

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

Marcelo Borgatto Appolinario

PROPRIEDADES QUÍMICAS E ÓPTICAS DE FILMES DE CARBONO AMORFO
HALOGENADOS PRODUZIDOS POR DEPOSIÇÃO A VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO
POR PLASMA (PECVD) E DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO
EM PLASMA (DIIP)

Sorocaba
2013

Marcelo Borgatto Appolinario

PROPRIEDADES QUÍMICAS E ÓPTICAS DE FILMES DE CARBONO AMORFO
HALOGENADOS PRODUZIDOS POR DEPOSIÇÃO A VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO
POR PLASMA (PECVD) E DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO
EM PLASMA (DIIP)

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

Sorocaba
2013

Appolinario, Marcelo Borgatto.
Propriedades Químicas e Ópticas de Filmes de
Carbono Amorfo Halogenados Produzidos por Deposição à
Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD) e Deposição
e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (DIIIP) /
Marcelo Borgatto Appolinario, 2013.
62 f.

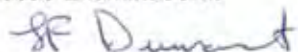
Orientador: Steven Frederick Durrant

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

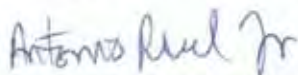
1. Filmes finos. 2. PECVD. 3. PIIID. I.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências.
II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCELO BORGATTO APPOLINARIO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 09 dias do mês de agosto do ano de 2013, às 10:00 horas, no(a) Anfiteatro 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 / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR do(a) Instituto de Física Gleb Wataghin / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. ROGÉRIO VALENTIM GELAMO do(a) Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas / Universidade Federal do Triângulo Mineiro - Uftm, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARCELO BORGATTO APPOLINARIO, intitulado "PROPRIEDADES QUÍMICAS E ÓPTICAS DE FILMES DE CARBONO AMORFO HALOGENADOS PRODUZIDOS POR DEPOSIÇÃO A VAPOR QUÍMICA ASSISTIDO POR PLASMA (PECVD) E DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (DIIP)". 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. ANTONIO RIUL JÚNIOR



Prof. Dr. ROGÉRIO VALENTIM GELAMO

Appolinario, M. B. **Propriedades Químicas e Ópticas de Filmes de Carbono Amorfo Halogenados Produzidos por Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD) e Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (DIIP)**. 2013. 62f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista – UNESP, Sorocaba, 2013.

RESUMO

Neste trabalho, filmes finos amorfos de carbono hidrogenado também contendo bromo foram produzidos por duas técnicas: Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD) e Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (DIIP). As deposições foram feitas em plasmas alimentados com diferentes proporções de bromofórmio (CHBr_3) e acetileno (C_2H_2), variando também o tempo de deposição, a potência de radiofrequência aplicada e a pressão dentro do reator. Para medição de espessura e rugosidade, e molhabilidade, filmes depositados em substratos de vidro foram analisados por perfilometria e goniometria (medidas de ângulo de contato), respectivamente. A estrutura e composição química dos filmes foram examinadas por Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho (IRRAS) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) em amostras depositadas em aço inoxidável polido. Para obter espectros de transmitância no Ultravioleta-visível e infravermelho-próximo, filmes foram depositados em substratos de quartzo. A partir destes espectros e das espessuras dos filmes, propriedades ópticas como o índice de refração, coeficiente de absorção e gap óptico dos materiais foram calculados. Taxas de deposição dos filmes contendo bromo foram tipicamente no intervalo de 33 a 108 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pelo processo de PECVD, e de 13 a 56 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pelo processo de DIIP. Rugosidades entre 24 e 37 nm foram observadas em ambos os métodos. As medidas de ângulo de contato revelaram que os filmes bromados são hidrofóbicos. Espectros IRRAS revelaram a presença de grupos contendo bromo em 1430-1410 cm^{-1} devido à deformação angular de grupos $\text{CH}_2\text{-Br}$ e $\text{CH}_3\text{-Br}$, e em 1210 cm^{-1} também referente à deformação angular de $\text{CH}_2\text{-Br}$ nos filmes produzidos com bromofórmio na alimentação do reator. As análises de XPS comprovaram a incorporação de bromo nos filmes em até 43% (porcentagem atômica) para filmes produzidos em plasmas exclusivamente de CHBr_3 pelo processo de PECVD. O índice de refração diminuiu de 2,38 no filme de C_2H_2 para valores em torno de 1,5 nos filmes produzidos por PECVD, e em torno de 1,8 para os filmes produzidos por DIIP. O gap óptico, calculado por dois métodos diferentes, apresentou valores entre 1,6 e 1,8 eV nos filmes de C_2H_2 produzidos por ambas as técnicas. Os filmes bromados apresentaram gap óptico entre 1,8 e 2,2 eV quando produzidos por PECVD,

já por DIIP ficaram sempre próximos de 1,3 eV.

Palavras-chave: Bromofórmio, Plasma, DIIP, PECVD

Appolinario, M. B. **Chemical and Optical Properties of Halogenated Amorphous Carbon Films Made by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) and Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIIID)**. 2013. 62p. Dissertation (Master Degree on Material Science and Technology). Universidade Estadual Paulista – UNESP, Sorocaba, 2013.

ABSTRACT

In this work, amorphous hydrogenated carbon thin films also containing bromine were produced by two techniques: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) and Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIIID). Depositions were realized in plasmas fed with different proportions of bromoform (CHBr_3) and acetylene (C_2H_2), the parameters deposition time, applied radio frequency power, and reactor pressure were also varied. The film thickness and roughness, and wettability were measured, for films deposited onto glass substrates using perfilometry and goniometry (contact-angle measurements), respectively. Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy (IRRAS) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) were employed to study the chemical structure and composition of films deposited onto polished stainless-steel substrates. Transmission ultraviolet-visible-near infrared spectroscopy (UVS) was used to characterize films deposited onto quartz substrates. From the UVS spectra and film thicknesses, optical properties such as refractive index, absorption coefficient and optical gap were calculated. Bromine-containing film deposition rates ranged from 33 to 108 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ for PECVD, and from 13 to 56 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ for PIIID. Roughnesses of between 24 e 37 nm were observed for both techniques. Contact angle measurements revealed that brominated films are hydrofobic. Characteristic absorptions owing to the presence in the films of bromine-containing groups at 1430-1410 cm^{-1} due to asymmetric bending of $\text{CH}_2\text{-Br}$ e $\text{CH}_3\text{-Br}$ groups, and at 1210 cm^{-1} also due to asymmetric bending of $\text{CH}_2\text{-Br}$ were observed in IRRAS spectra of the brominated films. As confirmed by XPS analyses, bromine was incorporated at up to 43%at in films deposited in CHBr_3 plasmas. The refractive index decreased from 2.38 for plasma-polymerized C_2H_2 film to 1.5 for films produced by PECVD, and to 1.8 for films produced by PIIID. The optical gap, calculated by two different techniques, revealed values between 1.6 and 1.8 eV for the plasma-polymerized C_2H_2 film for both techniques. Brominated films revealed optical gap between 1.8 and 2.2 eV when produced by PECVD and always near 1.3 eV when produced by PIIID.

Key words: Bromoform, Plasma, PIIID, PECVD

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	REVISÃO TEÓRICA.....	10
2.1	Plasma.....	10
2.2	Polimerização a Plasma.....	10
2.3	Ablação.....	11
2.4	Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD).....	12
2.5	Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (DIIP).....	13
2.6	Técnicas de Caracterização.....	13
2.6.1	Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho.....	14
2.6.2	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X.....	16
2.6.3	Perfilometria.....	18
2.6.4	Ângulo de Contato.....	19
2.6.5	Espectroscopia de Transmissão UV-Vis-NIR.....	20
2.7	Propriedades Ópticas.....	21
2.7.1	Índice de refração.....	21
2.7.2	Coeficiente de absorção.....	22
2.7.3	Gap óptico.....	22
2.8	Literatura sobre filmes com bromo.....	23
2.8.1	Tratamento de superfícies com compostos bromados.....	23
2.8.2	Polimerização de filmes com compostos bromados.....	24
3	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	26
3.1	Equipamentos utilizados para deposição.....	26
3.2	Riscos associados ao manuseio de bromofórmio.....	27
3.3	Substratos utilizados.....	28
3.4	Limpeza dos substratos.....	28
3.5	Limpeza com Plasma de Argônio.....	29
3.6	Produção dos filmes por PECVD.....	29
3.7	Produção dos filmes por DIIP.....	29
3.8	Caracterização das Amostras.....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1	Obtenção de filmes a partir de CHBr_3.....	34
4.2	Propriedades de filmes produzidos por PECVD a partir de misturas de CHBr_3 e	

C₂H₂.....	38
4.3 Propriedades de filmes produzidos por DIIP a partir de plasmas de misturas de CHBr₃ e C₂H₂.....	49
5 CONCLUSÕES.....	59
REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Compostos contendo bromo são comumente utilizados para modificação de superfícies e elaboração de filmes finos. Superfícies bromadas alteram significativamente as propriedades dos materiais, permitindo inclusive, que reações de substituição sejam realizadas em seguida¹. No entanto, filmes finos contendo bromo possuem raros estudos divulgados, despertando o interesse para este trabalho.

Neste estudo, filmes finos de carbono amorfo hidrogenado contendo bromo foram produzidos a partir de misturas de bromofórmio (CHBr_3) e acetileno (C_2H_2) pelas técnicas de Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD) e Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (DIIP). Neste trabalho são investigadas as propriedades químicas e ópticas destes filmes. Visando obter maiores concentrações de bromo, diversos experimentos foram realizados variando os parâmetros de deposição, tais como pressão total, potência da radiofrequência aplicada e proporção dos gases e vapores.

Para investigar as propriedades químicas foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho. Espessura e rugosidade dos filmes foram determinadas por perfilometria. A taxa de deposição foi calculada como a razão da espessura pelo tempo de deposição. A molhabilidade da superfície foi obtida através de medições do ângulo de contato de gotas d'água utilizando um goniômetro.

Propriedades ópticas como índice de refração, coeficiente de absorção e gap óptico foram calculadas a partir de dados obtidos por espectroscopia de ultravioleta-visível-infravermelho-próximo.

