

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”

*SÍNTESE E TRATAMENTO DE
MATERIAIS A PLASMA*

Elidiane Cipriano Rangel

Fevereiro de 2009

Agradecimentos

A meus pais pela lição de vida

Ao grupo de Plasma do Departamento de Física da Unesp de Guaratinguetá pela acolhida, parceria e confiança.

Ao Prof. Dr. Manfredo Tabacniks do LAMFI - Instituto de Física da Usp, pelas análises RBS.

Ao Prof. Dr. Richard Landers do Grupo de Física de Superfícies - Instituto de Física da Unicamp pelas medidas de XPS.

À Prof^a Dra Annette Gorenstein do Grupo de Optoeletroquímica de Materiais - Instituto de Física da Unicamp que gentilmente permitiu a utilização do perfilômetro.

Ao Dr. Vladimir Trava-Airoldi do LAS - INPE pelas análises Ramam.

Aos Profs. Drs. José R. Bortoleto e Steven F. Durrant do Laboratório de Plasmas Tecnológicos - Unesp de Sorocaba pelo companheirismo e profissionalismo.

Ao amigo e incentivador Prof. Dr. Rogério P. Mota.

À Frederica e à Rebeca pelas *“melhores horas do dia”*.

À minha irmã Rita pela constante confiança e pelo apoio nas horas difíceis.

Ao eterno *“colega de trabalho”* Nilson por tudo!

Resumo

Neste trabalho são apresentados resultados que demonstram algumas das possibilidades de processamento de materiais por técnicas de plasma. O primeiro conjunto de dados relata o efeito da potência de excitação do plasma na microestrutura e nas propriedades óticas e elétricas de filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados em atmosferas de acetileno e argônio. Neste estudo, correlações entre as propriedades dos filmes e da fase plasma são realizadas com base nas caracterizações elétricas e óticas do plasma. Observa-se que a potência do sinal de excitação afeta diretamente a densidade de energia do plasma e, por conseguinte, as propriedades dos filmes. Variações nas proporções de hidrogênio e de sítios com hibridização sp^2 foram constatadas. Filmes relativamente transparentes e com elevada resistência elétrica foram obtidos em plasmas de 50 W de potência. Na segunda etapa, discute-se o efeito da implantação iônica por imersão em plasmas nas propriedades de filmes de polímeros preparados em descargas de radiofrequência de benzeno. As amostras foram expostas, por diferentes tempos, ao plasma de imersão de argônio e o comportamento da composição química, dureza, propriedades óticas e termodinâmicas de superfície dos filmes foi obtido em função do tratamento. Os filmes tornaram-se mais absorvedores e duros revelando perda de hidrogênio e aumento no grau de reticulação e de insaturação das cadeias carbônicas com o aumento do tempo de bombardeamento. Na parte final, demonstra-se a versatilidade e efetividade da técnica híbrida de implantação iônica e deposição por imersão em plasmas, na produção de filmes com diferentes composições químicas e propriedades de superfície, em função da proporção de gases nobres e reativos na descarga. Foi verificado que as propriedades dos filmes são mais sensíveis ao processo de bombardeamento iônico que à proporção dos gases na mistura. As propriedades mecânicas da interface filme/substrato foram sensivelmente melhoradas pelo processo de bombardeamento iônico e a molhabilidade dos filmes foi afetada tanto pela composição química quanto pela rugosidade da superfície. No final de cada seção, apresentam-se os artigos científicos derivados de tais experimentos.

Sumário

Introdução	01
1 - Revisão Teórica	06
1.1 - Implantação Iônica	07
1.2 - Implantação Iônica por Imersão em Plasmas	10
1.3 - Efeito dos Parâmetros do Processo nas Condições de Bombardeamento Iônico	13
2 – Detalhes Experimentais	15
2.1 – Sistema de Processamento de Materiais a Plasma	16
2.2 - Sonda de Langmuir	19
3 – Técnicas de Análise	22
3.1 - Técnicas de Análise dos Filmes	23
3.1.1- Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X	23
3.1.2 - Ângulo de Contato	25
3.1.3 - Perfilometria - Espessura dos Filmes	28
3.1.4 - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	29
3.1.5 – Nanoindentação	33
3.1.6 - Espectroscopia Ultravioleta-visível	38
3.1.7 - Método de Duas Pontas - Resistividade Elétrica	41
3.1.8 - Espectroscopia Raman	42
3.1.9 - Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford	45
3.2 Técnicas de Caracterização do Plasma	49
3.2.1 - Espectroscopia de Emissão Óptica - Método Actinométrico	49
3.2.2 - Sonda de Langmuir – Densidade e Temperatura do Plasma	54
4 – Resultados e Discussões	61
4.1 – Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados a Plasma: Correlações entre as Propriedades dos Filmes e dos Plasmas	62
4.1.1 - Parâmetros de Plasma	62
4.1.2 - Espectroscopia de Emissão Óptica – Método Actinométrico	68
4.1.3 - Propriedades Ópticas e Elétricas dos Filmes	73
4.1.4 – Conclusões	83
Artigo Científico Correspondente	85
4.2 - Efeito da Implantação Iônica nas Propriedades de Polímeros a Plasma	96
4.2.1 - Composição Química	96
4.2.2 - Gap Ótico e Molhabilidade	99
4.2.3 – Dureza	103
4.2.4 – Conclusões	105

Artigo Científico Correspondente	106
4.3 - Filmes Preparados pela Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma	110
4.3.1 - Espessura e Composição Química dos Filmes	110
4.3.2 - Molhabilidade e Rugosidade dos Filmes	115
4.3.3 - Propriedades Mecânicas da Interface Filme-Substrato	118
4.3.4 - Conclusões	120
Artigo Científico Correspondente	122
5. Considerações Finais	129
6. Referências	131

Introdução

Introdução

O grau de desenvolvimento atual da engenharia de materiais permite a obtenção de sólidos com as mais diversas propriedades exigidas para uma aplicação prática. Muitas vezes, entretanto, a aplicação não pode ser implementada em virtude das propriedades de superfície (primeiros 50 nm) serem diferentes daquelas observadas no volume ou "*bulk*" do sólido. Nestes casos, o ajuste das propriedades de superfície torna-se essencial para viabilizar a aplicação. Exemplos incluem a alteração da energia de superfície de polímeros para melhorar a adesão de tintas, adesivos e filmes finos, a introdução de impurezas na superfície de metais para melhorar o crescimento de células ósseas e a resistência mecânica, a modificação de diversos materiais para aumentar sua receptividade a fluidos corpóreos, lubrificantes e culturas biológicas.

Os processos químicos e a plasma, a irradiação com feixe de íons e elétrons são métodos bem estabelecidos para a modificação das propriedades da região próxima da superfície de materiais. Dentre eles, os processos a plasma estão se mostrando especialmente interessantes por serem de fácil execução, limpos, baratos e versáteis. Podem ser dimensionados para produções em larga escala e não produzem resíduos indesejáveis como os obtidos por processos químicos.

Plasmas de descargas luminescentes são gerados pela aplicação de campos elétricos contínuos ou alternados a um gás a baixa pressão (10^{-1} a 10^3 Pa). Elétrons livres do gás adquirem energia do campo elétrico e são acelerados. Colisões inelásticas entre elétrons energéticos e moléculas, dão origem a uma série de espécies tais como, outros elétrons, íons, radicais livres, átomos e moléculas em estados excitados [1.1]. Quando uma superfície é exposta ao plasma ela está sujeita à ação destas espécies que, de uma forma geral, são muito reativas. Modificações estruturais [1.2], composicionais [1.3] e morfológicas [1.4] podem ser induzidas, sendo o grau destas modificações dependente dos parâmetros do processo que são o gás ou misturas de gases empregados, a pressão, potência e frequência de excitação do plasma, a temperatura e o potencial do porta-substratos e a geometria do sistema.

Quando plasmas de gases reativos (SF_6 , NH_3 , N_2 , O_2 , H_2O), são empregados, a alteração das características do material pode ocorrer pela adição de espécies químicas ou pela corrosão da superfície do sólido.

Espécies reativas formadas na descarga reagem com átomos do material e são incorporadas na região próxima da superfície, alterando sua composição química. Quando este tratamento é realizado com aquecimento, há aumento na espessura da camada modificada, em virtude da temperatura induzir difusão de espécies químicas. Exemplos são a nitretação [1.5] e a oxidação [1.6] de superfícies, a incorporação de grupos polares para alterar a molhabilidade e a energia de superfície de sólidos [1.7], etc.

Dependendo dos parâmetros da descarga, plasmas de gases reativos podem gerar corrosão de superfícies ao invés de incorporação de espécies químicas. A corrosão química, o etching [1.8], é mais comumente observada em plasmas contendo oxigênio, flúor, cloro enquanto o método físico, o sputtering [1.9], ocorre em plasmas de espécies massivas, como por exemplo, argônio. O etching e o sputtering são muitas vezes processos indesejáveis por danificarem a superfície do sólido. Entretanto, existem casos onde eles são extremamente convenientes, como em processos de limpeza de superfícies [1.10], técnicas de deposição e análise de materiais [1.11], tecnologia de semicondutores [1.12], entre outros.

Quando plasmas de compostos orgânicos e de suas misturas com gases reativos e nobres são empregados, a modificação ocorre pela formação de camadas na superfície do sólido, com características bem definidas. Este processo, a *polimerização a plasma* [1.1, 1.8], é bem estabelecido e confere ao material depositado propriedades bastante peculiares como homogeneidade, uniformidade, ausência de defeitos, estabilidade térmica e química e aderência a uma série de substratos. De uma forma geral, os filmes orgânicos obtidos por esta técnica possuem estrutura amorfa, com cadeias carbônicas entrelaçadas e ramificadas assemelhando-se à estrutura de materiais poliméricos. Por esta razão eles são conhecidos como polímeros a plasma ou carbonos amorfos hidrogenados. Quando compostos organometálicos são empregados para se estabelecer o plasma, filmes metálicos ou até mesmo óxidos também podem ser obtidos. As propriedades dos filmes depositados a plasma dependem dos parâmetros utilizados na descarga, de modo que a escolha correta dos mesmos pode fornecer

materiais com propriedades adequadas para uma dada aplicação. Exemplos são camadas finas isolantes/condutoras para fabricação de dispositivos eletrônicos [1.13], filmes transparentes para aplicações óticas [1.14] como janelas óticas, camadas anti-refletivas, revestimentos de lentes e óculos esportivos, filmes para aplicações biomédicas [1.15], materiais hidrofóbicos [1.16] para aplicação em embalagens alimentícias, etc.

Outra maneira de se modificar as propriedades de sólidos expostos a plasmas é através da *implantação iônica por imersão em plasmas*, IIIP [1.17]. De acordo com esta técnica, o material é imerso em um plasma que contenha a espécie química a ser implantada e é periodicamente polarizado com pulsos de alta tensão negativa para direcionar íons positivos da descarga para a amostra. Este processo induz modificações estruturais, pela deposição de energia do íon no sólido, e composicionais, pela introdução de impurezas na região próxima da superfície do alvo. As alterações são dependentes das condições do plasma tão bem como das características dos pulsos de alta tensão.

Uma variação da IIIP é a *Implantação iônica e Deposição por Imersão em Plasmas*, IIDIP [1.18]. Esta técnica associa os processos de polimerização a plasma e implantação iônica por imersão em plasmas em um único processo. Neste caso, a descarga é estabelecida a partir de gases ou compostos que polimerizem e as amostras são polarizadas com pulsos de alta tensão negativa. Portanto, o crescimento do filme ocorre mediante bombardeamento iônico, resultando em materiais com características distintas daquelas observadas em polímeros sintetizados pelo método convencional de PECVD. Os parâmetros dos plasmas e as características dos pulsos de polarização definem as propriedades do material resultante.

Neste trabalho, são apresentados resultados de estudos que demonstram a efetividade e versatilidade dos processos de plasma. Inicialmente são apresentados resultados de filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados pelo método convencional de PECVD. As descargas foram estabelecidas a partir de misturas de acetileno e argônio (13,56 MHz, 9,5 Pa,) variando-se a potência entre 25 e 125 W. Investigou-se o efeito deste parâmetro no potencial de plasma, na densidade e temperatura de elétrons e na atividade do plasma. Através do método actinométrico, analisou-se a concentração relativa de Ar, CH e H na descarga. As propriedades óticas e

elétricas dos filmes foram determinadas juntamente com suas microestruturas. Através das correlações entre as propriedades do plasma e dos filmes pôde-se entender melhor os mecanismos de deposição dos filmes.

Com o intuito de demonstrar o efeito da Implantação Iônica por Imersão em Plasmas nas propriedades de filmes de polímero, um segundo estudo é apresentado. Os filmes foram preparados a partir de plasmas de benzeno (13,56 MHz, 70 W). A pressão do composto orgânico foi de 6 Pa e o tempo de deposição de 1800 s. Tais amostras foram então submetidas ao bombardeamento iônico no mesmo sistema empregado para a deposição. Os plasmas de tratamento foram excitados a partir de argônio (13,56 MHz, 70 W) com pressão de 3 Pa. Variou-se o tempo de tratamento de 0 a 9000 s. Investigou-se o efeito do tratamento na composição química, dureza, propriedades óticas e termodinâmicas de superfície do filme.

Na etapa final são apresentados os resultados de filmes preparados pela Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasmas, empregando-se misturas de acetileno, nitrogênio e argônio. Variou-se a proporção de nitrogênio e argônio na descarga, de forma tal que a pressão total foi mantida constante em 1,3 Pa. O plasma foi excitado aplicando-se radiofrequência ao eletrodo superior. O inferior (porta-amostras) foi polarizado com pulsos de alta tensão negativa (25 kV, 60 Hz). Nesta configuração, a deposição ocorre mediante bombardeamento iônico. Avaliou-se o efeito dos parâmetros de deposição na composição química, estrutura molecular, molhabilidade e propriedades mecânicas do material resultante.

1 - Revisão Teórica

1.1 - Implantação Iônica

O processo de implantação iônica [1.19], também chamado de irradiação ou bombardeamento iônico, consiste na geração de íons, que são acelerados por um campo eletrostático e implantados no alvo com energias que variam de centenas de eV a MeV. Este processo induz modificações nas propriedades do sólido de duas formas distintas: pela alteração composicional, devido à introdução de impurezas (dopagem) ou ainda pela alteração estrutural, causada pela transferência de energia dos íons projéteis para o alvo.

Quando um íon energético penetra a superfície de um sólido, ele percorre uma determinada distância e pára de se mover. A desaceleração ocorre através de colisões com elétrons e núcleos do alvo. A energia depositada no material por colisões entre elétrons e íons é suficiente para produzir ionizações, excitações e fragmentação de ligações químicas [1.20].

Já os impactos entre íons e átomos produzem deslocamentos de núcleos de suas posições originais e emissão de espécies atômicas e moleculares [1.20]. Tais processos promovem alterações estruturais no material, sendo o grau destas modificações fortemente dependente dos parâmetros de implantação que incluem a energia e a dose de bombardeamento e a espécie utilizada como íon. As características do alvo também desempenham papel marcante no grau de modificações induzidas no sólido.

Implantação Iônica em Materiais Poliméricos

A exposição de um material polimérico ao bombardeamento iônico produz alterações significativas em suas propriedades estruturais, mecânicas, elétricas e ópticas [1.21, 1.22]. Tais modificações são interpretadas em termos de dois principais fenômenos: o freamento eletrônico e o freamento nuclear, que representam respectivamente a perda de energia dos íons por colisões eletrônicas e nucleares.

O impacto de íons velozes com a nuvem eletrônica do polímero produz emissão de elétrons, formação de espécies ionizadas e excitadas assim como radicais livres. Átomos ou moléculas em estados excitados podem liberar sua energia através de fônons ou promovendo a quebra de ligações quando a

energia de excitação está localizada em uma determinada ligação química. A perda de energia através de fônons constitui em decaimento térmico através de vibrações de átomos e elétrons e não causa modificações significativas nas propriedades dos polímeros.

A fragmentação de ligações geralmente ocorre em *grupos laterais*, também chamados de *grupos pendentes*, liberando espécies químicas do sólido como H, N, O, CH_x, CO, etc. [1.23]. A estrutura polimérica ao redor da ligação pendente tende a se reorganizar de modo a “absorver” o radical, induzindo assim a formação de ligações insaturadas (C=C e C≡C), como é mostrado na Fig. 1.1.

Quando radicais livres são formados em cadeias adjacentes, há possibilidade de reação entre eles e união de cadeias vizinhas através de ligações covalentes [1.24]. Este mecanismo de conexão é chamado de reticulação ou entrelaçamento e ocorre quando há proximidade suficiente para ocorrer reação entre os radicais livres. A reticulação é favorecida pelo movimento vibracional do esqueleto da cadeia polimérica que, eventualmente, coloca os radicais em distâncias suficientemente próximas para haver reação. Quanto maior o número de espécies reativas formadas nas cadeias, maior a probabilidade de recombinação entre elas. Assim a concentração de ligações pendentes e de espécies ionizadas formadas ao longo do caminho percorrido pelos íons é de fundamental importância no grau de entrelaçamento do material bombardeado. A Fig.1.1 mostra o entrelaçamento de cadeias que também pode ocorrer via ligações insaturadas.

O alto grau de reticulação gera cadeias fortemente conectadas umas as outras, com pontos âncoras que retêm o movimento vibracional. A estrutura torna-se compacta, rígida e de difícil penetração, melhorando propriedades tais como resistência ao desgaste, condutividade elétrica, resistência a solventes e estabilidade térmica [1.25-1.27].

Por outro lado, o processo de freamento nuclear deposita energia suficiente no material para deslocar átomos ou segmentos moleculares de suas posições. Este mecanismo de transferência de energia produz fragmentação das cadeias e liberação de espécies químicas grandes. Há redução no peso molecular e degradação do material polimérico. Quando o freamento nuclear é dominante no processo de bombardeamento iônico, o

polímero torna-se mecanicamente fragilizado [1.28] e pouco resistente a ataques químicos [1.29]. Um exemplo de dissociação da cadeia polimérica é esquematicamente mostrado na Fig.1.1.

Dentre os diversos fenômenos que ocorrem no material polimérico durante o bombardeamento, pode-se citar três como os principais responsáveis pela modificação das propriedades do alvo: a reticulação, a formação de ligações insaturadas e a fragmentação molecular das cadeias. Uma outra forma de alteração induzida pela implantação iônica é a modificação composicional. A intensa quebra de ligações induzida por esta técnica produz a liberação de espécies químicas (H, N, O, CO, CO₂, etc.), alterando fortemente a composição do polímero. Os íons implantados não geram gradientes composicionais significativos, visto que as concentrações implantadas são geralmente muito baixas.

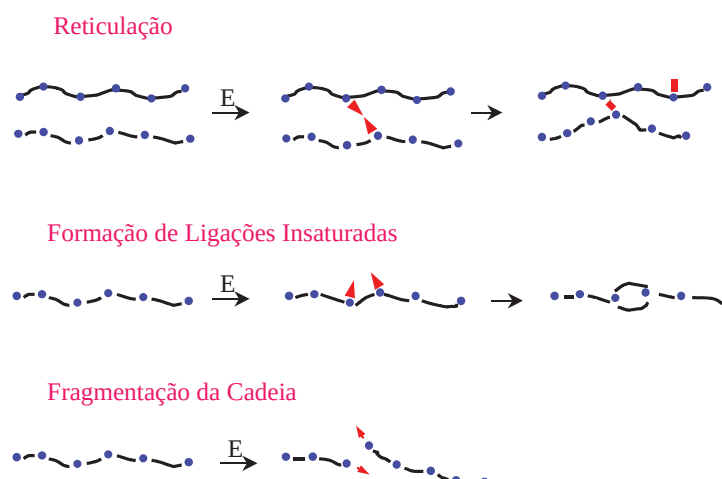


Fig.1.1 – Exemplos da formação de ligações insaturadas (C=C e C≡C), de reticulação e de fragmentação induzida em cadeias poliméricas pelo bombardeamento iônico.

Existem muitos trabalhos na literatura comprovando a eficiência da implantação iônica convencional com feixes de íons no tratamento de materiais poliméricos. Entretanto existem alguns inconvenientes quando esta técnica é aplicada ao tratamento de superfícies tridimensionais grandes: necessita-se de um sistema de manipulação do alvo perante o feixe para

promover implantação em todas as superfícies; neste caso, alvos grandes são fortemente proibitivos; o tempo de implantação torna-se cada vez maior à medida que o tamanho do alvo é aumentado; o dimensionamento de um implantador para operação em larga escala é muito complicado e caro. Assim, aplicações tecnológicas envolvendo materiais tratados por feixe de íons ainda são escassas.

Com o intuito de contornar estes problemas, em 1987 Conrad [1.30] e Tendys [1.31] propuseram um novo método de tratamento de materiais por bombardeamento iônico: a implantação iônica por imersão em plasmas.

1.2 - Implantação Iônica por Imersão em Plasmas

Na implantação iônica por imersão em plasmas, IIIP, o material é colocado diretamente em contato com um plasma que contenha a espécie química a ser implantada. A Fig.1.2 ilustra esquematicamente um típico sistema utilizado neste processo. O plasma é gerado pela aplicação de um sinal elétrico (tensão de ruptura) ao eletrodo superior aterrando-se as paredes do reator. Simultaneamente, pulsos de alta tensão negativa (alguns kV a 100 kV) são aplicados no alvo pelo porta-substratos. Íons positivos da descarga são atraídos e implantados no sólido.

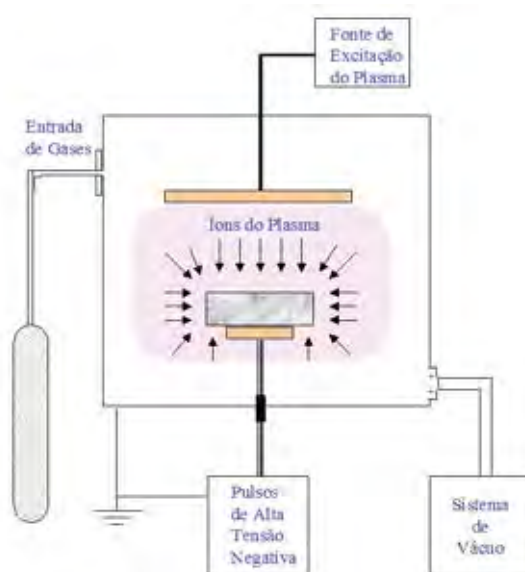


Fig.1.2 – Representação esquemática de um sistema utilizado para o processo de implantação iônica por imersão em plasmas.

Como praticamente toda a peça está exposta ao plasma, quando o potencial é aplicado, íons são implantados simultaneamente em todas as superfícies, de modo que objetos tridimensionais e com formatos complicados são implantados sem a necessidade de um sistema de rotação [1.32]. Além disto, o tempo de processamento é independente do tamanho da amostra.

Assim como na implantação convencional, o processo é limpo, seco e livre de restrições termodinâmicas, de modo que doses relativamente altas podem ser implantadas. Dependendo dos parâmetros utilizados, a IIIP fornece taxas de implantação tão altas quanto 10^{16} íons/cm²s. Esta característica torna processos como nitretação [1.33] e oxidação [1.34] de superfícies perfeitamente factíveis.

Além de ser muito mais simples, barato e fácil de operar que um implantador iônico, o equipamento utilizado na IIIP é compatível com outras técnicas de plasma como *sputtering*, *etching* e deposição.

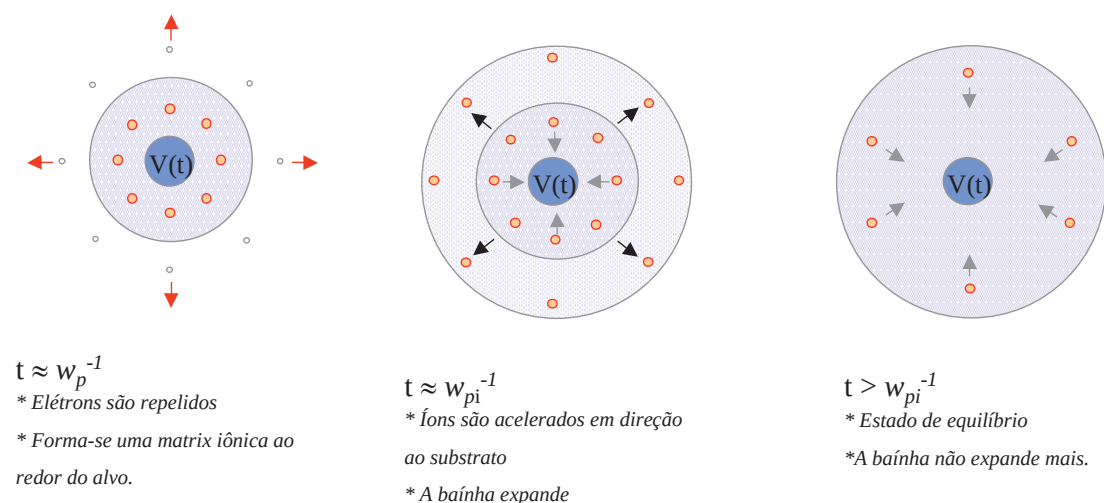


Fig.1.3 – Mecanismos de evolução da bainha em processos de IIIP.

A Fig.1.3 apresenta um modelo detalhado do processo de IIIP [1.34]. Nos primeiros instantes em que o pulso é aplicado, elétrons velozes do plasma são repelidos deixando na bainha, uma matriz de íons positivos. A escala de tempo deste processo é igual ao inverso da frequência de plasma, ω_p^{-1} [1.35], ou seja,

$$\omega_p^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 m_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

onde ε_0 é a permissividade do meio, m_e a massa do elétron, n_e a densidade eletrônica do plasma e e a carga do elétron. Em plasmas de densidade eletrônica igual a 10^{10} cm^{-3} , $\omega_p^{-1} \approx 10^{-10} \text{ s}$ [1.36].

Íons deixados ao redor do substrato são então acelerados pelo potencial aplicado e implantados no alvo em uma escala de tempo igual ao inverso da frequência de plasma do íon, ω_{pi}^{-1} [1.34], isto é,

$$\omega_{pi}^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 m_i}{n_i e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

onde m_i é a massa do íon e n_i a densidade do plasma. O inverso da frequência de plasma do íon é da ordem de 10^{-8} s em plasmas onde $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ [1.33].

Desta forma, o pulso aplicado na amostra deve ser suficientemente largo para que a implantação seja eficaz. Os tempos de subida e descida dos pulsos devem ser curtos comparados com sua largura de forma que o bombardeamento seja predominantemente monoenergético. Entretanto, pulsos muito longos podem produzir efeitos indesejáveis como o carregamento da superfície, aquecimento da amostra, produção de arcos e a expansão excessiva da bainha, alcançando as paredes do reator ou a bainha de alvos vizinhos.

A taxa de repetição ou frequência, f , dos pulsos também tem caráter decisivo nas propriedades do material irradiado. Durante o tempo “desligado” dos pulsos, o substrato fica exposto ao plasma. Tal exposição pode promover ablação, removendo camadas já implantadas. Além da diminuição da dose retida, este processo gera danos estruturais na superfície do alvo. A escolha de f deve ser feita de modo a maximizar a dose implantada, minimizar a

ablação e não aquecer excessivamente o alvo. Freqüências de alguns Hz a dezenas de kHz são geralmente empregadas.

Supondo um pulso de onda quadrada, ou seja, com tempos de subida e descida nulos, a energia dos íons implantados será proporcional à tensão V_0 aplicada. Pela teoria de Child-Langmuir [1.36], têm-se que o campo elétrico E_0 na superfície do substrato é dado por

$$E_0 = \frac{2^{3/4} \exp(-1/4) e^{1/4}}{\epsilon_0^{1/2}} n_i^{1/2} V_0^{1/4} (kT_e)^{1/4} \quad (1.3)$$

onde k é a constante de Boltzman e T_e a temperatura eletrônica do plasma. A equação (1.3) indica que a amplitude do campo elétrico na superfície do alvo é fracamente dependente do potencial aplicado e da temperatura média dos elétrons; ela é proporcional à raiz quadrada da densidade iônica. Como n_i depende dos parâmetros da descarga, as condições da IIIP serão influenciadas pela potência, freqüência, pressão e pelo gás empregado no processo.

1.3 - Efeito dos Parâmetros do Processo nas Condições de Bombardeamento Iônico

Muitas vezes o tratamento de materiais pela IIIP requer implantações monoenergéticas com doses elevadas [1.37-1.39]. Estas condições são fortemente dependentes das características dos pulsos e também da densidade iônica do plasma n_i . A discussão a seguir trata do efeito da potência, freqüência, pressão e do gás utilizados em n_i .

Como na IIIP descargas de baixa pressão e alta densidade iônica são geralmente empregadas, a adequação da potência e da freqüência torna-se um fator determinante nas condições do bombardeamento. É bem estabelecido que, para uma dada pressão, plasmas de maior potência geram maior grau de ionização do gás [1.1, 1.8]. Da mesma forma, plasmas excitados por corrente contínua, radiofreqüência ou microondas produzem diferenças acentuadas em n_i . Assim, a escolha destes parâmetros está relacionada à geometria do sistema empregado e também às condições de

implantação desejadas. Em casos onde altas correntes iônicas são necessárias, como na nitretação de metais, plasmas de alta potência excitados por microondas são bastante convenientes [1.40]. Já em processos envolvendo a dopagem de semicondutores, plasmas de corrente contínua e radiofrequência com potências moderadas são amplamente empregados [1.41].

Quando plasmas de altas pressões são utilizados na IIIP, íons são espalhados ao cruzarem a bainha. O livre caminho médio é menor que a espessura da bainha, produzindo dispersão na distribuição de energia e no ângulo de incidência dos íons. Nestas condições a implantação ocorre a baixas doses e com perfil de distribuição bastante alargado.

Em plasmas de baixa pressão, o processo pode ser considerado livre de colisões. Os íons incidem praticamente perpendicular com a superfície resultando em um perfil de distribuição bastante estreito. O número de íons perdidos por espalhamento é praticamente desprezível e a dose retida na amostra é alta.

Entretanto, mesmo em plasmas de baixa pressão pode haver dispersão na energia dos íons pela presença de átomos e moléculas ionizados na descarga. Em descargas de N_2 e O_2 , por exemplo, as densidades de íons N^+ e O^+ são praticamente iguais a de íons N_2^+ e O_2^+ . Assim, doses equivalentes de O ou N são implantadas em diferentes profundidades da amostra.

Neste caso, o efeito do alargamento do perfil de distribuição dos íons pode ser contornado escolhendo-se adequadamente o gás utilizado na IIIP. Pode-se tomar como exemplo, a implantação de H em plasmas de NH_3 e H_2O [1.42]. As espécies iônicas NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ , N^+ e H_2O^+ , OH^+ e O^+ apresentam espalhamento na energia de implantação consideravelmente baixo.

Deve-se levar em consideração, entretanto, que somente algumas das aplicações de materiais tratados por implantação iônica, como na tecnologia de semicondutores, exigem implantações monoenergéticas. Em muitos casos, a ausência de separação de massa na IIIP é tida como vantajosa: íons com diferentes energias alcançam diferentes profundidades no sólido, produzindo alterações em camadas distintas. Existem trabalhos na literatura que relatam melhorias nas propriedades de sólidos através de implantações consecutivas com diferentes íons [1.43, 1.44].

2 – Detalhes Experimentais

2.1 – Sistema de Processamento de Materiais a Plasma

A Fig.2.1 ilustra o sistema empregado no processo de síntese e bombardeamento iônico de filmes finos por processos de plasmas. Este equipamento é constituído por um reator ou câmara de vácuo cilíndrica de aço inoxidável de 25,5 cm de diâmetro e 24,5 cm de altura. Eletrodos cilíndricos de aço são dispostos paralelamente um ao outro no interior da câmara em configuração horizontal. A Fig.2.2 mostra detalhes destes eletrodos.

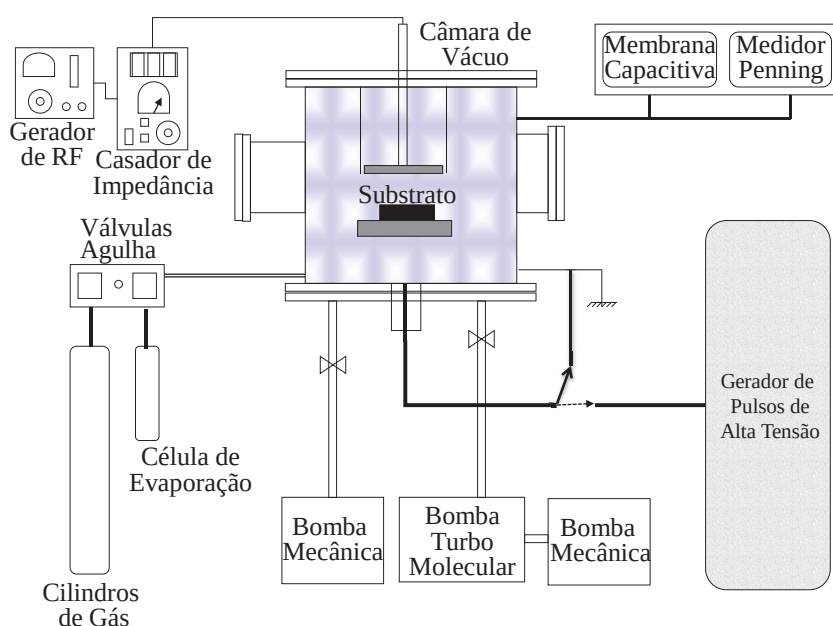


Fig.2.1 – Aparato experimental utilizado para deposição e implantação de filmes a plasma.

O eletrodo superior é envolto por uma carcaça aterrada para concentrar o plasma na região entre os eletrodos. O suporte do eletrodo inferior é de Nylon, tornando-o eletricamente isolado das paredes da câmara. Uma haste de cobre que percorre toda a extensão do suporte de Nylon permite contato elétrico com o eletrodo inferior.

O processo de limpeza do reator é efetuado por sistemas de vácuo. Inicialmente, emprega-se uma bomba rotativa B1 da Edwards (E2M18) que evacua o sistema a partir da pressão atmosférica até 10^{-1} Pa. A partir deste ponto, a bomba rotativa B1 é isolada do reator e o sistema passa a ser evacuado por uma bomba turbo molecular da Edwards (EXT250) auxiliada

por uma segunda bomba rotativa B2 da Edwards (RV5). A pressão de base do sistema, 10^{-3} Pa, é suficientemente baixa para suprir as exigências dos processos de deposição e implantação iônica.

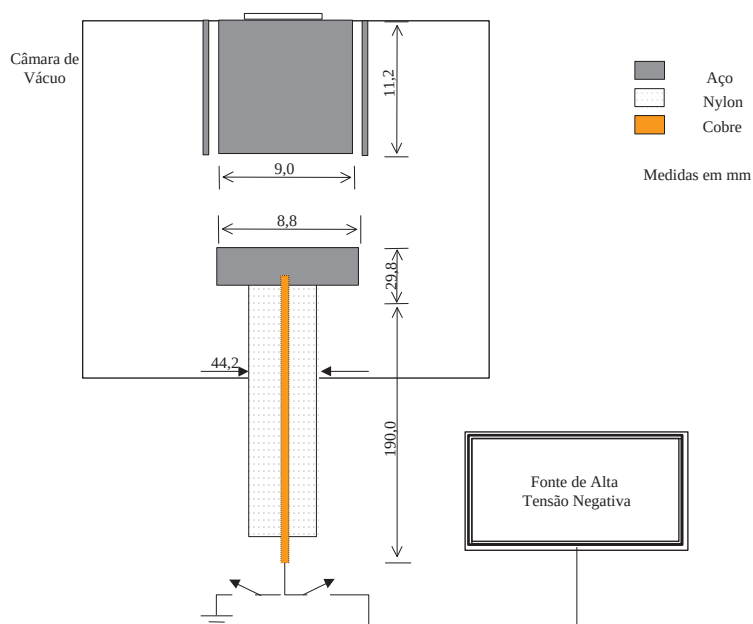


Fig.2.2 – Detalhes dos eletrodos empregados na excitação de descargas no sistema apresentado na Fig.2.1.

A pressão na câmara é monitorada por um medidor de membrana capacitiva da Edwards (658AB) que trabalha na faixa de pressão 10^2 a 10^{-1} Pa, e por um medidor do tipo *Penning* da Edwards (AIM-S-NW25) para pressões entre 1 a 10^{-7} Pa.

Após o procedimento de limpeza, gases ou vapores orgânicos são admitidos no reator. Fluxômetros de massa de alta precisão da Edwards (825B) são utilizados para controlar o fluxo dos gases. Compostos como o benzeno e o hexametildisiloxano que, na temperatura e na pressão ambientes encontram-se na fase líquida, são acondicionados em uma célula de evaporação (Fig.2.3). Este dispositivo é conectado a uma das flanges existentes no reator através de conectores NW.



Fig.2.3 – Célula de evaporação de aço inoxidável utilizada para acondicionar compostos tais como benzeno e hexametildisiloxano para o processo de polimerização a plasma.

A pressão de trabalho é ajustada controlando-se o fluxo de entrada de gases e a taxa de bombeamento do sistema. Assim, a bomba rotativa B1 permanece continuamente operante durante os processos de deposição e implantação por imersão em plasma.

A excitação da descarga é promovida por radiofrequência (13,56 MHz) por uma fonte da Tokyo Hy – Power (RF-300). Esta fonte é conectada a um dos eletrodos através de um casador de impedância Tokyo Hy (MB-300). Quando a preparação do sistema é realizada seguindo-se estritamente os procedimentos mencionados acima, os resultados obtidos nos tratamentos a plasma são altamente reprodutivos.

Para a deposição de filmes de polímero ou limpeza de superfícies, os substratos são colocados no eletrodo inferior aterrado e a descarga é excitada através eletrodo superior. Entretanto, quando a descarga é gerada através do eletrodo inferior, filmes são depositados mediante bombardeamento com íons de baixa energia. Quando se deseja bombardear superfícies com íons de alta energia, o eletrodo inferior é polarizado com pulsos de alta tensão negativa enquanto o plasma é excitado através do eletrodo superior. Ou seja, através de modificações experimentais simples, o sistema torna-se compatível com várias técnicas de plasma.

Uma fonte Carl Zeiss (UBI2) de frequência variável fornece alta tensão negativa nos processos de IIDIP. A amplitude do sinal é de 25 kV. Este

equipamento permite ajuste da razão largura/tempo “desligado” do sinal, de modo que pulsos com frequências de até 125 Hz são fornecidos. Os pulsos empregados neste trabalho possuem tempos de duração desde 8 a 64 ms, dependendo da frequência utilizada. Maiores detalhes sobre as condições de deposição e tratamento dos filmes são apresentados na introdução de cada seção de “Resultados e Discussões”.

2.2 Sonda de Langmuir

A Fig.2.4 apresenta o esquema da sonda de Langmuir empregada neste trabalho. Ela foi confeccionada no próprio laboratório, utilizando-se um tubo de vidro pirex de 8,3 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento.

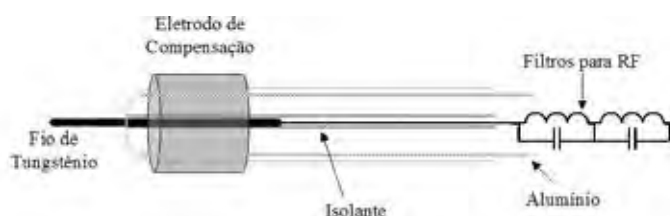


Fig.2.4 - Representação esquemática da sonda utilizada neste trabalho.

Um fio de tungstênio de 0,5 mm de diâmetro foi utilizado como núcleo metálico. Este material foi revestido com uma camada de material isolante (cerâmica) e blindado com uma malha metálica de alumínio para minimizar possíveis interferências externas. O comprimento da ponta do fio que fica exposta ao plasma mede 10,0 mm, tal que a área total de coleta da sonda é de $1,57 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

Como os plasmas investigados foram excitados por radiofrequência houve a necessidade de se incorporar ao circuito um filtro para minimizar a interferência causada por este sinal. A radiofrequência induz uma variação temporal, geralmente de forma desconhecida, no potencial de plasma causando o aparecimento de um potencial oscilante através da bainha. Este potencial modifica a corrente induzida na sonda, provocando deslocamento no potencial flutuante e conseqüentemente alterações na curva característica da sonda. O filtro empregado neste experimento é constituído por um circuito LC sintonizado para bloquear a frequência principal (13,56 MHz) e o primeiro harmônico da radiofrequência.

A sonda conta ainda com um eletrodo de compensação, um anel metálico fixado próximo de sua extremidade, a uma distância tal que não perturbe o plasma. Este eletrodo funciona como um capacitor cilíndrico que se carrega e descarrega à medida que o potencial do plasma oscila devido à radiofrequência. O carregamento deste capacitor gera uma carga de sinal oposto na sonda que compensa as oscilações induzidas pelo sinal de alimentação. Há, portanto, redução na interferência do sinal coletado pela sonda.

