

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
JULIO DE MESQUITA FILHO

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Rafael Gustavo Turri

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE FILMES FINOS a-C:H:Cl
OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO À VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR PLASMA E
DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA**

SOROCABA

2011

Rafael Gustavo Turri

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE FILMES FINOS a-C:H:Cl
OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO À VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR PLASMA E
DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA**

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

SOROCABA

2011

Rafael Gustavo Turri

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE FILMES FINOS a-C:H:Cl
OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO À VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR PLASMA E
DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA**

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

Banca examinadora:

Nome: Prof. Dr. Steven Frederick Durrant

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”

Nome: Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva

Instituição: Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”

Nome: Prof. Dr. Daniel Acosta Avalos

Instituição: “Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas”

SOROCABA

2011

Turri, Rafael Gustavo.

Propriedades estruturais e ópticas de filmes finos a-C:H:Cl obtidos por deposição à vapor químico assistido por plasma e deposição e implantação iônica por imersão em plasma / Rafael Gustavo Turri, 2011
125 f. il.

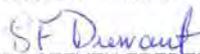
Orientador: Steven Frederick Durrant

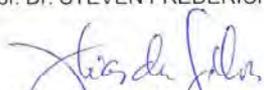
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011

1. Filmes finos. 2. PECVD. 3. PIID. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE RAFAEL GUSTAVO TURRI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 16 dias do mês de dezembro do ano de 2011, às 14:00 horas, no(a) Auditorio do Campus Experimental da UNESP em Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT do(a) Campus Experimental da UNESP / Sorocaba, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. DANIEL ACOSTA AVALOS do(a) Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de RAFAEL GUSTAVO TURRI, intitulado "PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE FILMES FINOS a-C:H:Cl OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO A VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR PLASMA E DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Prof. Dr. DANIEL ACOSTA AVALOS

Dedico este trabalho a minha Pequena e seu grande
coração.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Steven F. Durrant pela orientação e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva pela ajuda com os cálculos ópticos.

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

Ao Prof. Msc. Luiz Alberto Balsamo por abrir a primeira porta.

Aos Professores. Drs. Jose Roberto Bortoleto, Elidiane C. Rangel e Nilson Cristino da Cruz, pelo conhecimento transmitido.

A Ricardo Martins Santos pela ajuda nestes dois anos de intensos trabalhos e discussões.

A Paulo Silas Oliveira pela ajuda com as figuras.

A Thiago Nunes Pazinato, Diego Rossi, George Aislan Menezes de Souza e Rafael Yanata pela amizade e pelo trabalho em equipe em todos estes anos.

A François Marie Cessieux pelo apoio e preocupação durante o desenvolvimento deste trabalho.

A meus pais Isaac Turri e Sonia Regina Pacheco Turri que ensinaram-me o que é de real valor na vida.

TURRI, Rafael. **Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Finos a-C:H:Cl Obtidos por Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma e Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma**. 2011. 126f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

RESUMO

Foram produzidos filmes finos amorfos de carbono hidrogenado com incorporação de cloro por duas técnicas: (i) Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD) e (ii) Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma (PIIID). Os filmes foram produzidos a partir de misturas de C_2H_2 , $CHCl_3$ e Argônio. Foram investigados os efeitos da implantação iônica na estrutura química e nas propriedades ópticas dos filmes. As alterações na estrutura dos filmes foram analisadas por Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS). Os efeitos provocados nas propriedades ópticas foram estudados pela comparação de constantes ópticas calculadas a partir de espectros de transmitância Ultravioleta – Visível – Infravermelho próximo. Foram calculados o índice de refração, o coeficiente de absorção dos filmes e o gap óptico por modelos distintos. As espessuras dos filmes foram medidas diretamente por perfilometria e os resultados foram comparados com valores obtidos por cálculo indireto utilizando os dados espectrais. Alterações de molhabilidade foram estudadas a partir de medidas de ângulo de contato. Os resultados das caracterizações de FTIR e XPS revelaram a presença de cloro nos filmes. O índice de refração dos filmes produzidos por PIIID apresentou a tendência de ser maior do que dos filmes produzidos por PECVD sob as mesmas condições. O aumento do teor de $CHCl_3$ na mistura de compostos utilizada na produção dos filmes resultou no aumento do gap óptico e no aumento na taxa de deposição dos filmes para os dois processos. Os filmes clorados produzidos pelos dois processos apresentaram ângulo de contato relativamente próximo ao ângulo de contato do PVC comercial.

TURRI, Rafael. **Structural and Optical Properties of a-C:H:Cl Thin Films Produced by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition.** 2011. 126f. Dissertation (Master's Degree in the Science and Technology of Materials) – UNESP, Faculty of Science, Bauru, 2011.

ABSTRACT

Amorphous hydrogenated carbon thin films also containing chlorine were produced by two techniques: (i) Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), and (ii) Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIID). The films were produced from mixtures of C_2H_2 , $CHCl_3$ and Ar. The effects of ion implantation on the film structural and optical properties were investigated. Differences in the chemical structure of the films were revealed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Changes produced in the optical properties were studied by comparison of the optical constants calculated from Ultraviolet – Visible – Near Infrared transmittance spectra. The refractive index, absorption coefficient and optical gap were calculated using distinct models. The thicknesses of the films were measured directly by profilometry and the results compared with values obtained by indirect calculations based on the spectral data. Alterations in wettability were examined via contact angle measurements. Evidence for the presence of chlorine in the films was obtained from the FTIR and XPS spectra. The refractive indices of the films produced by PIID tended to be higher than those of the films produced by PECVD under the same conditions. Increases in the optical gaps and the deposition rates of films produced by the two processes were observed as the proportion of $CHCl_3$ in the plasma feed increased. The chlorinated films produced by the two process exhibited contact angles relatively close to that of commercial PVC.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1. Filmes Finos	10
2.2 Plasma	10
2.3 Formação de Polímeros a Plasma.....	11
2.4 Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma – (PECVD).....	12
2.5 Irradiação e Implantação Iônica	14
2.6 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma – (PIIID)	16
2.7 Ablação	18
2.8 Técnicas de Caracterização	20
2.8.1 Perfilometria.....	20
2.8.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	21
2.8.3 Espectroscopia de Reflexão - Absorção no Infravermelho – (IRRAS).....	23
2.8.4 Cálculo da densidade relativa das ligações	25
2.8.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio – X – (XPS).....	26
2.8.6 Ângulo de Contato e Energia de Superfície	28
2.9 Propriedades ópticas.....	31
2.9.1 Espectrofotometria de transmitância – (UV-Vis-NIR).....	31
2.9.2 Índice de refração	33
2.9.3 Fenômeno de interferência	34
2.9.4 Coeficiente de absorção	37
2.9.5 Gap óptico	40
2.9.6 Modelagem do gap óptico	42
2.10 Literaturas sobre filmes clorados em plasmas.....	42
2.10.1 Tratamento a plasma com compostos clorados.....	43
2.10.2 Polimerização e dopagem simultânea com compostos clorados.....	47
2.10.3 Deposição a plasma com compostos clorados.....	49
3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	51
3.1 Equipamentos.....	51
3.2 Substratos	56
3.3 Limpeza dos substratos	56
3.4 Fabricação dos Filmes.....	58
3.4.1 Limpeza a Plasma dos Substratos e do reator	58
3.4.2 Arranjo experimental PECVD	59

3.4.3 Arranjo experimental PIIID	60
3.5 Perfilometria.....	61
3.6 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier – (FTIR).....	62
3.7. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios – X – (XPS)	63
3.8 Ângulo de Contato e Energia de Superfície	65
3.9 Espectrofotometria Ultravioleta – Visível – Infravermelho Próximo – (UV-Vis-NIR).....	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1 Obtenção de filmes clorados	69
4.1.1 Espectroscopia de Reflexão - Absorção no Infravermelho	71
4.1.2 Cálculo da Taxa de Deposição a Partir de Medidas de Perfilometria	75
4.2 Estudos das Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Clorados produzidos por PECVD e por PIIID	77
4.2.1 Medidas de Espessura dos filmes e Taxa de Deposição.....	79
4.2.2 Espectroscopia de Reflexão - Absorção no Infravermelho	84
4.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio – X – (XPS).....	88
4.2.4 Densidades relativas das ligações.....	92
4.2.5 Ângulo de Contato	96
4.2.6 Espectrofotometria de transmitância – (UV – Vis –NIR)	98
4.2.7 Modelos computacionais para o gap óptico	108
APÊNDICE.....	120
Cálculo das constantes ópticas	121
Trabalhos apresentados	124
Artigo Publicado	125

1. INTRODUÇÃO

Polímeros clorados constituem uma das mais importantes classes de polímeros existentes. Esse reconhecimento advém principalmente de suas propriedades mecânicas, geradas por altas forças intermoleculares, estas se devem à polaridade do átomo de cloro. Um dos polímeros clorados mais importantes é o policloreto de vinila (PVC), um dos polímeros de maior produção e consumo no mundo [1].

Uma maneira de aumentar o número relativo de átomos de cloro é a copolimerização do cloreto de vinila com o dicloroetileno, para a produção do policloreto de vinila clorado (C-PVC), este material tem obtido cada vez mais reconhecimento no mercado graças a sua resistência a temperaturas de 50 a 90 °C, por isso vêm sendo empregado na substituição de materiais nobres como o cobre e o aço em instalações residenciais e industriais de água quente [2].

Plasmas contendo compostos clorados vêm sendo freqüentemente empregados na modificação de polímeros convencionais, a partir da produção de superfícies cloradas, com os mais diversos objetivos, desde a modificação de propriedades como a molhabilidade e melhoria da adesão de borrachas empregadas na indústria automotiva [3, 4].

No presente estudo foram produzidos polímeros a plasma clorados a partir de misturas de acetileno (C_2H_2), triclorometano ($CHCl_3$) e Ar (argônio), pelos processos PECVD e PIID. Estes filmes com espessuras de alguns microns apresentaram características semelhantes aos polímeros clorados citados acima, como, teor de cloro atômico na estrutura do material, ângulo de contato superficial, entre outras. Neste trabalho são investigadas as propriedades estruturais e ópticas destes filmes, visando entender o efeito da implantação nos filmes produzidos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Filmes Finos

Denominam-se filmes finos as películas delgadas com espessuras que costumam variar de alguns nanômetros até aproximadamente dois micrômetros, estes filmes são usualmente crescidos ou depositados sobre um corpo. Para o estudo de suas propriedades físicas ou na construção de dispositivos optoeletrônicos, estes são depositados sobre lâminas planas denominadas substratos [5].

2.2 Plasma

O plasma é um gás ionizado ou parcialmente ionizado, gerado pelo fornecimento de energia térmica ou elétrica a um meio gasoso. Plasmas podem ser gerados experimentalmente, por exemplo, pela aplicação de um campo elétrico contínuo ou alternado a um gás ou vapor em baixa pressão (10^{-1} A 10^3 Pa) [6]. Durante este processo os elétrons livres do gás são acelerados pelo campo elétrico, adquirindo altas energias cinéticas (tipicamente de alguns eV). Além de íons, a energia fornecida ao gás submetido à baixa pressão, gera espécies reativas e espécies em estados excitados [7].

Plasmas gerados em gases ou vapores submetidos à baixa pressão tipicamente emitem luz, e conseqüentemente são chamados de plasmas de descarga luminescente. Este fenômeno ocorre graças à transferência de energia durante colisões inelásticas na descarga, que promovem elétrons para estados energéticos mais elevados. Os estados excitados produzidos em átomos ou moléculas são instáveis, de modo que os elétrons retornam ao seu estado fundamental, assim liberando o excedente de energia em forma de fótons [8].

Portanto, no plasma temos um ambiente complexo, composto de: (i) espécies em estados excitados e estados metaestáveis; (ii) íons; (iii) elétrons e (iv) radicais livres.

Os estados excitados que possuem maior estabilidade eletrônica são chamados de estados metaestáveis. Neste estado a probabilidade dos elétrons emitirem luz, retornando ao seu estado fundamental é menor. Portanto, pode ocorrer a transferência de energia sem emissão de luz. Por outro lado, um átomo em estado metaestável pode ganhar energia nas colisões inelásticas do plasma, neste caso pode ocorrer a promoção do elétron para um estado de maior energia, ou a completa liberação do elétron, formando um íon.

Íons também podem ser formados pelos seguintes processos: (i) remoção de elétrons dos orbitais dos átomos ou das moléculas do gás, formando íons positivos e (ii) recombinação entre elétrons e espécies neutras, formando íons negativos, estes em geral são formados quando há elementos eletronegativos no plasma, como, Br, Cl ou F, por exemplo [9].

Os elétrons são liberados durante o processo de formação dos íons positivos. Estes elétrons são fundamentais para o processo de polimerização descrito abaixo.

Os radicais livres resultam da ruptura de ligações químicas produzidas pelo impacto entre elétrons energéticos e moléculas do gás ou vapor submetido à baixa pressão. Sabe-se, porém, que a concentração de radicais livres em plasmas de descargas luminescentes pode ser até cinco vezes maior que a concentração íons [10].

2.3 Formação de Polímeros a Plasma

A polimerização a plasma é uma técnica amplamente empregada na síntese de materiais orgânicos na forma de filmes, óleos ou pós. Não são conhecidas todas as reações que ocorrem na descarga de plasma [11], porém, se reconhece o mecanismo existente no processo de polimerização a plasma.

O mecanismo de polimerização a plasma se baseia na fragmentação molecular de um gás, chamado de monômero, pela ação do plasma. A dissociação química origina espécies reativas que se depositam em superfícies expostas a descarga luminescente. A fragmentação molecular dos gases pelo plasma resulta na formação de filmes poliméricos com estruturas aleatórias, onde não existem unidades mínimas de repetição, como acontece no processo de polimerização convencional. Os filmes depositados nestas condições possuem estrutura desordenada e com alto nível de entrelaçamento e ramificações [12].

A fragmentação das moléculas do monômero ocorre pelo impacto com elétrons energéticos presentes na descarga. A produção de espécies reativas induz a dissociação e recombinação molecular, que ocorre inúmeras vezes antes de se depositarem filmes [13].

O processo de polimerização a plasma promove a reestruturação do material cada vez que uma espécie do plasma chega à superfície e é incorporada ao polímero. Este processo induz a formação de ligações covalentes, o que torna a estrutura do polímero ramificada e entrelaçada. Algumas propriedades ocasionadas pela formação de ligações covalentes são insolubilidade em diversos solventes químicos e resistência mecânica [14].

2.4 Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma – (PECVD)

O processo PECVD (do inglês, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, em português, *Deposição à Vapor Químico Assistido por Plasma*) é utilizado para a produção de compostos orgânicos ou inorgânicos, dependendo da composição química do plasma utilizado.

Filmes de carbono amorfo hidrogenado produzidos por PECVD e contendo elementos como nitrogênio, flúor, e oxigênio, por exemplo, vêm sendo amplamente estudados nas últimas décadas [15, 16, 17].

No PECVD, moléculas polimerizáveis ganham energia através de colisões inelásticas, neste caso a sua fragmentação gera espécies reativas que tendem a se recombinar, formando filmes ou pós que se depositam sobre superfícies próximas ou em contato com a descarga de plasma [18].

Filmes produzidos por esta técnica são em geral: (i) homogêneos, (ii) uniformes e possuem (iii) boa aderência a diversos tipos de substratos. Tais materiais possuem inúmeras aplicações práticas, como por exemplo, fabricação de componentes eletrônicos e ópticos, produção de revestimentos antiaderentes e impermeabilizantes, entre outros [6].

Diversos arranjos experimentais podem ser utilizados para a produção de polímeros a plasma pelo processo de PECVD. A escolha do arranjo experimental pode afetar parâmetros de processo como a taxa de deposição dos filmes e o número de partículas carregadas que atingem o filme durante seu crescimento, graças a seu efeito na distribuição do potencial elétrico do sistema [6].

Na produção de polímeros a plasma são em geral utilizados reatores. Normalmente os reatores são câmaras cilíndricas submetidas a pressões da ordem de 5 a 20 Pa. Os dois tipos de configuração de reator a plasma mais utilizados são: (i) reatores com eletrodos externos e (ii) reatores com eletrodos internos.

Os reatores com eletrodos externos podem ser acoplados de forma indutiva ou capacitiva, este tipo de reator geralmente é fabricado em vidro, quartzo ou alumina. Os eletrodos normalmente possuem a forma de anéis metálicos. Os reatores com eletrodos

internos são em geral constituídos de uma câmara de vácuo onde um dos eletrodos recebe o acoplamento da potência de rf e o outro é aterrado, o eletrodo inferior pode ser utilizado como porta amostras.

Estes dois tipos de configuração foram utilizados com sucesso na fabricação de filmes finos a-C:H contendo flúor e nitrogênio [15, 16].

2.5 Irradiação e Implantação Iônica

A irradiação iônica é o processo de bombardeamento de matéria por íons, que são espécies carregadas eletricamente. Quando um feixe de íons com energia entre 100 e 500 keV incide sobre um sólido, desencadeia reações físicas como: (i) ejeção de átomos e elétrons da superfície, (ii) deslocamento de átomos no interior do material, (iii) emissão de energia devido a excitações eletrônicas, entre outros. A perda de energia dos íons incidentes à medida que estes atravessam o material se dá por meio de processos elásticos e inelásticos. O processo de interação elástico está relacionado com as colisões atômicas e o processo inelástico relaciona-se com as perdas de energia no sistema eletrônico do alvo [19].

Na implantação iônica em uma faixa de energia que varia de dezenas de keV até MeV, os íons penetram e permanecem no material [20]. Neste caso átomos ou moléculas são ionizados, acelerados em um campo elétrico e implantados em um material alvo. A coexistência de espécies químicas diversas e a transferência de energia dos íons para o sólido provocam modificações estruturais e químicas no material, alterando propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas [21]. Tais modificações dependem do material utilizado como alvo e dos parâmetros de bombardeamento: (i) energia cinética dos íons, (ii) número de íons implantados por unidade de área, (iii) espécie iônica utilizada como projétil, (iv) temperatura da amostra, etc.

O processo de implantação iônica direcionado à modificação química de materiais semicondutores é conhecido como dopagem [22]. Este processo é de grande interesse para a indústria eletrônica, onde as espécies implantadas reagem com o material hospedeiro, modificando propriedades como a condutividade do material em várias ordens de grandeza ou precipitando fases pela auto-aglutinação dos elementos implantados.

Um sistema convencional de implantação iônica é formado por uma câmara de implantação, onde os íons são criados, e um acelerador, onde os íons ganham velocidade suficiente para penetrarem o alvo na profundidade desejada. A Figura 2.5.1 mostra o esquema de um sistema de implantação iônica convencional. Esta técnica é bem aplicada a materiais do tipo semicondutor, onde um pequeno número de partículas implantadas (impurezas) pode causar grandes modificações nas propriedades elétricas destes materiais. A Figura 2.5.2 ilustra o processo implantação iônica sendo usado para dopar um wafer de silício em uma das etapas de fabricação de microprocessadores.

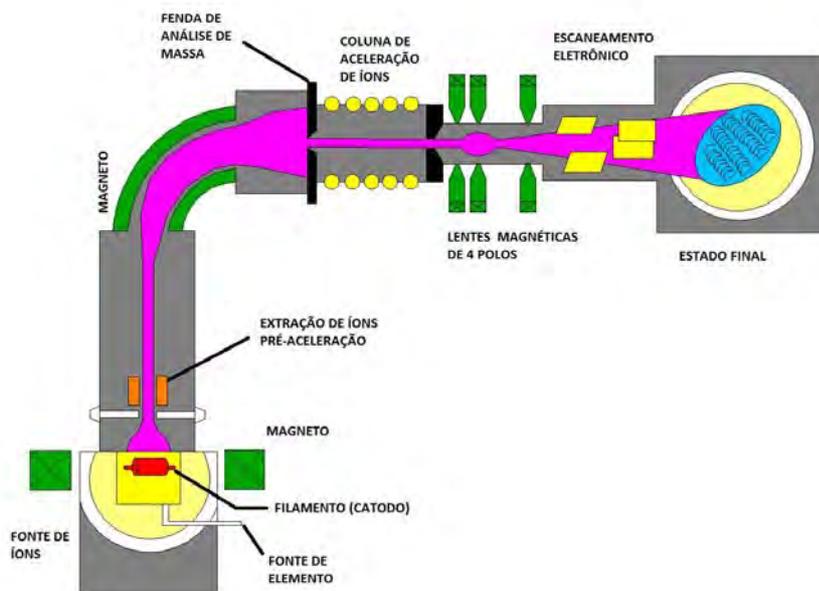


Figura 2.5.1 – Sistema de implantação iônica por feixe de íons.

Além do sistema convencional de implantação iônica por feixe de íons descrito acima, existem também, o processo implantação iônica e deposição por imersão em plasma (PIIID).

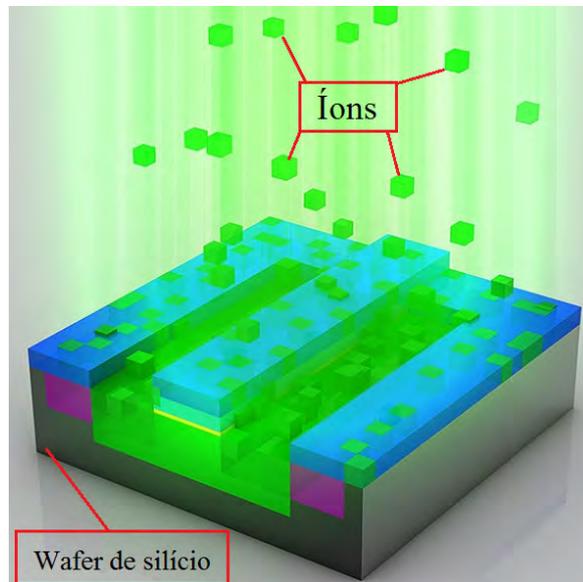


Figura 2.5.2 – Ilustração do processo de implantação iônica sendo utilizado na fabricação de dispositivos semicondutores [23].

2.6 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma – (PIIID)

Existe a possibilidade de realizar implantação iônica durante o processo de deposição à vapor químico assistido por plasma, esse processo é conhecido como PIIID (do inglês, *Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, em português, *Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma*) [24].

Neste processo os filmes estão sujeitos a implantação iônica durante a deposição. São aplicados pulsos de alta tensão negativa em substratos submetidos a plasmas polimerizáveis. No início do processo, os íons implantados interagem com a interface entre substrato e filme. À medida que o processo avança em relação ao tempo, íons são implantados na camada que está crescendo, interferindo diretamente na taxa de deposição, na estrutura e na composição química do filme [24].

Um material polimérico que cresce sob a implantação de íons por imersão em plasma tende a apresentar propriedades estruturais, mecânicas, ópticas e elétricas diferentes de filmes produzidos pelo processo PECVD. Segundo Rangel et al [25], o grau das modificações induzidas pelo processo PIIID é controlada por parâmetros que incluem: (i) composição, densidade e energia do plasma e (ii) magnitude, frequência e ciclo de trabalho dos pulsos.

O impacto de íons acelerados no filme que está crescendo promove a emissão de elétrons, formação de espécies ionizadas, espécies excitadas e radicais livres. Átomos e moléculas em estados excitados também liberam energia promovendo a quebra de ligações químicas. A fragmentação das ligações ocorre geralmente em grupos laterais também chamados de grupos pendentes, liberando espécies químicas como H, N, O, CH_x e etc, dependendo dos compostos precursores envolvidos no processo [26]. A estrutura polimérica ao redor das ligações pendentes tende a se reorganizar de modo a absorver os radicais, isto induz a formação de ligações insaturadas tais como C=C e C≡C [9].

No processo PIIID também pode ocorrer a formação de ligações covalentes entre cadeias adjacentes, este processo conhecido como reticulação ou entrelaçamento, ocorre quando há proximidade suficiente entre as cadeias de modo a permitir a reação entre os radicais livres. O movimento vibracional das cadeias poliméricas durante a deposição e implantação iônica é um fator que pode vir a contribuir para o entrelaçamento das cadeias.

O processo PIIID vem sendo empregado com sucesso na produção de filmes de DLC a partir de plasmas de Ar e C₂H₂ em baixas pressões (0,04 a 0,93 Pa) [27]. Este tipo de filme tem interesse tecnológico graças às propriedades como, alta dureza, baixo coeficiente de fricção e inércia química. A dureza máxima obtida para os filmes neste trabalho foi de 30 GPa com espessuras maiores que 200 nm e tensão de compressão de 9 GPa. Espectros de Raman

comprovaram estas propriedades mostrando um alto conteúdo de ligações sp^3 , responsáveis pelas excelentes propriedades deste material.

Esta técnica foi empregada na melhoria de propriedades tribológicas superficiais e propriedades mecânicas de aços através da implantação de carbono em sua superfície [28], e na formação de carboneto de silício pela imersão do silício em plasmas de C_4H_4 [29].

2.7 Ablação

É importante notar que existem mecanismos a plasma utilizados para remoção de compostos da superfície de um substrato, estes são chamados de ablação. Existem dois tipos principais de ablação ou limpeza, o primeiro é químico, chamado de *etching*, o segundo é físico, chamado de *sputtering*.

O *etching* ocorre quando há reações químicas entre componentes do plasma e os átomos da superfície do material, neste caso há formação de compostos voláteis que são subsequentemente removidos do reator. Um exemplo de *etching* ocorre em materiais poliméricos expostos a plasmas ricos em oxigênio. Devido a sua alta reatividade, o oxigênio combina-se com átomos de carbono presentes no polímero, formando compostos voláteis como CO e CO₂. A Figura 2.7.1 ilustra a combinação química e remoção de átomos da superfície que ocorre no *etching*.

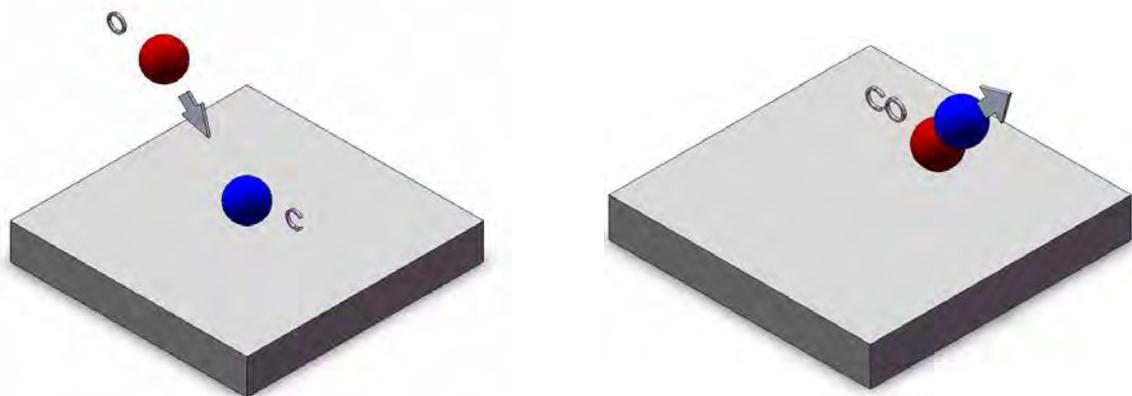


Figura 2.7.1 – Ablação química – *etching*. Neste caso os átomos são removidos da superfície do material exposto ao plasma através da combinação química de átomos.

A ablação física, *sputtering*, ocorre pela transferência de energia entre os íons do plasma e os átomos da superfície do material, neste caso, os átomos da superfície do material são ejetados para a fase gasosa. Um exemplo de *sputtering* ocorre em plasmas de argônio, onde íons pesados de Ar^+ transferem energia para os átomos da superfície do substrato, ocasionando a remoção de átomos do mesmo. A Figura 2.7.2 ilustra este mecanismo.

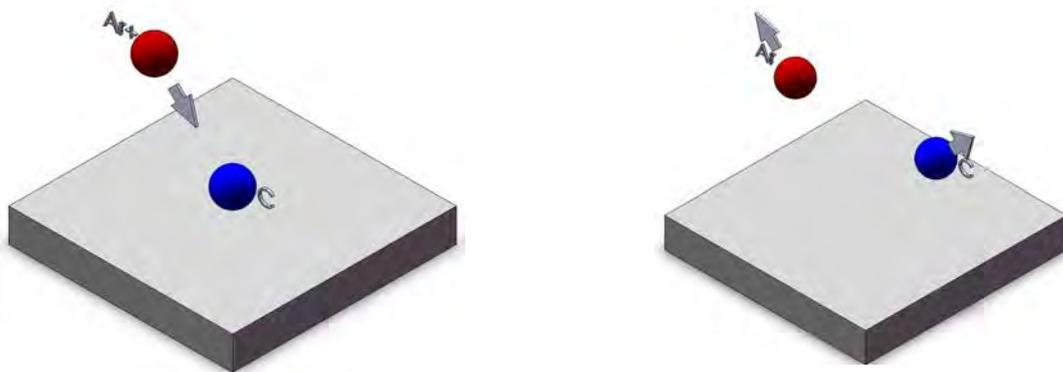


Figura 2.7.2 – Ablação física – *sputtering*. Neste caso os átomos são removidos da superfície do material exposto ao plasma através da transferência de energia cinética entre íons presentes no plasma.

Os mecanismos de ablação são amplamente utilizados na indústria de dispositivos semicondutores [30]; por exemplo, na remoção de camadas de polímeros na fabricação de

microchips como ilustra a Figura 2.7.3 onde o *etching* é utilizado na remoção de compostos que não possuem proteção foto-resistiva.

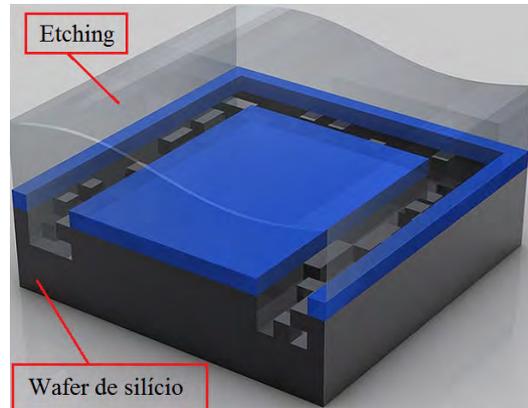


Figura 2.7.3 – Ilustração da aplicação de ablação química *etching* na fabricação de dispositivos semicondutores, como microchips [23].

2.8 Técnicas de Caracterização

2.8.1 Perfilometria

O Perfilômetro é um instrumento destinado às medições de espessura e rugosidade de uma superfície [31]. Sua resolução vertical atinge a escala nanométrica. As medidas de espessura podem ser utilizadas para calcular a taxa de deposição dos filmes fabricados a partir da seguinte equação:

$$R = h / t \quad (1)$$

onde R é a taxa de deposição do filme, h representa a espessura do filme, mensurada pela técnica de perfilometria e t é o tempo de deposição.

No equipamento um sensor do tipo cantilever, fabricado com uma ponta esférica de diamante de 10 μm de diâmetro, se desloca sobre a superfície da amostra até encontrar a interface entre filme e substrato, este sensor está acoplado a um transdutor e reconhece qualquer diferença na altura do filme, gerando sinais elétricos correspondentes aos movimentos da ponta, estes sinais analógicos são amplificados e convertidos para sinais

digitais, para então, serem enviados a um computador e analisados por um software específico. Uma câmera CCD captura as imagens do sensor acompanhando seus movimentos, as imagens geradas podem ser observadas no monitor e ajudam no posicionamento em relação à amostra. A Figura 2.8.1.1 ilustra o princípio de funcionamento de um perfilômetro onde o sensor tipo cantilever executa três leituras de espessura.

