PECVD com 10% de SF₆, porem os filmes produzidos por PIID com tensões mais altas (a partir de 1200 V), não apresentaram essa absorção. Sabe-se que filmes produzidos com tensões maiores tendem a serem mais densos [11], isto reduz os espaços internos no filme, por onde a água presente na gota, pode se infiltrar.

4.3. Caracterização química

4.3.1. Análise da estrutura molecular por Espectroscopia do Infravermelho

A estrutura e composição de filmes produzidos a partir de misturas de C₂H₂, SF₆ e Ar dependem das proporções de seus componentes. A figura 4.3.1.1 mostra as bandas de absorção associados aos grupos químicos especificados, em diferentes concentrações SF₆ na alimentação do reator. Os filmes foram produzidos por PECVD com potência de 50 W. Os espectros foram deslocados no eixo Y de forma a facilitar a visualização.

Observando o gráfico, pode-se verificar que existem pequenas bandas na faixa de 3400 cm⁻¹ que são atribuídas a ligações O-H, estas ligações normalmente ocorrem pela

presença de radicais livres dentro do filme [52] que reagem em contato com o vapor de água atmosférico. Podemos observar que estas bandas desaparecem a partir de 20% de SF₆ na proporção da mistura de gases. Uma razoável explicação para isto seria a diminuição de radicais livres presentes no filme, já que o excesso de flúor na descarga de plasma pode promover ligações químicas suficientes, reduzindo a formação de radicais livres no filme.

As bandas localizadas em torno de 1680 cm⁻¹, atribuídas às ligações C=O, originam de reações pós-deposição, onde radicais livres, presentes no filme, reagem com o oxigênio atmosférico. Neste caso, não há uma uniformidade na diminuição ou aumento das bandas com a variação da concentração de SF₆ na entrada de gases do reator. A proximidade da banda de C=O e C=C não permite que possa definir apenas pelo espectro de IRRAS, se houve uma diminuição ou não da formação C=O pela diminuição dos radicais livres. Isto pode ser confirmado pelo espectro de raios-X.

Observam-se também em torno de 1610 cm⁻¹, bandas atribuídas a ligações C=C, normalmente encontradas em filmes produzidos a plasma a partir de C₂H₂ [42, 43]. Estas ligações são originadas quando uma das ligações entre os dois átomos de carbono é quebrada na descarga do plasma, sendo a situação mais comum na polimerização a plasma de C₂H₂ (H-C≡C-H), já que as ligações π (duas), presentes nas ligações entre os átomos de carbono são mais facilmente quebradas, que a ligação σ.

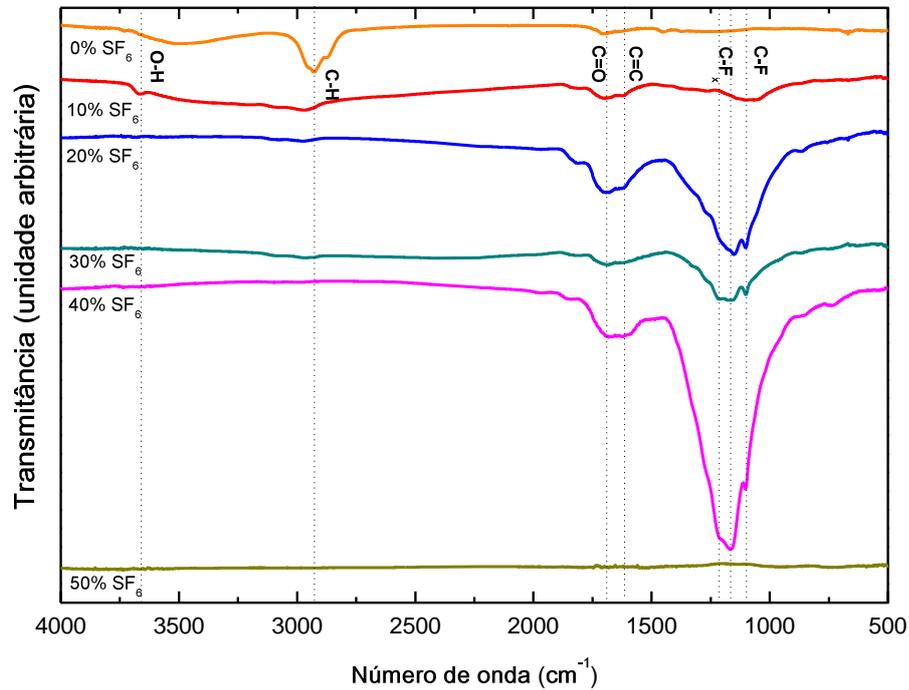


Figura 4.3.1.1 – Espectros de absorção no infravermelho de filmes produzido por PECVD com diferentes concentrações de SF_6 na alimentação do plasma com potência de 50 W. Os espectros estão deslocados no eixo y.

As bandas largas que aparecem entre 900 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} são atribuídas a ligações C-F e C-F_x (onde x é o número entre 2 ou 3). Verifica-se que em 1100 cm^{-1} é uma banda atribuída à ligação C-F e em 1160 cm^{-1} e 1210 cm^{-1} , vemos bandas atribuídas à ligação C-F_x. Estas ligações são esperadas em filmes produzidos com mistura de gases contendo SF_6 devido à produção de flúor na descarga de plasma.

O enxofre poderia gerar ligações C-S, que produziria bandas abaixo de 1000 cm^{-1} , mas não ficou visível em nenhuma amostra este tipo de banda, supõe-se que não houve ligação C-S no filme, o que ficou confirmado pelo XPS.

O filme com produzido com concentração de 50% de SF_6 , não exibiu bandas no espectro absorção no infravermelho, devido a sua baixa espessura.

A figura 4.3.1.2 mostra as bandas de absorção associadas aos grupos químicos especificados, em diferentes tensões. Todos os filmes foram produzidos com 10% de SF₆ na alimentação do reator. Os filmes foram produzidos por PIID com potência de 50 W e duração de 20min. O filme com tensão 0V é o filme representado na figura 4.3.1.1 na condição de 10% de SF₆. Os espectros foram deslocados no eixo y de forma a facilitar a visualização.

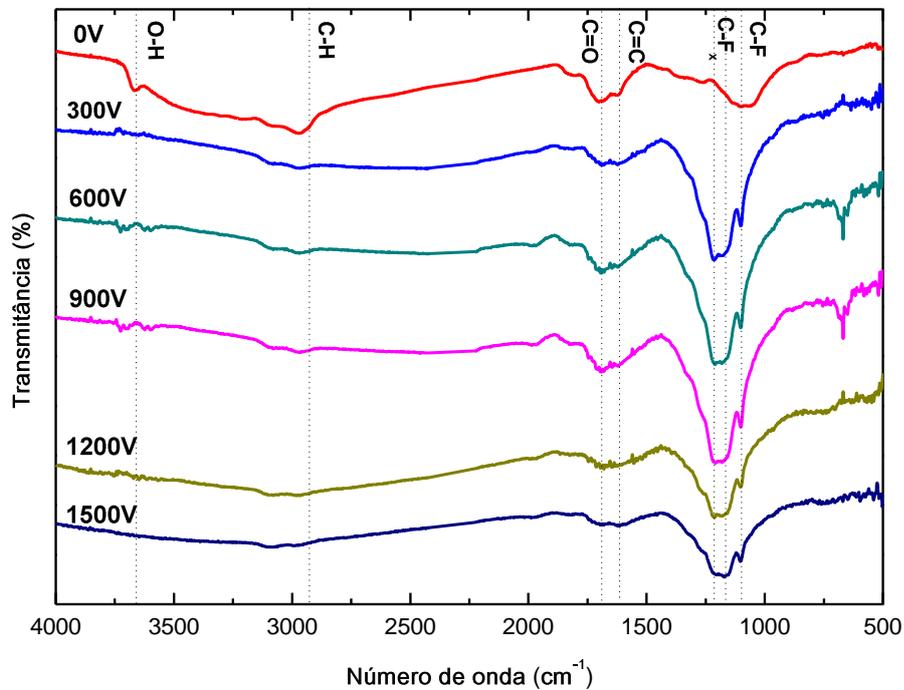


Figura 4.3.1.2 – Espectros de absorção no infravermelho de filmes produzidos por PIID com diferentes tensões. Todos os filmes têm 10% de SF₆ na alimentação do plasma com potência de 50 W no RF. Os espectros estão deslocados no eixo y.

Observando o gráfico da figura 4.3.1.2, verifica-se a existência de bandas presentes em 3400 cm⁻¹, atribuídas as ligações O-H, não estão visíveis nos filmes produzidos por PIID, que normalmente ocorrem pela reação de radicais livres no filme com oxigênio atmosférico e com o vapor de água [52]. Sabe-se que filmes produzidos com o auxílio de implantação iônica tendem a ser mais densos e possuem menos radicais livres. Os filmes também possuem uma maior concentração de flúor, reduzindo a presença de radicais livres.

Isto torna os filmes produzidos por PIIID menos suscetíveis a contaminação atmosférica. O mesmo pode ser observado em 1680 cm^{-1} , onde não se verifica visualmente a presença da banda da ligação C=O, que ocorre dentro da banda C=C (em torno de 1610 cm^{-1}). Estes dados são confirmados pelo XPS, que demonstra que o oxigênio não foi detectado. Logo se pode presumir que não houve contaminação com o oxigênio e vapor de água atmosférico.

As bandas presentes em 1610 cm^{-1} , atribuídas as ligações C=C estão presentes e confirmam a natureza polimérica no filme como discutido anteriormente. Já as bandas entre 900 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} são atribuídas às ligações C-F, C-F₂ e C-F₃. Estas bandas são esperadas e estão bem mais visíveis que no filme produzido por PECVD com 10% de SF₆. O processo de implantação iônica promove uma maior incorporação de flúor nos filmes, que pode ser confirmado pelo XPS, produzindo bandas maiores. Verifica-se que a partir de 1200V estas bandas diminuem muito, o que indicaria ou uma menor espessura do filme (O que é confirmado pela análise de perfilometria) ou uma menor concentração de flúor. Apesar de existir uma menor concentração de flúor (confirmado pelo XPS), ela é inferior em apenas 4% entre o filme produzido com a tensão de 900V e o de 1500V, levando a conclusão que a banda menor, deve-se a menor espessura.