A eficiência do filtro pode ser verificada através das curvas mostradas na Fig.2.5. O gráfico de linha nesta figura representa a intensidade do sinal adquirido com o filtro enquanto a curva com pontos representa o sinal sem a blindagem. Como pode ser observado, o filtro reduz em cerca de 50 vezes o sinal induzido na sonda pelo campo elétrico usado na excitação do plasma.

Para caracterização das propriedades elétricas da descarga a sonda foi inserida na região entre os eletrodos (~1 cm do porta-amostras). Uma fonte caseira de tensão contínua simétrica (0 – 125 V) foi utilizada para polarizá-la. Através de um voltímetro e um amperímetro, conectados conforme esquematizado na Fig.2.6, mede-se a corrente induzida na sonda e a tensão nela aplicada. Neste trabalho, as medidas de tensão e corrente foram realizadas variando-se manualmente a tensão aplicada na sonda.

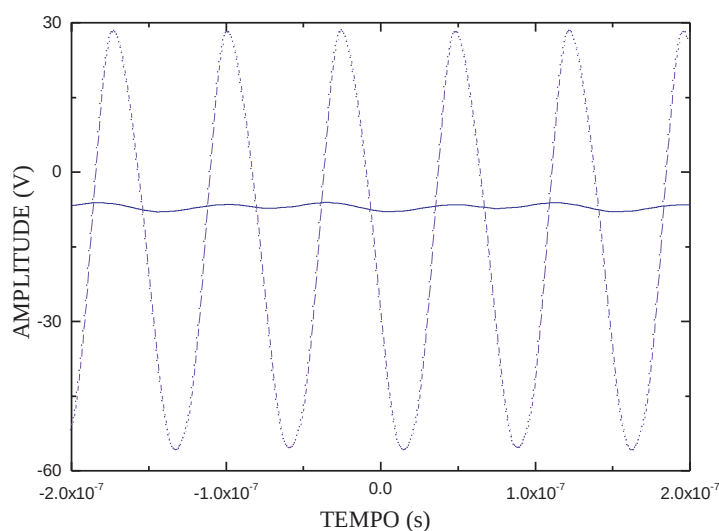


Fig.2.5 - Amplitude da tensão induzida na sonda pela radiofrequência usada na geração do plasma com (gráfico de linha) e sem (linha e pontos) o filtro. Resultados obtidos utilizando-se plasmas de N_2 (150 mTorr, 70 W).

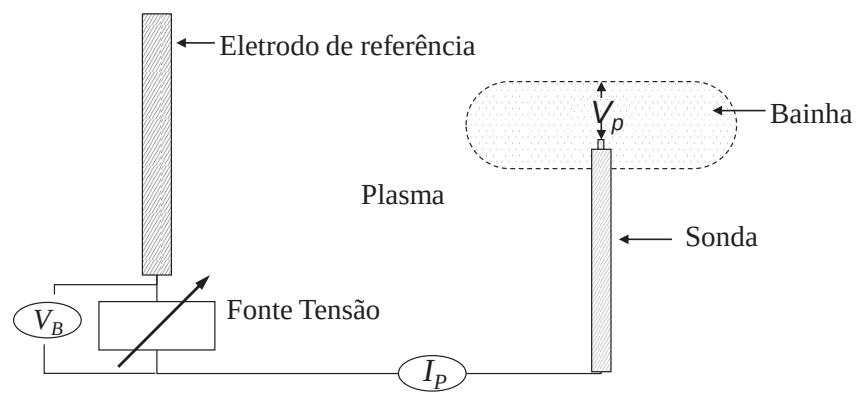


Fig.2.6 - Montagem típica para uma medida com sonda de Langmuir.

3 - Técnicas de Análise

3.1 - Técnicas de Análise dos Filmes

3.1.1- Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

Esta técnica, também conhecida por ESCA (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis) é uma das mais poderosas na caracterização de superfícies. Além de informar os elementos químicos presentes, ela possibilita a determinação de seus estados de ligação química.

Em uma análise XPS, esquematizada na Fig.3.1, a amostra é irradiada por um feixe mono energético de raios-X. Esta radiação é absorvida por elétrons dos níveis mais internos dos átomos que adquirem assim energias superiores às que os ligam aos átomos. Elétrons são emitidos com energia cinética E_k dada pela expressão:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (3.1)$$

onde, $h\nu$ e E_b são as energias do raio-X e de ligação do elétron, respectivamente. Através de um analisador de energias, E_k é medida. Como a energia do raio-X é previamente conhecida, pode-se determinar a energia de ligação através da Eq.3.1, além de identificar o nível a partir do qual o elétron foi emitido. Tendo-se em vista que os níveis de energia de uma dada espécie são determinados por sua estrutura eletrônica (ou molecular), o conhecimento da energia de ligação permite que se identifique a espécie emissora do elétron.

Em um espectro XPS, a área sob a curva de um pico associado a um dado elemento é proporcional, dentre outros parâmetros, à quantidade desta espécie presente na amostra. Um outro aspecto extremamente importante é que a posição do máximo da curva se desloca quando diferentes elementos químicos estão ligados à espécie correspondente ao espectro. Este efeito, conhecido como deslocamento químico ou *chemical shift*, é devido a interações eletrostáticas entre as nuvens eletrônicas da espécie e dos elementos a ela ligados quando sua vizinhança química é modificada. Isto pode ser facilmente entendido quando se considera, por exemplo, um elétron emitido de um orbital qualquer de um átomo de carbono. A energia de ligação deste elétron será menor se o carbono estiver ligado a um átomo de

hidrogênio (284,6 eV) do que a um de oxigênio (286,7 eV). Devido a maior eletronegatividade do O com relação ao C, a nuvem eletrônica do carbono é deslocada, diminuindo sua blindagem nuclear produzida pelos elétrons e aumentando suas energias de ligação.

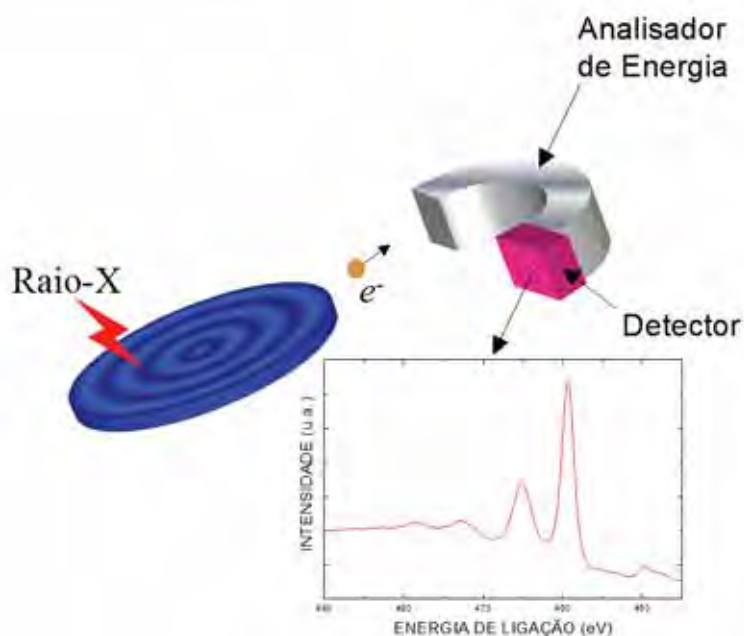


Fig.3.1 - Representação esquemática de uma análise XPS. Ao serem irradiados por um feixe de raios-x, átomos da amostra emitem elétrons e a partir da medida da energia cinética destes elétrons determinam-se suas energias de ligação.

A composição química da superfície dos materiais estudados neste trabalho foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Tais experimentos foram realizados em um espectrômetro VSW HA100, em colaboração com o Prof. Richard Landers, do Instituto de Física da Unicamp. Nestes experimentos, o pico de carbono (C 1s) foi tomado como referência para calibração da energia das outras espécies. Os espectros de alta resolução foram estudados usando-se a técnica da deconvolução dos mínimos quadrados, usando-se um perfil Gaussiano e base linear. Um espectro foi adquirido por amostra.

3.1.2 - Ângulo de Contato

O fenômeno de um sólido ser ou não molhado por um líquido é mais bem compreendido através do estudo que é conhecido por *ângulo de contato*, θ . Considerando-se uma gota de um dado líquido depositada sobre uma superfície sólida (Fig.3.2), θ é definido como o ângulo sólido entre um plano tangente à superfície do líquido e um plano tangente à superfície do sólido em qualquer ponto ao longo da linha de contato entre estes planos.

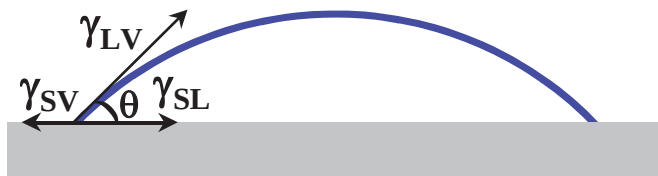


Fig.3.2 - Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido.

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido utilizando-se um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, ou seja, um lugar onde estejam sujeitos a uma força igual de todos os lados. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam forças dirigidas para dentro do líquido (Fig.3.3). Isto torna a superfície uma região de maior energia.

Rigorosamente falando, γ_S como apresentado na Fig.3.2 é a energia de superfície do sólido apenas quando este se encontra no vácuo. A diferença é denominada pressão de espalhamento π_e ($\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV}$, onde γ_{SV} seria a energia de superfície do sólido em equilíbrio com um vapor). Todavia, é assumido que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é desprezível. Com isto, $\gamma_{SV} = \gamma_S$, representa a energia de superfície do sólido em uma atmosfera qualquer.

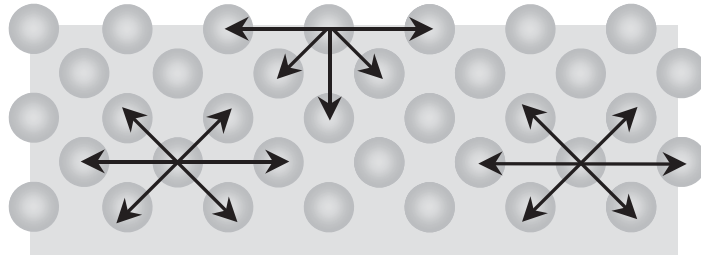


Fig.3.3 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.

Considerando que a gota da Fig. 3.2 esteja em equilíbrio, tem-se a equação de Young:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3.2)$$

ou,

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (3.3)$$

O trabalho de adesão, W_a , o negativo da energia de adesão Gibbs [3.1], entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela equação de Dupré [3.2]:

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (3.4)$$

Assim, combinando-se (3.3) e (3.4) obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (3.5)$$

Esta última equação é mais útil que a equação de Dupré, pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão, θ e a tensão superficial do líquido γ_{LV} .

Quando $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$ e então:

$$W_a = 2\gamma_{LV} \quad (3.6)$$

A quantidade $2\gamma_{LV}$, ou seja, o dobro da tensão superficial é denominada trabalho de coesão do líquido [3.3]. Portanto, ângulo de contato

igual a zero se observa quando o trabalho de adesão líquido - sólido iguala, ou supera, o trabalho de coesão do líquido. Assim, o líquido se espalha pela a superfície sólida quando as forças de atração líquido-sólido igualam ou superam as forças de atração líquido - líquido. Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$ e o trabalho de adesão líquido - sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases.

Fowkes [3.4] propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas (γ^d) e não-dispersivas, também chamadas de polares, γ^p :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3.7)$$

Fowkes afirmou ainda que apenas interações dispersivas eram importantes através da interface e contribuiriam para o trabalho de adesão, como expresso pela média geométrica da energia de superfície dispersiva:

$$W_a = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (3.8)$$

Com isto, a equação de Young-Dupré pode ser escrita:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (3.9)$$

Estritamente falando, a equação acima fornece um método para estimar o valor de γ_S^d e não da energia total γ_s , a partir de uma única medida do ângulo de contato, onde apenas forças dispersivas atuem no líquido, como é o caso de hidrocarbonetos líquidos, por exemplo.

Owens e Wendt [3.5] e Kaelble [3.6] estenderam a equação de Fowkes para uma forma mais geral:

$$W_a = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (3.10)$$

que, combinada com (3.9) fornece:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (3.11)$$

onde os sobrescritos d referem-se às componentes de dispersão (não-polar) e p às componentes polares (não-dispersivas) incluindo todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como dipolo - dipolo, dipolo induzido – dipolo, pontes de hidrogênio, etc.

A equação (3.11) é conhecida como aproximação da média geométrica e fornece uma maneira de estimar a energia de superfície de um sólido. Usando dois líquidos com γ_{LV}^d e γ_{LV}^p conhecidos, com a medida do ângulo de contato pode-se facilmente determinar γ_S^d e γ_S^p resolvendo a eq. (3.11).

Baseado em média harmônica e adição de forças, Wu propôs a seguinte equação [3.7]:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \quad (3.12)$$

Wu afirmou [3.8] que este método, conhecido como harmônico, pode ser aplicado com exatidão entre polímeros e entre um polímero e um líquido qualquer.

Neste trabalho, θ é determinado por um goniômetro automatizado (Ramé-Hart, 100-00) que, através de uma câmera CCD, captura a imagem da gota depositada sobre a superfície. Um programa de tratamento de imagens determina o perfil desta gota e então calcula o ângulo de contato. Medindo-se θ com um líquido polar (água deionizada) e um outro apolar (diiodometano) o programa permite ainda que se determine o trabalho de adesão e a energia de superfície do material pelos métodos harmônico e geométrico. Medidas de ângulo de contato foram realizadas em pelo menos três diferentes posições de cada amostra.

3.1.3 - Perfilometria - Espessura dos Filmes

Para se determinar a espessura dos filmes por perfilometria, a amostra é preparada de modo a apresentar um degrau entre a superfície do filme e a

do substrato. Para tal, parte de sua superfície é coberta por uma máscara e o filme é então depositado. Obtém-se um degrau entre a parte protegida e a revestida, cuja altura, h , corresponde à espessura do filme. A razão entre h e o tempo de exposição ao plasma é definida como a taxa de deposição.

Neste trabalho, a espessura dos degraus foi medida em três diferentes posições utilizando-se um perfilômetro Veeco Dektak3. Lâminas de vidro de microscópio foram utilizadas como substratos neste estudo.

3.1.4 - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

O movimento dos átomos que constituem um sólido resulta em rotações e vibrações moleculares. Assim, além das transições entre níveis de energia eletrônicos existem também as transições devidas às rotações e vibrações moleculares. Todavia, como as energias envolvidas nas diferentes formas de rotação são muito semelhantes (a diferença entre dois níveis rotacionais é tipicamente algo em torno de 5×10^{-5} eV), apenas os níveis vibracionais são geralmente considerados para fins espectroscópicos.

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), conforme mostrado na Fig.3.4. As deformações axiais, também chamadas de estiramento, correspondem a variações das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou entre o plano que as contém e um plano de referência (deformação assimétrica fora do plano).

Quando as vibrações moleculares resultam em alterações no momento de dipolo, em consequência da variação da distribuição eletrônica ao redor das ligações, podem-se promover transições entre os níveis vibracionais. Este processo pode ser induzido através da aplicação de campos elétricos com frequências (energias) adequadas. Quando o dipolo oscilante está em fase com o campo elétrico incidente, ocorre transferência de energia da radiação para a molécula, promovendo a transição. Para um grande número de moléculas, as energias associadas aos níveis vibracionais encontram-se na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

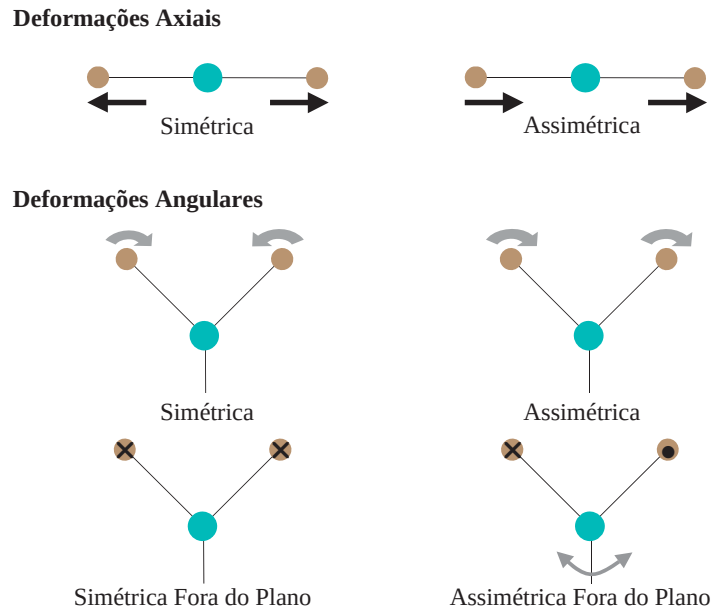


Fig.3.4 - Modos de vibração molecular. Os sinais X e • indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente.

A espectroscopia de absorção no infravermelho baseia-se na medida da energia absorvida durante as transições vibracionais na amostra. Como os níveis de energia são determinados pela estrutura do material, medindo-se as energias onde ocorrem as transições pode-se determinar as ligações químicas presentes na amostra. Isto é feito com o procedimento ilustrado na Fig.3.5.

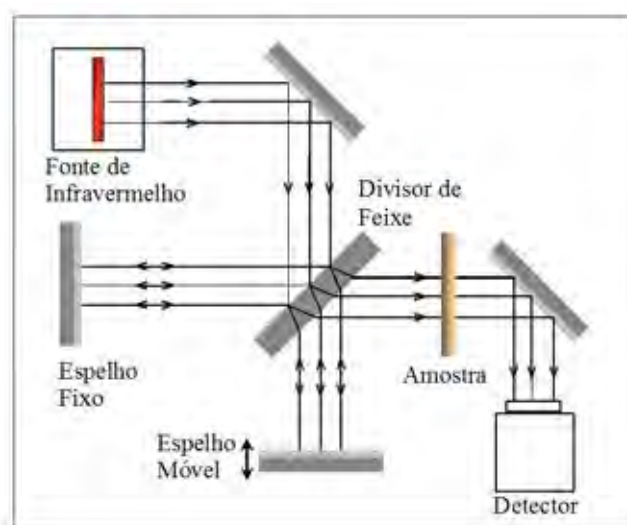


Fig.3.5 - Representação esquemática de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho.

A radiação emitida por uma fonte de infravermelho é uma combinação de diferentes comprimentos de onda. Esta luz, depois de colimada por um espelho, é introduzida em um interferômetro de Michelson [3.9], que é um dispositivo formado por um divisor de feixe (DF), um espelho fixo e um outro móvel. A radiação incidente no divisor é separada em dois feixes que são novamente refletidos (um deles pelo espelho fixo e o outro pelo espelho móvel) em direção a DF. Desta forma, quando estas duas partes se recombinaem ocorre um processo de interferência. O resultado desta interferência dependerá da diferença entre os caminhos ópticos percorridos por cada feixe (que é determinada pela distância dos espelhos móvel e fixo ao divisor de feixe).

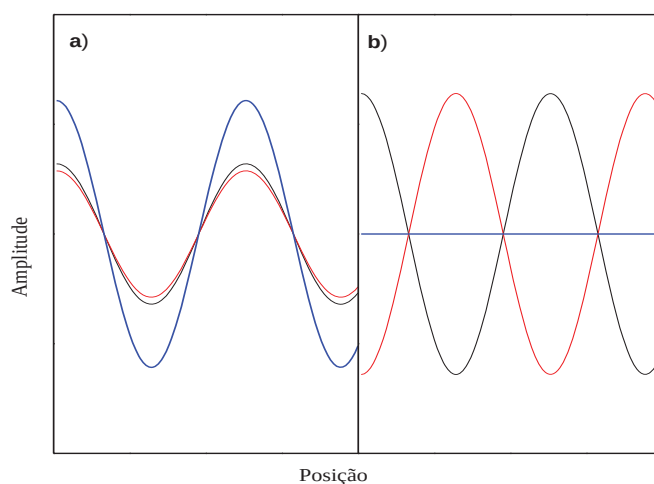


Fig.3.6 - Interferência de duas ondas. a) duas ondas em fase. A amplitude resultante (curva em azul) é dada pela soma das amplitudes. b) ondas defasadas de $\lambda/2$. Nesta situação ocorre interferência destrutiva e a radiação é aniquilada (curva em azul) .

Para compreender melhor este processo, considera-se, por simplicidade, que a fonte emita um feixe monocromático com comprimento de onda λ . As posições onde ambos os espelhos estão a uma mesma distância de DF correspondem a uma diferença nula de percurso entre as duas partes do feixe. Como os dois feixes combinados pelo divisor estão em fase, a superposição do máximo de uma onda com o máximo da outra resulta em um feixe cuja amplitude é dada pela soma das amplitudes de cada um dos feixes (Fig.3.6a). Por outro lado, a diferença de percurso quando o espelho móvel se deslocou $\lambda/4$ unidades de comprimento será de $\lambda/2$.

Nesta situação, os feixes estarão em oposição de fase e o máximo de uma onda encontra o mínimo de uma outra com igual amplitude resultando na aniquilação da radiação naquele ponto (Fig.3.6b).

Considera-se agora, a situação real, ou seja, quando a radiação é formada por diferentes comprimentos de onda. Neste caso, como todos os comprimentos de onda têm a mesma fase quando a diferença de caminho é zero, a superposição de um máximo com outro resulta em uma intensidade máxima. À medida que o caminho óptico varia (devido ao movimento do espelho), a intensidade também varia (Fig.3.7).

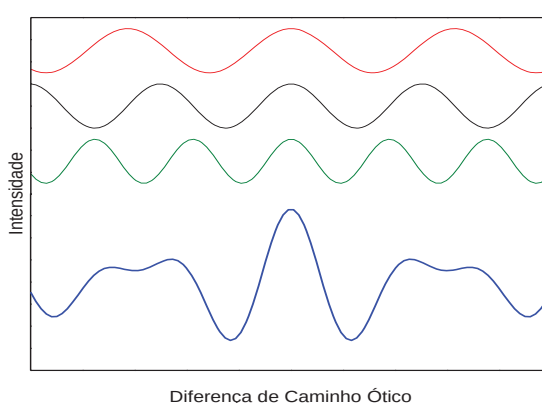


Fig.3.7 - Interferência de feixes com diferentes comprimentos de onda. A curva em azul representa o interferograma resultante da superposição das ondas em verde, preto e vermelho.

A radiação que atravessou o interferômetro é direcionada para a amostra e a luz transmitida pelo material é focalizada sobre um detector onde é convertida em um sinal digital. Um diagrama onde o eixo horizontal representa a diferença de caminho óptico x (entre os espelhos móvel e fixo) e o eixo vertical a intensidade $I(x)$ da radiação é chamado *interferômetro*. Finalmente, o espectro infravermelho (a curva da intensidade transmitida pela amostra em função do comprimento de onda) é obtido com a transformada de Fourier do interferograma na forma [3.10]

$$G(\nu) = \int_{-x_1}^{+x_1} I(x) \cos 2\pi \nu x dx \quad (3.13)$$

onde $G(\nu)$ é a distribuição espectral em uma dada frequência ν .

No estudo de filmes finos, ao invés das amostras serem produzidas sobre substratos transparentes para o infravermelho, pode-se depositá-las sobre materiais refletoras (alumínio e platina polidos, por exemplo) e medir-se então a intensidade refletida pelo conjunto amostra - substrato. Esta técnica, conhecida por IRRAS (*InfraRed Reflectance - Absorbance Spectroscopy*) apresenta algumas vantagens sobre o método convencional. Os substratos mais freqüentemente empregados nas medidas de transmitância, KBr e NaCl, são altamente higroscópicos. Com isto, muitas vezes não se consegue determinar se uma dada absorção correspondente a ligações O-H é devida à presença desta espécie na amostra ou no substrato. Além disto, este tipo de substrato deve ser cuidadosamente polido para evitar a queda na transmissão por espalhamento do feixe incidente. Por outro lado, os substratos espelhados além de não apresentarem estes problemas possuem uma característica que os tornam especialmente indicados para o estudo de filmes, principalmente de filmes muito finos. Como a radiação que atravessa o filme é refletida de volta pelo substrato, o feixe percorre duas vezes a amostra, ou seja, ele a “enxerga” com o dobro da espessura. Com isto, aumenta-se a relação sinal/ruído e as absorções ficam mais claramente definidas. Além disto, com IRRAS pode-se também determinar as constantes ópticas (índice de refração e coeficiente de absorção) do material.

A estrutura molecular dos filmes investigados neste trabalho foi determinada por espectroscopia de absorção no infravermelho, utilizando-se amostras depositadas sobre lâminas de vidro espelhadas. O equipamento empregado nestes testes foi um espectrofotômetro FTIR 410 da Jasco. Os espectros apresentados correspondem a uma média de 128 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

3.1.5 - Nanoindentação

O principal objetivo de medidas de nanoindentação é a determinação da dureza H e do módulo de elasticidade E de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. Em uma medida de dureza, uma força (carga) P é

aplicada a um indentador (uma ponta diamante com uma determinada forma) em contato com a superfície da amostra (Fig.3.8).

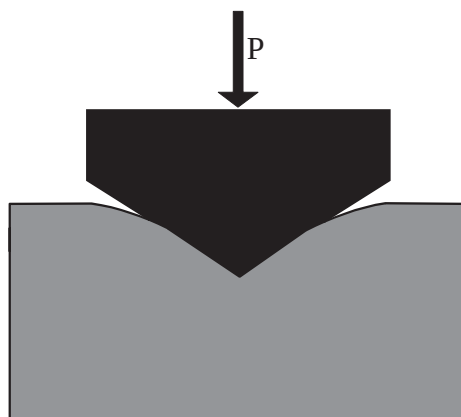


Fig.3.8 - Representação de uma indentação com uma ponta piramidal.

Este procedimento é geralmente realizado em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo P_{max} . A força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga é retirada (também com taxa controlada) e o indentador removido da amostra. Durante todo o processo de indentação, a profundidade de penetração da ponta é medida em função de P . Exemplos típicos de curvas de profundidade *versus* carga são mostrados na Fig.3.9 para materiais com comportamentos a) totalmente plástico, b) elasto-plástico e c) totalmente elástico.

Quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original (Fig.3.9c). Todavia, muitas vezes ele é impedido de fazê-lo devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga (Fig.3.9a). Entretanto, devido à relaxação das tensões elásticas no material, pode ocorrer certo grau de recuperação (Fig.3.9b). A análise desta recuperação elástica após a retirada da carga fornece uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra.

Uma vez conhecida a profundidade de contato h_c (também conhecida como *profundidade plástica*) definida na Fig.3.10 e a geometria do indentador, determina-se a área projetada A (a área da indentação quando $P = P_{max}$). Com isto, pode-se então obter a dureza do material usando a equação

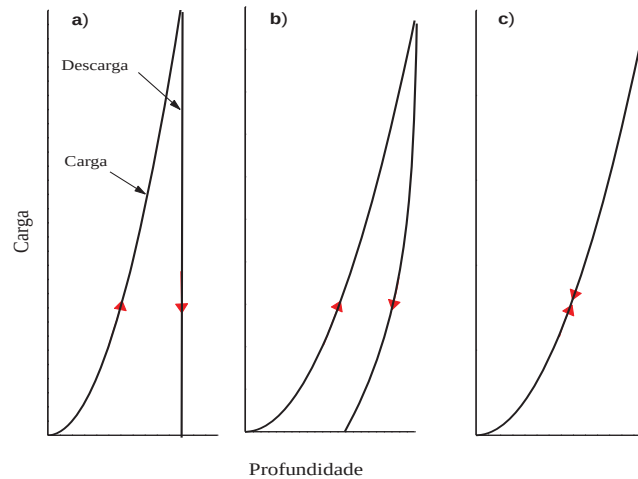


Fig.3.9 - Curvas de carga e descarga em materiais a) totalmente plásticos, b) elasto-plásticos e c) totalmente elásticos.

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3.14)$$

Para um indentador ideal do tipo *Berkovich* (uma pirâmide de três lados com cada lado formando um ângulo de $65,3^\circ$ com um plano normal à base da pirâmide), a área projetada se relaciona com a profundidade de contato através da expressão

$$A = 24,5h_c^2 \quad (3.15)$$

É interessante comentar que na prática, devido a imperfeições e ao desgaste do indentador, a relação entre a profundidade de contato e a área projetada é determinada a partir de análises de indentações feitas periodicamente em um material (normalmente quartzo) com H e E conhecidos.

A análise dos resultados obtidos com um indentador Berkovich (o tipo empregado neste trabalho) é geralmente feito usando o método desenvolvido por Oliver e Pharr [3.11] e que teve sua origem em um modelo inicialmente desenvolvido por Doerner e Nix [3.12]. Neste método, o efeito de indentadores não perfeitamente rígidos é levado em consideração com a introdução do chamado *módulo elástico reduzido* E_r , definido pela equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu'^2}{E'} \quad (3.16)$$

onde ν e ν' são as razões de Poisson (definida como a razão entre as deformações específicas transversal e longitudinal [3.13]) da amostra e do indentador, respectivamente, e E' é o módulo do indentador.

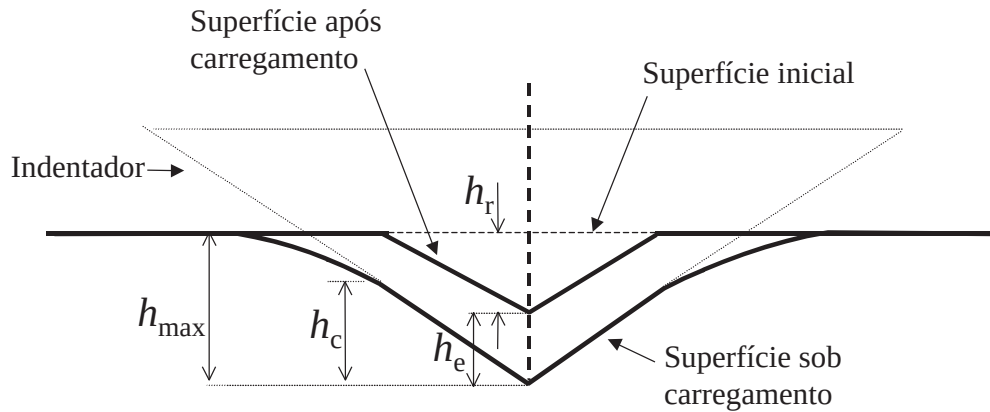


Fig.3.10 - Representação esquemática da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima e após a retirada do indentador. h_c , $h_{\max}$ e h_r são as profundidades de contato, da superfície original na situação de carga máxima e da impressão residual, respectivamente, e h_e é o deslocamento elástico durante a descarga.

Ainda segundo Oliver e Pharr, a profundidade de contato é dada por:

$$h_c = h_{\max} - 0,75 \frac{P_{\max}}{S} \quad (3.17)$$

onde a grandeza S , denominada rigidez do material, é obtida a partir da inclinação da porção inicial da curva de descarga (Fig.3.11), ou seja,

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (3.18)$$

Com isto, uma vez determinado h_c , pode-se então determinar a dureza do material através da Eq.3.14. Finalmente, o módulo reduzido é obtido a partir da expressão [3.11, 3.14]

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} S \quad (3.19)$$

Os resultados de dureza apresentados neste trabalho foram obtidos em um sistema TribolIndenter da Hysitron, instalado no Laboratório de Plasmas da Unesp de Guaratinguetá. Para tal, os filmes foram depositados sobre lamínulas de vidro e testes foram conduzidos em 8 diferentes pontos da amostra para cada uma das cargas aplicadas. Assim, nos casos em que 10 diferentes cargas foram utilizadas, 80 indentações foram realizadas por amostra.

Além de testes de nanoindentação, este equipamento possibilita experimentos de riscos. Neste caso, entretanto, a ponta toca a superfície e através da variação da carga aplicada durante o deslizamento longitudinal, produz riscos na forma de rampa. Com o auxílio de um dispositivo capaz de medir a força lateral induzida na ponta deslizante, pode-se determinar o coeficiente de atrito, a resistência a risco, assim como obter informações qualitativas sobre a adesão do filme ao substrato.

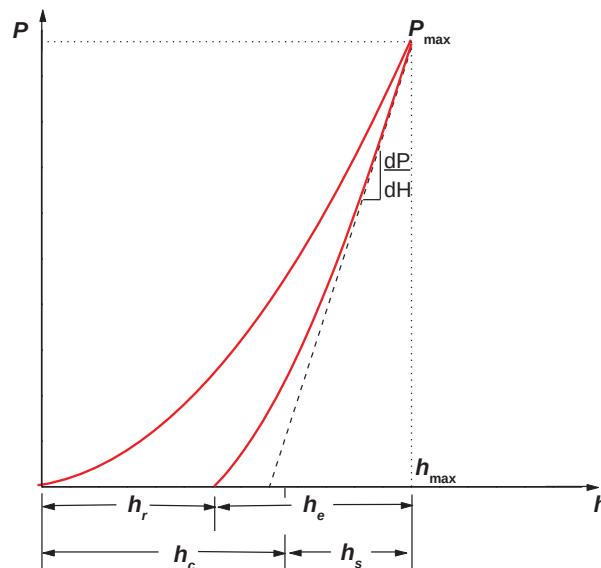


Fig.3.11 - Curva carga *versus* deslocamento para carregamento elasto-plástico seguido por descarga elástica.

Quando no modo de contato, o nanoindentador opera como um microscópio de varredura de força atômica. Neste caso, a ponta varre uma área pré definida x-y e a topografia da superfície produz deslocamentos verticais no indentador, que são detectados pelo dispositivo piezoelétrico. Através da combinação das informações geradas pela varredura longitudinal e deslocamentos transversais, imagens topográficas da superfície são construídas. Portanto, pode-se determinar a rugosidade, a morfologia e a topografia de sólidos, utilizando-se este equipamento. Além disto, o imageamento da superfície indentada ou riscada, fornece informações adicionais sobre o comportamento elasto-plástico do material investigado.

3.1.6 - Espectroscopia Ultravioleta-visível

A região do espectro eletromagnético que corresponde ao ultravioleta-visível, uv-vis, varia entre 200 e 800 nm (6,2 –1,55 eV). Esta faixa de energia é equivalente à diferença de energia, ΔE , entre os níveis eletrônicos de átomos e moléculas.

Quando um feixe de radiação uv-vis cruza uma fina camada de um determinado material, ele é atenuado como consequência de absorções devidas a transições eletrônicas. A energia absorvida da radiação é utilizada para promover o átomo de um estado de menor energia para outros de maior energia (Fig.3.12). Como cada molécula possui uma diferente configuração eletrônica, a detecção da energia ou do comprimento de onda da radiação onde houve a absorção permite em princípio, identificar o grupo absorvedor e, desta forma, caracterizar a estrutura eletrônica da amostra. Espectroscopia no ultravioleta-visível é utilizada neste sentido [3.15].

Entretanto, para muitas estruturas eletrônicas as absorções ocorrem em uma região de difícil acesso do ultravioleta, tornando muitas moléculas e grupos funcionais transparentes à radiação uv-vis. Assim, espectroscopia de absorção é muitas vezes, limitada nesta região.

As informações obtidas em espectros uv-vis podem também ser empregadas para a determinação das constantes ópticas de filmes, como o índice de refração n , os coeficientes de absorção α e de extinção k e o *gap* óptico E_G .

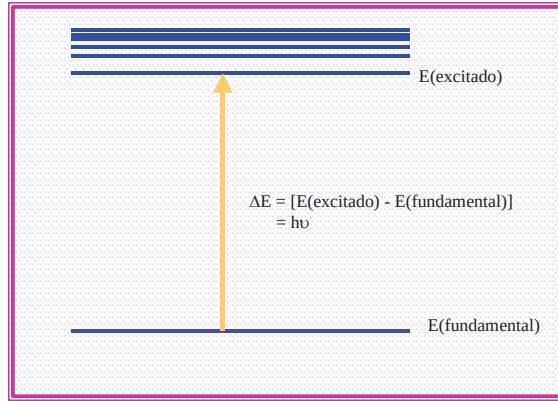


Fig.3.12 – Processo de excitação de um elétron de um estado fundamental para um estado de maior energia.

Em materiais amorfos, como polímeros, o *gap* óptico não possui um valor de energia bem definido, mas ao invés disto, uma faixa de energia. Neste caso, é usual definir-se o *gap* como o valor de energia do fóton para o qual α é igual a 10^4 cm^{-1} . Este procedimento é largamente empregado no cálculo das propriedades ópticas de filmes de polímero [3.16] e de silício amorfo [3.17], com o auxílio de programas computacionais diversos.

A Fig.3.13 mostra um feixe de luz uv-vis cruzando um filme fino em um substrato transparente. Os índices de refração do filme e do substrato são n_2 e n_3 , respectivamente. A figura ilustra o fato que reflexões ocorrem nas duas interfaces do filme, de modo que as intensidades totais de radiação refletida e transmitida devem ser a soma de todos os raios parcialmente refletidos e transmitidos. Segundo a teoria eletromagnética [3.18], estes valores são expressos por:

$$T = \frac{n_1}{n_3} \left| \frac{t_{32}t_{12}e^{(i\beta)}}{1 - r_{32}r_{12}e^{(2i\beta)}} \right|^2 \quad (3.20)$$

$$R = \left| \frac{r_{12} - r_{32}e^{(2i\beta)}}{1 - r_{12}r_{32}e^{(2i\beta)}} \right|^2 \quad (3.21)$$

onde os índices 1, 2 e 3 correspondem ao ar, filme e substrato, respectivamente, r_{ij} e t_{ij} são os coeficientes de Fresnel [3.18], que para incidência normal são escritos como:

$$t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad (3.22)$$

onde n_i e n_j são os índices de refração dos meios i e j , respectivamente. Levando-se em consideração a parte complexa do índice de refração do filme, $n_2 = n + ik$, pode-se escrever o ângulo complexo β como:

$$\beta = \frac{2\pi hn}{\lambda} + \frac{2\pi hk}{\lambda} i \quad (3.23)$$

A transmitância e a refletância de um material são então funções dos índices de refração do filme (n) e do substrato (n_2), do coeficiente de extinção (k), da espessura do filme (h) e do comprimento de onda da radiação (λ), ou seja:

$$T = T(n, n_2, k, h, \lambda) \quad (3.24)$$

$$R = R(n, n_2, k, h, \lambda) \quad (3.25)$$

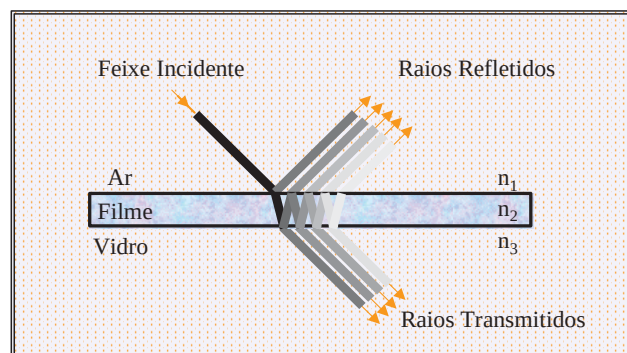


Fig.3.13 – Reflexões múltiplas de um feixe de radiação uv-vis incidindo em um filme fino sobre um substrato transparente. Raios transmitidos também são observados.

Os espectros uv-vis utilizados neste trabalho foram adquiridos através de um espectrofotômetro Hitachi, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE, utilizando-se filmes depositados sobre lâminas de vidro de microscópio. Uma varredura foi realizada em cada amostra na faixa de 400 a 800 nm.

A partir das espessuras e dos espectros de transmitância e refletância, o coeficiente de absorção, α , foi calculado pelo método proposto por Summonte [3.19]. O *gap* óptico foi então determinado a partir dos gráficos do coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente.

3.1.7 - Método de Duas Pontas - Resistividade Elétrica

A crescente demanda da indústria microeletrônica por filmes ultrafinos e com propriedades elétricas que variam de isolantes a condutores tem impulsionado o desenvolvimento de materiais com dimensões cada vez reduzidas.

Como os filmes a plasma podem ser depositados com espessuras controladas (nanômetros até micrometros) e uma ampla variedade de propriedades, suas características elétricas são de interesse prático. Desta forma, investigou-se a resistividade elétrica de superfície dos filmes preparados neste trabalho empregando-se o método de duas pontas [3.20].

As medidas foram realizadas empregando-se dois eletrodos em contato com a superfície do filme, aplicando-se uma diferença de potencial entre eles e então medindo-se a corrente. A resistividade de superfície é calculada pela expressão:

$$\sigma = K_s \frac{V}{I} \quad (3.26)$$

onde σ é a resistividade de superfície, K_s a constante baseada na geometria dos eletrodos, V a tensão aplicada e I a corrente induzida. Para a realização destas medidas, empregou-se um dispositivo blindado para altas resistências (modelo 8009) conectado a um eletrômetro (modelo 6517), ambos da Keithley.