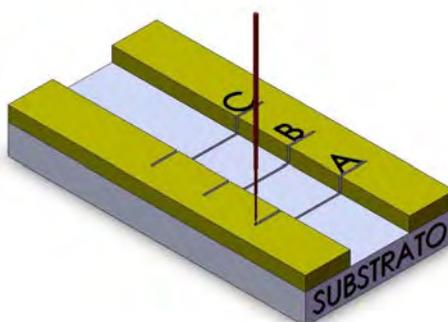


Figura 2.8.1.1 – Representação esquemática do sistema de medição utilizado pelo Perfilômetro.

2.8.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho é utilizada para investigar a estrutura química de um filme fino através da identificação de bandas de absorção características de grupos de químicos [32]. A técnica baseia-se na absorção de um feixe de luz na região do infravermelho do espectro eletromagnético, que compreende de 200 a 12.500 cm^{-1} .

Dentro da região do infravermelho no espectro eletromagnético, destaca-se a faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} . Esta faixa é especialmente interessante, pois abrange as frequências de vibração da maioria das ligações químicas, e é utilizada na identificação de estruturas moleculares [33].

A identificação de compostos químicos ocorre obedecendo ao princípio de que ligações químicas possuem frequências de vibração específicas que correspondem a níveis

vibracionais de energia nos compostos. Tais frequências dependem das massas dos átomos envolvidos, da geometria molecular e do comprimento das ligações.

Uma amostra analisada em um espectrômetro infravermelho, e exposta a radiação somente absorve luz quando a radiação incidente corresponde à diferença de energia entre estados de vibração de um grupo químico presente no material. Em outras palavras, a absorção ocorre quando a frequência da radiação coincide com a frequência vibracional natural da molécula, proporcionando uma transferência de energia efetiva, resultando em uma variação da amplitude da vibração molecular.

A energia absorvida do feixe promove a molécula para níveis vibracionais ou rotacionais de maior energia, fazendo que a energia do feixe transmitido seja menor do que a energia do feixe incidente na amostra, para o respectivo comprimento de onda. Todavia, este fenômeno ocorre somente para moléculas que apresentam variação de seu momento de dipolo elétrico durante a análise [34].

Existem dois modos de vibração onde há variação nas distâncias interatômicas, (i) o estiramento e (ii) a deformação angular, que pode ocorrer sob a forma de modificação dos ângulos entre ligações ou modificação dos ângulos entre ligações e um determinado plano de referencia [33]. A Figura 2.8.2.1 ilustra diferentes tipos de deformação angular.

A identificação de compostos químicos neste trabalho foi feita a partir da comparação de frequências absorvidas com frequências tabeladas encontradas em literatura específica [35, 36].

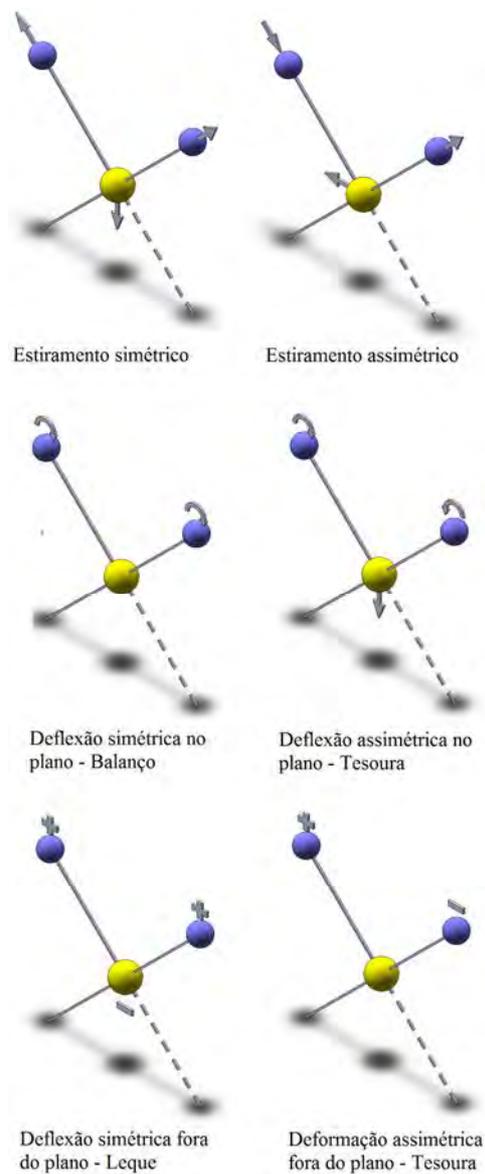


Figura 2.8.2.1 – Modos vibracionais simétricos e assimétricos de uma molécula.

2.8.3 Espectroscopia de Reflexão - Absorção no Infravermelho – (IRRAS)

A técnica utilizada no Laboratório de Plasmas Tecnológicos é de medir a intensidade refletida pelo conjunto amostra – substrato. Esta técnica é conhecida por IRRAS [37], (do inglês, *Infrared Reflectance - Absorbance Spectroscopy*, em português, *Espectroscopia de Reflexão – Absorção no Infravermelho*).

Nesta técnica de caracterização são utilizados materiais refletivos como substratos, por exemplo, aço inoxidável polido ou lâminas de vidro recobertas com alumínio, que foram utilizadas neste projeto.

Dentre as técnicas disponíveis, a espectroscopia de reflexão – absorção no infravermelho é considerada uma das mais apropriadas para a caracterização de filmes finos devido a: (i) possibilidade de análises *in situ* em presença de gases ou líquidos e (ii) não ser destrutiva [38].

A Figura 2.8.3.1 mostra o espectro de absorção no infravermelho obtido pela técnica IRRAS descrita, para filmes finos.

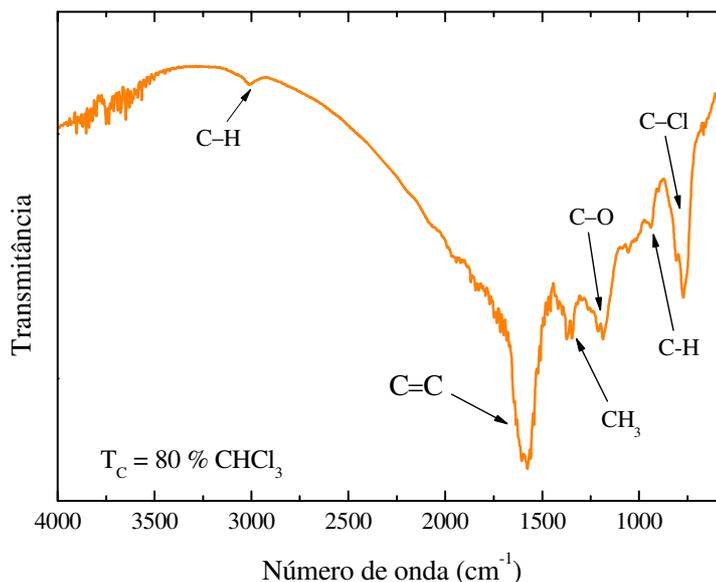


Figura 2.8.3.1 – Espectro de absorção no infravermelho obtido pela técnica IRRAS para um filme produzido pelo processo de PECVD a partir de uma mistura de compostos contendo C₂H₂, CHCl₃ e Ar.

Tais filmes foram produzidos pela técnica de implantação iônica e deposição por imersão em plasma (PIID), a partir de misturas de C₂H₂, CHCl₃ e Ar, com potência de rf de 150 W, em destaque as bandas de absorção correspondentes a diversas ligações químicas encontradas [39].

2.8.4 Cálculo da densidade relativa das ligações

A partir dos espectros de absorção no infravermelho obtidos pela técnica IRRAS descrita acima, foram calculadas as densidades das ligações presentes nas bandas de absorção. O princípio descrito a seguir foi empregado por Landford e Rand para encontrar a concentração de grupos funcionais em filmes de SiN [40].

A densidade de ligações de alguma espécie pode ser calculada a partir da área integrada de uma banda de absorção segundo a expressão:

$$I = \int \text{banda} \frac{\alpha_{m\acute{a}x} \cdot \Delta\sigma}{\sigma_{m\acute{a}x}} \quad (2)$$

Onde:

I = absorção integrada (densidade das ligações);

$\alpha_{m\acute{a}x}$ = coeficiente de absorção da banda analisada;

$\Delta\sigma$ = largura da banda;

$\sigma_{m\acute{a}x}$ = número de onda correspondente a transmitância T_0 .

Abaixo a figura 2.8.4.1 ilustra os parâmetros $\Delta\sigma$, $\sigma_{m\acute{a}x}$, T_0 , T e T' utilizados para o cálculo aproximado da absorção integrada, onde:

T_0 = transmitância máxima; T = ponto de transmitância mínima; $T' = (T \cdot T_0)^{1/2}$.

O coeficiente de absorção $\alpha_{m\acute{a}x}$ pode ser calculado pela expressão:

$$\alpha_{m\acute{a}x} = -\frac{1}{h} \ln \frac{T}{T_0} \quad (3)$$

Onde h representa a espessura do filme.

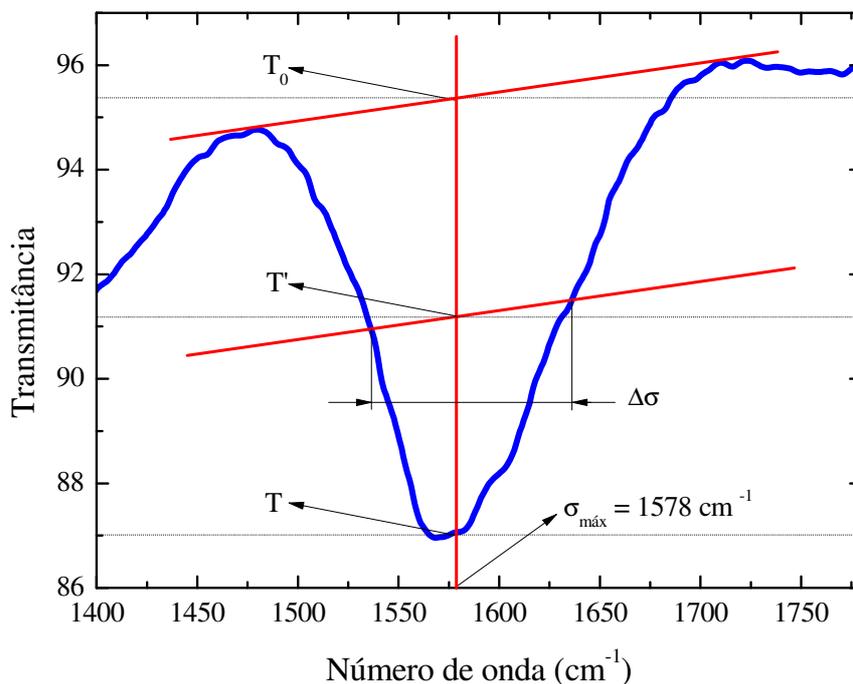


Figura 2.8.4.1 – Exemplo do cálculo da densidade relativa de uma ligação C=C para um filme produzido pelo processo de PIID a partir de uma mistura compostos contendo C_2H_2 , $CHCl_3$ e Ar [41].

2.8.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio – X – (XPS)

A técnica de caracterização XPS (do inglês, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, em português, *Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X*) é também conhecida como ESCA (do inglês, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, em português, *Espectroscopia Eletrônica para Análises Químicas*). É uma técnica espectroscópica quantitativa que serve para a determinação da composição química da superfície da amostra. É capaz de identificar ligações químicas entre elementos e o estado eletrônico destes elementos, fornecendo a proporção de que estes se encontram no material [42].

Na técnica de análises por XPS, um feixe de Raios-X com energia conhecida, irradia a amostra arrancando elétrons dos átomos da superfície do material, o equipamento mede então a energia cinética dos elétrons que foram liberados, possibilitando o cálculo da energia de

ligação e identificação do composto presente na amostra. Este tipo de análise engloba uma faixa de energia que varia de zero a aproximadamente 1250 eV. A maioria dos elementos químicos da tabela periódica possui um ou mais níveis de energia que resultam no aparecimento de picos nesta região.

A técnica de XPS se baseia no princípio do efeito foto elétrico. À medida que a energia de um Raio-X com comprimento de onda específico pode ser conhecida, a energia de ligação de cada elétron emitido pode ser determinada usando uma das equações formuladas por Einstein

$$E_b = E_{fóton} - (E_{cinética} + \phi) \quad (4)$$

onde, E_b representa a energia de ligação do elétron, $E_{fóton}$ é a energia do um raio-X incidente, $E_{cinética}$ é a energia cinética do elétron e ϕ é a função de trabalho do espectrômetro. Como a energia de ligação é uma característica intrínseca do orbital no qual o elétron foi emitido, sua determinação permite a identificação da espécie responsável pela emissão do elétron [43]. A Figura 2.8.5.1 ilustra o efeito foto elétrico onde um elétron do caroço de um átomo de oxigênio é ejetado.

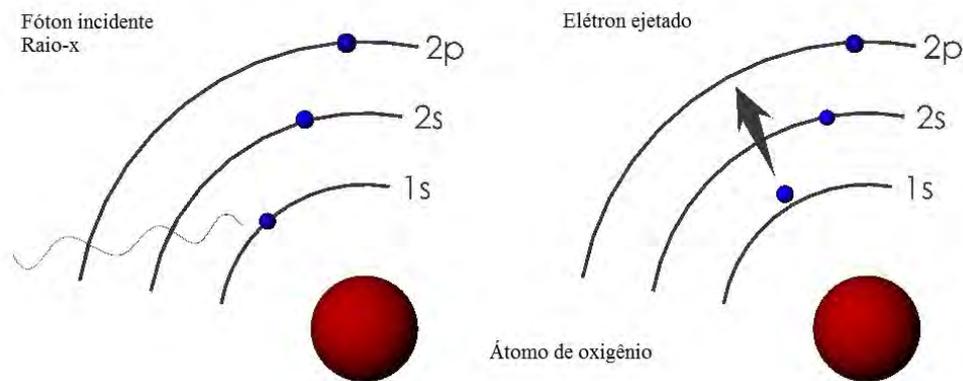


Figura 2.8.5.1 – Representação esquemática da emissão foto elétrica

2.8.6 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

Nesta técnica determina-se a molhabilidade de um material a partir da medição do ângulo criado entre a gota de um líquido e a superfície sobre a qual a gota deste líquido é colocada.

Quando uma gota de um líquido entra em contato com a superfície de um sólido, os seguintes fenômenos podem ocorrer: (i) espalhamento da gota sobre a superfície, indicando que o sólido é receptivo àquele líquido, (ii) formação de uma gota de aspecto esférico, indicando baixa afinidade entre sólido e líquido. A propriedade que relaciona a característica de alta ou baixa afinidade do líquido com a superfície é chamada de molhabilidade. A molhabilidade é essencial na definição de outras propriedades dos materiais como: lubrificação, corrosão e adesão de camadas [44].

O ângulo de contato, Θ , entre um líquido e a superfície da amostra exibe relação íntima com a composição e estrutura desta superfície. É definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado [45]. A Figura 2.8.6.1 mostra três situações possíveis para o ângulo de contato Θ .

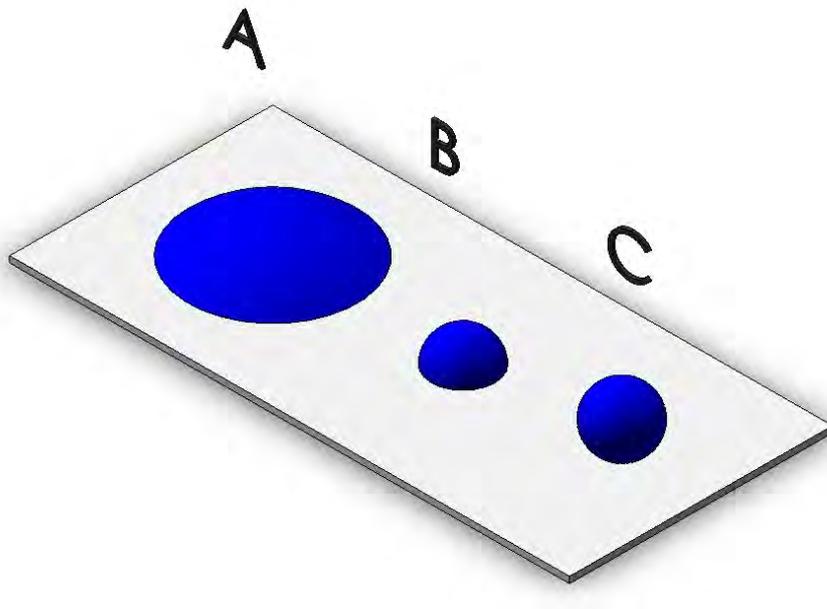


Figura 2.8.6.1 – Ilustração do ângulo de contato Θ em superfícies: (i) completamente hidrofílicas com $\Theta = 0$, (ii) intermediárias com $0 < \Theta < \frac{\pi}{2}$ e (iii) hidrofóbicas com $\Theta \geq \frac{\pi}{2}$.

Por exemplo, quando utilizamos água deionizada neste tipo de técnica de caracterização, e esta se espalha completamente sobre a superfície do material, temos um ângulo de contato $\Theta = 0$, portanto uma superfície hidrofílica, que possui afinidade com a água. Entretanto, quando o ângulo de contato Θ é $\geq \frac{\pi}{2}$, pode-se dizer que não há afinidade entre a gota d'água e a superfície, portanto neste caso, a superfície é hidrofóbica. Situações intermediárias ocorrem na maioria dos casos com $0 < \Theta < \frac{\pi}{2}$, caracterizando superfícies parcialmente hidrofílicas, ou parcialmente hidrofóbicas.

Considerando a condição de equilíbrio entre a gota, a superfície e o ar circundante contendo vapor, o ângulo de contato Θ é determinado a partir do balanço das forças envolvidas nestas interações. À medida que na interação conjunta deste sistema a somatória de forças é igual a zero, temos:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \Theta \quad (5)$$

que é a equação de Young. Nesta equação γ_{sv} é a tensão superficial na interface sólido vapor, γ_{sl} é a tensão superficial na interface sólido líquido e γ_{lv} é a tensão superficial na interface líquido vapor como ilustra a figura 2.8.6.2 [46].

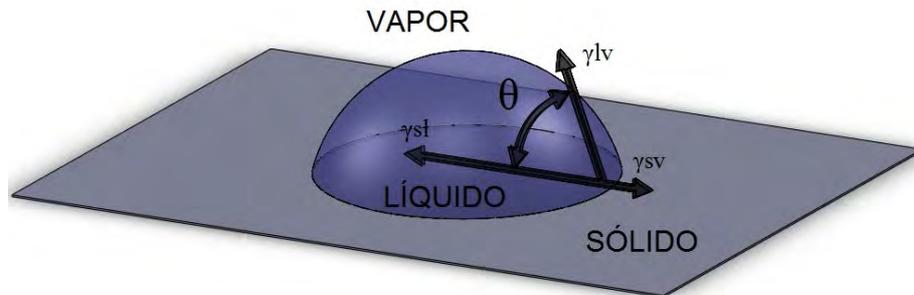


Figura 2.8.6.2 – Ilustração do ângulo de contato Θ e seus componentes. Tensão superficial na interface sólido vapor γ_{sv} , tensão superficial na interface sólido líquido γ_{sl} e tensão superficial na interface líquido vapor γ_{lv} .

Também pode obter-se com esta técnica o valor da energia de superfície do material. O conceito de energia de superfície pode ser compreendido usando 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 eles e as forças (atrativas e repulsivas) agindo em todas as direções estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido. Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. É justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial [47].

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de qualquer líquido tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica que possui a menor razão entre área superficial e volume. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem às energias superficiais envolvidas.

2.9 Propriedades ópticas

A importância prática dos filmes finos advém em partes de suas possíveis aplicações em equipamentos ópticos e na indústria de eletrônicos. Nas últimas décadas os métodos de determinação de propriedades ópticas experimentaram considerável desenvolvimento [48]. As propriedades ópticas de um material estão relacionadas à sua resposta à exposição à radiação eletromagnética.

Nesta seção será apresentada uma definição teórica sobre os principais conceitos e fundamentos do estudo de propriedades ópticas para filmes finos, a partir da exposição destes à radiação eletromagnética, UV – Vis – NIR. Os principais tópicos abordados são: (i) índice de refração, (ii) fenômeno de interferência, (iii) coeficiente de absorção, e (iv) modelos para cálculo do gap óptico (E_{03} , E_{04} e E_{Tauc}).

2.9.1 Espectrofotometria de transmitância – (UV-Vis-NIR)

O espectro eletromagnético da radiação abrange a larga faixa desde os raios gama, γ , que são emitidos pelos materiais radioativos, e possuem comprimentos de onda da ordem de 10^{-12} m, passando pelas radiações ultravioleta, visível, infravermelho e finalmente até as ondas de rádio, com comprimentos de onda tão longos quanto 10^5 m. A Figura 2.9.1.1 mostra este espectro em uma escala logarítmica.

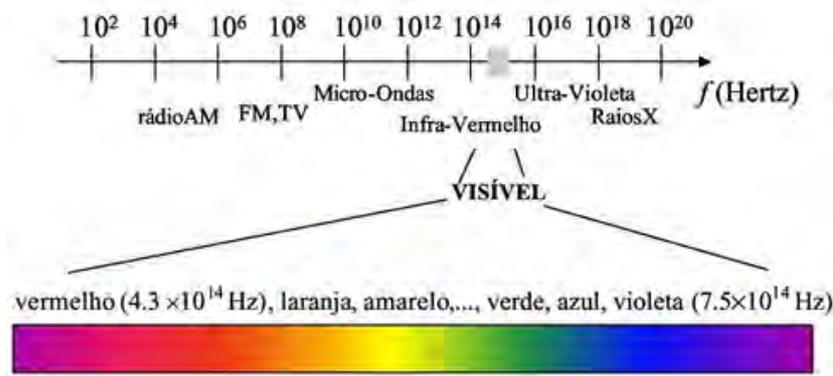


Figura 2.9.1.1 – Espectro da radiação eletromagnética, incluindo frequências para as cores no espectro visível.

Toda a radiação eletromagnética atravessa o vácuo à mesma velocidade, a velocidade da luz c (cerca de $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$). A velocidade da luz pode ser expressa em função da frequência, ν (Hertz) e do comprimento de onda, λ , pela equação:

$$c = \lambda \nu \tag{6}$$

Todavia, algumas vezes é mais conveniente visualizar a radiação eletromagnética a partir de uma perspectiva quântica, onde a radiação, em vez de ser expressa em ondas, é composta de grupos ou pacotes de energia, chamados fótons. A energia do fóton E , assume valores específicos definidos pela equação:

$$E = h\nu \tag{7}$$

onde h é a constante de Planck, ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$). Substituindo a frequência ν da equação acima temos:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{8}$$

Desta forma, vemos que a energia do fóton é proporcional à frequência da radiação, ou inversamente proporcional ao comprimento de onda [49].

Na espectrofotometria, quando a energia do fóton incidente é maior que a energia do gap do material, é possível promover a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, através da absorção do fóton pelo elétron. A transmitância $T(\lambda)$ é definida por:

$$T(\lambda) = I_t / I_0 \quad (9)$$

Onde: I_t é a intensidade transmitida e I_0 é a intensidade incidente. Na região de alta absorção do material a intensidade transmitida I_t se aproxima ao zero, possibilitando a obtenção da borda de absorção do material em materiais semicondutores ou isolantes.

Se a energia do fóton incidente é menor que a do gap do material, então o feixe atravessa a amostra praticamente sem promover qualquer excitação eletrônica. Neste caso, a intensidade transmitida I_t se aproxima da intensidade incidente I_0 e o material é dito transparente ou não absorvente [49, 50].

2.9.2 Índice de refração

A luz que é transmitida para o interior de materiais transparentes sofre uma diminuição na sua velocidade e, como resultado disso, é desviada na interface. Esse fenômeno é denominado refração. O índice de refração n de um material é definido como a razão da velocidade da luz no vácuo, c e a velocidade da luz no meio, c_v . Ou seja, o índice de refração é a razão entre as velocidades da luz no vácuo e no meio de interesse [51].

$$n = c / c_v \quad (10)$$

A partir desta definição, vemos que o Índice de refração é um número adimensional, maior que 1, visto que c_v é sempre menor do que c . O índice de refração e outras propriedades

ópticas podem ser obtidos a partir de fenômenos de interferência em espectros de transmissão medidos em uma grande faixa de energias.

2.9.3 Fenômeno de interferência

Um dos mais belos efeitos de interferência resulta das múltiplas reflexões da luz entre as duas superfícies de um filme fino de um material transparente. Estes efeitos não requerem nenhum aparato especial para sua produção e observação, pois são familiares a qualquer um que tenha visto as cores de um filme fino de óleo sobre a água ou observado simples bolhas de sabão [52].

A existência de duas interfaces determina a ocorrência de reflexões múltiplas, e a interferência das diversas ondas emergentes do filme [52]. Estes fenômenos são bem conhecidos e relacionam-se ao comprimento de onda da luz incidente sobre o filme, a espessura do filme, ao índice de refração e ao coeficiente de absorção do filme [5].

Nos espectros de transmissão de filmes finos, com espessuras da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz envolvido, o fenômeno de interferência é observado na região do espectro em que o filme é praticamente transparente. Este fenômeno se deve a múltiplas reflexões do feixe nas interfaces, filme e substrato, e filme e ar, o que promove diferentes caminhos ópticos para cada raio que emerge da amostra, como mostra a Figura 2.9.3.1. Esta Figura idealiza um caso de reflexão em um filme cujos planos inferiores e superiores são perfeitamente planos e paralelos um ao outro [5, 53].

Na Figura, I_0 representa a intensidade incidente, λ representa um comprimento de onda específico. I_r é a intensidade refletida e I_t a intensidade transmitida e finalmente h , representa a espessura do filme.

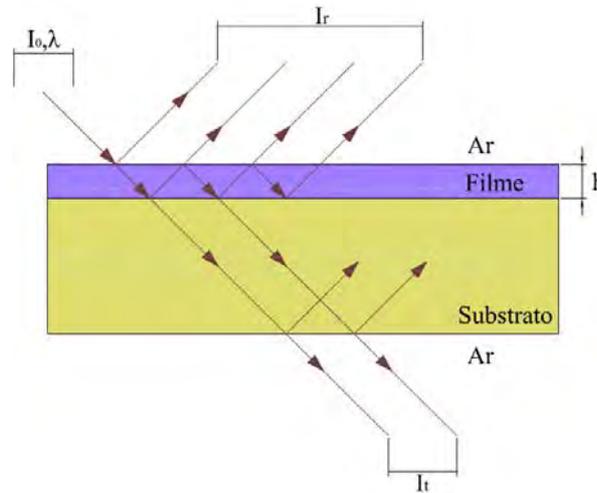


Figura 2.9.3.1 – Ilustração do processo de transmissão e reflexão em filmes finos [54, 55]

Ao atravessar à amostra a radiação pode se combinar de forma: (i) construtiva, em fase, (ii) de forma destrutiva, com $\frac{\pi}{2}$ fora de fase, ou (iii) de forma intermediária, causando no espectro de transmissão o surgimento de máximos e mínimos, chamados de fenômeno de interferência [53, 54].

O surgimento do fenômeno de interferência depende do: (i) comprimento de onda λ do feixe incidente, (ii) do índice de refração do filme n_1 , (iii) da relação n_1 / n_2 , onde n_2 é o índice de refração do substrato e (iv) da espessura do filme h .

Espectros de transmissão obtidos em uma grande faixa de energia são utilizados para a determinação de parâmetros ópticos de filmes finos. A análise permite a determinação da espessura h do filme e da parte real do índice de refração n_1 em função da energia do fóton, permite também, o cálculo do coeficiente de extinção k . Para este cálculo é utilizada a parte imaginária do índice de refração complexo do filme, que recebe o nome de coeficiente de extinção, e representa a capacidade do filme de absorver a luz em um determinado comprimento de onda. O coeficiente de extinção pode ser expresso por:

$$k = \frac{\lambda \alpha}{4\pi} \quad (11)$$

onde λ é o comprimento de onda e α é o coeficiente de absorção [55].

Neste trabalho o método utilizado para o cálculo n_1 e h , foi baseado no procedimento desenvolvido por Torres e Cisneros [56], onde rotinas computacionais são aplicadas a espectros de transmitância na região de baixa absorbância dos filmes, e em outra etapa, na região onde absorbância aumenta rapidamente com a frequência.

A Figura 2.9.3.2 mostra o exemplo do espectro de um filme fino amorfo obtido por PECVD de uma mistura de C_2H_2 , $CHCl_3$ e Ar em substrato de quartzo. O gráfico mostra a Transmitância (%) em função da Energia do Fóton (eV), é importante observar que a energia aumenta da direita para a esquerda no gráfico.

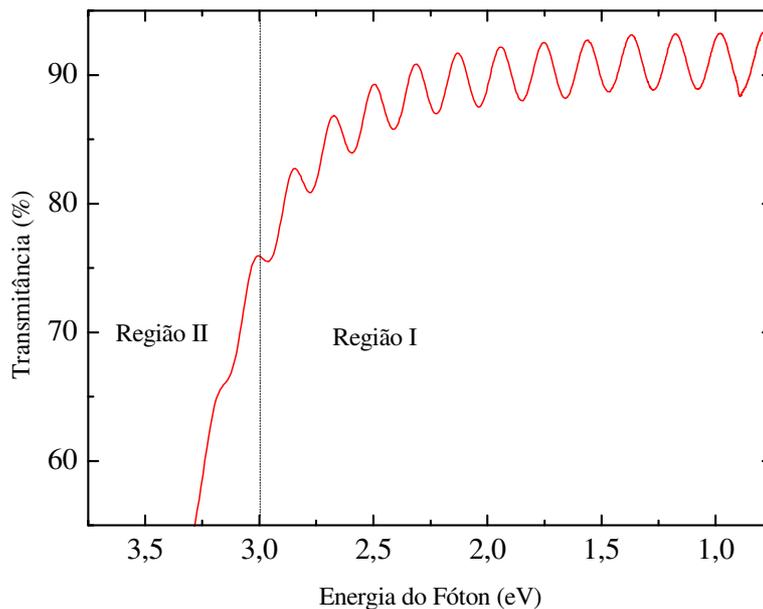


Figura 2.9.3.2 – Espectro de transmitância de um filme fino amorfo produzido por PIID de uma mistura de C_2H_2 , $CHCl_3$ e Ar depositado em quartzo. A região onde a transmitância diminui bruscamente é denominada borda de absorção.

Na Região I se destacam as franjas de interferência, utilizadas para determinar a parte real do índice de refração e a espessura do filme. Nesta região, com $E < \sim 2,25$ eV, onde o filme é praticamente transparente, observa-se a modulação causada pela interferência dos

feixes de luz emergentes, que antes de sair do material sofrem inúmeras reflexões internas. Como explicado acima, dependendo do comprimento de onda λ , o feixe sai da amostra: (i) em fase, (ii) fora de fase $\frac{\pi}{2}$ ou (iii) em situação intermediária a estas.