4.3.2. Análise da composição atômica por Espectroscopia de Raios-X

De forma a complementar os resultados obtidos por IRRAS e ter uma melhor compreensão da estrutura atômica dos filmes, foi feita uma análise utilizando a Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X. A tabela 6 contem as concentrações atômicas detectadas pelo XPS na análise dos filmes produzidos por PECVD.

Observando os dados da tabela 6, pode-se notar que com exceção da amostra com 0% de SF₆, todos os filmes possuem flúor incorporado ao filme, o que já era esperado e foi observado na análise por IRRAS.

Tabela 6 – Concentrações atômicas detectadas pelo XPS nos filmes produzidos por PECVD.

Concentração de SF ₆ na alimentação (%)	C (% at)	O (% at)	F (% at)	S(% at)	F/C
0	88,8	11,2	0,00	0,00	-
10	57,2	6,5	27,6	8,7	0,48
20	49,8	4,6	34,7	10,9	0,70
30	42,8	2,3	39,5	15,4	0,92
40	39,6	1,0	48,3	11,1	1,22
50	27,7	16,8	48,6	6,9	1,57

À medida que a concentração de SF₆ aumenta, mais flúor é incorporado ao filme, mas é notado também que a concentração de carbono diminui, à medida que a concentração de flúor aumenta. A concentração de flúor atinge o limite de 48 % at, observado nas amostras com 40% e 50% de SF₆.

Como a quantidade de flúor aumenta e a quantidade de carbono diminui, isto significa que o flúor está se ligando quimicamente a mais elementos, além do carbono, ou está produzindo mais ligações do tipo CF₂ e/ou CF₃. Como há uma quantidade considerável de enxofre na amostra, poderia existir enxofre ligado quimicamente com o flúor, já que a descarga de plasma contém muitas espécies diferentes e no caso do SF₆, pode ocorrer a produção de flúor atômico e de diversas espécies SF_n (onde o n é um número entre 1 e 5) [44].

Porem analisando-se o espectro do pico S2p_{3/2} (figura 4.3.2.3) verifica-se que não existem contribuições para a curva com energia de ligação maior ou igual a 172 eV, que caracterizam ligações S-F_n (n é um número entre 1 e 6). Com isto, é descartada a hipótese de SF_n preso na estrutura do filme durante o processo de deposição.

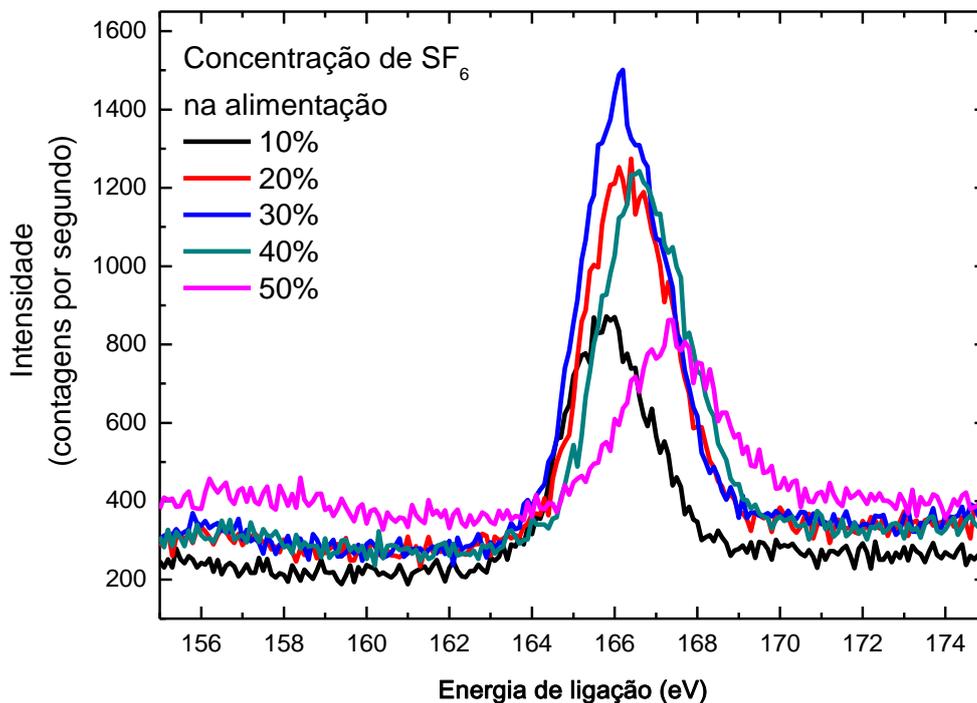


Figura 4.3.2.3 – Espectro XPS do pico $S2p_{3/2}$ dos filmes produzidos por PECVD e com diferentes concentrações de SF_6 na alimentação do plasma.

Também não foram encontrados contribuições para a curva de ligações C-S, que poderiam existir entre 162 e 164 eV (ligações C=S), ou acima de 170 eV, que poderiam caracterizar ligações CS_2 e C-O-S. Isto implica que o enxofre não está ligado quimicamente as estrutura contendo carbono [53]. Isto também é confirmado pela deconvolução do pico C1s.

Verifica-se que os picos do espectro $S2p_{3/2}$ estão centrados em 166 eV e 167 eV, caracterizando ligações S-O e ligações S-O₂ [54]. Com isto, pode-se concluir que o enxofre presente nas amostras era atômico e que reagiu com o oxigênio atmosférico em reações de pós-deposição.

De forma a confirmar as ligações químicas com o carbono, existentes nos filmes, foi feita a deconvolução do pico C1s dos espectros das amostras. A tabela 7 contém as concentrações relativas de cada tipo de ligação detectada.

Tabela 7 – Valores da deconvolução dos picos C1s dos espectros dos filmes produzidos por PECVD com diferentes concentrações de SF₆ na alimentação do reator.

Concentração de SF ₆ (%)	285 eV (CH)	287 eV (CO)	289 eV e 290 eV (CF)	291 eV e 292 eV (CF ₂)
0	89,1	10,9	-	-
10	62,9	24,9	11,5	0,7
20	64,6	18,4	13,9	3,1
30	47,6	30,2	6,3	15,9
40	36,7	32,9	17,0	13,4
50	41,8	21,8	25,1	11,3

Observando a tabela 7, verifica-se que em 285 eV, existe um pico associado a hidrocarbonetos (ligações CH), confirmando a natureza polimérica do filme [55]. Outro pico centrado em 292 eV e em 289 e 290 eV, são referentes às ligações CF₂ e CF, confirmando que se tratam de filmes fluorados. Em teoria é possível à existência de ligações CF₃ em filmes, mas a deconvolução do pico C1s mostra que nenhum dos filmes apresentou este tipo de ligação.

A tabela 7 mostra que existem picos centrados em 287 eV, que podem ser atribuídos às ligações CO (carbono-oxigênio), CS (carbono-enxofre) e CN (carbono-nitrogênio). A presença de ligações CN está descartada, já que nenhum pico de nitrogênio foi encontrado na varredura inicial do XPS, descartando este tipo de ligação, já a ligação CS é descartada pela análise do pico S2p_{3/2}, conseqüentemente os picos em 287 eV são atribuídos as ligações CO.

A tabela 8 mostra as concentrações dos elementos detectadas pelo XPS na análise dos filmes produzidos por PIID em diversas tensões aplicadas. Os dados do filme com tensão 0V é o filme produzido por PECVD com 10% de SF₆, são reproduzidos aqui para efeito de comparação.

Tabela 8 – Concentrações atômicas detectadas pelo XPS nos filmes produzidos por PIID.

Tensão (V)	C (% at)	O (% at)	F (% at)	S(% at)	F/C
0	57,2	6,5	27,6	8,7	0,48
300	39,3	0	43,2	17,5	1,10
600	37,9	0	44,1	18,0	1,16
900	38,8	0	42,6	18,6	1,10
1200	42,1	0	40,8	17,1	0,97
1500	43,9	0	38,1	18,0	0,87

Observando a tabela 8, verifica-se que existe muito mais flúor incorporado que nos filmes produzidos por PECVD, o que já era esperado, visto que a implantação iônica tende incorporar uma maior quantidade de íons dentro dos filmes, isto foi visto por Rangel em seu trabalho [11].

Outra característica interessante dos filmes produzidos por PIID, é que nenhum deles contém concentrações significativas de oxigênio. Este fato pode ser explicado pela baixa presença de radicais livres nos filmes, característica de filmes produzidos por PIID [11].

A quantidade de enxofre presente nos filmes é bem maior, quando comparado com seu equivalente produzido por PECVD. Observando os espectros de XPS para o pico $S_{2p_{3/2}}$, verifica-se que todos eles estão centralizados em uma região entre 163,5 eV e 164 eV, não possuindo contribuições acima de 172 eV (ligações $S-F_n$). De acordo com o banco de dados LaSurface [54], esta é a região para as ligações químicas S_8 , $S-C$, S_n (onde n é um número entre 1 e 7) e $S=C=S$. A deconvolução do pico C_{1s} mostra que não existem contribuições significativas de carbono ligado ao enxofre, logo, pode-se presumir que o enxofre presente no filme, está na forma atômica ou ligado quimicamente a outros átomos de enxofre.

4.4. Propriedades ópticas

4.4.1. Espectroscopia de transmitância no UV-Vis-NIR

Para a análise da transmitância do UV-Vis-NIR, utilizou-se substratos de quartzo amorfo. Os espectros de transmitância do UV-Vis-NIR nos comprimentos de onda entre 190 e 3000 nm para os filmes produzidos por PECVD estão na figura 4.1.1.1, a figura 4.1.1.2 mostra os espectros de transmitância do UV-Vis-NIR dos filmes produzidos por PIID. Todos os espectros das figuras são somente dos filmes (o espectro do substrato limpo foi subtraído). Isto evita problemas de interpretações por diferença nos substratos utilizados.