As literaturas pesquisadas revelam estudos onde o elemento bromo está inserido, porém com um foco na modificação superficial de polímeros para posterior substituição deste elemento por reações de substituição. O ineditismo deste trabalho se caracteriza pelo estudo das propriedades de filmes contendo bromo e sua incorporação definitiva nos filmes produzidos avaliando o grau de incorporação de bromo nestes filmes.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 Plasma

O termo plasma descreve o estado de gás ou vapor ionizado ou parcialmente ionizado, composto de elétrons, íons, átomos e moléculas. Do ponto de vista científico, a matéria pode ser classificada em quatro estados: sólido, líquido, gasoso e plasma. A principal diferença entre eles é a força da ligação entre os elementos constituintes, que são muito fortes nos sólidos, fracas nos líquidos e quase ausentes nos gases. Através do aquecimento de uma substância, seus átomos adquirem mais energia cinética até que ultrapassem a energia de ligação dos átomos, o que leva à mudança de fase do material. Fornecendo energia suficiente as moléculas serão desmembradas em átomos como resultado de colisões entre estas partículas com elevada energia cinética. Em temperaturas suficientemente elevadas cada vez mais átomos possuirão energia cinética suficiente para ultrapassar, através de colisões, a energia de ligação dos elétrons dos orbitais externos, gerando então um gás ionizado ou plasma. A maior parte da matéria existente no universo se encontra na forma de plasma. O sol e as estrelas por exemplo, onde a temperatura pode atingir 100.000 K, são formados essencialmente por plasma. Para temperaturas acima de 10.000 K todas as moléculas e átomos ficam ionizadas^{2,3}. Plasmas considerados frios, ou próximos da temperatura ambiente, podem ser produzidos em laboratório utilizando-se, por exemplo, descargas elétricas em gases ou vapores sob baixa pressão².

Pares íon-elétrons são continuamente gerados pela ionização e destruídos pela recombinação. O impacto dos elétrons leva à ionização e excitação, seguida de relaxamento do átomo causando a emissão de fótons. Esta emissão de fótons é responsável pela descarga luminosa. A coloração da descarga luminosa do plasma varia de acordo com os elementos químicos presentes na reação⁴.

2.2 Polimerização a Plasma

Embora a formação de materiais poliméricos em ambiente de plasma seja costumeiramente chamada de polimerização a plasma, o termo polimerização aplicado à formação dos polímeros comuns não descreve exatamente o processo que ocorre na polimerização a plasma. Os processos convencionais de produção de polímeros comerciais são a polimerização em cadeia, ou poliadição, e a polimerização por mecanismos em etapas,

ou policondensação. Na polimerização por policondensação a mesma reação química é repetida diversas vezes para a produção do polímero. Na polimerização por poliadição uma longa cadeia molecular é formada por uma série de reações em curto espaço de tempo². Em ambos os casos várias unidades repetitivas ou similares estão ligadas na cadeia principal por ligações intramoleculares fortes, formando as macromoléculas. Entre as moléculas são gerados dipolos elétricos, ou seja, as ligações intermoleculares são fracas. O somatório de várias ligações do tipo van der Waals torna possível a formação de sólidos.

O processo de polimerização a plasma é devido à fragmentação dos monômeros utilizados, gases ou vapores à baixa pressão, pela ação dos elétrons acelerados pelo campo magnético aplicado. Energia é transferida do campo magnético para os elétrons livres, que colidem com as moléculas, eletrodos e superfícies. As colisões inelásticas dos elétrons com as moléculas resultam na geração de mais elétrons livres, bem como de íons, radicais livres e moléculas em estados excitados. Todos os fragmentos são altamente reativos com as superfícies expostas ao plasma e com outros fragmentos. Os fragmentos se recombinaem no plasma pela reação de radicais livres, resultando na polimerização de materiais não convencionais com diversas ligações cruzadas e estruturas amorfas, diferindo dos polímeros convencionais que possuem cadeias longas e definidas⁵.

2.3 Ablação

As espécies presentes no plasma podem não apenas se recombinar polimerizando filmes finos como também podem remover espécies da superfície da amostra no processo denominado ablação. A ablação pode ocorrer por dois processos: ablação física, também conhecida como *sputtering*, e ablação química, também conhecida como *etching*².

O *sputtering* de materiais em plasmas de gases inertes, por exemplo de Argônio, é um processo típico de ablação física. O íon de Argônio ao se chocar com a superfície da amostra transfere energia deslocando da estrutura cristalina o átomo com o qual se chocou, este por sua vez transfere energia para o átomo vizinho. O processo de transferência de energia é encerrado quando um átomo é ejetado da superfície do material para a fase gasosa². A Figura 1 ilustra o processo de ablação física.

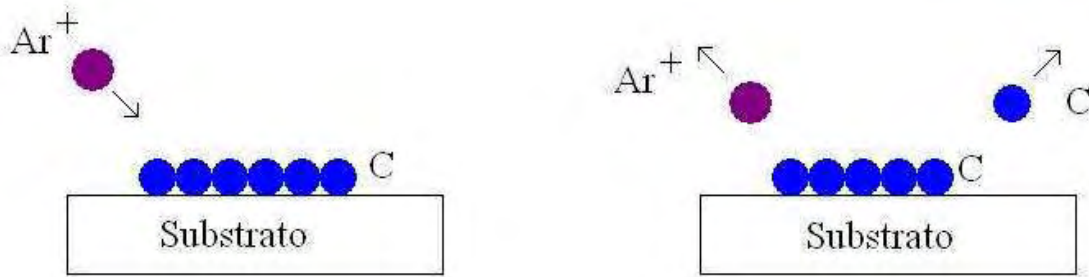


Figura 1 – Ilustração do processo de ablação física.

O *etching* é resultado da reação química entre o fragmento existente no plasma que colide com a superfície da amostra, se liga com um elemento da superfície e remove-o retornando para a fase gasosa². A Figura 2 ilustra o processo de ablação química.

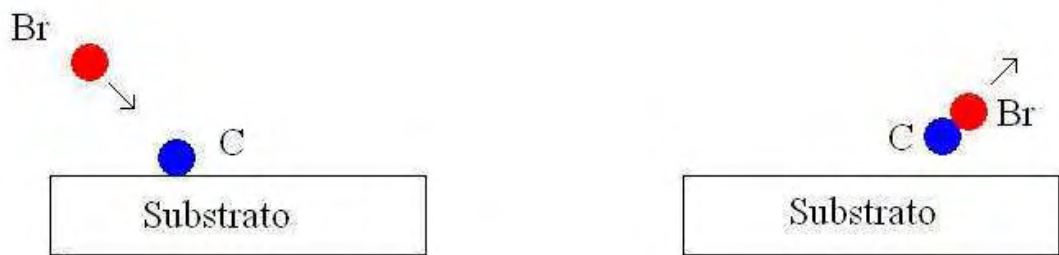


Figura 2 – Ilustração do processo de ablação química.

Em ambos os processos de ablação, os elementos removidos retornam à fase gasosa, podendo se recombinar com os demais fragmentos, podem ser polimerizados ou removidos pela bomba de vácuo.

2.4 Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD)

A Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma (em inglês PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) é um processo utilizado para a produção de filmes finos contendo compostos orgânicos ou inorgânicos.

Estudos recentes mostraram o uso de PECVD para polimerização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado contendo bromo, ou para tratamento de superfícies incorporando bromo nos substratos tratados^{6, 7, 8, 9, 10}.

Filmes finos produzidos por PECVD apresentam propriedades específicas: são livres de *pinholes*, possuem alta adesão a diversos tipos de materiais dos substratos, aderindo a

materiais cerâmicos, polímeros ou ligas metálicas, e apresentam alto grau de entrelaçamento (ligações cruzadas)⁵.

Reatores para o processo de PECVD são geralmente compostos de uma câmara de vácuo contendo dois eletrodos internos, sendo a amostra posicionada sobre o eletrodo inferior. A potência de radiofrequência é aplicada em um dos eletrodos enquanto o segundo eletrodo é aterrado.

A geometria dos reatores pode variar da descrita acima com relação a posição e formato de eletrodos, da câmara de vácuo, da entrada dos gases, frequência e potência de radiofrequência, e também do tipo da fonte de radiação. Todos estes parâmetros influenciam nos resultados obtidos e comparações entre diferentes laboratórios, ou reatores, podem apresentar resultados divergentes⁵.

2.5 Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (DIIIP)

A Implantação Iônica por Imersão em Plasma (em inglês PIII – Plasma Immersion Ion Implantation) consiste em aplicar pulsos negativos de alta tensão, de 1 a 100 kV, na amostra que se encontra imersa em plasma. A tensão aplicada afasta os elétrons da amostra e acelera os fragmentos de íons positivos do plasma para a amostra promovendo a implantação destes íons. Este processo se mostra vantajoso quando comparado com a Implantação Iônica convencional por feixes iônicos, pois atua em toda a superfície da peça tratada, independentemente do seu formato, podendo ser totalmente irregular. A Implantação Iônica por feixes trabalha com bombardeamento iônico unidirecional e requer a movimentação da peça para atingir toda a sua superfície, esta necessidade é eliminada quando a peça está imersa em plasma¹¹.

A Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (em inglês PIIID – Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition) ocorre quando no plasma existem fragmentos possíveis de recombinação e que possam resultar na formação de um filme fino. Inicialmente, a implantação iônica ocorre no substrato e com o crescimento do filme a implantação iônica passa a ocorrer no filme depositado alterando suas propriedades como estrutura, composição e taxa de crescimento¹¹.

2.6 Técnicas de Caracterização

Neste trabalho a caracterização da estrutura e composição química dos filmes foram

analisadas por IRRAS e XPS. A espessura dos filmes foi medida através de perfilometria. A molhabilidade foi verificada com um goniômetro para medição do ângulo de contato. As propriedades ópticas foram calculadas a partir de dados obtidos por espectroscopia de ultravioleta-visível-infravermelho-próximo. Nesta seção estas técnicas são detalhadas.

2.6.1 Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho

A espectroscopia vibracional é uma técnica de análise da estrutura molecular examinando a interação entre uma radiação eletromagnética e seu efeito no estado vibracional das moléculas. Destaca-se como radiação eletromagnética a luz infravermelha¹². A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de 12800 a 10 cm⁻¹ aproximadamente¹⁴. A faixa mais utilizada, compreendida entre 4000 a 400 cm⁻¹, é a região do infravermelho próximo¹³.

Moléculas em sólidos estão em constante vibração no seu estado de equilíbrio, exceto na temperatura de zero absoluto (-273,15 °C), quando, teoricamente, é cessado o movimento das partículas. Quando uma molécula é irradiada com energia eletromagnética dentro da faixa do infravermelho, uma frequência particular coincidirá com a frequência vibracional natural da molécula provocando sua excitação. Quando excitada por esta frequência, a intensidade da radiação nesta frequência será reduzida (absorvida) no espectro de infravermelho, enquanto a molécula será movida para um estado vibracional de maior energia¹².