A Região II ($E > 2,25$) é denominada borda de absorção, esta segunda região, é utilizada para calcular o coeficiente de absorção e o gap óptico do material, que é o parâmetro relacionado com o hiato de energia entre as bandas de valência e as bandas de condução do material. Para esta segunda região do gráfico a transmitância diminui exponencialmente graças ao efeito de absorção do filme [5, 55].

O índice de refração n , do filme pode ser calculado a partir dos máximos e mínimos de interferência presentes na região de baixa absorção dos espectros de transmitância, onde cada extremo possui um índice m , de valor inteiro, dado pela equação [56]:

$$m \cong \lambda_{m-1} / (\lambda_{m-1} - \lambda_m) \quad (12)$$

empregando esta relação na equação:

$$m = 4nh / \lambda_m \quad (13)$$

o valor de índice de refração n pode ser calculado, caso h (espessura do filme) seja conhecida.

Na prática o cálculo é feito através de uma rotina computacional onde n é calculado nas franjas de interferência e, interpolado para outros valores de energia. O cálculo da espessura é obtido através dos valores de n e das distâncias entre os máximos e os mínimos das franjas de interferência [55].

2.9.4 Coeficiente de absorção

Os materiais não-metálicos podem ser opacos ou transparentes à luz visível; e se forem transparentes, com frequência exibem alguma cor. Em princípio a luz é absorvida nesse

grupo de materiais de acordo com dois mecanismos básicos: (i) Absorção por polarização eletrônica e (ii) Transição eletrônica de bandas de valência. A absorção por polarização eletrônica só é importante para frequências da luz na vizinhança da frequência de relaxação dos átomos constituintes. Mas, a absorção de um fóton de luz também pode ocorrer pela promoção ou excitação de um elétron de uma banda de valência para uma banda de condução [51].

Todos os materiais possuem um coeficiente de absorção α , este é característico de cada material e varia em função do comprimento de onda da radiação incidente. Materiais que possuem grandes valores de α são considerados como altamente absorventes. O coeficiente de absorção de um material é dado por:

$$\alpha = -\frac{1}{h} \ln \frac{I_t}{I_0} \quad (14)$$

onde I_t é a intensidade de radiação transmitida ou não absorvida, I_0 é a intensidade de radiação incidente não refletida e h é a espessura do filme.

No espectro de transmitância, a região onde as franjas de interferência atenuam-se rapidamente e a transmitância diminui, é a região onde verifica-se a atuação de α . Esta região esta representada na figura 2.9.4.1.

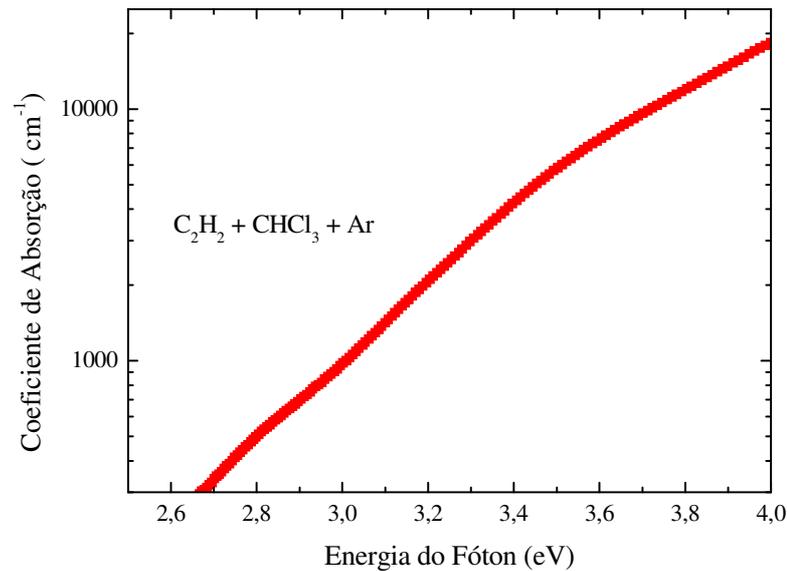


Figura 2.9.4.1 – Coeficiente de absorção calculado a partir do método desenvolvido por Torres e Cisneros [55,56], para um filme fino amorfo produzido pelo processo de PECVD a partir de uma mistura de C₂H₂, CHCl₃ e Ar.

Para calcular o coeficiente de absorção neste trabalho foram utilizados os espectros de transmitância UV –Vis – NIR, medidos com incidência normal, com os valores conhecidos do índice de refração do filme n_1 , do índice de refração do substrato n_2 e do valor da espessura h . A espessura h pode ser obtida através de cálculos na região transparente do espectro, (baixa absorção), ou através de medidas independentes de perfilometria.

O índice de refração do filme n_1 em função do comprimento de onda λ , é obtido pela extrapolação de valores calculados na região de baixa absorção. Com estes valores é possível calcular o coeficiente de absorção de maneira iterativa. Para os cálculos de α dos filmes produzidos neste trabalho foi utilizada uma rotina computacional baseada no método de Torres e Cisneros [55, 56].

2.9.5 Gap óptico

O gap de um material origina-se da separação energética entre os estados ocupados da banda de valência e os estados vazios da banda de condução do material [56]. Para determinação do gap óptico dos filmes produzidos, foram utilizados os seguintes métodos: (i) E_{03} , (ii) E_{04} , e (iii) E_{Tauc} .

Os métodos E_{03} e E_{04} foram utilizados por Freeman e Paul [57], para a caracterização do gap óptico de filmes $a\text{-Si}_{1-x}\text{H}_x$ a partir do gráfico de coeficiente de absorção em função da energia do fóton. Neste caso, por definição o valor do gap óptico para E_{03} é o valor de energia correspondente a $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$, para E_{04} o gap óptico corresponde ao valor de energia correspondente a $\alpha = 10000 \text{ cm}^{-1}$.

A Figura 2.9.5.1 demonstra o desenvolvimento gráfico do gap óptico para os dois métodos citados para um filme produzido a partir de uma mistura de C_2H_2 , CHCl_3 e Ar.

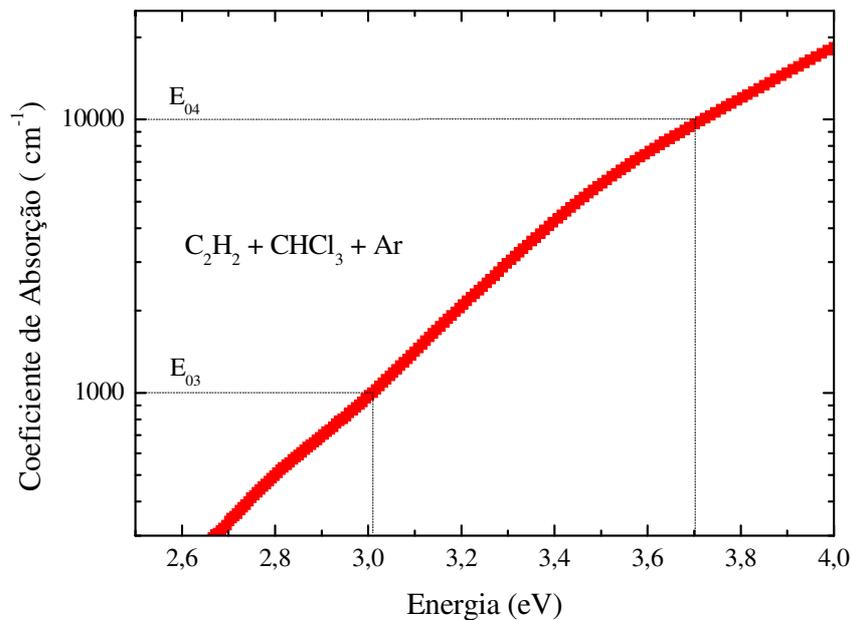


Figura 2.9.5.1 – Exemplo de determinação do gap óptico pelos modelos E_{03} e E_{04} de um filme produzido a partir de C_2H_2 , CHCl_3 e Ar pelo processo PECVD. $E_{03} = \sim 3,01$. $E_{04} = \sim 3,67$ eV.

Outro método muito utilizado para o cálculo do gap óptico de filmes finos amorfos é o método desenvolvido por Tauc [58, 59]. Neste método os valores de gap óptico são obtidos através do desenvolvimento gráfico de $\sqrt{\alpha n E}$ em função da energia do fóton E . Caso o gráfico exiba uma região linear, é possível extrapolar esta região até o eixo-x, ou seja o eixo de energia. A intersecção desta região, com o eixo, fornece o valor do gap óptico E_g pelo modelo proposto por Tauc. A Figura 2.9.5.2 demonstra como este método é desenvolvido. Porém, diversos filmes finos amorfos de carbono hidrogenado e similares, não apresentam uma região linear no desenvolvimento do gráfico $\sqrt{\alpha n E}$, nestes casos o método não pode ser aplicado.

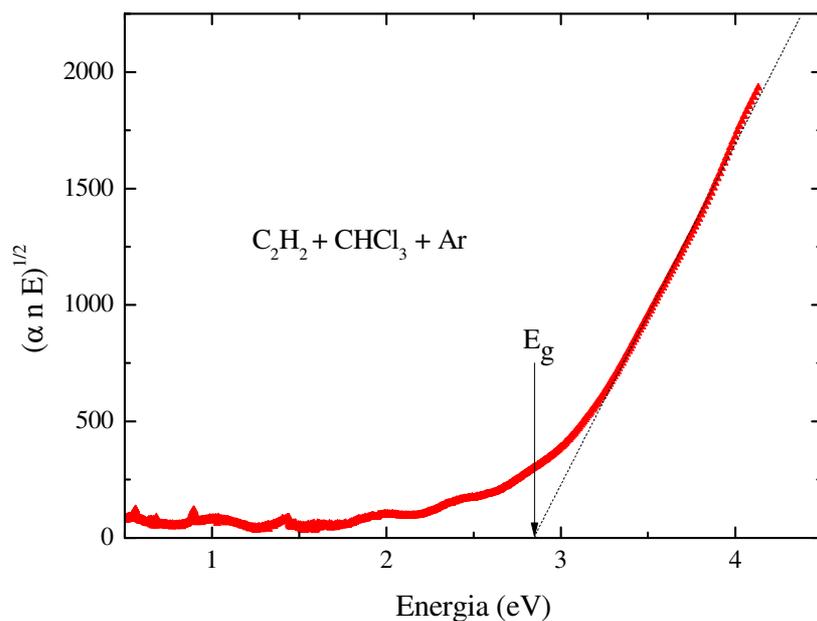


Figura 2.9.5.2 – Exemplo de determinação do gap óptico pelo modelo Tauc de um filme produzido a partir de C_2H_2 , $CHCl_3$ e Ar. $E_g = \sim 2,85$ eV.

2.9.6 Modelagem do gap óptico

Com o objetivo de comprovar os resultados de gap óptico obtidos experimentalmente foram utilizados métodos de modelagem computacional.

Para montagem das estruturas foi utilizado o software livre de química computacional Gabedit [60]. Para o cálculo de otimização das estruturas, foi utilizado o software de química quântica semi-empírico Mopac [61], neste software foi utilizado o método PM3 (do inglês, *Parametric Method 3*, em português, *Método Paramétrico 3*), que é um método muito utilizado para otimização da geometria de moléculas orgânicas [62].

Para o cálculo do espectro simulado de absorção UV – VIS – NIR, foi utilizado o método de Zerner, conhecido como ZINDO (*Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap*) [63], este método está disponível no software ORCA.

O gap óptico é modelado a partir da determinação dos estados eletrônicos ativos pela diferença existente entre HOMO e LUMO. HOMO (do inglês, *highest occupied molecular orbital*, em português, *orbital molecular ocupado mais alto*) e LUMO (do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*, em português, *orbital molecular não ocupado mais baixo*) definem o gap óptico neste trabalho a partir do número de átomos de Cl incorporados nos filmes [64].

2.10 Literaturas sobre filmes clorados em plasmas

Esta seção apresenta os resultados da pesquisa bibliográfica realizada. Os principais dados de entrada foram: (i) informações sobre filmes clorados produzidos por processos a plasma e (ii) tratamento a plasma com compostos clorados. Não foi encontrado nenhum relato

de filmes semelhantes aos que serão apresentados neste trabalho, porém, alguns dos resultados vistos nesta pesquisa corroboram com o que foi obtido na etapa prática do projeto.

2.10.1 Tratamento a plasma com compostos clorados.

Inagaki et al. aplicaram o tratamento a plasma com o objetivo de melhorar a hidrofiliabilidade do polipropileno [3]. O polipropileno é um polímero hidrofóbico, esta propriedade dificulta sua adesão a outros materiais como, polímeros, metais e materiais cerâmicos. Este artigo descreve como o tratamento a plasma a partir de CCl_4 é capaz de melhorar a hidrofiliabilidade do polipropileno.

Foi utilizado um reator a plasma cilíndrico com aproximadamente 400 mm de diâmetro e 470 mm de altura. Os dois eletrodos capacitivos utilizados foram fabricados em alumínio e acoplados a um sistema de 20kHz de frequência. O sistema foi evacuado até 0,13 Pa e vapores de CCl_4 foram introduzidos a um fluxo de $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. O tratamento a plasma foi realizado em descargas de 50 a 150 mA, com duração de 1 a 30 min.

Os resultados mostraram que a exposição a plasmas de CCl_4 tornam o polipropileno hidrofílico. Notou-se que o ângulo de contato tende a decrescer gradualmente à medida que o tempo de exposição ao plasma é aumentado. O ângulo de contato do polipropileno passou de 99° para $81,7^\circ$ após o tratamento.

As análises de XPS revelaram a presença de carbono, cloro, oxigênio e alumínio. A presença de cloro no polipropileno indica que o tratamento a plasma foi eficaz. A presença de oxigênio pode ser atribuída a dois possíveis fatores. (i) Reações ocorridas após o tratamento a plasma, geradas a partir de radicais livres presentes na superfície do polipropileno que entra em contato com o ar ao final do processo; (ii) Vapores de água absorvidos pela câmara de reação e que podem ter sido decompostos em oxigênio atômico e grupos hidroxilas pelo

plasma. A presença de alumínio pode ser explicada a partir de reações de *sputtering* ocorridas com os eletrodos de alumínio.

Os resultados de XPS indicaram também que a cloração do polipropileno torna-se mais favorável em tratamentos a plasma operados com correntes mais baixas como 50 mA, por exemplo. Para correntes mais altas que 75 mA a oxidação do polipropileno torna-se mais favorável do que a cloração. No tratamento a plasma executado sob 50 mA a razão atômica de Cl/C foi de 0,35 e para O/C foi de 0,20. Sob estas mesmas condições o tratamento a plasma com corrente de 150 mA atingiu razões atômicas de Cl/C iguais a 0,23 e de O/C iguais a 0,60.

As análises de IR revelaram a presença de bandas de absorção atribuídas a vibrações de estiramento de C-Cl em 653 e 605 cm^{-1} [65]. A intensidade destas bandas é maior para os filmes tratados com 50 mA do que a dos filmes tratados com 75 mA, isto comprova o resultado das análises de XPS.

Inagaki et al. também realizaram este exato estudo de cloração de polipropileno por tratamento a plasma utilizando CHCl_3 [66], que é o mesmo composto utilizado nos experimentos descritos à frente neste projeto de mestrado. Para o tratamento com CHCl_3 o arranjo experimental foi o mesmo do artigo descrito acima. A corrente aplicada foi de 50, 100 e 150 mA respectivamente e a duração do tratamento variou de 1 a 15 min.

O menor ângulo de contato verificado em todos os níveis de corrente aplicados foi de 73°. O tempo requerido para atingir este ângulo de contato foi de 11, 9 e 3 min para uma corrente de 50, 100 e 150 mA respectivamente. Estes resultados nos permitem dizer que: (i) Correntes maiores aplicadas à descarga conduzem a modificações hidrofílicas mais rápidas. (ii) A hidrofilicidade relativa obtida com tratamentos de CHCl_3 independe da corrente aplicada, visto que todos os experimentos conduziram a um valor mínimo de cerca de 73°.

As análises de XPS mais uma vez revelaram que correntes mais baixas conduzem a razões atômicas mais altas para ligações com átomos de cloro. Para 50 mA as razões atômicas foram, 0,91 para Cl/C e 0,05 para C/O. Para 100 mA as razões foram, 0,61 para Cl/C e 0,07 para C/O. Finalmente para 150 mA as razões foram 0,34 para Cl/C e 0,09 para C/O.

As análises de IR revelaram que plasmas de CHCl_3 podem certamente fazer a cloração de filmes de polipropileno, a presença de bandas de absorção na região de 645 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de estiramento em unidades de C-Cl [65], comprovam esta afirmação.

Simultaneamente com a cloração dos filmes, unidades insaturadas de C=C, são formadas pela interação com plasmas de CHCl_3 na região de 1640 e 1620 cm^{-1} . A formação de unidades insaturadas é acreditada a perda de átomos de hidrogênio através da reação com o cloro. Assim, a criação de uma ligação pendente permite que C-C torne-se C=C [66].

Também relata-se o uso da implantação iônica por imersão em plasma, PIII, na passivação da liga $\gamma\text{-TiAl}$ [67]. O processo de passivação visa assegurar à resistência a corrosão desta liga a altas temperaturas. Tem sido comprovado recentemente que a implantação de halogênios como Cl, F e Br na superfície de ligas $\gamma\text{-TiAl}$ resultam em um grande aumento de sua resistência à oxidação [68].

Neste trabalho o processo de implantação iônica foi empregado em uma câmara de vácuo de 50 cm de diâmetro e 70 cm de altura. Uma bomba a vácuo turbomolecular permitiu atingir pressões de base de 10^{-4} Pa. O plasma foi gerado por rf de 13,56 MHz em um eletrodo revestido por quartzo, este eletrodo é composto de 70 fios de cobre de 0,2mm de diâmetro, isolados uns dos outros e entrelaçados juntos. Os fios foram inseridos em um tubo de quartzo de 12 mm, que foi dobrado 2 vezes formando círculos de 23 cm de diâmetro. Este eletrodo apresenta baixa resistência e baixa perda elétrica ao operar com rf. O tubo de quartzo foi refrigerado para evitar sobreaquecimento e danificação do isolamento dos fios.

As implantações foram executadas utilizando misturas de 80 % de Ar e 20 % de vapores de CH_2Cl_2 . Foram utilizados pulsos de 10 a 30 kV com duração de 5 μs . Potências de rf de 200 a 1000 W foram aplicadas.

Os resultados mostraram que as amostras tratadas com CH_2Cl_2 tornaram-se mais resistentes à oxidação. Segundo o autor isto é explicado pela adição de átomos de C e Cl a superfície do material [69]. Outra vantagem informada é que o CH_2Cl_2 é um composto simples de ser manuseado experimentalmente, o que pode facilitar aplicações em larga escala no futuro.

Algumas semelhanças entre o trabalho apresentado acima e o desenvolvido neste projeto de mestrado estão nas dimensões do reator empregado, na utilização de misturas de Ar e compostos clorados como precursores do processo de implantação iônica e na geração de plasma a partir de rf de 13,56 MHz, o que é muito comum neste tipo de trabalho.

Tyczkowski et al. [4] aplicaram o processo de cloração a plasma na modificação da superfície de borrachas de estireno-butadieno. A adesão desta borracha ao couro artificial e a outros materiais têxteis é de grande importância para a indústria automotiva e de calçados.

A cloração química de superfícies pela aplicação de TCI – ácido tricloroisocianúrico dissolvido em solvente orgânico é o método usual para melhorar a força de adesão entre a borracha de estireno-butadieno e couro artificial. Contudo, este processo envolve produtos tóxicos e representa risco ao meio-ambiente, pois solventes inflamáveis são vaporizados e gases de cloro são lançados na atmosfera.

O tratamento a plasma é estudado como uma alternativa menos agressiva ao meio ambiente que o processo convencional. Este tratamento foi realizado em um reator de eletrodos paralelos, alimentado mais uma vez com um sistema de radio frequência de 13,56

MHz. As amostras foram tratadas com misturas de O₂ e vapores de CHCl₃. A adição de oxigênio se fez necessária para prevenir a deposição de qualquer filme fino ou modificação da superfície das amostras pela formação de hidroxilas, carbonilas ou grupos carboxílicos [70].

Os resultados mais interessantes surgiram nos filmes tratados com rf de 10 W. Nestas amostras a resistência ao descascamento aumentou em 56%, quando comparadas às amostras tratadas quimicamente pelo método convencional. Análises de FTIR revelaram a presença de bandas de absorção em 613 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento de C-Cl. Bandas de absorção nesta região foram notadas nos experimentos realizados neste projeto de mestrado.

2.10.2 Polimerização e dopagem simultânea com compostos clorados.

Polimerização e dopagem simultânea de polipirrol com CHCl₃ tem sido feita por processos a plasma por Vásquez et al. [71]. Neste estudo a dopagem de polímeros com compostos clorados resultou em um aumento da condutividade dos materiais, se comparado aos mesmos polímeros sintetizados a plasma sem dopagem.

O polipirrol dopado é um polímero que possui alta condutividade, estabilidade ambiental e eletrocromismo. O eletrocromismo é a propriedade de mudança reversível de cor em materiais submetidos à aplicação de cargas elétricas [72], este fenômeno possibilita a utilização do polipirrol em dispositivos ópticos e fotoeletrocromicos.

A dopagem de polímeros a plasma com iodo é um dos processos mais estudados para este tipo de aplicação, graças à alta eletronegatividade e à alta pressão de vapor deste composto. Porém, o cloro é outro elemento eletronegativo que pode ser utilizado como dopante, visando o transporte de cargas elétricas em materiais poliméricos. Por ser mais

reativo que o iodo, a dopagem deve ser preparada cuidadosamente a fim de evitar reações químicas indesejadas.

Uma alternativa interessante para evitar reações químicas em excesso é apresentada por Vásquez et al. neste trabalho [71]. Ele utiliza as energias suficientemente altas do plasma para decompor compostos com alta proporção de cloro, neste trabalho o CHCl_3 . As colisões elásticas e inelásticas do plasma decompõe as moléculas de CHCl_3 , liberando átomos de cloro durante o processo de polimerização, alguns destes átomos agem como dopantes aumentando a capacidade de transporte de cargas elétricas do material.

O polipirrol clorado foi sintetizado em um reator cilíndrico de vidro de 9 cm de diâmetro. Eletrodos de aço inox foram alimentados por um gerador de rf de 13,56 MHz. Foi aplicada potência de 12 W durante 300 min a uma pressão de 9,3 Pa.

A composição elementar revelou a presença de cerca de 4 % de cloro na estrutura do material, o que representa aproximadamente 4 a 5 anéis de monômero para cada átomo de cloro. As análises de FTIR revelaram bandas de absorção em torno de 613 cm^{-1} atribuídas a ligações C-Cl.

Foram realizadas análises da condutividade elétrica. Os polímeros apresentaram condutividade numa faixa de 10^{-5} a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (Siemens por centímetro). Esta condutividade é aproximadamente 5 ordens de grandeza maior que a do mesmo polímero sintetizado a plasma, porém, sem dopagem. Neste experimento o polipirrol sem dopagem apresentou condutividade de 10^{-11} a $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$. Segundo os autores este polímero pode ser utilizado como biosensor ou como material biocompatível [73]. Foram notados dois mecanismos de condução elétrica para os polímeros estudados. O primeiro predominantemente eletrônico, e o segundo, é uma combinação de transferência de cargas eletrônicas e iônicas [74].

2.10.3 Deposição a plasma com compostos clorados

Danzer et al. [75], estudaram sistematicamente o efeito dos parâmetros de processo na produção de filmes de carbono amorfo hidrogenado a partir de descargas de C_6H_6 e C_6H_5Cl em substratos de alumínio.

Um reator de vidro foi utilizado nos experimentos. Um sensor tipo Pirani foi utilizado para a medição da pressão interna no sistema. Um gerador de 27 MHz foi empregado para o controle da potência efetiva que foi medida a partir da diferença de potência na entrada e na saída da descarga. Os eletrodos foram acoplados capacitivamente, o sistema empregado utilizou um eletrodo interno e outro externo. O eletrodo interno foi o próprio substrato de alumínio com dimensão de 5 x 1,5 cm fixado na linha de alimentação de potência. Como eletrodo externo foram utilizados anéis de latão. A conexão entre os eletrodos e o gerador de potência foi feita a partir de cabos coaxiais.

As variáveis estudadas foram: (i) potência; (ii) pressão; (iii) temperatura do evaporador; (iv) geometria do eletrodo externo, número de anéis de latão; (v) taxa de fluxo do gás de transporte; (vi) tempo de tratamento a plasma e (vii) tipo de substância de descarga.

A taxa de deposição dos filmes foi medida em $\mu g s^{-1}$. As amostras foram pesadas em uma balança de precisão antes e depois do processo de deposição o que permitiu a determinação das massas dos filmes. A comparação dos efeitos individuais dos sete parâmetros de processo estudados indicou uma grande influência da potência e da temperatura do evaporador na taxa de deposição dos filmes.

O trabalho compara os filmes produzidos a partir de C_6H_6 e C_6H_5Cl . O efeito da variação da potência pode ser notado quando um aumento da potência de 50 para 95 W proporciona uma taxa de deposição dezessete vezes maior para os filmes produzidos com C_6H_5Cl como precursor. Efeito similar foi notado quando a única variável ajustada foi a

temperatura do evaporador, um aumento de 298 para 308 K provocou um aumento de aproximadamente dezesseis vezes na taxa de deposição.

As análises de espectroscopia de IR revelaram a presença de bandas de absorção em 3000 e 1600 cm^{-1} . Estas bandas de absorção representam respectivamente carbonos aromáticos e olefínicos incorporados aos filmes. A presença de cloro nos filmes em uma distribuição descontínua confirma resultados encontrados na literatura [76], onde o cloro foi detectado em descargas luminescentes de misturas de benzeno e haloalcanos e misturas de hidrocarbonetos alifáticos com halógenos. Notou-se bandas de absorção na região de 755 cm^{-1} atribuídas a ligações C-Cl nos filmes.

Nesta revisão da literatura ficou claro que existe um bom número de trabalhos sobre tratamento e deposição de filmes a plasma a partir de compostos clorados. Porém, não foi notado na literatura qualquer relato de filmes finos depositados a partir de CHCl_3 ou de misturas contendo CHCl_3 pelos processos PECVD e PIID.

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

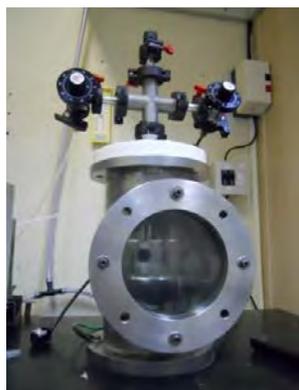
3.1 Equipamentos

O sistema de deposição empregado neste trabalho consiste de oito equipamentos principais. São eles: (i) Reator, (ii) Bomba de vácuo, (iii) Cilindros de gás, (iv) Válvulas de regulagem tipo agulha, (v) Medidor de pressão, (vi) Fonte de radiofrequência, (vii) Casador de impedância e (viii) Gerador de pulsos de alta tensão negativa.

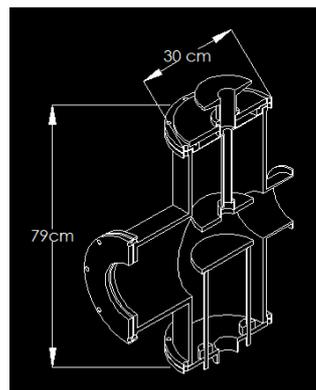
O reator é uma câmara de vácuo cilíndrica fabricada em aço inox AISI 304 com volume de aproximadamente 6 l. Em sua parte frontal há uma janela de vidro de borosilicato de 6 mm de espessura que permite a visualização de todo processo de deposição. Esta janela é fixada ao reator por um flange. O reator possui dois eletrodos circulares horizontais também fabricados em aço inox AISI 304 com aproximadamente 10 cm de diâmetro, o eletrodo superior (catodo) foi fabricado de forma a permitir a passagem do fluxo de gás em seu interior. O eletrodo inferior (anodo) foi utilizado como porta amostras.

A vedação de todos os componentes do reator, com exceção do eletrodo inferior, é feita com anéis O-ring de EPDM (do inglês, *Ethylene Propylene Diene Monomer*, em português, *Monômero de Etileno Propileno Dieno*) [77]. Este material é de baixo custo e pode ser utilizado numa faixa de temperatura de -20°C a $+110^{\circ}\text{C}$, durante curtos períodos resiste até $+150^{\circ}\text{C}$ [78].

Para a vedação do eletrodo inferior, onde geralmente se atinge temperaturas superiores a 90°C , foram utilizados anéis O-ring de Viton[®] (Fluoro-elastômero) [77]. O-Rings fabricados em Viton[®] podem trabalhar numa faixa de temperatura de -20°C a $+200^{\circ}\text{C}$ [78]. A Figura 3.1.1 mostra uma fotografia do reator e um desenho esquemático do mesmo, mostrando o eletrodo superior onde ocorre a entrada do fluxo de gases.



(a)



(b)

Figura 3.1.1 – (a) Reator de aço inox; (b) Desenho em corte do reator.

Para a evacuação do reator é utilizada uma bomba rotativa de palhetas Edwards E2M18 com capacidade de bombeamento de $18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Esta bomba é capaz de estabelecer pressões da ordem de $1,33 \text{ Pa}$. A Figura 3.1.2 apresenta uma fotografia desta bomba.



Figura 3.1.2 – Bomba rotativa de palhetas Edwards E2M18.

Nos experimentos realizados neste projeto foram utilizados dois gases principais, argônio (Ar) e acetileno (C_2H_2). O argônio foi utilizado em duas etapas distintas do processo, durante a limpeza a plasma (item 3.3) e também em diferentes proporções durante as deposições, onde foi adotado como gás plasmogênico. Gás plasmogênico é um gás não polimerizável que modifica parâmetros fundamentais de processos como a temperatura dos

elétrons, a temperatura do gás e a densidade dos elétrons. O C_2H_2 foi utilizado como monômero fornecedor de hidrogênio e carbono na fabricação dos filmes.

Para regulagem da pressão de gás e de vapores de líquidos enviados ao reator de vácuo, foram utilizadas válvulas do tipo agulha Edwards LV 10K. Estas válvulas são adequadas quando há necessidade de manter uma baixa taxa de fluxo por um período de tempo relativamente elevado. Neste tipo de válvula o gás, ou o vapor, passa dentro de um orifício que é vedado por um obturador em forma de cone, este restringe a passagem do composto, permitindo o estabelecimento da pressão desejada. A Figura 3.1.3 mostra uma fotografia das válvulas tipo agulha utilizada nos experimentos.