Neste equipamento, dois eletrodos concêntricos em forma de anel fazem pressão sob a superfície da amostra. Através do eletrômetro, aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, e mede-se a corrente elétrica gerada. Como as características geométricas dos eletrodos são mantidas constantes, o próprio equipamento converte o valor de corrente medido em resistividade elétrica de superfície.

Para garantir comparações precisas entre diferentes amostras, as medidas foram realizadas utilizando-se a mesma tensão (500 V), tempo de eletrificação (60 s) e condições ambientais como temperatura e umidade do laboratório. Três diferentes pontos foram testados em cada amostra. Os filmes preparados para este teste foram depositados sobre lâminas de vidro de microscópio.

3.1.8 - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de análise não-destrutiva que fornece informações qualitativas e semi-quantitativas da microestrutura do material avaliado. A análise consiste essencialmente em se incidir radiação monocromática na região do visível sobre o material e detectar a fração da radiação espalhada inelasticamente pela amostra, conforme esquematizado na Fig.3.14.

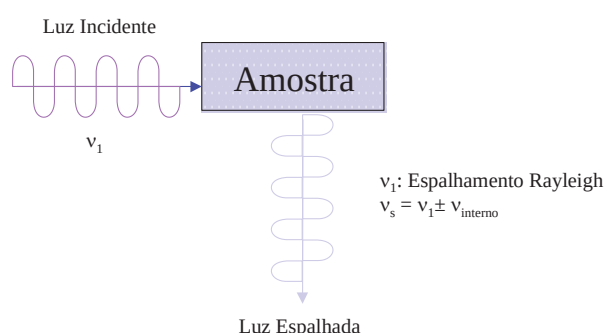


Fig.3.14 – Representação do espalhamento de luz por uma amostra.

O princípio de funcionamento da técnica é entendido quando se considera que a radiação pode interagir de forma elástica ou inelástica com a

matéria. Considera-se um feixe intenso de radiação com frequência ω_i representado por

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) \quad (3.27)$$

A incidência do campo faz com que a distribuição de elétrons em torno da ligação, ou seja, a polarizabilidade da ligação (α_0), seja alterada, produzindo variações em seu momento de dipolo. Além disto, o próprio movimento vibratório das moléculas altera continuamente a polarizabilidade, gerando um termo oscilante α_1 . Com isto, pode-se escrever para α :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega t) \quad (3.28)$$

Para campos elétricos de baixa intensidade, o momento de dipolo induzido (μ_{ind}) da molécula é proporcional à intensidade do campo através da polarizabilidade, ou seja,

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E} \quad (3.29)$$

Substituindo-se as expressões para o campo elétrico e para a polarizabilidade na expressão acima obtém-se:

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos \omega_i t + \frac{\alpha_1 E_0 \cos(\omega_i - \omega)t + \alpha_1 E_0 \cos(\omega_i + \omega)t}{2} \quad (3.30)$$

Este resultado mostra que um fóton, ao incidir no material, pode interagir elasticamente e ser espalhado com a mesma frequência da radiação incidente (primeiro termo da eq.3.30), ou interagir inelasticamente e ser espalhado com frequências menores (segundo termo da eq. 3.30) ou maiores (terceiro termo da eq. 3.30) que a da radiação incidente. Quando a radiação

espalhada tem a mesma frequência da incidente o espalhamento é chamado de Rayleigh. Um exemplo deste tipo de processo é apresentado na Fig.3.15. Já os espalhamentos com frequências menores e maiores que a original são conhecidos como linhas Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Exemplos destes dois tipos de processos também são apresentados na Fig. 3.15. O espalhamento Raman representa a diferença de frequência entre a radiação incidente e a espalhada inelasticamente (Stokes ou anti-Stokes).

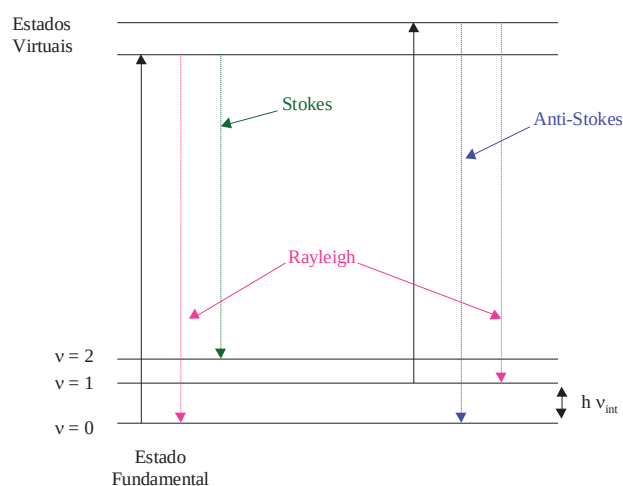


Fig.3.15 – Transições de energia para espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes) de luz.

Geralmente, como o estado fundamental é mais populoso que os excitados, há maior probabilidade de que o retorno ocorra para os níveis excitados de menor energia, tornando as linhas de Stokes mais prováveis e, conseqüentemente, mais intensas que as de anti-Stokes. Esta é a razão pela qual a espectroscopia Raman utiliza as linhas de mais baixa frequência. É interessante notar ainda que a eq. 3.30 prevê a mesma intensidade para ambos os espalhamentos inelásticos. Para corrigir este fator é necessário levar-se em consideração que para um oscilador clássico, o espalhamento é proporcional à quarta potência da frequência e que as populações dos níveis vibracionais obedecem à distribuição de *Boltzman*. Desta forma, obtém-se para a razão entre as intensidades:

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{(\nu_1 + \nu_{vib})^4 e^{-h\nu_{vib}/kT}}{(\nu_1 - \nu_{vib})^4} \quad (3.31)$$

Como a radiação emitida com frequências diferentes da incidente contém informações sobre os níveis rotacionais, vibracionais ou eletrônicos das moléculas, podem-se obter informações sobre o tipo de hibridizações envolvidas nas ligações químicas e suas proporções. Outro aspecto bastante relevante é o fato da luz espalhada inelasticamente ser cerca de 9 ordens de grandeza menos intensa que a da incidente, tornando necessária a utilização tanto de fontes com altas intensidades (lasers) como de detectores com elevada sensibilidade.

Como as propriedades dos carbonos amorfos hidrogenados se relacionam fortemente com a proporção de grupos com hibridizações sp^2 e sp^3 e tais informações são diretamente obtidas a partir de espectroscopia Raman, esta técnica tornou-se uma ferramenta essencial para a caracterização destes materiais. Neste trabalho, espectros Raman foram adquiridos a partir de filmes depositados sobre lâminas de vidro de microscópio, utilizando um espectrômetro Renishaw Micro-Raman, equipado com um laser de argônio (1514 nm). A faixa de frequência, ou equivalentemente, número de onda analisada foi 900 a 1900 cm^{-1} .

3.1.9 - Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford

A espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford, RBS, [3.21] é uma técnica de análise não destrutiva que fornece informações quantitativas sobre a concentração das espécies químicas presentes na amostra analisada. Com RBS, impurezas presentes no sólido podem ser detectadas mesmo a baixas proporções (10^{15} cm^{-2}), assim como seus perfis de distribuição ao longo da espessura da amostra. Estas características tornam RBS uma técnica atrativa para o estudo de filmes finos, especialmente aqueles submetidos ao bombardeamento iônico, nos quais a irradiação produz gradientes de composição.

Em um experimento de RBS, como o ilustrado na Fig.3.16, um feixe de íons de He^+ de alta energia, incide perpendicularmente em uma fina camada de um determinado material. Como a energia dos íons projéteis é

muito alta (1-3 MeV), grande parte do feixe é transmitido. As poucas colisões elásticas nucleares entre os íons de He e os átomos do alvo produzem grandes modificações na direção e na energia do projétil. Partículas espalhadas detectadas em ângulos maiores que 90° da direção de incidência (Fig.3.17) são ditas retro-espalhadas e daí a origem do nome espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford.

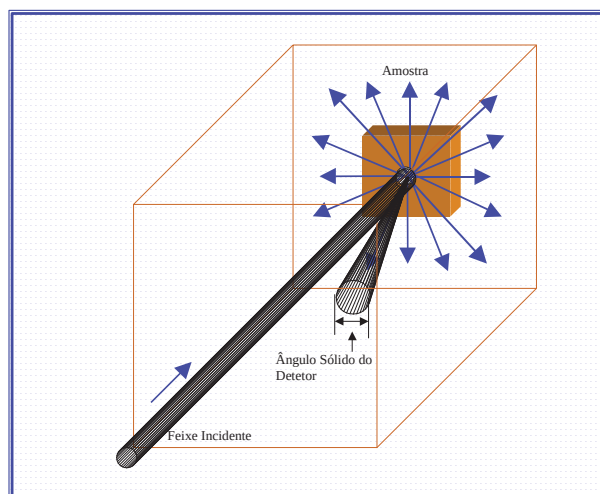


Fig.3.16 – Arranjo experimental da câmara de espalhamento utilizada para análises RBS.

A partícula retro-espalhada possui informações quanto à massa do átomo com o qual colidiu e também a localização deste átomo ao longo da espessura da camada analisada. O processo de transferência de energia entre um projétil veloz e um núcleo atômico em uma colisão elástica, é um processo que pode ser tratado pela mecânica clássica e ao qual está associado o fator cinemático K , definido como a razão entre as energias após (E_1) e antes (E_0) da colisão:

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (3.32)$$

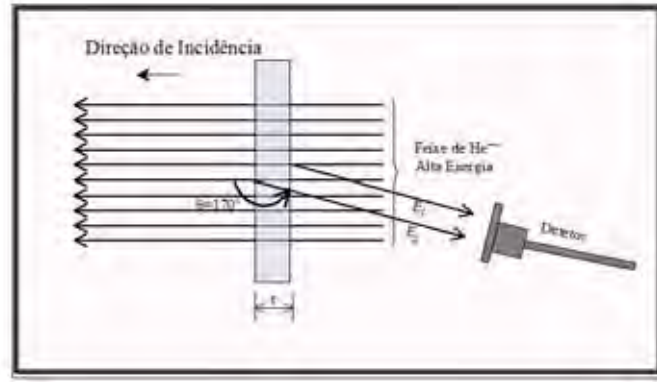


Fig.3.17 – Exemplo de uma camada espalhadora de íons He^+ , com espessura t . A partícula perde energia ao atravessar a camada. Assim quando o evento de espalhamento ocorre na interface final do filme, a partícula retro-espalhada chega ao detector com energia menor que uma partícula retro-espalhada na interface frontal.

Pelas leis de conservação de energia e momento, K pode ser escrito como:

$$K = \left\{ \frac{\left[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \Theta \right]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \Theta}{1 + (M_1/M_2)} \right\} \quad (3.33)$$

onde M_1 é a massa do íon incidente, M_2 é a massa do átomo alvo e Θ é o ângulo de espalhamento do projétil. Ou seja, K é função das massas do projétil e do alvo e do ângulo de espalhamento dos íons He^+ . Como a massa do projétil e Θ são conhecidos, a massa M_2 com a qual houve a colisão é facilmente determinada pela eq.(3.33).

Considerando-se que a camada espalhadora possui uma espessura t , um evento de espalhamento na superfície frontal do filme é detectado com uma energia KE_0 , enquanto o mesmo evento de espalhamento ocorrido na interface final do filme é detectado com uma energia menor (Fig.3.17). Eventos que ocorrem em uma região intermediária entre a superfície frontal e final são registrados com energias intermediárias. É com base neste

comportamento que o perfil de distribuição das espécies químicas presentes no alvo é determinado por RBS.

Outro conceito muito importante em RBS é a seção de choque de espalhamento, que torna possível a obtenção de valores quantitativos da composição atômica do alvo. A probabilidade de um projétil sofrer uma colisão nuclear elástica com um átomo x do alvo, ser retro espalhado e detectado em um ângulo sólido diferencial $d\Omega$ é definida como a seção de choque de espalhamento diferencial e pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{Nt} \right) \left[\left(\frac{dQ}{d\Omega} \right) / Q \right] \quad (3.34)$$

onde N e t são a densidade volumétrica e a espessura do alvo, respectivamente, Q é o número total de partículas que chegam ao sólido e dQ é o número de partículas retro espalhadas dentre o ângulo sólido $d\Omega$.

Detectores utilizados em RBS possuem ângulo sólido de detecção finitos e, desta forma, é desejável um valor médio da seção de choque sob o campo de visão do detector, que é descrita pela seção de choque de espalhamento integral Σ :

$$\Sigma = \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (3.35)$$

A seção de choque de espalhamento diferencial média é definida como:

$$\sigma \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (3.36)$$

Pode-se então, escrever o número de partículas detectadas A como:

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \quad (3.37)$$

Ou seja, quando um feixe de partículas carregadas incide em um alvo uniforme de área maior que a do feixe, obtém-se um número A de partículas retro espalhadas registradas no detector. Este número é proporcional à seção de choque de espalhamento média σ para uma determinada espécie x da amostra, ao ângulo sólido de detecção Ω , ao número total de partículas incidentes Q e ao número de átomos x presentes no alvo por unidade de área, N_t . Como o número de partículas que incidem no alvo e que chegam ao detector, a seção de choque de espalhamento da espécie x e o ângulo sólido de detecção são parâmetros conhecidos, pode-se calcular N_t .

A capacidade de RBS fornecer valores quantitativos do número de átomos presentes na amostra é baseada no fato que σ é um valor conhecido e bastante preciso para os elementos químicos.

Os espectros RBS empregados neste trabalho foram adquiridos em um espectrômetro instalado no LAMFI, Laboratório de Análise de Materiais por Feixe de Íons, do IFUSP, utilizando-se filmes depositados sobre lâminas de carbono vítreo. Um único espectro foi adquirido para cada amostra. Com o auxílio do programa computacional RUMP [3.22], as simulações dos espectros experimentais foram realizadas, fornecendo as composições das espécies presentes na amostra e a espessura das camadas.

Muito embora hidrogênio não seja detectado por RBS, as simulações computacionais realizadas com o RUMP são sensíveis a este elemento. Assim, utilizando-se H nos ajustes dos espectros experimentais, as concentrações atômicas destas espécies puderam ser determinadas.

3.2 Técnicas de Caracterização do Plasma

3.2.1 - Espectroscopia de Emissão Óptica - Método Actinométrico

Neste trabalho, utilizou-se a espectroscopia de emissão óptica [3.23-3.27] para a identificação de espécies químicas formadas no plasma e a variação de suas concentrações quando os parâmetros da descarga são variados. Diferentemente de outras técnicas de análise, a espectroscopia de emissão óptica representa um meio não intrusivo de se investigar o plasma.

Através da determinação do comprimento de onda, ou equivalentemente, da frequência da radiação emitida, pode-se determinar a espécie química responsável pela emissão. Esta frequência é característica de cada espécie e depende dos seus níveis de energia. Nos átomos, estes níveis são determinados pela distribuição dos elétrons ao redor do núcleo. Nas moléculas os níveis de energia dependem também da separação entre os núcleos. Isto faz com que a luz emitida por moléculas seja influenciada por rotações e vibrações moleculares. Então, em moléculas complexas, o grande número de átomos presentes origina uma multiplicidade de estados vibracionais, com energias próximas. Há sobreposição de linhas de emissão dando origem às bandas.

As emissões óticas observadas na descarga são produzidas pela de-excitação de espécies que foram excitadas eletronicamente, principalmente pelo impacto direto com elétrons [3.28], conforme mecanismo mostrado abaixo:



onde X e X^* representam respectivamente, a espécie no seu estado fundamental e excitado. Quando o elétron excitado volta para seu nível de origem, há emissão de luz segundo o mecanismo:



onde $h\nu$ é a energia do fóton emitido.

A intensidade de emissão óptica de uma determinada espécie num determinado comprimento de onda é proporcional à densidade de espécies excitadas $[X^*]$ presentes no plasma [3.29], ou seja,

$$I = K[X^*] \quad (3.40)$$

onde K é uma constante de proporcionalidade.

A fração de espécies excitadas eletronicamente presentes na descarga é dependente da densidade de espécies no estado fundamental [X] e da *função eficiência de excitação*, η_x , ou seja,

$$I = K[X]\eta_x \quad (3.41)$$

A eficiência de excitação [3.30], que indica a probabilidade de levar a espécie do estado fundamental para o estado excitado responsável pela emissão, depende da função distribuição de energia dos elétrons do plasma, como mostrado na equação:

$$\eta_x = \int_0^{\infty} f_e(E) E^{1/2} \sigma_x(E) dE \quad (3.42)$$

onde f_e e σ_x representam respectivamente a função distribuição de energia dos elétrons do plasma e a seção de choque de excitação da espécie x para o estado responsável pela emissão, através do impacto com um elétron de energia E.

Então, substituindo-se a Eq.(3.42) em (3.41), pode-se escrever a intensidade de emissão óptica como:

$$I = K[X] \int_0^{\infty} f_e(E) E^{1/2} \sigma_x(E) dE \quad (3.43)$$

Fica claro então que a intensidade de emissão óptica da espécie x depende da função distribuição de energia dos elétrons da descarga. Como em plasmas reativos a função distribuição de energia é dependente dos parâmetros do plasma, como pressão, potência e fluxo do monômero, a densidade da espécie X presente na descarga não pode ser medida

somente pela intensidade emitida, visto que uma alteração nos parâmetros do processo pode levar a uma alteração não só da função distribuição de energia dos elétrons como também da energia média dos elétrons do plasma [3.30, 3.31].

Coburn e Chen [3.29] propuseram um método, atualmente denominado *método actinométrico*, que permite fazer determinações quantitativas de concentrações de espécies presentes na descarga. No método actinométrico pequenas proporções de um gás inerte - o *actinômetro* - são injetadas. Este gás é então usado como gás de prova e a razão de se injetar pequenas quantidades é de não perturbar significativamente o plasma. As linhas de emissão do actinômetro e da espécie de interesse são então monitoradas concomitantemente. Pode-se aplicar a Eq.3.43 também para o actinômetro:

$$I_A = K_A[A] \int_0^{\infty} f_e(E) E^{1/2} \sigma_A(E) dE \quad (3.44)$$

onde [A] é a densidade do actinômetro no estado fundamental e σ_A é a seção de choque para a excitação do actinômetro pela colisão com um elétron com energia E.

Então, a razão entre a intensidade de emissão óptica da espécie x e a intensidade de emissão óptica do actinômetro pode ser escrita como:

$$\frac{I_x}{I_A} = \frac{K_X[X] \int_0^{\infty} f_e(E) E^{1/2} \sigma_x(E) dE}{K_A[A] \int_0^{\infty} f_e(E) E^{1/2} \sigma_A(E) dE} \quad (3.45)$$

A condição para que o método actinométrico seja válido é que a seção de choque de excitação da espécie x e do actinômetro sejam proporcionais:

$$\sigma_A = \alpha \sigma_X \quad (3.46)$$

onde α é uma constante de proporcionalidade.

Se esta condição [3.32] é satisfeita, as integrais da Eq.(3.45) são proporcionais e a razão entre I_X e I_A fica simplesmente:

$$\frac{I_X}{I_A} = \frac{K[X]}{[A]} \quad (3.47)$$

Como a densidade da espécie A é mantida constante no plasma e as intensidades I_X e I_A podem ser medidas por um espectrômetro monocromador, a densidade $[X]$ poderá ser determinada pela relação:

$$[X] = k \frac{I_X}{I_A} \quad (3.48)$$

É importante salientar ainda que o gás escolhido como actinômetro não deve ser fragmentado por ação do plasma nem mesmo incorporado no filme, como por exemplo, ocorreria se N_2 fosse escolhido como actinômetro [3.33]. A fragmentação das moléculas do nitrogênio levaria a uma variação na densidade do actinômetro, invalidando o método. Geralmente bons resultados são obtidos usando-se argônio ou hélio como actinômetros. Isto se deve ao fato dos gases nobres não reagirem com outras espécies presentes no plasma, além de não se incorporarem no filme, mantendo assim a sua densidade constante.

A intensidade de emissão ótica das espécies presentes na descarga foi medida usando-se um sistema composto por um espectrômetro monocromador (Carl Zeiss PGS-2 com 2 m de distância focal) equipado com uma fotomultiplicadora e um sistema de aquisição de dados. A grade de difração do espectrômetro, com 651 linhas/mm, possui dispersão ótica de 7,0 Å/nm. Os espectros utilizados neste estudo foram adquiridos nos

intervalos de 4250 a 4350 Å para acompanhar as intensidades das linhas C-H e Ar e de 4800 a 4900 Å para as linhas de Ar e H. Para fins estatísticos, pelo menos três espectros foram adquiridos para cada condição de plasma.

3.2.2 - Sonda de Langmuir – Densidade e Temperatura do Plasma

Essencialmente, plasmas são constituídos por portadores de carga positivos (íons) e negativos (elétrons), cujas concentrações são, a princípio, iguais. Esta é a condição de neutralidade de cargas da descarga. Elétrons são espécies muito móveis e, sob a ação de campos elétricos, são prontamente acelerados adquirindo energia. Colisões entre elétrons e moléculas ou átomos dos gases são fundamentais para a geração e manutenção da descarga. Portanto, variações na densidade e/ou energia média destas espécies alteram a cinética da descarga e consequentemente os processos dela derivados como deposição de filmes finos, limpeza de superfícies e tratamentos a plasma.

A sonda de Langmuir representa um meio bastante simples e eficiente de se caracterizar eletricamente descargas luminescentes. Através desta técnica, obtêm-se informações sobre a influência das condições utilizadas no processo, tais como potência, pressão e frequência de excitação nos parâmetros do plasma (densidade, temperatura, potencial de plasma, etc.). Tais informações são essenciais para o entendimento dos mecanismos que ocorrem durante um processo de plasma e, portanto, para a otimização dos parâmetros experimentais para a obtenção de resultados desejados.

A Fig.3.18 representa esquematicamente uma sonda de Langmuir. A simplicidade do aparato experimental é um dos fatores que tornam a sonda bastante atrativa: ela é constituída por um eletrodo, usualmente um fio metálico, que é exposto ao plasma. Entretanto, como a sonda é intrusiva, ela representa uma fronteira na descarga e, nestas regiões, as leis que governam o movimento das partículas não são válidas. Isto torna a teoria envolvida bastante complexa, restringindo sua validade para alguns casos.

O princípio básico de funcionamento da sonda corresponde em se medir a corrente nela induzida em função do potencial aplicado, V , sob a influência de um plasma. Polarizações positivas e negativas são necessárias para a completa caracterização da descarga. Como será detalhado a seguir, através de informações obtidas nas curvas de corrente em função da tensão

($I \times V$), pode-se determinar os parâmetros de plasma. A Fig.3.19 mostra uma típica curva $I \times V$ de uma sonda de Langmuir.

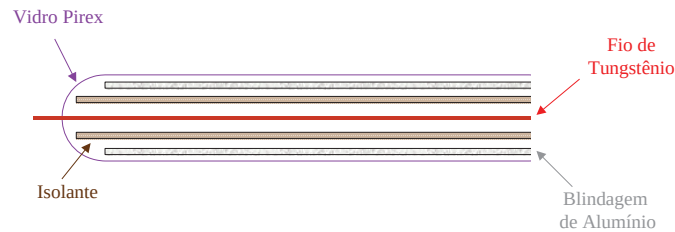


Fig.3.18 – Representação esquemática de uma sonda de Langmuir.

Nota-se a existência de três regiões distintas nesta curva (A, B e C). Na região C, a tensão aplicada na sonda é negativa e neste caso, elétrons são repelidos de sua vizinhança. Forma-se uma região com abundância de íons chamada de bainha, onde a condição de neutralidade de carga não é mais válida. Fora dos limites da bainha, o potencial perturbador é insignificante indicando que toda a tensão aplicada recai praticamente sobre ela. A corrente iônica tende a saturar à medida que V cresce negativamente.

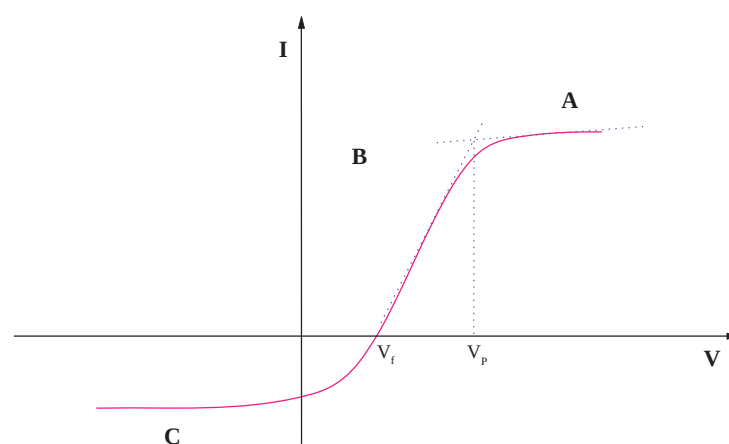


Fig.3.19 – Curva característica de corrente em função da tensão em uma sonda de Langmuir.

Entretanto, quando V cresce em direção a tensões positivas, elétrons mais energéticos do plasma conseguem vencer a repulsão eletrostática imposta pela bainha, alcançando a sonda. Em $V = V_f$, também conhecido por potencial flutuante, a corrente líquida é igual à zero, indicando que as

contribuições iônicas e eletrônicas são iguais. Uma placa condutora isolada assumiria este potencial se imersa no plasma.

A contribuição da corrente eletrônica cresce à medida que o potencial aplicado torna-se mais positivo (região B). Na verdade o crescimento é exponencial se a função distribuição de energia dos elétrons é considerada Maxwelliana. Em $V = V_p$, o potencial aplicado na sonda é igual ao potencial de plasma. Nesta situação o campo elétrico resultante é nulo e as espécies carregadas chegam à sonda por difusão térmica.

Quando $V > V_p$ (região A), a sonda torna-se mais positiva que o plasma e os elétrons são acelerados em sua direção. Nesta situação, a contribuição da corrente iônica é completamente anulada. Há acúmulo de cargas negativas ao redor da sonda, gerando novamente uma bainha. A corrente eletrônica satura quando o potencial nela aplicado torna-se maior que o potencial de plasma. É interessante notar, entretanto, que a corrente de saturação eletrônica é sensivelmente maior que a de saturação iônica. Este fato é uma consequência dos diferentes graus de mobilidade destas duas espécies no plasma.

Portanto, a corrente coletada na sonda, I , pode ser escrita como a soma da corrente gerada por todas as espécies do plasma [3.34], ou seja:

$$I = A \sum_{\alpha} n_{\alpha} q_{\alpha} \bar{v}_{\alpha} \quad (3.49)$$

onde A é área total de coleta da sonda, n_{α} a densidade de partículas da espécie α , q_{α} a carga das partículas α e $\bar{v}_{\alpha}$ a velocidade média das partículas dada pela expressão:

$$\bar{v}_{\alpha} = \frac{1}{n_{\alpha}} \int v f_{\alpha}(\vec{v}) d\vec{v} \quad (3.50)$$

onde v é a velocidade da espécie α na direção normal à superfície da sonda e $f_{\alpha}(\vec{v})$ é a função distribuição de velocidade da partícula considerada. Sabe-se ainda que a função distribuição de velocidades é dada pela Maxwelliana [3.35]:

$$f_{\alpha}(\vec{v}) = n_{\alpha} \left(\frac{m_{\alpha}}{2\pi k T_{\alpha}} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-m_{\alpha} v^2}{2k T_{\alpha}} \right) \quad (3.51)$$

onde m_{α} é a massa da partícula α , T_{α} a temperatura da espécie α e k a constante de Boltzman. Para determinar o fluxo de elétrons e consequentemente a corrente na sonda, considera-se um disco no plano yz. Então, contribuem para a corrente somente partículas que têm componente da velocidade na direção x de modo que:

$$I = n_{\alpha} q_{\alpha} A \int_{v_{\min}}^{\infty} \left(\frac{m_{\alpha}}{2\pi k T_{\alpha}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-m_{\alpha} v_x^2}{2k T_{\alpha}} \right) v_x dv_x \quad (3.52)$$

sendo o limite inferior de integração $v_{\min} = (2q_{\alpha} V / m_{\alpha})^{1/2}$. Partículas com v_x menor que $v_{\min}$ não alcançam a sonda devido à repulsão eletrostática da bainha. Considerando-se inicialmente a corrente eletrônica, têm-se:

$$I_e(V) = n_e e A \int_{v_{\min}}^{\infty} \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-m_e v_x^2}{2k T_e} \right) dv_x v_x \quad (3.53)$$

Quando o potencial da sonda supera o potencial do plasma, todos os elétrons são acelerados na direção da sonda e a corrente de saturação eletrônica fica:

$$I_{es} = -neA \int_0^{\infty} \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-m_e v_x^2}{2k T_e} \right) dv_x v_x \quad (3.54)$$

que integrada proporciona:

$$I_{es} = -neA \left(\frac{k T_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (3.55)$$

Para a corrente iônica, têm-se a expressão:

$$I_i = en_i A \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi M_i}} \sqrt{\frac{e(V_p - V)}{kT_e}} \quad (3.56)$$

Quando o potencial aplicado à sonda é negativo e igual à kT_e/e , a corrente de saturação iônica é expressa por:

$$I_{is} = neA \left(\frac{2kT_e}{m_i} \right)^{1/2} \quad (3.57)$$

Esta relação é obtida considerando-se a energia de aceleração dos íons como kT_e , que é maior que a energia térmica kT_i .

Para determinar o potencial flutuante, considera-se a corrente nas regiões B e C da curva como sendo:

$$I(V) = I_{is} - neA \int_{v_{\min}}^{\infty} \left(\frac{m_e}{2\pi kT_e} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-m_e v_x^2}{2kT_e} \right) v_x dv_x \quad (3.58)$$

visto que nestas regiões o potencial é negativo com relação ao potencial de plasma e, portanto, elétrons são repelidos da região próxima da sonda. A eq.3.58 resulta em:

$$I(V) = I_{is} - neA \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{eV}{kT_e} \right) \quad (3.59)$$

Mas, I_{is} é dada pela expressão (3.57). Então:

$$I(V) = neA \left(\frac{2kT_e}{m_i} \right)^{1/2} - neA \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{eV}{kT_e} \right) \quad (3.60)$$

Mas para o potencial flutuante, sabe-se que a corrente líquida é igual à zero, $I(V) = 0$ e $V = V_f$. Portanto tem-se:

$$V_f = \frac{-kT_e}{e} \ln \left(\frac{m_i}{4\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (3.61)$$

Para calcular a temperatura eletrônica T_e , considera-se a expressão 3.59 para a corrente na sonda. Como $I_{is} \ll I$, pode-se escrever:

$$I(V) \cong -neA \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{eV}{kT_e} \right) \quad (3.62)$$

mas

$$I_{es} = -neA \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (3.63)$$

e então $I(V)$ fica:

$$I(V) \cong I_{es} \exp \left(\frac{eV}{kT_e} \right) \quad (3.64)$$

$$\frac{I(V)}{I_{es}} = \exp \left(\frac{eV}{kT_e} \right) \quad (3.65)$$

aplicando-se $\ln$ em ambos os lados obtém-se:

$$\ln I(V) - \ln I_{es} = \frac{eV}{kT_e} \quad (3.66)$$

e finalmente, derivando-se, encontra-se a expressão para determinação de T_e em função de V e I :

$$\frac{d \ln |I|}{dV} = \frac{e}{kT_e} \quad (3.67)$$

Portanto, determinando-se a inclinação da curva do $\ln I$ versus V , encontra-se a temperatura dos elétrons do plasma. Conhecendo-se a T_e e a

corrente de saturação eletrônica, torna-se direta a determinação da densidade eletrônica n_e através da expressão:

$$n_e = \frac{-I_{es}}{eA \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2}} \quad (3.68)$$

Finalmente, a densidade iônica do plasma, n_i , pode ser obtida a partir da eq.3.56. Fazendo-se o quadrado da corrente iônica obtém-se:

$$I_i^2 = e^2 n_i^2 A^2 \frac{2eV_p}{\pi^2 m_i} - e^2 n_i^2 A^2 \frac{2e}{\pi^2 m_i} V \quad (3.69)$$

Construindo-se o gráfico de I^2 em função de V , pode-se determinar o coeficiente angular da região de saturação iônica, k , dado por:

$$k = -e^2 n_i^2 A^2 \frac{2e}{\pi^2 m_i} \quad (3.70)$$

de onde se pode determinar n_i .

Neste trabalho, a sonda de Langmuir descrita na seção 2.2 foi utilizada para a determinação das propriedades elétricas do plasma. As medidas foram realizadas a 1,0 cm do porta-amostras variando-se manualmente a tensão aplicada na sonda de -20 a + 50 V. Um conjunto de medidas de tensão e corrente foi gerado para cada condição de estabelecimento do plasma.

4. Resultados e Discussões

4.1 – Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados a Plasma: Correlações entre as Propriedades dos Filmes e dos Plasmas

Muito se sabe sobre o efeito dos parâmetros do processo de deposição, como a pressão dos gases, a potência de excitação, o tempo de deposição e a temperatura dos substratos nas propriedades de filmes [4.1.1- 4.1.6]. Entretanto, pouco se conhece ainda sobre os mecanismos básicos que levam à formação do filme. O ponto de partida para o esclarecimento de tais processos consiste em se descobrir como os parâmetros do processo afetam os parâmetros de plasma (densidade e temperatura média dos elétrons, potencial de plasma, corrente de saturação, etc.). A associação de tais informações com as obtidas na fase sólida pode ser de grande valia para o entendimento dos complexos mecanismos de deposição do filme.

Neste trabalho, tais estudos foram desenvolvidos em plasmas de misturas de acetileno e argônio a uma pressão de 9,5 Pa. Argônio foi utilizado como gás de diluição e a sua proporção na mistura foi de 70 %. A excitação foi promovida pela aplicação de radiofrequência, rf, ao porta-amostras, enquanto o eletrodo superior permaneceu aterrado. Variou-se a potência entre 25 e 150 W, mantendo-se o tempo de deposição constante em 900 s.

Investigou-se o efeito de P na resistividade elétrica e propriedades ópticas do material resultante. A composição química e os parâmetros básicos dos plasmas também foram avaliados em função de P.

4.1.1 - Parâmetros de Plasma

O efeito da potência de excitação nos parâmetros de plasma foi investigado utilizando-se uma sonda de Langmuir. Para a aquisição de dados, um resistor de 200 k Ω foi associado, em série, com a sonda. A queda de potencial nos dois terminais do resistor foi monitorada enquanto a polarização da sonda foi variada entre -20 e +50 V. Esta variação foi manual, mas o tempo de coleta de dados não foi superior a 15 s. As tensões foram registradas nos dois canais de um osciloscópio. Através da diferença de potencial entre os terminais do resistor, pôde-se determinar a corrente no circuito e construir as curvas características de corrente *versus* tensão.

A partir delas, determinou-se a temperatura média dos elétrons, T_e , mostrada na Fig.4.1.1 em função de P . O aumento da potência induz crescimento na energia térmica dos elétrons. Este aumento é de mais de 20 vezes quando a potência é variada entre 25 e 150 W.

A temperatura, ou equivalentemente, a energia média dos elétrons do plasma é de fundamental importância para os resultados obtidos em tais processos. Tanto a geração quanto a manutenção de uma descarga luminescente dependem de colisões inelásticas entre elétrons e espécies do gás. A energia depositada nestes impactos pode ser suficiente para modificar a configuração interna de átomos e moléculas, causando fragmentações moleculares, ionizações e excitações. Entretanto, a energia dos elétrons não é o único fator relevante. Sua densidade também desempenha papel marcante nos resultados obtidos.

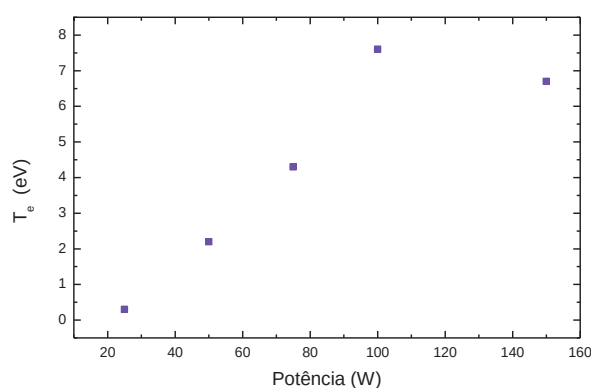


Fig.4.1.1 – Temperatura média dos elétrons do plasma em função da potência de excitação da descarga.

Analisando-se o gráfico da Fig.4.1.2, que mostra a densidade média de elétrons do plasma, n_e , em função de P , nota-se tendência de queda. Aumentando-se P de 25 para 150 W produz diminuição de cerca de uma ordem de grandeza em n_e .

Na verdade, a proporção de espécies ionizadas na descarga é baixa (tipicamente 10^{-5} - 10^{-7}) comparada com a de radicais e espécies neutras [4.1.7]. Este fenômeno é devido às diferentes energias necessárias para se ionizar, excitar e fragmentar espécies químicas. A Tab.4.1.1 mostra as energias exigidas para ativação de algumas espécies.

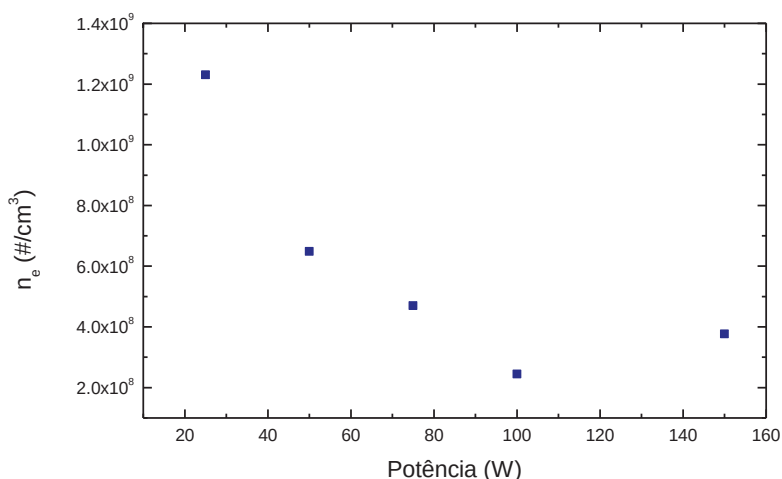


Fig.4.1.2 – Densidade média de elétrons em função da potência de excitação da descarga.

A energia necessária para ionizar o Ar é substancialmente maior que para ionizar moléculas orgânicas. Então, por uma perspectiva de energia, a proporção de íons derivados do acetileno é, muito provavelmente, maior que a de íons de Ar.

Trabalhos na literatura relatam que grupos $C_2H_2^+$ são os mais prováveis íons em plasmas de misturas de acetileno e Ar, empregados para a deposição de filmes do tipo diamante [4.1.8, 4.1.9]. A predominância de íons $C_2H_2^+$ em plasmas de baixa pressão (centésimos a décimos de Pa) é devida à menor energia exigida para a ionização direta do acetileno comparada com sua ionização dissociativa. Nos plasmas empregados no presente estudo, entretanto, o grau de decomposição do composto orgânico é maior visto que a pressão utilizada é de, no mínimo, uma ordem de grandeza maior (9,5 Pa). Assim, sucessivas fragmentações e recombinações do acetileno devem ocorrer produzindo espécies como C^+ e CH_x^+ . O estado metaestável de menor energia do Ar (11,5 eV) contribui efetivamente para a geração destas espécies através da ionização *Penning*.

Tab.4.1.1 – Energias de dissociação, excitação e ionização de algumas espécies.

Espécie	Energia de Dissociação (eV)	Energia de Metaestável (eV)	Energia de Ionização (eV)
He	-	19,80	24,60
Ar	-	11,5	15,80
Kr	-	9,90	14,00
Xe	-	8,32	12,10
H ₂	4,50	-	15,60
N ₂	9,80	-	15,50
O ₂	5,10	-	12,50
C – C	3,61	-	-
C = C	6,35	-	-
C – H	4,30		
CH ₄	-	-	12,60
C ₂ H ₂	-	-	11,40
C ₂ H ₄	-	-	10,50
C ₃ H ₆	-	-	11,50

Por uma perspectiva de massa, íons gerados a partir do acetileno são mais leves e, consequentemente, mais móveis que íons Ar⁺. Além disto, a grande diferença na reatividade do Ar⁺ e dos íons radicais (CH_x⁺, C⁺) faz com que o tempo de vida destes últimos seja muito menor. Radicais ionizados podem contribuir mais efetivamente para o bombardeamento de superfícies, devido à sua maior mobilidade, e para o processo de deposição, por sua maior reatividade. Além disto, pode haver recombinação entre íons radicais no próprio plasma. Grandes proporções destas espécies são então perdidas, reduzindo a densidade iônica do plasma. Considerando-se a condição de neutralidade de cargas, elétrons respondem prontamente a esta variação,

difundindo-se para as superfícies expostas ao plasma. Este fenômeno tende a equilibrar a proporção de espécies carregadas positiva e negativamente.