No entanto, nem todas as ligações de uma molécula são capazes de absorver energia infravermelha, mesmo que a frequência seja idêntica à frequência natural de vibração da molécula. Apenas ligações que apresentam um momento dipolo são capazes de absorver radiação infravermelha, a ligação deve apresentar um dipolo elétrico que esteja alternando na mesma frequência da radiação incidente para que ocorra transferência de energia. Ligações simétricas, como H₂ ou Cl₂, não absorvem radiação infravermelha¹³.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em duas categorias: de estiramentos e de deformações angulares. Uma vibração de estiramento altera a distância entre dois átomos ligados, enquanto a vibração angular modifica o ângulo de ligação entre os átomos¹⁴. A Figura 3 representa os vários tipos de vibrações possíveis.

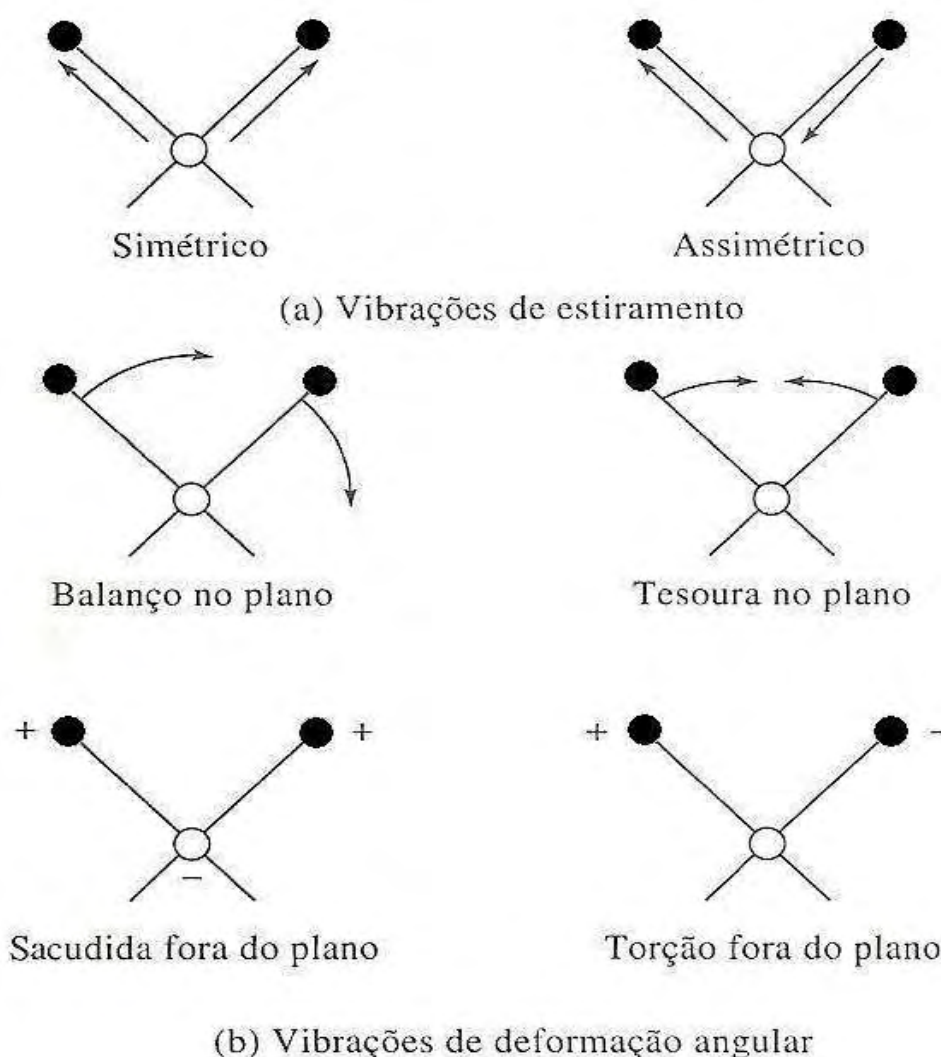


Figura 3 – Representação gráfica dos principais tipos de vibrações moleculares¹⁴.

A Espectroscopia de Infravermelho é a técnica mais utilizada atualmente para caracterização estrutural de filmes finos pois dispensa cuidados especiais na sua execução, não é destrutiva, e permite análises rápidas. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) é a técnica na qual o método da Transformada de Fourier é utilizado para obter um espectro de infravermelho em toda a faixa de comprimento de onda simultaneamente, difere do método dispersivo, pois este cria um espectro coletando sinais a cada número de onda separadamente. A técnica FTIR consiste em dividir o feixe de luz infravermelha em dois, onde um será refletido por um espelho fixo, e outro por um espelho móvel, criando uma diferença no caminho óptico entre os dois feixes, gerando um interferograma. A Transformada de Fourier é necessária para transformar o interferograma em espectro de infravermelho. Um computador equipado com FTIR constrói um espectro de infravermelho utilizando um algoritmo de Transformada de Fourier rápida reduzindo substancialmente o tempo de cálculo¹².

A vantagem do FTIR é que o interferograma é adquirido em menos de um segundo. Deste modo é possível coletar centenas de interferogramas da mesma amostra e acumulá-los na memória do computador. Quando a Transformada de Fourier é executada nos interferogramas acumulados obtém-se um espectro com uma melhor relação sinal/ruído¹³.

Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho (em inglês IRRAS – Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy) consiste na utilização de substratos refletor e polidos, onde o filme é depositado sobre a superfície polida. A radiação é emitida na direção do filme atravessando-o e é refletida pela superfície polida atravessando o filme novamente e então encaminhada ao detector. A desvantagem desta técnica é que o espectro apresenta mais ruído do que o espectro de transmissão¹².

A Figura 4 ilustra um exemplo de espectro de infravermelho no qual a intensidade da radiação infravermelha transmitida é apresentada em função da frequência em número de onda.

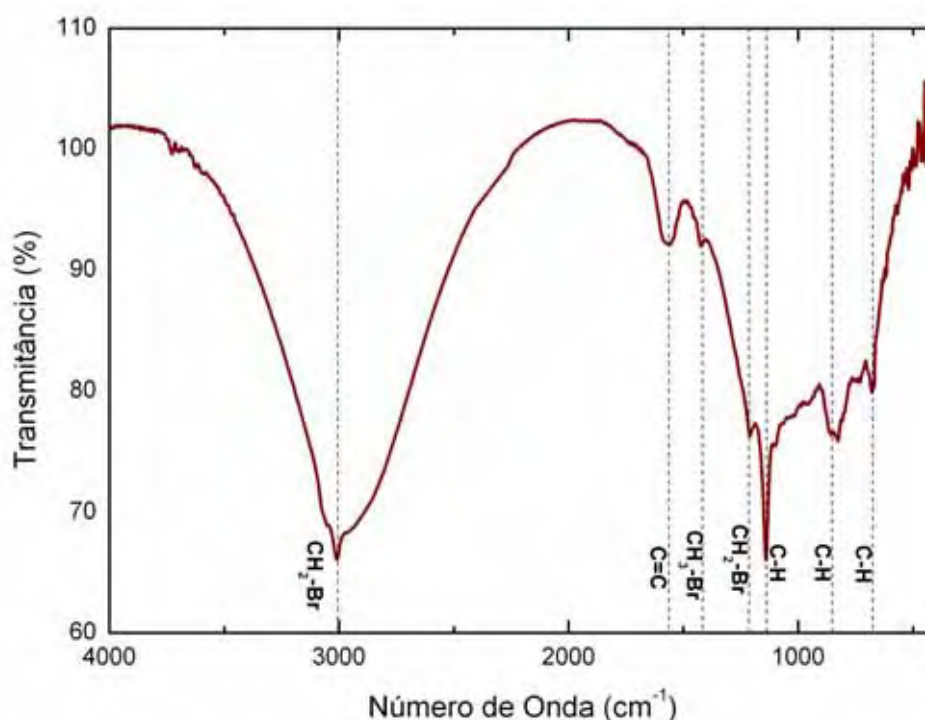


Figura 4 – Espectro de absorção no infravermelho obtido pela técnica IRRAS para um filme produzido por PECVD a partir de uma mistura de compostos contendo CHBr_3 e C_2H_2 .

2.6.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

A técnica de XPS (do inglês, X-ray Photoelectron Spectroscopy), que é também

conhecido como Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ou ESCA, do inglês – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), utiliza elétrons característicos emitidos de um sólido para análise elementar. Estes elétrons exibem níveis energéticos característicos revelando a natureza dos elementos químicos na amostra examinada. Fotoelétrons só podem ser emitidos da camada mais superficial da amostra, até uma profundidade de 10 nm, devido à sua baixa energia¹².

A espectroscopia eletrônica consegue identificar quase todos os elementos da tabela periódica, excetuando apenas hidrogênio (H) e hélio (He). Fornece uma análise quantitativa sobre a composição atômica da amostra e o estado de oxidação dos compostos examinados¹⁴.

No XPS a amostra sólida é irradiada com um feixe de fótons de raios-X, o impacto deste feixe na superfície da amostra resulta na emissão de elétrons em todas as direções¹⁴. O fotoelétron de raio-X é o elétron ejetado do caroço quando um átomo absorve um fóton de raio-X¹². A Figura 5 ilustra o processo de emissão de fotoelétrons.

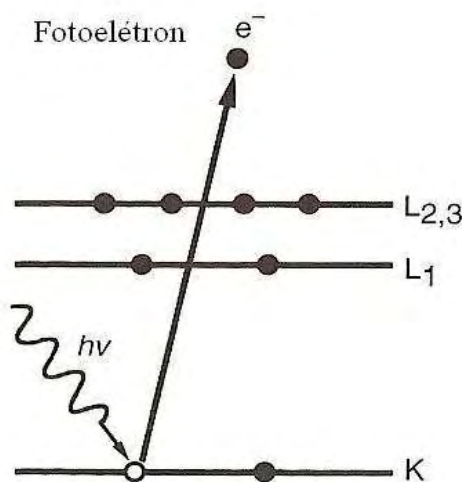


Figura 5 – Processo de emissão de fotoelétrons de um orbital K.