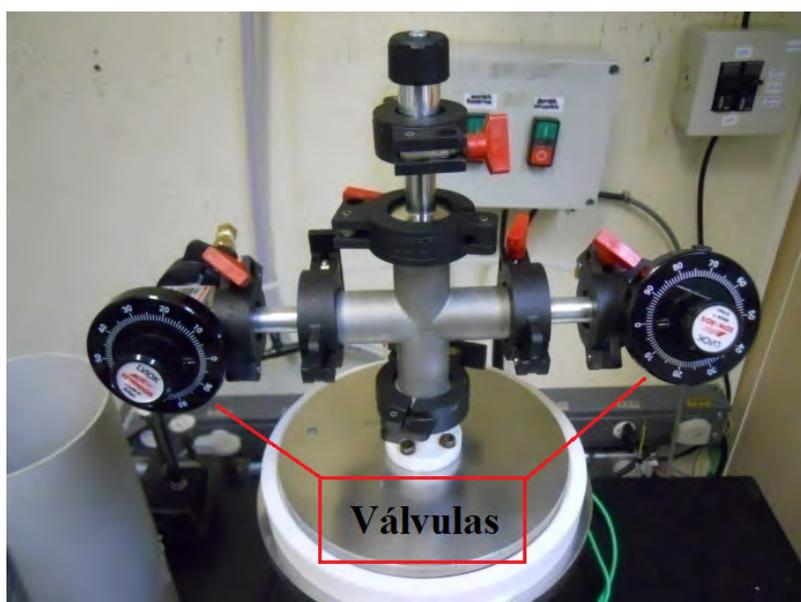


Figura 3.1.3 – Válvulas de regulagem de pressão tipo agulha.

O monitoramento da pressão no interior do reator é feito através de um sensor Edwards Barocel 600. Neste sensor a variação de pressão provoca a deformação de uma membrana capacitiva, que converte deformação mecânica em tensão de 0 a 10 V, desta forma a magnitude de pressão é exibida em um controlador Edwards Active Gauge. A pressão

interna do reator pode ser monitorada em unidades como, Pascal, Torr ou mbar [79]. Na Figura 3.1.4 observa-se uma fotografia deste sensor de aquisição o seu respectivo controlador.



(a)



(b)

Figura 3.1.4 – (a) Sensor de membrana capacitiva Edwards Barocel 600 ; (b) Controlador digital Edwards Active Gauge Controller.

Uma fonte geradora de radiofrequência Tokyo Hy-Power modelo RF-300 foi utilizada para excitar o plasma nos experimentos. Esta fonte opera na frequência de 13,56 MHz, a potência de radiofrequência aplicada pode variar de 0 a 300 W ajustando o potenciômetro do equipamento.

Com o objetivo de tornar compatíveis linhas de transmissão com diferentes impedâncias (balanceamento) e melhorar o fluxo de energia do gerador para a descarga de plasma, foi utilizado um casador de impedâncias manual Tokyo Hy-Power modelo MB-300. O casador de impedância é constituído de capacitores variáveis e indutores. O ajuste apropriado do casador de impedâncias permite minimizar a potência refletida do plasma [80].

A Figura 3.1.5 mostra a fonte geradora de radiofrequência RF-300 e o casador de impedância MB-300 utilizados nos processos de fabricação dos filmes.



(a)



(b)

Figura 3.1.5 – (a) Fonte geradora de radiofrequência Tokyo Hy-Power modelo RF-300; (b) Casador de impedâncias manual Tokyo Hy-Power modelo MB-300.

No processo de Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma (PIID) foi utilizada uma fonte geradora de pulsos de alta tensão negativa RUP 6-20 GBS-Elektronik GmbH. O equipamento permite o controle da taxa de geração de pulsos (frequência) numa faixa de 30 Hz a 3000 Hz, a tensão aplicada aos pulsos pode ser controlada de zero a 20 kV, a largura ou tempo de duração dos pulsos pode ser controlada de 1 μ s à 100 μ s. Os sinais de tensão são monitorados em função do tempo por um osciloscópio Tektronics 2014, este equipamento cria um gráfico bidimensional destas variáveis facilitando o monitoramento do processo de implantação iônica. A Figura 3.1.6 mostra uma fotografia da fonte GBS-Elektronik e do osciloscópio Tektronics 2014.



Figura 3.1.6 – Fonte geradora de pulsos de alta tensão RUP 6-20 GBS- Elektronik- GmbH

3.2 Substratos

Nos experimentos foram utilizados substratos com comprimento de 20 mm, largura de 15 mm e espessuras de 1 a 3 mm, dependendo do tipo de material empregado. Os materiais utilizados foram: alumínio, vidro e quartzo. Os substratos possuem forma de placas ou, no caso do vidro, lâminas finas para análises laboratoriais.

Nas análises de espectroscopia de Fotoelétrons de Raios – X (XPS), foram utilizados substratos de alumínio série 3003 de espessura de 3 mm.

Para as análises de IRRAS foram utilizadas lâminas de vidro Bioslide 7102, com espessura de 2 mm, recobertas com alumínio em parceria com o Laboratório de Física Aplicada da Unicamp. Como descrito anteriormente, para análises de IRRAS é necessário que o substrato seja capaz de refletir o feixe de radiação infravermelho, por isso a utilização de vidro recoberto com alumínio.

Nas análises de espectroscopia ultravioleta – visível – infravermelho próximo foram utilizadas laminas de quartzo amorfo Silux 5 da Korth Kristalle (Alemanha), com espessura de 1 mm. O quartzo amorfo foi adotado por possuir menor número de impurezas.

Finalmente, para as análises de ângulo de contato, energia de superfície e perfilometria, foram utilizadas lâminas de vidro Bioslide 7102.

3.3 Limpeza dos substratos

O processo de limpeza dos substratos de quartzo amorfo para análises de ultravioleta e dos substratos de vidro utilizados nas análises de infravermelho, perfilometria, ângulo de contato e energia de superfície são semelhantes e estão descritos de forma resumida na Tabela 1.

Tabela 1 – Etapas do processo de limpeza dos substratos

Etapa	Processo	Agente de limpeza	Tempo (min)
I	Banho ultrassônico	Água deionizada + detergente	20
II	Enxágue	Água deionizada	5
III	Banho ultrassônico	Água deionizada	20
IV	Enxágue	Água deionizada	5
V	Banho ultrassônico	Álcool isopropílico	20
VI	Enxágue	Álcool isopropílico	5
VII	Secagem	Soprador térmico	10

Na etapa inicial os substratos foram imersos numa solução de água deionizada e detergente específico para higienização de vidrarias, Det limp S32. O objetivo foi remover compostos orgânicos das amostras provenientes do manuseio e transporte.

A próxima etapa foi aplicar um ciclo de limpeza de 20 min. em um sistema de banho ultrassônico Cristófoli, SN USC-3881. A Figura 3.3.1 mostra a cuba de banho ultrassônico utilizada no processo de limpeza. Este ciclo de 20 min. foi repetido mais duas vezes, para imersão em água deionizada sem detergente e para imersão em álcool isopropílico.

No intervalo entre os dois primeiros banhos, os substratos são submetidos a uma lavagem extra de água deionizada com auxílio de uma pipeta. Após o último banho ultrassônico os substratos receberam uma lavagem adicional com álcool isopropílico. Finalmente os substratos passam por um processo de secagem de aproximadamente 10 min. com um soprador térmico HL 1500 Steinel.



Figura 3.3.1 – Cuba de banho ultrassônico Cristófoli, SN USC-3881.

Após o processo de limpeza descrito, os substratos de vidro destinados às análises de IRRAS foram enviados ao Laboratório de Física Aplicada da Unicamp, para receber a cobertura de alumínio. Os demais já estavam prontos para utilização.

O processo de limpeza das amostras de alumínio é semelhante aos descritos acima, a diferença esta no tipo de detergente aplicado na limpeza, para este tipo de amostra utilizou-se detergente específico para limpeza de alumínio, Oakite Aluminum Cleaner.

3.4 Fabricação dos Filmes

3.4.1 Limpeza a Plasma dos Substratos e do reator

Antes do processo de fabricação dos filmes, através de PECVD e PIID, os substratos são submetidos a um processo de limpeza a plasma. Este processo é necessário para remover compostos remanescentes do processo de limpeza dos substratos e do reator e que não são completamente removidos pelo sistema de vácuo, como por exemplo, água ou $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$.

A ablação física, *sputtering* descrita anteriormente é utilizada para a remoção destes compostos remanescentes nos substratos já posicionados para o processo de deposição e na

parede do reator. A Figura 3.4.1.1 mostra a disposição adotada para as amostras dentro do reator.

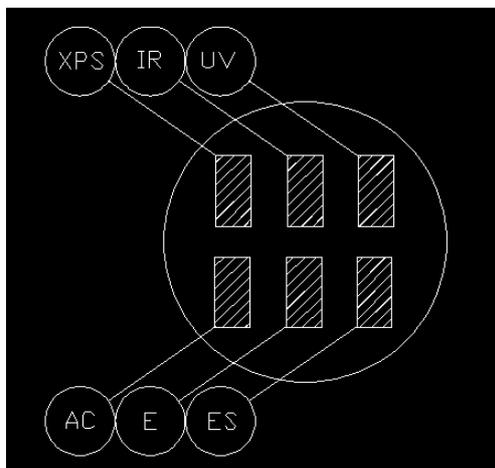


Figura 3.4.1.1- Disposição dos substratos no reator; XPS – Substrato de alumínio para Espectroscopia de foto elétrons de raio – X; IR – Substrato de vidro recoberto com alumínio para Espectroscopia de infravermelho; UV – Substrato de quartzo amorfo para Espectroscopia de ultravioleta – visível – infravermelho próximo; AC – Substrato de vidro para análise de Ângulo de contato; E – Substrato de vidro para análise de Perfilometria; ES – Substrato de vidro para análise de Energia de superfície.

O processo de limpeza a plasma consiste em submeter as amostras a uma descarga luminescente de argônio durante 10 min. O argônio remove eventuais compostos orgânicos remanescentes do processo de limpeza inicial, descrito anteriormente. Neste processo de limpeza o plasma é estabelecido pela aplicação de 70 W de potência rf ao eletrodo superior do reator de aço inox. O eletrodo inferior e a carcaça do reator são aterrados. Um fluxo de argônio de 20 Pa é estabelecido dentro da câmara com o auxílio das válvulas tipo agulha. Este procedimento de limpeza vem sendo utilizado com sucesso no arranjo experimental utilizado na fabricação dos filmes [46].

3.4.2 Arranjo experimental PECVD

A Figura 3.4.2.1 ilustra o arranjo experimental do processo de Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma. O plasma é estabelecido pela aplicação de rf ao eletrodo superior, enquanto o eletrodo inferior e carcaça do reator foram aterrados. A diferença deste processo de deposição, quanto ao processo de limpeza descrito acima, está na atmosfera do

reator, que não recebe apenas argônio, mas também o gás polimerizável C_2H_2 , e vapores de $CHCl_3$. Os fluxos dos gases e do vapor de líquido foram controlados pelas válvulas tipo agulha. As pressões parciais são monitoradas usando um sensor de membrana capacitiva tipo Barocel.

Os parâmetros de processo, potência de rf (W), pressão parcial dos compostos e total da câmara de deposição (Pa) e tempo de deposição (min) são variáveis e passíveis de controle em função do tipo de filme que se deseja obter.

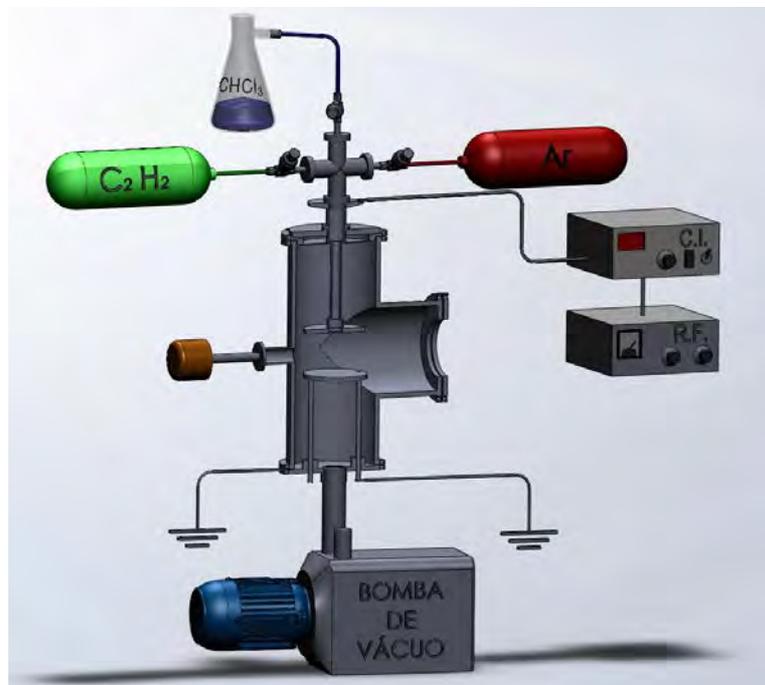


Figura 3.4.2.1 – Esquema do aparato experimental utilizados no processo PECVD.

3.4.3 Arranjo experimental PIID

Para o processo de Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasmas, o arranjo experimental foi semelhante ao utilizado no processo PECVD, a diferença esta na utilização de uma fonte geradora de pulsos de alta tensão negativa RUP 6-20 GBS-Elektronik Gmb.

A tensão negativa foi aplicada ao eletrodo inferior, que era anteriormente aterrado. A magnitude dos pulsos de alta tensão negativa passa a ser mais um parâmetro de processo controlável. A Figura 3.4.3.1 ilustra o aparato experimental utilizado no processo de Implantação Iônica por Imersão em Plasma.

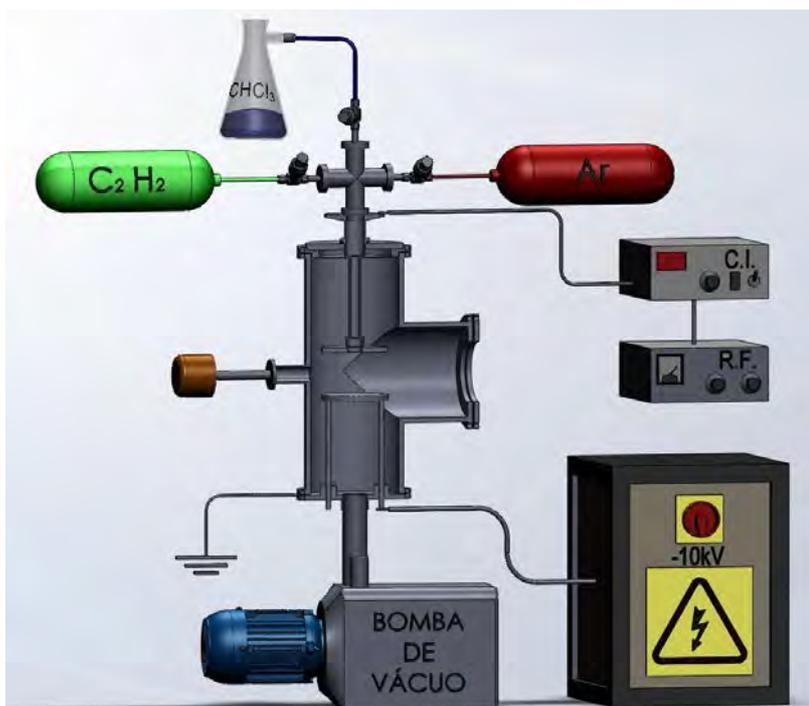


Figura 3.4.3.1 – Esquema do aparato experimental utilizados no processo PIID.

3.5 Perfilometria

O perfilômetro possibilita a obtenção da espessura e da rugosidade dos filmes. A Figura 3.5.1 mostra uma fotografia do perfilômetro Veeco Dektak 150 utilizado na realização destas medidas. Para cada filme a espessura foi medida em 3 regiões distintas, para cada região foram tomadas 3 leituras de espessura, totalizando 9 medições por filme. O valor da espessura foi determinado a partir da média aritmética e a precisão das medidas pelo desvio padrão. A espessura é medida no degrau entre o filme e o substrato de vidro, que é criado

pela aplicação de uma fita adesiva tipo Kapton antes da deposição. Após o processo de deposição a fita é removida revelando o degrau onde a espessura pode ser medida.

A partir da espessura, h , e do tempo de deposição, t , é possível calcular a taxa de deposição, como foi explicado anteriormente. Os dados obtidos permitem também o cálculo da taxa de deposição dos filmes. O comprimento de varredura horizontal adotado na obtenção dos perfis foi de 500 μm . A resolução típica do equipamento é de $\sim 0,13\mu\text{m}$.



Figura 3.5.1: Fotografia do Perfilômetro Veeco Dektak 150

3.6 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier – (FTIR)

O equipamento empregado foi um espectrômetro JASCO FT/IR-410. Este equipamento é um espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier. Este tipo de espectrômetro é capaz de realizar análises rápidas, porque as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente.

Nesta técnica um feixe contendo todos os comprimentos de onda da faixa infravermelha é guiado à amostra através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal obtido é um interferograma, que após passar pela transformada de Fourier inversa torna-se num espectro idêntico aos obtidos pela técnica de espectroscopia dispersiva convencional [81]. A Figura 3.6.1 mostra uma fotografia do espectrômetro utilizado para caracterizar a estrutura química dos filmes fabricados. Foram realizadas 128 leituras para cada substrato compreendendo o intervalo de 4.000 a 600 cm^{-1} . A resolução do instrumento é de 4 cm^{-1} .



Figura 3.6.1 – Fotografia do Espectrômetro de transformada de Fourier FT/IR-410

3.7. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios – X – (XPS)

Para as análises de composição química feitas pela técnica de XPS um espectrômetro Microtech – ESCA 3000 foi empregado, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Wido Schreiner do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

Este tipo de equipamento exige a aplicação de ultra – alto vácuo (do inglês UHV, *Ultra – High Vacuum*), operando em pressões típicas de 10^{-7} a 10^{-8} Pa, com o objetivo de

evitar a atenuação do feixe de Raio-X e evitar contaminações superficiais, o UHV é atingido através do uso de bombas de vácuo turbo molecular e iônica.

O equipamento também possui uma câmara de vácuo moderado para introdução das amostras e um sistemas de detecção e análise dos elétrons emitidos. A Figura 3.7.1 mostra a fotografia do Espectrômetro (Microtech ESCA 3000) empregado.

As radiações utilizadas na obtenção dos espectros foram Mg $K\alpha$ (1253,6 eV) e Al $K\alpha$ (1486,6) com larguras de 0,7 e 0,8 eV respectivamente [82]. Essas energias são as mais freqüentemente utilizadas, pois são suficientes para ejetar pelo menos um fotoelétron do nível de caroço para quase todos os elementos da tabela periódica [42]. O ângulo de incidência do feixe foi de 45° . A resolução do analisador de energia hemisférico do equipamento é de aproximadamente 0,8 eV. O poder de penetração dos fótons de raios-x são da ordem de 1 a 10 μm , dependendo de sua energia e do material.



Figura 3.7.1 – Fotografia do espectrômetro Microtech ESCA 3000 do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Reproduzido com a permissão do Prof. Dr. Wido Schreiner.

3.8 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

Um goniômetro automatizado Ramé-Hart, 100-00 foi utilizado nestas medições [45]. Através de uma câmera com sensor CCD, a imagem da gota depositada sobre o material é capturada. Um sensor CCD é constituído por uma superfície de estado sólido sensível à luz, dotada de circuitos que permitem ler e armazenar eletronicamente imagens digitais. Um programa de tratamento de imagens, RHI 2001 Imaging, determina o perfil desta gota e então calcula o ângulo de contato, medindo-se o ângulo de contato com um líquido polar (água deionizada) e outro apolar (diiodometano). A Figura 3.8.1 mostra uma fotografia deste equipamento.

Para obtenção das medidas, três gotas de água deionizada e de diiodometano, foram aplicadas a cada um dos substratos em diferentes posições, para cada imagem da gota, criada pela câmera, foram realizadas dez medições em cada um dos lados da gota, totalizando 60 medições por substrato. Os resultados apresentados correspondem à média aritmética e ao desvio padrão destes valores.

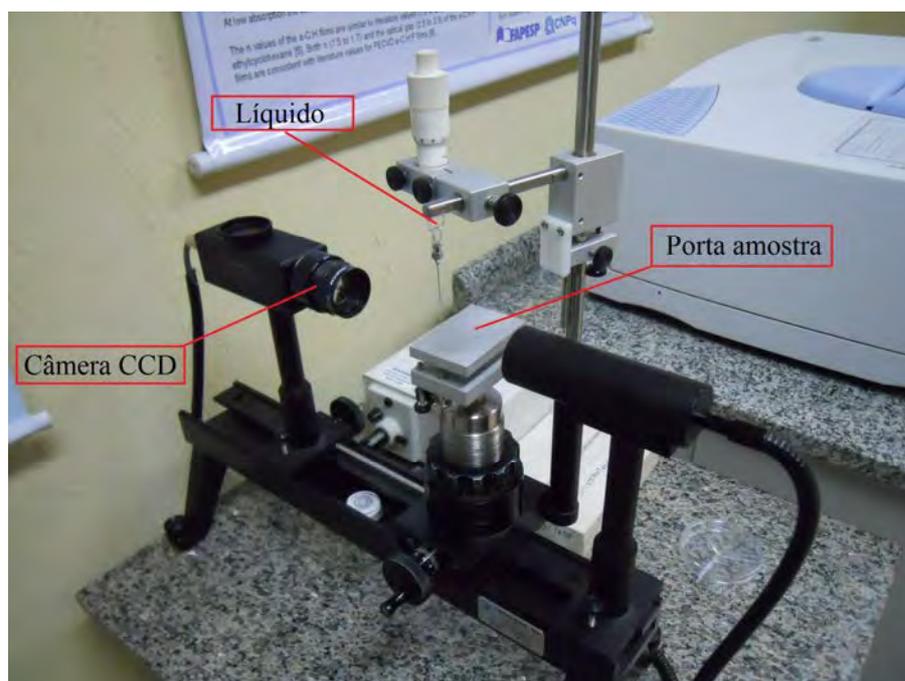


Figura 3.8.1 – Fotografia do goniômetro Ramé-Hart, 100-00.

3.9 Espectrofotometria Ultravioleta – Visível – Infravermelho Próximo – (UV-Vis-NIR)

A espectroscopia UV – VIS – NIR permite a obtenção de espectros ópticos amplos. A partir de tais espectros, e com o auxílio de modelos computacionais é possível determinar parâmetros ópticos importantes como: (i) índice de refração n , (ii) coeficiente de absorção, α , em função da energia fotônica, e (iii) gap óptico dos filmes, nos modelos E_{04} e Tauc.

As medidas de transmitância óptica foram realizadas a temperatura ambiente em um espectrofotômetro modelo Lambda 750 da Perkin Elmer, a fotografia deste equipamento e dos porta amostras pode ser vista na Figura 3.9.1.

Este espectrofotômetro opera com sistema de duplo feixe. O feixe emitido pelas lâmpadas é encaminhado por uma série de espelhos a um conjunto de filtros, e em seguida a um monocromador. Após monocromatizado o feixe passa por um *chopper* com espelho que o divide em dois feixes. Um deles é refletido e encaminhado para amostra e depois para o detector, sendo utilizado para mensurar a intensidade transmitida (I_t). O outro feixe é encaminhado diretamente para o detector medindo a intensidade incidente (I_0).



(a)



(b)

Figura 3.9.1 – (a) Fotografia do espectrofotômetro Lambda 750 Perkin Elmer. (b) Fotografia dos porta amostras.

A relação entre a intensidade transmitida (I_t) e a intensidade incidente (I_0) fornece a transmitância (T) para cada comprimento de onda pela equação:

$$T(\lambda) = I_t / I_0 \quad (7)$$

Dois lâmpadas diferentes são utilizadas para cobrir o comprimento de onda de 3300 a 190 nm, uma lâmpada halógena de tungstênio e uma lâmpada de deutério. A Figura 3.9.2 mostra o esquema de funcionamento do espectrômetro, com destaque para o posicionamento das lâmpadas e dos espelhos M1 e M2.

Para a operação na região de infravermelho próximo (NIR) e visível (VIS) o espelho M1 reflete a radiação da lâmpada halógena de tungstênio, HL, para o espelho M2, ao mesmo tempo em que bloqueia a radiação da lâmpada de deutério, DL.

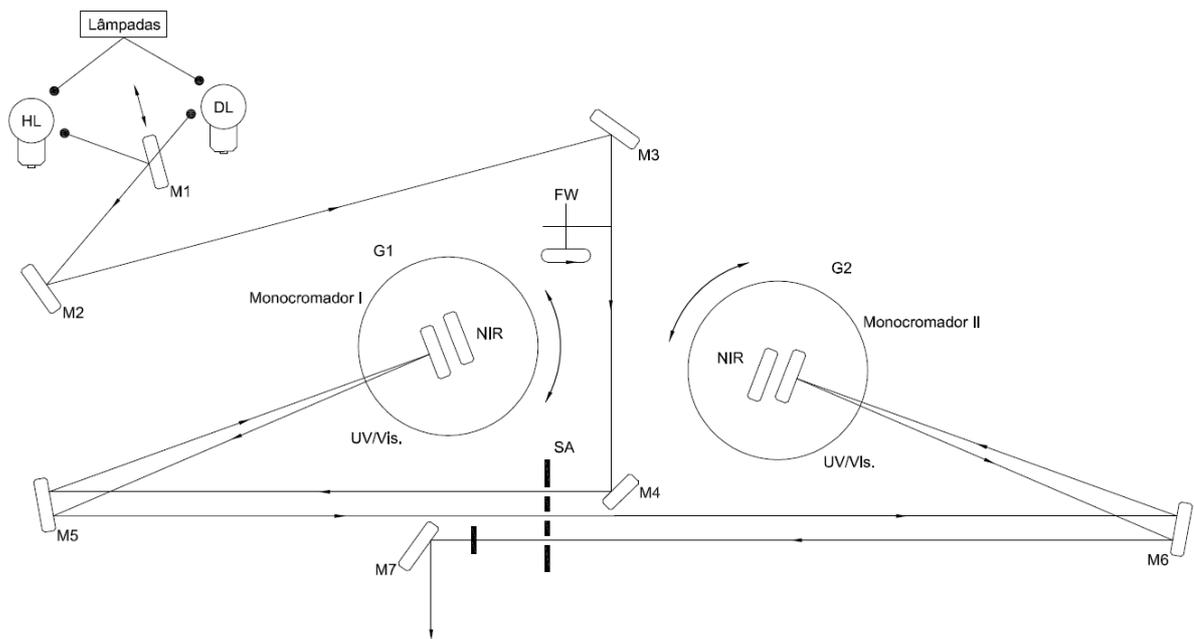


Figura 3.9.2 – Esquema de funcionamento Espectrofotômetro Lambda 750 Perkin Elmer [69].

Para a operação na região da radiação ultravioleta (UV) o espelho M1 é movido de modo a permitir que a radiação da lâmpada de deutério seja refletida pelo espelho M2, bloqueando a radiação da lâmpada halógena. A mudança da fonte de radiação é automática e pode ser programada para um comprimento de onda específico [83].

Como substratos foram utilizados lâminas de quartzo amorfo, o motivo da escolha foi por que este tipo de material é transparente na região do ultravioleta, de modo a minimizar o efeito dos substratos na medição dos filmes. Os parâmetros técnicos do equipamento podem ser observados na Tabela 2, conforme especificação do fabricante [83].

Tabela 2 – Especificação técnica do espectrômetro lambda 750 da Perkin Elmer

Especificação	Espectrômetro Lambda 750
Detectores	Fotomultiplicador R955 para as altas energias em todo o comprimento de onda UV / Vis Detector Peltier PbS resfriado para todo comprimento de onda NIR
Fonte de radiação	Lâmpadas; halógena de tungstênio e deutério
Comprimento de onda coberto	190 a 3300 nm
Resolução UV / Vis	$\leq 0,17$ nm
Resolução NIR	$\leq 0,20$ nm
Exatidão do instrumento	$\pm 0,15$ nm

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Obtenção de filmes clorados

Um dos objetivos principais deste trabalho é realizar o estudo das propriedades ópticas de filmes clorados, para tanto os experimentos iniciais basearam-se em tentativas de obter filmes a partir de plasmas alimentados com vapores de CHCl_3 pelo processo de PECVD.

Não foi possível obter filmes de plasmas alimentados somente com CHCl_3 . Uma explicação para isto é o número relativamente baixo de átomos de carbono e hidrogênio em relação ao número de átomos de Cl presentes neste composto. Outro fator que explica esta impossibilidade é a dominação do processo de *etching* sobre as deposições com este composto. O *etching* por cloro atômico, por exemplo, pode produzir a espécie HCl, que é facilmente removida do reator pelo sistema de vácuo. Na pesquisa bibliográfica não se encontrou relatos de filmes produzidos exclusivamente de CHCl_3 .

O passo seguinte foi a tentativa de obter filmes clorados a partir da deposição de misturas de CHCl_3 com C_2H_2 e Ar (argônio). O C_2H_2 foi utilizado como gás polimerizável, fornecedor de átomos de C e H para a mistura. Outro motivo para a escolha do C_2H_2 como gás polimerizável é a experiência registrada na literatura sobre a produção de filmes poliméricos a partir deste composto [9, 16, 17]. O argônio foi utilizado como gás plasmogênico e para manter a proporção total de gases em todas as deposições. Com esta mistura foi possível obter filmes finos.

Definidos os compostos a serem utilizados na deposição dos filmes, o passo seguinte foi encontrar parâmetros de processo que permitissem a fabricação de filmes clorados com espessuras entre 1 e 1,5 μm . Estas espessuras são desejadas, pois são espessuras razoáveis para a aplicação prática de filmes finos e facilitam a análise das propriedades químicas por IRRAS e das propriedades ópticas por espectroscopia UV – VIS – NIR.

Para todas as deposições desta etapa foram utilizadas proporções fixas para a mistura de compostos, sendo elas: 40% de CHCl_3 , 40 % de C_2H_2 e 20 % de Ar. Para estas proporções foram definidas três pressões totais de compostos: 6,7; 13,3 e 20 Pa.

Para cada uma destas três pressões totais de compostos foram depositados filmes com potência de rf de 50, 100 e 150 W respectivamente, portanto, com tais parâmetros foi realizada uma série de nove deposições. A Tabela 3 apresenta as pressões parciais dos compostos adotados para a fabricação de filmes nesta etapa investigatória. Os parâmetros de processo adotados condizem com os parâmetros encontrados na literatura de filmes finos produzidos a plasma por PECVD.

Tabela 3 – Pressão parcial e total de compostos utilizados para a deposição de filmes clorados a partir de misturas de CHCl_3 , C_2H_2 e Ar.

Composto	Pressão parcial de compostos (Pa)		
CHCl_3	2,7	5,3	8
C_2H_2	2,7	5,3	8
Ar	1,3	2,7	4
Pressão total (Pa)	6,7	13,3	20

Por tratar-se de uma série de estudos inicial, o tempo de deposição não foi constante, o controle de tempo foi tomado de forma empírica de modo a evitar tempos curtos que costumam resultar em filmes muito finos, e também tempos longos, que freqüentemente resultam em filmes espessos demais, sujeitos a altas tensões mecânicas que provocam descolamento do substrato.

4.1.1 Espectroscopia de Reflexão - Absorção no Infravermelho

Nas figuras 4.1.1.1 , 4.1.1.2 e 4.1.1.3 temos os espectros de infravermelho para valores de potência de rf de 50, 100 e 150 W respectivamente. Para cada espectro são informados os valores de espessura e pressão total da mistura de compostos utilizados em cada deposição.

Para a maioria dos espectros foram identificadas bandas de absorção, apenas o filme depositado com 150 W de rf e 6,7 Pa de pressão total não apresentou bandas de absorção que permitissem caracterização. Este filme apresentou a menor espessura de todas as deposições.