Com o aumento de P, a fração de íons radicais e, consequentemente, de elétrons perdidos deve aumentar como consequência da maior taxa de crescimento do filme. A queda na densidade do plasma torna a energia média dos portadores maior.

Uma maneira de se avaliar o efeito da diminuição de n_e e do aumento de T_e na reatividade do plasma é através de sua atividade ou densidade de energia, A, definida [4.1.10] como:

$$A = n_e \cdot \bar{E}$$

onde $\bar{E}$ representa a energia média dos elétrons do plasma. A Fig.4.1.3 mostra o comportamento de A em função de P. Muito embora haja queda na densidade eletrônica, o crescimento da energia dos elétrons compensa tal efeito, de forma que a atividade cresce com P.

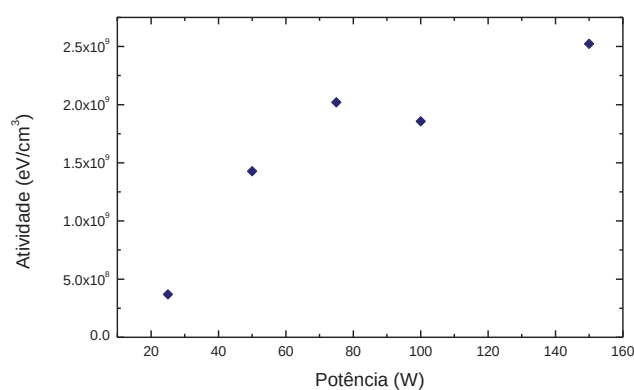


Fig.4.1.3 – Atividade do plasma em função da potência de excitação.

O potencial de plasma, V_P , é apresentado na Fig.4.1.4 em função de P. Este potencial surge devido à diferença de mobilidade entre elétrons e íons do plasma. Espécies mais rápidas difundem-se com maior facilidade e são perdidas para as paredes do reator. Há desequilíbrio entre a densidade de

portadores positivos e negativos, gerando uma diferença de potencial entre o plasma e as superfícies a ele expostas. Isto mostra que a condição de neutralidade de carga não ocorre de fato nestes processos. Existe uma condição de equilíbrio na qual a densidade iônica é maior e o plasma é positivo com relação a todas as outras entidades presentes.

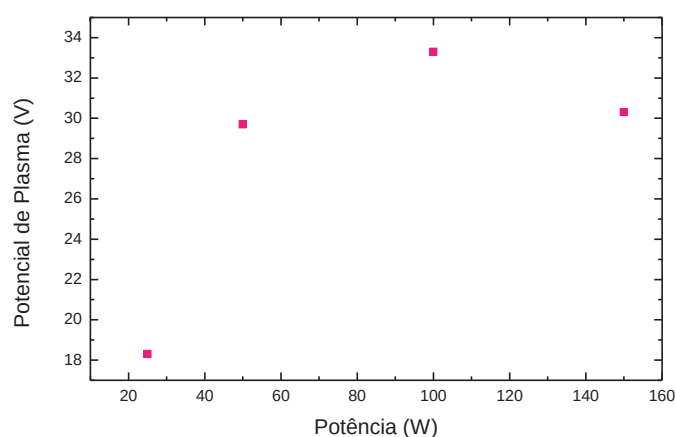


Fig.4.1.4 – Potencial de plasma em função de P.

Como uma tendência geral, há crescimento em V_p com P, revelando que a diferença na densidade de cargas positivas e negativas cresce com P.

A partir dos resultados obtidos nesta seção pode-se dizer que o aumento da potência torna o plasma mais reativo e, portanto, os processos de excitação e fragmentação de ligações químicas, mais efetivos. Como espécies provenientes do acetileno (C, CH, CH₂, etc.) exigem energias de ionização menores, o processo mais favorecido nestes plasmas é a ionização dissociativa da molécula de acetileno. A perda destas espécies devido à sua alta reatividade, explica a diminuição na densidade de íons e consequentemente de elétrons do plasma com P. A ionização do argônio ocorre através de colisões com espécies com energias maiores que 16 eV, cuja densidade na descarga é mais baixa que a de elétrons menos energéticos. Entretanto, com o aumento de P, a proporção de íons de argônio na descarga deve crescer.

4.1.2 -Espectroscopia de Emissão Óptica – Método Actinométrico

Utilizando o método actinométrico [4.1.11, 4.1.12], as concentrações relativas das espécies CH e H na fase plasma foram determinadas em função da potência de excitação. Argônio, empregado para a diluição do composto orgânico, foi utilizado como actinômetro nesta etapa do trabalho. Os comprimentos de onda das espécies analisadas são apresentados na Tab.4.1.2.

Tab.4.1.2 – Espécies químicas analisadas por espectroscopia de emissão óptica dos plasmas e seus respectivos comprimentos de onda.

Espécie	λ (Å)
Ar	4300, 4876
CH	4314
H	4861

A Fig.4.1.5 mostra as linhas de emissão óptica de plasmas de Ar (6,7 Pa; 75 W) e da mistura argônio-acetileno empregada para a deposição dos filmes (9,5 Pa; 150 W). O argônio apresenta várias linhas de emissão na faixa de comprimentos de onda investigada. A identificação da banda proveniente da espécie orgânica torna-se bastante direta quando os espectros da Fig.4.1.5 são comparados: há surgimento de uma banda associada ao CH (~ 4314 Å) no espectro do plasma que contém acetileno.

Em virtude da proximidade com a banda em 4314 Å, a linha do argônio utilizada nesta etapa foi a que aparece ao redor de 4300 Å. O limiar de excitação desta transição é próximo ao da espécie CH (4314 Å), suprimindo assim as exigências do método actinométrico [4.1.13]. Portanto, os resultados que serão apresentados podem ser tomados como tendências das concentrações relativas das espécies químicas da descarga.

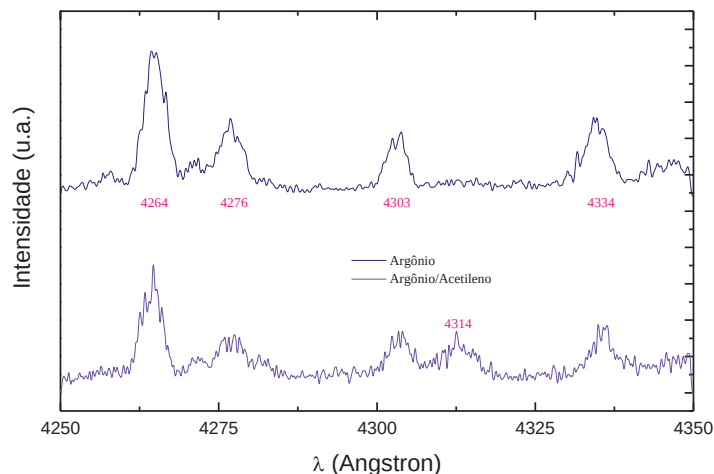


Fig.4.1.5 – Linhas de emissão óptica de plasmas de radiofrequência de argônio (75 W; 6,7 Pa) e de acetileno e argônio (150 W; 9,5 Pa).

A Fig.4.1.6 mostra a intensidade relativa de emissão do argônio, I_A , em função da potência de excitação do plasma. De uma maneira geral há aumento em I_A com o aumento de P .

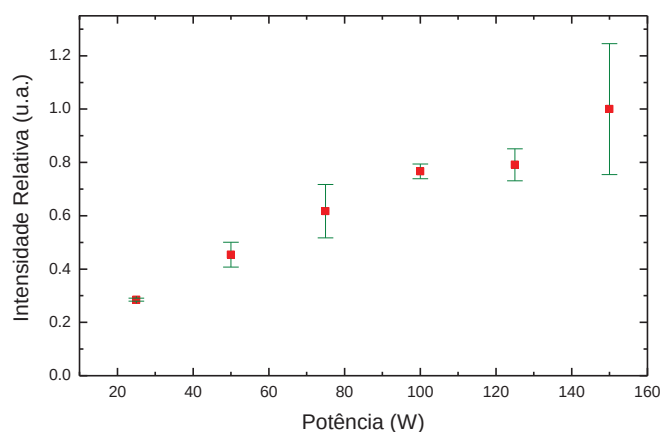


Fig.4.1.6 – Intensidade de emissão óptica do argônio em função da potência de excitação de plasmas de misturas de acetileno e argônio.

Conforme mencionado na revisão teórica, a intensidade de emissão óptica do actinômetro é proporcional à eficiência de excitação, η_A , visto que a proporção de argônio no estado fundamental é constante. Portanto, variações na intensidade do actinômetro refletem variações na função distribuição de

energia dos elétrons, o que equivale a variações na densidade média e/ou energia média dos elétrons. Pode-se então, através do comportamento de I_A , identificar variações na atividade do plasma [4.1.10].

A tendência de I_A na Fig.4.1.6 indica aumento na atividade, e está em concordância com os resultados obtidos pela sonda de Langmuir. Interpreta-se o crescimento na proporção de átomos de Ar em estados excitados como uma consequência da elevação de T_e (Fig.4.1.1).

A Fig.4.1.7 mostra a concentração relativa do grupo CH, $[CH]$, em função de P . A variação da potência de 25 para 150 W reduz $[CH]$ em 40%. De acordo com Yasuda [4.1.14], o produto primário em plasmas de acetileno são espécies CH, geradas pela ruptura da ligação tripla carbono-carbono. Grupos CH são então os precursores da formação de filmes e a diminuição de sua concentração indica que o aumento da atividade do plasma provoca maior grau de dissociação de espécies.

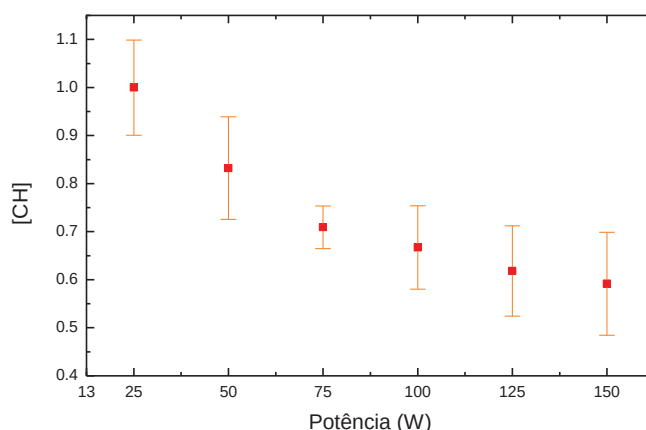


Fig.4.1.7 – Concentração relativa de espécies CH na descarga em função da potência de excitação.

A diminuição na concentração de CH na fase plasma não significa, entretanto, que haja diminuição na taxa de deposição dos filmes, R . Na verdade R é maior para maiores potências como pode ser constatado pelo gráfico da Fig.4.1.8. Este resultado indica que radicais CH não são os únicos ou principais precursores da formação dos filmes nos plasmas empregados neste trabalho. Conforme proposto anteriormente, novas fragmentações e recombinações podem ocorrer à medida que a descarga torna-se mais

reativa, produzindo outras espécies como C_x e C_xH_y , que também contribuem para o processo de deposição.

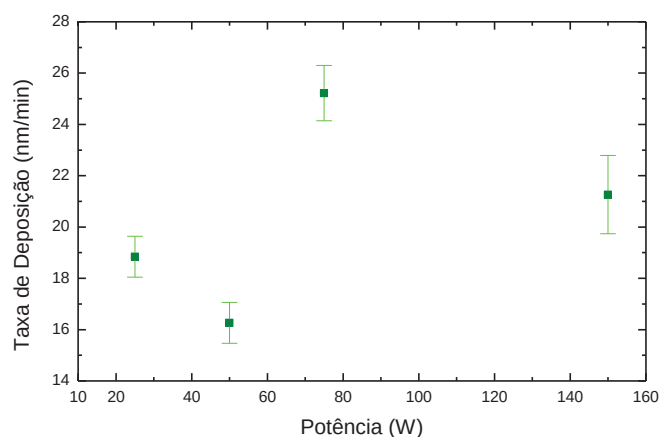


Fig.4.1.8 – Taxa de deposição dos filmes em função da potência de excitação da descarga.

Para se determinar com certeza as linhas de emissão óptica devidas ao H e ao Ar, espectros de plasmas de radiofrequência de hidrogênio (14,5 Pa; 100 W) e da mistura hidrogênio e argônio (14,5 Pa; 100 W) foram adquiridos entre 4800 e 4900 Å. Um típico exemplo é mostrado na Fig.4.1.9. Na faixa de comprimentos de onda investigada, nota-se o surgimento de uma linha em torno de 4861 Å devida ao hidrogênio. No espectro da descarga contendo a mistura de gases há também uma linha em 4876 Å, atribuída ao argônio.

Espectros como estes foram adquiridos para os plasmas de deposição. A concentração relativa de H na descarga, [H], foi determinada e os resultados são apresentados na Fig.4.1.10. Há aumento progressivo em [H] com P revelando que há, de fato, aumento no grau de fragmentação da molécula do monômero, conforme evidenciado pelos resultados de [CH].

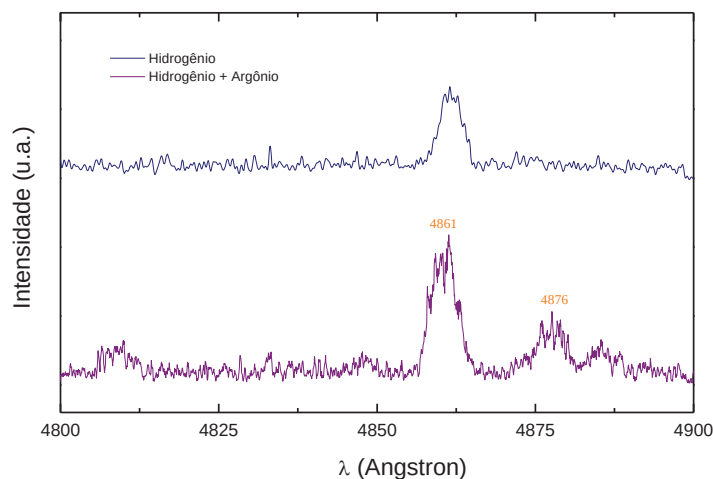


Fig.4.1.9 – Espectros de emissão óptica de plasmas de radiofrequência de hidrogênio (14,5 Pa; 100 W) e de misturas de hidrogênio e argônio (14,5 Pa; 100 W).

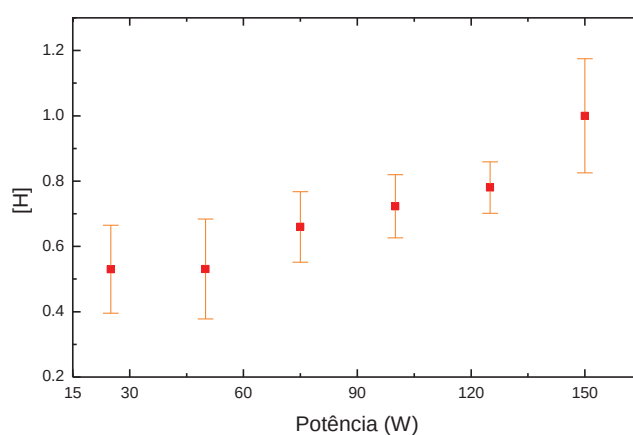


Fig.4.1.10 – Concentração relativa de H no plasma em função da potência de excitação da descarga.

De uma forma geral, todas as espécies formadas no plasma (íons, radicais livres, átomos e moléculas em estados neutros ou ativados) contribuem para o processo de deposição. Entretanto, a concentração de radicais livres na descarga é cerca de cinco a sete ordens de grandeza maior que a de íons [4.1.7]. Portanto, é razoável assumir que a deposição seja iniciada por radicais livres. Como estas espécies são reativas, elas aderem nas superfícies expostas ao plasma. Moléculas do monômero e outros

fragmentos reativos que se difundem na fase gasosa podem então reagir com os radicais primários resultando no crescimento de um filme.

A potência altera os mecanismos de deposição visto que a eficiência de fragmentação e ativação das espécies é modificada. O aumento na concentração de espécies reativas derivadas do acetileno aumenta o número de sítios para crescimento do filme. Aumenta-se a taxa segundo a qual a deposição ocorre, afetando a composição química e a estrutura do material sintetizado.

Além disto, a potência está diretamente relacionada com a tensão de autopolarização, V_b , que surge no porta-amstras. A modificação de V_b altera o bombardeamento do sólido em crescimento por íons positivos. Como consequência, propriedades tais como densidade, textura, e morfologia assim como propriedades que dependem da microestrutura do material como ópticas, elétricas e mecânicas, são diretamente afetadas.

4.1.3 - Propriedades Ópticas e Elétricas dos Filmes

Uma das primeiras modificações observadas nos filmes preparados com diferentes potências foi a mudança de cor. Enquanto para baixas potências filmes amarelados e mais transparentes foram obtidos, altas potências resultaram em filmes escuros e altamente brilhantes. A Fig.4.1.11 é uma foto de tais amostras.



Fig.4.1.11 – Imagem fotográfica de filmes depositados sobre lâminas de microscópio.

O aspecto brilhante dos filmes depositados com maiores potências fornece duas indicações importantes. A primeira delas é que a superfície possui alto grau de uniformidade. A segunda é que a intensidade de luz transmitida através da amostra, T , é menor visto que a intensidade refletida aumenta. T é definida como a intensidade incidente menos a refletida, R_{eff} , e a absorvida pelo material, A_{bs} , [4.1.15], ou seja:

$$T = 1 - R_{eff} - A_{bs}$$

A Fig.4.1.12 mostra os espectros de transmitância normalizados com relação ao de uma lâmina de vidro sem o filme. Para todas as amostras, há queda na intensidade de luz transmitida quando o comprimento de onda, λ , é diminuído. Entretanto, esta queda é mais pronunciada nos filmes preparados com maiores potências.

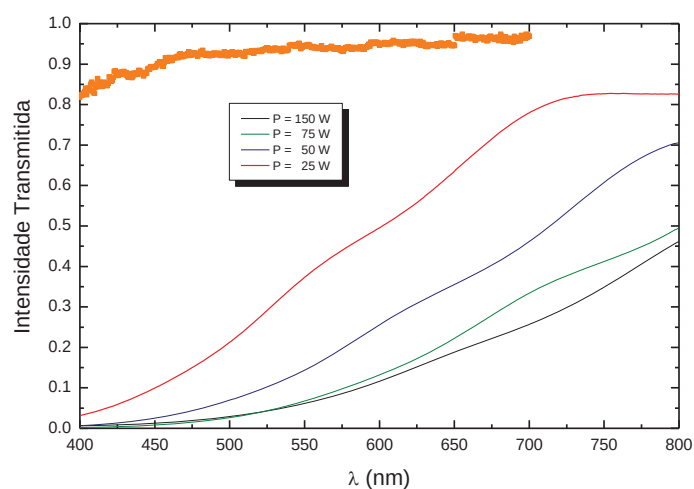


Fig.4.1.12 – Espectros de transmitância na região visível do espectro eletromagnético, de filmes depositados sobre lâminas de vidro de microscópio.

Muito embora haja indicações de aumento na refletância, o escurecimento do filme sugere que a queda na transmitância também possa ser devida ao aumento na absorção de luz pelo material. Para investigar mais detalhadamente tais aspectos, espectros de refletância foram adquiridos para tais amostras e são apresentados na Fig.4.1.13.

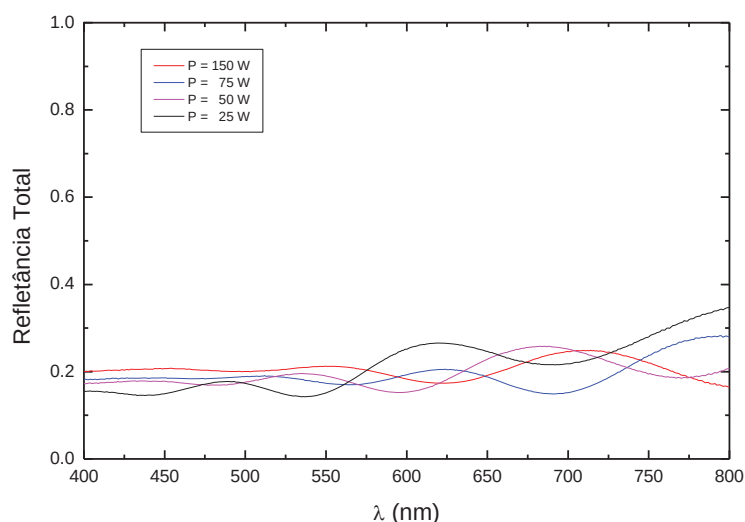


Fig.4.1.13 – Intensidade de luz refletida em função do comprimento de onda da radiação incidente.

Nota-se o surgimento de máximos e mínimos na intensidade refletida devido ao processo de interferência óptica entre a luz e o filme. Este fenômeno é normalmente observado em filmes cuja espessura é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz incidente. É interessante observar que variações complementares a estas são observadas nos espectros da Fig.4.1.13. Para a região de maior energia do espectro (λ menor que 500 nm), onde a intensidade das franjas de interferência é acentuadamente diminuída, observa-se de fato, aumento na refletividade dos filmes com P.

A partir da transmitância e refletância dos filmes, o coeficiente de absorção óptica, α , foi calculado. A Fig.4.1.14 mostra os resultados obtidos. Aumentando-se P resulta em filmes cada vez mais absorvedores de luz, conforme previsto pelo escurecimento das amostras. Com estes resultados pode-se então atribuir a queda na transmitância ao aumento na intensidade de luz refletida e na absorvida pelo filme.

O *gap* óptico, E_G , tomado como o valor de energia para o qual α corresponde a 10^4 cm^{-1} , foi determinado a partir das curvas da Fig.4.1.14. O comportamento de E_G com P é mostrado na Fig.4.1.15. Observa-se queda em E_G de 2,0 para 1,3 eV quando a potência é aumentada de 25 para 150 W. Este resultado indica que a energia necessária para promover transições eletrônicas no material decresce progressivamente com P.

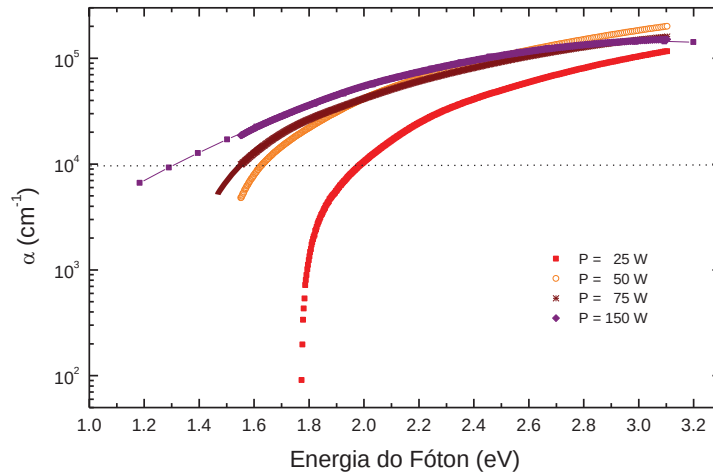


Fig.4.1.14 – Coeficiente de absorção óptica dos filmes em função da energia da luz incidente.

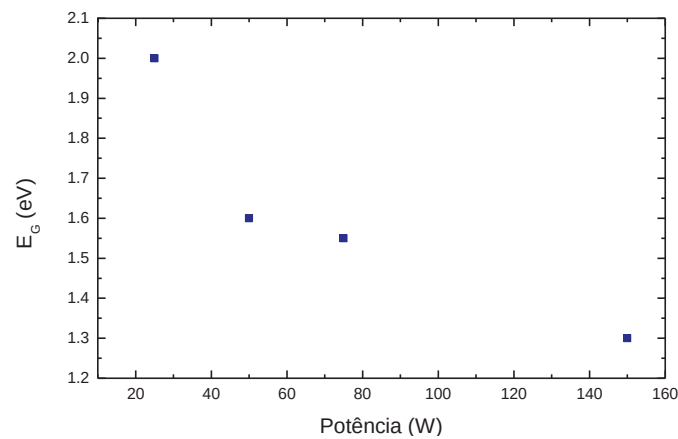


Fig.4.1.15 – Gap óptico dos filmes em função de P.

Outra propriedade investigada foi a resistividade elétrica de superfície das amostras, ρ , apresentada na Fig.4.1.16 em função de P. Como pode ser observado, a resistividade elétrica é uma propriedade fortemente afetada pela potência de excitação da descarga: ρ diminui em até 2 ordens de grandeza quando P é variada entre 25 e 150 W. Esta tendência está de acordo com os resultados obtidos nas propriedades ópticas e pode ser interpretado como se segue.

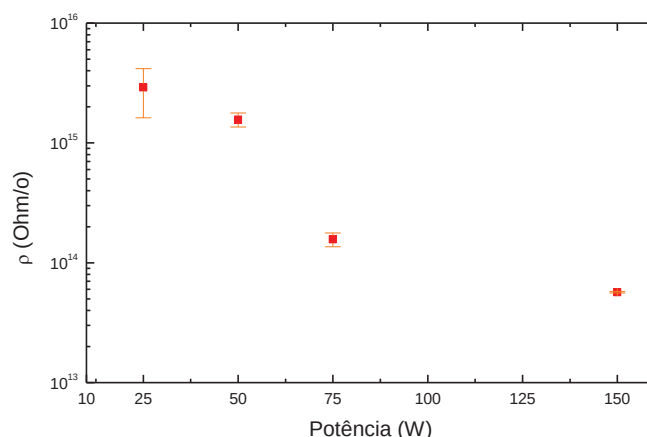


Fig.4.1.16 – Resistividade elétrica de superfície dos filmes em função da potência do plasma.

A potência de excitação do plasma afeta as propriedades dos filmes devido à forte dependência entre os parâmetros de plasma e P. Com o aumento da energia dos elétrons diminui-se a proporção de CH disponível para a deposição, alterando os mecanismos segundo os quais a deposição ocorre.

Além disto, o aumento da potência de excitação altera o potencial de autopolarização das amostras, V_b , conforme mostrado na Fig.4.1.17. Na faixa de potência empregada neste estudo, V_b varia entre -50 e -540 V. Isto representa uma modificação acentuada na energia entregue à camada em crescimento por bombardeamento iônico e tem implicações importantes nas propriedades do material resultante.

O bombardeamento iônico promove liberação de espécies mais fracamente conectadas ao sólido, neste caso H ou grupos contendo H. A energia de ligação desta espécie é mais baixa que a de ligações entre átomos de C que podem estabelecer até quadro conexões. Além da emissão de H, a deposição de energia por colisões iônicas fornece maior grau de mobilidade para as espécies presentes, permitindo melhor conformação estrutural. A deposição ocorre a nível atômico e molecular, resultando em estruturas com maior grau de ordenação. Esta é uma das razões pelas quais há aumento na refletividade dos filmes com P.

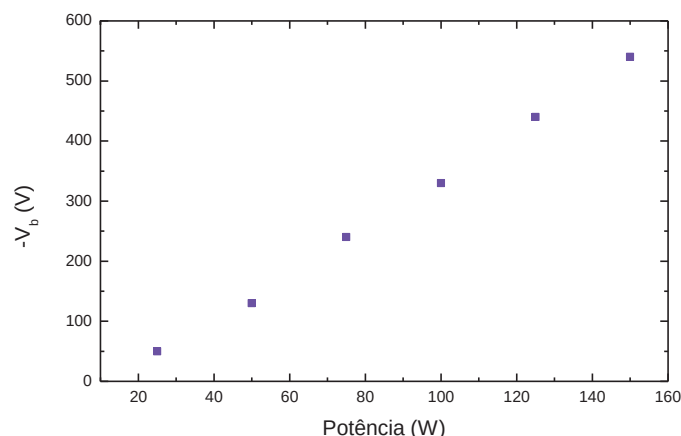


Fig.4.1.17 – Tensão de autopolarização em função da potência de excitação do plasma.

A liberação de H pelo bombardeamento iônico tem outro aspecto importante. Ela afeta não somente a composição química da camada em crescimento como também da fase plasma. Assim, a dehidrogenação, causada pelo bombardeamento iônico, pode contribuir com o aumento na concentração de H na fase plasma, conforme constatado na Fig.4.1.10.

O nível de bombardeamento iônico do filme durante o seu crescimento define a estrutura do material sintetizado. Dependendo da energia entregue ao substrato, os filmes podem ser diferentemente caracterizados. Bombardeamentos com baixas energias (< 20 eV), proporcionam filmes moles, com alta concentração de H e baixa densidade caracterizados como materiais poliméricos [4.3.16]. Para médias energias, (> 20 eV) o filme contém menos H e maior proporção de hibridização sp^3 , é mais duro e denso e conhecido como DLC (*Diamond -Like Carbon*) ou carbono amorfo hidrogenado ($a-C:H$) [4.1.16]. Já para maiores energias de bombardeamento, a concentração de H é ainda mais diminuída e a fração de ligações de carbono sp^2 aumenta sensivelmente. O filme resultante é caracterizado como grafítico.

De modo a identificar em que categoria os filmes preparados neste trabalho se encaixam, espectroscopia Raman foi empregada. Na verdade, espectroscopia Raman é uma técnica poderosa para análise de filmes de C devido a sua capacidade de detectar diferentes tipos de ligações e avaliar o tamanho de fases [4.1.17].

A Fig.4.1.18 mostra os espectros Raman das amostras preparadas com diferentes potências. Pela deconvolução da banda característica em duas Gaussianas, obteve-se um pico entre 1520 e 1540 cm^{-1} e um ombro em torno de 1320 cm^{-1} . O primeiro deles, denominado banda G, é associado com vibrações simétricas de ligações C=C no plano basal do grafite, e portanto, a ligações do tipo sp^2 [4.1.18]. O segundo, chamado de banda D, é atribuído à desordem no ângulo da ligação na estrutura grafítica, induzida pela conexão de átomos de C através de ligações sp^3 . A ausência de ordem à longa distância nos micro domínios grafíticos também contribui com a intensidade da banda D [4.1.19]. Espectros com estas características são típicos de filmes do tipo diamante [4.1.20].

A inclinação observada no espectro da amostra preparada com 25 W é associada com o surgimento de luminescência e indica a formação de estrutura tipo-polimérica com maior teor de hidrogênio [4.1.21]. Este resultado corrobora a menor concentração de H na fase plasma (Fig.4.1.10) para menores potências, indicando que a sua liberação pelo bombardeamento iônico é, de fato, um dos mecanismos responsáveis pelo comportamento de [H] obtido neste trabalho.

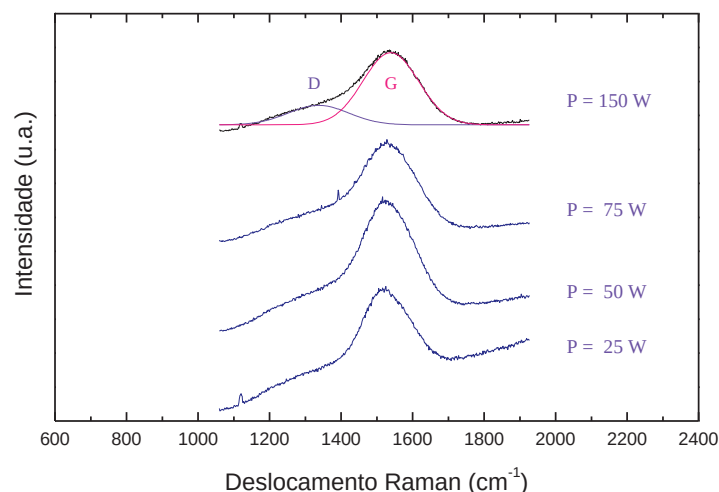


Fig.4.1.18 – Espectros Raman de filmes preparados com diferentes potências.

A intensidade, o número de onda e a largura dos picos dos espectros da Fig.4.1.18 foram coletados e são apresentados na Tab.4.1.3. Como a sensibilidade da banda D em espectros Raman é de 50 a 230 vezes menor

que da G [4.1.22], a comparação direta entre as intensidades torna-se sem sentido. Sabe-se, entretanto, que o deslocamento da banda G para maiores números de onda está relacionado com o crescimento da concentração de C com hibridização sp^2 [4.1.23]. A partir dos dados apresentados na Tab.4.1.3, pode-se dizer que a proporção de estados sp^2 cresce com o aumento da potência.

Tab.4.1.3 – Número de onda, largura a meia altura e intensidade das bandas G e D dos espectros dos filmes apresentados na Fig.4.1.18.

Potência (W)	Posição (cm^{-1})		Largura (cm^{-1})		Intensidade	
	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G
25	1305	1524	247	159	280	1207
50	1325	1529	122	185	246	1573
75	1325	1531	161	186	247	1259
150	1340	1540	207	182	288	1058

Outro parâmetro que fornece indicações sobre a microestrutura do material é a razão entre as intensidades das bandas D e G, sp^3/sp^2 . Sabe-se que a fração sp^3/sp^2 é proporcional ao quadrado do tamanho de grão dos domínios grafíticos. [4.1.24].

A Fig.4.1.19 mostra o comportamento da razão sp^3/sp^2 para os filmes investigados neste estudo. Variando-se P entre 25 e 50 W produz queda em sp^3/sp^2 que volta a crescer quando P é aumentada além de 50 W. Isto significa que as dimensões dos precipitados grafíticos cresce para potências acima de 50 W.

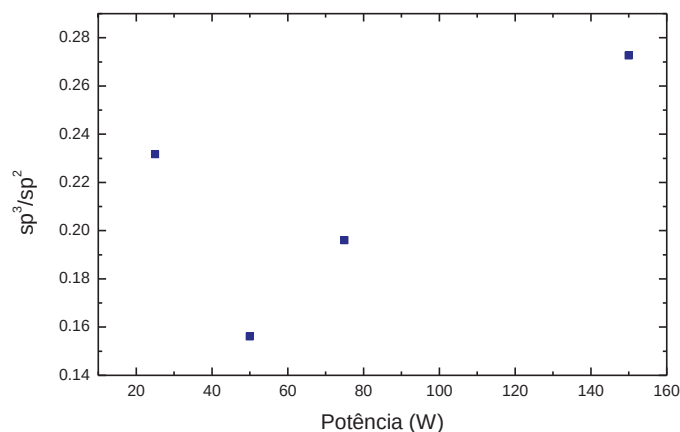


Fig.4.1.19 – Razão entre as intensidades das bandas D e G dos espectros dos filmes em função da potência de excitação da descarga.

Tanto o aumento na concentração como no tamanho dos centros grafíticos pode ser atribuído ao aumento na energia transferida ao sólido por impactos iônicos e à elevação da temperatura da amostra pelo bombardeamento excessivo [4.1.25, 4.1.26]. Há formação de núcleos sp^3 , mas estes são decompostos pela deposição contínua de energia, favorecendo sua reorganização em centros sp^2 .

A obtenção de filmes DLC a partir de processos de plasma é explicada pelo modelo de subimplantação [4.1.27, 4.1.28], que pressupõe a deposição de energia em regiões próximas da superfície do sólido, por radicais ionizados ($C_xH_y^+$, CH_x^+ , C_x^+). De acordo com esta teoria, a formação de núcleos sp^3 ocorre quando a energia da espécie iônica incidente é suficiente para mover átomos com baixas energias de deslocamento, isto é, átomos de carbono com hibridização sp^2 , mas é insuficiente para remover átomos com hibridização sp^3 . Nestes casos, o aumento na densidade de ligações sp^3 estabiliza esta configuração com relação à sp^2 [4.1.29]. Portanto, a energia das espécies iônicas que são subimplantadas é de fundamental importância para a formação de estados sp^3 .

Os dados da Fig.4.1.19 revelam que o filme DLC com maior concentração de ligações de C tetraedral foi obtido nas deposições com 50 W. Tem sido proposto na literatura que filmes DLC com altas proporções de estados sp^3 são obtidos quando a energia, por íon de C depositado, está entre 100 e 200 eV [4.1.25, 4.1.30].

A Fig.4.1.20 apresenta a energia cinética dos íons, E_a , em função da potência empregada. Considerando-se a pressão de gases utilizada neste estudo, E_a foi calculada como:

$$E_a = eV_b + V_p$$

onde e é a carga do elétron, V_b o potencial de autopolarização e V_p o potencial de plasma.

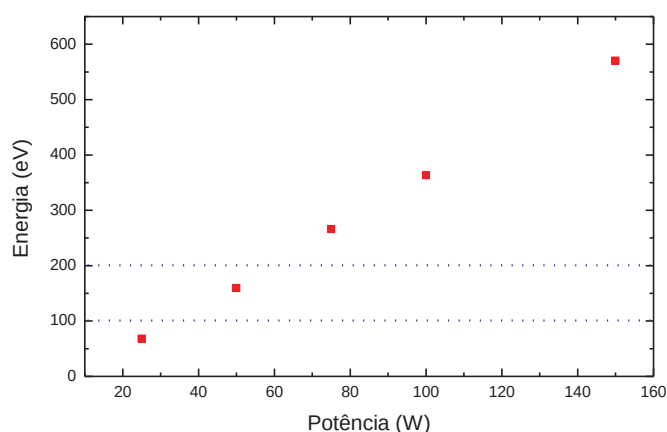


Fig.4.1.20 – Energia dos íons considerando-se o potencial de plasma e a tensão de autopolarização para cada potência utilizada.

Analisando-se os resultados da Fig.4.1.20 nota-se que somente os plasmas excitados com 50 W geram íons na faixa de energia entre –100 e – 200 eV. Portanto, os filmes preparados com 25 W ($E_a \sim 70$ eV) possuem maior caráter polimérico e os preparados com potências maiores que 50 W ($E_a \geq 270$ eV) maior teor grafítico.

Deve-se enfatizar ainda que o modelo de subimplantação é consistente com a queda na densidade iônica e eletrônica do plasma. Íons radicais (C^+ , CH_x^+), gerados a partir da fragmentação do acetileno, contribuem efetivamente para a obtenção de filmes DLC. Com o aumento da taxa de deposição (Fig.4.1.8), proporções cada vez maiores destas espécies são consumidas, contribuindo para a diminuição na densidade iônica e consequentemente eletrônica do plasma.

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman, permitem também entender as propriedades do material resultante. A variação na proporção de estados sp^3 e sp^2 afeta diretamente as propriedades ópticas dos filmes. Estados sp^2 induzem ligações π na estrutura do sólido. A separação entre os níveis de energia π -ligantes e π^* -antiligantes é menor que a de ligações σ dos estados sp^3 . Assim, o aumento na proporção de ligações de carbono sp^2 induz estados de energia intermediários na configuração eletrônica de *gap*, diminuindo a energia necessária para promover transições eletrônicas.

Em materiais metálicos, a absorção de luz, uma onda eletromagnética, induz correntes alternadas na superfície do metal. Quando os elétrons vibram, esta radiação é imediatamente reemitida. Este fenômeno é o responsável pela alta reflexão e brilho apresentado por metais. Pela mesma razão, grafite cristalino apresenta aspecto brilhante [4.1.31]. Então, o brilho metálico dos filmes preparados com maiores potências pode ser atribuído ao aumento na concentração de elétrons na superfície induzido pelas ligações de carbono C=C.

A queda na resistividade elétrica dos filmes corrobora a interpretação proposta para as propriedades ópticas. A condutividade elétrica é dependente da mobilidade e da concentração de portadores de carga no material [4.1.31]. O aumento na proporção de estados sp^2 aumenta a concentração de elétrons π na estrutura do filme. Tais elétrons são delocalizados e, desta forma, agem como portadores de carga no material. Portanto, a queda na resistividade elétrica de superfície dos filmes pode ser apontada como uma consequência do aumento na concentração de portadores de carga, induzido pelo aumento na fração de carbono grafítico na estrutura do filme.

4.1.4 - Conclusões

A estrutura e as propriedades de filmes depositados a partir de misturas de argônio e acetileno são fortemente afetadas pela potência empregada na excitação da descarga. Isto ocorre devido à forte interdependência entre os parâmetros de plasma e P. O aumento na temperatura média dos elétrons e a diminuição em suas densidades, afetam a densidade de energia do plasma e, portanto, o grau de fragmentação de

ligações químicas, excitações e ionizações. Tais modificações são diretamente refletidas na composição química da descarga.

A potência também afeta o processo de bombardeamento iônico do sólido em virtude da variação da tensão de autopolarização. Quando a energia entregue ao filme cresce, a emissão de espécies fracamente conectadas à estrutura aumenta. Há diminuição na proporção de H e aumento na fração de estados sp^2 . Foi constatado que nas condições de deposição utilizadas, os filmes podem ser caracterizados como DLC. Dentre as potências empregadas, a que proporcionou maior fração de hibridização sp^3 foi 50 W. Nestas condições o filme é relativamente transparente e apresenta elevada resistividade elétrica de superfície.