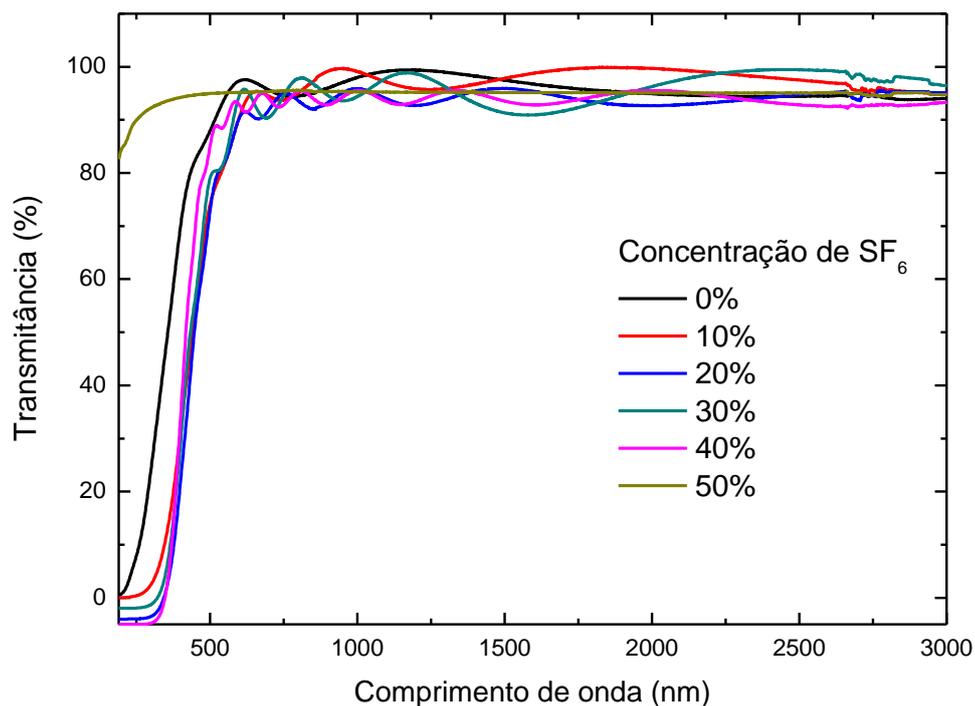


Figura 4.4.1.1 – Espectro de transmitância do UV-Vis-NIR dos filmes depositados por PECVD com potência de 50 W.

Observando a figura 4.4.1.1 pode-se observar que o filme produzido com 50% de SF₆ na alimentação do reator, apresenta praticamente a mesma transmitância em quase todos os comprimentos de onda do espectro, sendo praticamente idêntico ao espectro de

transmitância do substrato limpo de quartzo amorfo, demonstrando que filmes muito finos não apresentam resultados satisfatórios em análises com equipamentos de espectroscopia óptica. O mesmo aconteceu na análise por IRRAS.

Já na figura 4.4.1.2, verifica-se que ocorrem poucas variações entre os filmes produzidos. A maioria apresenta os mesmos valores de transmitância, tendo variações pequenas variações na região onde ocorrem as franjas de interferências.

Os espectros de transmitância do UV-Vis-NIR obtidos são a base para diversos cálculos, que incluem o índice de refração, coeficiente de absorção e gap óptico.

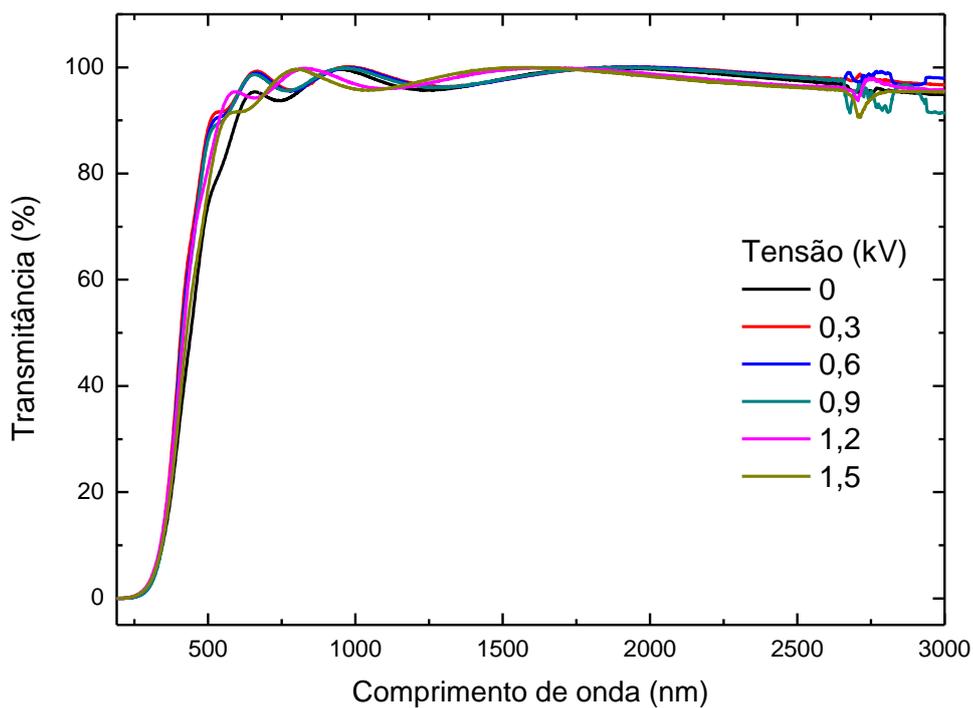


Figura 4.4.1.2 - Espectro de transmitância do UV-Vis-NIR dos filmes depositados por PIID para tensões aplicadas entre 0 e 1,5 kV.

4.4.2. Índice de refração

A figura 4.4.2.1 mostra o gráfico do índice de refração n em função concentração de SF_6 na alimentação do plasma para os filmes produzidos por PECVD.

Observando-se o gráfico, verifica-se que n cai à medida que a concentração de SF_6 aumenta, estabilizando em 1,54 entre 30% e 40% de SF_6 . Isto é coerente com trabalhos anteriores, onde filmes produzidos com misturas de C_2H_2 e SF_6 , o aumento da concentração de flúor no filme, reduz o índice de refração [43].

O gráfico da figura 4.4.2.2 apresenta o gráfico do índice de refração n em função da tensão aplicada para os filmes produzidos por PIID.

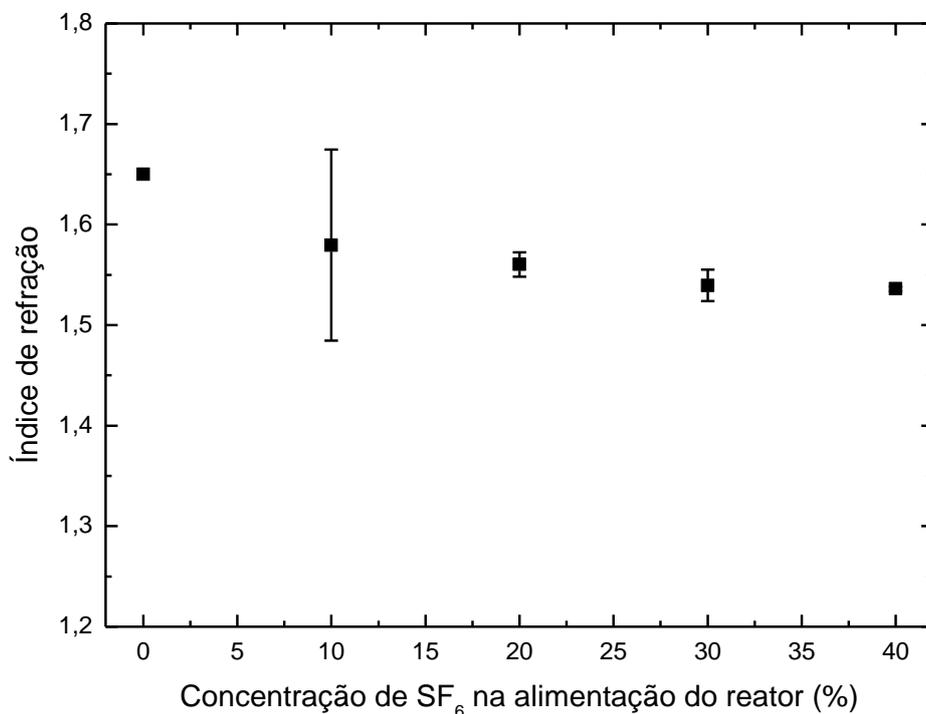


Figura 4.4.2.1 - Gráfico do índice de refração n em função da concentração de SF_6 na alimentação do plasma para os filmes produzidos por PECVD.

O valor do índice de refração não se altera de forma significativa em função do valor da tensão do pulso aplicado, permanecendo praticamente o mesmo do filme produzido

com 10% de SF₆ no PECVD. Isto demonstra que o valor da tensão não é um componente importante na alteração do índice de refração.

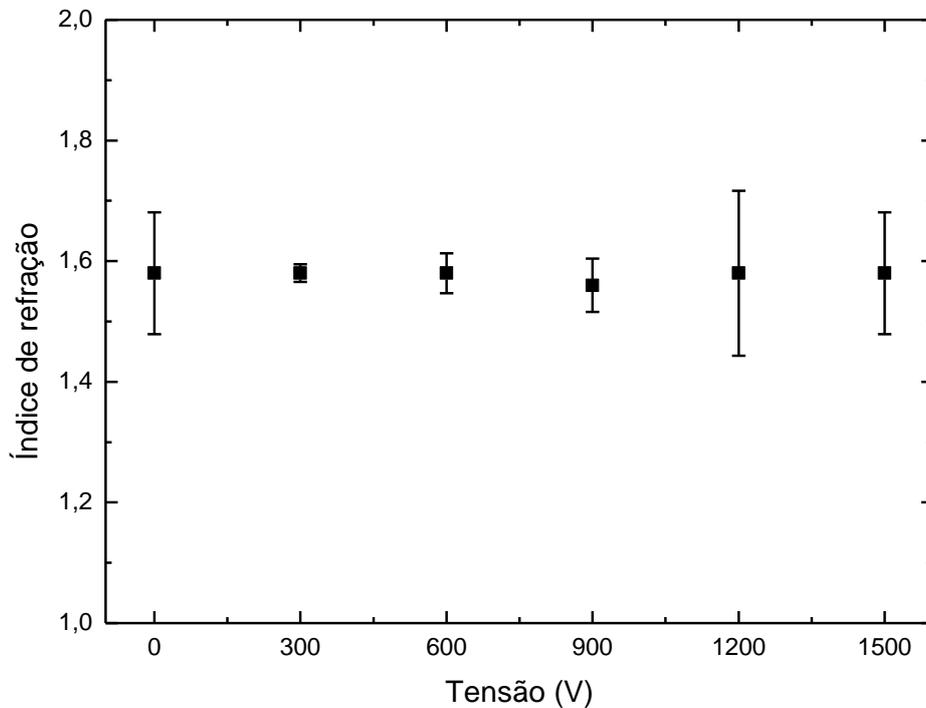


Figura 4.4.2.2 - Gráfico do índice de refração n em função da tensão aplicada para os filmes produzidos por PIID.