Fótons de raios-X com valores de energia conhecidos $h\nu$, atingem a amostra removendo um elétron de um orbital do átomo. A energia cinética E_c do elétron é medida pelo espectrômetro, sendo em seguida calculada a energia de ligação E_b do elétron removido conforme a equação

$$E_b = h\nu - E_c - \emptyset \quad (1)$$

sendo, $\emptyset$ a função trabalho do espectrômetro + amostra, $h\nu$ a energia do feixe de raios-X, onde h é a constante de Planck, e ν a frequência do feixe^{12, 14}.

A energia de ligação de cada elétron é característica para cada átomo e orbital do qual o elétron foi ejetado. Esses valores são usados para identificar quais elementos químicos estão

presentes na amostra. Fotoelétrons são ejetados de diferentes orbitais, resultando em diferentes picos no espectro de XPS, sendo identificados pelo símbolo do elemento químico juntamente com a identificação de qual camada o elétron foi ejetado¹². A Figura 6 ilustra um espectro de varredura de XPS.

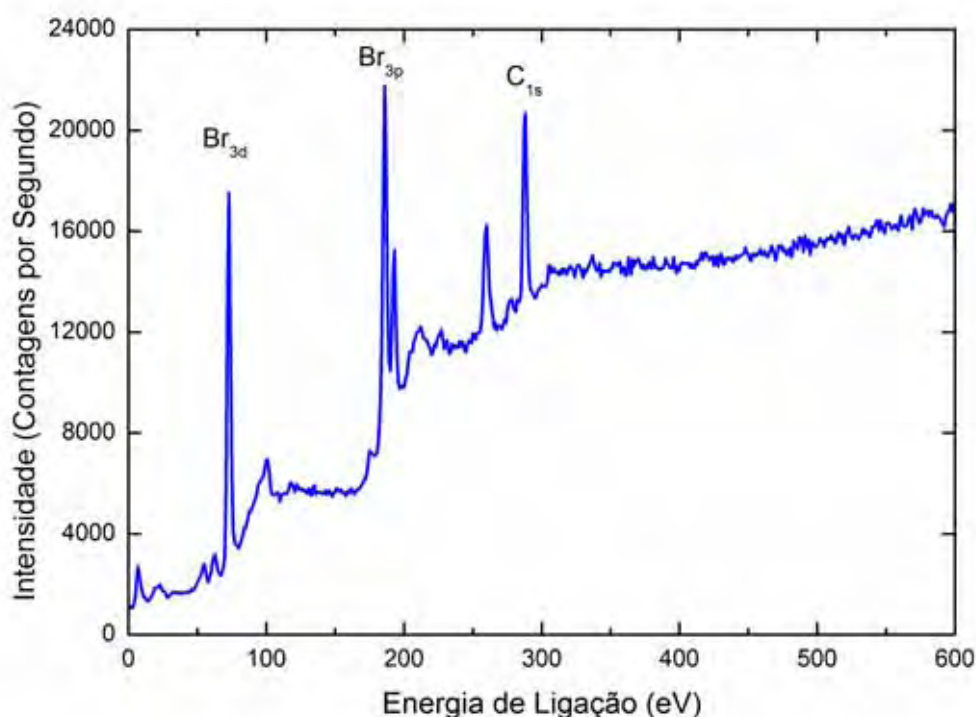


Figura 6 – Espectro de varredura de XPS para um filme produzido por PECVD a partir de uma mistura de compostos contendo CHBr_3 e C_2H_2 .

2.6.3 Perfilometria

O Perfilômetro é um equipamento projetado para medições de espessura e rugosidade de superfícies. Para a medição da espessura, a amostra deve conter um degrau, este degrau foi criado com a utilização de uma máscara no substrato de vidro durante a polimerização do filme, a qual foi removida após a deposição, exibindo assim um degrau bem definido.

Este equipamento conta com uma ponteira de diamante de aproximadamente 10 μm de diâmetro, a qual se desloca horizontalmente sobre a superfície da amostra. Ao atingir o degrau, esta ponteira se desloca verticalmente, e este movimento é convertido por um transdutor elétrico que envia sinais amplificados para um computador. O computador exibe um gráfico da varredura executada com informações sobre a espessura do filme e rugosidade¹⁵.

Com o valor da espessura do filme é possível calcular a taxa média de deposição R através da relação:

$$R = h / t \quad (2)$$

onde, h é a espessura medida, e t é o tempo de deposição.

2.6.4 Ângulo de Contato

O ângulo de contato Θ é definido como o ângulo entre o substrato e a tangente da interface vapor-líquido de uma gota depositada sobre a amostra⁵.

Define-se como molhabilidade a propriedade de interação entre o filme e um líquido em contato com o mesmo. Quando ocorre o espalhamento da gota sobre o filme e o ângulo de contato se aproxima de 0° entende-se que o filme tem grande afinidade com o líquido, podendo ser considerado hidrofílico. Entretanto, na maioria dos casos a gota tende a adquirir um formato esférico aumentando o ângulo de contato¹⁶. Para ângulos maiores que 90° o filme é considerado hidrofóbico devido a sua baixa interação com o líquido. A Figura 7 ilustra diferentes possibilidades de ângulos de contato.

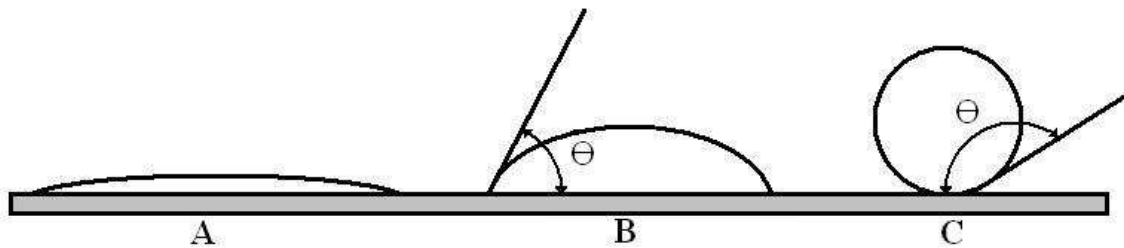


Figura 7 – Ilustração do comportamento da molhabilidade em três situações, (A) filme hidrofílico, (B) parcialmente hidrofílico e (C) filme hidrofóbico.

A equação de Young é utilizada para explicar o equilíbrio das forças atuantes em uma gota sobre uma superfície sólida:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \Theta \quad (3)$$

onde, γ_{sv} é a tensão superficial na interface entre o sólido e o ambiente, γ_{sl} é a tensão superficial na interface entre o sólido e o líquido, γ_{lv} é a tensão superficial na interface entre o líquido e o ambiente e Θ é o ângulo de contato¹⁶. Para que o equilíbrio seja atingido, o somatório das forças deve ser igual a zero, conforme ilustrado na Figura 8.

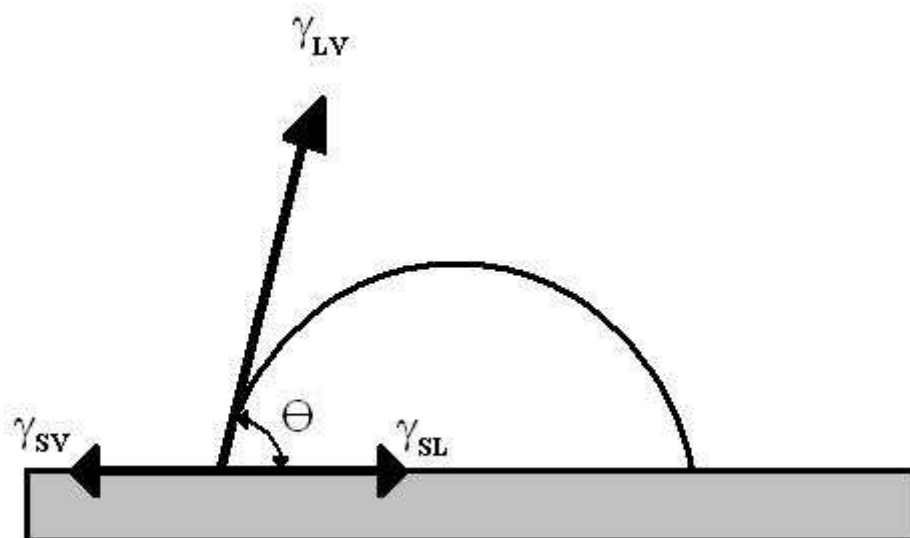


Figura 8 – Ilustração do ângulo de contato e tensões atuantes.

2.6.5 Espectroscopia de Transmitância UV-Vis-NIR

A Espectroscopia de Transmitância UV-Vis-NIR (em inglês *Ultraviolet - Visible - Near InfraRed*), é uma técnica, onde se analisa a passagem através da amostra de radiação eletromagnética que compreende as faixas de radiação ultravioleta, da luz visível e radiação próxima ao infravermelho.

Conforme pode ser visto na Figura 9, o espectro de radiação eletromagnética abrange uma larga faixa, desde os raios Gama, com comprimentos de onda da ordem de 10^{-12} m, passando pelos raios-X, ultravioleta, luz visível, infravermelho, microondas, até as ondas de rádio com comprimentos de onda superiores a 10^3 m¹⁷.

A radiação ultravioleta abrange ondas com comprimento de 15 a 400 nm, no entanto, para estudos de transmitância é utilizada a faixa de 190 a 400 nm. A luz visível abrange ondas com comprimento de 400 a 700 nm. O infravermelho abrange ondas com comprimento de 700 nm a 1 mm, sendo considerado o infravermelho próximo de 700 a 3300 nm.

Quando um material transparente recebe radiação, uma porção desta é absorvida pelo material, e a radiação residual promoverá um espectro com vales, chamado de espectro de absorção¹³.

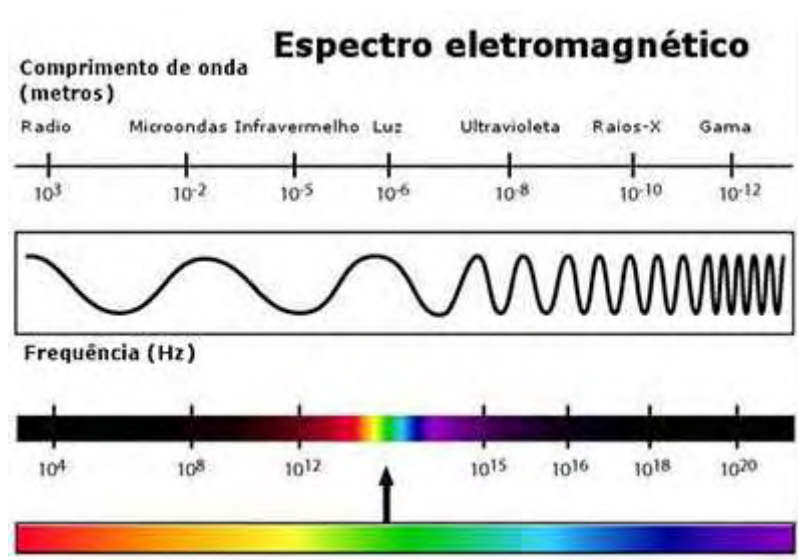


Figura 9 – Espectro da radiação eletromagnética

Espectrofotômetros utilizam normalmente lâmpadas de deutério para emitir radiação na região do ultravioleta e lâmpadas de tungstênio para emissão de radiação visível e infravermelho próximo. O monocromador funciona como um divisor de comprimento de onda para que a amostra seja atingida por diferentes comprimentos de onda, nanômetro por nanômetro, e os resultados sejam registrados um a um pelo computador até que a varredura esteja completa¹³.