Os filmes produzidos em 50 W apresentaram uma larga banda de absorção centrada em 3700 cm^{-1} , exceto para a pressão de 6,7 Pa, esta banda é atribuída a grupos OH. Apesar de não estar presente na descarga, o oxigênio é comumente incorporado à superfície de filmes depositados à plasma, devido as reações entre oxigênio ou vapores de água presentes no ambiente, ou ambos, com radicais livres do filme, após sua retirada do reator [3, 84].

Os filmes depositados sob pressão de 13,3 e 20 Pa apresentaram bandas de absorção em 2800 cm^{-1} , estas bandas são observadas nos espectros dos filmes clorados e são atribuídas ao estiramento de C-H em CH_3 [31].

Os espectros das três séries apresentaram bandas de absorção em 1600 cm^{-1} , esta é atribuída a ligações bivalentes de carbono, C=C. Em seu trabalho Inagaki et al. [66], encontraram unidades insaturadas de C=C nesta mesma região, formadas pela interação com plasmas de CHCl_3 .

A maioria dos filmes também apresentou bandas de absorção em 940 cm^{-1} . Czaplicka et al. [85] atribuíram estas bandas a ligações C-H.

As absorções mais interessantes desta série são as bandas observadas na região de 755 cm^{-1} . Segundo Williams e Fleming [36], uma absorção na região compreendida entre 800 e

700 cm^{-1} , revela a presença de ligações do tipo C-Cl. Scheinmann [35], atribui as bandas de absorção encontradas na região entre 750 e 700 cm^{-1} à compostos mono-clorados e a região de 800 a 600 cm^{-1} à compostos poli-clorados. Estudos realizados por Czaplicka et al [85], revelaram a presença de absorções devido a compostos clorados na região entre 770 e 720 cm^{-1} a partir da análise de 3 Clorofenol por FTIR. Estudos de espectroscopia semelhantes, realizados para 4 Clorofenol por Oliveira et al [86] apresentaram bandas de absorção atribuídas a C-Cl na região de 720 cm^{-1} .

Portanto podemos afirmar com base nos trabalhos pesquisados, que as bandas de absorção contidas nos espectros das três figuras referem-se a ligações do tipo C-Cl. Fica claro também que estas bandas tornam-se mais evidentes na série realizada com potência de rf de 50 W (Figura 4.1.1.1).

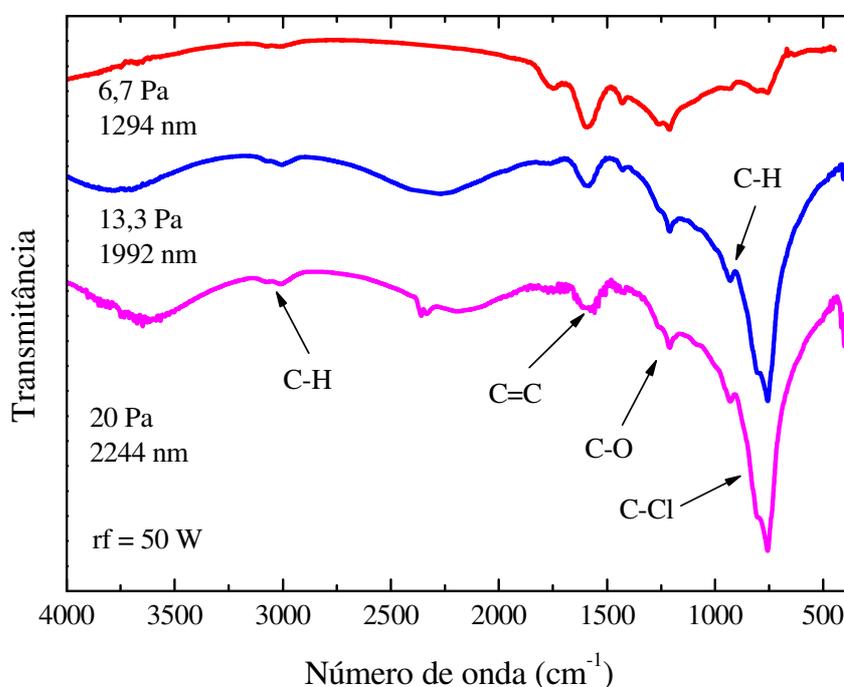


Figura 4.1.1.1 – Espectros de absorção no infravermelho para filmes depositados com 50 W de potência de rf.

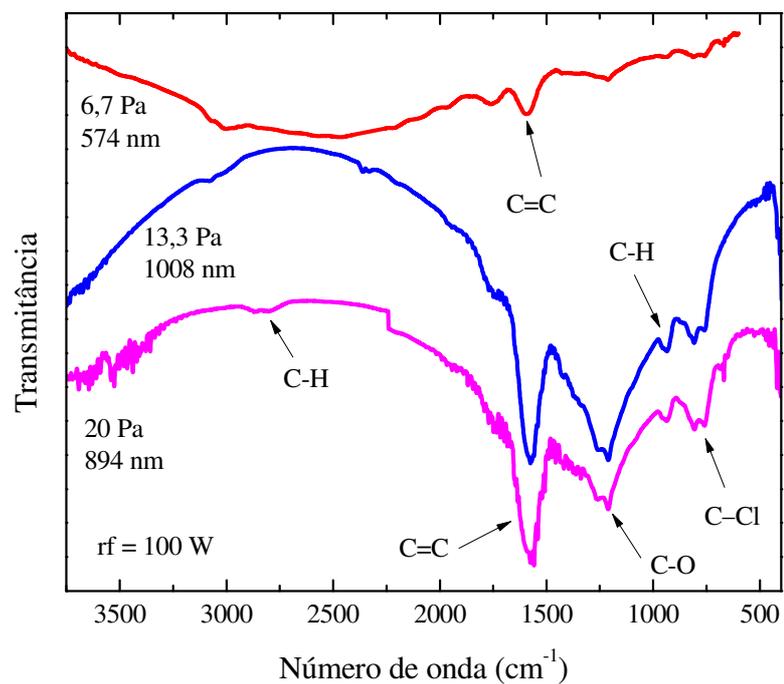


Figura 4.1.1.2 – Espectros de absorção no infravermelho para filmes depositados com 100 W de potência de rf.

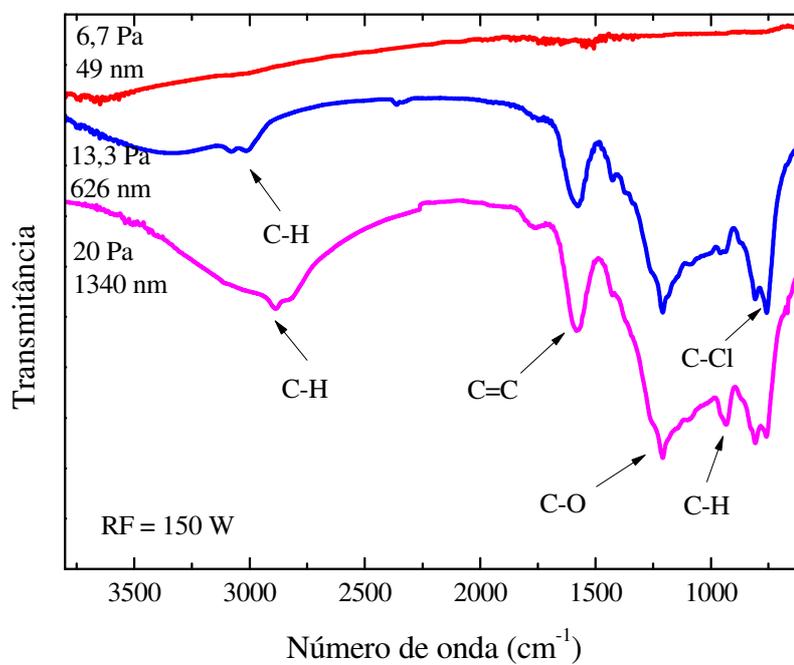


Figura 4.1.1.3 – Espectros de absorção no infravermelho para filmes depositados com 150 W de potência de rf.

A observação das bandas de absorção presentes nas três figuras poderia nos levar a crer que houve uma mudança grande no tipo de ligação presente nos filmes crescidos para as diferentes potências, em especial para as bandas de absorção referentes a ligações insaturadas C=C. Nas figuras correspondentes às deposições feitas com rf de 100 e 150 W (Figuras 4.1.1.2 e 4.1.1.3) estas bandas são mais evidentes do que as da figura que apresenta os filmes depositados com 50 W de rf (Figura 4.1.1.1).

Isto pode ser explicado à medida que analisamos a Figura 4.1.1.4, onde são mostrados os espectros de transmitância para os filmes depositados com pressão total da mistura de gases de 20 Pa e com potências de rf de 50 e 100 W respectivamente. Os espectros não foram deslocados no eixo-y, portanto apresentam os valores reais de transmitância.

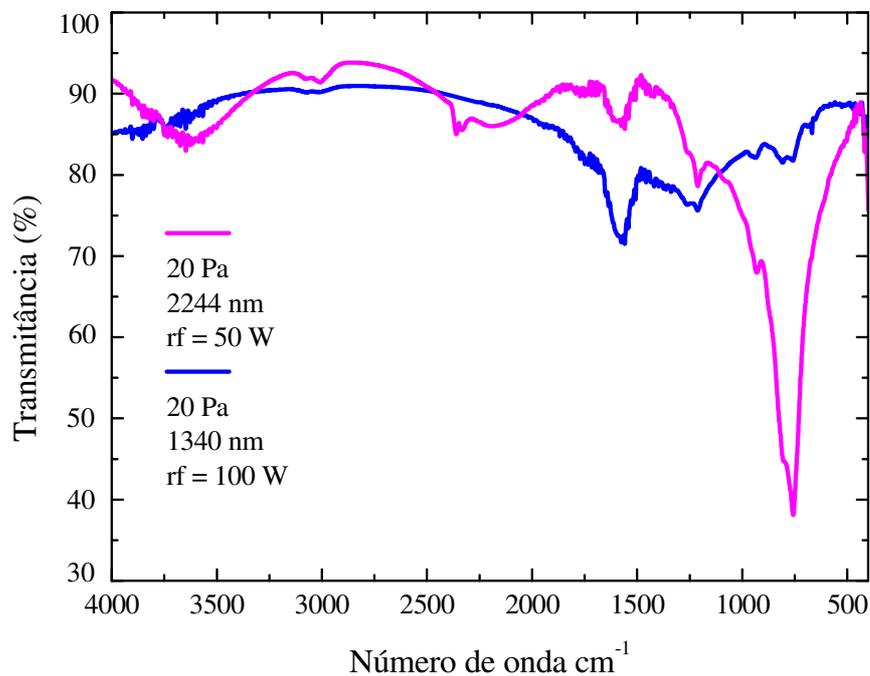


Figura 4.1.1.4 – Espectros de absorção no infravermelho para filmes depositados com 20 Pa de pressão total de compostos e 50 e 100 W de potência de rf.

Nesta Figura observa-se que não há grande diferença entre as bandas de absorção de C=C. O destaque mais uma vez esta na banda de absorção em 755 cm^{-1} referente a ligações C-Cl, que é bem evidente. Portanto a análise das figuras nos permite afirmar que as potências de rf de 50 W estão próximas do melhor compromisso entre deposição e *etching*. Isto esta de acordo com o trabalho de Inagaki et al. [66], que conseguiu obter uma razão atômica de Cl /C maior para os tratamentos a plasma executados com potências menores.

Como foi dito anteriormente, por tratar-se de uma etapa exploratória os parâmetros de processo apresentaram grande variação, por exemplo, adoção de três pressões totais de compostos e tempos variáveis de deposição. Por este motivo as análises de densidade das ligações não foram executadas nesta etapa do trabalho.

4.1.2 Cálculo da Taxa de Deposição a Partir de Medidas de Perfilometria

A Figura 4.1.2.1 apresenta a taxa de deposição dos filmes em função da pressão total de compostos. Nota-se claramente o aumento da taxa de deposição à medida que a pressão total de compostos aumenta. Isto ocorre porque o aumento na pressão total da mistura de compostos acarreta no aumento do fornecimento de monômeros disponíveis para a polimerização.

A taxa de deposição de polímeros a plasma depende da relação criada entre polimerização e ablação, especificamente o processo de *etching* que é a combinação química de espécies presentes na descarga [16]. Em plasmas contendo misturas de C_2H_2 e CHCl_3 o mecanismo de *etching* é esperado graças a presença de cloro atômico.

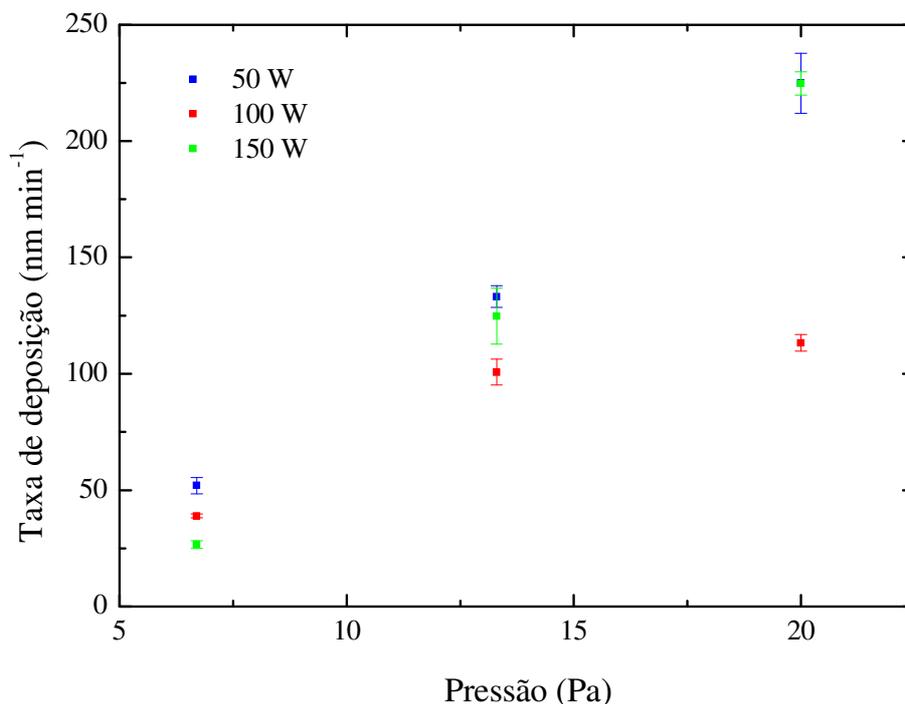


Figura 4.1.2.1 – Taxa de deposição dos filmes obtidos a partir de misturas de CHCl_3 , C_2H_2 e Ar em função da pressão total de compostos. Curvas para potências de rf de 50, 100 e 150 W são apresentadas.

O aumento da potência de rf resulta no aumento da densidade de elétrons energéticos e no aumento do bombardeamento do eletrodo por íons energéticos. Este aumento de potência pode ser obtido através de um aumento na diferença de potencial entre os eletrodos e por um aumento na densidade da corrente nos eletrodos [6].

O aumento da potência também favorece os mecanismos de ablação. Provavelmente a aplicação de potências de 100 e 150 W tende a facilitar o processo de *etching*, proporcionando a formação de HCl que é removido do reator através do sistema de vácuo. Esta é uma provável explicação para a taxa de deposição dos filmes crescidos sob potência de 100 e 150 W ser menor que a taxa dos filmes que foram produzidos com 50 W.

Nota-se que o filme produzido com 100 W de potência e pressão de 20 Pa apresentou uma taxa de deposição menor que os demais filmes. Como foi dito anteriormente, esta fase de estudos foi exploratória e os tempos de deposição foram tomados empiricamente. Neste caso específico, o tempo de deposição adotado foi demasiado longo para os parâmetros de pressão e potência utilizados, o que provocou o descolamento parcial do filme, resultando numa taxa de deposição inferior.

A conclusão desta primeira fase de deposições exploratórias foi que filmes depositados em pressões de rf mais baixas, como as de 50 W, por exemplo, apresentaram bandas de absorção mais evidentes para grupos clorados, devido aos menores efeitos do processo de *etching*. Provavelmente, por este mesmo motivo os filmes obtidos sob estas condições apresentaram maior taxa de deposição. Portanto foram escolhidos como parâmetros de processo para a etapa seguinte, a produção de filmes com pressão total de mistura de compostos de 13,3 Pa e potência de rf de 50 W.

4.2 Estudos das Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Clorados produzidos por PECVD e por PIID

Na segunda fase os filmes foram fabricados a partir de plasmas de misturas de CHCl_3 , C_2H_2 e Ar pelos processos de PECVD e PIID. A pressão total de compostos para todas as deposições foi de 13,3 Pa. Não foram utilizados fluxômetros de massa, pois o CHCl_3 em pressão ambiente e temperatura média de 20° C encontra-se no estado líquido. As proporções de CHCl_3 foram modificadas, a fim de obter filmes com diferentes teores de cloração. As proporções de Ar foram alteradas de maneira inversamente proporcional às de CHCl_3 afim de manter a pressão total de 13,3 Pa para todas as deposições.

Os parâmetros de processo adotados para os dois métodos estão indicados na Tabela 4. A análise da tabela permite identificar que foram produzidos 10 filmes no total, 5 filmes pelo processo de PECVD e mais 5 por PIID. A potência de radio frequência utilizada para todas as deposições foi de 50 W. As únicas diferenças encontram-se no tempo de deposição dos filmes e na aplicação de pulsos de alta tensão negativa. O tempo de deposição foi de 10 min para os filmes produzidos por PECVD e de 45 min para os filmes produzidos por PIID. O aumento no tempo de deposição foi necessário porque os filmes produzidos sob o processo de implantação iônica tendem a apresentar uma taxa de deposição menor, fato que será comprovado mais a frente.

Para a implantação iônica foram aplicados pulsos de -2kV ao eletrodo inferior. Esta foi escolhida por ser a maior tensão que pode ser aplicada nestes experimentos, sem que houvesse abertura de arco elétrico dentro do reator. A frequência adotada foi de 300 Hz e a duração dos pulsos foi de 30 μs . Estes dois parâmetros de processo, frequência e duração dos pulsos foram adotados em função de trabalhos consolidados para o processo de implantação iônica [46, 87].

Tem-se notado que pressões totais de compostos menores, da ordem de 7 Pa por exemplo, tendem a favorecer a aplicação de pulsos de alta tensão negativa com magnitude maior [88]. Esta é uma sugestão que poderá ser aplicada em estudos posteriores.

Tabela 4 – Parâmetros de processo para a obtenção de filmes clorados com diferentes proporções de CHCl_3 , para os processos de PECVD e PIID. A coluna Implantação Iônica é aplicável somente ao processo PIID.

Acetileno	Triclorometano	Argônio	Potência de rf (W)	Implantação Iônica
C_2H_2 (%)	CHCl_3 (%)	Ar (%)		
20	0	80	50	Tensão = -2kV Largura dos pulsos = 30 μs Frequência = 300 Hz
	20	60		
	40	40		
	60	20		
	80	0		

4.2.1 Medidas de Espessura dos filmes e Taxa de Deposição.

A Figura 4.2.1.1 mostra a taxa de deposição dos filmes em função da proporção de CHCl_3 adotada, T_C , para os filmes produzidos por PECVD e PIID. Quando $T_C = 0\%$, significa que o plasma gerado nesta deposição continha apenas C_2H_2 e Ar.

É conhecido que as moléculas de acetileno, que possuem ligação trivalente entre os átomos de carbono, $\text{C}\equiv\text{C}$, são prontamente polimerizadas em plasmas frios. Uma taxa de deposição de aproximadamente 180 nm min^{-1} foi obtida para filmes de C_2H_2 produzidos sob pressão total de 20 Pa e 40 W de potência de rf [16]. A taxa de deposição dos filmes produzidos com misturas de C_2H_2 e Ar não passou 15 nm cm^{-1} . Contudo, observou-se que a introdução de CHCl_3 nas deposições promoveu o aumento da taxa de deposição para os dois processos estudados.

Especificamente para o processo PECVD, este aumento gira em torno de seis vezes em comparação com o filme produzido sem adição de CHCl_3 . Para $T_C = 20\%$ a 60% a taxa de deposição esta em torno de 90 nm min^{-1} , para $T_C = 80\%$ a taxa de deposição chega a 160

nm min⁻¹, o que representa um aumento de aproximadamente dez vezes na taxa de deposição comparado ao filme produzido sem adição de CHCl₃.

Para os filmes produzidos por PIID a introdução de CHCl₃ também promoveu o aumento da taxa de deposição, porém, menor que no processo PECVD. Para o processo de implantação iônica a taxa de deposição aumenta em torno de duas vezes para os filmes com T_C entre 40 % e 80 %. Para o filme produzido com T_C = 20 %, houve um aumento na taxa de deposição de aproximadamente três vezes, em comparação com o filme produzido sem adição de CHCl₃.

Em todas as deposições executadas nesta etapa do projeto foi mantida a pressão total da mistura de compostos em 13,3 Pa. Este é um provável motivo de a taxa de deposição dos filmes produzidos somente com misturas de C₂H₂ e Ar serem tão baixas. A análise da Tabela 4 mostra que nas deposições, tanto por PECVD como por PIID, a proporção utilizada foi de 20 % de C₂H₂ para 80 % de Ar. Tais proporções podem ter favorecido o processo de ablação física *sputtering*, que pode ocorrer, por exemplo, em plasmas de argônio, onde íons pesados de Ar⁺ transferem energia para os átomos da superfície do material, ocasionando a remoção de átomos do mesmo.

Como discutido anteriormente, deposições experimentais somente com plasmas de CHCl₃, não resultaram em polimerização, portanto o aumento na taxa de deposição dos filmes com adição de CHCl₃ pode ser explicado pela diminuição da proporção de Ar na mistura de compostos, e que reduziu o efeito de *sputtering* nas deposições.

Outra explicação para o aumento da taxa de deposição se deve a fragmentação dos monômeros e a reação entre espécies, ocasionando a produção de moléculas como CH, CH₂, CHCl, CHCl₂ e etc, que são precursores da formação do filme.

Importante ressaltar também que a densidade e distribuição energética dos elétrons livres, dependem das proporções de gases usados na alimentação do reator. Porém para entender estas influências, seriam necessárias investigações adicionais empregando métodos como espectroscopia de emissão óptica do plasma, sondas de Langmuir ou espectroscopia de massas, que não constam no objetivo deste trabalho.

À medida que comparamos somente os resultados entre os dois processos, nota-se que os filmes produzidos por PIID apresentam taxa de deposição três vezes menor, para valores de T_C entre 40 % e 60 %, por exemplo. É conhecido que sob mesmas condições a espessura de filmes produzidos por PIID sejam tipicamente menores do que as de filmes produzidos por PECVD. Isto se deve à compactação e a perda de hidrogênio provocada pelo processo de implantação iônica [9].

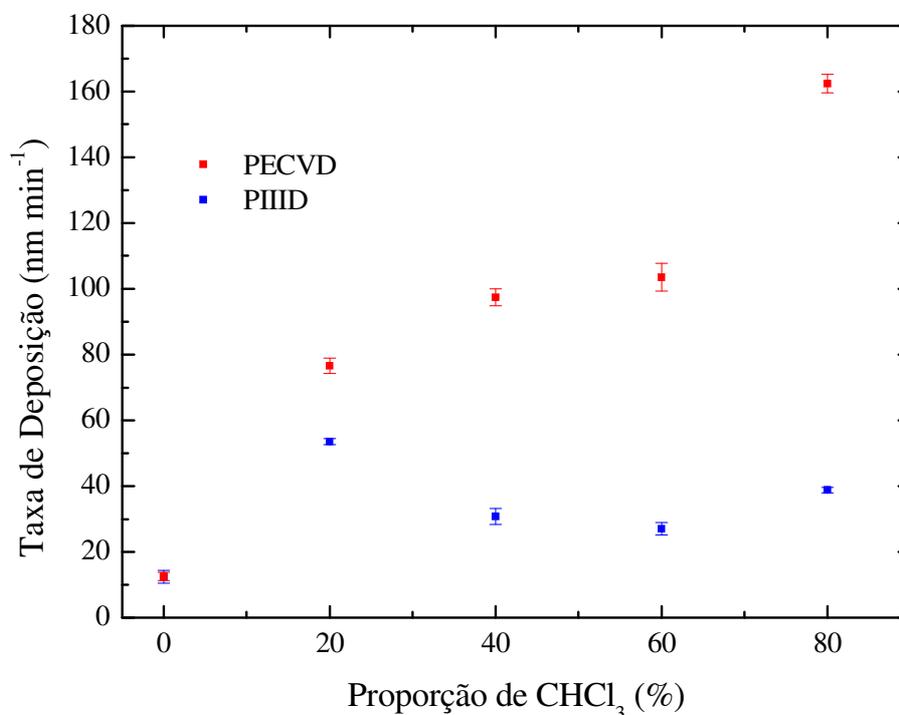


Figura 4.2.1.1 – Taxa de deposição dos filmes em função da proporção de CHCl_3 , T_C , para filmes produzidos por PECVD e por PIID.

As Figuras 4.2.1.2 e 4.2.1.3 apresentam a comparação da espessura dos filmes obtidos por análises de perfilometria e a espessura calculada a partir dos máximos e mínimos de interferência dos filmes, coletados a partir de espectros de transmitância UV-Vis –NIR, para os filmes depositados pelos processos de PECVD e PIID respectivamente.

Apesar de serem métodos completamente distintos nota-se que nas duas situações apresentadas a seguir, a tendência das técnicas é muito semelhante, embora, na maioria das vezes o valor absoluto não coincida. A técnica de caracterização de espessura por perfilometria é a mais utilizada no estudo de filmes finos, porém, os resultados de espessura calculados a partir dos máximos e mínimos de interferência apresentam uma aproximação muito interessante.

Na Figura 4.2.1.2 pode-se observar que para os filmes com T_C de 20 a 60 % os valores calculados para a espessura estão bem próximos. Para os filmes com $T_C = 0$ e 80 % os valores apresentam uma diferença significativa. Esta diferença pode ser entendida a partir da análise dos espectros de transmitância UV-Vis NIR, que são mostrados mais a frente. No filme com $T_C = 0$ % por exemplo, há poucas franjas de interferência, o que dificulta o cálculo da espessura.

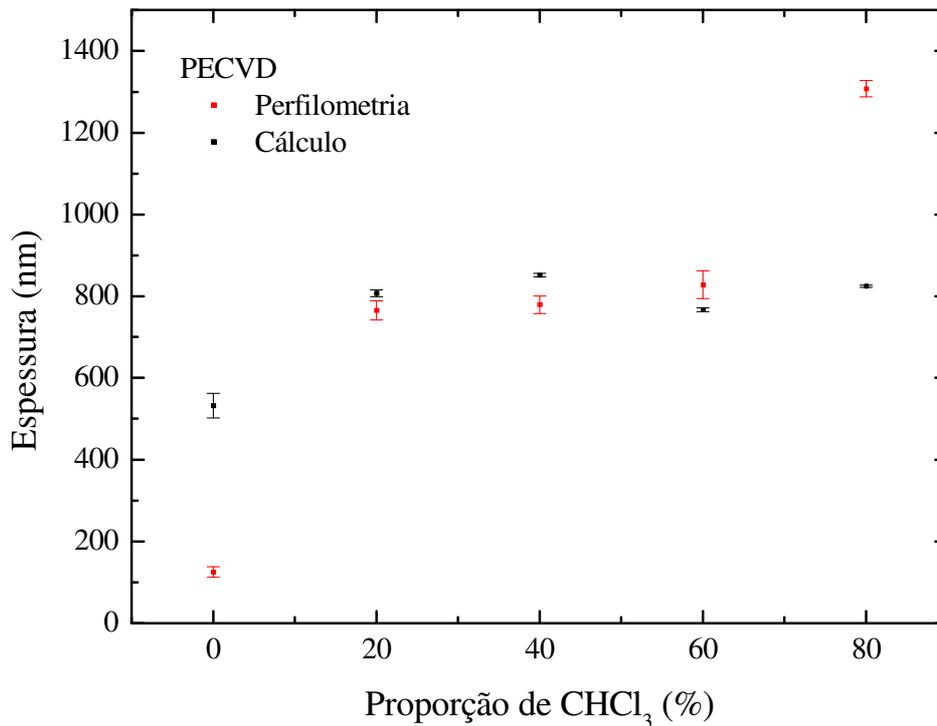


Figura 4.2.1.2 – Espessura dos filmes medidos por perfilometria e calculados a partir das franjas de interferência, em função da proporção de CHCl₃, T_C, para filmes produzidos por PECVD. Tempo de deposição = 10 min.

A Figura 4.2.1.3 permite a comparação das espessuras dos filmes produzidos por PIIID obtidas por perfilometria e por cálculo do a partir de espectros UV – Vis - NIR. Observa-se que a tendência do gráfico é a mesma para os dois métodos, e que as espessuras para T_C = 20 % coincidem. Nos outros filmes, a espessura calculada apresenta valores maiores do que as obtidas por perfilometria.

Nota-se também que os valores absolutos de espessura para os filmes produzidos por PIIID foi maior que a dos filmes produzidos por PECVD. Este resultado é explicado pelo tempo de deposição adotado nesta série que aumentou em mais de quatro vezes, passando de 10 minutos para 45 minutos.

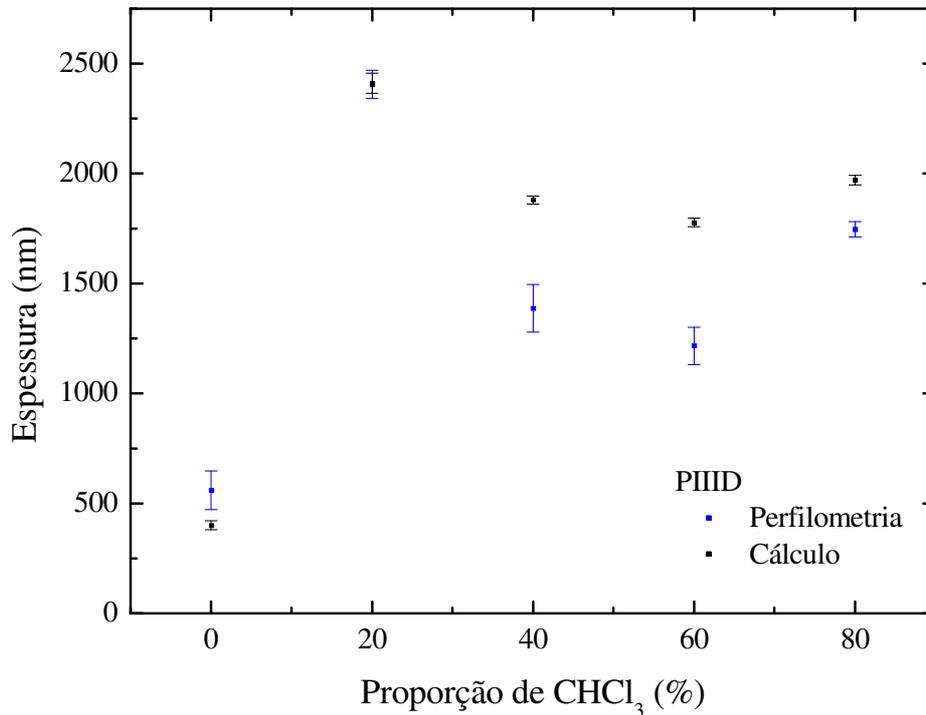


Figura 4.2.1.3 – Espessura dos filmes medidos por perfilometria e calculados a partir das franjas de interferência, em função da proporção de CHCl₃, T_C, para filmes produzidos PIIID. Tempo de deposição = 45 min.