4.4.3. Coeficiente de absorção e gap óptico

O coeficiente de absorção α foi calculado para os filmes produzidos por PECVD e PIID. O gráfico do coeficiente de absorção α em função da energia do fóton é fundamental para a obtenção dos valores para o gap óptico E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} . Segundo o trabalho de Freeman e Paul [32], os valores para o gap óptico de filmes a-Si_{1-x}H_x podem ser determinados como sendo os valores de energia para o coeficiente de absorção $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$, denominado E_{03} e $\alpha = 10000 \text{ cm}^{-1}$, denominado E_{04} .

Também foram calculados os valores para o gap óptico, seguindo o método descrito por Tauc [33]. Neste método os valores para o gap óptico são obtidos traçando um

gráfico $(\alpha n E)^{1/2}$ em função de E . Se o gráfico exibir uma região linear, é possível traçar uma reta passando pela região linear interceptando o eixo x (da energia). O valor de energia no local de interceptação do eixo x é definido como sendo o gap óptico pelo método de Tauc, identificado como E_{Tauc} .

A figura 4.4.3.1 mostra os valores calculados do gap óptico E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} em função da concentração de SF_6 na alimentação do reator para os filmes produzidos por PECVD.

Com exceção dos valores do gap óptico E_{03} e E_{04} para o filme produzido sem SF_6 na alimentação (0% de SF_6), verifica-se que o aumento da concentração de SF_6 e consequente aumento da concentração de flúor nos filmes produzidos, levam a um aumento do gap óptico. Isto é coerente com trabalhos anteriores, onde se verifica que o aumento da concentração de flúor nos filmes, leva a um aumento do gap óptico [43].

Os valores do gap óptico para E_{03} e E_{04} apresentam uma queda inicial e depois mostram um aumento, isto é coerente com trabalhos anteriores que sugerem que pequenas proporções de flúor incorporado ao filme, reduzem o gap óptico. Ao chegar a um limite crítico, o aumento da concentração de flúor no filme, passa a levar a um aumento do gap óptico [2]. Isto também pode ser visualizado no modelo computacional criado para acompanhar a evolução do gap óptico, permitindo afirmar que os modelos E_{03} e E_{04} são mais adequados para calcular os valores de gap óptico para filmes de carbono amorfo.

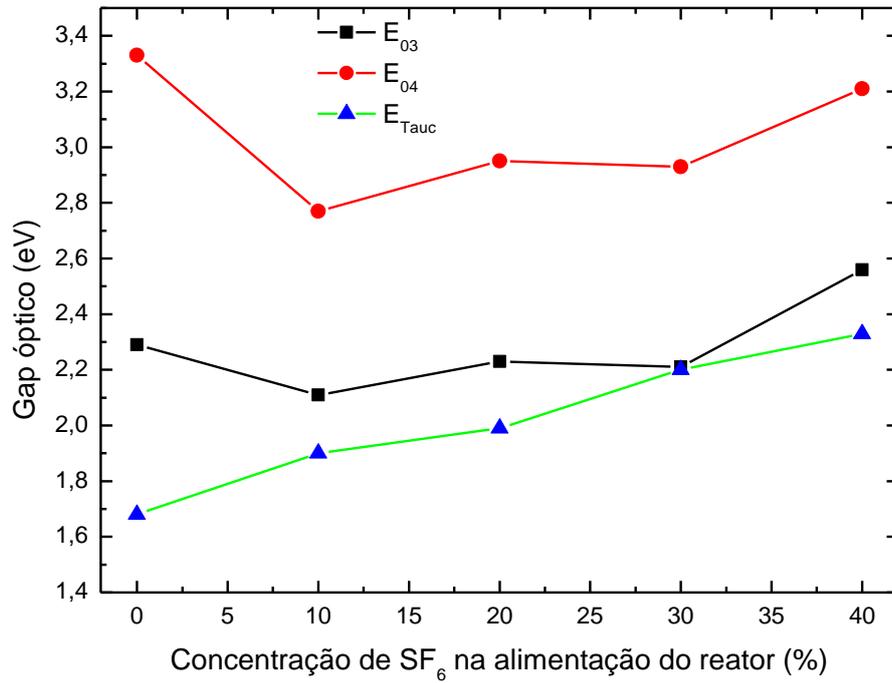


Figura 4.4.3.1 - Gráfico dos valores obtidos do gap óptico para E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} em função da concentração de SF₆ na alimentação do reator.

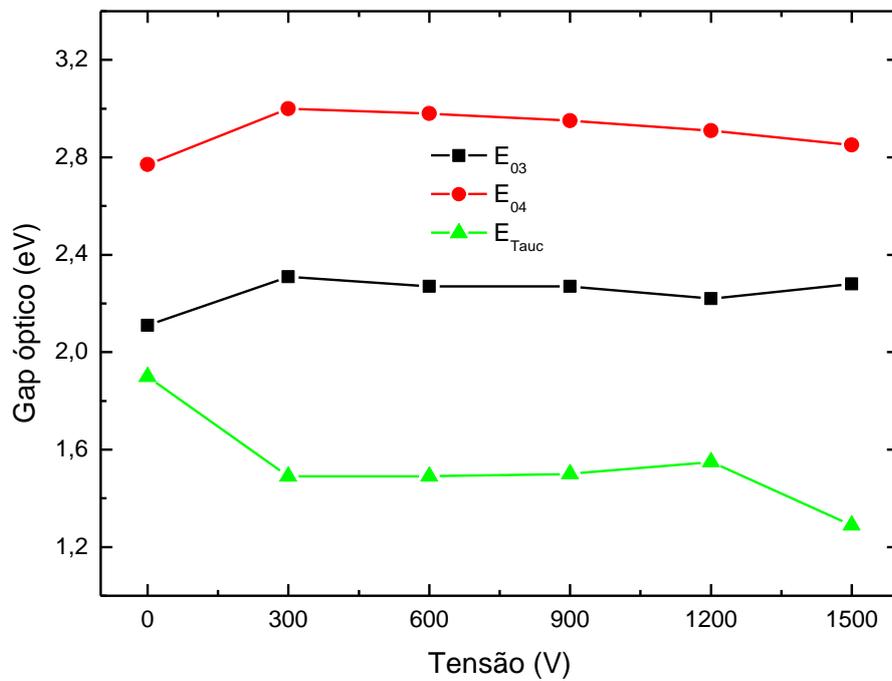


Figura 4.4.3.2 - Gráfico dos valores obtidos do gap óptico para E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} em função da tensão aplicada. Os filmes foram produzidos por PIID

A figura 4.4.3.2 apresenta os valores de gap óptico em função da tensão aplicada no pulso negativo, para filmes produzidos por PIIID. Pode-se notar um aumento do gap óptico em relação ao seu equivalente em PECVD (0 V). Isto é coerente com o modelo computacional apresentado, já que os filmes produzidos por PIIID possuem uma maior concentração de flúor e conseqüentemente devem ter um valor do gap óptico maior. O aumento da tensão implica em uma pequena redução do valor do gap óptico. O valor do gap óptico é dependente da concentração de flúor e o aumento da tensão a partir de 900 V, leva a uma pequena redução da concentração de flúor no filme, o que é confirmado pela redução do gap óptico.

4.5. Modelagem computacional do gap óptico

De forma a complementar os estudos das propriedades ópticas do material, foram feitas simulação de forma a comparar o comportamento do gap óptico das amostras com seu equivalente teórico.

Para executar tais simulações, foi utilizado o programa Gabedit [56] para a montagem das moléculas utilizadas nas simulações. Após a montagem, utilizou-se o método semiempírico PM3, disponível no pacote MOPAC [57], para calcular as geometrias de equilíbrio das moléculas.

Para obter o espectro de absorção simulado no ultravioleta-visível, necessário para a obtenção dos valores do gap óptico, utilizou-se o método semiempírico ZINDO [41], disponível no pacote ORCA [58]. Depois de calculados os espectros de absorção, utilizou-se o programa Gabedit para visualizar os gráficos dos espectros de absorção simulados e assim, obter os valores para o gap óptico. Os métodos PM3 e ZINDO são muito utilizados na

modelagem de compostos orgânicos gerando resultados próximos dos experimentais [38, 48, 2].

4.5.1. Modelagem computacional do gap óptico dos filmes de a-C:H:F

De forma a complementar os estudos sobre as propriedades ópticas dos filmes de a-C:H:F produzidos neste trabalho, foi estudado o comportamento do gap óptico através de técnicas computacionais que permitem reproduzir o gap óptico teórico de moléculas. Utilizando-se os dados obtidos pela espectroscopia de infravermelho e XPS, modelou-se uma molécula que incluísse os grupos químicos detectados. A molécula foi inicialmente modelada sem a presença de átomos de flúor ($C_{86}H_{88}$). Novos modelos foram criados, onde 2 átomos de hidrogênio eram substituídos por 2 átomos de flúor. De forma a compensar diferenças geradas pela posição dos átomos de flúor dentro da molécula, para cada quantidade específica de átomos de flúor, foram criados dez modelos diferentes, posicionando a mesma quantidade de átomos em posições diferentes.