As amostras devem ser transparentes ao tipo de radiação aplicada. Para espectros apenas da região visível, substratos de plástico ou vidro podem ser utilizados. Entretanto, para a região ultravioleta o ideal é que as amostras sejam de quartzo, pois este não absorve radiação ultravioleta¹³.

2.7 Propriedades Ópticas

2.7.1 Índice de refração

Toda luz irradiada em materiais transparentes sofre uma diminuição na sua velocidade ao atravessá-los, esse fenômeno é chamado de refração. O índice de refração n pode ser calculado por,

$$n = c / v \quad (4)$$

onde, c é a velocidade da luz no vácuo ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), e v a velocidade da luz no material¹⁷. Observa-se que o índice de refração será sempre maior que 1 visto que há redução de

velocidade dentro do material.

No entanto, para calcular o índice de refração neste trabalho a equação acima não foi aplicada devido a dificuldade em determinar a velocidade que a luz atravessa um determinado material. Utilizou-se então o método fornecido por Torres¹⁸ e Cisneros¹⁹ que calcula o índice de refração a partir de dados obtidos em espectros de UV-Vis-NIR.

2.7.2 Coeficiente de absorção

A radiação luminosa é absorvida pelos materiais não-metálicos de duas maneiras, por polarização eletrônica ou por transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução. A polarização eletrônica ocorre somente em frequências de radiação eletromagnética próximas da frequência de relaxação dos átomos do material não-metálico. A transição eletrônica de um elétron da banda de valência para a banda de condução ocorre devido a absorção de um fóton de luz criando um elétron livre na banda de condução e um buraco na camada de valência¹⁷.

Cada material possui um coeficiente de absorção específico, variando em função do comprimento de onda incidente e espessura do material. O coeficiente de absorção α é calculado conforme a equação

$$\alpha = -\left(\frac{1}{h}\right) \cdot \ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) \quad (5)$$

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

2.7.3 Gap óptico

Para cálculo do gap óptico neste trabalho foram adotados três métodos: E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} . Os métodos E_{03} e E_{04} foram utilizados por Freeman e Paul²⁰ para calcular as constantes ópticas de filmes finos de silício hidrogenado utilizando o gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton, o qual é traçado a partir dos valores obtidos no espectro de UV-Vis-NIR. O espectro UV-Vis-NIR nem sempre permite o cálculo de α com esses valores. Nestes casos, E_{03} ou E_{04} , ou ambos, não podem ser calculados. Para E_{03} o valor do gap óptico é correspondente ao valor da energia do fóton onde o coeficiente de absorção α equivale a 10^3 cm^{-1} . Para E_{04} o valor do gap óptico é correspondente ao valor da energia do fóton onde o

coeficiente de absorção α equivale a 10^4 cm^{-1} .

O método de Tauc²¹ consiste na elaboração do gráfico de $\sqrt{\alpha n E}$ em função da energia do fóton E , onde n é o índice de refração. Caso o gráfico apresente uma região linear, sobre esta será traçada uma linha até o eixo da energia do fóton, o valor neste ponto de interseção é o valor do gap óptico E_{Tauc} . Porém não são todos os filmes que exibem uma região linear no gráfico, nestes casos E_{Tauc} não pode ser calculado.

2.8 Literatura sobre filmes com bromo

Esta seção apresenta o resultado da pesquisa bibliográfica realizada sobre modificações de superfícies e polimerização de filmes finos com compostos bromados.

2.8.1 Tratamento de superfícies com compostos bromados

Chanunpanich et al.¹ modificaram a superfície de películas de polietileno (PE) com o objetivo de utilizar estas películas bromadas para consequentes reações de substituição. O PE é um dos polímeros comerciais mais interessantes, e a modificação das suas propriedades superficiais é muito desejável.

Películas de polietileno de baixa densidade (PEBD) foram fabricadas pela prensagem de *pellets* a 120°C sobre filmes de poliaramida previamente limpos com acetona. Estas películas foram expostas a vapor de Br_2 por aproximadamente 0,7 s, seguida de irradiação UV por 30 s. Na sequência, as películas tratadas foram lavadas com água destilada, secas com vapor de nitrogênio e mantidas sob vácuo por 24 h para remoção de Br_2 e HBr absorvidos. Este ciclo de exposição chegou a ser repetido até três vezes.

Notou-se que o ângulo de contato diminuiu após o primeiro ciclo e manteve-se estável com sucessivas repetições. O ângulo de contato do PE passou de 100° para aproximadamente 90° após o tratamento.

As análises de XPS revelaram a presença de bromo, carbono e oxigênio. A presença de bromo indica que o tratamento foi eficaz na sua incorporação. Ficou evidenciado que a repetição dos ciclos de bromação é acompanhada do alargamento dos picos de bromo, sendo então divididos em dois picos centrados em 70,4 e 68,4 eV. As razões O/C e $\text{Br}_{70,4}/\text{C}$ são praticamente constantes com o aumento do número de ciclos de exposição, no entanto, a razão $\text{Br}_{68,4}/\text{C}$ aumenta a cada ciclo de exposição.

Os filmes produzidos foram então submersos em diversos compostos orgânicos

aromáticos para reações de substituição. Comprovadamente, as superfícies de PE foram modificadas com a incorporação de bromo e a substituição superficial com núcleos de tiolato foi facilmente executada. A bromação ocorreu com uma média de 4,7% de bromo incorporado na superfície, as reações de substituição atingiram um ganho de 41,5%.

Wettmarshausen et al.⁷ estudaram a modificação da superfície de polipropileno (PP) através de plasmas gerados com diversos compostos contendo bromo. O procedimento foi realizado em um reator cilíndrico, com eletrodos internos, com a potência de rádiofrequência variando de 10 a 300 W, na frequência de 13,56 MHz no modo pulsado ou contínuo, sendo variado também o tempo de tratamento entre 2 e 600 s. Após o tratamento as amostras foram submetidas a análises de XPS que revelaram a incorporação de bromo até uma razão de 40 Br/100 C (razão atômica), revelando grupos C-Br na superfície das amostras de PP.

Com foco na mudança da funcionalidade da superfície, reações químicas foram utilizadas com diversos produtos químicos para substituir as ligações C-Br por outras mais seletivas, atingindo uma substituição de 80% dos elementos de bromo incorporados na superfície.

2.8.2 Polimerização de filmes com compostos bromados

Theobald et al.⁶ depositaram filmes finos dopados com bromo a partir de plasmas de bromoetano (C_2H_5Br) sobre cápsulas orgânicas (CH_x) contendo uma mistura Deutério-Trítio (DT) visando o controle da opacidade das cápsulas para evitar o pré-aquecimento de DT por raios-X. As amostras foram posicionadas abaixo da região do plasma, na pós-descarga. A potência de rádiofrequência utilizada foi de 40,68 MHz. Os gases foram admitidos pela parte superior do reator, a excitação do plasma ocorreu na região central do mesmo, e as amostras eram posicionadas no fundo. A taxa média de deposição foi alta quando a vazão de bromoetano foi pequena, diminuindo com o aumento da vazão. Este fenômeno foi atribuído ao *etching* causado pelo bromo e à diminuição da densidade eletrônica no plasma devido à alta eletronegatividade do bromo. O *etching* também provocou o aumento da rugosidade dos filmes.

Análises de FTIR revelaram bandas de absorção em 2900 cm^{-1} atribuída a ligação C-H, em $1370\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ atribuídas à ligação C-C, em 1600 cm^{-1} atribuída à ligação C=C, e uma pequena banda de absorção em 1250 cm^{-1} atribuída à ligação C-Br. A deconvolução do pico C_{1s} das análises de XPS revelou uma contribuição maior em 287,3 eV devido aos átomos de oxigênio ligados com átomos de carbono. Os átomos de bromo são mais eletronegativos (2,7)

do que os átomos de carbono (2,5), então uma contribuição das ligações C-Br seria confundida com a contribuição da ligação C-O. Este resultado confirmou a análise de FTIR. Com a utilização das duas técnicas ficou determinado que as ligações C-Br são do tipo covalente.

As análises dos espectros de UV identificaram uma mudança na queda de transmissão dos materiais que ocorre nos menores comprimentos de onda, esta queda ocorre em comprimentos de onda maiores quando bromo é incorporado, o que implica em variação do gap óptico. Coberturas sem bromo possuem gap óptico de 2,76 eV, filmes contendo bromo tiveram seu gap óptico calculado em 2,14 eV. Segundo o autor, isto é explicado pela degeneração das bandas de condução e valência o que induz uma diminuição do gap óptico.

Este estudo possui alguns pontos em comum com o presente projeto de mestrado no que se refere a formação de filmes com bromo incorporado e o estudo de propriedades químicas e ópticas.

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos utilizados para deposição

Para a produção dos filmes por PECVD foi utilizado um conjunto de equipamentos contendo: reator, bomba de vácuo, sistema de monitoramento da pressão, válvulas para injeção dos vapores ou gases, fonte de radiofrequência e casador de impedância. Para a produção dos filmes por DIIP além dos equipamentos já citados também foi necessária uma fonte de alta tensão e um osciloscópio para monitoramento.

O reator é composto de uma câmara cilíndrica fabricada em aço inoxidável AISI-304 com um volume interno de aproximadamente 6 litros. Possui na parte frontal uma janela de vidro para inspeção e acompanhamento da deposição, na parte traseira conta com uma conexão para o sensor de pressão, e na tampa é fixado o eletrodo superior (catodo) pelo qual os gases são inseridos no reator. Os eletrodos, também fabricados de aço inoxidável AISI-304, são planos e paralelos, com aproximadamente 10 cm de diâmetro cada, sendo o eletrodo inferior (anodo) utilizado como porta-amostra. O eletrodo superior é conectado à fonte de radiofrequência. No processo de PECVD o eletrodo inferior é aterrado, enquanto que no processo de DIIP o eletrodo inferior recebe os pulsos de alta tensão.