4.2.2 Espectroscopia de Reflexão - Absorção no Infravermelho

A Figura 4.2.2.1 mostra os espectros de infravermelho obtidos pela técnica de reflexão – absorção para valores de T_C entre zero e 80 % para os filmes produzidos pela técnica de PECVD. Os espectros foram deslocados no eixo-y para facilitar sua visualização e interpretação. Também são apresentadas as espessuras dos filmes calculadas por perfilometria.

O espectro do filme produzido sem a adição de CHCl₃ é inexpressivo, porém exibe uma banda de absorção na região de 2930 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento assimétrico de C-H em CH₂ [35]. Os outros filmes apresentam absorções características em torno de 3010 cm⁻¹, também devido à presença de grupos CH. Segundo Vásquez et al. [71], estas ligações

alifáticas podem originar-se da fragmentação do CHCl_3 , graças às altas energias liberadas nas descargas.

Os espectros dos filmes clorados exibem uma forte banda de absorção em 1600 cm^{-1} , devido à presença de ligações bivalentes entre átomos de carbono, $\text{C}=\text{C}$. Como foi citado anteriormente Inagaki et al. [66] encontraram unidades insaturadas de $\text{C}=\text{C}$ nesta mesma região, formadas pela interação com plasmas de CHCl_3 .

Para filmes com $T_C \geq 40\%$ surgem bandas de absorção em 1370 e 1345 cm^{-1} . Estas se devem à deformação de grupos CH_3 , e à deformação de grupos de CH_2 e CH_3 , respectivamente.

Os espectros dos filmes clorados também apresentam absorções em torno de 1180 cm^{-1} , atribuídas à presença de $\text{C}-\text{O}$. Os filmes com T_C de 40 a 80% apresentaram bandas de absorção em 940 cm^{-1} , atribuídas a ligações $\text{C}-\text{H}$ [85]. Tais bandas, porém, são menores do que as da série anterior. Todos os espectros dos filmes produzidos com adição de CHCl_3 apresentam fortes bandas de absorção em torno de 770 cm^{-1} [4], que são atribuídas à absorções de estiramento em estruturas de $\text{C}-\text{Cl}$. Tais absorções em particular, são proeminentes nos filmes com $T_C \geq 40\%$.

As estruturas citadas acima podem vir a ser produzidas a partir da fragmentação de monômeros e pela adição de hidrogênio. Uma fragmentação considerável do plasma foi produzida nestes experimentos, visto que não há evidência da formação de grupos do tipo $\text{C}-\text{Cl}_2$ ou grupos mais clorados.

Conforme citado anteriormente, embora não se tenha introduzido oxigênio no sistema, reações de pós-deposição, com radicais livres presos ao filme, expostos a ambientes com oxigênio e vapor d'água foram documentadas em polímeros depositados a plasma [90].

Este fenômeno é sugerido pela presença de grupos C-O. Em geral hidroxilas apresentam uma banda de absorção larga na região de 3500 cm^{-1} [84], porém esta banda de absorção não está claramente visível no espectro da Figura 4.2.2.1.

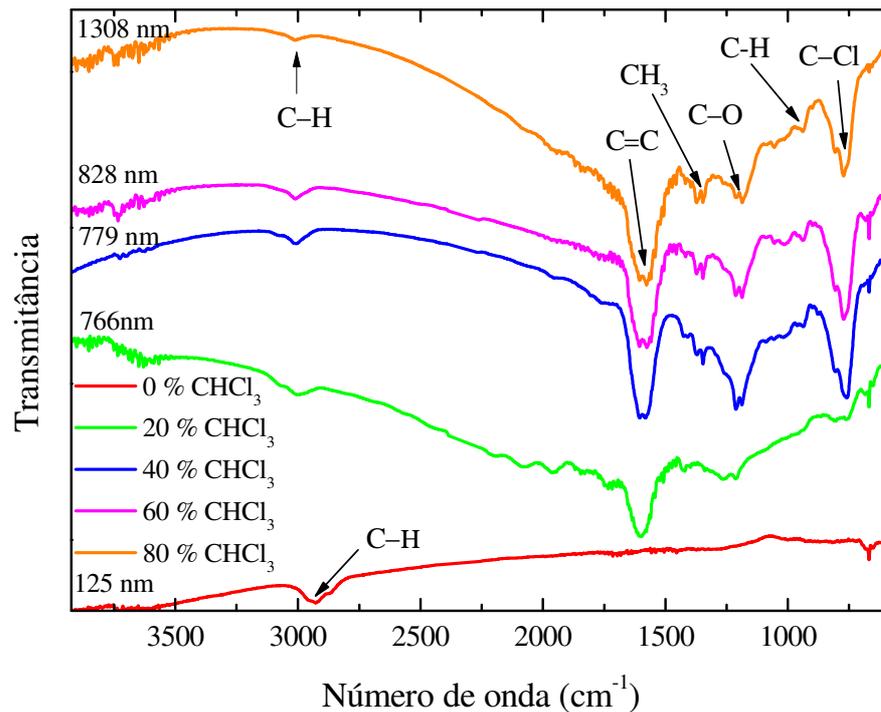


Figura 4.2.2.1 – Espectros IRRAS para filmes depositados com diferentes valores de T_C pelo processo PECVD. A espessura dos filmes medida por perfilometria também é apresentada.

A Figura 4.2.2.2 mostra os espectros de infravermelho obtidos para valores de T_C entre zero e 80 % para filmes produzidos pela técnica PIID. Novamente os espectros foram deslocados no eixo-y para facilitar sua visualização e interpretação, as espessuras em nm para cada espectro também constam no gráfico.

O espectro produzido pelo filme sem adição de CHCl_3 , mais uma vez mostrou-se pouco expressivo, porém é importante salientar que o espectro do filme depositado com a técnica de PIID apresentou banda de absorção centrada entre 2930 cm^{-1} , tal banda é

atribuída à grupos CH, e foi exatamente a mesma observada para o filme produzido por PECVD para os mesmos parâmetros de processo.

Anteriormente os espectros dos filmes produzidos com adição de CHCl_3 na alimentação do reator apresentavam absorções características em torno de 3000 cm^{-1} , atribuídas à presença de grupos CH, mas nos filmes produzidos por PIID, estas bandas de absorção praticamente desapareceram, são levemente perceptíveis somente nos espectros correspondentes a $T_C = 40$ e 80% .

Novamente, os espectros dos filmes clorados exibiram uma forte banda de absorção em 1600 cm^{-1} , devido à presença de ligações bivalentes entre átomos de carbono, $\text{C}=\text{C}$. As bandas de absorção em torno de 1370 e 1345 cm^{-1} , devidas à deformação de grupos CH_3 , estão bem mais discretas nos espectros dos filmes produzidos por PIID. Também foram notadas as absorções em torno de 1180 cm^{-1} , atribuídas à presença de $\text{C}-\text{O}$.

Adicionalmente, os filmes produzidos por PIID apresentaram bandas de absorção bem mais evidentes que seus antecessores na região de 940 cm^{-1} , estas são atribuídas a ligações $\text{C}-\text{H}$ [85].

Finalmente todos os filmes produzidos com CHCl_3 na alimentação do reator apresentam fortes bandas de absorção em torno de 770 cm^{-1} [4]. Estas mesmas bandas foram atribuídas a absorções de estiramento em estruturas de $\text{C}-\text{Cl}$. É possível notar que quando T_C aumenta estas bandas também aumentam.

Em suma, as principais diferenças encontradas para os filmes produzidos por PIID foram a diminuição das bandas de absorção em torno de 3000 cm^{-1} , atribuídas a ligações CH, devido a fragmentação do CHCl_3 . Por outro lado, as bandas de absorção em 940 cm^{-1} , atribuídas também a ligações de CH, tornaram-se mais evidentes neste processo.

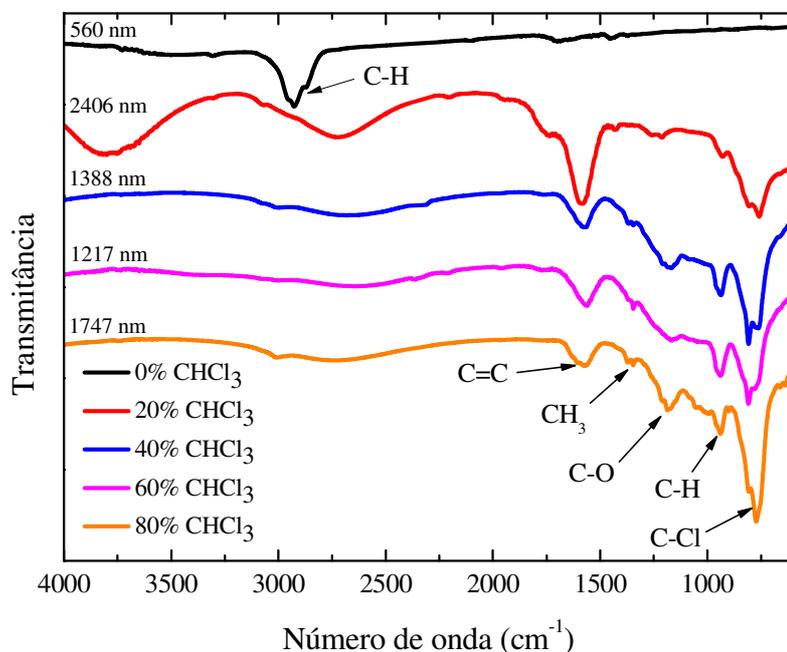


Figura 4.2.2.2 – Espectros IRRAS para filmes depositados com diferentes valores de T_C pelo processo PIID. A espessura dos filmes medida por perfilometria também é apresentada.

4.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio – X – (XPS)

As composições elementares foram determinadas por análises de XPS para os filmes produzidos por PECVD e são mostradas na Tabela 5. A razão atômica de Cl / C também é apresentada na tabela. O teor de hidrogênio, que não pode ser determinado por análises de XPS, foi ignorado.

A inspeção dos dados da Tabela 5 mostra que os filmes produzidos por PECVD são filmes a base de carbono, e possuem cloro em teores que atingem um patamar em torno de 47 at – % (porcentagem atômica) quando T_C atinge 40%.

Tabela 5 – Composição dos filmes produzidos por PECVD determinada por análise de XPS em função da Proporção de CHCl_3 , T_C (%).

T_C (%) / Elemento	(%) C	(%) N	(%) Cl	(%) O	Cl / C
0	84,3	0,4	-	15,3	0
20	61,0	-	33,9	5,1	0,56
40	50,8	-	47,1	2,1	0,92
60	51,5	-	47,5	1,0	0,92
80	51,6	-	46,2	2,2	0,9

Com exceção do filme depositado sem adição de CHCl_3 , o teor de oxigênio dos filmes é baixo, $\leq 5,1$ at – %. No filme depositado a partir de acetileno e argônio, a razão atômica O / C é de aproximadamente 18,1 at – %, esta relação esta muito próxima da obtida para filmes de a-C:H produzidos em plasmas frios de acetileno onde a razão O / C foi de 20 at – % [91].

Uma vez que o XPS é uma técnica de análise superficial, o oxigênio presente na superfície dos filmes é facilmente detectado. Na técnica de IRRAS a detecção do oxigênio é mais difícil, pois a absorção ocorre em toda a espessura da película. Foram feitas várias tentativas de deconvolução dos picos Gaussianos nos espectros C1s. A Tabela 6 mostra as ligações químicas atribuídas a cada pico Gaussiano e sua respectiva energia em eV. Neste caso não foi possível calcular consistentemente as proporções das densidades de cada grupo químico presente.

Isto leva a duas hipóteses: (i) parte do cloro presente no filme não está ligada a átomos de carbono, ou (ii) as atribuições da referência, não são as mais adequadas. Note-se, porém que nossa análise é também consistente com as atribuições dadas por Beamson e Briggs [92].

Tabela 6 – Atribuições para os Gaussianos contribuintes ao pico do C1s nas análises de XPS para os filmes produzidos por PECVD [59].

Ligação química	Energia (eV)
C-C	285,0
C-O	286,4
C-Cl	287,7
O-C=O	288,9

A Tabela 7 mostra a composição elementar dos filmes produzidos por PIID determinada por análises de XPS incluindo também a razão atômica de Cl / C. A análise revela que estes também são filmes a base de carbono. O valor de saturação para o cloro contido nos filmes foi de ~ 45 at - %, no processo PIID, contra 47,5 at - % no processo PECVD.

O teor de oxigênio nos filmes clorados apresentou o valor máximo de 1,5 at - %. Todos os filmes produzidos por PIID apresentaram menor teor de oxigênio que os respectivos filmes produzidos por PECVD, exceto para $T_C = 60\%$, onde os valores ficaram próximos. O filme produzido sem adição de CHCl_3 , apresentou o maior teor de oxigênio entre os filmes produzidos, ~8,7 at - %.

Tabela 7 – Composição dos filmes produzidos por PIIID determinada por análise de XPS em função da Proporção de CHCl_3 , T_C (%).

T_C (%) / Elemento	C	Cl	O	Cl / C
0	91,3	-	8,7	0
20	59,3	39,2	1,5	0,66
40	58,2	41,8	-	0,72
60	62,2	36,5	1,3	0,58
80	54,2	44,7	1,1	0,82

A Figura 4.2.3.1 apresenta a comparação do teor de cloro encontrado nos filmes produzidos por PECVD e por PIIID. O erro de determinação apresentado por esta técnica é de aproximadamente 5%. Nota-se no gráfico que os filmes produzidos sob implantação iônica tendem a apresentar uma porcentagem atômica de cloro menor que os respectivos filmes produzidos por PECVD, a única exceção esta no filme produzido com $T_C = 20\%$. Uma possível explicação é que as altas energias envolvidas no processo de implantação iônica possibilitem a formação de H-Cl que é removido pelo sistema de vácuo.

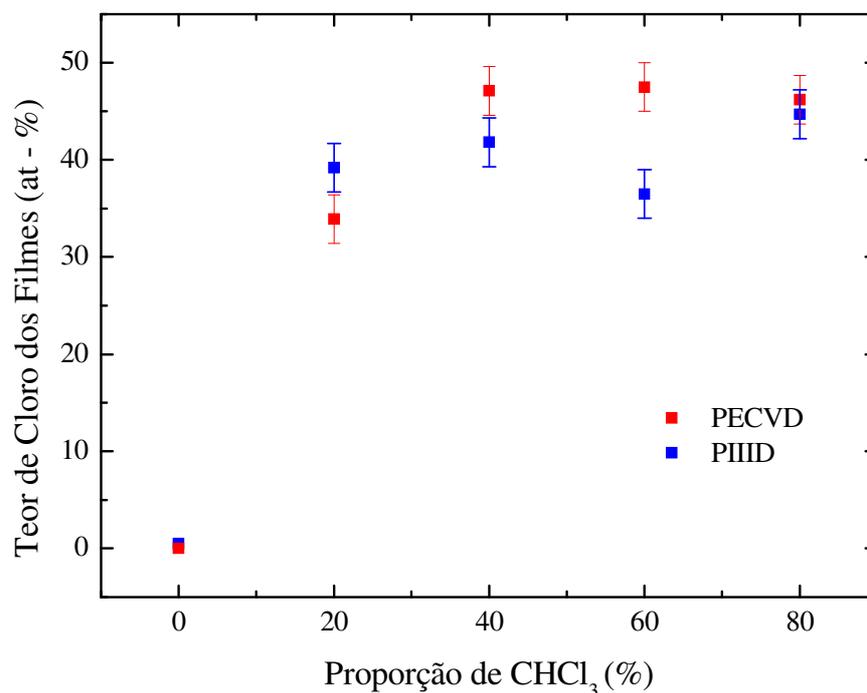


Figura 4.2.3.1 Teor de cloro encontrado nos filmes produzidos por PECVD e PIID em função da proporção de CHCl₃.

Os resultados mostraram que é possível obter polímeros a plasma pelo processo de PECVD e por PIID com teor controlável de Cl até uma razão atômica de Cl / C de ~ 0,9 (ignorando a concentração de hidrogênio). Na pesquisa bibliográfica executada, não foram encontrados relatos de polímeros depositados em plasmas contendo CHCl₃ com teores tão elevados como esse. A análise dos resultados sugere ainda que seja possível controlar o teor de cloro em função da proporção de CHCl₃ fornecido ao reator. O teor de Cl encontrado nos filmes é similar ao teor de Cl encontrado no C-PVC comercial [2].

4.2.4 Densidades relativas das ligações

As bandas de absorção mais evidentes encontradas para os processos de PECVD e PIID foram as localizadas em 1600 cm⁻¹, atribuídas a ligações C=C, e bandas de absorção na região de 770 cm⁻¹ referentes às ligações C-Cl. Para estas duas bandas específicas o cálculo da densidade das ligações é apresentado

A Figura 4.2.4.1 apresenta o cálculo da densidade das ligações C=C e C-Cl em função da proporção de CHCl_3 , T_C , adotada na deposição dos filmes, para as bandas de absorção encontradas nos espectros da Figura 4.2.2.1 referentes ao processo de PECVD.

O comportamento das duas curvas é relativamente semelhante, ambas apresentam densidade máxima para as respectivas ligações em $T_C = 40\%$. O mais provável é que as ligações C-Cl sejam formadas em substituição de ligações do tipo C-H, e não de ligações insaturadas C=C, pois segundo Inagaki et al. [66], estas ligações podem estar relacionadas a fragmentação do CHCl_3 .

Não foi possível, a partir dos espectros de absorção, calcular a densidade das ligações partindo das bandas de absorção presentes em 3000 , 1345 e 940 cm^{-1} , atribuídas a ligações C-H, CH_3 e C-H respectivamente.

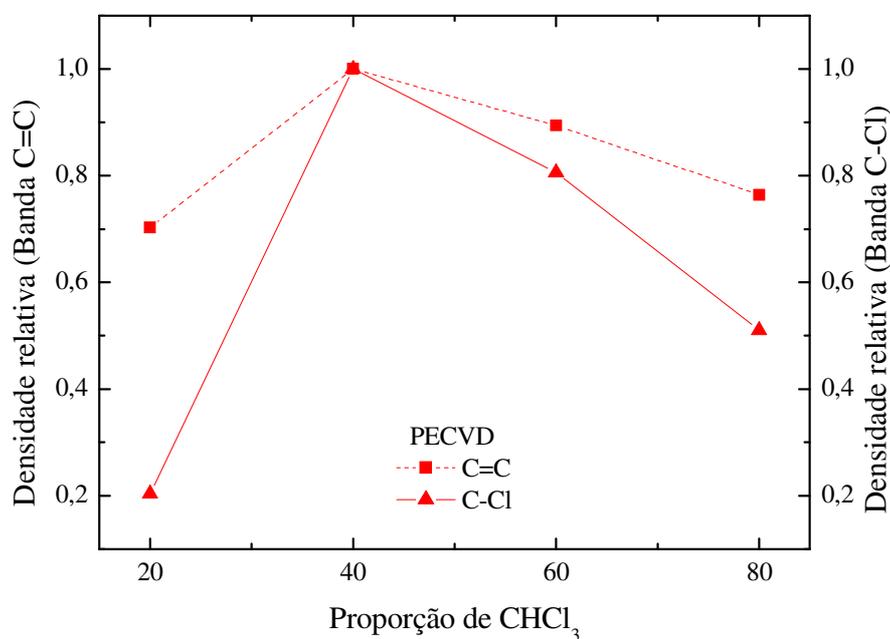


Figura 4.2.4.1 – Densidade relativa das ligações C=C e C-Cl para filmes depositados com diferentes valores de T_C pelo processo de PECVD.

A Figura 4.2.4.2 apresenta o cálculo da densidade das ligações C=C e C-Cl em função da proporção de CHCl_3 , T_C , adotada na deposição dos filmes, para as bandas de absorção encontradas nos espectros da Figura 4.2.2.2 referentes ao processo de PIIID.

Para o processo de PIIID é possível notar a tendência de que à medida que os valores de T_C aumentam a densidade das ligações C=C tende a diminuir e a densidade das ligações C-Cl tende a aumentar. Porém, como explicado acima o mais provável é que as ligações C-Cl formem-se em substituição as ligações C-H.

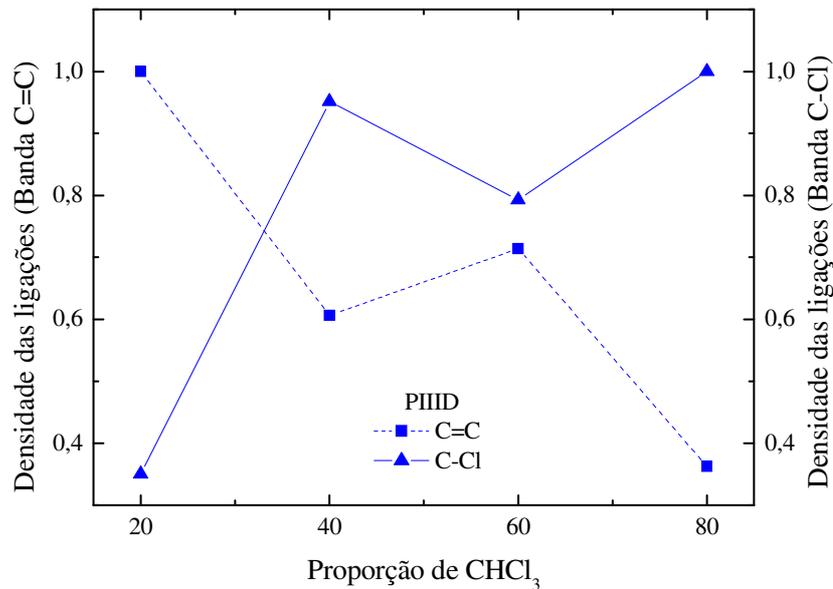


Figura 4.2.4.2 – Densidade relativa das ligações C=C e C-Cl para filmes depositados com diferentes valores de T_C pelo processo PIIID.

A Figura 4.2.4.3 compara a densidade das ligações C=C para os processos PECVD e PIIID. A observação da figura mostra que para os filmes produzidos por PECVD com T_C entre 40 e 80 % existe a leve tendência da densidade das ligações diminuírem à medida que T_C aumenta. Para os filmes produzidos por PIIID esta tendência é notada mais claramente. Nota-se também, que para T_C entre 40 e 80 % a densidade das ligações para o processo PIIID esta abaixo das densidades encontradas para o processo PECVD.

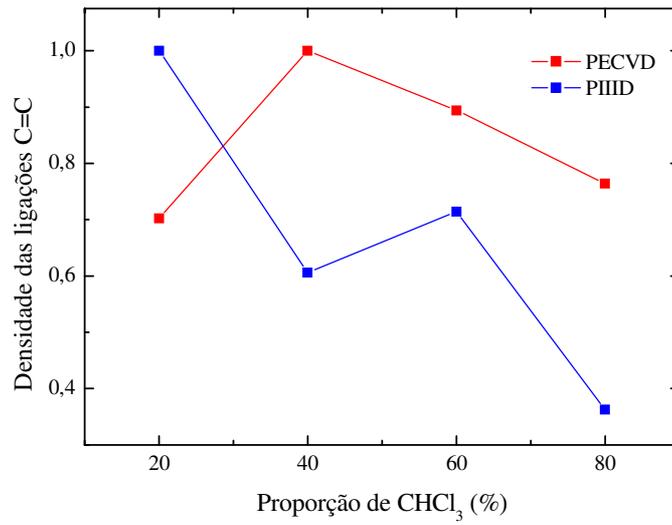


Figura 4.2.4.3 – Densidade relativa das ligações C=C para filmes depositados com diferentes valores de T_C pelo processo de PECVD e PIIID.

A Figura 4.4.2.4 compara a densidade das ligações C-Cl para os processos PECVD e PIIID. É possível notar um comportamento extremamente parecido para as ligações com T_C entre 20 e 60 %.

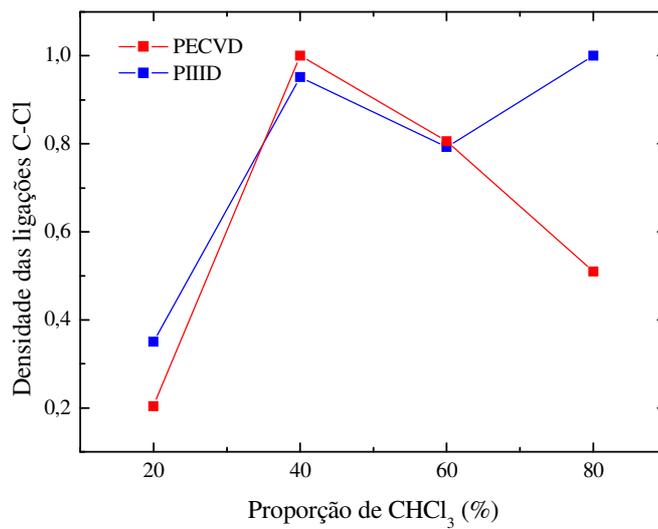


Figura 4.2.4.4 – Densidade relativa das ligações C-Cl para filmes depositados com diferentes valores de T_C pelo processo de PECVD e PIIID.

4.2.5 Ângulo de Contato

A Figura 4.2.5.1 mostra o ângulo de contato, θ , em função de T_C , para os filmes produzidos por PECVD e PIIID. Para os dois processos é notável o aumento do ângulo de contato à medida que ocorre a incorporação de cloro. Para o processo de PECVD o aumento de θ é de $\sim 40^\circ$ para $\sim 77^\circ$ para os filmes clorados, nos filmes produzidos sob implantação iônica este resultado é ainda mais evidente, onde a incorporação de cloro eleva θ de $\sim 25^\circ$ para $\sim 77^\circ$.

O cloro é eletronegativo, de modo que se espera que polímeros clorados sejam mais hidrofóbicos e, portanto, apresentem ângulos de contato maiores do que de materiais não clorados. Este efeito é verificado observando os dados da figura 4.2.5.1. Ângulos de contato de $\sim 77^\circ$ estão muito próximos dos ângulos identificados recentemente para o PVC, que são de aproximadamente 75° [93].

Inagaki et al. em seu trabalho de tratamento de polipropileno com plasmas de CHCl_3 obteve ângulos de contato em torno de 73° . Neste trabalho foram aplicados três diferentes tempos de tratamento e três diferentes magnitudes de corrente aplicadas à descarga, o que resultou numa série de nove tratamentos. Os resultados indicaram que as variáveis estudadas de tempo e corrente aplicada não tiveram grande influência no ângulo de contato obtido com tratamento de CHCl_3 , visto que todos os tratamentos apresentaram ângulos de contato próximos a 73° [66].

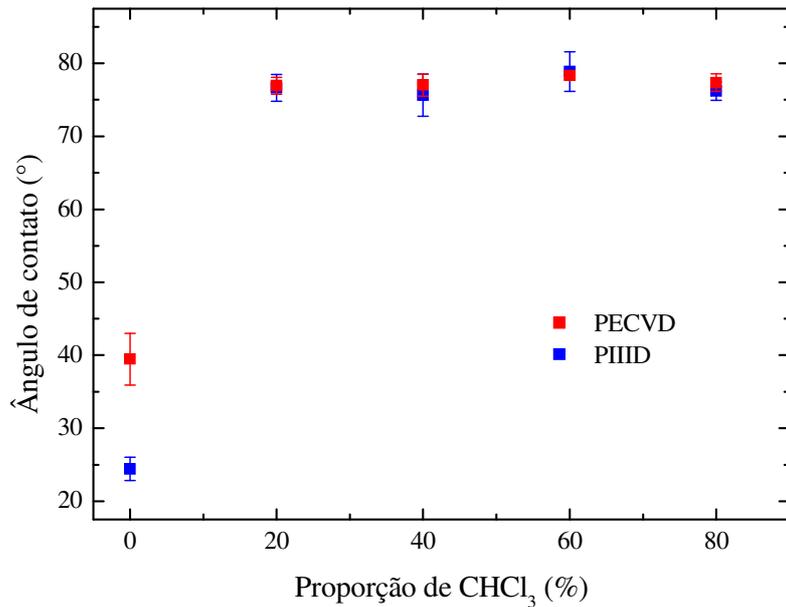


Figure 4.2.5.1. Ângulo de contato superficial em função da proporção de CHCl₃, T_C, para filmes produzidos por PECVD e PIID.

A análise da figura mostra que o processo de implantação iônica por imersão em plasmas não provocou mudanças significativas no ângulo de contato dos filmes com adição de CHCl₃. Ficou claro também que a mudança de variáveis como a proporção de CHCl₃, T_C, e a variação do tempo de deposição dos filmes, que foi de 10 min para os filmes produzidos por PECVD e 45 min para os filmes produzidos por PIID não promoveu modificação significativa nos resultados de ângulo de contato, para os parâmetros de processo adotados nestes experimentos. Este resultado pode indicar que o teor de cloro nos filmes é o parâmetro que determina o ângulo de contato, pois a partir de T_C = 20 os valores do ângulo de contato atingiram a saturação. Estes resultados são muito semelhantes aos resultados encontrados por Inagaki et al. [66].

4.2.6 Espectrofotometria de transmitância – (UV – Vis –NIR)

As Figuras 4.2.6.1 e 4.2.6.2 mostram os espectros de transmitância para comprimentos de onda de 200 a 2000 nm, para os filmes produzidos por PECVD e PIID para valores de T_C de zero a 80 %. Estes espectros exibem interessantes extremos de interferência. Para cada gráfico o espectro típico de um substrato de quartzo também é apresentado na Figura. As pequenas absorções que aparecem nos espectros na região de 850 e 1380 nm são atribuídas ao detector do espectrofotômetro Lambda 750 da Perkin Elmer.

É interessante notar que os espectros da série de filmes produzidos por PIID apresentaram mais extremos de interferência do que os filmes produzidos por PECVD. Isto deve-se provavelmente ao fato de os filmes crescidos sob implantação iônica serem mais espessos.

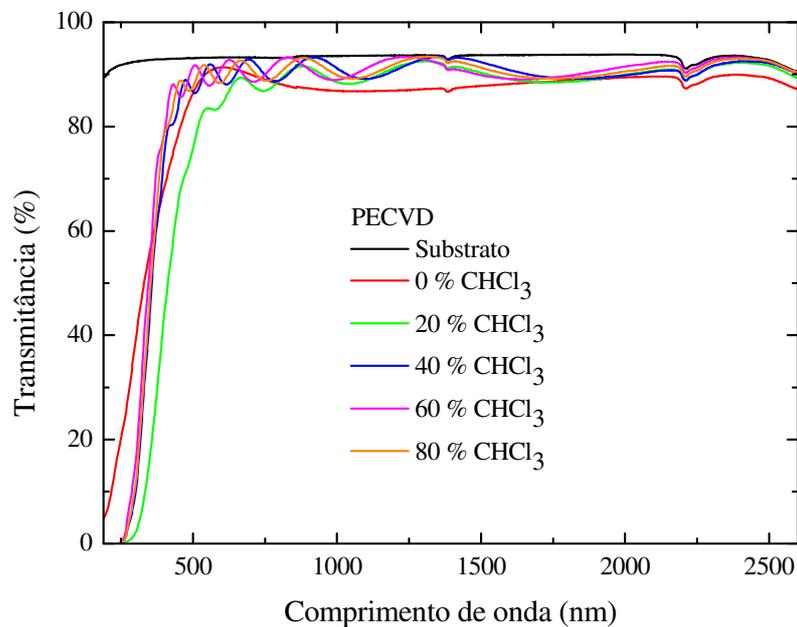


Figura 4.2.6.1 – Espectros transmitância UV – Vis –NIR em função do comprimento de onda λ para $T_C = 0\%$, 20%, 40%, 60% e 80%, para filmes produzidos por PECVD.