Optical and Electrical Properties of Polymerizing Plasmas and Their Correlation with DLC Film Properties

Elidiane C. Rangel,^{1,4} Nilson C. da Cruz,¹ Milton E. Kayama,² Rita C. C. Rangel,² Nazir Marins,³ and Steven F. Durrant¹

Received March 4, 2004; accepted May 5, 2004

Diamond-like carbon (DLC) films were grown from radiofrequency plasmas of acetylene-argon mixtures, at different excitation powers, P . The effects of this parameter on the plasma potential, electron density, electron temperature, and plasma activity were investigated using a Langmuir probe. The mean electron temperature increased from about 0.5 to about 7.0 eV while the mean electron density decreased from about 1.2×10^8 to about $0.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ as P was increased from 25 to 150 W. Both the plasma potential and the plasma activity were found to increase with increasing P . Through actinometric optical emission spectroscopy, the relative concentrations of CH, [CH], and H, [H], in the discharge were mapped as a function of the applied power. A rise in [H] and a fall in [CH] with increasing P were observed and are discussed in relation to the plasma characteristics and the subplantation model. The optical properties of the films were calculated from ultraviolet-visible spectroscopic data, the surface resistivity was measured by the two-point probe method. The optical gap, E_g , and the surface resistivity, ρ_s , fall with increasing P . E_g and ρ_s are in the ranges of about 2.0–1.3 eV and 10^{14} – $10^{16} \Omega/\square$, respectively. The plasma power also influences the film self-bias, V_b , via a linear dependence, and the effect of V_b on ion bombardment during growth is addressed together with variation in the relative densities of sp^2 and sp^3 bonds in the films as determined by Raman spectroscopy.

KEY WORDS: optical emission spectroscopy; electron density; electron temperature; diamond-like carbon; optical gap; electrical resistivity.

¹Laboratório de Plasmas Tecnológicas, Universidade Estadual Paulista, Av. Três de Março, 511-18087-180-Sorocaba, SP, Brazil.

²Laboratório de Plasmas, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Avenue Dr. Arlindo Pereira da Cunha, 333 12516-410 Guaratinguetá, SP, Brazil.

³Laboratório de Deposição a Vapor Químico, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, Avenue Shishima Hifumi, 2911 Urbanova, 12244-000 São José dos Campos, SP, Brazil.

⁴To whom correspondence should be addressed; e-mail: elidiane@sorocaba.unesp.br.

1. INTRODUCTION

Much has been discovered about the effect of the parameters used in chemical vapor deposition, such as the pressure of the gases, the applied power, the deposition time, and the temperature of the substrates, on the properties of DLC films.^{1–6} Relatively little is known, however, about the basic mechanisms that lead to film formation. A better understanding of such processes is possible via investigation of how the experimental parameters are related to the fundamental plasma variables (mean temperature and density of the electrons, plasma potential, etc.). A correlation between such data with those obtained from the solid phase may be of great value in understanding the complex mechanisms that occur in the plasma during deposition.

In this work, the effects of the applied power on the composition and fundamental parameters of acetylene-argon polymerizing plasmas were investigated. In addition, the electrical resistance and optical properties of the resulting material were studied, permitting correlations to be made between the plasma and film properties. Unlike most of the other literature on DLC films, the major emphasis of this study is on the relationships between the plasma and film properties.

2. EXPERIMENTAL

Briefly, radiofrequency discharges were excited at different powers, P , in a cylindrical (25.5-cm diameter) stainless-steel vacuum vessel fitted with cylindrical horizontal steel electrodes. Prior to each deposition, a base pressure of 10^{-3} Pa was obtained using a turbomolecular pump. For film deposition, acetylene and argon were fed to the chamber via precision mass flow controllers, producing a total pressure of 9.5 Pa. Argon was used as a diluent at a proportion of 70%. The excitation was provided by application of radiofrequency (13.56 MHz) power to the substrate holder while the upper electrode was earthed. In this positive ion bombardment mode films were grown on glass microscope slides placed on the lower electrode. The exciting power, supplied by a Tokyo-Hy-Power (RF-300) source, was varied in the range 25 to 150 W. Deposition times of 900 s were employed throughout.

A Langmuir probe constructed in-house was employed for the characterization of the intrinsic plasma parameters. The probe consists of a Pyrex tube of 8.3-mm diameter and 250-mm length. A tungsten wire of 0.5-mm diameter was used as the central conductor, in an insulating ceramic sleeve, and shielded with aluminum to minimize external interferences. The length of the wire exposed to the plasma was 10 mm, such that the total probe collecting area was $1.57 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

An LC filter synchronized to block the principal frequency (13.56 MHz) and the first harmonic of the radio-frequency source was coupled to the probe circuit.

A metal ring attached close to the tip of the probe, functioned as a compensation electrode. This electrode generates a charge of opposite sign to that of the probe, which compensates the oscillations induced by the radio-frequency.

The probe tip was placed in the region between the electrodes (~ 1 -cm from the driven plate). A 200-k Ω resistor was used in series with the probe. The fall in potential between the two terminals of the resistor was monitored while the probe polarization was varied from -20 to $+50$ V. The voltages were registered on a two-channel oscilloscope. Through the difference in potential between the terminals of the resistor, it was possible to determine the circuit current and construct current-voltage characteristics.

The actinometric optical emission spectroscopic technique,⁽⁷⁻⁹⁾ was employed to determine relative concentrations of CH and H species in the discharge and to delineate the plasma activity⁽¹⁰⁾ as a function of the applied discharge power.

The intensities of the optical emissions from species present in the discharge were measured using a system composed of a monochromator spectrometer, equipped with a photomultiplier and a data acquisition system. The Carl Zeiss (PGS-2) spectrometer has a focal length of 2 m. Its diffraction grating, with 651 lines/mm, has a reciprocal optical dispersion of about 7.0 Å/nm. The slit width may be selected in the range 0–300 μ m.

The optical signals in the range 3000–6500 Å captured by the monochromator are converted to electrical impulses by a Hamamatsu (R-1246) photomultiplier, fed by a Hamamatsu (C3830) DC supply. The signal generated by the photomultiplier is amplified by a Keithley Instruments (6517) electrometer and sent to a Tektronix (TDS 3032) digital oscilloscope. In addition to data capture in real time, the oscilloscope can record data to diskette.

The spectra used in this study were acquired in two wavelength intervals: (4250–4350 Å) where the emissions of CH and Ar fall, and (4800–4900 Å) where Ar and H emissions are observed. As the reciprocal linear dispersion is about 0.7 nm/mm and the slit width about 150 μ m, a resolution of about 0.10 nm was attained.

The optical absorption coefficient, α , was evaluated by the method proposed by Summote,⁽¹¹⁾ using transmittance and reflectance ultraviolet-visible spectra as well as the film thickness. The spectra were acquired in a Hitachi spectrometer in the range 400–700 nm and film thickness was measured in a Veeco Dektak3 profilometer.

The surface electrical resistivity of the films was measured in a Resistivity Test Fixture (model 8009) connected to an electrometer (model 6517), both from Keithley. In this instrument, two concentric ring electrodes are pressed against the surface of the sample. Via the electrometer, a potential difference is applied between the electrodes, and the electrical current generated is measured. As the geometrical characteristics of the electrodes are maintained constant, the instrument converts the value of the current into a surface resistance value.

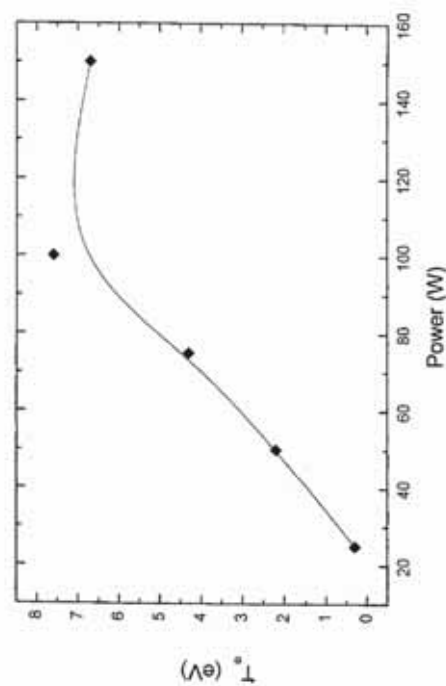


Fig. 1. Electron mean temperature in the plasma as a function of the applied discharge power.

To ensure correct comparisons between different samples, the measurements were performed applying the same voltage (500 V), electrification time (60 s) and environmental conditions (laboratory temperature and humidity).

Raman spectra were taken in a Renishaw Micro-Raman spectrometer, with argon excitation at 1514 nm. The frequency or equivalently, wavelength range analyzed was 900–1900 cm^{-1} .

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Plasma Characteristics

The electron mean temperature, T_e , is shown as a function of the applied power in Fig. 1. The increase in power increases the thermal energy of the electrons. This growth is by a factor greater than 20 when the power is varied from 25–150 W.

The temperature, or equivalently, the energy of the plasma electrons, is of fundamental importance for the results obtained in such processes. Both the generation and maintenance of a luminescent discharge depend on inelastic collisions between electrons and gas species. The energy deposited by these impacts may be sufficient to modify the internal configuration of atoms and molecules, causing molecular fragmentation, ionization, and excitation. The electron energy, however, is not the only relevant factor; the electron density also plays a key role.

Inspection of the graph shown in Fig. 2, which shows the electron mean density in the plasma, n_e , as a function of the applied power, reveals that n_e tends

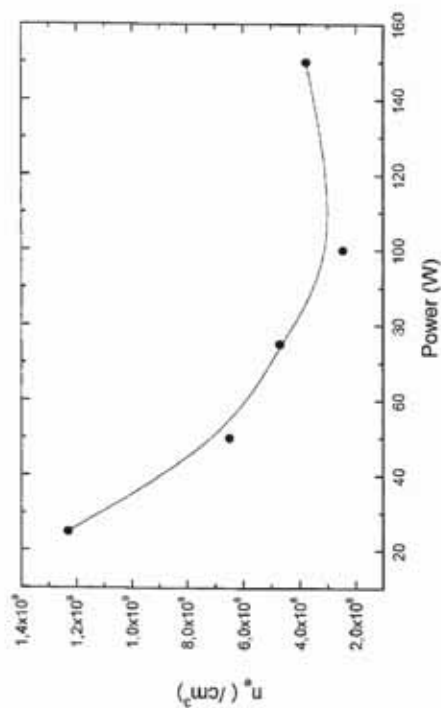


Fig. 2. Electron mean density as a function of the applied discharge power.

to fall as P increases. When P is increased from 25 to 150 W a reduction in n_e of about one order of magnitude is obtained.

The proportion of ionized species in the plasma is low compared with the number of radicals and neutral species.⁽¹²⁾ This phenomenon is caused by the different energies required for ionization, excitation, and fragmentation of the species in the plasma. Table I shows the activation energies of selected species.

Table I. Dissociation, Excitation and Dissociation Energies of Selected Species

Species	Dissociation energy (eV)	Metastable energy (eV)	Ionization energy (eV)
He	—	19.80	24.60
Ar	—	11.5	15.80
Kr	—	9.90	14.00
Xe	—	8.32	12.10
H ₂	4.50	—	15.60
N ₂	9.80	—	15.50
O ₂	5.10	—	12.50
C—C	3.61	—	—
C=C	6.35	—	—
C—H	4.30	—	—
CH ₄	—	—	12.60
C ₂ H ₂	—	—	11.40
C ₂ H ₄	—	—	10.50
C ₃ H ₆	—	—	11.50

Note. Table adapted from data in Ref.⁽¹³⁾

Analyzing the data of Table I, remember that the energy necessary to ionize Ar is substantially greater than is required to ionize organic molecules. These energy considerations suggest that the proportion of ions derived from acetylene is probably greater than that derived from Ar.

From the literature it is clear that $C_2H_2^+$ species are the most common ions found in plasmas of mixtures of acetylene and argon, used for the deposition of diamond-like films.^(14,15) The predominance of $C_2H_2^+$ in low-pressure (a few hundredths to tenths of a Pa) plasmas is due to the lower energy required for the direct ionization of acetylene compared with its dissociative ionization.

In the plasmas employed in the present study, however, the degree of decomposition of the organic compound is greater since the pressure used is at least an order of magnitude greater (9.5 Pa). Thus successive fragmentation and recombination of acetylene occur, producing species such as C^+ and CH^+ . The metastable state of Ar of lowest energy (11.5 eV) contributes effectively to the generation of these species through Penning ionization.

Considering particle mass, ions generated from acetylene are lighter and consequently more mobile than argon ions. In addition, the great difference in the reactivity of Ar^+ and of radical ions (CH_2^+ , C^+) makes the lifetime of the latter much shorter.

Owing to their greater mobility, radical ions may contribute more effectively to the bombardment of surfaces; owing to their greater reactivity they also contribute more to the deposition process. In addition, recombination between radical ions in the plasma may also occur. A large proportion of these species is thus lost, reducing the density of ions in the plasma. Considering the neutralization of charges, electrons respond promptly to this variation, diffusing to the surfaces exposed to the plasma. This phenomenon tends to equilibrate the proportion of positive and negative species.

When P is increased, the fraction of radical ions and therefore of electrons lost, increases as a result of the greater deposition rate. In this scenario, argon becomes the only stable nonconsumed ion, and the electron mean energy increases.

A method to evaluate the effect of the reduction of n_e and the increase in T_e on the plasma reactivity is through its activity, A , defined⁽¹⁶⁾ as:

$$A = n_e \bar{E}$$

where $\bar{E}$ represents the electron mean energy. Figure 3 shows the behavior of A as a function of P . Although there is a sharp fall in the electron density, the growth in the electron energy compensates this effect, such that the activity increases with increasing P .

The plasma potential, V_p , is represented in Fig. 4 as a function of P . The appearance of this potential is due to the difference in mobility between the electrons and ions in the discharge. Faster species, diffuse more readily and are lost to the reactor walls. This disequilibrium between the density of ions and

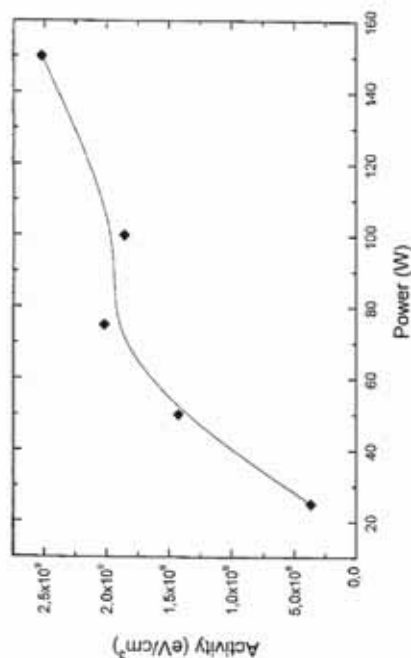


Fig. 3. Plasma activity as a function of the applied discharge power.

electrons generates a potential difference between the plasma and the surfaces exposed to it. This shows that charge neutrality is not attained indeed in these processes. An equilibrium state is established in which the ionic density is greater and the plasma sits at a positive potential with respect to its surroundings.

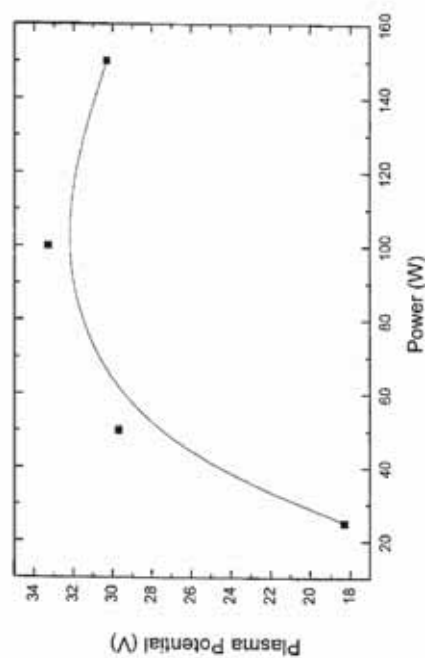


Fig. 4. Plasma potential as a function of the applied discharge power.

Table II. Chemical Species Determined by Optical Emission Spectroscopy of the Plasmas and Their Respective Wavelengths

Species	λ (Å)
Ar	4300, 4876
CH	4314
H	4861

Observation of Fig. 4 reveals that the general trend is growth in V_p with increasing P . This indicates that the difference in density of positive and negative charges in the plasma grows with increasing P .

An increase in applied power increases the reactivity of the plasma and therefore the effectiveness of the processes of excitation and rupture of chemical bonds. The ionization of argon occurs through collisions with species with energies greater than 16 eV, whose density in the discharge is much less than that of less energetic electrons. Species derived from acetylene, such as C, CH, CH₂, etc., have lower ionization energies than that of argon. Therefore, it is believed that the most favored process in these plasmas is dissociative ionization of the acetylene molecule. The loss of these species due to their high reactivity, leads to the reduction in the ion density and consequently of n_e with increasing P .

Employing the actinometric method,^(16,17) the relative concentrations of the species CH and H in the plasma were determined as a function of the applied power. Argon, employed to dilute the organic compound, was used as an actinometer. The wavelengths of the emissions of the species analyzed are presented in Table II.

Figure 5 shows optical emission lines from plasmas of argon (6.7 Pa; 75 W) and of acetylene-argon mixtures employed for the deposition of the films (9.5 Pa; 150 W). Argon presents various emission lines in the wavelength interval investigated. The identification of the band deriving from organic species is straightforward when the spectra of Fig. 5 are compared: a band associated with CH (~3414 Å) emerges in the spectrum of the plasma containing acetylene.

Owing to its position close to the band at 4314 Å, the argon line at 4300 Å was used for normalization. The energy threshold of this transition is close to that of the species CH (4314 Å), thus fulfilling the requirements for the successful use of actinometry.⁽¹⁸⁾ Thus, it was possible to obtain the trends in the concentrations of some of the chemical species in the discharge.

Figure 6 shows the relative emission intensity of argon, I_A , as a function of the applied plasma power. Generally, I_A increases with increasing P .

As is well known from the literature, the optical emission intensity of the actinometer is proportional to the excitation efficiency, η_A . Hence, variations in the intensity of the actinometer reflect variations in the electron energy distribution, which is equivalent to variations in the mean density or energy of the electrons

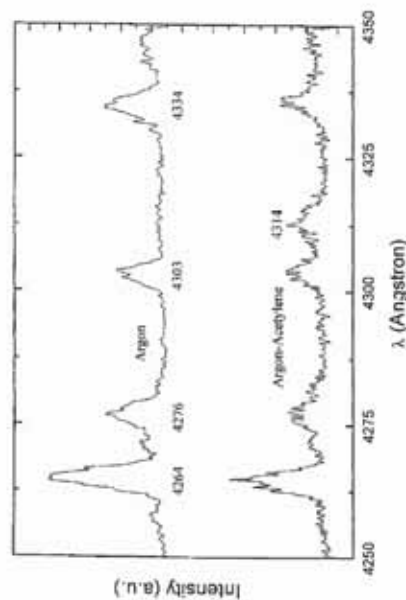


Fig. 5. Optical emission lines of radiofrequency plasmas of argon (75 W, 6.7 Pa) and of acetylene and argon (150 W, 9.5 Pa).

or both. Thus, from the behavior of I_A variations in the plasma activity may be detected.⁽¹⁰⁾

The increase in I_A shown in Fig. 6 implies an increase in the plasma activity in agreement with Langmuir probe measurements. Thus, the growth of the proportion

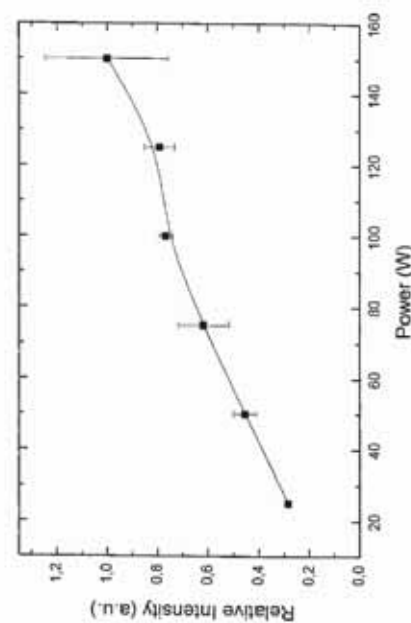


Fig. 6. Optical emission intensity of argon as a function of the excitation power of the plasmas of acetylene-argon mixtures.

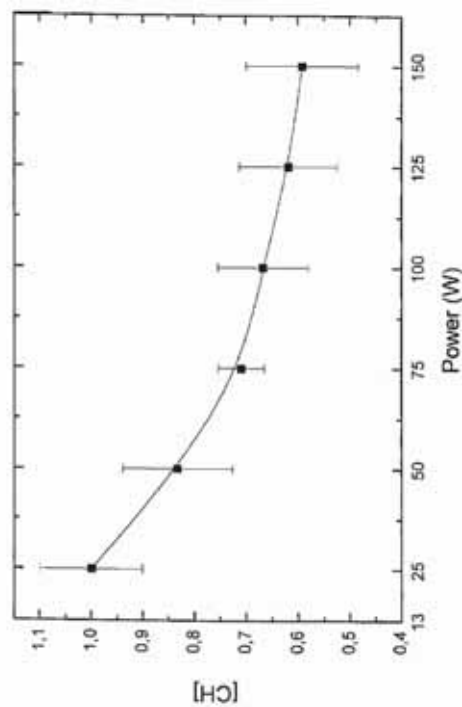


Fig. 7. Relative concentration of CH in the discharge as a function of the applied discharge power.

of argon atoms in excited states is attributed to the increase in the electron mean temperature of the plasma.

Figure 7 shows the relative concentration of CH groups, [CH], as a function of P . An increase in power from 25 to 150 W reduces [CH] by 40%. It reveals that the enhancement of the plasma activity, induces greater degree of fragmentation and recombination of species. According to Yasuda,⁽¹⁶⁾ the primary product in acetylene plasmas is CH, generated by the rupture of $C\equiv C$ bonds. The CH species are considered the precursors of film formation.

The reduction in [CH] however, does not imply that the film deposition rate, R , has decreased. In fact, as can be seen from the data of Fig. 8, R is greater at greater applied powers. This result indicates that CH is not the only or principal precursor for the formation of films in the plasmas employed in the present study.

As already mentioned, new fragmentations and recombinations may occur as the plasma becomes more reactive, producing other species such as C_x and CH_x , which also contribute to the deposition process.

From the spectra taken in the range 4800–4900 Å, the H line at 4861 Å was analyzed. The relative concentration of hydrogen, [H], was determined and the results are represented in Fig. 9 as a function of P . The increase in the proportion of hydrogen-containing species, such as CH_x , ought to reduce the proportion of atomic hydrogen in the discharge, but this is not observed; rather, there is a progressive increase in [H] with increasing P . Consequently, another mechanism

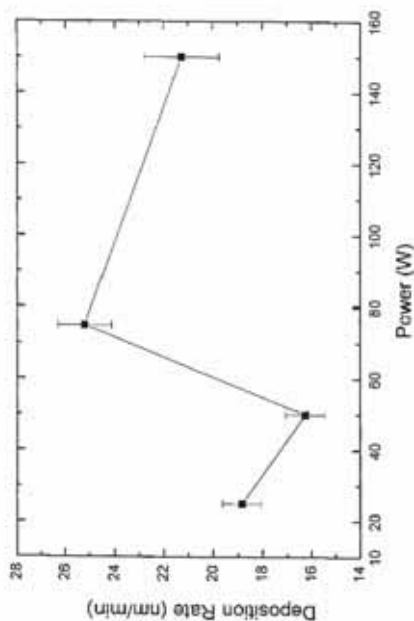


Fig. 8. Deposition rate of the films as a function of the applied discharge power.

must be at work during film deposition, whose influence is predominant over the proportion of hydrogen.

In general, all the species formed in the plasma (ions, free radicals, neutral atoms, and molecules) contribute to film formation. The concentration of free radicals, however, is about five or six orders of magnitude greater than that of ions.¹

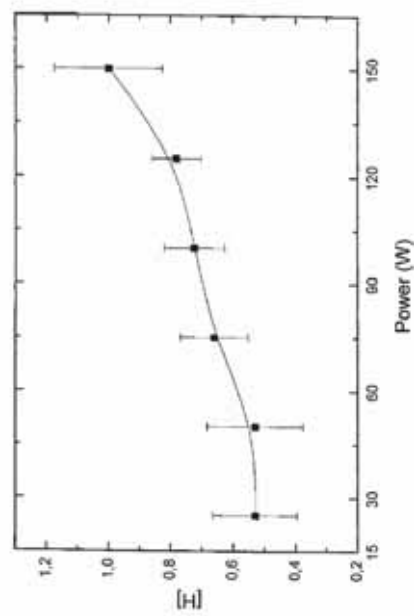


Fig. 9. Relative concentration of H in the plasma as a function of the applied power.

Therefore, it is reasonable to assume that deposition is begun by free radicals. As these species are abundant and reactive, they adhere to surfaces exposed to the plasma. Monomer molecules and other reactive fragments that diffuse in the gas phase may then react with the radicals adhering to surfaces, producing film growth.

A change in the applied power alters the deposition mechanisms since the fragmentation and activation efficiency of the plasma species is modified. The increase in the concentration of reactive species derived from acetylene increases the number of sites for film growth. The growth rate increases, modifying the chemical composition and structure of the synthesized material.

In addition, the power is directly related to the self-bias, V_b , which appears at the film-plasma interface. The modification of V_b alters the rate of bombardment of the growing solid by positive ions. Thus properties such as density, texture, and morphology as well as those that depend on the material microstructure, such as optical, electrical, and mechanical properties, are directly influenced.

3.2. Film Properties

One of the first changes observed in films prepared at different powers was a change in color. At low powers (yellow) more transparent films are produced, while high powers resulted in dark and shiny films. The shiny aspect of films deposited at higher powers allows two important conclusions to be drawn: first, the surface is highly uniform; second, the intensity of light transmitted through the film, T , is reduced since the reflected intensity increases.

The transmittance, T , is defined as the incident intensity minus that reflected, R_{eff} , and that absorbed by the material, A_{bs} ,⁽¹⁹⁾ i.e.

$$T = 1 - R_{\text{eff}} - A_{\text{bs}}$$

The transmittance of the films is shown in Fig. 10. The spectra are normalized in relation to a glass slide without a film. For all the samples, there is a fall in the intensity of transmitted light when the wavelength, λ , is decreased. This fall is more pronounced, however, for the films deposited at higher powers. While there are indications of an increase in the reflectance, the dark aspect of the films suggests that a fall in the transmittance may also be due to an increase in the proportion of light absorbed by the material. To investigate these possibilities, reflectance spectra were obtained using the spectrophotometer.

Figure 11 shows R_{eff} as a function of λ for different samples. Note the appearance of maxima and minima in the reflected intensity due to optical interference between the light and the film. This phenomenon is usually observed in films whose thickness is of a similar magnitude to the wavelength of the incident light. For the higher energy region of the spectrum (λ less than 5000 Å), where the intensity of the interference fringes is markedly reduced, an increase in the reflectivity of the films is indeed observed at higher P .

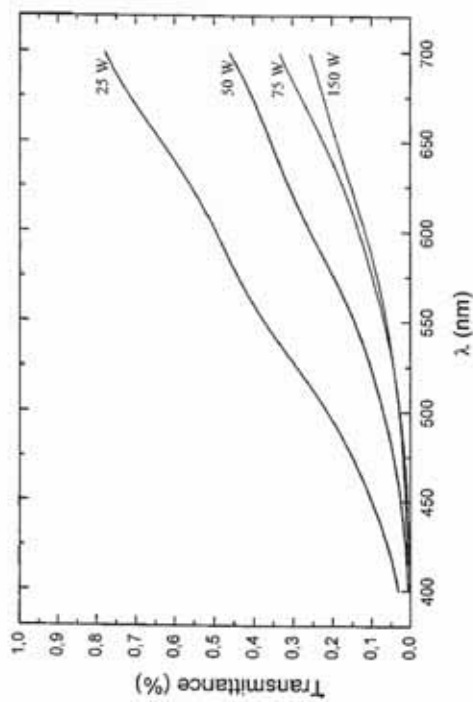


Fig. 10. Transmission spectra of films in the visible region.

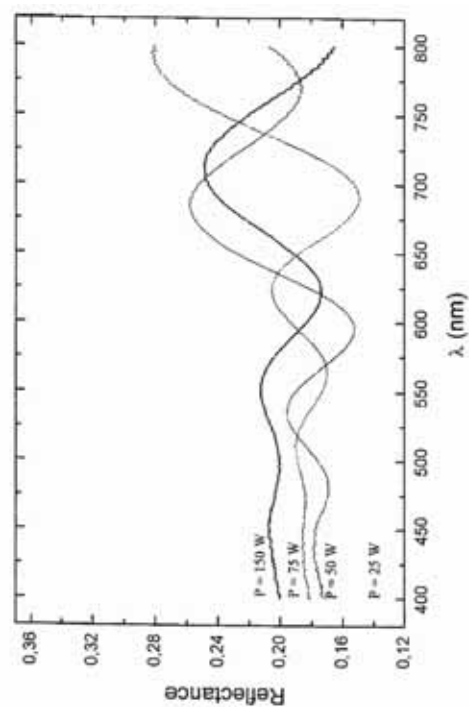


Fig. 11. Reflected light intensity as a function of the wavelength of the incident radiation.

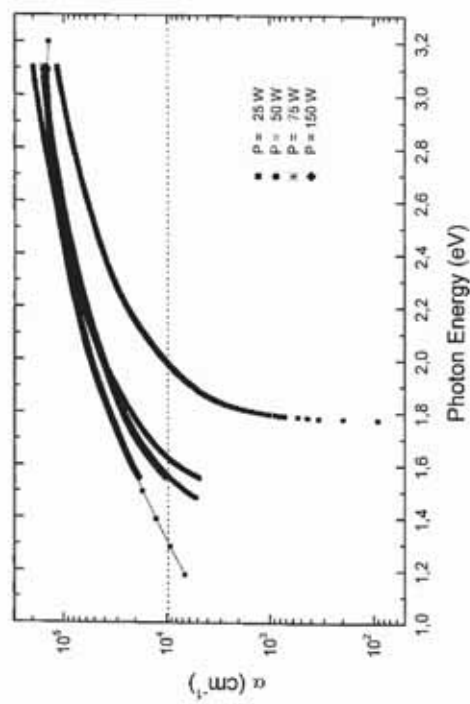


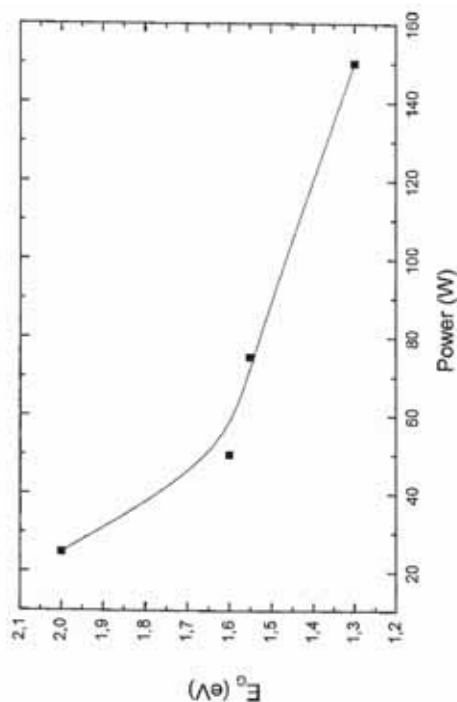
Fig. 12. Optical absorption coefficient of the films as a function of the incident photon energy.

From the transmittance and reflectance of the films, the optical absorption coefficient, α was calculated. Figure 12 shows the results obtained. Increasing P results in films of increasing absorbance, in agreement with the darkening of the samples. From these results the fall in the transmittance may be attributed to the increase in the reflectance and absorbance of the films.

The optical gap, E_G , taken as the photon energy at which $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, was determined from the curves of Fig. 12. The dependence of E_G on P is shown in Fig. 13. Observe the fall in E_G from 2.0 to 1.3 eV when the power is increased from 25 to 150 W. This result indicates that the energy necessary to produce electronic transitions in the materials decreases progressively as P is increased.

Another film property that was measured was the surface electrical resistivity, ρ , presented in Fig. 14 as a function of P . As may be noted from the figure, the electrical resistance is strongly influenced by the power applied to the discharge; ρ decreases by up to two orders of magnitude when P is increased from 25 to 150 W. This trend is in agreement with the results of the optical measurements and can be interpreted as follows.

The applied power influences the film properties owing to the strong dependence of the plasma parameters on P . With an increase in the electron mean energy, the concentration of CH in the plasma is reduced, altering the film deposition mechanisms.

Fig. 13. Optical gap of the films as a function of P .

In addition, the increase in applied power alters the self-bias of the samples, V_b , as shown in Fig. 15. In the power range used in this work, V_b varies between 50 and -540 V. This represents a considerable change in the energy transferred to the layer by ion bombardment and has a significant effect on the properties of the resulting material.

Ion bombardment promotes the liberation of species loosely connected to the solid, such as H or H-containing groups. The binding energy of these species is less than that between carbon atoms, which can be threefold or fourfold coordinated. As well as the emission of H, the deposition of energy through ion collisions provides a greater degree of mobility for the species present, permitting a better structural conformation. Atoms and molecules are more readily accommodated, resulting in structures with a higher degree of order. This is one of the reasons for which there is an increase in the reflectivity of the films with increasing P .

The liberation of H through ionic bombardment is another important aspect, influencing not only the chemical composition of the growing film but also the plasma phase. Thus, dehydrogenation caused by the ionic bombardment may be considered the principal cause of the increase in the concentration of H in the plasma shown in Fig. 9.

The level of ionic bombardment of the film during growth defines the structures of the synthesized material. Depending on the energy of incident species, the films show different characteristics. Bombardment with low energy ions (<20 eV)

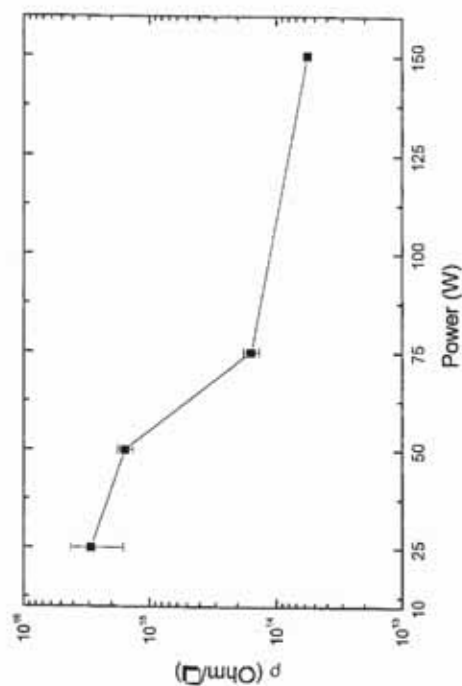


Fig. 14. Electrical surface resistance of the films as a function of the applied discharge power.

produces soft films, with high hydrogen concentrations and low densities, characterized as polymers.⁽²⁰⁾ At medium energies (>20 eV) the films contain less hydrogen and a greater proportion of sp^3 hybridization, are harder and denser, and are known as DLC (Diamond-Like Carbon) or amorphous hydrogenated carbon (a-C:H).⁽²⁰⁾ At higher bombardment energies, the hydrogen content is even lower and the fraction sp^2 hybridization increases significantly. The resulting film is classified as graphitic.

To classify the films produced here, Raman spectroscopy, a powerful tool for the identification of different carbon phases, was employed.⁽²¹⁾ Figure 16 shows the Raman spectra obtained from samples prepared at different applied powers. By deconvolution of the characteristic band into two Gaussian curves, a peak between 1520 and 1540 cm^{-1} and a shoulder at about 1320 cm^{-1} are obtained. The first of these, the G band, is associated with symmetric vibrations of C=C bonds in the basal plane of graphite, sp^2 .⁽²²⁾ The second, D band, is attributed to disorder in the bond angle in the graphite structure, induced by the connection of C atoms in the sp^3 configuration, as well as the absence of longdistance order in the graphitic microdomains.⁽²³⁾ Spectra with these characteristics are typical of DLC films.⁽²⁴⁾

The inclination observed in the spectra of the sample prepared at 25 W, however, is associated with the appearance of luminescence and indicates the formation of a polymeric-type structure with a greater hydrogen content.⁽²⁵⁾ This result corroborates the lower H concentration in the plasma phase (Fig.9) at lower

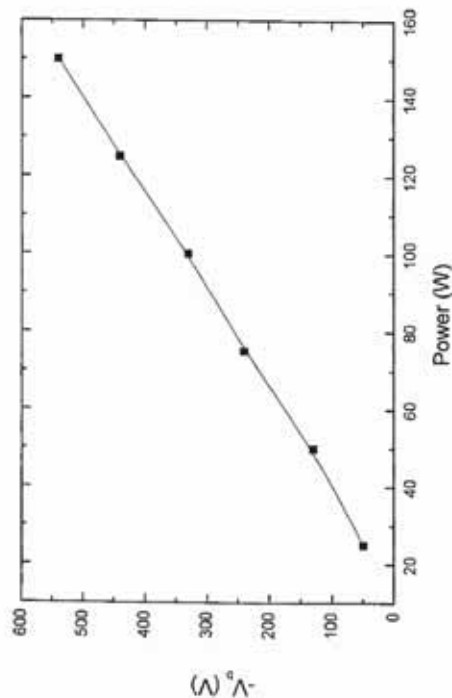


Fig. 15. Self-bias as a function of the applied discharge power.

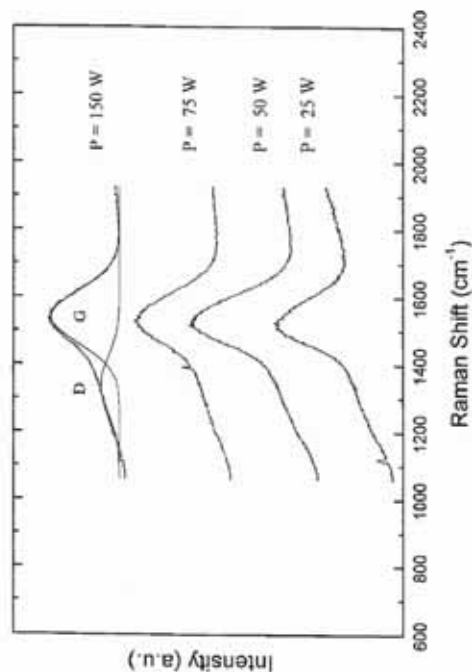


Fig. 16. Raman spectra of films prepared at different applied powers.

Table III. Wavenumber and Band Intensities of the G and D Bands of Spectra of the Films Presented in Fig. 16

Power (W)	Location (cm^{-1})		Intensity	
	D Band	G Band	D Band	G Band
25	1305	1524	280	1207
50	1325	1529	246	1573
75	1325	1531	247	1259
150	1340	1540	288	1058

powers, indicating that the liberation of H by ion bombardment is in fact the principal mechanism responsible for the behavior of [H] in the plasma.

The intensity and the wavenumber of the peaks of Fig. 16 are presented in Table III. As the sensibility of the D band in Raman spectra is 50 to 230 times less than that of the G band,⁽²⁶⁾ no direct comparison between the intensities is practicable.

It is known,⁽²⁷⁾ however, that the displacement of the G band toward higher wavenumbers is related to the growth in the concentration of C with sp^2 hybridization. From the data of Table III, it can be seen that the proportion of sp^2 states grows with increasing applied power.

Another parameter which provides information about the microstructure of the material is the ratio between the intensities of the D and G bands, sp^3/sp^2 . It is postulated that the sp^3/sp^2 fraction is proportional to the square of the grain size of the graphite domains.⁽²⁸⁾

Figure 17 shows the behavior of the ratio, sp^3/sp^2 , for our films. Increasing P from 25 to 50 W produces a fall in sp^3/sp^2 , but for further increases in P , sp^3/sp^2 increases progressively. Consequently, the dimensions of the sp^2 centers increase when P is increased from 50 to 150 W. The increase in the size of graphitic centers is attributed to the increase in the energy transferred to the solid by ionic impact together with the elevation in temperature of the sample caused by excessive bombardment.^(29,30) Although sp^3 centers may from them they are decomposed by the constant supply of energy from bombarding ions, favoring their reorganization into sp^2 centers.