A bomba de vácuo é conectada na base do reator para evacuação da câmara. Foi utilizada uma bomba rotativa de palhetas, com capacidade de bombeamento de $18\text{m}^3\text{h}^{-1}$, fabricante Edwards, modelo E2M18.

O sistema de monitoramento da pressão é composto por um sensor de pressão e um indicador de pressão digital. O sensor de pressão utilizado, fabricante MKS, modelo Baratron, é do tipo membrana capacitiva, onde a pressão presente na câmara pressiona uma membrana, que é a interface do sensor com o sistema, o deslocamento desta membrana é convertido em sinais eletrônicos e enviados para o indicador de pressão. O indicador de pressão, fabricante MKS, modelo PDR2000, exibe em valores reais a pressão detectada pelo sensor. O mesmo pode ser configurado para exibir a pressão em Torr, em Pa, ou em mBar.

Para injeção dos gases ou vapores foram utilizadas válvulas do tipo agulha, fabricante Edwards, modelo LV10K. Este tipo de válvula é adequado para fornecer um controle preciso da baixa vazão do gás dentro do reator. Seu funcionamento consiste na passagem do fluido por um orifício, sendo o fluxo regulado por um obturador cônico que conforme a regulação manual vai obstruindo a passagem do gás reduzindo seu fluxo.

A fonte de radiofrequência é o equipamento responsável pela excitação dos gases e

vapores. Foi utilizada uma fonte de rádiofrequência do fabricante Tokyo Hy-Power, modelo RF-300, a mesma opera na frequência de 13,56 MHz e pode ser ajustada na faixa de 0 a 300 W com ajuste manual. Para regulagem da potência refletida foi utilizado um casador de impedâncias, fabricante Tokyo Hy-Power., modelo MB-300.

A fonte de alta tensão utilizada, fabricante GBS Elektronik, modelo RUP6-20, fornece pulsos de tensão negativa variando de 0 a 20 kV, com frequência variável de 0 a 3000 Hz, e tempo de duração dos pulsos de 1 a 100 μ s. Para monitoramento destes parâmetros foi utilizado um osciloscópio, fabricante Tektronics, modelo 2014, o qual exibe em sua tela um gráfico da onda gerada pela fonte. A Figura 10 apresenta uma foto destes equipamentos.



Figura 10 – Fonte de alta tensão, fabricante GBS Elektronik, modelo RUP6-20, e osciloscópio, fabricante Tektronics, modelo 2014.

3.2 Riscos associados ao manuseio de bromofórmio

O bromofórmio é uma substância muito perigosa, e pode causar sérios danos à saúde. Trata-se de um produto tóxico por inalação e irritante aos olhos e pele. Para seu manuseio foram utilizados Equipamentos de Proteção Individuais (EPI) como máscara semi-facial para inalação de vapores, fabricante 3M, modelo 6200, com filtros contra vapores orgânicos, fabricante 3M, modelo 6001, e óculos de proteção contra vapores, fabricante 3M, modelo Splash Goggle Gear. Luvas foram utilizadas sempre que o produto foi manuseado no seu estado líquido, evitando qualquer forma de contato. Além dessas proteções, foi mantida uma renovação constante no ar do ambiente através de exaustores. Como todas estas medidas visam a proteção individual, os experimentos foram realizados sempre nos finais de semana e feriados, quando não havia expediente no laboratório, evitando expor outras pessoas aos

produtos manuseados.

Como este produto é muito agressivo, o ideal é dispor de um reator exclusivamente para trabalho com este produto, evitando contaminações nos experimentos realizados com esta finalidade e também evitando contaminar outros experimentos com fragmentos de CHBr_3 . Observamos que a agressividade do produto degradou diversos componentes de vedação do reator e válvulas de admissão do vapor, obrigando a substituição destes componentes para continuidade dos estudos.

3.3 Substratos utilizados

Os substratos foram escolhidos conforme o tipo de análise a ser efetuada. Para cada método de caracterização é exigido um material diferente para o substrato. Todos os substratos foram produzidos no mesmo tamanho, comprimento de 20 mm, largura de 15 mm e espessura de 1 a 3 mm.

Para FTIR foram utilizados substratos de aço inoxidável AISI-304 com a superfície polida para melhor reflexão, sendo o filme depositado sobre o lado polido. Para XPS também foram utilizados substratos de aço inoxidável AISI-304.

Para perfilometria foi utilizado um substrato de vidro, sendo neste aplicada uma máscara de fita Kapton (fabricante 3M, modelo 5413) cobrindo metade da sua superfície, após a deposição esta máscara é removida exibindo um degrau bem definido para a leitura pelo perfilômetro. Para as medições de ângulo de contato também foram utilizados substratos de vidro, neste caso sem aplicação de máscaras.

Para UV-Vis-NIR foram utilizados substratos de quartzo devido seu alto grau de transmitância, baixo teor de impurezas e pelo fato de que o quartzo não absorve radiação ultravioleta, o que acontece com o vidro.

3.4 Limpeza dos substratos

O procedimento de limpeza dos substratos consiste em uma sequência de banhos em uma cuba de ultrassom, fabricante Cristófoli, modelo SN USC-3881. Todos os banhos ultrassônicos tiveram duração de 480 s, com as amostras dentro de um béquere e imersas em um produto para auxiliar a limpeza. O primeiro banho é realizado com água destilada deionizada e detergente, fabricante Det Limp, modelo S32, em seguida, as amostras são enxaguadas com água deionizada para remoção do detergente. O segundo banho é realizado

somente com água deionizada, ocorrendo em seguida novo processo de enxágue. O terceiro banho é realizado com álcool isopropílico e o último enxágue também ocorre com álcool isopropílico. A última etapa é a secagem das amostras com um soprador térmico, seguido do armazenamento em placas de petri. O objetivo deste processo de limpeza é remover impurezas oriundas do manuseio e do corte das amostras.

3.5 Limpeza com Plasma de Argônio

Antes da polimerização dos filmes, as amostras passam por um processo de limpeza com plasma de argônio. Esta etapa é necessária para remoção de qualquer composto residual presente nas amostras e nas paredes internas do reator, evitando assim contaminação por elementos não presentes nos monômeros utilizados. O plasma de argônio promove a ablação física (*sputtering*) nas paredes do reator e nas amostras. Nesta etapa de limpeza o plasma foi gerado pela aplicação de 70 W de potência de rf ao eletrodo superior. As amostras foram posicionadas no eletrodo inferior, que estava aterrado juntamente com a carcaça do reator. A ablação teve duração de 600 s.

3.6 Produção dos filmes por PECVD

Vapor de bromofórmio (CHBr_3), o qual é gerado através da sucção desta substância líquida para o ambiente em vácuo, e gás acetileno (C_2H_2), foram utilizados para a produção dos filmes deste trabalho. Para o método de PECVD o eletrodo inferior e a carcaça do reator permaneceram aterrados. A potência de radiofrequência foi aplicada no eletrodo superior. Diferentes experimentos foram realizados variando a potência aplicada, o tempo de deposição, a proporção dos gases e a pressão total no reator visando obter uma maior incorporação de bromo nos filmes polimerizados.

3.7 Produção dos filmes por DIIP

Para o método DIIP, o eletrodo inferior não é aterrado, mas recebe os pulsos negativos de alta tensão gerados pela fonte. Além dos parâmetros variáveis já mencionados no PECVD, agora é monitorada também a magnitude do pulso aplicado. A Figura 11 apresenta uma foto dos equipamentos utilizados neste trabalho pertencentes ao Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP Sorocaba.



Figura 11 – Reator utilizado no LaPTec.

Os filmes produzidos receberam pulsos negativos da ordem de 1500 V, na frequência de 300 Hz, sendo a duração de cada pulso de 80 μ s.

3.8 Caracterização das Amostras

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro do fabricante Jasco, modelo FT/IR-410 pertencente ao LaPTec da UNESP Sorocaba. As análises foram executadas no modo de transmitância, com 128 varreduras por amostra, em uma faixa de operação de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Foi utilizado um suporte específico para medição por reflexão-absorção, o ângulo de incidência do feixe é de 70° e não foi utilizado nenhum tipo de polarizador. Os grupos funcionais existentes nos filmes foram identificados através da comparação das bandas de absorção identificadas nos espectros com valores tabelados encontrados na literatura existente^{13, 22, 23}. A Figura 12 apresenta uma foto deste equipamento.



Figura 12 – Espectrômetro de Infravermelho, fabricante Jasco, modelo FT/IR-410.

As análises de XPS foram realizadas pelo Prof. Dr. Wido H. Schreiner do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná utilizando um espectrômetro do fabricante VG Microtech, modelo ESCA-3000. Este equipamento requer a utilização de ultra alto vácuo, trabalhando com pressões da ordem de 10^{-7} ou 10^{-8} Pa para evitar atenuações do feixe de raios-X e eliminar a presença de moléculas de gases com as quais os elétrons possam se chocar antes de atingir o detector. As radiações utilizadas foram $MgK\alpha$ (1253,6 eV) e $AlK\alpha$ (1486,6 eV) com larguras de 0,7 e 0,8 eV, respectivamente. O ângulo de incidência foi de 45° . A Figura 13 apresenta uma foto do equipamento utilizado.



Figura 13 – Espectrômetro fabricante VG Microtech, modelo ESCA-3000, do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná

Medidas da espessura e da rugosidade do filme foram obtidas com o uso do perfilômetro existente no LaPTec da UNESP Sorocaba, fabricante Veeco, modelo Dektak 150.

Para estas análises foram utilizados substratos de vidro com uma máscara, esta máscara era removida após a deposição, permitindo assim a leitura da diferença de altura entre o vidro e o filme sobre o vidro. As leituras foram realizadas em três posições da amostra, sendo efetuadas três medições em cada posição, totalizando 9 medições por amostra. O valor resultante da média aritmética é exibido nos gráficos juntamente com o desvio padrão. Estes valores foram utilizados para cálculo da taxa de deposição. A resolução típica do equipamento é de $0,13\text{ }\mu\text{m}$. Para medição da espessura a varredura foi de $500\text{ }\mu\text{m}$. Para a medição da rugosidade a varredura foi de $2000\text{ }\mu\text{m}$. A carga na ponteira do equipamento foi de 3 mg. A Figura 14 apresenta uma foto deste equipamento.