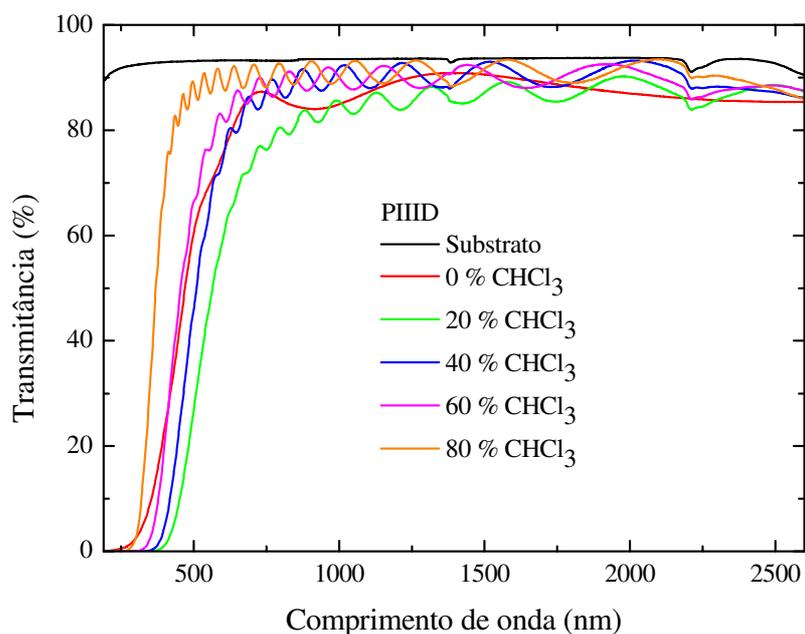


Figura 4.2.6.2 – Espectros transmitância UV – Vis –NIR em função do comprimento de onda λ para $T_C = 0\%$, 20%, 40%, 60% e 80%, para filmes produzidos por PIIID.

Na Figura 4.2.6.3 o índice de refração, n , em função de T_C é mostrado para os filmes produzidos por PECVD e PIIID. A análise da figura mostra que para os filmes produzidos por PECVD, n é reduzido de $\sim 1,72$ para a polimerização de filmes finos a plasma a partir de C_2H_2 , para $\sim 1,6$ para os filmes finos clorados. Valores de n em torno de 1,73 foram obtidos anteriormente em materiais produzidos a partir de plasmas alimentados com C_2H_2 [16]. Nos presentes experimentos o filme de C_2H_2 apresentou n de 1,72.

Nos filmes produzidos por PIIID nota-se que o índice de refração do filme produzido sem CHCl_3 na alimentação do reator é maior do que o dos filmes produzidos com $T_C > 0\%$, que é o mesmo efeito notado nos filmes produzidos por PECVD. A análise da figura mostra que n é reduzido de $\sim 1,68$ para a polimerização de filmes finos a plasma a partir de C_2H_2 , para $\sim 1,60$ para os filmes finos clorados.

Para o Policloreto de vinila ($C_2H_3Cl)_x$, comercialmente conhecido como PVC, que pode grosseiramente ser comparado ao polímero a plasma clorado, produzido neste projeto, os valores de n usuais são de 1,53 a 1,56 [93, 94]. Nos experimentos o valor obtido variou entre 1,59 e 1,63. Além disto, foi visto em filmes a-C:H:F que a fluoretação tende a diminuir n [16]. A cloração no presente estudo produz um efeito parecido de diminuição do índice de refração n .

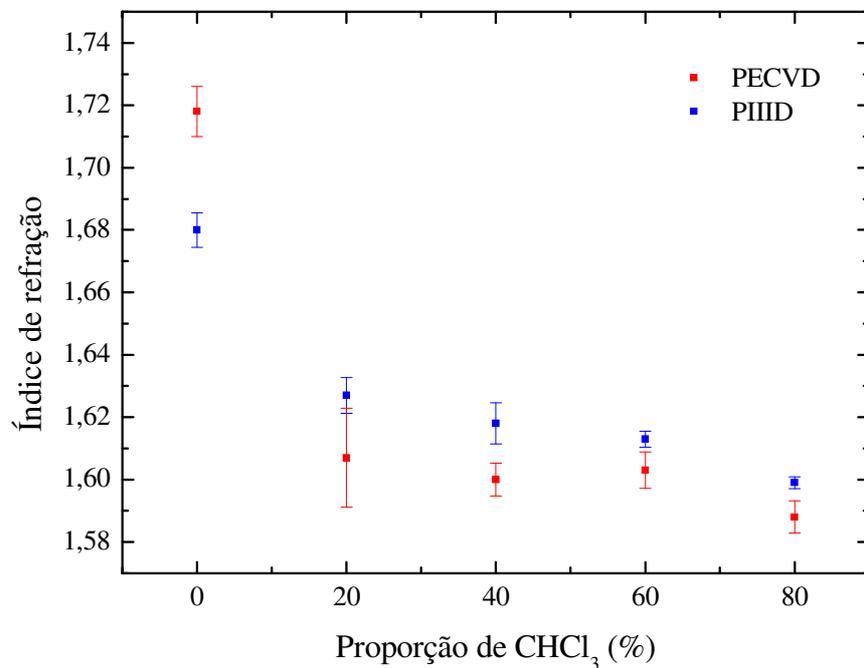


Figura 4.2.6.3 – Índice de refração n em função de T_c , para filmes produzidos por PECVD e PIID.

Quando comparamos os processos de PECVD e PIID sob o ponto de vista do índice de refração notamos que nos filmes produzidos por implantação iônica o índice de refração apresenta a tendência de ser maior do que os filmes semelhantes produzidos por PECVD. Um fator relevante que parcialmente explica estas diferenças é a maior densidade dos filmes produzidos por PIID. A única exceção esteve no filme não clorado, onde o filme produzido por PECVD apresentou índice de refração maior que o produzido por PIID.

Para os espectros de transmitância dos filmes mostrados acima nas Figuras 4.2.6.1 e 4.2.6.2 foram calculados o coeficiente de absorção, α , em função da energia do fóton, E . A Figura 4.2.6.4 mostra α em função de E para uma faixa de 2 a 4 eV para os filmes produzidos por PECVD e a Figura 4.2.6.5 mostra α em função de E para uma faixa de 1,5 a 4,5 eV para os filmes produzidos por PIID. Nestes gráficos o valor aproximado do gap óptico para energias correspondentes a $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (E_{04}), e $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (E_{03}) são mostrados. A apresentação dos resultados de gap óptico segue o modelo definido por Freeman e Paul [57], que apresentaram resultados de gap óptico calculados pelo método E_{03} e E_{04} para filmes do tipo a-Si_{1-x}H_x.

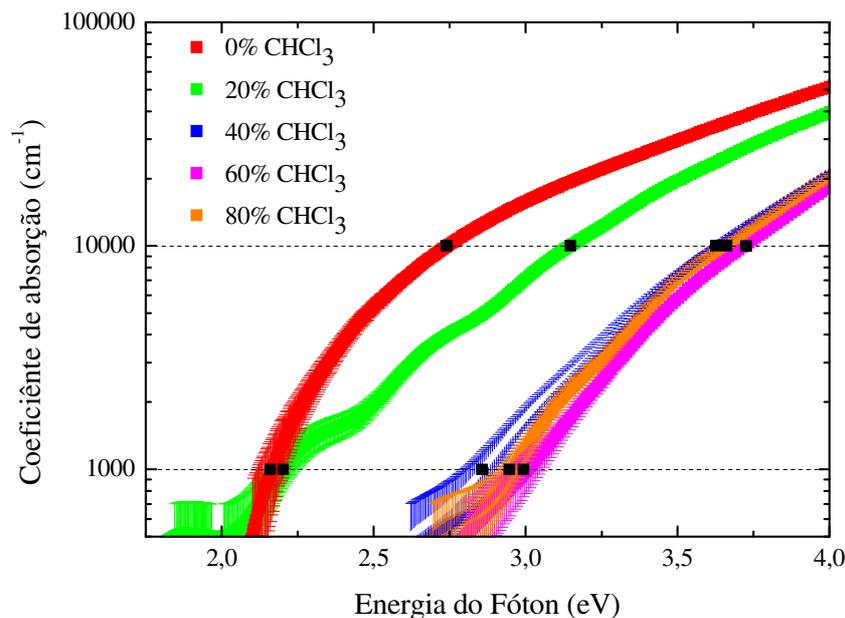


Figura 4.2.6.4 – Coeficiente de absorção α em função da energia do fóton E para os filmes obtidos por PECVD para T_C de 0%, 20%, 40%, 60% e 80%.

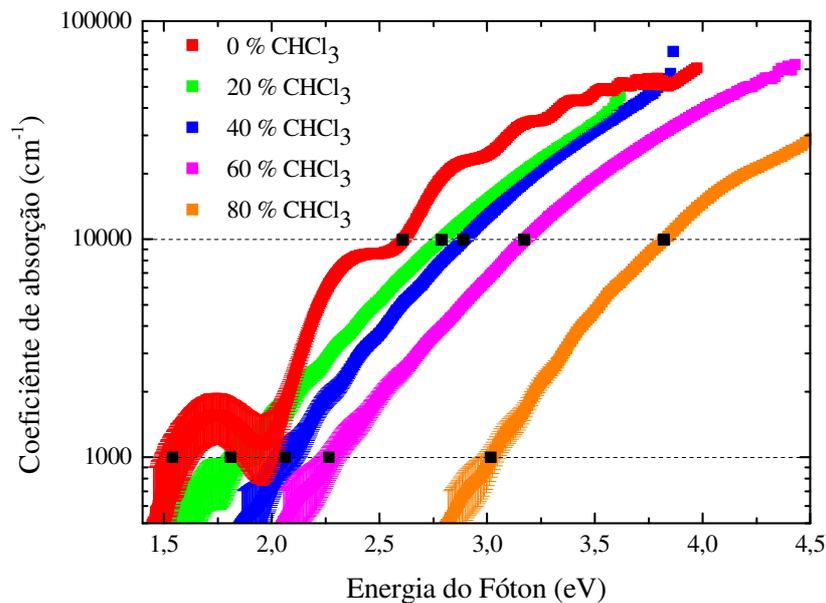


Figura 4.2.6.5 – Coeficiente de absorção α em função da energia do fóton E para os filmes obtidos por PIID para T_C de 0%, 20%, 40%, 60% e 80%.

Adicionalmente foi calculado o gap óptico pelo método proposto por Tauc, para os dois processos utilizados na fabricação dos filmes. As Figuras 4.2.6.6 e 4.2.6.7 mostram os gráficos de Tauc para os filmes produzidos por PECVD e PIID respectivamente. O gap óptico de Tauc é obtido pelo desenvolvimento de $\sqrt{\alpha n E}$ em função da energia do fóton E . A extrapolação da parte linear das curvas, na região de altas energias, para o eixo-x, correspondente à energia do fóton, fornece o valor do gap óptico no modelo proposto por Tauc [58, 59].

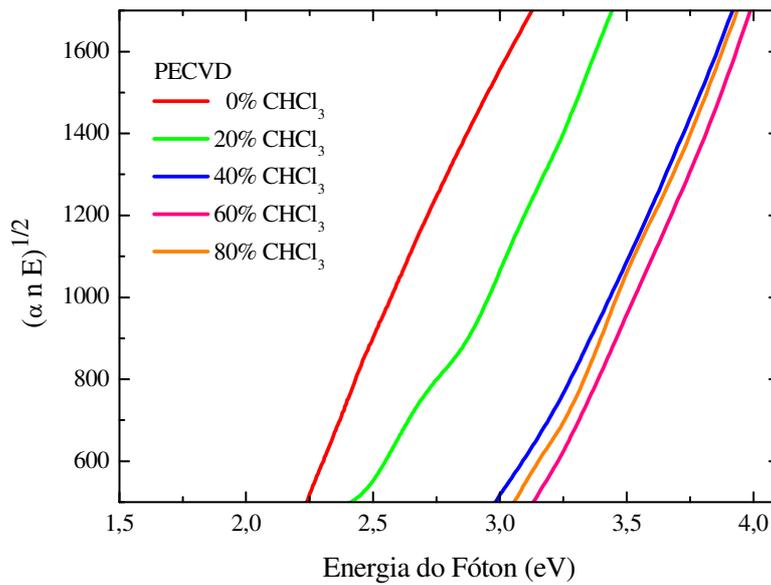


Figura 4.2.6.6 – Gráficos de Tauc em que o parâmetro $(\alpha n E)^{1/2}$ é mostrado em função da energia do fóton E para os filmes obtidos por PECVD com T_C de 0%, 20%, 40%, 60% e 80%.

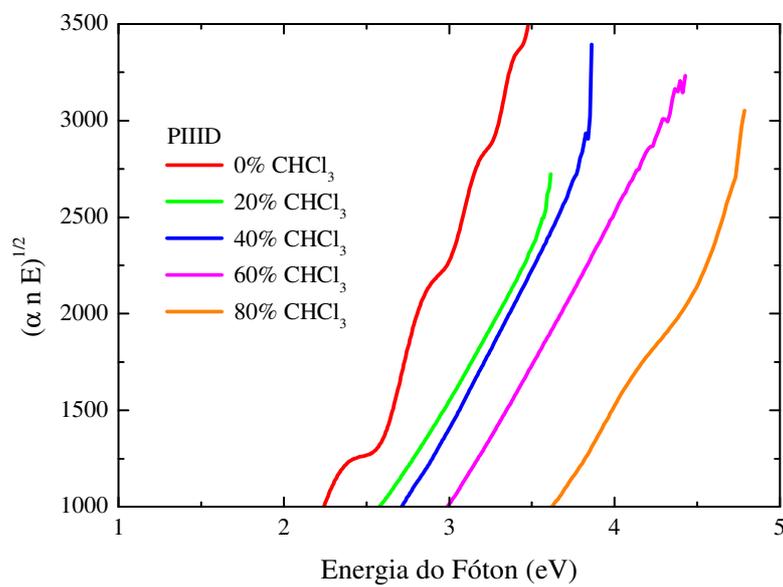


Figura 4.2.6.7 – Gráficos de Tauc em que o parâmetro $(\alpha n E)^{1/2}$ é mostrado em função da energia do fóton E para os filmes obtidos por PIID com T_C de 0%, 20%, 40%, 60% e 80%.

A fim de comparar os valores de gap óptico apresentado para os diferentes métodos citados nas páginas anteriores, as Figuras 4.2.5.8 e 4.2.5.9 reúnem os valores de gap óptico

para o modelos propostos por Tauc (E_{Tauc}) e as energias correspondentes a $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (E_{04}) e $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (E_{03}), para os filmes produzidos por PECVD e PIID respectivamente.

A análise da Figura 4.2.6.8, referente aos filmes produzidos por PECVD, deixa claro que o valor absoluto do gap óptico calculado nos métodos E_{04} e E_{Tauc} não estão de acordo, porém, a forma dos gráficos no que diz respeito à dependência de T_C é similar. Entretanto, quando observamos o desenvolvimento para E_{03} o resultado geral tende a valores mais próximos, ou chegam a coincidir no caso de $T_C = 20$ e 60% . De forma geral nota-se que os valores de gap óptico tendem a aumentar à medida que a proporção de CHCl_3 aumenta de 0 a 60 % na alimentação.

O gap óptico para o modelo Tauc do PVC puro foi medido em 3,29 eV [94], o que esta relativamente próximo dos valores de gap E_{04} obtidos neste presente estudo para os polímeros a plasma clorados. Valores para gap óptico calculados para E_{04} vem sendo empregado para vários tipos de polímeros a plasma [64].

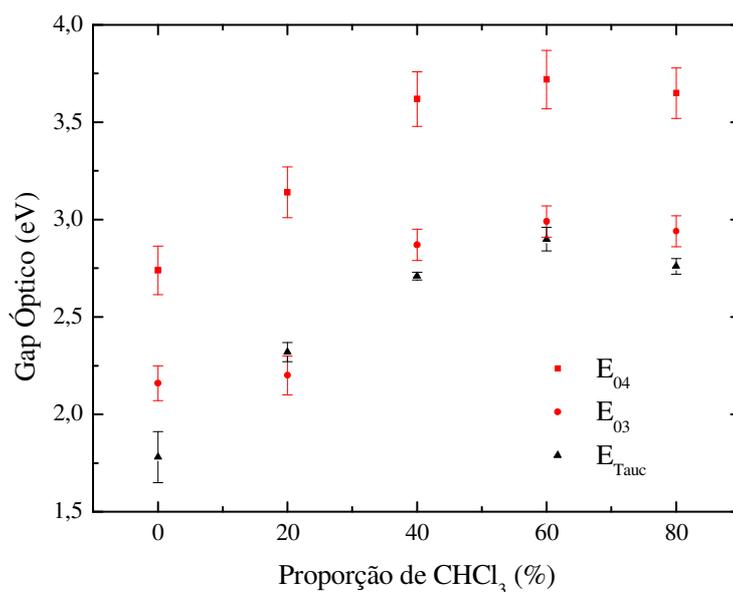


Figura 4.2.6.8 – Gap óptico (E_{03} , E_{04} e E_{Tauc}) em função da proporção de CHCl_3 , T_C , para filmes produzidos por PECVD.

A Figura 4.2.5.9 reúne os valores de gap óptico para os modelos E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} que foram calculados nos gráficos anteriores, para os filmes produzidos por PIID. Os valores dos diferentes métodos apresentam a mesma tendência. Da mesma forma como visto nas deposições por PECVD, os valores de E_{04} não concordam com E_{Tauc} , entretanto, quando observamos a o desenvolvimento de E_{03} o resultado geral tende a valores mais próximos, ou chegam a coincidir no casos de T_C entre 20 e 60 %.

Nos filmes produzidos por PIID nota-se claramente que o valor de gap óptico tende a aumentar à medida que T_C aumenta de zero a 80 %.

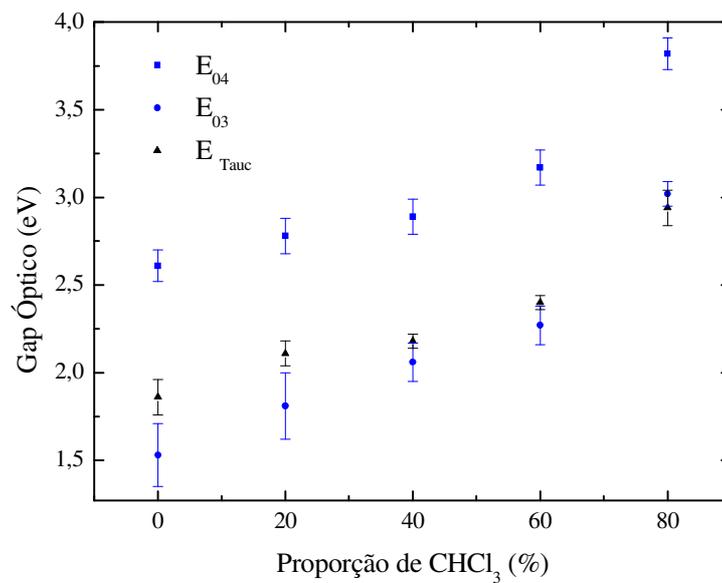


Figura 4.2.6.9 – Gap óptico E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} em função da proporção de $CHCl_3$, T_C , para filmes produzidos por PIID.

Para facilitar a comparação dos gaps obtidos para os filmes pelas técnicas PECVD e PIID, as figuras 4.2.6.10, 4.2.6.11 e 4.2.6.12 apresentam os valores obtidos para as técnicas E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} respectivamente.

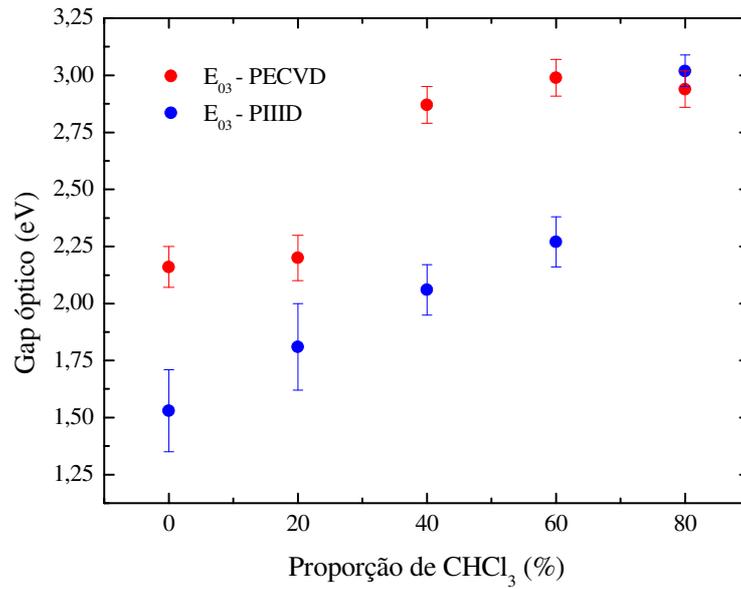


Figura 4.2.6.10 – Comparativo do gap óptico obtido pelo modelo E_{03} para os filmes obtidos por PECVD e PIID em função de T_C .

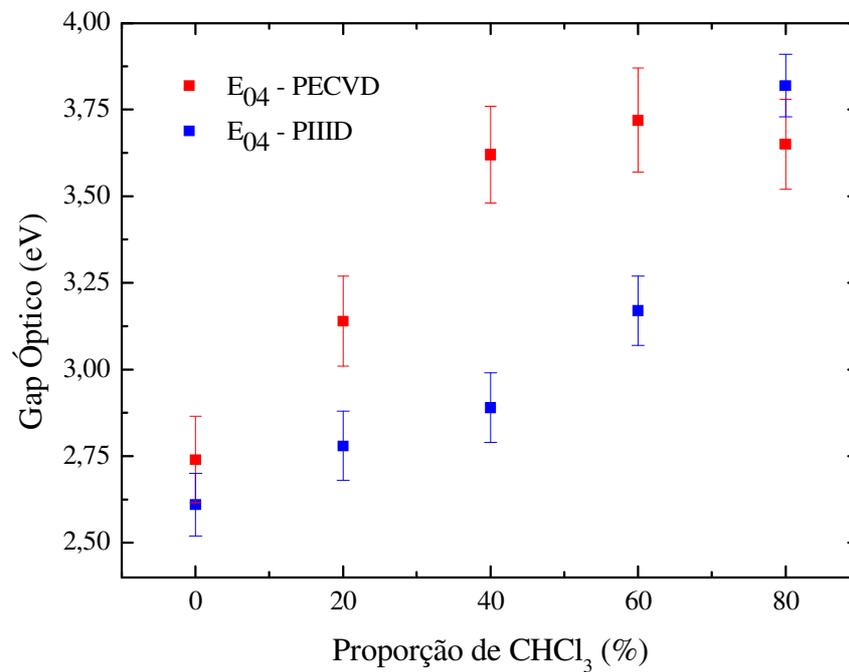


Figura 4.2.6.11 – Comparativo do gap óptico obtido pelo modelo E_{04} para os filmes obtidos por PECVD e PIID em função de T_C .

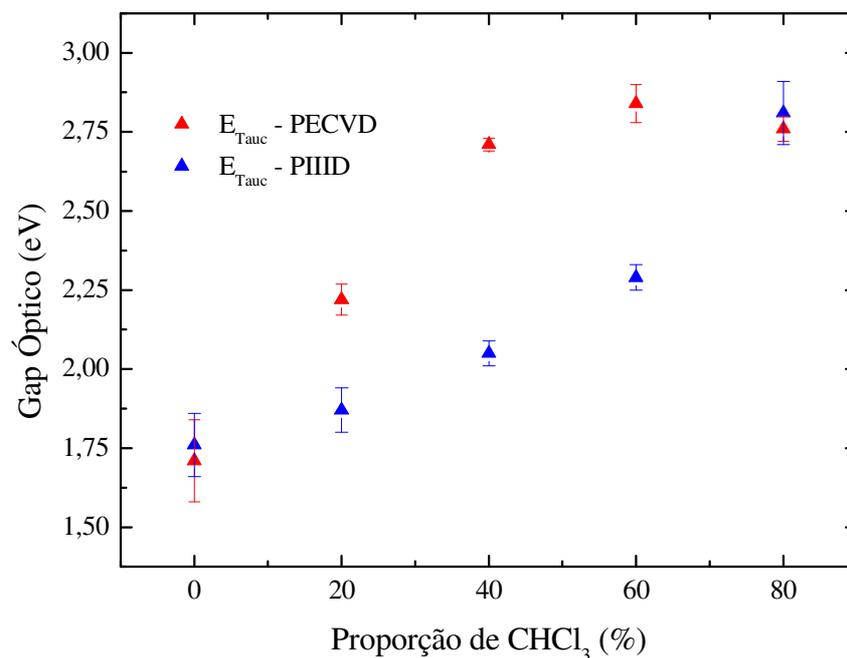


Figura 4.2.6.12 – Comparativo do gap óptico obtido pelo modelo E_{Tauc} para os filmes obtidos por PECVD e PIIID em função de T_c .

Analisando as Figuras 4.2.6.10, 4.2.6.11 e 4.2.6.12 nota-se a tendência dos filmes produzidos por PECVD apresentam valores de gap óptico mais altos do que os respectivos filmes produzidos por PIIID.

A estrutura aleatória das cadeias de carbono em polímeros a plasma torna a interpretação teórica dos resultados experimentais mais difíceis. Contudo, parece razoável supor que algumas tendências de comportamento físico de polímeros convencionais podem ser seguidas por polímeros a plasma.

Em polímeros conjugados, por exemplo, as ligações π desempenham um importante papel na condução eletrônica, afetando a densidade de estados e o gap energético. A densidade das ligações π é influenciada pelo conteúdo de hidrogênio. O hidrogênio forma

ligações σ com átomos de carbono a partir de ligações π . Ao mesmo tempo a incorporação de hidrogênio ao polímero afeta o comprimento das ligações mudando o gap energético [16].

O comportamento do gap óptico dos materiais produzidos neste trabalho deve depender da densidade de ligações σ e π . É antecipada que a incorporação de ligações C-Cl aumenta a densidade de ligações σ . Porém o balanço de ligações σ e π depende também da densidade de ligações envolvendo hidrogênio, que não é conhecida. Fica razoável sugerir que o gap óptico dos filmes a-C:H:Cl tende a aumentar para maiores teores de Cl.

4.2.7 Modelos computacionais para o gap óptico

Para modelagem do gap óptico, utilizou-se uma estrutura base composta de 60 átomos de carbono. Ao todo foram montadas 27 estruturas, a estrutura inicial foi montada com zero átomos de Cl incorporados. Cada estrutura montada posteriormente teve o acréscimo de 2 átomos de Cl em relação à estrutura anterior, os átomos de Cl foram incluídos de forma aleatória, porém, respeitando as ligações encontradas nas análises de FTIR.

O limite de átomos de Cl incluídos na estrutura foi de 52, isto estabelece uma razão atômica de Cl / C igual a 0,86. Acima de 52 átomos de cloro, ligações do tipo C-Cl₂ e C-Cl₃ poderiam existir, mas não foram incluídas, visto que não foram detectadas nas análises de XPS e FTIR..

A Figura 4.2.7.1 apresenta a estrutura base montada com 60 átomos de carbono e sem a adição de átomos de Cl. Os átomos de carbono são representados pelos vértices dos bastões cinza e os bastões brancos representam os átomos de hidrogênio.

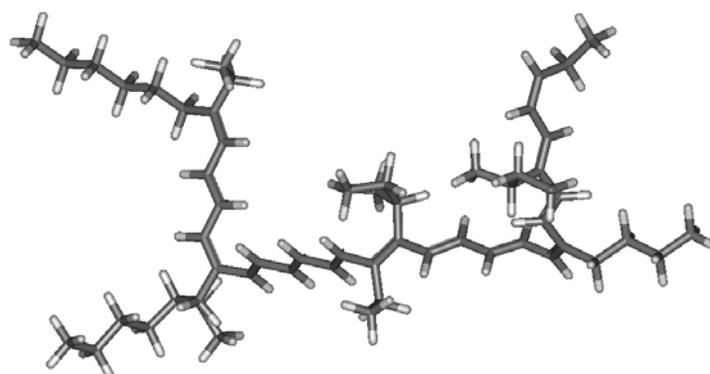


Figura 4.2.7.1 – Estrutura inicial utilizada na modelagem sem adição de átomos de Cl.

A Figura 4.2.7.2 apresenta a estrutura base com 60 átomos de carbono e com a incorporação de 40 átomos de Cl. Os átomos de cloro são representados pelos bastões verdes.

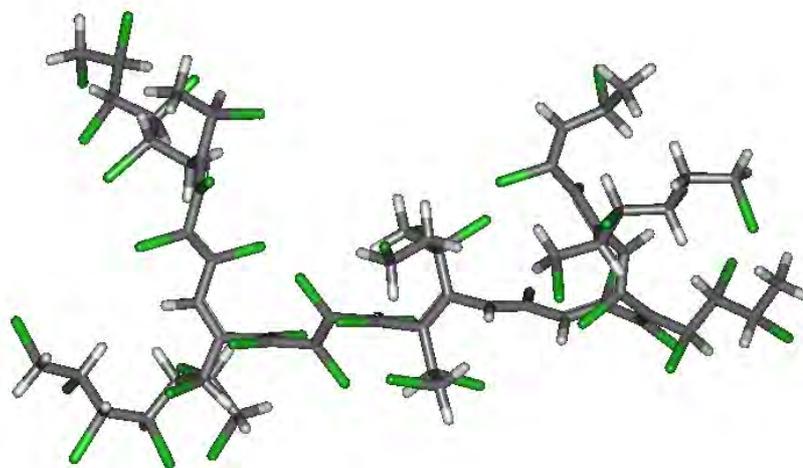


Figura 4.2.7.2 – Estrutura modelada com a incorporação de 40 átomos de Cl.

A partir de cada espectro de absorção simulado foi escolhido o pico de absorção mais alto e o valor de sua energia foi definido como o valor do gap óptico daquele espectro. A Figura 4.2.7.3 mostra o comportamento do gap óptico simulado em função da razão atômica Cl / C incorporada no filme.

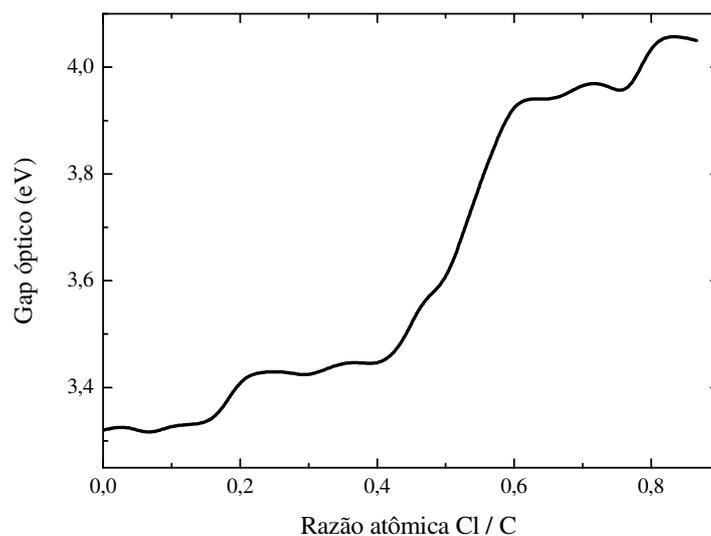


Figura 4.2.7.3 – Modelamento computacional do gap óptico em função da razão atômica Cl-C incorporada no filme.