The formation of DLC films via plasma processes is explained by the subplantation model,^(31,32) which supposes the deposition of energy in regions close to the surface of the solid by radical ions (C_xH_y^+ , CH_x^+ , C_x^+). In agreement with this theory, the formation of sp^3 nuclei occurs when the energy of the incident ionic species is sufficient to remove atoms of low binding energy, that is, carbon atoms in the sp^2 configuration, but is inefficient in removing atoms in the sp^3 configuration. In such cases, the increase in the density of sp^3 bonds stabilizes this configuration compared to sp^2 .⁽³³⁾ Therefore, the energy of ionic species that are subimplanted is of fundamental importance for the formation of sp^3 states.

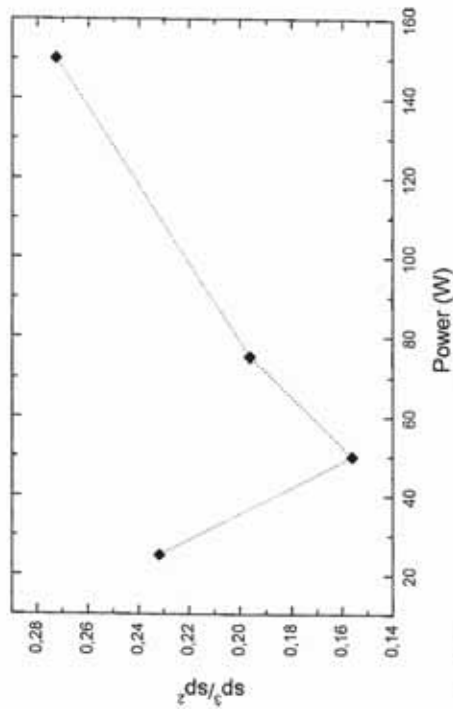


Fig. 17. Ratio between the intensities of the D and G bands of spectra of the films as a function of the applied discharge power.

The data of Fig. 17 reveal that the DLC film with the greatest concentration of tetrahedral carbon bonds was obtained in the depositions at 50 W. For this power, the self-bias potential is around -130 V. Considering the plasma potential of around $+30$ V (Fig. 4), the accelerating potential was about -160 V. There are proposals in the literature that DLC films with a high proportion of sp^3 states are obtained when the energy per carbon ion varies between 100 and 200 eV.^(29,34)

Figure 18 shows the accelerating energy of the ions, E_a , for each applied power. Considering the pressure of the gases used, E_a was calculated to be roughly equal to $eV_b + V_p$, where e is the electronic charge, V_b the self-bias, and V_p the plasma potential. Inspection of the figure reveals that only the plasmas excited with 50 W generate ions in the energy range 100 – 200 eV.

Therefore, the films prepared at 25 W ($E_a \sim 70$ eV) display a more polymeric character, and those prepared at powers greater than 50 W ($E_a \geq 270$ eV) a greater graphitic content.

It should be emphasized that the fall in the electron and ion densities in the plasma phase is consistent with the subplantation model. Ion radicals (C^+ , CH^+) generated by the decomposition of acetylene contribute effectively to the production of DLC films.

With the increase in the deposition rate (Fig. 8), ever greater proportions of these species are consumed, contributing to the decrease in the ion and electron density of the plasma.

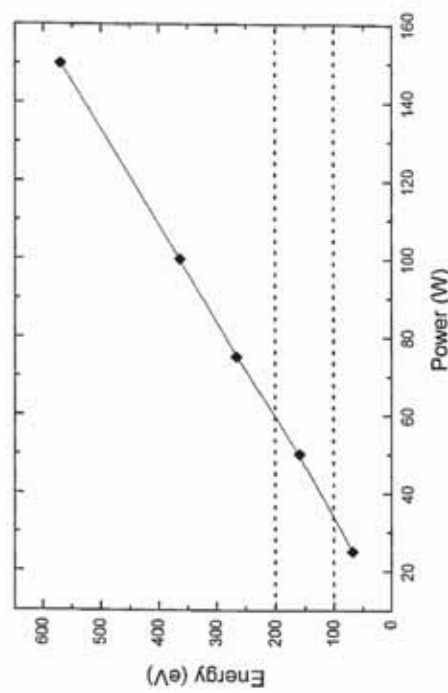


Fig. 18. Accelerating energy of the ions considering the plasma potential and the self-biasing for each applied power.

From the Raman spectroscopic data, the properties of the resulting material are more readily understood. The variation in the proportion of sp^2 and sp^3 states directly affects the optical properties of the films. The former induces π bonds in the solid structure. The separation between the energy levels of π -bonding and π -antibonding is less than that of σ bonds of the sp^3 states. Thus, the increase in the proportion of carbon sp^2 bonds induces intermediate energy states in the electronic configuration of the gap, decreasing the energy necessary to promote electronic transitions. This explains the fall in the optical gap with increasing P .

As is well known, in metals, the absorption of light, an electromagnetic wave, induces alternating currents in the sample surface. When the electrons vibrate this radiation is immediately re-emitted. This phenomenon is responsible for the high reflectivity and shine presented by metals. For the same reason, crystalline graphite is shiny.⁽³⁵⁾ Thus, the metallic luster of films prepared at higher powers may be attributed to the increase in the electron concentration at the surface, induced by the C=C graphitic bonds.

The fall in the electrical resistivity corroborates the proposed interpretation of the optical properties. The electrical conductivity depends on the mobility and concentration of charge carriers within the material.⁽³⁵⁾ The increase in the proportion of sp^2 states, increases the concentration of the π^* electrons in the film structure. Such electrons are delocalized and therefore act as charge carriers. Thus the fall in the surface electrical resistivity of the films may be attributed to

an increase in the concentration of charge carriers, induced by the increase in the fraction of graphitic carbon in the film structure.

4. CONCLUSIONS

The structure and properties of films deposited from mixtures of argon and acetylene are strongly affected by the power applied to the discharge. This occurs because of the strong interdependence between the plasma parameters and P . The increase in the mean electron temperature and the reduction in density, affect the plasma energy density and thus the degree of fragmentation, excitation, and ionization of the species present. Such modifications are directly reflected in the chemical composition of the discharge.

The power also affects the ionic bombardment of the solid since it influences the self-biasing. When the energy imparted to the solid increases, the emissior of species weakly bound to the structure increases. There is a reduction in the proportion of H and an increase in the fraction of sp^2 states. Under the depositor conditions used here, the films produced are DLC.

Within the range of powers employed, the power which provided the greatest proportion of sp^3 was 50 W. Under these conditions the film is relatively transparent and presents a high surface electrical resistivity.

REFERENCES

1. P. Parik, L. P. Biró, M. Friedl, T. Lohner, R. Berger, C. Schneider, J. Gyulai, and H. Rysse, *Thin Solid Films* **315**, 186 (1998).
2. K. Maruyama, W. Jacob, and J. Roth, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 788 (2001).
3. E. Tomasella, C. Meunier, and S. Mikhailov, *Surf. Coat. Technol.* **141**, 286 (2001).
4. L. Yeping, F. Yue-E, F. Rong, and X. Jinyun, *Radiat. Phys. Chem.* **66**, 637 (2001).
5. T. Schwarz-Selinger, A. von Kiedell, and W. Jacob, *J. Appl. Phys.* **86**(7), 3988 (1999).
6. A. Annen, M. StB, R. Beckmann, and W. Jacob, *Thin Solid Films* **300**, 101 (1997).
7. R. A. Gotscho and T. A. Miller, *Pure Appl. Chem.* **56**, 189 (1984).
8. R. W. Dreyfus, J. M. Jasinski, R. E. Walkup, and G. S. Selwyn, *Pure Appl. Chem.* **57**, 1265 (1985).
9. S. F. Durrant, R. P. Mota, and M. A. Bica de Moraes, *J. Appl. Phys.* **71**, 448 (1992).
10. S. F. Durrant, R. P. Mota, and M. A. B. Moraes, *Thin Solid Films* **220**, 295 (1992).
11. C. Summonte, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **297**, 395 (1993).
12. N. Morosoff, in *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Chap. 1, R. d'Agostino ed., Academic Press, New York (1990).
13. H. Yasuda, *Plasma Polymerization* Chap. 9, Academic Press, New York (1985).
14. D. H. Lee, X. M. He, K. C. Waller, M. Nastasi, J. R. Tesmer, M. Tuszewski, and D. R. Tallant, *Appl. Phys. Lett.* **73**(17), 2423 (1998).
15. M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **64**(21), 2797 (1994).
16. R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedicts, and G. Ferraro, *J. Appl. Phys.* **52**(3), 1259 (1981).
17. J. W. Coburn and M. Chen, *J. Appl. Phys.* **51**(6), 3134 (1980).
18. A. Granier, D. Chéreau, K. Hendra, R. Safari, and L. Leprince, *J. Appl. Phys.* **75**(1), 104 (1994).

19. J. I. Cincross, in *Nota Experimental 2—Interferômetro Fabry-Perot*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brazil (1991), p. 5.
20. J. C. Angus, Y. Wang, and R. W. Hoffman, in *New Diamond Science and Technology*, R. Messier, J. T. Glass, J. E. Butler, and R. Roy, eds., MRS, Pittsburgh, PA (1991), p. 11.
21. S. F. Yoon, H. Rusli, J. Alm, and Q. Zhang, *Vacuum* **49**(1), 67 (1998).
22. F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
23. Y. Taki and O. Takai, *Thin Solid Films* **316**, 45 (1998).
24. K. J. Clay, S. P. Speakman, G. A. J. Anaratunga, and S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.* **79**, 7227 (1996).
25. R. d'Agostino, R. Lamendola, P. Favia, and A. Gique, *J. Vac. Sci. Technol., A* **12**, 308 (1994).
26. S. R. Sillis, D. J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, and D. Roway, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 589 (1996).
27. D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, and M. R. Anderson, *Phys. Rev. B* **30**(2), 870 (1984).
28. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **62**, 14095 (2000).
29. O. Takai, N. Tajima, H. Saze, and H. Sugimura, *Surf. Coat. Technol.* **142–144**, 719 (2001).
30. N. Tajima, H. Saze, and O. Takai, *Vacuum* **59**, 567 (2000).
31. C. A. Davis, *Thin Solid Films* **226**, 30 (1993).
32. J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* **2**, 984 (1993).
33. Y. Lifshitz, *Diamond Relat. Mater.* **8**, 1659 (1999).
34. M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2797 (1994).
35. E. H. Lee, in *Polyimides: Fundamental Aspects and Technological Applications*, K. Mittal and M. Ghosh, eds., Chapter 17: Ion beam Modification of Polyimides, Marcel Dekker (1996), p. 471.

4.2 - Efeito da Implantação Iônica nas Propriedades de Polímeros a Plasma

Nesta seção discute-se o efeito da implantação iônica por imersão em plasmas nas propriedades de filmes finos. As amostras foram preparadas em plasmas de radiofrequência (13,56 MHz, 70 W) de benzeno, a uma pressão do composto orgânico de 6,0 Pa. O tempo de deposição foi mantido constante em 30 minutos.

O bombardeamento iônico foi conduzido no mesmo sistema utilizado para a deposição dos filmes, empregando-se, todavia, descargas de radiofrequência (13,56 MHz, 70 W) de argônio a uma pressão de 3,0 Pa.

A amplitude e a frequência dos pulsos de polarização foram fixadas em 25 kV e 3,0 Hz, respectivamente, enquanto o tempo de exposição ao plasma, t , foi variado entre 0 e 9000 s. Investigou-se o efeito de t na composição química, dureza, propriedades óticas e termodinâmicas de superfície dos filmes.

4.2.1 - Composição Química

A Fig.4.2.1 mostra dois típicos espectros RBS, utilizados neste trabalho: o primeiro obtido a partir de um filme como-depositado e o segundo de um filme tratado por 9000 s. Nota-se, o surgimento de perfis devido ao retro-espalhamento de íons de He^+ por átomos de C e O.

Muito embora O não tenha sido deliberadamente introduzido na descarga, os filmes possuem esta espécie em sua estrutura. É bem estabelecido que o processo de polimerização a plasma gera radicais livres na estrutura polimérica [4.2.1]. Quando expostos ao ar, estes radicais tendem a reagir com H_2O e O_2 atmosféricos, incorporando grupos contendo oxigênio no filme.

A partir de espectros como os apresentados na Fig.4.2.1, simulações computacionais foram realizadas com o programa RUMP [4.2.2] e as concentrações volumétricas de espécies químicas presentes no filme, foram determinadas.

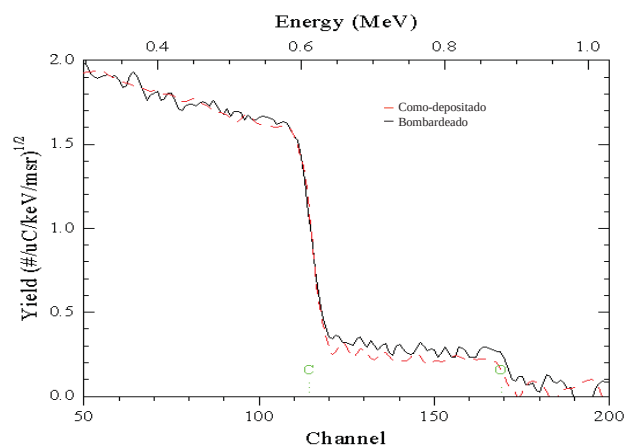


Fig.4.2.1 – Espectros RBS de filmes de benzeno: (---) como depositado e (—) exposto por 9000 s à IIIP. As medidas foram realizadas com íons He^+ a 2,435 MeV.

A Fig.4.2.2 mostra as concentrações de átomos de C, [C], hidrogênio [H] e oxigênio, [O], nas amostras, em função do tempo de exposição ao plasma. Enquanto as concentrações de C e O crescem, a de H cai progressivamente com t. É importante notar que as concentrações de H e C no filme são da mesma ordem de grandeza, enquanto a de O é cerca de cem vezes menor.

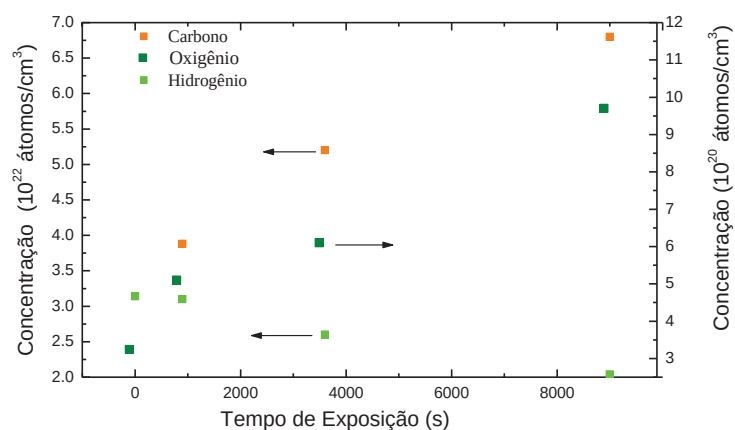


Fig.4.2.2 – Concentração de átomos de C, H e O no filme em função do tempo de exposição ao processo de IIIP. Resultados obtidos a partir de simulações computacionais realizadas com o programa RUMP.

O aumento no tempo de tratamento produz crescimento no número de íons colidindo com o sólido e consequentemente, na energia total depositada no material. Aumenta-se o grau de fragmentação de ligações químicas e de emissão de espécies do alvo, principalmente H que constitui terminações de cadeias e grupos laterais em polímeros [4.2.3].

Portanto, a queda em [H] é atribuída ao aumento na energia depositada no sólido com t e tem implicações importantes para a estrutura polimérica. A perda de H gera radicais livres que são espécies instáveis e tendem a se recombinar induzindo ligações de C insaturadas ($C=C$ e $C\equiv C$) e a formação de ligações covalentes entre cadeias vizinhas, ou seja, o entrelaçamento de cadeias [4.2.4].

Existe, contudo, um limite a partir do qual a estrutura não consegue mais absorver os radicais livres. Nesta situação, as ligações pendentes permanecem ativas e, quando expostas à atmosfera, recombina-se com vapor d'água e O_2 , incorporando grupos contendo oxigênio no filme [4.2.5]. A tendência em [O] pode então ser tomada como um indicativo da proporção de radicais livres deixados no filme após o bombardeamento.

A densidade, d, da região próxima da superfície das amostras foi determinada a partir das concentrações das espécies químicas apresentadas na Fig.4.2.2. Os resultados são mostrados na Fig.4.2.3 em função do tempo de implantação. Há aumento progressivo em d com t. Este resultado pode ser interpretado como uma consequência da perda de espécies químicas de baixo peso molecular e do aumento no grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas. A conexão de cadeias vizinhas por ligações covalentes diminui a distância entre moléculas, tornando a estrutura mais compacta e fechada.

Pelo comportamento de [O] na Fig.4.2.2 pode-se dizer que a proporção de ligações pendentes na estrutura cresce com t. Já o aumento em [C] pode ser associado à perda de espécies químicas leves e ao aumento na densidade do material. É interessante notar que a variação em [O] é menor que a de [C] por ordens de grandeza.

Como resultado das alterações estruturais e composicionais, as propriedades dos filmes também são alteradas, conforme apresentado nas seções subseqüentes.

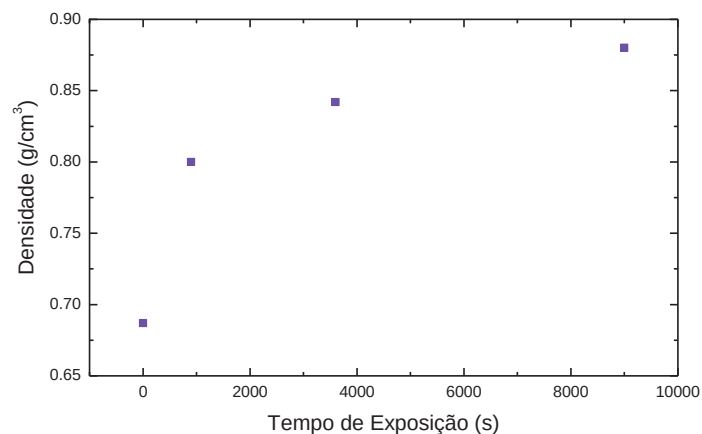


Fig.4.2.3 – Densidade volumétrica dos filmes em função do tempo de tratamento. Resultados obtidos a partir das concentrações atômicas de espécies químicas presentes nos filmes.

4.2.2 - Gap Ótico e Molhabilidade

Uma das primeiras indicações de que as propriedades dos filmes estavam sendo alteradas foi a mudança de cor. Inicialmente amarelos, os filmes tornaram-se marrons para maiores tempos de exposição, conforme mostrado na Fig.4.2.4.

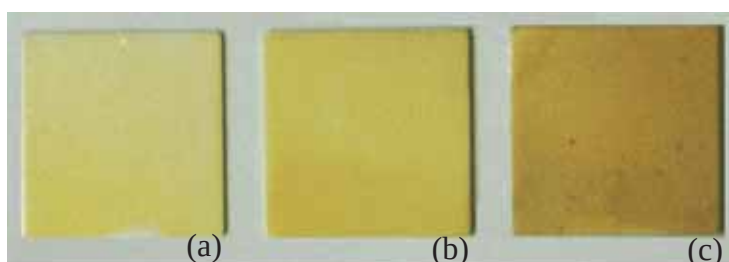


Fig.4.2.4 – Imagens de filmes de benzeno: (a) como-depositado e tratado por 900 s (b) e por 2700 s (c).

A partir de espectros de transmitância e refletância na região ultravioleta e visível, o coeficiente de absorção ótica, α , foi calculado [4.2.6] e é apresentado na Fig.4.2.5. Para todas as amostras, α cresce com o aumento da energia e, de uma forma geral, é maior para as amostras submetidas ao bombardeamento iônico.

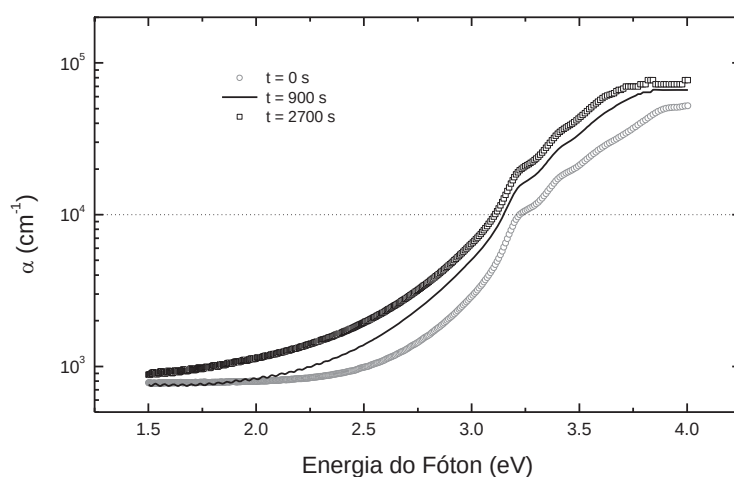


Fig.4.2.5 – Coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente para o filme (○) como-depositado, (-) exposto a 900 s e (□) a 2700 s à IIIP.

O *gap* óptico dos filmes, E_G , definido como o valor de energia para o qual α é igual a 10^4 cm^{-1} [4.2.7], foi determinado e os resultados são apresentados na Fig.4.2.6. Nota-se diminuição progressiva em E_G com o aumento de t . Entretanto esta diminuição é de no máximo 4% do valor inicial.

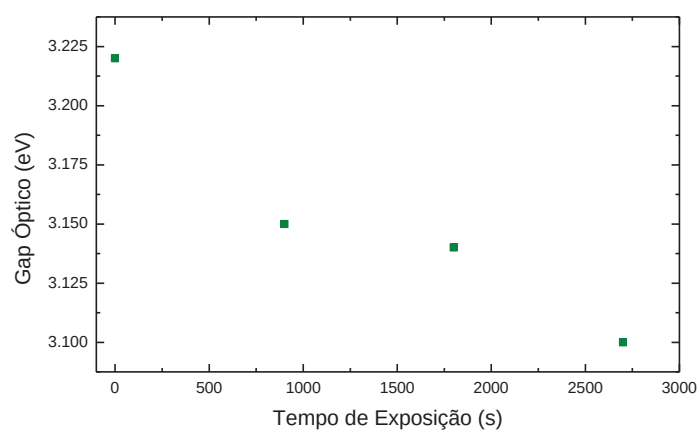


Fig.4.2.6 – Gap óptico dos filmes em função do tempo de exposição ao bombardeamento iônico em plasmas de argônio.

Atribui-se as modificações nas propriedades óticas dos filmes ao aumento na concentração de ligações de C insaturadas. Ligações C=C e C≡C, induzem níveis de energia intermediários na configuração eletrônica do *gap*, devido à menor separação entre os níveis π -ligantes e π^* -antiligantes destas ligações [4.2.8]. Diminui-se a energia necessária para promover transições eletrônicas, tornando o material mais absorvedor.

Na aquisição dos espectros de transmitância, utilizados para a determinação das propriedades óticas dos filmes, o feixe de luz atravessa toda a extensão do filme, inclusive regiões não modificadas pelo bombardeamento iônico. Assim, as pequenas alterações evidenciadas no coeficiente de absorção e no *gap* ótico são devidas à espessura reduzida da camada modificada em relação à espessura total do filme.

A Fig.4.2.7 mostra a imagem de uma gota de água de-ionizada depositada sobre a superfície do filme de benzeno como-depositado (a) e outra sobre o filme bombardeado por imersão em plasmas por 3600 s (b). A área de contato entre a gota e a superfície aumenta sensivelmente após o tratamento. Para quantificar tais resultados, medidas de ângulo de contato foram realizadas e são apresentadas na Fig.4.2.8.

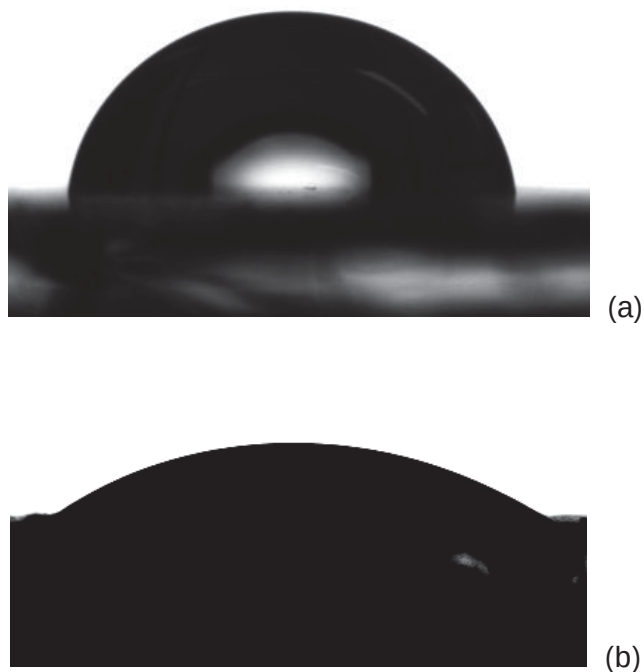


Fig.4.2.7 – Imagens de uma gota de água em contato com a superfície do filme (a) como-depositado e (b) bombardeado por 3600 s por IIIP.

O ângulo de contato do filme como-depositado é de $71,6^\circ$ e cai para $45,5^\circ$ quando bombardeado por 900 s. Contudo, Θ não sofre maiores alterações quando t é aumentado além de 900 s.

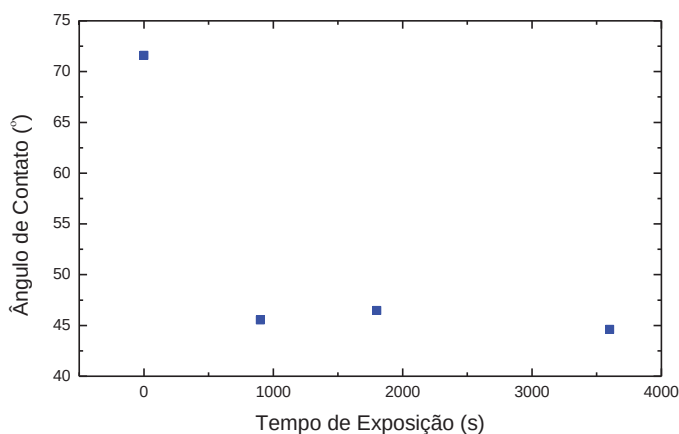


Fig.4.2.8 – Ângulo de contato em função do tempo de exposição à IIIP de argônio.

A interação entre água, um líquido polar, e a superfície de um sólido é baseada em interações eletrostáticas [4.2.9]. Quando grupos polares estão presentes na superfície do material, as moléculas de água são atraídas e a gota se espalha sobre a superfície. Caso a concentração de dipolos seja baixa, a atração é fraca e as moléculas de água se agrupam na forma esférica.

Com base nos resultados de composição química (Fig.4.2.2), atribui-se a queda no ângulo de contato ao aumento na concentração de grupos contendo oxigênio (grupos polares) no filme. A invariância de Θ para amostras tratadas sugere que, mesmo para os menores tempos de exposição, a concentração de oxigênio incorporado é suficiente para saturar o ângulo de contato. Maiores variações em [O], possivelmente da mesma ordem de grandeza das observadas para [C] e [H], deveriam ser induzidas para se produzir quedas mais pronunciadas em Θ .

4.2.3 - Dureza

A Fig.4.2.9 mostra a imagem de uma matriz de indentações produzida na amostra como-depositada para as medidas de dureza, H. Esta imagem foi obtida por microscopia de força atômica de varredura, utilizando-se o próprio nanoindentador.



Fig.4.2.9 – Imagem de microscopia de força atômica de varredura de uma matriz de indentações produzida no filme como-depositado.

As indentações foram realizadas variando-se a carga aplicada à ponta e consequentemente, suas profundidades de penetração. Os resultados são apresentados na Fig.4.2.10.

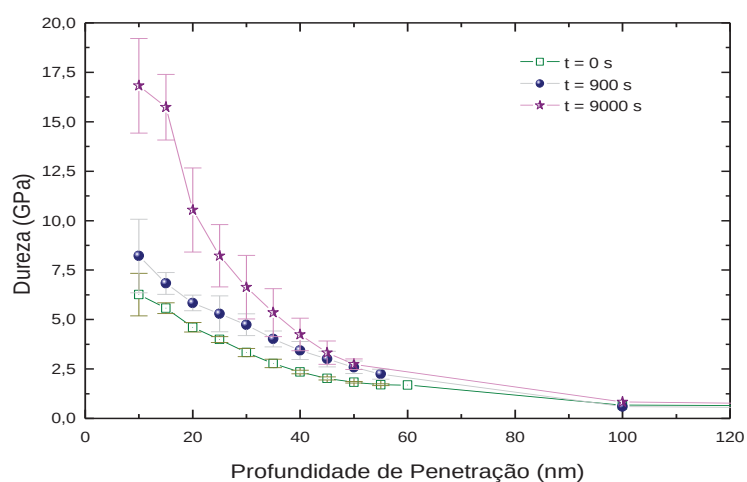


Fig.4.2.10 – Dureza dos filmes em função da profundidade de penetração da ponta de diamante. Diferentes curvas representam filmes submetidos a diferentes tempos de IIIP (0-9000 s).

Para todas as amostras, há queda gradativa em H à medida que a profundidade é aumentada até um ponto (~ 100 nm) em que H converge para cerca de 0,6 GPa. Tipicamente, filmes de polímero depositados a plasma apresentam durezas de 0,5-2,0 GPa. Então, os valores observados para a região próxima da superfície do material não-tratado indicam que a superfície é inerentemente diferente de regiões mais profundas. Além disto, a técnica de nanoindentação possui restrições quando a profundidade de penetração é muito baixa [4.2.10, 4.2.11].

De acordo com resultados de simulações computacionais obtidas com o programa TRIM [4.2.12], a profundidade do material afetada pelo bombardeamento iônico é de cerca de 90 nm. Avaliando-se as curvas da Fig.4.2.10, nota-se que este resultado teórico tem boa concordância com os práticos. Devido aos campos de tensão formados em torno da ponta, a dureza determinada para certa profundidade, é afetada pela dureza de regiões mais profundas. Este fenômeno produz, em certos casos, a interferência das propriedades mecânicas do substrato nos resultados.

Para evitar tais efeitos, H é geralmente medido em profundidades de 15 a 20% da espessura do filme [4.2.13]. Neste trabalho, optou-se por determinar a dureza nesta faixa, utilizando-se como base para os cálculos, a espessura da camada modificada pelo bombardeamento iônico, ao invés da espessura do filme. Os resultados, tomados a 15 nm, são apresentados na Fig.4.2.11.

Analizando-se o comportamento deste gráfico observa-se que a dureza cresce com t . Para a amostra tratada com o mais longo tempo de exposição, H alcançou 15,6 GPa. A importância deste resultado torna-se evidente quando se compara tais valores com os obtidos para aços inoxidáveis e aços ferramentas, que se encontram entre 2-3 e 5-12 GPa, respectivamente.

O aumento acentuado na dureza dos filmes é atribuído a dois processos distintos, porém correlatos. A emissão de espécies fracamente ligadas à estrutura (H), aumentando a concentração de ligações mais fortes. Por sua vez a emissão de H produz radicais livres que induzem o entrelaçamento dos esqueletos carbônicos. A reticulação gera pontos de ancoramento na estrutura, limitando movimentos vibracionais e rotacionais, aumentando a estabilidade física. O polímero torna-se rígido, mais

fortemente ligado e consequentemente mais resistente à penetração da ponta de diamante.

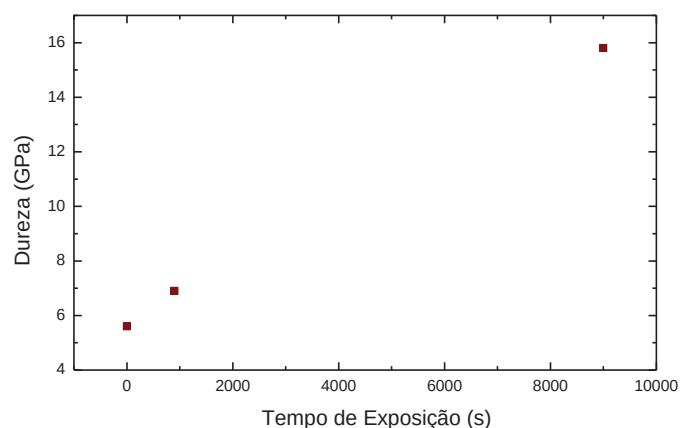


Fig.4.2.11 – Dureza de filmes de benzeno em função do tempo de exposição à IIIP. Os valores de dureza apresentados neste gráfico foram medidos a uma profundidade de 15 nm.

4.2.4 - Conclusões

Foi constatado que as propriedades de filmes finos depositados a partir de plasmas de radiofrequência de benzeno podem ser controladas através do tempo de exposição ao plasma de bombardeamento iônico. Há densificação da estrutura à medida que t é aumentado. Os filmes tornam-se mais absorvedores, como uma consequência do estreitamento do *gap* ótico, e mais duros. Tais modificações são interpretadas em termos do grau de insaturação e reticulação das cadeias carbônicas. Estes processos são fortemente dependentes do tempo de tratamento visto que tal parâmetro afeta diretamente a energia total depositada no sólido pelo bombardeamento iônico.

A associação de resultados como o escurecimento e o aumento da dureza, tornam os filmes poliméricos convenientes para uma série de aplicações onde resistência mecânica, durabilidade e propriedades óticas específicas são necessárias. Dentre eles pode-se mencionar a aplicação como camadas endurecedoras em dispositivos óticos, óculos de sol e esportivos. Além de ser factível para produções em larga escala, os processos a plasma representam uma tecnologia versátil, barata e ecologicamente correta.

Argon ion implantation inducing modifications in the properties of benzene plasma polymers

E.C. Rangel ^{a,*}, N.C. Cruz ^a, D.C.R. Santos ^a, M.A. Algatti ^a, R.P. Mota ^a,
R.Y. Honda ^a, P.A.F. Silva ^a, M.S. Costa ^a, M.H. Tabacniks ^b

^a Departamento de Física e Química, UNESP, Campus de Guaratinguetá, Av. Ariberto Pereira da Cunha 333,
12516-410 Guaratinguetá, SP, Brazil

^b USP, Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo, Brazil

Abstract

Benzene plasma polymer films were bombarded with Ar ions by plasma immersion ion implantation. The treatments were performed using argon pressure of 3 Pa and 70 W of applied power. The substrate holder was polarized with high voltage negative pulses (25 kV, 3 Hz). Exposure time to the immersion plasma, t , was varied from 0 to 9000 s. Optical gap and chemical composition of the samples were determined by ultraviolet–visible and Rutherford backscattering spectroscopies, respectively. Film wettability was investigated by the contact angle between a water drop and the film surface. Nanoindentation technique was employed in the hardness measurements. It was observed growth in carbon and oxygen concentrations while there was decrease in the concentration of H atoms with increasing t . Furthermore, film hardness and wettability increased and the optical gap decreased with t . Interpretation of these results is proposed in terms of the chain crosslinking and unsaturation. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Plasma polymer; Plasma immersion ion implantation; Wettability; Hardness

1. Introduction

When an energetic ion penetrates the surface of a solid it produces excitation, ionization, chemical bond rupture, emission of species and displacement of heavy nuclei [1]. In polymers, these processes lead to chain breakage, unsaturation and crosslinking (formation of covalent bonds between chains by recombination of free radicals) [2]. The

former is attributed to ion–nuclei collisions and produces degradation of the material while the others result from ion–electron impacts and tend to improve polymer properties [2]. The modifications induced on the target depend on the frequency of electronic and nuclear events which can be tailored by changing the bombardment parameters (ion mass, energy, fluence, etc.). In this work, benzene polymer films were bombarded by argon plasma immersion ion implantation, PIH. It was investigated the effect of the exposure time to the immersion plasma on elemental composition, optical and mechanical properties of the films.

* Corresponding author. Tel.: +55-12-5252800x207; fax: +55-12-525-2800x209/55-12-525-2466.

E-mail address: elidiane@feg.unesp.br (E.C. Rangel).

2. Experimental

Films were prepared from benzene radiofrequency (RF) plasmas (13.56 MHz, 70 W) in a cylindrical stainless steel reactor fitted with two parallel plate electrodes. The upper electrode is connected to the RF power supply and the lower one, used as substrate holder, is grounded. Benzene pressure was 6 Pa and deposition time was 1800 s. Argon PIII was performed in the same apparatus employed in film deposition. In this case, the substrate holder was biased with high voltage (25 kV, 3 Hz) negative pulses. Argon pressure and RF power were 3 Pa and 70 W, respectively, and the exposure time t varied from 0 to 9000 s.

Film thickness and chemical composition were determined by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), using a 2.4 MeV He^+ beam. The volumetric concentration of species present in the film was evaluated by RUMP [3] code. The optical gap defined as the energy corresponding to an absorption coefficient $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ was calculated from ultraviolet–visible spectra [4]. Polymer wettability was investigated by the contact angle between a water drop and the sample surface while film hardness was measured by nanoindentation technique.

3. Results and discussion

RBS spectra revealed the formation of a superficial layer nearly $0.9 \mu\text{m}$ thick whose chemical composition differs from the rest of the film (about $8 \mu\text{m}$ thick). Fig. 1 shows the atomic concentration of carbon, [C], oxygen, [O] and hydrogen [H] evaluated in such modified layers as a function of t . Despite the fact that oxygen is not intentionally added to the plasma, it is frequently observed. It may be attributed to post-plasma reactions between atmospheric oxygen-containing species and free radicals incorporated in the film during deposition. While [O] and [C] increase, [H] monotonically decreases with t . Increasing the exposure time will increase the number of ions impinging the solid and consequently, the total energy deposited on the material. The degree of bond fragmentation

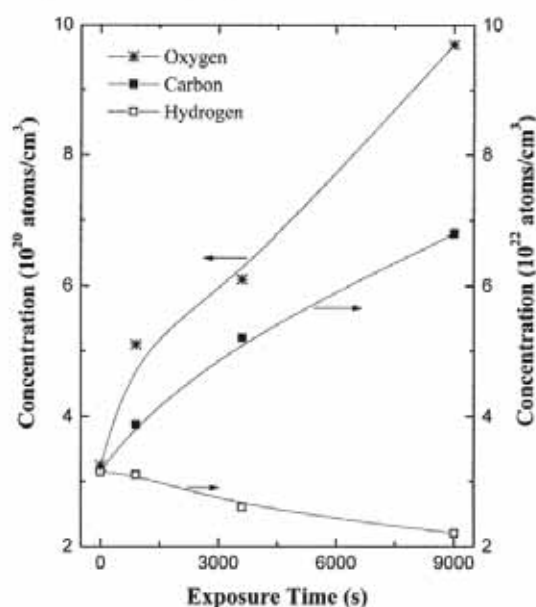


Fig. 1. Volumetric concentration of carbon, oxygen and hydrogen atoms in the bombarded layer as a function of the exposure time. Those results were obtained from simulations of RBS spectra with RUMP code [3].

increases and so does the emission of target species, especially H that constitutes chain termination in polymers. Thus, the drop in [H] can be attributed to the increment on the emission rate of H-containing groups with increasing t . Hydrogen loss generates free radicals in the polymer structure, inducing unsaturated C bonds and chain crosslinking. Furthermore, the increase in the density of free radicals with longer exposures may also be responsible for the increase in [O] via the post-plasma reactions.

The sample density, d , was determined from the atomic concentration of chemical species present on the modified layer. The results are shown in Fig. 2. There is continuous increase in d with t . This result can be interpreted as a consequence of the loss of low molecular weight species and the increment of chain crosslinking with t . The connection of polymeric chains through covalent bonds approaches the carbonic backbones, turning the material more compact, denser. In addition to the densification, the loss of low molecular

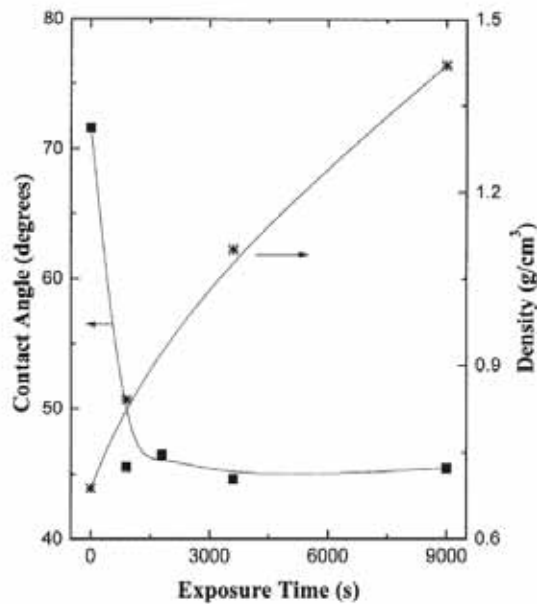


Fig. 2. Contact angle and density of the polymer films as a function of the bombardment time.

weight species can also be responsible for the increase in $[C]$.