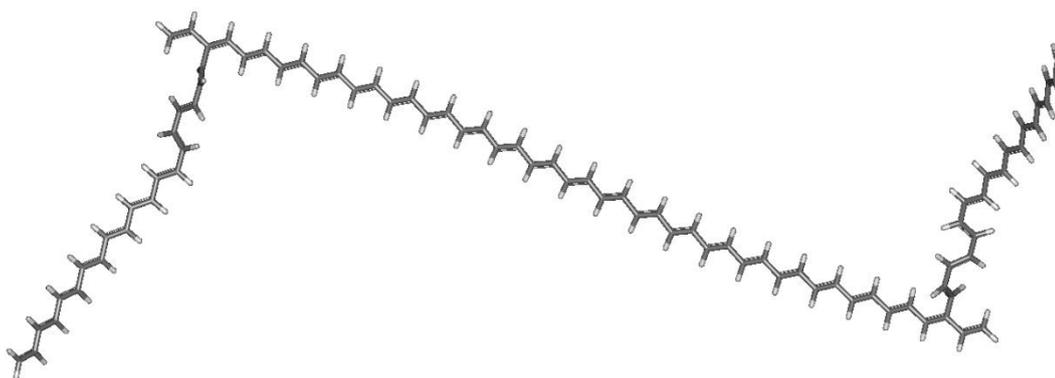


Figura 4.5.1.1 – Molécula modelada sem a inclusão dos átomos de flúor ($C_{86}H_{88}$), os vértices cinza escuro, representam os átomos de carbono e os bastões brancos, os átomos de hidrogênio.

A quantidade máxima de flúor foi de 88 átomos. A figura 4.5.1.1 mostra a molécula modelada sem a inclusão de átomos de flúor e a figura 4.5.1.2 mostra a molécula modelada com 16 átomos de flúor.

Ao todo foram criadas 480 moléculas, cada uma teve a geometria de equilíbrio calculada, utilizando-se o método semiempírico PM3 [4], que é muito utilizado para calcular a geometria de equilíbrio de compostos moleculares [38, 3]. Após a obtenção da geometria de equilíbrio das moléculas, utilizou-se o método semiempírico ZINDO [41] para os cálculos do espectro de absorção simulado. O espectro de absorção simulado é fundamental para a obtenção do gap óptico. Segundo Zerner [41], a primeira absorção significativa do espectro de absorção simulado, corresponde ao gap óptico experimental. De forma a evitar diferenças geradas por posicionamento diferentes dos átomos de flúor, para cada quantidade específica de átomos de flúor, foram calculados dez espectros de absorção e calculado a média do gap óptico.

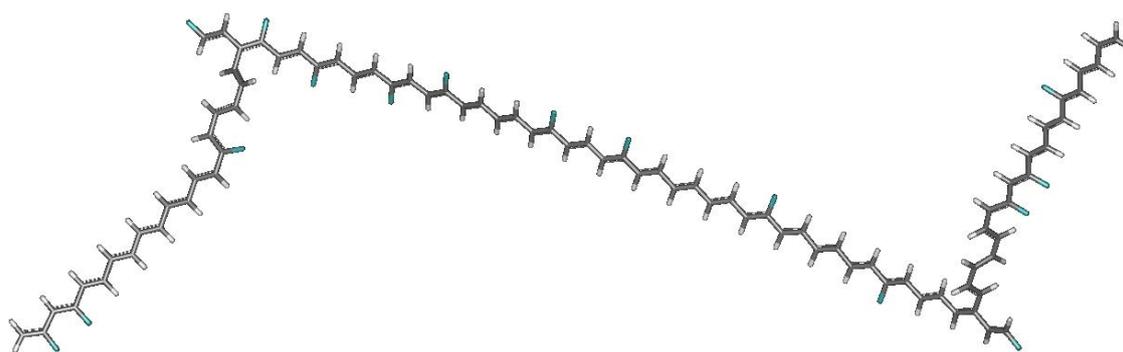


Figura 4.5.1.2 – Molécula modelada com a inclusão dos 16 átomos de flúor ($C_{86}H_{72}F_{16}$). Os vértices cinza representam os átomos de carbono, os bastões brancos, os átomos de hidrogênio e os bastões azuis claros, os átomos de flúor.

A figura 4.5.1.3 mostra o gap óptico teórico em função do número de átomos de flúor incorporados.

Pode-se verificar no gráfico da figura 4.5.1.3, que o gap óptico inicialmente sofre uma queda, o que é coerente com estudos anteriores e com os valores calculados para o gap óptico E_{03} e E_{04} para os filmes produzidos por PECVD. Segundo Durrant et al [2], pequenas concentrações de flúor reduzem o gap óptico, que passa a aumentar após um limite crítico de átomos de flúor incorporados. Com estes dados, é razoável afirmar que os métodos de obtenção dos valores do gap óptico descrito por Freeman e Paul [32] são mais adequados para descrever estes tipos de filmes que o método descrito por Tauc [33].

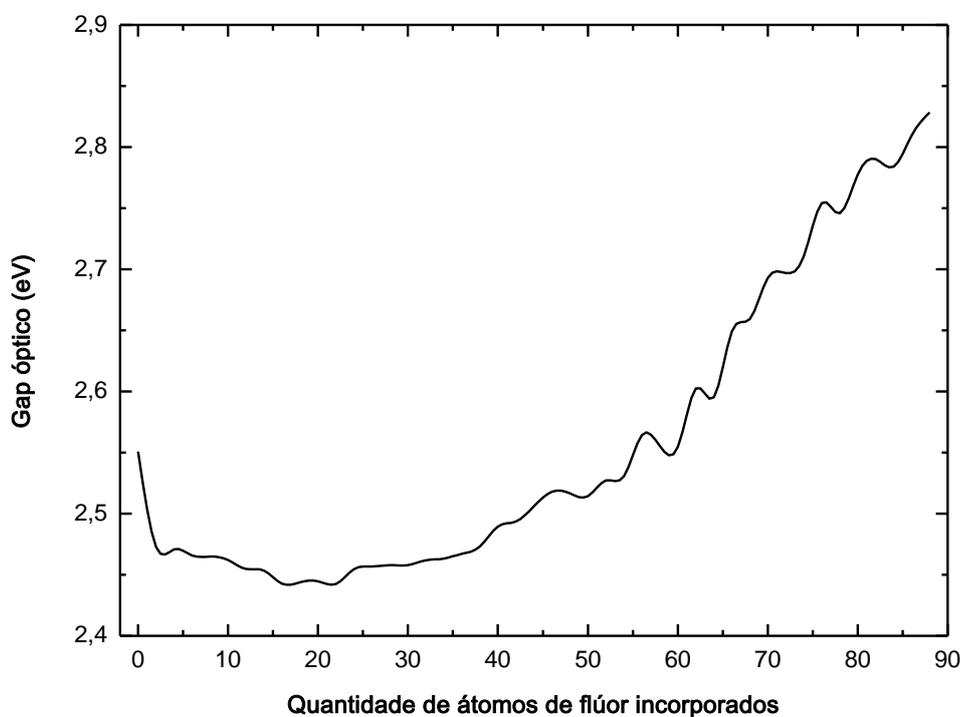


Figura 4.5.1.3 - Gap óptico teórico das moléculas modeladas em função do número de átomos de flúor incorporados

Os valores absolutos do gap óptico não são iguais entre o valor teórico e o valor experimental encontrado nos filmes, pelo simples fato de que não é possível modelar com exatidão a estrutura molecular de um filme. O modelo representa apenas o comportamento do gap óptico utilizando os grupos químicos e concentrações de carbono e flúor semelhantes as encontradas pelas análises de espectroscopia de infravermelho e XPS.

Os modelos não utilizam átomos de oxigênio na sua formação, porque não existe uma regra para definir sua concentração, sendo que os valores detectados pelo XPS não variam sistematicamente em função da proporção de SF₆ na alimentação do reator. Os átomos de enxofre não estão ligados quimicamente as estruturas de carbono e também não foi utilizado nas moléculas modeladas.

4.5.2. Modelagem computacional do gap óptico dos filmes de a-C:H:Cl

A modelagem computacional do gap óptico para os filmes de a-C:H:Cl foi feita utilizando-se os dados obtidos por Rafael Gustavo Turri [6] em seus estudos sobre filmes clorados. Para fins de comparação, o gráfico dos valores do gap óptico em função da concentração de plasma, produzidos por Turri é reproduzido na figura 4.5.2.1 e os dados de concentração obtidos pela espectroscopia de XPS estão descritos na tabela 9. Como os valores de gap óptico de filmes produzidos por PECVD e PIID são semelhantes, utilizaram-se apenas os dados dos filmes produzidos por PECVD para a modelagem do gap óptico.

Semelhante à modelagem dos filmes de a-C:H:Cl, foram produzidos 400 modelos. A primeira molécula continha apenas carbono e hidrogênio. A cada nova molécula, dois átomos de cloro substituíam dois átomos de hidrogênio. A última molécula totalizou 80 átomos de Cl. Para evitar minimizar os problemas com o posicionamento dos átomos de Cl na molécula, foram produzidos 10 modelos diferentes de cada quantidade específica de cloro e a

média do gap óptico foi utilizada. A figura 4.5.2.1 mostra os valores do gap óptico em função dos átomos de Cl incorporados.

Tabela 9 – Valores de concentração atômica obtidos por XPS para os filmes a-C:H:Cl produzidos com diversas proporções CHCl_3 na alimentação do reator [6].

Proporção de CHCl_3 na alimentação do reator (%)	C (% at)	Cl (% at)	O (% at)	Cl/C
0	84,3	-	15,3	0,00
20	61,0	33,9	5,1	0,56
40	50,8	47,1	2,1	0,92
60	51,5	47,5	1,0	0,92
80	51,6	46,2	2,2	0,90

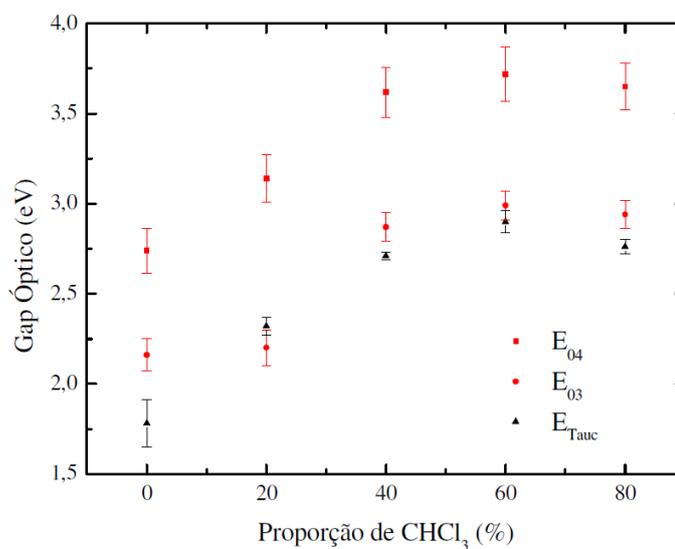


Figura 4.5.2.1 – Valores do gap óptico em função da proporção de CHCl_3 na alimentação do plasma [6].