A análise da Figura 4.2.7.3 mostra que a incorporação de átomos de Cl tende a aumentar o valor do gap óptico. O valor apresenta uma tendência de aumento discreta até a incorporação de 24 átomos de Cl, o que equivale à proporção de a razão atômica de 0,4 Cl / C. Depois disto o valor do gap óptico apresenta um rápido aumento na simulação da incorporação de 36 átomos de Cl, o que equivale à razão atômica de aproximadamente 0,6 Cl / C. Finalmente o gap óptico volta a aumentar de maneira moderada até a incorporação de 52 átomos de Cl, que equivalem a razão atômica de 0,82 Cl / C.

A Figura 4.2.7.4 apresenta os valores de gap óptico obtidos por modelamento computacional e os valores obtidos experimentalmente para o método E_{03} em função da razão atômica Cl / C para os filmes produzidos por PECVD e PIID. O modelo E_{03} foi escolhido para este comparativo por facilitar a visualização gráfica do fenômeno discutido. Apesar da divergência encontrada nos valores absolutos observa-se que a tendência dos métodos é semelhante.

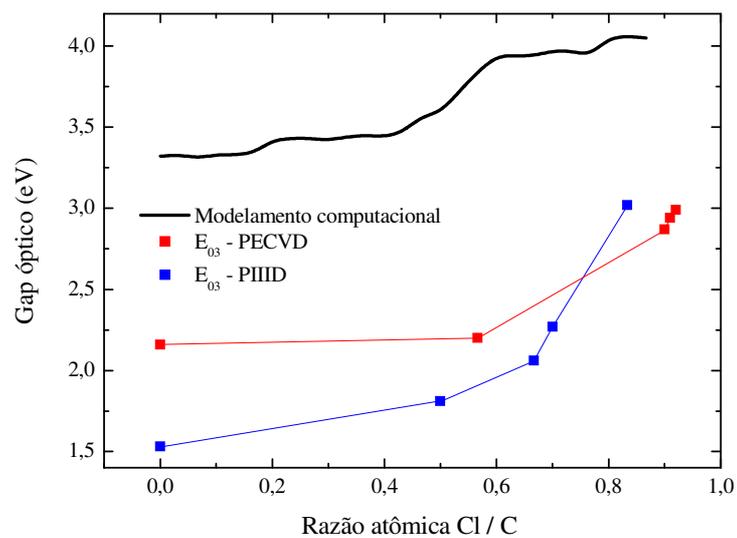


Figura 4.2.7.4 – Gap óptico em função da razão atômica Cl-C incorporada no filme para os métodos de modelamento atômico e E₀₃ para PECVD e PIID.

Os resultados apresentados pela simulação computacional apresentam uma tendência semelhante aos resultados obtidos experimentalmente, isto demonstra que a modelagem do gap óptico representa adequadamente o que ocorre nos experimentos.

5 CONCLUSÃO

Uma análise global dos resultados permite dizer que é possível obter filmes finos clorados a partir de misturas contendo C_2H_2 , $CHCl_3$ e Ar. Algumas das propriedades estudadas para estes filmes finos apresentaram uma interessante relação com polímeros clorados comerciais, porém, sua utilização prática carece de mais estudo e entendimento de possíveis aplicações.

Com respeito à taxa média de deposição dos filmes houve um interessante aumento para os processos de PECVD (6 x) e PIID (3 x) à medida que $CHCl_3$ foi introduzido na alimentação do reator. Este resultado pode ter sido favorecido também pela diminuição da quantidade de argônio na alimentação do reator, o que provavelmente reduziu o efeito provocado por *sputtering*.

Já as análises de IRRAS revelaram que os filmes possuem cloro em sua composição a partir da presença de bandas de absorção atribuídas à C-Cl em 770 cm^{-1} . As análises também revelaram a presença de ligações insaturadas de C=C em bandas de absorção em 1600 cm^{-1} , estas ligações são atribuídas pela literatura pela interação com plasmas de $CHCl_3$.

As análises de XPS revelaram que os filmes produzidos possuem razão atômica de Cl / C entre 0,56 e 0,92. Este é um resultado interessante, pois, a razão atômica de Cl / C encontrada para o PVC comercial é de aproximadamente 0,5. Os filmes produzidos por PIID apresentaram em geral uma razão atômica de Cl / C menor que os filmes produzidos sob as mesmas condições pelo processo PECVD. A análise dos resultados sugere que seja possível controlar o teor de Cl em função da proporção de $CHCl_3$.

Os cálculos de densidade das ligações mostraram que nos filmes produzidos por PIIID a densidade das ligações C=C tenderam a diminuir e as ligações C-Cl tenderam a aumentar à medida que o teor de CHCl_3 na alimentação era aumentado.

As análises de ângulo de contato para os filmes produzidos pelos dois processos obtiveram resultados semelhantes, os valores encontrados de $\sim 77^\circ$ estão bem próximos do ângulo de contato medido para o PVC comercial que é de 75° .

O cálculo do índice de refração demonstrou que para os dois processos estudados a incorporação de Cl nos filmes tende a diminuir o valor do índice de refração. Observou-se também que o índice de refração dos filmes produzidos por PIIID apresenta a tendência de ser maior que o índice de refração dos filmes produzidos por PECVD, isto ocorre provavelmente porque os filmes produzidos sob implantação iônica são mais densos.

A tendência geral observada para os valores de gap óptico calculados por três metodologias distintas, é que o valor do gap apresentou a tendência de aumentar à medida que o teor de CHCl_3 na alimentação do reator foi elevado. A comparação dos resultados entre os processos de PECVD e PIIID mostrou que o gap dos filmes produzidos por PECVD foi maior que o dos filmes produzidos por PIIID sob as mesmas condições. O gap óptico calculado para o PVC foi de 3,29, este valor está relativamente próximo dos valores calculados para E_{04} nos filmes produzidos pelos dois processos. Os resultados obtidos na simulação computacional do gap óptico apresentaram tendência semelhante aos dados obtidos experimentalmente.

O entendimento aprimorado dos efeitos do processo de implantação iônica em filmes finos a-C:H:Cl poderão ser conduzidos no futuro a partir da produção de filmes sob menores pressões totais, antecipa-se que isto permita a aplicação de pulsos negativos de magnitude maior, que provoquem efeitos mais intensos na estrutura química e nas propriedades ópticas dos filmes produzidos. Tais experimentos poderão ser conduzidos em trabalhos futuros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. CANEVAROLLO, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- [2]. LU, W. et al. Plasma-assisted synthesis of chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) using a gas-solid contacting process. **Plasma Processes and Polymers**. Massachusetts, v.8, p.94-99, 2011.
- [3]. INAGAKI, N.; TASAKA, S.; IMAI, M. Hydrophilic surface modification of polypropylene films by CCl₄ plasma. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.48, p.1963-1972, 1993.
- [4]. TYCZKOWSKI, J.; KRAWCZYK, I.; WOZNIAK, B. Modification of styrene-butadiene rubber surfaces by plasma chlorination. **Surface & Coatings Technology**. Lausanne, v.174, p.849-853, 2003.
- [5]. CISNEROS, J. I. **Ondas eletromagnéticas: Fundamento e aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- [6]. D' AGOSTINO, R. **Plasma deposition, treatment and etching of polymers**. New York: Academic Press, 1990. cap 6.
- [7]. YASUDA, H. J. Glow-discharge polymerization. **Plasma Polymer Macromolecular Reviews**. v.16, p.199-293, 1981.
- [8]. BIEDERMAN, H.; OSADA, Y. **Plasma polymerization process**. Amsterdam: Elsevier, 1992.
- [9]. RANGEL, E. C. **Implantação Iônica em Filmes Finos Depositados por PECVD**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp, Campinas, 1999.
- [10]. KOBAYASHI, H.; SHEN, M.; BELL, A. Effects of reaction conditions on plasma polymerization of ethylene. **Journal of Macromolecular Science-Chemistry**. London, v.A8, p.373-391, 1974.
- [11]. MOROSOFF, N. **Plasma deposition, treatment and etching of polymers**. New York: Academic Press. 1990. cap 1.
- [12]. YASUDA, H. J. **Plasma polymerization**. New York: Academic Press, 1985. cap.9.
- [13]. TAJIMA, I.; YAMAMOTO, M. Spectroscopy study on chemical-structure of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane. **Journal of Polymer Science Part A- Polymer Chemistry**. New York, v.23, p.615-622, 1985.
- [14]. HIROTSU, T.; NUGROHO, P. Surface coating protective against oxidative plasma etching of polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**. New York, v.66, p.1049-1057, 1997.
- [15]. SANTO, L. L. E. et al. Semi-empirical modeling of the optical gap of amorphous hydrogenated nitrogenated carbon films. **Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films**. New York, v.18, p.2466-2471, 2000.
- [16]. DURRANT, S.F.; MOTA, R.P.; BICA de MORAES M. A. Relationships between the plasma environment and the composition and optical properties of plasma-polymerized thin films produced in rf discharges of C₂H₂-SF₆ mixtures. **Journal of Applied Physics**. New York v.71, p.448-455, 1992.

- [17]. DURRANT, S. F. et al. Amorphous oxygen-containing hydrogenated carbon films formed by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films**. New York v.14, p.118-125, 1996.
- [18]. INAGAKI, N. **Plasma surface modification and plasma polymerization**. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1996. cap 2.
- [19]. CRUZ, S. A. On the energy loss of heavy ions in amorphous materials. **Radiation effects on polymers**. Sheffield, v.88, p.159-215, 1986.
- [20]. KULKARNI, A. V. et al. Effects of nitrogen ion-implantation on the mechanical properties of laser-deposited thin films of TiC and TiN on stainless-steel. **Surface & Coatings Technology**. Lausanne, v.55, p.508-515, 1992.
- [21]. CROWDER, B. L. Ion implantation in semiconductors and other materials. **In: 3rd International symposium on ion implantation**. Massachusetts, 1972.
- [22]. ZIGLER, J. F. **Handbook of ion implantation technology**. New York: Elsevier, 1992.
- [23]. How a Chip is Made. Amazing Pics. Disponível em: < <http://apcmag.com/picture-gallery-how-a-chip-is-made.htm> > Acesso em 24/03/2011.
- [24]. ANDERS, A.; CONRAD, J.R. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: John Wiley and Sons, 2000. cap 1.
- [25]. RANGEL, E. C. et al. Amorphous carbon nitrogenated films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition. **Thin Solid Films**. Amsterdam, v.515, p.1561-1567, 2006.
- [26]. LEWIS, M. B.; LEE, E. H. Residual gas ion-beam analysis from ion-irradiated polymers. **NIM B - Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**. Amsterdam, v.61, p.457-465, 1991.
- [27]. LEE, D. H. et al. Diamondlike carbon depositions on silicon using radio-frequency inductive plasma of Ar and C₂H₂ gas mixture in plasma immersion ion deposition. **Applied Physics Letters**. Chicago, v.73, p.2423-2425, 1998.
- [28]. UGLOV, V. V. et al. Evolution of microstructure of instrumental AISI M2 steel after plasma immersion nitrogen and carbon implantation. **Surface & Coatings Technology**. Lausanne, v.136, p.226-230, 2001.
- [29]. VOLZ, K. et al. Formation of silicon carbide and nitride by ECR microwave plasma immersion ion implantation. **NIM B – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. Lausanne, v.141, p. 663-669, 1998.
- [30]. YU, P.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors**. New York: Springer, 2004.
- [31]. VEECO. **Dektak 150 Surface Profiler Operation Manual**. p. 1-5.
- [32]. MAYO, D. W.; MILLER, F. A.; HANNAS, R. W. **Course notes on the interpretation on infrared and raman spectra**. New Jersey: Wiley – Interscience, 2004.
- [33]. PINE, S.H. **Organic chemistry**. Tokyo: Mc Graw-Hill, 1960.
- [34]. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios da análise instrumental**. 5a Ed, Porto Alegre: Bookman, 2002.

- [35]. SCHEINMANN, F. **An introduction to spectroscopy methods for identifications of organic compounds**. Oxford: Pergamon Press, 1970.
- [36]. WILLIAMS, D. H.; FLEMING, I. **Spectroscopic methods in organic chemistry**. London: McGraw-Hill, 1966.
- [37]. GOLDEN, W. G. **Fourier transform infrared spectroscopy**. New York: Academic Press, 1985.
- [38]. TRASFERRETI, B. C.; DAVANZO, C. U. Introduction to the specular reflection – absorption techniques in the infrared. **Química Nova**. São Paulo, v.24, p.99-104, 2001.
- [39]. TURRI, R. et al. Structural and optical properties of chlorinated plasma polymers. **Thin Solid Films**. Amsterdam, v.520, p.1442-1445, 2011.
- [40]. LANDFORD, W. A.; RAND, M. J. The hydrogen content of plasma –deposited silicon nitride. **Journal of Applied Physics**. New York, v.49, p.2473-2477, 1977.
- [41]. MOTA, R. P. **Estudo do processo de deposição e das propriedades estruturais e óticas de filmes poliméricos preparados em plasmas de C₂H₂, C₂H₂-SF₆ e HMDSO**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp, Campinas, 1992.
- [42]. SEAH, M. P.; BRIGGS, D. **Practical surface analysis by auger and x-ray photoelectron spectroscopy**. Chichester: Wiley & Sons, 1992.
- [43]. EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- [44]. BURKARTER, E. **Construção de Imagens por Padrões Hidrofóbicos / Hidrofílicos**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- [45]. Contact Angle Goniometers and Tensiometers. Glossary of Surface Science Terms. Disponível em: <www.ramehart.com/glossary.htm> Acesso em 26/04/2010.
- [46]. SANT'ANA, P. L. **Tratamento a Plasma de Polímeros Comerciais Transparentes**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2009.
- [47]. Ângulo de Contato e Energia de Superfície. Laboratório de Plasmas Tecnológicos. Disponível em: <www.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm> Acesso em: 28/04/2010.
- [48]. HEAVENS, O. S. **Optical Properties of Thin Solid Films**. New York: Dover Publications, 1991.
- [49]. JAVAN, A. The optical properties of materials. **Scientific American**. New York, v.217 p.238-248, 1967.
- [50]. PEREIRA, A. L. **Efeitos Estruturais e Ópticos da Incorporação de Mn em filmes Nanocristalinos de Ga_{1-x}Mn_xAs Preparados por Sputtering**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Bauru, 2008.
- [51]. SERWAY, R. A. **Principles of physics**. 4.ed. New York: Thomson, 2004.
- [52]. HECH, E.; ZAJAC, A. **Optics**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1974.

- [53]. JENKINS, A. J.; WHITE, H. E. **Fundamentals of Optics**. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1957.
- [54]. LEITE, D. M. G. **Filmes de Ga_{1-x}Mn_xN Preparados por Sputtering Reativo**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) Universidade Estadual Paulista - UNESP, Bauru, 2011.
- [55]. CISNEROS, J. I. et al A method for determination of the complex refractive index of non-metallic thin films using photometric measurements at normal incidence. **Thin Solid Films**. Amsterdam, v.100, p.155-167, 1983.
- [56]. TORRES, J.; CISNEROS, J.I. A simple method to determine the optical constants and thickness of Zn_xCD_{1-x} thin films. **Thin Solid Films**. Amsterdam, v.289, p.238-241, 1996.
- [57]. FREEMAN, E. C.; PAUL, W. Optical constantants of rf sputtered hydrogenated amorphous si. **Physical Review B**. New York, v.20, p.716-728, 1979.
- [58].TAUC, J. **Optical properties of solids**. Amsterdam: Abeles, 1972. cap. 5.
- [59]. MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. **Electronic processes in non-crystalline material**. New York: Pergamon Press, 1971.
- [60]. ALLOUCHE, A. Gabedit – A graphical user Interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**. New York, v.32, p.174-182, 2010.
- [61]. STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semi-empirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular Modeling**. NewYork, v.13, p.1173-1213, 2007.
- [62]. STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semi-empirical methods. **Journal of Computational Chemistry**. New York, v.10, p.209-220, 1989.
- [63]. RIDLEY, J.; ZERNER, M. Triplet-states via intermediate neglect of differential overlap - benzene, pyridine and diazines. **Theoretica Chimica Acta**. New York, v.42, p.223-236, 1976.
- [64]. DURRANT, S. F. et al. Stuctural and optical properties of amorphous hydrogenated fluorinated carbon films produced by PECVD. **Thin Solid Films**. Lausanne, v.304, p.149-156, 1997.
- [65]. L. J. BELLAMY. **The infrared spectra of complex molecules**. New York: Wiley & Sons, 1964.
- [66]. INAGAKI, N.; TASAKA, S.; SUZUKI, Y. Surface chlorination of polypropylene film by CHCl₃ plasma. **Journal of Applied Polymer Science**. New York, v.51, p.2131-2137, 1994.
- [67]. HORNAUER, et al. Improvement of the high temperature oxidation resistance of TiAl via ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. Amsterdam, v.148, p.858-862, 1999.
- [68]. ZSCHAU, H. et al. The quantitative role of surface doped fluorine for the improvement of oxidation resistance of TiAl in air. **High Temperature Corrosion and Protection of Materials**. Berna, v.461-464, p.505-512, 2004.
- [69]. FERGUS, J. W. Review of the effect of alloy composition on the growth rates of scales formed during oxidation of gamma titanium aluminide alloys. **Materials Science and Engineering**. Amsterdam, v.A338, p.108-112, 2002.

- [70]. INAGAKI, N. **Plasma surface modification and plasma polymerization**. Lancaster: Technomic, 1996. cap 4.
- [71]. VÁSQUEZ, M. et al. Chlorine dopants in plasma synthesized heteroaromatic polymers. **Polymer**. Amsterdam, v.47, p.7864-7870, 2006.
- [72]. LUZ, J. A. P. et al. Desenvolvimento de eletrodos baseados em compósitos de polipirrol/acetato de celulose. **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Foz do Iguaçu, p.8556-8567, 2006.
- [73]. HIRATSUKA, A.; MUGURUMA, H.; SASAKI, S.; IKEBUKURO, K. A glucose sensor with a plasma-polymerized thin film fabricated by dry processes. **Electronic Analysis**. Santa Fe, v.11, p.1098-1100, 1999.
- [74]. MORALES, J.; OLAYO, M. G.; CRUZ, G. J. Electronic conductivity of pyrrole and aniline thin films polymerized by plasma. **Journal of Polymer Science part B-Polymer Physics**. New York, v.38, p.3247-3255, 2000.
- [75]. DANZER, T.; MARX, G.; RIEDEL, G. Influence of selected process parameters on the deposition of polymer-like amorphous hydrogenated carbon films in glow discharges. **Thin Solid Films**. Amsterdam v.219, p.119-128, 1992.
- [76]. SAH, R. E. et al. Amorphous carbon coatings prepared by high rate plasma deposition from fluorinated benzenes. **Applied Physics Letters**. Chicago v.46, p.739-741, 1985.
- [77]. HOFMANN, W. **Rubber technology handbook**. New York: Smithers Rapra Press, 1989.
- [78]. Informações para anéis O-Ring. O-Ring info. Disponível em: <www.o-ring.info/en/products/by-compound> Acesso em 06/09/2011.
- [79]. EDWARDS. **Active Gauge Controller – Instructions Manual**. p. 1-62.
- [80]. TOKIO HY POWER. **Solid State HF Band Linear Amplifier – Instruction Manual**. p. 1-9.
- [81]. CAMPBELL, D.; WHITIN, J. R. **Polymer Characterization – Physical Techniques**. London: Chapman and Hall, 1991.
- [82]. VG Microtech instruments for Surface Analysis. **Operating manual**. p. 1-10.
- [83]. PERKIN ELMER. **Lambda Spectrometers Hardware Guide**. p.27, 2007.
- [84]. YASUDA, H.; BUMGARNER, B.; MARSH, H. **Plasma Polymerization of Some Organic Compounds and Properties of Polymers**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1976.
- [85]. CZAPLICKA, M.; KACZMARCZYK, B. Infrared study of chlorophenols and products of their photodegradation. **Talanta**. Amsterdam, v.70, p.9-949, 2006.
- [86]. OLIVEIRA, A. S.; ROTTA, C. E.; BON, E. C. Identificação dos produtos da oxidação enzimática de 4 clorofenol por cloroperoxidase de *caldariomyces fumago*. **Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**. Rio de Janeiro, 2003.
- [87]. POMIN, E. **Efeito do tratamento a plasma do politetrafluoroetileno (PTFE) nas suas propriedades eletrostáticas e superficiais**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2011.

- [88]. PELLETIER, J.; ANDERS, A. Plasma-blased ion implantation and deposition: A review of physics, technology, and applications. **IEEE Transactions on Plasma Science**. New Jersey, v.33, p.1944-1959, 2005.
- [89]. AL-RAMADIN, Y. Optical properties of poly (vinyl chloride) / poly (ethylene oxide) blend. **Optical Materials**. Amsterdam, v.14, p.287-290, 2000.
- [90]. MOROSOFF, N.; BUMGARNER, B.; YASUDA, H. Free-radicals resulting from plasma polymerization and plasma treatment. **Journal of Macromolecular Science-Chemistry**. London, v.A10, p.451-471, 1976.
- [91]. DURRANT, S. F. et al. **Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo, v.2, p.510-513, 1991.
- [92]. BEAMSON, E.; BRIGGS, D. **High resolutions XPS of organic polymers**. Chichester: John Wiley & Sons, 1992.
- [93]. WEN, X. Q.; LIU, X. H.; LIU G. S. Improvement in the hydrophilic property of inner surface of polyvinyl chloride tube by DC glow discharge plasma. **Vacuum**. Amsterdam, v.85, p.406-410, 2010.
- [94]. Índice de Refração para PVC. Plastic USA. Disponível em: <www.plasticsusa.com>Acesso em 30/04/2011.

APÊNDICE

Cálculo das constantes ópticas

Os cálculos de n , α (E) e gap óptico, foram feitos com a ajuda da planilha para cálculo de constantes ópticas de filmes, desenvolvida pelo Professor José Humberto Dias da Silva do Laboratório de Filmes Semicondutores da Unesp, Bauru. A metodologia de cálculo desta planilha é baseada no método desenvolvido por Cisneros [55].

Como descrito anteriormente o índice de refração n do filme pode ser calculado a partir dos máximos e mínimos de interferência presentes na região de baixa absorção dos espectros de transmitância UV – Vis - NIR. O cálculo da espessura é obtido através dos valores de n e das distâncias entre os máximos e os mínimos das franjas de interferência.

Portanto, na primeira etapa, os dados de entrada da planilha são: (i) os valores do comprimento de onda, correspondentes aos (ii) valores de transmitância dos máximos e mínimos das franjas de interferência do filme, e os (iii) valores correspondentes de transmitância do substrato para o mesmo comprimento de onda. A Figura A.1 ilustra como tais valores foram obtidos.

A Figura A.2 mostra a planilha desenvolvida para o cálculo de constantes ópticas. Em destaque as colunas que devem ser preenchidas com os dados de entrada descritos acima. Tais valores serão utilizados para o cálculo do índice de refração, n , e da espessura, h . Mais abaixo a Figura A.3 mostra o trecho da planilha que exibe o resultado dos cálculos iniciais, em destaque o valor calculado para n e para h .

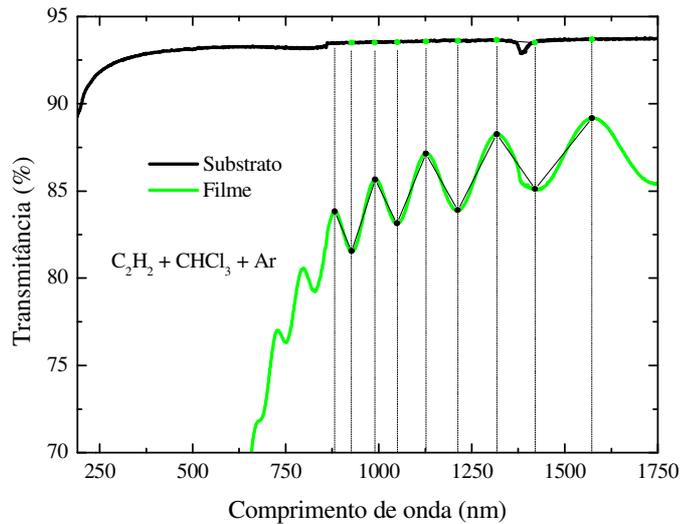


Figura A.1 – Exemplo de determinação dos valores de transmitância do filme / substrato e seus respectivos comprimentos de onda.

6 Cálculo na Região de Baixa Absorção								
7 Amostra:		II		Tempo(min):		45		Quartzo
8 Obs: Dados de entrada em vermelho								Resultados
9 MAXIMOS => LINHAS AMARELAS							minimos=>linhas brancas	
10								
11	NPT	pico	λ (nm)	E(eV)	Texp (%)	n''	Tsubstr (%)	ns
12	1	MAX	1577,0	0,78629	89,246		93,681	1,441E+00
13	2	min	1423,1	0,87135	85,161	1,7354	93,426	1,452E+00
14	3	MAX	1319,7	0,93963	88,256		93,522	1,448E+00
15	4	min	1213,0	1,02226	83,853	1,7744	93,586	1,445E+00
16	5	MAX	1128,6	1,09870	87,171		93,522	1,448E+00
17	6	min	1051,2	1,17965	83,055	1,7979	93,586	1,445E+00
18	7	MAX	990,4	1,25201	85,704		93,522	1,448E+00
19	8	min	928,3	1,33582	81,523	1,8426	93,426	1,452E+00
20	9	MAX	882,4	1,40532	83,916		93,522	1,448E+00

Comprimento de onda

Transmitância experimental

Transmitância do substrato

Figura A.2 – Planilha para cálculo de constantes ópticas – Em destaque as colunas que recebem os dados de entrada para o cálculo de n e h .

Amostra:					0
Resultados Principais:					
h(nm)	Δh (nm)	Δh(%)	Taxa(A/s)		
2410,9	45,4	1,9	8,929		
no	Δno	Δno(%)	ns		
1,627	5,71E-03	0,351	1,447		

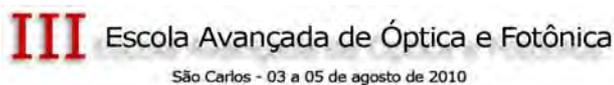
Figura A.3 – Planilha para cálculo de constantes ópticas – Em destaque os valores calculados de n e h .

Na segunda etapa do cálculo das constantes ópticas, os valores calculados de n e h , são utilizados no cálculo de α . Desta vez os dados de entrada são os valores de transmitância do filme e do substrato no intervalo de 3300 a 190 nm, e não apenas nos máximos e mínimos de interferência. A Figura A.4 mostra em destaque as colunas onde estes valores devem ser preenchidos, e também os resultados para α e gap óptico no método de Tauc.

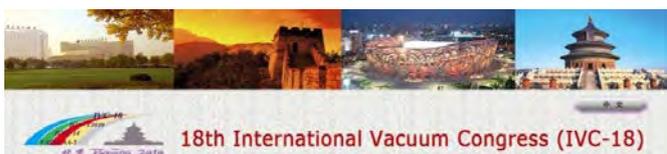
Cálculo Iterativo => Absorção Grande)													
Amostra:													
Parametros de Entrada:													
h(nm)=	2410,9	Em=	7,852	Ed =	12,929								
ns=	1,447												
Resultados:													
	Compr Onda (nm)	Texp (%)	Ts(%)	E(eV)	Coef Abs (cm-1)	Mott-Davis ($\alpha^2 E$) ^{1/2}	n(WD)	k	ϵ_1	ϵ_2	Tauc ($\alpha^2 n^2 E$) ^{1/2}	R(1interf)	
1	3300,0	84,827	92,659	0,376	2,170E+02	9,0	1,628	0,006	2,7	0,01856	11,5	0,05711	
2	3299,0	85,118	92,574	0,376	1,999E+02	8,7	1,628	0,005	2,7	0,01709	11,1	0,05710	
3	3298,0	85,073	93,162	0,376	2,001E+02	8,7	1,628	0,005	2,7	0,01710	11,1	0,05710	
4	3297,0	84,845	92,725	0,376	2,127E+02	8,9	1,628	0,006	2,7	0,01817	11,4	0,05711	
5	3296,0	84,681	92,894	0,376	2,199E+02	9,1	1,628	0,006	2,7	0,01878	11,6	0,05711	
6	3295,0	84,707	92,862	0,376	2,183E+02	9,1	1,628	0,006	2,7	0,01864	11,6	0,05711	
7	3294,0	84,869	92,729	0,376	2,106E+02	8,9	1,628	0,006	2,7	0,01797	11,4	0,05711	
8	3293,0	84,844	92,680	0,377	2,118E+02	8,9	1,628	0,006	2,7	0,01807	11,4	0,05711	

Figura A.4 – Planilha para cálculo de constantes ópticas – Em destaque as colunas que recebem os dados de entrada para o cálculo de α e os respectivos resultados.

Trabalhos apresentados



TURRI, R. G.; SANTOS, R. M.; APPOLINARIO, M. B.; SANT'ANA, P. L.; DURRANT, S.F. Structural and optical properties of amorphous carbonaceous thin films obtained by PECVD with and without plasma ion implantation **Anais da III Escola Avançada de Óptica e Fotônica**. São Carlos, p.23, 2010.



SANTOS, R. M.; TURRI, R. G.; RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C.; SCHREINER, W.; DAVANZO, C. U.; DURRANT, S. F. Structural properties and hardness of amorphous carbonaceous thin films obtained by PECVD and PIID. **Anais do 18th International Vacuum Congress**. Beijing, p.135, 2010.



TURRI, R. G.; SANT'ANA, P. L.; SANTOS, R. M.; ROSSI, D. DURRANT, S. F. Infrared and ultraviolet-visible spectroscopic study of thin films obtained by PECVD of trichloromethane – acetylene - argon mixtures. **Anais do 1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos**. Sorocaba, 2010.



TURRI, R. G.; DAVANZO, C. U.; SCHREINER, W.; DIAS da SILVA, J. H.; APPOLINARIO, M. B.; DURRANT, S. F. Structural and optical properties of chlorinated plasma polymers. **Anais do 38th International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films**. San Diego, 2011.



TURRI, R. G.; DURRANT, S. F. Propriedades estruturais e ópticas de filmes finos a-C:H:Cl obtidos por deposição à vapor químico assistido por plasma e deposição e implantação iônica por imersão em plasma. **Anais da 3ª Reunião Técnica Posmat**. Bauru, 2011.

Artigo Publicado



TURRI, R. G.; DAVANZO, C. U.; SCHREINER, W.; DIAS da SILVA, J. H.; APPOLINARIO, M. B.; DURRANT, S. F. Structural and optical properties of chlorinated plasma polymers. **Thin Solid Films**. Amsterdam, v.520, p.1442-1445, 2011.