Figura 14 – Perfilômetro, fabricante Veeco, modelo Dektak 150.

Para medição do ângulo de contato foi utilizado o goniômetro existente no LaPTec da UNESP Sorocaba, fabricante ramé-hart, modelo 100-00. A amostra é colocada no porta-amostra que fica abaixo de uma seringa com água destilada deionizada. Através do manuseio da seringa uma gota é depositada na superfície do filme. Uma câmera voltada para o porta-amostra capta as imagens e transmite para o programa RHI 2001 Imaging, que executa as medições. Para cada gota foram realizadas dez medições, executando-se medições em três gotas por amostra. O valor adotado e exibido nos gráficos é o resultante da média aritmética juntamente com o desvio padrão. A Figura 15 apresenta uma foto deste equipamento.



Figura 15 – Goniômetro, fabricante ramé-hart, modelo 100-00.

Os espectros de UV-Vis-NIR foram obtidos utilizando o espectrofotômetro existente no LaPTeC da UNESP Sorocaba, fabricante Perkin Elmer, modelo Lambda 750. Com os espectros obtidos foi possível calcular os valores do índice de refração, coeficiente de absorção e gap óptico E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} . O feixe emitido pelas lâmpadas passa por um monocromador, sendo direcionado por espelhos até um divisor que divide o feixe em dois, um feixe atravessa a amostra e segue para o detector, medindo a intensidade transmitida (I_T), o outro feixe vai direto para o detector, medindo a intensidade incidente (I_0). A relação entre os dois feixes é utilizada para plotar o gráfico de transmitância em função do comprimento de onda. A Figura 16 apresenta uma foto deste equipamento.



Figura 16 – Espectrômetro UV-Vis-NIR, fabricante Perkin Elmer, modelo Lambda 750.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Obtenção de filmes a partir de CHBr_3

O foco deste trabalho é o estudo das propriedades químicas e ópticas de filmes de carbono amorfo bromados. Desta forma os experimentos iniciais visaram a obtenção de filmes finos a partir de plasmas alimentados com vapores de CHBr_3 exclusivamente, pelo processo de PECVD. Estes estudos iniciais foram executados apenas em amostras de vidro e aço inoxidável. Os parâmetros como potência aplicada, pressão total do vapor e tempo de deposição foram alterados para permitir a comparação dos dados obtidos. Os primeiros experimentos foram realizados conforme a Tabela 1, a pressão indicada é a pressão de CHBr_3 adicionada ao reator independente da pressão de fundo quando a câmara é evacuada, pois a pressão de fundo não apresenta repetitividade entre os experimentos.

Tabela 1 – Condições usadas para a deposição de filmes finos a partir de CHBr_3 .

Pressão CHBr_3	Potência	Tempo		Pressão CHBr_3	Potência	Tempo
mTorr	W	min		mTorr	W	min
20	20	30		60	20	30
20	40	30		60	40	30
20	60	20		60	60	20
20	80	20		60	80	20
20	100	20		60	100	20
40	20	30		80	20	30
40	40	20		80	40	30
40	60	20		80	60	20
40	80	20		80	80	20
40	100	20		80	100	15

Como estes experimentos formaram o estudo inicial, o tempo de deposição não foi mantido constante para evitar a formação de filmes finos demais ou espessos demais, que poderiam provocar seu descolamento do substrato.

Como o tempo de deposição não foi mantido constante, analisamos a eficiência na polimerização através da taxa média de deposição. A Figura 17 ilustra a taxa média de deposição dos filmes em função da pressão total de vapor. Percebe-se um aumento na taxa de

deposição com o aumento da pressão de vapor, devido ao maior fornecimento de monômeros para a polimerização. A maior taxa média de deposição, de $57,42 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, foi obtida com 100 W de potência aplicada e 80 mTorr de pressão de vapor. Isto pode ser explicado pelo maior fornecimento de moléculas do monômero em maiores pressões, junto com uma potência suficiente para produzir bastante fragmentação. Pressões menores não fornecem espécies suficientes para produzir uma taxa de deposição maior. A aplicação de uma baixa potência de excitação também resulta em uma menor taxa de crescimento dos filmes, devido à reduzida fragmentação do vapor.

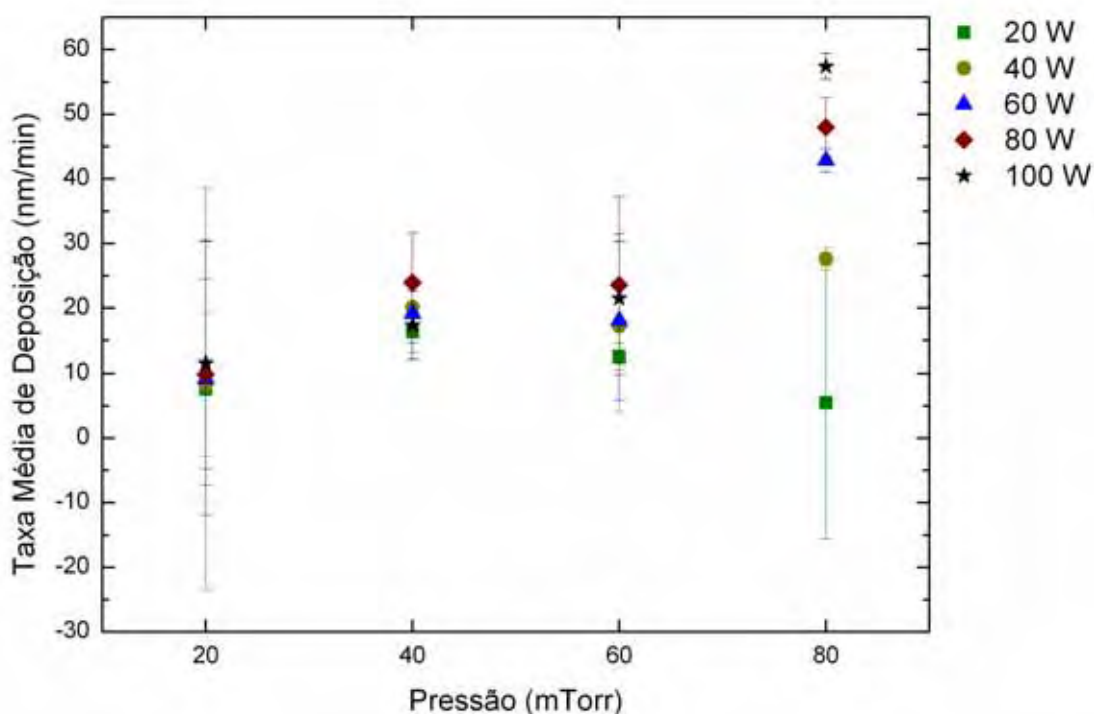


Figura 17 – Taxa média de deposição (em função da pressão no reator) de filmes obtidos por PECVD de CHBr_3 .

A rugosidade também foi avaliada em função da pressão total e da potência aplicada. A Figura 18 exibe os resultados obtidos. Observa-se que somente com a pressão de 40 mTorr houve variação na rugosidade superficial dos filmes, atingindo o valor máximo de 42,1 nm para o filme depositado com 20W de potência aplicada, para as demais pressões a rugosidade foi praticamente uniforme com média de 28,6 nm.

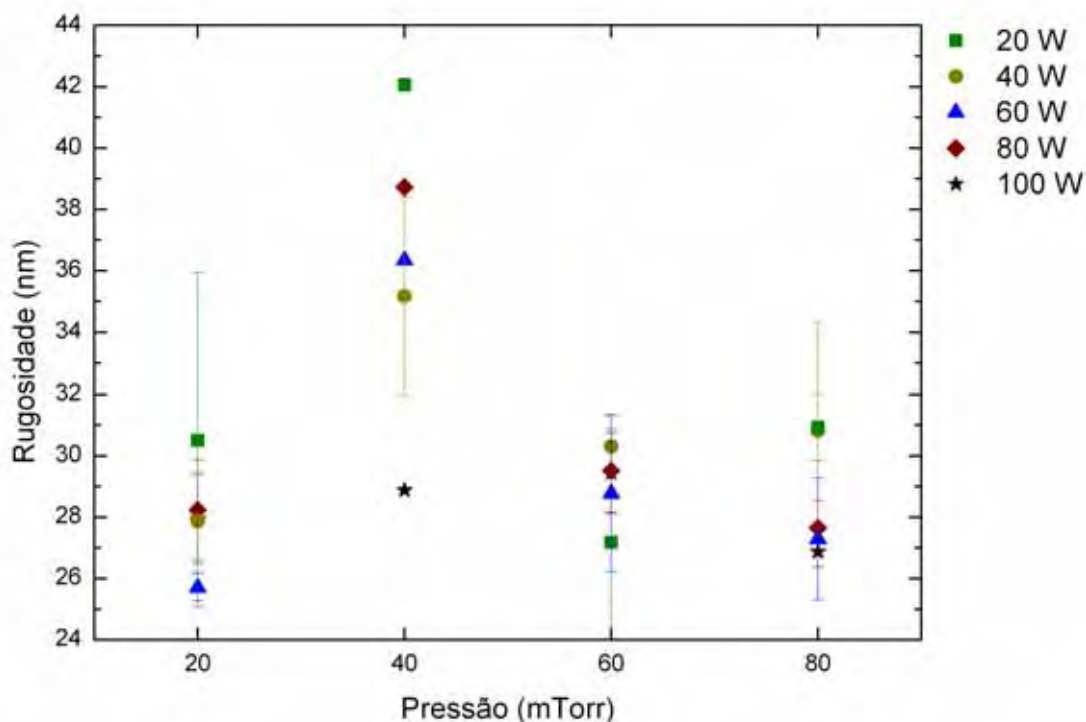


Figura 18 – Rugosidade (em função da pressão no reator) de filmes obtidos por PECVD de CHBr_3 .

A análise da molhabilidade, feita através da medição do ângulo de contato de gotas d'água na superfície dos filmes, revelou que os filmes apresentam baixa molhabilidade. Todas as amostras apresentaram ângulos superiores a 70° . Os resultados são apresentados na Figura 19. O ângulo de contato possui comportamento inverso ao da rugosidade. Os filmes produzidos com a pressão de 40 mTorr apresentaram a maior rugosidade e os menores ângulos de contato, com média de 76° , enquanto as outras amostras apresentaram média de $85,4^\circ$.