Fig. 2 also shows the trend of the contact angle θ with t . The original value of 71.6° of the as-deposited sample falls to 45.5° after bombardment during 900 s. Further increasing t did not significantly alter θ . Modification of the wettability of organic materials is commonly related to the presence of polar groups in the solid surface [5]. According to RBS results, the concentration of O in the film increases with the implantation. Therefore, the decrease in θ may be ascribed to the enhancement of oxygen content in the surface. The constancy of θ with the variation of t indicates that even short exposures are able to produce enough dangling bonds to saturate the oxygen incorporation to the outmost film surface.

Fig. 3 shows the film hardness h as a function of depth for samples treated with different times. In all the cases, h decreases with increasing depth up to 100 nm, where it converges to about 0.6 GPa. Film hardness was measured at 13 nm that corresponds to 15% of the modified layer thickness according to TRIM [6] simulations. In this depth,

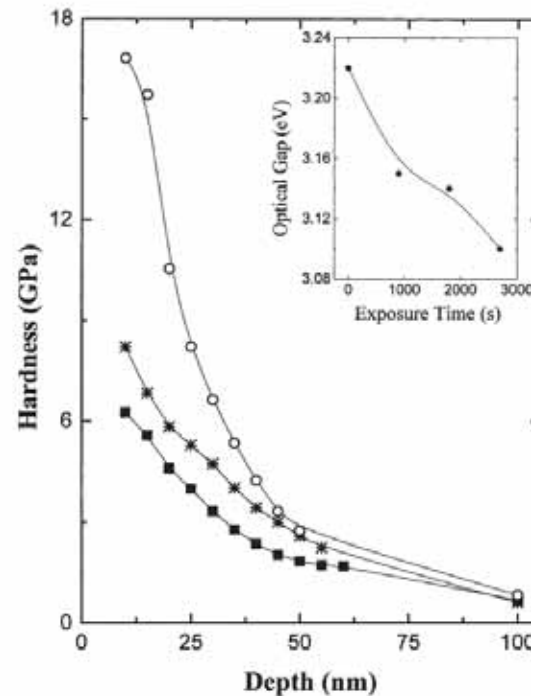


Fig. 3. Hardness as a function of depth of films as-deposited (■), and bombarded for 900 s (×) and 9000 s (○). The inset plot shows the optical gap of the samples as a function of exposure time.

h increases from 7.4 to 16.1 GPa as the exposure time ranges from 900 to 9000 s. It is remarkable in this result that the films became harder than martensitic tool steels (5–12 GPa) after PIII. We interpret this result as consequence of the increment in chain crosslinking with t . The connection of polymeric chains by covalent bonds turns the structure rigid, dense, strongly bonded and hard [2].

Bombarded films were observed to become progressively darker as the exposure time increases. That was the first indicative of shrinkage of the optical gap, shown as an inset in Fig. 3. There is a fall in E_G as t is increased. This behavior is often observed in polymeric materials irradiated with ion beams [7] and is a consequence of the increment of chain unsaturation. Double and triple carbon bonds add π -electrons to the polymer structure, inducing intermediate levels in the

electronic gap configuration. Therefore, the photon energy necessary to promote electronic transitions decreases. Together with the darkening, the increase in hardness points to the application of such plasma polymer films in situations where mechanical resistance and durability associated to optical requirements are necessary. That would include, for instance, hardened coatings in optical devices, sunglasses, goggles and optical windows.

4. Conclusions

Polymer films deposited from benzene RF plasmas were submitted to argon plasma immersion ion implantation. It has been verified that the properties of the treated films are strongly dependent on the exposure time to the immersion plasma. It occurred decline in [H] and increment in the concentration of C and O atoms in the bombarded layer with increasing exposure times. Accordingly, the surface wettability increased, reflecting the increment of O-containing polar groups. The films became darker as a consequence

of the shrinkage of the optical gap and harder due to the increase in chain crosslinking.

Acknowledgements

The authors would like to thank to FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, for financial support (processes 99/05883-9 and 99/05884-5).

References

- [1] E.H. Lee, G.R. Rao, L.K. Mansur, *TRIP* 4 (1996) 229.
- [2] E.H. Lee, in: M.K. Ghosh, L.K. Mittal (Eds.), *Polyimides: Fundamentals and Applications*, New York, 1996, p. 471.
- [3] R.L. Doolittle, *Nucl. Instr. and Meth. B* 15 (1986) 227.
- [4] E.C. Freeman, W. Paul, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 716.
- [5] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, New York, 1997, p. 363.
- [6] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, New York, 1985.
- [7] E.C. Rangel, N.C. Cruz, M.A.B. Moraes, C.M. Lepienski, *Nucl. Instr. and Meth. B* 127 (2000) 93.

4.3 - Filmes Preparados pela Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma

Nesta seção, são discutidos os resultados obtidos a partir de filmes preparados pela Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasmas, IIDIP. Investigou-se o efeito da composição da descarga na estrutura molecular, composição química, propriedades termodinâmicas e mecânicas da superfície dos filmes.

Plasmas de misturas de benzeno, nitrogênio e argônio, excitados por radiofrequência (13,56 MHz, 40 W) foram utilizados. Para promover bombardeamento do filme em crescimento, o porta-amostras foi polarizado com pulsos de 25 kV de magnitude e 60 Hz de frequência. A pressão parcial de benzeno no reator foi de 0,26 Pa. A proporção de nitrogênio foi aumentada de 0 a 80% enquanto a de argônio foi diminuída de forma correspondente, mantendo a pressão total constante em 1,3 Pa. Após cada deposição (30 min), a câmara foi purgada com N₂ de modo a elevar a pressão até a atmosférica. Os resultados são apresentados a seguir.

4.3.1 - Espessura e Composição Química dos Filmes

A Fig.4.3.1 mostra a espessura dos filmes, h , em função da proporção de nitrogênio na alimentação, R_N . As espessuras das amostras preparadas pelo método convencional de PECVD, isto é, sem a polarização do porta-amostras, também são apresentadas. Como o tempo de deposição foi mantido constante (1800 s) em todos os experimentos, pode-se verificar que a taxa de deposição variou de 0,3 a 2,2 nm/min.

Como uma tendência geral, o aumento de R_N produz aumento em h . A taxa de deposição depende do resultado líquido de processos competitivos que envolvem a adsorção de átomos ou moléculas na superfície do substrato e sua remoção pela ablação (que também depende da composição química do plasma). Portanto, a variação de R_N altera a cinética da descarga e consequentemente os mecanismos de deposição dos filmes. Como exemplo, pode-se destacar o trabalho desenvolvido por Durrant *et al* [4.3.1] no qual se observou que a introdução de N₂ em plasmas de misturas de C₂H₂ e argônio aumenta a taxa de deposição devido ao aumento na concentração de

precursores da formação do filme. Outro fator que contribui para o aumento de h é a redução na taxa de remoção de material provocado por íons energéticos de Ar, quando a proporção deste gás na alimentação diminui.

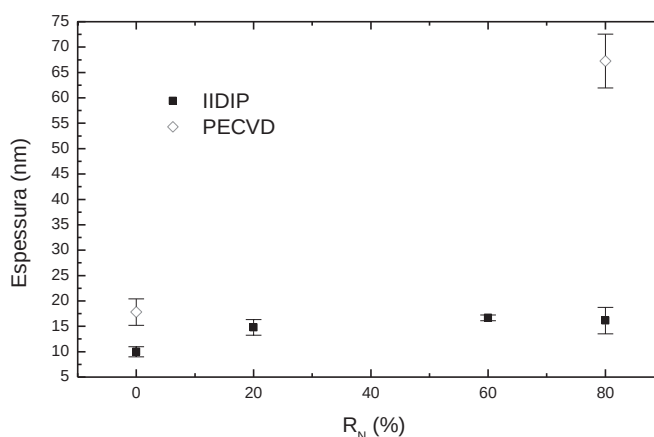


Fig.4.3.1 – Espessura dos filmes em função da proporção de N₂ na alimentação. As espessuras das amostras preparadas pelo método convencional de PECVD também são mostradas.

É interessante notar na Fig.4.3.1, entretanto, que o crescimento em h é mais pronunciado para os filmes preparados sem o bombardeamento iônico. O bombardeamento direto e de recuo [4.3.2] são característicos do processo de IIDIP. A implantação de recuo [4.3.3] ocorre quando íons energéticos da descarga transferem energia para os átomos da camada recém-depositada, que por sua vez são acelerados e implantados no substrato. Juntamente com a diluição do substrato com constituintes do filme, a implantação de recuo remove continuamente espécies da camada depositada, reduzindo sua espessura.

Pela diferença de espessura dos filmes preparados com R_N = 80% pela IIDIP e por PECVD, pode-se concluir que o bombardeamento desempenha um papel importante no processo de deposição e consequentemente nas propriedades do material resultante.

A Fig.4.3.2 mostra espectros infravermelhos, IR, dos filmes preparados com diferentes valores de R_N. A incorporação de nitrogênio na estrutura do filme torna-se evidente pela presença das bandas de absorção em torno de 3350 e 1650 cm⁻¹ (N-H em aminas), 3240 cm⁻¹ (N-H em amidas) e 2190 cm⁻¹

(C≡N). Estas absorções são bem definidas e tendem a diminuir sua intensidade com a diminuição de R_N . Tal redução pode ser uma consequência da variação da espessura, mas é atribuída principalmente à queda na proporção de grupos contendo N no filme. Para $R_N = 0\%$ estas absorções desaparecem e permanecem no espectro somente bandas relacionadas à vibrações C=O (1720 cm^{-1}), C=C (1615 cm^{-1}), C-O-C (1240 cm^{-1}) e N-H (915 cm^{-1}).

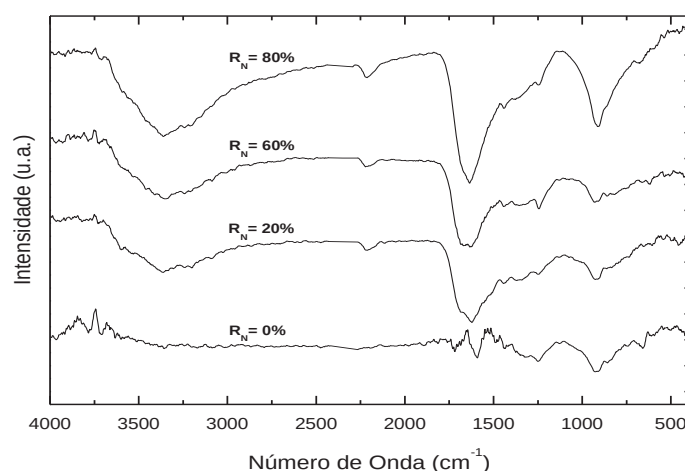


Fig.4.3.2 – Espectros infravermelhos de refletância-absorbância de filmes depositados pela IIDIP, com diferentes proporções de nitrogênio na descarga.

É interessante notar que as bandas características de filmes depositados em plasmas de benzeno, como C-H ($673\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) e C=C ($1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) no anel aromático, não são evidentes nos espectros da Fig.4.3.2. Para as proporções de gases empregadas neste trabalho, a estrutura aromática do composto orgânico parece não estar sendo preservada no filme. Reações na fase gasosa e interações entre íons rápidos e o sólido podem promover a ruptura do anel.

Ambos os processos resultariam em maiores concentrações de grupos C-H alifáticos no polímero. Todavia, a banda relacionada à vibração de ligações C-H em estruturas lineares (2920 cm^{-1}), não é detectada nos espectros da Fig.4.3.2. Para entender tal comportamento deve-se considerar que N compete com C por átomos de hidrogênio na formação de aminas [4.3.1]. Com isto, quando R_N é aumentado diminui-se a concentração de

ligações C-H no filme. Como as bandas C-H também não aparecem no espectro do filme depositado com 0% de nitrogênio, conclui-se que dehidrogenação do polímero também ocorre por bombardeamento iônico. Como átomos de C podem estabelecer até quatro ligações (configurações triangonais e tetraedrais) a emissão de H, que é univalente, é mais provável [4.3.4]. Portanto, a ausência das bandas C-H nos espectros da Fig.4.3.2 é devida tanto a reações na fase gasosa como na sólida.

A absorção ao redor de 3240 cm^{-1} , associada às vibrações N-H em amidas, indica a existência de oxigênio nas amostras. Entretanto, as bandas relacionadas com O não são bem definidas nos três primeiros espectros. A presença de grupos contendo oxigênio na estrutura é uma característica de filmes de carbono amorfo depositados em plasmas de radiofrequência, mesmo quando oxigênio não é deliberadamente introduzido no reator [4.3.5]. Isto ocorre porque oxigênio e vapor d'água estão sempre presentes nas paredes do reator mesmo quando o sistema é bombeado a baixas pressões antes das deposições. Um segundo aspecto extremamente relevante é que os filmes são expostos a oxigênio atmosférico e vapor d'água ao serem removidos da câmara para as análises. Como filmes polimerizados a plasma geralmente contêm radicais livres altamente reativos incorporados em sua estrutura, eles podem se recombinar com oxigênio.

Como na descarga espécies contendo nitrogênio atuam como consumidoras de radicais livres, a baixa definição das absorções relacionadas com grupos contendo O pode ser atribuída à pequena proporção de radicais incorporados no filme quando N está presente. Além disto, há sobreposição com as intensas absorções relacionadas ao N, tornando a interpretação difícil.

A Tabela 4.3.1 mostra as razões atômicas N:C e O:C, determinadas por XPS para os filmes depositados com diferentes proporções de nitrogênio na alimentação. Conforme sugerido pelos resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho, há incorporação de oxigênio nas amostras. Nos filmes nitrogenados, a razão O:C representa um quarto da encontrada nos filmes depositados sem nitrogênio, confirmando a baixa reatividade de filmes nitrogenados a oxigênio.

Nitrogênio foi detectado mesmo no filme depositado sem a presença deste gás no plasma. Este resultado é uma consequência da saturação pós-

deposição de radicais residuais, visto que a câmara foi ventilada com nitrogênio antes de ser exposta à atmosfera. Isto explica também a presença da banda N-H (915 cm^{-1}) no espectro do filme depositado com $R_N = 0\%$ (Fig.4.3.2).

Tabela 4.3.1 – Razões atômicas N:C e O:C nos filmes em função da proporção de nitrogênio na alimentação de gases.

$R_N(\%)$	Atomic Ratio	
	N:C	O:C
0	0,09	0,62
20	0,16	0,13
60	0,15	0,17
80	0,19	0,14

Analisando-se os dados da Tabela 4.3.1, nota-se que N:C dobra quando nitrogênio está presente como um co-monômero, mas se mantém praticamente constante quando a proporção de nitrogênio é alterada de 20 para 80%. Como o processo de deposição e a interação entre o plasma e a superfície contribuem para a incorporação de nitrogênio, era esperado que N:C aumentasse com R_N nas últimas camadas atômicas. Os resultados XPS mostram, entretanto, somente ligeira variação em N:C, que pode ser considerada dentro do erro experimental da técnica.

Considerando-se que as bandas associadas a grupos contendo nitrogênio são muito proeminentes nos espectros infravermelho dos filmes, nos quais toda a extensão do filme é analisada, pode-se concluir que grupos contendo N são empurrados para regiões abaixo da superfície por implantação direta ou de recuo. É formada então uma superfície rica em carbono, onde N e O estão presentes em baixas concentrações. Isto explica a invariância em N:C quando R_N é aumentado.

Além disto, há intensa variação em O:C quando nitrogênio é adicionado ao plasma. Nota-se também que a razão O:C permanece praticamente inalterada quando R_N é aumentada. Para interpretar este

fenômeno deve-se considerar que a incorporação de O depende tanto da disponibilidade de radicais livres como da difusão de O na estrutura polimérica. Conforme foi constatado, a concentração de radicais diminui com o aumento da proporção de N na alimentação. Além disto, quando o bombardeamento torna-se proeminente, a estrutura torna-se mais fechada e compacta. A difusão de O é dificultada, inibindo a saturação de radicais pela incorporação de O. Isto explica a queda em O:C quando nitrogênio é adicionado ao sistema, mesmo a baixas proporções (20%).

4.3.2 - Molhabilidade e Rugosidade dos Filmes

A Fig.4.3.3 mostra o ângulo de contato, θ , em função de R_N para os filmes depositados por PECVD e pela IIDIP. Como pode ser observado, θ aumenta progressivamente com R_N nas amostras depositadas mediante bombardeamento e tende a diminuir nos filmes sintetizados por PECVD.

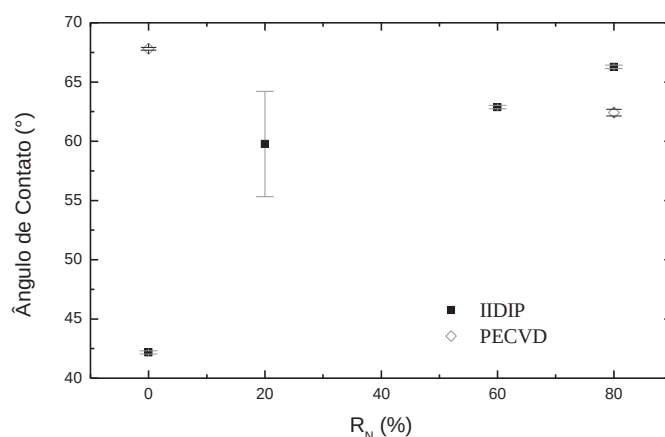


Fig.4.1.3 – Ângulo de contato de filmes depositados por *PECVD* e pela *PIIID* em função da proporção de nitrogênio na descarga.

A molhabilidade de polímeros é governada por alguns fatores, incluindo o relevo da superfície e forças atrativas [4.3.6, 4.3.7]. As últimas atuam entre átomos e podem ser classificadas dentro de uma das categorias de ligações: química ou primária, Van der Waals ou secundárias, quasi-químicas ou ligações de hidrogênio. Forças de Van der Waals são interações dipolo-dipolo (forças de Keesom) [4.3.8], forças dipolo-dipolo induzido (forças de Debye) [4.3.9] e dipolos instantâneos produzidos pela movimentação de

elétrons nas moléculas (forças dispersivas de London) [4.3.10]. Geralmente, assume-se que as forças secundárias e as ligações de hidrogênio definem a força eletrostática de uma superfície e então o quanto a água se espalha sobre ela.

Em polímeros, dipolos permanentes são formados quando espécies eletronegativas, como N, O, Cl e F são incorporadas, formando ligações covalentes com C e H. Assim, quando há uma quantidade considerável de grupos polares ou hidrofílicos na superfície, existe força suficiente para atrair moléculas de água, espalhando a gota sobre a superfície. Nestas condições, a superfície é caracterizada como hidrofílica. Por outro lado, se há pouco ou nenhum grupo polar, há pouca ou nenhuma força de atração e as moléculas de água se mantêm na forma de gota. Neste caso, a superfície é classificada como hidrofóbica. Uma superfície altamente hidrofóbica também pode ser obtida quando a proporção de grupos eletronegativos é grande, repelindo as moléculas de água.

Com isto, pode-se dizer que a concentração de O na superfície é decisiva para a molhabilidade do material. Como a proporção de O nos filmes diminui com o aumento de R_N , a polaridade da superfície diminui, aumentando θ . Este resultado é mais um indicativo da formação de uma estrutura amorfa rica em carbono, na qual ligações C-C coexistem em configurações distintas, e N e O estão presentes somente em pequenas proporções.

Um outro aspecto importante em materiais preparados mediante bombardeamento iônico é a topografia. A rugosidade, R , pode interferir em resultados obtidos por algumas técnicas de análise como também ser prejudicial em algumas aplicações. Por exemplo, o ângulo de contato pode ser drasticamente modificado pela rugosidade devido à variação da área de contato entre a água e a superfície, alterando as forças eletrostáticas. Sabe-se que o aumento na rugosidade intensifica o caráter inicial da superfície, isto é, o ângulo de contato de superfícies hidrofílicas (hidrofóbicas) tende a ser ainda mais diminuído (aumentado) pela rugosidade [4.3.11].

De modo a investigar o efeito de R na molhabilidade dos filmes, a rugosidade RMS foi determinada. Os resultados são apresentados na Fig.4.3.4. Enquanto R tende a diminuir nas amostras preparadas pela IIDIP com R_N acima de 20%, ela dobra nos filmes produzidos por PECVD. Portanto,

a deposição de filmes associada ao bombardeamento iônico, resulta em uma superfície mais regular, com rugosidade RMS somente uma ordem de magnitude maior que a do silício polido. A interpretação deste resultado é proposta em termos do grau de entrelaçamento das cadeias carbônicas à medida que o bombardeamento torna-se mais efetivo. O entrelaçamento reduz os espaços intermoleculares e assim a densidade de defeitos superficiais.

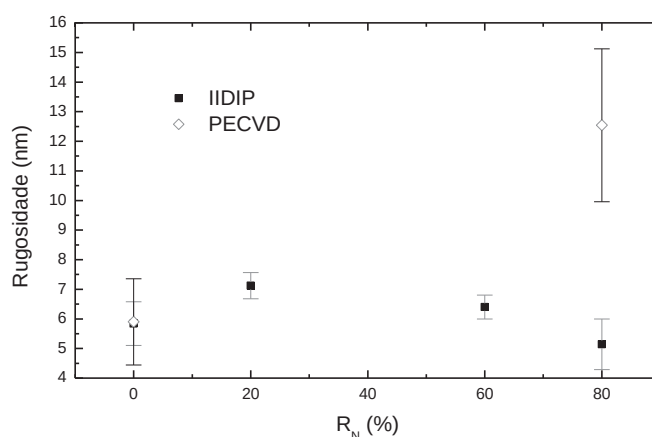


Fig.4.3.4 – Rugosidade dos filmes em função da proporção de nitrogênio empregada nos processos de *IIDIP* e *PECVD*.

Foi demonstrado no trabalho desenvolvido por He *et al* [4.3.12] que a rugosidade e outras propriedades de filmes do tipo diamante (*Diamond-Like Carbon*) depositados por técnicas de bombardeamento iônico são fortemente dependentes do material utilizado como substrato. A rugosidade dos filmes depositados sobre vidro foi cerca de uma ordem de grandeza maior que sobre o silício. Juntamente com as diferentes morfologias do material de partida, este comportamento foi atribuído às diferentes propriedades dielétricas dos substratos que alteram a polarização da amostra e, portanto, o bombardeamento da camada em crescimento. Assim, valores ainda menores de R são esperados se os filmes forem depositados sobre lâminas de silício polido.

A suave queda em R quando R_N é aumentado de 20 para 80% pode contribuir para com o crescimento de θ (Fig.4.3.4) visto que a incorporação de O não foi significativa nesta faixa (Tabela 4.3.1). Em materiais hidrofílicos, a redução na rugosidade deve produzir aumento em θ .

A pequena diminuição no ângulo de contato dos filmes depositados por PECVD com $R_N = 80\%$ (em relação ao depositado com $R_N = 0\%$) é atribuída principalmente à rugosidade da superfície. Embora a rugosidade dos filmes preparados neste estudo tenha sido baixa, pôde-se demonstrar que a composição química não é o único fator relevante para a molhabilidade, a rugosidade também é um parâmetro importante.

4.3.3 - Propriedades Mecânicas da Interface Filme-Substrato

A dureza das amostras, H , foi investigada em função da profundidade, variando-se a carga total aplicada à ponta entre 800 e 10000 μN . A Fig.4.3.5 mostra os resultados para as amostras depositadas por PECVD e pela IIDIP. Como pode ser notado, H diminui com a profundidade para as amostras preparadas pela IIDIP com $R_N = 0$ e 80% e varia ligeiramente na amostra preparada com 60% de nitrogênio na descarga. No filme depositado por PECVD, entretanto, H se mantém praticamente constante em toda a extensão investigada.

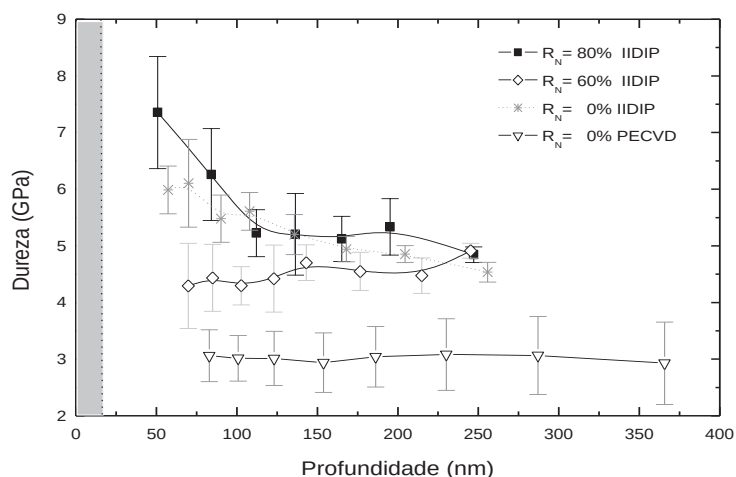


Fig.4.3.5 – Dureza em função da profundidade para filmes depositados por PECVD e pela IIDIP com diferentes valores de R_N .

É importante enfatizar aqui que a espessura dos filmes não foi superior a 20 nm, conforme representado pela região cinza no gráfico da Fig.4.3.5. Todavia, a penetração da ponta de diamante alcançou regiões tão profundas quanto 350 nm. Então, os resultados apresentados na Fig.4.3.5

correspondem à dureza da interface filme-substrato, indicando como ela foi afetada pelo processo.

A deposição de energia na camada em crescimento tem importantes implicações para as propriedades do material. A primeira delas é a implantação de recuo dos átomos da camada recém depositada no substrato [4.3.13]. Este processo produz diluição do material do substrato com os constituintes do filme, gerando uma interface que não pode mais ser caracterizada como vidro. Geralmente a diluição melhora a adesão do filme devido à criação de ligações mais fortes e a redução da tensão gerada pela diferença estrutural dos materiais [4.3.14].

Portanto, os diferentes comportamentos de H na Fig.4.3.5 refletem as diferentes propriedades mecânicas da interface filme-substrato. A inclinação da porção inicial da curva sugere que H é ainda maior que 7 GPa em regiões mais rasas da interface preparada com $R_N = 80\%$. Comparando este valor com o obtido para o substrato (~ 3 GPa) nota-se que o bombardeamento iônico tem efeitos benéficos sobre as propriedades mecânicas da interface filme-substrato.

Na verdade, tal efeito pode ser facilmente notado através da análise da dureza da interface do filme depositado por PECVD. Como a implantação não é efetiva neste caso, os resultados refletem a dureza da lâmina de vidro. Isto explica porque, neste caso, H é constante com a profundidade e confirma que as características observadas nas outras curvas são de fato devidas a diluição da interface pela implantação de recuo. Além disto, a dureza do filme não interfere nas propriedades mecânicas da interface. O aumento progressivo das barras de erro com a profundidade nesta amostra indica que rachaduras são induzidas para maiores cargas, aumentando a incerteza na determinação da profundidade. Este efeito não é observado nas interfaces tratadas.

Quando a proporção de nitrogênio na descarga foi de 80%, o material tornou-se mais duro que a 60%, indicando que a incorporação de N muda a cinética do plasma, resultando em diferentes modos de dissipação de energia. Como resultado, diferentes proporções de átomos de C são implantados na interface. Na verdade, a concentração de íons de C implantados na interface parecem determinar o comportamento de H .

Quando $R_N = 0\%$, a dureza tende a valores ligeiramente menores que os obtidos com $R_N = 80\%$. Esta é outra evidência de que a incorporação de N não é a única responsável pela dureza da interface. Quando argônio está presente a 80% na alimentação ($R_N = 0\%$), a quantidade de material removido pela ablação é significativa, reduzindo a espessura da camada depositada e então a concentração de C implantado no substrato. A diluição é menos efetiva e as propriedades mecânicas são ligeiramente modificadas. Portanto, a dureza da interface é de fato fortemente dependente da proporção de átomos de C incorporados.

O melhoramento das propriedades mecânicas da interface vidro-filme, possibilita a deposição de camadas mais espessas e com resistência mecânica superior. As implantações de recuo contribuem para a diluição do substrato até que a camada depositada seja mais espessa que a profundidade de penetração dos íons. A partir daí, a transferência de energia por colisões passa a ser decisiva para as propriedades dos filmes.

4.3.4 - Conclusões

Filmes preparados pela IIDIP têm diferentes propriedades daqueles depositados pela técnica convencional de PECVD. A variação na proporção de nitrogênio na alimentação do gás também influencia as propriedades dos filmes. Esta última afeta a cinética do plasma e, portanto, os mecanismos de deposição. Foi constatado, entretanto, que o processo de bombardeamento iônico é o responsável pelas modificações mais pronunciadas induzidas nas propriedades do material resultante.

O maior valor de molhabilidade foi obtido para os filmes preparados pela IIDIP com baixa proporção de nitrogênio na alimentação. A maior incorporação de grupos contendo oxigênio foi o fator responsável por tal comportamento. Embora a rugosidade tenha sido baixa nas amostras preparadas pela IIDIP, foi possível verificar sua influência na molhabilidade da superfície. Por outro lado, observou-se crescimento acentuado na rugosidade dos filmes preparados por PECVD com o aumento de R_N . Ou seja, pode-se controlar a molhabilidade otimizando-se a composição química e a rugosidade da superfície através do ajuste dos parâmetros de excitação do plasma.

A implantação de recuo criou uma interface filme-substrato com propriedades mecânicas melhoradas. A diluição do substrato com átomos do filme aumenta a adesão devido à redução na tensão mecânica gerada pela diferença estrutural entre o filme e o substrato e pela criação de ligações mais fortes. Tais resultados apontam para o desenvolvimento de trabalhos futuros, nos quais a interface e superfície de outros materiais como silício, metais e cerâmicas devam ser seletivamente modificadas.

Amorphous carbon nitrogenated films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition

Elidiane C. Rangel^{a,*}, Steven F. Durrant^a, Rita C.C. Rangel^b, Milton E. Kayama^b,
Richard Landers^c, Nilson C. da Cruz^a

^a Laboratório de Plasmas Tecnológicas, UNESP, Unidade Diferenciada Sorocaba/Iperó, Av. Três de Março, 511 Alto da Boa Vista, 13087-180 Sorocaba, SP, Brazil

^b Laboratório de Plasmas, Departamento de Física e Química, UNESP, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, 12410-516 Guaratinguetá, SP, Brazil

^c Grupo de Física de Superfícies, Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

Received 27 September 2005; received in revised form 21 March 2006; accepted 5 May 2006
Available online 6 June 2006

Abstract

In this work, an investigation was conducted on amorphous hydrogenated–nitrogenated carbon films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition. Glow discharge was excited by radiofrequency power (13.56 MHz, 40 W) whereas the substrate-holder was biased with 25 kV negative pulses. The films were deposited from benzene, nitrogen and argon mixtures. The proportion of nitrogen in the chamber feed (R_N) was varied against that of argon, while keeping the total pressure constant (1.3 Pa). From infrared reflectance-absorbance spectroscopy it was observed that the molecular structure of the benzene is not preserved in the film. Nitrogen was incorporated from the plasma while oxygen arose as a contaminant. X-ray photoelectron spectroscopy revealed that N/C and O/C atomic ratios change slightly with R_N . Water wettability decreased as the proportion of N in the gas phase increased while surface roughness underwent just small changes. Nanoindentation measurements showed that film deposition by means of ion bombardment was beneficial to the mechanical properties of the film–substrate interface. The intensity of the modifications correlates well with the degree of ion bombardment.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Plasma immersion ion implantation and deposition; Mechanical properties; Wettability; Roughness

1. Introduction

Recent scientific and technological developments have generated great demand for the production of nano-scale materials and devices. An example is the requirement for ultra-thin protective coatings on the computer hard drives. In such devices, the shorter the distance between the writing head and the disk, the greater the density of information that can be stored. Thus, protective layers with reduced dimensions are of great technological importance. In addition to the physical dimensions, properties such as hardness, scratch- and wear-resistance should be appropriate to the application.

A very promising way of obtaining films of specified thickness and physical properties is via plasma immersion ion

implantation and deposition (PIID) [1]. This technique enables deposition of films under ion bombardment. Substrates are immersed in plasmas containing organic or metallic compounds while biased with negative high voltage pulses [2]. Low energy species are deposited onto all the surfaces exposed to the plasma. During the on-time of the pulses, however, ions are attracted and implanted into the sample. The alternation of film deposition and ion bombardment permits *in situ* modification of the growing layer [3]. The degree of modification is determined by the process parameters which include plasma (composition, density and energy) and pulse (magnitude, frequency and duty cycle) characteristics.

PIID has been successfully employed to improve the mechanical and tribological surface properties of steels, through carbon implantation [4,5], for the deposition of metallic, amorphous and diamond-like carbon films [6–8], and for the formation of silicon carbide by silicon immersion

* Corresponding author.
E-mail address: elidiane@sorocaba.unesp.br (E.C. Rangel).

in methane plasmas [9,10]. In the present paper, we concentrate on the fabrication of ultra thin films by *PIHD* using benzene–nitrogen–argon mixtures. The production of amorphous nitrogenated–hydrogenated carbon films with improved mechanical properties was the main goal of this work. Mechanical resistance is directly related to durability and then needed even in applications where hardness itself is not important (as in optical, biological and electronic devices).

2. Experimental details

Films investigated in this work were deposited in the apparatus depicted in Fig. 1. The complete description of the system can be found elsewhere [11]. Briefly, it is composed by a stainless steel reactor, a vacuum system and a radiofrequency power supply. Prior each deposition, the reactor is evacuated from atmospheric down to 10^{-1} Pa by a rotary pump and afterwards to 10^{-3} Pa using a turbo molecular pump connected to a second rotary pump. Gases and organic compounds are injected in the reactor passing through needle valves and the plasma is generated by the application of radiofrequency (rf) power (13.56 MHz, 0 to 300 W) to a stainless steel electrode within the reactor. An impedance matching circuit maximizes the power delivered to the glow. The chamber walls are grounded and the sample holder (lowermost electrode) is biased with negative pulses (saw-like tooth signals) with frequencies in the range 2 to 125 Hz.

In this work microscope glass plates and stainless steel pieces of about 1×2 cm² were used as substrates. They were cleaned through ultrasonic baths of 20 min using first a commercial detergent for organic removal, water and finally isopropyl alcohol. The substrates were then dried in a muffle furnace at 70 °C for 30 min.

Cleaned substrates were placed in the holder and radio-frequency (13.56 MHz, 40 W) glow discharges were excited from argon–nitrogen–benzene mixtures. To enable film deposition upon ion bombardment, 25 kV–60 Hz negative pulses were supplied to the samples simultaneously to the plasma ignition. The partial pressure of benzene was maintained at 0.26 Pa for all the experiments. The proportion of nitrogen in the gas feed was increased from 0% to 80%, whereas that of argon was correspondingly decreased, maintaining the total pressure at 1.3 Pa. After each deposition (of 30 min), the chamber was purged with nitrogen.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed to analyze the chemical composition of the films prepared onto stainless steel plates. The spectra were collected using a VSW HA100 spectrometer using the procedures previously given in the literature [12]. The molecular structure of the films was investigated by InfraRed Reflectance–Absorbance Spectroscopy (IRRAS), in a Bomem MB-101 spectrometer. Aluminum coated glass plates were used as substrates in this case. In the samples prepared for thickness measurements, a glass mask was used to prevent film deposition in part of the glass substrate, generating a step between protected and exposed areas. Average film thickness was evaluated from at least three measurements of the step height, performed in different points of the sample. A Tencor Alfa-Step 200 instrument was employed for that.

Film wettability was evaluated by contact angle measurements, using the sessile drop technique. In such approach, a liquid drop is deposited onto the sample surface and the angle (θ) at the intercept of the tangent plane to the drop and surface, is determined. As the contact angle depends on the interaction of species from the droplet and the solid, it gives insights into surface wettability. A Ramé–Hart 100-00 automated goniometer was employed for the measurements using deionized water droplets of 0.2 μ l. Measurements were performed in three

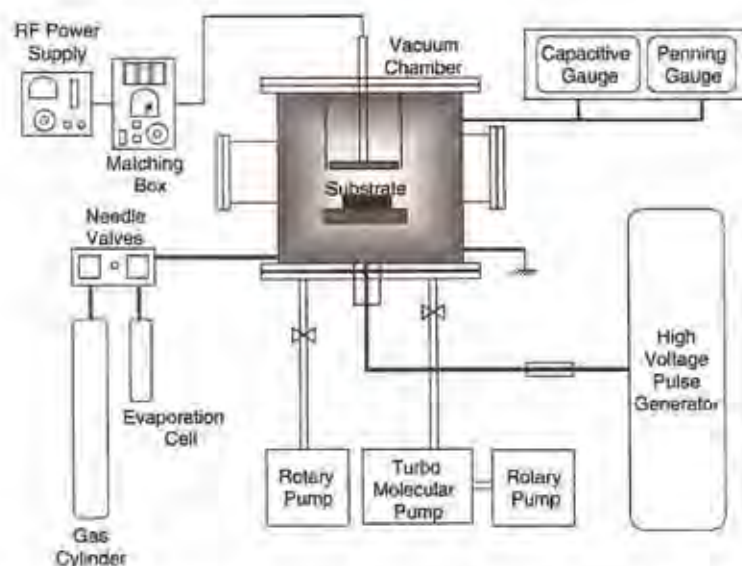


Fig. 1. Experimental apparatus employed for film deposition by *PIHD* and conventional *PECVD* processes.

different positions of films deposited onto microscope glasses. For each position, the contact angle was taken for 10 times on both sides of the droplet. Therefore, the results presented here correspond to the average between 60 values.

Hardness measurements were performed with a Triboindenter-Hysitron system by nanoindentation technique [13]. In this approach, a controlled force or load is applied to a diamond tip or indenter, in contact with the surface. The continuous measurement of the tip displacement as the load is applied, allows the construction of load–displacement curves. From these graphs, one can determine h_c , the contact depth at maximum load (P) and thus the hardness via the following expression:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} = \frac{P_{\max}}{Ch_c^2} \quad (1)$$

where A is the projected indentation area under the maximum load and C is the tip calibration constant, equal to 24.5 for an ideal Berkovich indenter. For greater accuracy, however, the tip calibration constant was determined from indentations on a standard quartz plate before and after the measurements.

Hardness was determined as a function of depth, varying the maximum load applied to the tip between 800 and 10,000 μN . Through a computer code based on Oliver and Pharr theory [14], nanoindentation curves were analyzed and the mechanical properties were evaluated. Hardness values presented in this work correspond to the average from at least 8 measurements acquired from films deposited onto glass slides. The load frame compliance, that is, the sum of the indentation depth in the sample and the displacement associated with the measuring instrument, was automatically taken into account for the hardness calculation.

Root mean square roughness (RMS) [15] was determined from scanning force microscopy images taken in the contact mode of the nanoindenter. In this case, the tip scanned an area of $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ at 2.0 μN normal force. Roughness was obtained from a statistical analysis of the matrix of the detected indenter displacement on the scanned area. Results presented in this work correspond to the average between three RMS values obtained from different positions of films deposited onto glass slides.

3. Results and discussion

3.1. Thickness and chemical composition

Fig. 2 shows the thickness h of the films as a function of the proportion of nitrogen in the gas feed R_N . For comparison, the thickness of the samples prepared by conventional Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ($PECVD$), that is, without biasing the holder, is also depicted. As the deposition time was kept constant in all the experiments, the deposition rate ranged from 0.3 to 2.2 nm min^{-1} .

An increase in R_N tends to produce an increase in h . The deposition rate depends on the net result of competitive processes, which involve adsorption of atoms or molecules

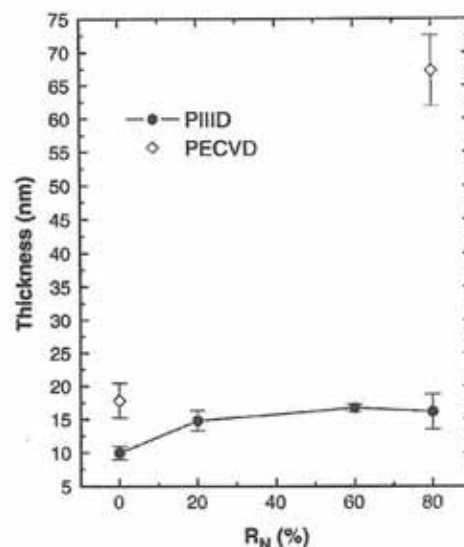


Fig. 2. Thickness of the films prepared by $PIID$ as a function of the proportion of N_2 in the gas feed (solid symbols). The thicknesses of samples prepared by the conventional $PECVD$ technique are also shown (open symbols).

onto the substrate surface and their removal by ablation. The variation in R_N modifies the discharge kinetics and consequently the mechanisms of film deposition. An example of this is found in the work developed by Durrant et al. [16] where the introduction of N_2 into C_2H_2/Ar plasmas increased the deposition rate due to an increase in the concentration of film precursors. Another factor contributing to the increase in h is the reduction of the sputtering caused by energetic Ar ions, as the proportion of argon in the gas feed decreases.