Pelo gráfico da figura 4.5.2.1, observa-se que a incorporação de átomos de cloro, aumenta o valor do gap óptico, o valor tende a aumentar de forma semelhante ao experimentalmente obtido. Apesar do gráfico experimental de Turri [6] apresentar uma pequena queda no valor do gap óptico, seu gráfico foi elaborado com os dados do gap óptico em função da concentração de CHCl_3 e não em função da concentração de flúor, que diminui na condição de 80% de CHCl_3 na alimentação do reator.

É interessante notar que o mesmo efeito apresentado por pequenas quantidades de flúor, ocorre com o cloro, sugerindo que o cloro tem ação semelhante ao flúor (em pequenas quantidades), reduzindo o gap óptico, que passa a aumentar após um limite crítico. Isto não pode ser visto nos dados apresentados por Turri [6], porque a menor concentração de CHCl_3 (20%) já produz uma quantidade muito grande de cloro incorporado (razão Cl/C de 0,53), impossibilitando este tipo de verificação.

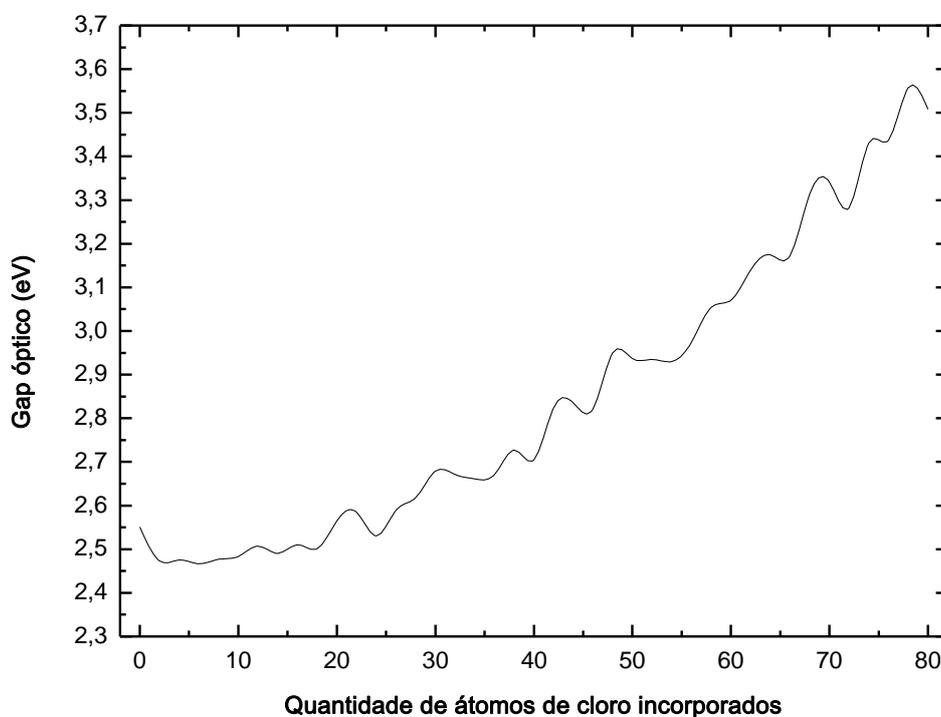


Figura 4.5.2.2 – Valores do gap óptico em função do número de átomos de cloro incorporados na molécula.

4.5.3. Modelagem computacional do gap óptico dos filmes de a-C:Si:O:H:F

Os dados para a modelagem do gap óptico de filmes de a-C:Si:O:H:F foram obtidos do trabalho de Thais Matiello Gonçalves sobre filmes fluorados produzidos a partir de descargas de plasma com misturas de HMDSO, SF_6 e Ar [7]. A figura 4.5.3.1 mostra o gráfico do gap óptico dos filmes depositados por PIID em função da concentração de SF_6 na alimentação do plasma e a tabela 10 mostra os dados obtidos pelo XPS.

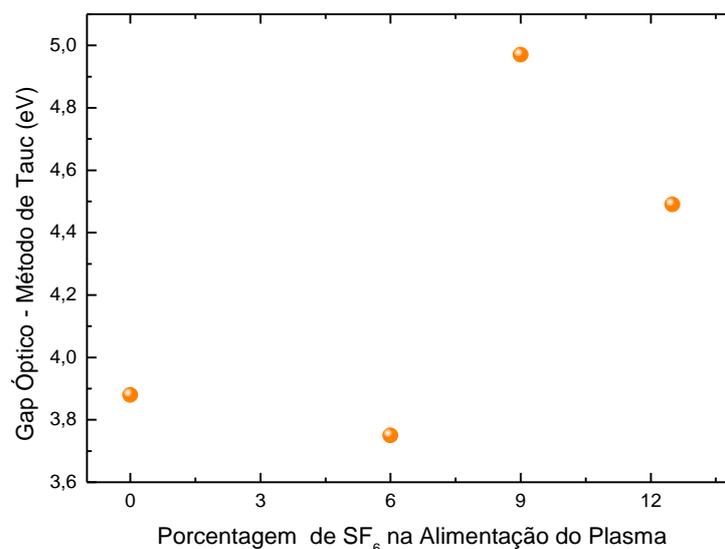


Figura 4.5.3.1 - Gap óptico dos filmes de a-C:Si:O:H:F depositados por PIID em função da concentração de SF₆ na alimentação do reator [7].

Tabela 10 – Valores de concentração atômica obtidos por XPS para os filmes a-C:Si:O:H:F produzidos com diversas proporções SF₆ na alimentação do reator [7].

Proporção de SF ₆ (%)	Si (% at)	C (% at)	O (% at)	F (% at)
0	27,9	53,9	18,2	0
6	24,8	51,4	19,8	3,0
9	24,3	48,8	20,3	4,8
12,5	26,6	49,4	17,4	5,0

Verificando os espectros de absorção no infravermelho e XPS, verifica-se que o flúor forma grupos químicos com o carbono e com silício. Para resolver este problema, seguiu-se a descrição utilizada Santo, L. L. E et al [47], onde os átomos de nitrogênio foram incorporados em grupos químicos diferentes, visando à modelagem do gap óptico sob diferentes situações. Trabalho semelhante pode ser feito, visando a incorporação de átomos de flúor podem ser incorporados, formando grupos químicos C-F e Si-F.

O comportamento do gap óptico em função da incorporação dos átomos de flúor, gerando grupos químicos C-F pode ser vista na figura 4.5.3.2 e gerando grupos químicos Si-F na figura 4.5.3.3.

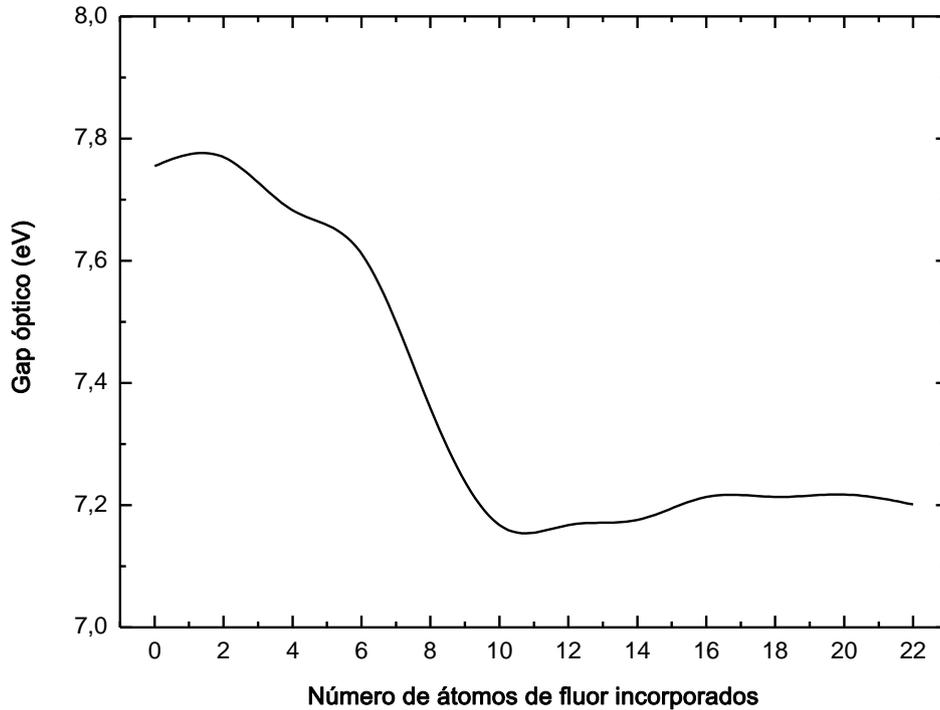


Figura 4.5.3.2 - Comportamento do gap óptico em função dos átomos de flúor incorporados, produzindo grupos químicos C-F.

Como se pode observar na figura 4.5.3.2, o aumento de grupos químicos C-F faz com que o valor do gap óptico caia, estabilizando após a incorporação de 10 átomos de flúor (razão F/C de 0,29). O comportamento do gap óptico é difícil de explicar, porque as variações são grandes e não lineares. Um comportamento parecido pode ser visto na figura 4.5.3.3, onde se verifica a incorporação de flúor, produzindo grupos químicos Si-F.

Na figura 4.5.3.3, verifica-se que o valor do gap óptico oscila de forma semelhante ao que foi encontrado experimentalmente nos filmes de a-C:Si:O:H:F.

Apesar de o gap óptico oscilar para os grupos químicos Si-F, verifica-se que este não é o grupo químico dominante nos filmes produzidos por Gonçalves, então não se pode atribuir as alterações do gap óptico apenas a produção de grupos químicos Si-F.