It is interesting to note in Fig. 2, however, that the rise in h is more pronounced for films prepared without ion bombardment. Remember that direct and recoil implantation [1] are characteristics of the $PIID$ process. Recoil implantation [2] occurs when energetic ions from the glow transfer their energy to atoms of the newly deposited layer, which in turn are accelerated and implanted into the substrate. Along with the dilution of the substrate with film constituents, recoil implantation continuously removes species from the deposited layer, reducing its thickness. From the thickness difference of the films prepared by $PIID$ and $PECVD$ at 80% R_N , it can be concluded that ion bombardment plays an important role in the deposition process and consequently influences the material properties.

Fig. 3 shows infrared spectra of films prepared at different R_N . It is evident that nitrogen was incorporated into the polymer structure from the presence of the absorption bands around 3350 and 1650 cm^{-1} (N–H in amine groups), 3240 cm^{-1} (N–H in amide groups) and 2190 cm^{-1} ($C\equiv N$). These are well-defined absorptions that tend to increase with R_N . This result could be a consequence of the thickness variation but it is mainly attributed to the enhancement of the number of N-containing groups in the films. At 0% R_N these peaks disappear and there remains only a few bands related to $C=O$ (1720 cm^{-1}), $C=C$ (1615 cm^{-1}), $C-O-C$ (1240 cm^{-1}) and N–H (915 cm^{-1}) vibrations.

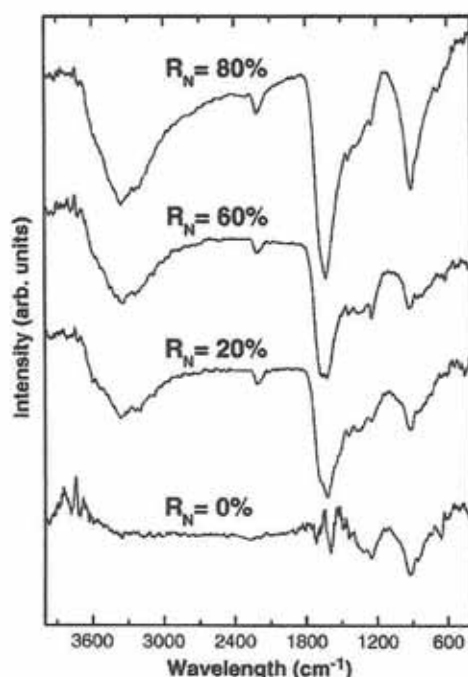


Fig. 3. Reflectance-absorbance infrared spectra of films prepared by PIID at different proportions of nitrogen in the plasma.

Observe that the sharp bands characteristic of benzene-plasma polymer films, such as those related to C–H ($673\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) and C=C ($1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) vibrations in the ring, are not evident in the spectra of Fig. 3. At the gas proportions employed in this work, the aromatic structure of the organic compound seems not to be preserved in the film. Gas-phase reactions and the interaction of fast ions from the discharge with the solid can promote ring rupture.

Both processes would produce higher concentrations of aliphatic C–H groups in the polymer. Nevertheless, the band related to C–H vibration in linear structures (2920 cm^{-1}) is not detected in the spectra of Fig. 3. The explanation for such behavior is that nitrogen tends to compete with C atoms for H in the formation of amines [16]. Thus, it is reasonable to conclude that as R_N increases the concentration of C–H bonds in the film falls. Since C–H bands do not appear even in the sample prepared at 0% R_N , it can be inferred that polymer dehydrogenation by ion bombardment also takes place during deposition. As H is univalent, it has a lower binding energy than C atoms that can be threefold or fourfold coordinated, making the release of H following bombardment very probable [17]. Therefore, the absence of C–H bands in the spectra of Fig. 3 is related to gas and solid phase reactions.

The absorption around 3240 cm^{-1} , associated with N–H vibration in amides, implies the existence of oxygen in the samples. Oxygen-related bands, however, are not well distinguished in the first three spectra. The presence of oxygen-containing groups in the structure is a feature of amorphous carbon films deposited in *rf* discharges, even when oxygen is

not deliberately fed to the chamber [18]. This occurs because some oxygen and water vapor is always present on the chamber walls even if, as was done here, the system is pumped to high vacuum before each deposition. A second point to note is that films are inevitably exposed to ambient oxygen and water vapor after being withdrawn from the chamber prior to analysis. As plasma polymerized films generally contain highly reactive free radicals trapped from the plasma, these readily combine with oxygen.

Since nitrogen species in the glow may act as free-radical scavengers, the low definition of absorptions related to O-containing groups may be attributed to the low proportion of radicals trapped in the film structure as N is present. Besides, there is some overlapping with the pronounced N-related bands, making interpretation difficult.

Table 1 shows N/C and O/C atomic ratios of the films prepared with various proportions of nitrogen in the gas feed. As suggested by the IRRAS data, there is incorporation of oxygen into the deposited material. In the nitrogenated films, the O/C ratio is one third of that found in the film deposited without nitrogen, confirming the lower reactivities of the nitrogenated films towards oxygen.

Some nitrogen is also incorporated into the films even when it is not deliberately introduced in the feed. This is a consequence of radical saturation after deposition, since the chamber was vented with nitrogen and also explains the presence of the N–H band (915 cm^{-1}) in the spectrum of the film prepared at 0% R_N (Fig. 3).

As can be seen from the data of Table 1, N/C approximately doubles when nitrogen is present as a co-monomer, but remains roughly unchanged as the proportion of nitrogen is increased from 20% to 80%. As the deposition process and plasma-surface interactions contribute to the incorporation of N-containing species, it was expected that N/C increased with increasing R_N . The XPS data, however, show only a small variation in N/C, which are within the experimental errors of the technique.

Considering that bands associated to N-containing groups are very prominent in the infrared spectra of the films, in which the entire thickness of the layer is probed, it can be inferred that N groups are buried beneath the surface by direct or recoil bombardment. A carbon-enriched surface is formed where N and O are present in low concentrations. This explains why there is no significant variation in N/C as R_N is changed.

Moreover, there is a strong variation in O/C as nitrogen is added to the plasma. Nevertheless, it remains almost unchanged as R_N increases. To understand this result it should be pointed

Table 1
XPS atomic ratios for films grown at different proportions of nitrogen in the feed, R_N (%)

R_N (%)	Atomic ratios	
	N/C	O/C
0	0.09	0.62
20	0.16	0.13
60	0.15	0.17
80	0.19	0.14

out that O incorporation depends on the availability of free radicals as well as on the diffusion of oxygen within the structure. Initially, the radical concentration decreases as the proportion of N in the gas phase increases. In addition, as the bombardment becomes prominent, the structure becomes more closed and compact: diffusion of O is hampered, inhibiting free radical saturation and subsequent O incorporation. This explains the fall in the O/C ratio as nitrogen is fed to the system, even at low proportions (20%).

3.2. Film wettability and roughness

Fig. 4 shows the contact angle (θ) as a function of R_N for films prepared by PECVD and PIID. As can be observed, θ increases progressively with R_N in the samples deposited under bombardment, but it tends to decrease in films synthesized by PECVD.

The water wettability of polymers is governed by several factors, including surface relief and attractive forces [19,20]. The latter exists between atoms and falls into one of the categories: chemical or primary, Van der Waals or secondary, quasi-chemical or hydrogen bonds. Van der Waals forces consist of dipole–dipole interactions (Keesom forces) [21], dipole-induced dipole forces (Debye forces) [22] and instantaneous dipoles produced by the motion of electrons within molecules (London dispersion forces) [23]. Secondary forces and hydrogen bonding are assumed to define the electrostatic strength of a surface and thus the extent to which water spreads upon it.

In polymers, permanent dipoles are formed as electronegative groups, such as N, O, Cl and F, are incorporated, forming covalent bonds with C and H. Thus, when there is a considerable quantity of polar groups on the surface, there exists sufficient force to attract (or even to repel) water

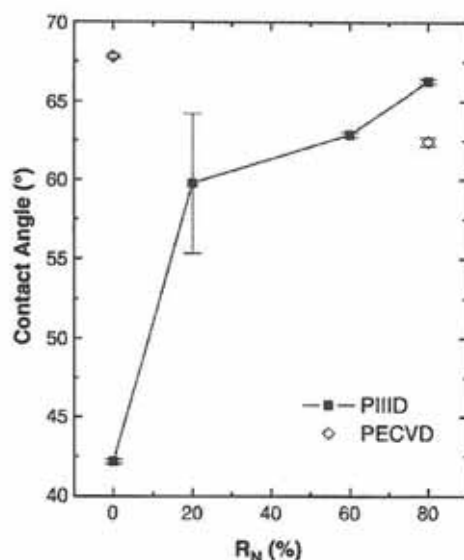


Fig. 4. Contact angle of the films deposited by PECVD (open symbols) and PIID (solid symbols) as a function of the nitrogen proportion in the gas feed.

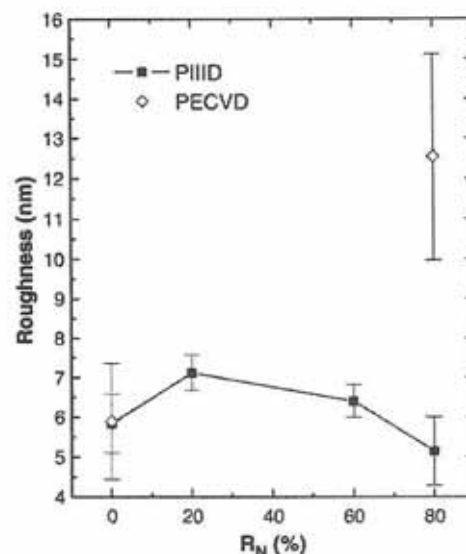


Fig. 5. Root mean square roughness of the films prepared by PIID (solid symbols) and PECVD (open symbols) with different proportions of nitrogen in the feed.

molecules. In such conditions, the surface can become highly hydrophilic (or hydrophobic). It is interesting to mention that both, the excess and lack of electrostatic forces attain hydrophobicity to a surface, maintaining the water molecules in the droplet form.

Based on this argument, the proportion of O on the film surface is decisive for sample wettability. As the proportion of O decreases with R_N , the polarity of the surface decreases, enhancing θ . This result is also indicative of the formation of an amorphous carbon network, in which C–C bonds co-exist in distinct configurations, and N and O are present only in small proportions.

Another concern in materials prepared under bombardment is their topography. Roughness (R) can interfere in the results obtained by specific analysis techniques as well as be detrimental in some applications. For instance, the contact angle can be drastically altered by roughness due to the variation of the contact area between the water and the surface. The increase in roughness is known to intensify the initial character of the surface, that is, the contact angle of hydrophilic (hydrophobic) surfaces tend to further decrease (increase) with roughness [24].

To investigate the effect of R on the wettability of the films, RMS roughness was determined. The results are presented in Fig. 5. While R tends to decrease in samples prepared by PIID with R_N above 20%, it doubles in the films produced by PECVD. Thus, film deposition under ion bombardment results in a smooth surface, with RMS roughnesses just an order of magnitude greater than that of polished silicon. The interpretation for this result is based on the enhancement of the crosslinking degree as ion bombardment becomes more effective. It reduces intermolecular spaces and the density of surface defects.

It was demonstrated by He et al. [25] that roughness and other properties of diamond-like carbon films deposited using ion bombardment are strongly dependent on the material employed as substrate. The roughness of films deposited on silicon was around a tenth of that obtained on glass. In addition to the different morphology of the starting material, this phenomenon was attributed to the distinct dielectric properties of the substrates, which alter the substrate bias and thereby the bombardment of the growing layer. Thus, if roughness investigations were performed on films deposited onto silicon substrates, smaller roughness values probably would be found.

The slight fall in R as R_N is increased from 20% to 80% may account for the increment of θ over the same range (Fig. 4), since the incorporation of O was insignificant under such conditions (Table 1). In hydrophilic materials, a reduction in roughness causes θ to increase.

The small decline observed in the contact angle of the films prepared at 80% R_N by PECVD (with respect to that deposited at 0% R_N), is mostly due to the higher roughness of the surface. Although roughness was low for the films investigated in this work, it was possible to demonstrate that composition is not the only factor governing wettability, roughness is also a key parameter.

3.3. Mechanical properties of the film–substrate interface

The hardness of the samples (H) was investigated as a function of depth, varying the load applied to the tip (800–10,000 μN). Fig. 6 shows the results for films prepared by PIIID and PECVD. As can be seen, H decreases with depth for samples prepared by PIIID at 0% and 80% R_N and changes only slightly when prepared at 60% R_N . However, for the sample

prepared by PECVD, H remains practically constant over the whole depth range.

It is important to emphasize here that film thickness was not superior to 20 nm, as represented by the gray region of Fig. 6. Nevertheless, the penetration of the diamond tip probed layers deeper than 350 nm. Thus, the results presented in Fig. 6 represent the hardness of the substrate–film interface, indicating how it was affected by the process.

The deposition of energy on the growing layer has important implications for the material properties. The first is the recoil implantation of newly deposited atoms towards the substrate [10]. This process produces dilution of the substrate material with film constituents, generating an interface that can no longer be classified as glass. Generally, the dilution improves film adhesion due to the creation of stronger links and the reduction of the stress generated by the material mismatch [26].

Therefore, the different behaviors of H in Fig. 6 reflect different mechanical properties of the film–substrate interface. The slope of the initial portion of the curves suggests that H is still higher than 7 GPa in shallower regions of the interface prepared at 80% R_N . Comparing this value to that obtained for the substrate (~ 3 GPa) reveals that ion bombardment has a beneficial effect on the mechanical properties of the film–glass interface.

Indeed, this effect can readily be noticed by analyzing the hardness of the interface when PECVD was employed. Since implantation is not effective in this case, the results reflect the hardness of the glass plate. This explains why, in this case, H is constant with depth and confirms that the features observed in the other curves are indeed due to interface dilution caused by recoil implantation. In addition, the progressive increase in the error bars with depth indicates that cracks arise at higher loads, increasing the uncertainties in the determination of depth. The same effect is not observed in the treated interface.

The interface prepared at 80% R_N was harder than that prepared at 60% R_N . It indicates that changes in the plasma kinetics occur with N introduction, varying the ways of energy dissipation through ionic collisions, and then the proportion of recoiled C atoms. Actually, the concentration of C incorporated into the interface seems to rule H .

At 0% R_N , hardness tends to values slightly lower than that obtained at an R_N of 80%. This is further evidence that N incorporation into the interface does not influence by itself hardness. When argon is present at 80% (at $R_N=0\%$), the proportion of sputtered material is significant, reducing the amount of deposited material and thus the number of C atoms buried in the substrate. The dilution is less effective and the mechanical properties are slightly changed.

With the enhancement of the mechanical properties of the film–glass interface, thicker films with improved mechanical properties can be prepared. Recoil implantation contributes to the substrate dilution until the deposited layer is thicker than the ion penetration depth. Subsequently, ion bombardment is decisive only for the film properties.

It should be finally pointed out that even though the film deposited onto the diluted substrate does not represent a homogeneous system, Oliver and Pharr method [14] can still

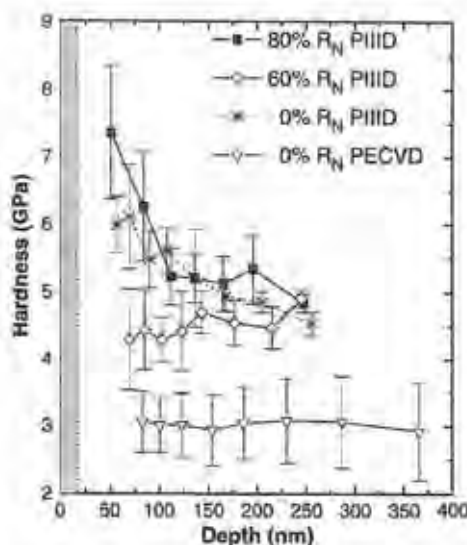


Fig. 6. Hardness of the film–substrate interface for samples prepared by PECVD (down triangle) and PIIID (others) at different R_N . The gray region in the graph represents the maximum film thickness.

be applied as one considers that film thicknesses are more than one order of magnitude lower than the tip penetration depth.

4. Conclusions

Plasma composition is an important parameter for plasma-based deposition techniques. The variation in the proportion of nitrogen in the gas feed affects the discharge kinetics and then the deposition mechanisms. Besides, it affects the mechanisms of ion energy deposition into the growing layer. Actually, the modifications observed in the properties of the films are ascribed mainly to ion bombardment. This becomes clear as one compares the results from films deposited at different R_N by PECVD and PIIID.

The water wettability is higher for films prepared by PIIID at 0% R_N . The higher incorporation of polar O-containing groups is responsible for that. Although roughness was low for the films prepared by PIIID, it was possible to verify its influence on the surface wettability. Conversely, roughness increases steeply with R_N in the samples prepared by PECVD, indicating that ion bombardment has a beneficial effect on it.

Recoil bombardment creates a substrate–film interface with improved hardness. The dilution of the substrate material with film constituents enhances adhesion by creation of stronger connections and reduction of the stress generated by material mismatch.

Finally, one can point out plasma immersion ion implantation and deposition as an appropriate tool for deposition of films with properties suitable for specific practical applications. Through the control of the plasma and pulse characteristics it is possible to tailor the deposition conditions and hence the properties of the materials.

Acknowledgements

The authors thank *Fapesp* (Fundação de Amparo à Ciência do Estado de São Paulo) for financial support.

References

- [1] J.R. Conrad, in: A. Anders (Ed.), *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, John Wiley and Sons, New York, 2000, chap. 1.
- [2] A. Anders, S. Anders, I.G. Brown, M.R. Dickinson, R.A. MacGill, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 12 (2) (1994) 815.
- [3] A. Anders, S. Anders, I.G. Brown, K.M. Yu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B 102 (1995) 132.
- [4] V.V. Uglov, J.A. Fedotova, A.K. Kuleshov, A.L. Danilyuk, N.T. Kavasov, R. Günzel, R. Reuther, E. Richter, *Surf. Coat. Technol.* 136 (2001) 226.
- [5] B.Y. Tang, P.K. Chu, S.Y. Wang, K.Y. Chow, X.F. Wang, *Surf. Coat. Technol.* 103/104 (1998) 248.
- [6] O.R. Monteiro, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B 148 (1999) 12.
- [7] K. Baba, R. Hatada, *Surf. Coat. Technol.* 103/104 (1998) 235.
- [8] D.H. Lee, X.M. He, K.C. Walter, M. Nastasi, J.R. Tesmer, M. Tuszewski, D.R. Tallant, *Appl. Phys. Lett.* 73 (17) (1998) 2423.
- [9] K. Volz, W. Ensinger, B. Rauschenbach, B. Stritzker, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B 141 (1998) 663.
- [10] K. Volz, B. Rauschenbach, B. Stritzker, W. Ensinger, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B 148 (1999) 540.
- [11] E.C. Rangel, P.A.F. Silva, R.P. Mota, W.H. Schreiner, N.C. Cruz, *Thin Solid Films* 473 (2005) 259.
- [12] S.F. Durrant, R. Landers, G.G. Kleiman, S.G. Castro, M.A. Bica de Moraes, *Thin Solid Films* 281/282 (1996) 294.
- [13] X. Li, B. Bhushan, *Mater. Charact.* 48 (2002) 11.
- [14] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (4) (1992) 1564.
- [15] M. Wieland, P. Hänggi, W. Hotz, M. Textor, B.A. Keller, N.D. Spencer, *Wear* 237 (2000) 231.
- [16] S.F. Durrant, N. Marçal, S.G. Castro, R.C.G. Vinhas, M.A.B. Moraes, J.H. Nicola, *Thin Solid Films* 259 (1995) 139.
- [17] E. Tomasella, C. Meunier, S. Mikhailov, *Surf. Coat. Technol.* 141 (2001) 286.
- [18] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, New York, NY, 1985, p. 86.
- [19] B. Elkin, J. Mayer, B. Schindler, U. Vohrer, *Surf. Coat. Technol.* 116/119 (1999) 836.
- [20] E. Lugscheider, K. Bobzin, M. Möller, *Thin Solid Films* 355/356 (1999) 367.
- [21] W.H. Keesom, *Phys. Z.* 22 (1921) 129.
- [22] P.J.W. Debye, *Phys. Z.* 21 (1920) 178.
- [23] F. London, *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937) 8.
- [24] R.D. Hazlett, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 625.
- [25] X.M. He, K.C. Walter, M. Nastasi, S.-T. Lee, X.S. Sun, *Thin Solid Films* 355/356 (1999) 167.
- [26] J.H. Lee, D.S. Kim, Y.H. Lee, B. Farouk, *Thin Solid Films* 280 (1996) 204.

5. Considerações Finais

Os trabalhos que originaram este texto foram conduzidos no Laboratório de Plasmas da Unesp de Guaratinguetá com o auxílio de dois alunos do curso de graduação em Física e três alunos do curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica. Além de contribuir com a formação de pessoal especializado na área, este trabalho nucleou uma nova linha de pesquisa na Unesp de Guaratinguetá.

Os resultados aqui apresentados permitem se verificar algumas das possibilidades de alteração de superfícies de sólidos utilizando-se plasmas de baixas temperaturas. Processos de deposição de filmes, de bombardeamento iônico tão bem como processos híbridos de deposição e implantação foram empregados obtendo-se materiais com uma vasta gama de propriedades. Outra linha de pesquisa conduzida não detalhada neste texto foi o tratamento de polímeros pela exposição a plasmas e pela IIIP. Resultados muito promissores também foram obtidos neste caso.

Através dos experimentos realizados e dos resultados obtidos pôde-se verificar algumas linhas de pesquisa promissoras para futuras investigações:

- * Delineamento de padrões fílicos/fóbicos na superfície de materiais para atrair/repelir compostos como água/óleo.

- * Deposição de filmes de carbonos amorfos hidrogenados sobre superfícies metálicas/poliméricas para induzir/inibir crescimento celular, adesão de proteínas ou a proliferação de bactérias.

- * Desenvolvimento de filmes mecanicamente resistentes, bem aderidos a superfícies metálicas que atuem como barreiras protetivas contra a corrosão em atmosferas salinas.

- * Fluoração da superfície de filmes visando desenvolver camadas mecanicamente resistentes e lubrificantes para revestir superfícies metálicas.

- * Desenvolvimento de filmes de óxido de alumínio contendo altas proporções de fases cristalinas a partir de plasmas de compostos organometálicos, objetivando-se diminuir a temperatura de obtenção destes materiais.

6. Referências

Introdução

- [1.1] H. Yasuda in *Plasma Polymerization*, (Academic Press, N.Y., 1985), cap.9.
- [1.2] T. Ehara and T. Arai, *Physica Status Solid A* **182** (2000) 128.
- [1.3] A.S.W. Wong, R.G. Krishnan, G. Sarkar and L.F. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **147** (5) (2000) 1925.
- [1.4] N.V. Bhat, D.S. Wavhal, *J. of Appl. Polym. Sci.* **76** (2000) 258.
- [1.5] A.A Adjaottor, E. Ma and E.I. Meletis, *Surf. Coat. Technol.* **89** (1997) 197.
- [1.6] T. Takada, M. Nakahara, H. Kumagai and Y. Sanada *Carbon* **34** (1996), 1087.
- [1.7] D.J. Wilson, A.J. Eccles, T.A. Steele, R.L. Williams and R.C. Pond, *Surf. Interf. Anal.* **30** (1) (2000) 36.
- [1.8] N. Morosoff in *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, R. d'Agostino ed., (Academic Press, N.Y., 1990).
- [1.9] H. Yasuda, *Macromol. Rev.* **16** (1981) 199.
- [1.10] W.E. Cohen, R.M. Gilgenback, R.L. Jaynes, C.W. Peters, M.R. Lopez, Y.Y. Lau, S.A. Anderson, M.L. Brake and T.A. Spencer *Appl. Phys. Lett.* **77** (23) (2000) 3725.
- [1.11] T.K. Subramanyam, B.S. Naidu and S. Uthanna *Cryst. Res. Technol* **35** (10) (2000) 1193.
- [1.12] T.F. Edgar, S.W. Butler, W.J. Campbell, C. Pfeiffer, C. Bode, S.B. Hwang, K.S. Balakrishnan and J. Hahn, *Automatica* **36** (11) (2000) 1567.
- [1.13] S. Morita and S. Hattori in *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, R. d'Agostino ed., (Academic Press, N.Y., 1990) cap.6.
- [1.14] F.F. Shi, *Surf Coat. Technol* **82** (1-2) (1996) 1.
- [1.15] H. Biederman, Y. Osada in *Plasma Polymerization Processes* (Elsevier, Amsterdam, 1992).
- [1.16] J.M. Libbitt, M. Shen, A.T. Bell, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **10** (1976) 1623.
- [1.17] W. Ensiger, *Nucl. Instr. Meth. B* **120** (1996) 270.
- [1.18] I. G. Brown, A. Anders, S. Anders, M. R. Dickinson, I. C. Ivanov, R. A. MacGill, X. Y. Yao and K-M. Yu, *Nucl. Instr. Meth.* **B80-81** (1993) 1281.

1 - Revisão Teórica

- [1.19] J.F. Zeigler, S. Mader, J. Gyulai and P.L.F. Hemment in *Ion Implantation Science and Technology*, J.F. Ziegler ed. (Academic Press, San Diego, 1988).
- [1.20] G. Dearnaley, J.H. Freeman, R.S. Nelson and J. Stephen in *Ion Implation* (North-Holland, Amsterdam, 1973) 17.
- [1.21] E.H. Lee, G.R. Rao and L.K. Mansur, *TRIP* **4** (7) (1996) 229.

- [1.22] C.S. Wang, J. Burkett, C.Y-C Lee and F.E. Arnold, J. Polym. Sci B, Polym. Phys. **31**, (1993) 1799.
- [1.23] M.B. Lewis and E.H. Lee, nucl. Instr. Meth. B **61**, (1991) 457.
- [1.24] E.H. Lee in *Polyimides: Fundamental Aspects and Technological Applications*, K. Mittal and M. Ghosh eds. (Marcel Dekker, 1996) pg. 471.
- [1.25] R.S. Bhattacharya, Surf. Coat. Technol. **104** (1998) 151.
- [1.26] J. Davenas, Appl. Surf. Sci. **43** (1989) 218
- [1.27] U.S. Sias, G. Sanchez, J.R. Kaschny, L. Amaral, M. Behar and D. Fink, Nucl. Instr. Meth. B **141** (1-4) (1998) 187.
- [1.28] E.H. Lee, G.R. Rao, M. B. Lewis and L.K. Mansur, J. Mat. Res. **9** (1994) 1043.
- [1.29] A. Chapiro in *Radiation Chemistry of Polymiric Systems* (Interscience, 1963) pg 37.
- [1.30] J.R. Conrad, J. Appl. Phys. **62** (1987) 777.
- [1.31] J. Tendys, I.J. Donnelly, M.J. Kenny and J.T.A. Pollock, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 2143.
- [1.32] Z. Xuchu, T. Baoyin and P.K. Chu, Appl. Phys. Lett. **69** (25) (1996) 3815.
- [1.33] M.Ueda, G.F. Gomes, L.A. Berni, J.O. Rossi, J.J. Barroso, A.F. Beloto, E. Abramof and H. Reuther, Nucl. Instr. Meth. B **161** (2000) 1064.
- [1.34] R. Günzel, E. Wieser, E. Richter and J. Steffen, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 927.
- [1.35] F. Le Coeur, J. Pelletier, Y. Arnal and A. Lacoste, Surf. Coat. Technol. **125** (2000) 71.
- [1.36] B.P. Wood. D.J. Rej, A. Anders, I.G. Brown, R.J. Faehl, S.M. Malikand C.P. Munson in *Hand book of Plasma Immersion Ion Implataation and Deposition*, A. Anders ed. (John Wiley and Sons, N.Y., 2000) pg 243.
- [1.37] B. Mizuno, I. Nakayama, N. Aoi, M. Kubota and T. Komeda, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 2059.
- [1.38] X.Y. Qian, N.W. Cheung, M.A. Lieberman, M.I. Current, P.K. Chu, W.L. Harrington, C.W. Magee and E.M. Botnick, Nucl. Instr. Meth. B **55** (1991) 821.
- [1.39] T. Sheng, S.B. Felch, C.B. Cooper III, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 969.
- [1.40] A. Königer, W. Ensinger, C. Hammerl, T. Höchbauer, G. Schrag, J. Hartmann, R.W. Thomae, H. Bender, B. Stritzker and B. Rauschenback, Nucl. Instr. Meth. B **120** (1996) 282.
- [1.41] R.W. Thomae, Nucl. Instr. Meth. B **139** (1998) 37.
- [1.42] J. P. Biersack and L. G. Hagmark, Nucl. Instr. Meth. B **174** (1980) 257.
- [1.43] G. R. Rao and E. H. Lee, J. Mater. Res. **11** (10) (1996) 2661.
- [1.44] J. R. Kaschny, L. Amaral and D. Fink, J. Appl. Phys. **72** (11) (1992) 5239.

3 - Técnicas de Análise

- [3.1] T. Rabockai in *Físico-Química de Superfícies*, (Departamento de Assuntos Científicos da Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos, 1979) chap. 3.
- [3.2] K-X. Ma, C-H Ho, F. Zhu, T-S. Chung, *Thin Solid Films*, **371**, 140 (2000).
- [3.3] P.J. Sell, A. W. Neumann, *Angew. Chem.* **78**(6), 321 (1966).
- [3.4] F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* **56**, 40 (1964).
- [3.5] D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969).
- [3.6] D. H. Kaelble, *J. Adhes.* **2**, 50 (1970).
- [3.7] S. Wu, *J. Polym. Sci. Part C*, **34**, 19 (1971)
- [3.8] S. Wu in L. H. Lee (Ed.), *Adhesion and Adsorption of Polymers, Polymers Science and Technology*, (12A, Plenum Press, NY, 1980).
- [3.9] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker em *Fundamentos de Física*, (LTC, Rio de Janeiro, 1993) vol. **4**, pg. 75.
- [3.10] E. Butkov em *Física Matemática*, (LTC, Rio de Janeiro, 1988), cap. 7.
- [3.11] W.C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mat. Res.* **7**(4) (1992) 1564.
- [3.12] M. F. Doerner and W. J. Nix, *J. Mat. Res.* **1**(4) (1986) 601.
- [3.13] *An Introduction to Mechanics of Solids*, T. J. Lardner ed. (McGraw-Hill Kogakusha, Tóquio, 1972) pg. 282.
- [3.14] A. C. Fischer-Cripps, *Vacuum* **58** (2000) 569.
- [3.15] D. L. Pavia, G. M. Lampman and G. S. Kriz in *Introduction to Spectroscopy* (Saunders College Publishing, Orland, 1979) chap.6.
- [3.16] S. F. Durrant, S. G. Castro, J. I. Cisneros, N. C. da Cruz and M. A. B. de Moraes, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1) (1996) 118.
- [3.17] J. C. Manifacier, J. Gasiot and J. P. Fillard, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **9** (1976) 1002.
- [3.18] J. R. Reitz, F. J. Milford and R. W. Christy em *Fundamentos da Teoria Eletromagnética* (Editora Campus, Rio de Janeiro, 1982) cap. 18.
- [3.19] C. Summonte, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **297** (1993) 395.
- [3.20] J. Yeager and M. A. Hrusch-Tupta (Eds.) in *Low Level Measurements – Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurements* (Keithley , 5th Editions) pg 4.
- [3.21] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet in *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, N. Y., 1978).
- [3.22] R. L. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. B* **15** (1986) 227.
- [3.23] W. R. Harshbarger, R. A. Porter e P. Norton, *J. Electron. Mater.* **7**, 429 (1978).
- [3.24] B. J. Curtis e H. J. Brunner, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 829 (1978).

- [3.25] W. R. Harshbarger, R. A. Porter, T. A. Miller e P. Norton, Appl. Spectrosc. **31**, 201 (1977).
- [3.26] C. J. Mogab, A. C. Adams e D. L. Flamm, J. Appl. Phys. **49**, 3796 (1978).
- [3.27] S. F. Durrant, N. Marçal, S. G. Castro, R. C. Vinhas, M. A. Bica de Moraes e J. H. Nicola, Thin Solid Films, **259**, 139 (1995).
- [3.28] R. A. Gottscho e T. A. Miller, Pure e Appl. Chem. **56** (2), 189 (1984).
- [3.29] J. W. Coburn e M. Chen, J. Appl. Phys., **51** (6), 3134 (1980).
- [3.30] R. d'Agostino, F. Camarossa, S. de Benedictis e G. Ferraro, J. Appl. Phys. **52** (3), 1259 (1981).
- [3.31] R. d'Agostino, V. Colaprico e F. Camarossa, Plasma Chem. Plasma Process, **1**, 365 (1981).
- [3.32] A. Granier, D. Chéreau, K. Henda, R. Safari e L. Leprince, J. Appl. Phys. **75**, 104 (1994).
- [3.33] G. S. Selwyn, *Optical Diagnostic Techniques for Plasma Processing* (publicação interna - IBM Research Division, Yorktown, New York, 1993).
- [3.34] A. Y. Wong em *Introduction to Experimental Plasma Physics Laboratory* (Univ. California, 1977).
- [3.35] J. A. Bittencourt em *Fundamentals of Plasma Physics* (Pergamon Press, 1986).

4.1 – Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados a Plasma: Correlações entre as Propriedades dos Filmes e dos Plasmas

- [4.1.1] P. Petrik, L. P. Biró, M. Fried, T. Lohner, R. Berger, C. Schneider, J. Gyulai and H. Ryssel, Thin Solid Films **315** (1998) 186.
- [4.1.2] K. Maruyama, W. Jacob and J. Roth, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 788.
- [4.1.3] E. Tomasella, C. Meunier, S. Mikhailov, Surf. Coat. Technol. **141** (2001) 286.
- [4.1.4] L. Yeping, F. Yue-E, F. Rong, X. Jinyun, Rad. Phys. Chem, **60** (2001) 637.
- [4.1.5] T. Schwarz-Selinger, A. von Keudell and W. Jacob, J. Appl. Phys. **86** (7) (1999) 3988.
- [4.1.6] A. Annen, M. SaB, R. Beckmann and W. Jacob, Thin Solid Films **300** (1997) 101.
- [4.1.7] N. Morosoff, in *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, R. d'Agostino ed. (Academic Press, New York, 1990), chap.1.
- [4.1.8] D. H. Lee, X. M. He, K. C. Walter, M. Nastasi, J. R. Tesmer, M. Tuszewski, D. R. Tallant, Appl. Phys. Lett. **73** (17) (1998) 2423.
- [4.1.9] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, J. Robertson, Appl. Phys. Lett. **64** (21) (1994) 2797.
- [4.1.10] S. F. Durrant, R. P. Mota and M. A. B. Moraes, Thin Solid Films **220** (1992) 295.

- [4.1.11] R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedicts, G. Ferraro, J. Appl. Phys. **52** (3) (1981) 1259.
- [4.1.12] J. W. Coburn and M. Chen, J. Appl. Phys. **51** (1980) 6.
- [4.1.13] A. Granier, D. Chéreau, K. Henda, R. Safari and L. Leprince, J. Appl. Phys. **75** (1994) 1.
- [4.1.14] H. Yasuda in *Plasma Polymerization* (Academic Press, New York, 1985), chap. 9.
- [4.1.15] J. I. Cisneros em *Nota Experimental 2 - Interferômetro Fabry-Perot* (Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 1991) 5.
- [4.1.16] J. C. Angus, Y. Wang and R. W. Hoffman in *New Diamond Science and Technology*, eds. R. Messier, J. T. Glass, J. E. Butler and R. Roy (MRS, Pittsburg, 1991) 11.
- [4.1.17] S. F. Yoon, H. Rusli, J. Ahn, Q. Zhang, Vacuum **49** (1) (1998) 67.
- [4.1.18] F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Chem. Phys. **53** (1970) 1126.
- [4.1.19] Y. Taki, O. Takai, Thin Solid Films **316** (1998) 45.
- [4.1.20] K. J. Clay, S. P. Speakman, G. A. J. Amaratunga, S. R. P. Silva, J. Appl. Phys. **79** (1996) 7227.
- [4.1.21] R. d'Agostino, R. Lamendola, P. Favia, A. Giquel, J. Vac. Sci. Technol. A **12** (1994) 308.
- [4.1.22] S. R. Salis, D. J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, D. Roway, Diamond Relat. Mater. **5** (1996) 589.
- [4.1.23] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, M. R. Anderson, Phys. Rev. B **30** (2) (1984) 870.
- [4.1.24] A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B **61** (2000) 14095.
- [4.1.25] O. Takai, N. Tajima, H. Saze, H. Sugimura, Surf. Coat. Technol. **142-144** (2001) 719.
- [4.1.26] N. Tajima, H. Saze, O. Takai, Vacuum **59** (2000) 567.
- [4.1.27] C. A. Davis, Thin Solid Films **226** (1993) 30.
- [4.1.28] J. Robertson, Diamond Relat. Mater. **2** (1993) 984.
- [4.1.29] Y. Lifshitz, Diamond Relat. Mater. **8** (1999) 1659.
- [4.1.30] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, J. Robertson, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 2797.
- [4.1.31] E. H. Lee in *Polyimides: Fundamental Aspects and Technological Applications*, K. Mittal and M. Ghosh eds. (Marcel Dekker, 1996) pg. 471.

4.2 - Efeito da Implantação Iônica nas Propriedades de Polímeros a Plasma

- [4.2.1] H. Yasuda in *Plasma Polymerization* (Academic Press, New York, 1985) pg. 86.
- [4.2.2] R. L. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B **15** (1986) 227.

- [4.2.3] H. Dong e T. Bell, *Surface and Coating Technology*, **111** (1999) 29.
- [4.2.4] E. H. Lee in *Polyimides: Fundamental Aspects and Technological Applications*, K. Mittal and M. Ghosh eds., (Marcel Dekker, N. Y., 1996), chap.17.
- [4.2.5] E. C. Rangel em *Implantação Iônica em Filmes Finos Depositados por PECVD*, (Unicamp, Campinas, 1999) pag. 77.
- [4.2.6] C. Summonte, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **297** (1993) 395.
- [4.2.7] E. C. Freeman, W. Paul, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 716.
- [4.2.8] E. C. Rangel, N. C. Cruz, M. H. Tabacniks and C. M. Lepienski, *Nucl. Inst. Meth. B* **175-177** (2001) 594.
- [4.2.9] B. Elkin, J. Mayer, B. Schindler, U. Vohrer, *Surf. Coat. Technol.* **116/119** (1999) 836.
- [4.2.10] P. M. Sargent, *J. Mat. Sci. Lett* **8** (10) (1989) 1139.
- [4.2.11] S. P. Baker, *Thin Solid Films* **308-309** (1997) 289.
- [4.2.12] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark in *The Stopping and Range of Ions in Solids*, (New York, 1985).
- [4.2.13] B. Du, J. Liu, Q. Zhang, T. He, *Polymer* **42** (2001) 5901.

4.3 - Filmes Preparados pela Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma

- [4.3.1] S. F. Durrant, N. Marçal, S. G. Castro, R. C. G. Vinhas, M. A. B. Moraes, J. H. Nicola, *Thin Solid Films*, **259** (1995) 139.
- [4.3.2] J. R. Conrad in *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, A. Anders ed. (John Wiley and sons, N. Y., 2000) chap. 1.
- [4.3.3] A. Anders, S. Anders, I. G. Brown, M. R. Dickinson, R. A. MacGill, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**(2) (1994) 815.
- [4.3.4] E. Tomasella, C. Meunier, S. Mikhailov, *Surf. Coat. Technol.* **141** (2001) 286.
- [4.3.5] H. Yasuda in *Plasma Polymerization* (Academic Press, New York, 1985) 86.
- [4.3.6] B. Elkin, J. Mayer, B. Schindler, U. Vohrer, *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 836.
- [4.3.7] E. Lugscheider, K. Bobzin, M. Möller, *Thin Solid Films* **355-356** (1999) 367.
- [4.3.8] W. H. Keesom, *Phys. Z.* **22** (1921) 129.
- [4.3.9] P. J. W. Debye, *Phys. Z.* **21** (1920) 178.
- [4.3.10] F. London, *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) 8.
- [4.3.11] R. D. Hazlett, *J. Adhes. Sci. Technol.* **6** (1992) 625.

[4.3.12]X. M. He, K. C. Walter, M. Nastasi, S.-T. Lee, X. S. Sun, Thin Solid Films **355-356** (1999) 167.

[4.3.13]K. Volz, B. Rauschenbach, B. Stritzker, W. Ensinger, Nucl. Instr. Meth. B **148** (1999) 540.

[4.3.14]J. H. Lee, D. S. Kim, Y. H. Lee and B. Farouk, Thin Solid Films, **280** (1996) 204.