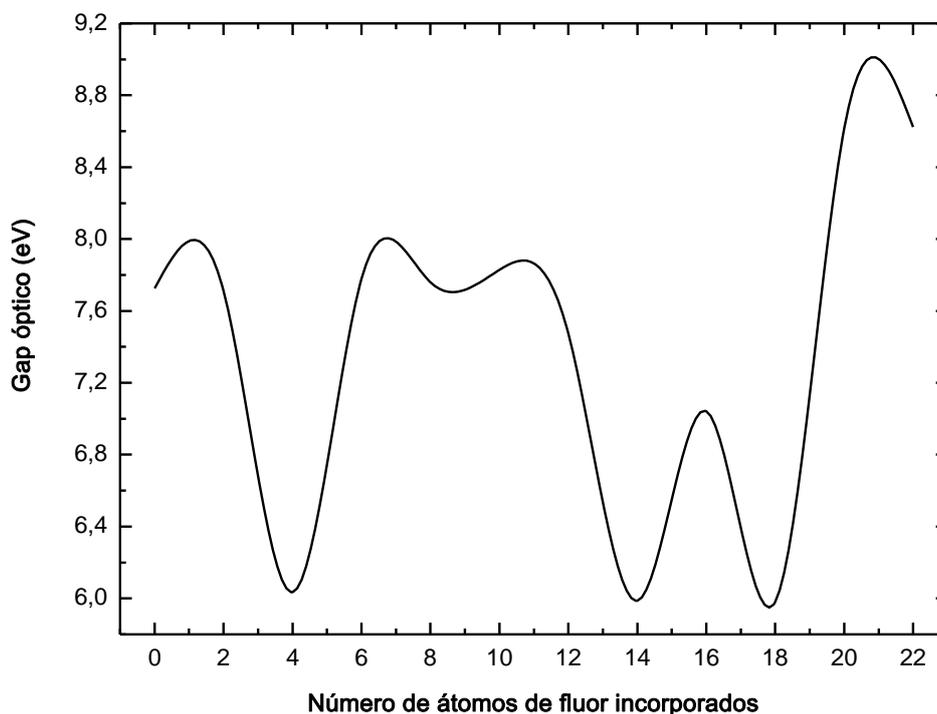


Figura 4.5.3.3 - Comportamento do gap óptico em função dos átomos de flúor incorporados, produzindo grupos químicos Si-F.

Como alternativa, verificou-se o comportamento do gap óptico em função da reticulação das moléculas. A reticulação pode ser vista como cadeias secundárias conectadas a uma cadeia principal. De forma a não alterar a proporção F/C nas moléculas analisadas, já que a alteração da proporção F/C traria variações ao gap óptico, optou-se por uma abordagem onde uma cadeia maior foi criada com duas ramificações e à medida que as ramificações eram aumentadas, parte da cadeia principal era retirada de forma a manter sempre a mesma proporção F/C. A molécula em questão é a $C_{72}H_{186}O_{12}Si_{24}F_8$. O gráfico da figura 4.5.3.4 apresenta o comportamento do gap óptico em função das ramificações criadas.

Como se pode verificar no gráfico, o valor do gap óptico sobe com o aumento do número de ramificações. O processo de reticulação pode ocorrer com relativa facilidade no HMDSO, visto que uma única molécula de HMDSO possui muitos átomos de hidrogênio em sua composição ($C_6H_{18}Si_2O$).

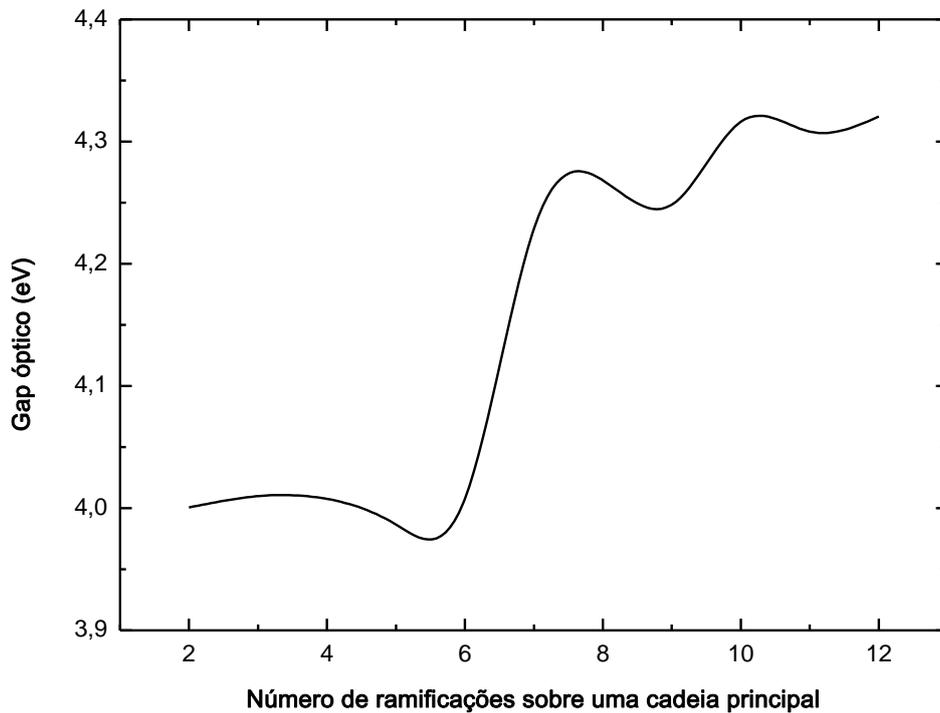


Figura 4.5.3.4 – Gráfico do gap óptico em função do número de ramificações sobre cadeia principal.
A molécula estudada é a $C_{72}H_{186}O_{12}Si_{24}F_8$.

No caso específico do trabalho de Gonçalves, verifica-se que o valor do gap óptico não pode ser modelado de forma semelhante ao que foi feito para os filmes de a-C:H:F e a-C:H:Cl. Existem mais fatores que influenciam no valor do gap óptico e as condições de deposição e o método de deposição utilizado influencia na formação de grupos químicos C-F e Si-F, além de afetar diretamente o processo de reticulação dos filmes, principalmente em processos com implantação iônica.

5. CONCLUSÕES

Para os filmes produzidos com PECVD, com exceção do filme produzido sem SF₆ na alimentação do reator, todos os filmes apresentaram flúor incorporado, caracterizando-os como filmes fluorados. A taxa de deposição é máxima quando a concentração de SF₆ é de 20% e a concentração de Ar é de 30%. Nestas condições a fragmentação e deposição superam a ablação (por *sputtering*, ou *etching* ou ambas), permitindo a obtenção de filmes mais espessos. Para os filmes produzidos PIID, verificou-se que a taxa de deposição se mantém relativamente constante, sofrendo uma pequena queda em tensões maiores, quando utilizado as mesmas proporções de gases do PECVD.

As medidas de ângulo de contato foram compatíveis com estudos anteriores [51], demonstrando que o aumento da fluoração do filme, leva a um aumento da hidrofobicidade da sua superfície.

As caracterizações químicas permitiram definir com clareza a estrutura química do filme e os grupos químicos formados. Controlando a concentração de SF₆, pode-se controlar a concentração de flúor no filme, ficando clara esta dependência nas análises de composição química pelo XPS para os filmes produzidos por PECVD. A técnica de PIID permitiu verificar que a implantação iônica produz uma maior concentração de flúor no filme, sendo uma técnica adequada quando se deseja produzir filmes com maiores concentrações de flúor.

Apesar das caracterizações químicas terem demonstrado que foi produzido filme na amostra com 50% de SF₆ na alimentação do reator no filme produzido por PECVD, ela se mostrou sem valor em relação às propriedades ópticas analisadas, devido a sua baixa espessura (53 nm). O espectro de UV-Vis-NIR da amostra tem transmitância praticamente

idêntica a de seu substrato, inviabilizando a obtenção dos dados relativos ao índice de refração, coeficiente de absorção e gap óptico.

O índice de refração dos filmes produzidos por PECVD diminuiu de 1,65 para 1,54, com o aumento da concentração de flúor nos filmes, isto também é compatível com resultados de estudos anteriores de incorporação de flúor em filmes fluorados [43]. O valor do índice de refração estabilizou em 1,54 nas amostras com 30% e 40% de SF₆ na alimentação do reator. Neste caso verificou-se que o aumento na fluoração do filme tem influência na diminuição do valor do índice de refração até certo limite, estabilizando depois disso. Os filmes produzidos por PIID apresentam praticamente o mesmo índice de refração para todos os filmes, permitindo verificar que a implantação iônica não é um fator determinante em sua composição.

Os valores do gap óptico (E_{03} , E_{04} e E_{Tauc}) foram calculados para cada filme produzido por PECVD e PIID. Apesar das técnicas empregadas mostrarem divergência nestes valores para a amostra sem a utilização de SF₆ na alimentação do reator nos filmes produzido por PECVD, constatou-se que o aumento da fluoração do filme leva a um aumento do valor do gap óptico. O modelamento do gap óptico teórico, via métodos computacionais, permitiu confirmar que o valor do gap óptico aumenta, com o aumento da incorporação de flúor no filme. O modelo também permitiu verificar que pequenas proporções de flúor reduzem o gap óptico e que este passa a aumentar após um limite crítico da concentração de flúor no filme.

A modelagem do gap óptico para os filmes produzidos por Turri [6] utilizando misturas de CHCl₃, C₂H₂ e Ar, visando o estudo da incorporação de cloro nos filmes, demonstra que o comportamento teórico do gap óptico em relação a incorporação de átomos de cloro na molécula é compatível com o experimental. O mesmo efeito inicial de redução do

gap óptico com incorporação de flúor foi verificado no modelo computacional criado para os átomos de cloro. Este mesmo efeito não é visível nos dados de Turri sobre o gap óptico. Isto ocorre porque o filme menos clorado possui uma concentração alta de cloro, não permitindo verificar o efeito de redução do gap óptico em seu trabalho.

Os filmes produzidos por Gonçalves em seu trabalho [7], demonstrou um gap óptico de valor oscilante em relação à concentração de flúor no filme. Como as análises de absorção no infravermelho e XPS demonstraram que houve a formação de grupos químicos C-F e Si-F, modelou-se o comportamento o gap óptico para estes dois grupos químicos. Um aumento da densidade de ligações C-F no filme, apenas diminui o valor do gap óptico, que estabilizou após 10 átomos de flúor incorporado. (razão F/C de 0,29). Um aumento na densidade de ligações Si-F leva a um comportamento oscilante do valor do gap óptico, semelhante ao visto experimentalmente. A reticulação foi feita, gerando ramificações em uma cadeia principal e também demonstrou aumento no valor do gap óptico. Neste caso, não é possível afirmar que apenas um fator é determinante na composição do gap óptico e sim um conjunto de fatores, que podem ser alterados de acordo com o método de deposição utilizado e com alteração dos parâmetros de deposição.

No caso dos filmes de a-C:H:F, faltaram dados sobre o comportamento do gap óptico frente a utilização de outros valores de potência no RF. Sabe-se que a potência de RF tem influência direta na fragmentação e recombinação nas espécies presentes no plasma, mas não se sabe se isto pode alterar significativamente as características químicas e ópticas do filme. Seria interessante verificar em trabalhos futuros se as características dos filmes podem ser influenciadas desta forma. Também seria válido relacionar as propriedades ópticas e mecânicas dos filmes, verificando se os resultados podem ser modelados através de métodos computacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. D'AGOSTINO, R. et al. Plasma Deposition of Polymer Films. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Bauru, v. 11, p. 3-18, 1992.
- [2]. DURRANT, S. F. et al. Structural and optical properties of amorphous hydrogenated fluorinated carbon films produced by PECVD. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 304, p. 149-156, 1997.
- [3]. GALVÃO, D. S. et al. A parametric method 3 (PM3) study of transstilbene. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v. 98, p. 3016-3021, 1993.
- [4]. STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. **Journal of Computation Chemistry**, New York, v. 10, p. 209–220, 1989.
- [5]. CARVALHO, I. et al. Introdução a modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmaceutica. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, p. 428-438, 2003.
- [6]. TURRI, R. G. **Propriedades estruturais e ópticas de filmes finos a-C:H:Cl obtidos por deposição a vapor químico assistido a plasma e deposição e implantação iônica por imerção em plasma**. Sorocaba: Dissertação de mestrado - UNESP, 2011.
- [7]. GONÇALVES, T. M. **Caracterização de filmes finos obtidos por deposição química assistida a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIID)**. Sorocaba: Dissertação de mestrado - UNESP, 2012.
- [8]. CISNEROS, J. I. **Ondas eletromagnéticas: Fundamento e aplicações**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.
- [9]. INAGAKI, N. **Plasma surface modification and plasma polymerization**. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1996. Cap. 2.
- [10]. BIEDERMAN, H.; OSADA, Y. **Plasma polymerization process**. Amsterdam: Elsevier, 1992.
- [11]. RANGEL, E. C. **Implantação Iônica em Filmes Finos Depositados por PECVD**. Campinas: Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp, 1999.
- [12]. KOBAYASHI, H.; SHEN, M.; BELL. Effects of reaction conditions on plasma polymerization of ethylene. **Journal of Macromolecular Science-Chemistry**, London, v. A8, p. 373-391, 1974.
- [13]. TIBBITTA, J. M.; SHENA, M.; BELLA, A. T. Structural Characterization of Plasma-Polymerized Hydrocarbons. **Journal of Macromolecular Science**, New York, v. 8, n. 6, p. 1623-1648, 1976.
- [14]. FRIEDRICH, J. F. et al. Barrier properties of plasma modified polypropylene and polyethyleneterephthalate. **Journal of Adhesion Science and Technology**, New York, v. 9, p. 1165 - 1180, 1995.

- [15]. RIEA, K.-T.; GEBAUER, A.; B, J. W. Plasma assisted CVD for low temperature coatings to improve the wear and corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 86-87, n. 2, p. 498–506, 1996.
- [16]. LOPES, S. A. G. Processo Plasma Cleaning. **Tese de doutorado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**, Porto, 2008.
- [17]. VEECO. Dektak 150 Surface Profiler Operation Manual, p. 1-5.
- [18]. BORBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho**. Viçosa: UFV, 2007. Cap. 1.
- [19]. PINE, S. H. **Organic chemistry**. Tokyo: Mc Graw-Hill, 1960.
- [20]. SCHEINMANN, F. **An introduction to spectroscopy methods for identifications of organic**. Oxford: Pergamon Press, 1970.
- [21]. SEAH, M. P.; BRIGGS. **Practical surface analysis by auger and x-ray photoelectron**. Chichester: Wiley & Sons, 1992.
- [22]. NASCENTE, P. A. Análise de superfícies por espectroscopia de eletrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Carlos, v. 17, p. 15-22, 1998.
- [23]. EISBERG, R.; RESNICK. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.
- [24]. MASCAGNI, D. B. T. **Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma**. Sorocaba: Dissertação de Mestrado UNESP/Sorocaba, 2009.
- [25]. BURKARTER, E. Construção de Imagens por padrões hidrofóbico/hidrofílico. **Dissertação de Mestrado - UFPR/Curitiba**, Curitiba, 2006.
- [26]. HEAVENS, O. S. **Optical Properties of Thin Solid Films**. New York: Dover Publications, 1991.
- [27]. CISNEROS, J. I. et al. A method for the determination of the complex refractive index of non-metallic thin films using photometric measurements at normal incidence. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 100, p. 155–168, 1983.
- [28]. TORRES, J. H. S. et al. A simple method to determine the optical constant and thickness of Zn(x)Cd(1-x) S thin. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 289, p. 238-241, 1996.
- [29]. CARDONA, M.; YU, P. Y. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. New York: Springer, 2004.
- [30]. TYCZKOWSKI, J. et al. Amorphous semiconductor and amorphous insulator - two kinds of hydrogenated carbon-silicon films fabricated in the three-electrode reactor. **Surface & Coatings Technology**, Lausanne, v. 142, p. 843-848, 2001.
- [31]. MANSANO, R. D. **Estudo e desenvolvimento de processos de deposição por plasma de filmes de carbono amorfo hidrogenados (DLC)**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.

- [32]. FREEMAN, E. C.; PAUL, W. Optical constants of rf sputtered hydrogenated amorphous Si. **Physical Review B**, New York, v. 20, p. 716-728, 1979.
- [33]. TAUC, J. **Optical properties of solids**. Amsterdam: Abeles, 1972. Cap. 5.
- [34]. ANTUNES, A. et al. Método de Hartree-Fock: Dois exemplos analiticamente solúveis. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Campinas, v. 21, p. 221-232, 1999.
- [35]. SANT'ANNA, C. M. R. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 1, p. 49-57, 2009.
- [36]. MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [37]. DEWAR, M. J. S. et al. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 107, p. 3902-3909, 1985.
- [38]. BOLIVAR-MARINEZ, L. E.; SANTOS, M. C.; GALVÃO, D. S. Electronic Structure of Push-Pull Molecules Based on Thiophene Oligomers. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 100, p. 11029-11032, 1996.
- [39]. STEWART, J. **MOPAC**. Disponível em: <<http://openmopac.net/>>. Acesso em: 17 jun. 2012.
- [40]. NEESE, F. Orca - An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package. Disponível em: <<http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>>. Acesso em: 12 jun. 2012.
- [41]. ZERNER, M. C.; RIDLEY, J. E. Triplet states via intermediate neglect of differential overlap: Benzene, pyridine and the diazines. **Theoretica Chimica Acta**, Berlin, v. 42, p. 223-236, 1976.
- [42]. DURRANT, S. F. et al. Semi-empirical modeling of the optical gap of amorphous hydrogenated nitrogenated carbon films. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, New York, v. 18, p. 2466-2471, 2000.
- [43]. DURRANT, S. F.; MORAES, M. A. B.; MOTA, R. P. Relationships between the plasma environment and composition and optical properties of plasma-polymerized thin films produced in rf discharges of C₂H₂-SF₆ mixtures. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 71, p. 448-455, 1992.
- [44]. DURRANT, S. F.; MORAES, M. A. B.; MOTA, R. P. Fluorinated polymer films from r.f. plasmas containing benzene and sulfur hexafluorine. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 220, p. 295-302, 1992.
- [45]. M., H. et al. Synthesis of fluorinated diamond-like carbon films by the plasma immersion ion processing technique. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, Los Alamos, New Mexico, v. 19, n. 3, p. 782-784, 2001.
- [46]. M., R.-R. et al. Fluorinated DLC deposited by pulsed-DC plasma for antisticking surface applications. **Diamond & Related Materials**, Barcelona, v. 17, p. 1728-1732, 2008.

- [47]. SANTO, L. L. E. et al. Semi-empirical modeling of the optical gap of amorphous hydrogenated nitrogenated carbon films. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, New York, v. 18, p. 2466-2471, 2000.
- [48]. DURRANT, S. F. et al. Structural and optical properties of plasma-deposited amorphous hydrogenated oxygenated carbon films. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, New York, v. 15, p. 1334-1339, 1997.
- [49]. D'AGOSTINO, R.; FLAMM, D. L.; AUCIELLO, O. **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers: The Treatment and Etching of Polymers (Plasma-Materials Interactions)**. New York: Academic Press, Cap. 6.
- [50]. ANDERS, A.; CONRAD, J. R. **Handbook of plasma immersion ion implantation and**. New York: John Wiley and Sons, 2000. Cap. 1.
- [51]. MARINS, N. M. D. S. **Efeito da incorporação de fluor nas propriedades de superfície de filmes de a-C:H**. Guaratinguetá: Tese de Doutorado - UNESP, 2010.
- [52]. YASUDA, H. et al. Plasma polymerization of some organic compounds and properties of the polymers. **Polymer Chemistry**, New York, v. 14, n. 1, p. 195-224, 1976.
- [53]. WAGNER, C. D. et al. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. Universidade Cornell: Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 1979.
- [54]. THERMOFISHER SCIENTIFIC. XPS: Chemical bond. **LaSurface.com**. Disponível em: <<http://www.lasurface.com/database/liaisonxps.php>>. Acesso em: 10 jun. 2012.
- [55]. CLARK, D. T.; ABRAHAM, M. Z. Plasma polymerization. VII. An esca investigation of the RF plasma polymerization of perfluorobenzene and perfluorobenzene/hydrogen mixtures. **Polymer Chemistry**, New York, v. 20, p. 1717-1728, 1992.
- [56]. ALLOUCHE, A. R. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 32, p. 174-182, 2010.
- [57]. STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. **Journal of Molecular Modeling**, New York, v. 13, p. 1173-1213, 2007.
- [58]. NEESE, F. **Orca - Chair of Theoretical Chemistry**. Disponível em: <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca_new/>. Acesso em: 09 jun. 2012.
- [59]. STROBEL, M.; THOMAS, P. A.; LYONS, C. S. Plasma fluorination of polystyrene. **Polymer Chemistry**, New York, v. 25, p. 3343-3348, 1987.