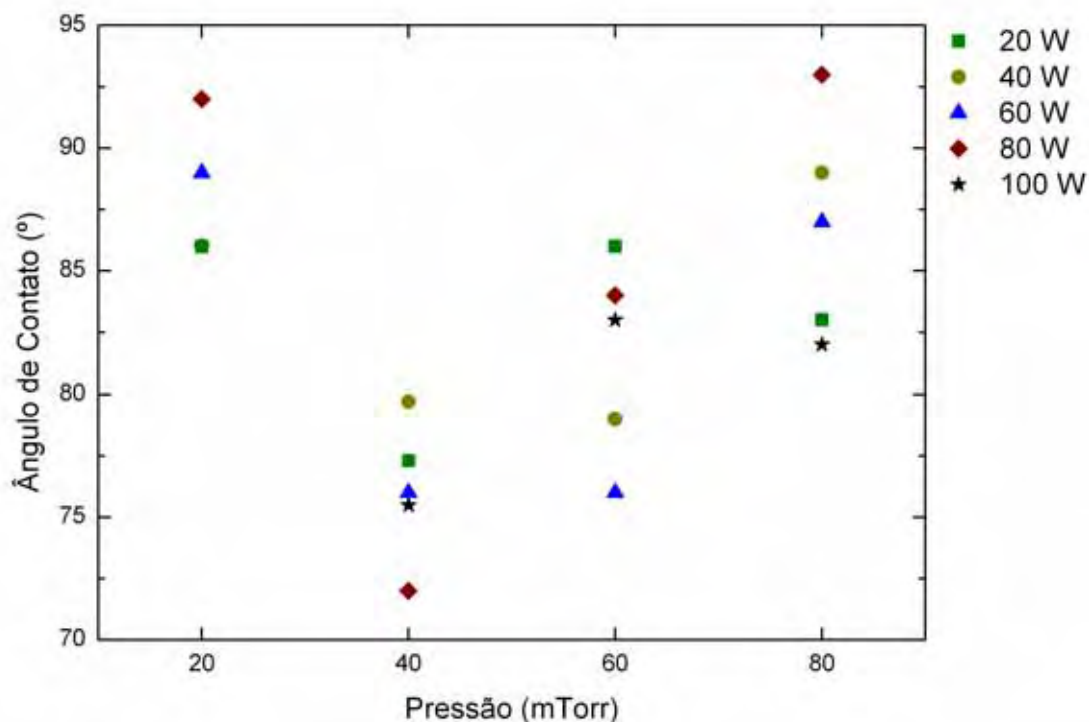


Figura 19 – Ângulos de contato (em função da pressão no reator) de filmes obtidos por PECVD de CHBr_3 .

Infelizmente, nenhum dos filmes polimerizados nesta fase apresentou alguma banda de absorção nos espectros de infravermelho. A composição química dos filmes foi então avaliada por análises de XPS. Estas análises confirmaram a presença de bromo em todos os experimentos realizados. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Observa-se que as maiores concentrações de bromo ocorreram com as menores potências para qualquer pressão de deposição. Potências maiores levam à maior fragmentação do gás, que neste caso, apesar de produzir um filme mais espesso, reduz a concentração de bromo, ou seja, para potências maiores Br é perdido em relação a C.

Outro ponto interessante é o possível controle do grau de incorporação de bromo nos filmes no intervalo de razão de Br/C de 0,20 até 0,82, que correspondem aos filmes depositados em 80 mTorr, 100 W, e 60 mTorr, 20 W, respectivamente.

Tabela 2 – Composição química de filmes de CHBr_3 produzidos por PECVD.

Pressão CHBr_3	Potência	Br	C	O	Br/C
mTorr	Watts	% atômica	% atômica	% atômica	
20	20	29,4	65,1	5,5	0,45
20	40	24,6	70,0	5,4	0,35
20	60	25,2	68,3	6,5	0,37
20	80	22,5	71,8	5,7	0,31
20	100	21,8	71,8	6,4	0,30
40	20	23,3	71,6	5,1	0,33
40	40	18,1	78,7	3,2	0,23
40	60	19,3	77,2	3,5	0,25
40	80	18,0	77,4	4,6	0,23
40	100	17,6	80,2	2,2	0,22
60	20	43,0	52,4	4,6	0,82
60	40	26,0	67,5	6,5	0,39
60	60	25,1	67,6	7,3	0,37
60	80	29,7	65,4	4,9	0,45
60	100	24,2	69,4	6,4	0,35
80	20	24,8	69,7	5,5	0,36
80	40	24,3	73,5	2,2	0,33
80	60	22,0	75,4	2,6	0,29
80	80	19,6	77,4	3,0	0,25
80	100	15,3	77,0	7,7	0,20

4.2 Propriedades de filmes produzidos por PECVD a partir de misturas de CHBr_3 e C_2H_2

A segunda etapa deste trabalho consistiu em produzir filmes halogenados com a mistura de outro gás. Como já estudado anteriormente²⁴ filmes produzidos a partir de misturas de halogênios e gás acetileno foram produzidos satisfatoriamente. Desta maneira, foi utilizado acetileno (C_2H_2) juntamente com bromofórmio (CHBr_3) nos experimentos seguintes. Nesta série todos os experimentos foram realizados sob as mesmas condições de pressão total no

reator (80 mTorr), potência aplicada (60 W) e tempo de deposição (15 min). A única variável foi a proporção dos gases e vapores utilizados, conforme ilustrado na Tabela 3. Esta proporção dos gases foi comprovada através da medição de pressão dentro do reator imediatamente após a evacuação da câmara, para determinação da pressão de fundo, e com a medição da pressão adicionada de cada monômero com o respectivo percentual até o total de 80 mTorr de pressão com ambos os produtos.

Tabela 3 - Proporções dos compostos utilizados para produzir filmes a partir de plasmas de CHBr_3 e C_2H_2 .

CHBr_3	C_2H_2
100%	0%
80%	20%
60%	40%
40%	60%
20%	80%
0%	100%

O primeiro dado analisado foi a espessura dos filmes produzidos. A Figura 20 apresenta uma comparação dos resultados obtidos através das medições por perfilometria e também de valores calculados a partir dos máximos e mínimos das franjas de interferência dos espectros de UV-Vis-NIR. São dois métodos distintos, de forma que os resultados apresentam leve discrepância nos valores, mas possuem a mesma tendência. A perfilometria é a técnica mais difundida para caracterização da espessura de filmes finos, porém os resultados calculados demonstram grande aproximação.

Observa-se inicialmente um aumento na espessura da ordem de três vezes quando a proporção de CHBr_3 alcança 20% na alimentação, e depois uma diminuição para proporções maiores. Observa-se que todos os filmes produzidos com CHBr_3 na alimentação são mais espessos do que os filmes depositados somente com C_2H_2 .

Em plasmas com misturas de C_2H_2 e CHBr_3 , com baixas proporções do último, reações promovem a deposição, talvez através da presença de CH , CH_2 , C-Br e C=C . Para proporções maiores de CHBr_3 a espessura cai, que pode ser provocada pela produção de volátil H-Br ou pela diminuição da temperatura e densidade dos elétrons livres no plasma causada pela presença de CHBr_3 ou ambos.

A maior espessura medida foi para o filme produzido com 20% de CHBr_3 na mistura,

com valor de 1624 nm. Com o aumento da proporção de CHBr_3 até 80% a espessura diminuiu para 909 nm. Mesmo assim, ainda apresenta quase o dobro da espessura de um filme produzido apenas com CHBr_3 que resultou em 498 nm, e quase três vezes a espessura do filme produzido em plasma de C_2H_2 , que atingiu a espessura de 337 nm.

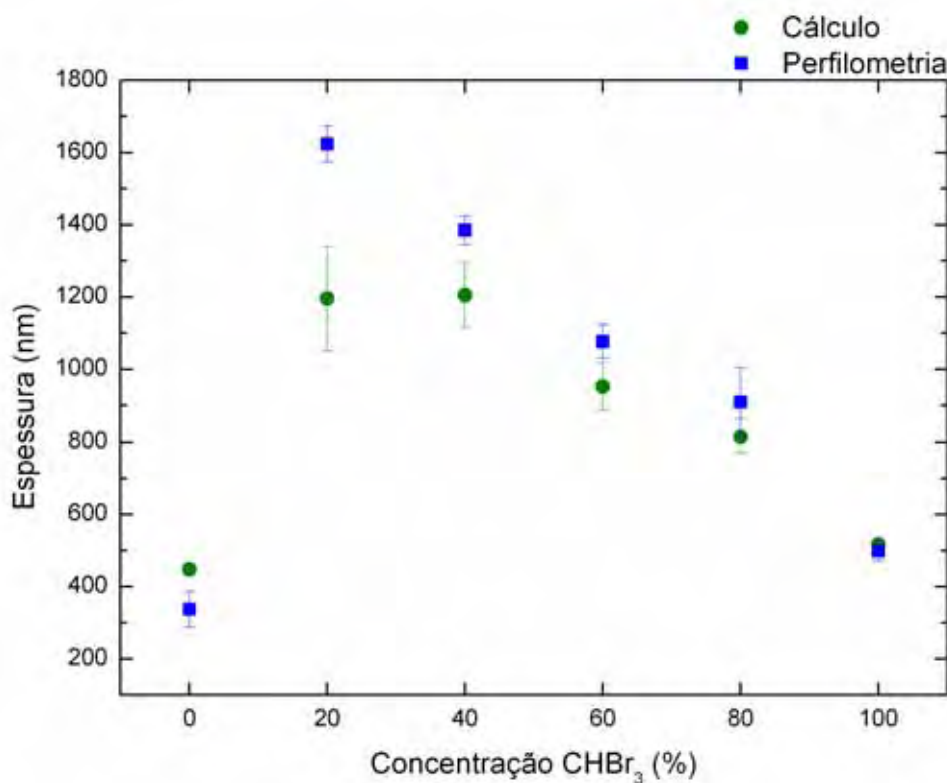


Figura 20 – Espessura dos filmes medida por perfilometria e calculada a partir das franjas de interferência para filmes de CHBr_3 e C_2H_2 produzidos por PECVD.

Como nesta série o tempo foi mantido o mesmo para todos os experimentos, o gráfico da taxa média de deposição é muito semelhante ao gráfico da espessura, conforme pode ser visto na Figura 21.

A menor taxa média de deposição calculada foi para o filme de C_2H_2 com $22 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, seguida pelo filme de CHBr_3 com $33 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. A maior taxa média de deposição encontrada foi no filme com 20% de CHBr_3 na mistura, com crescimento de $108 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

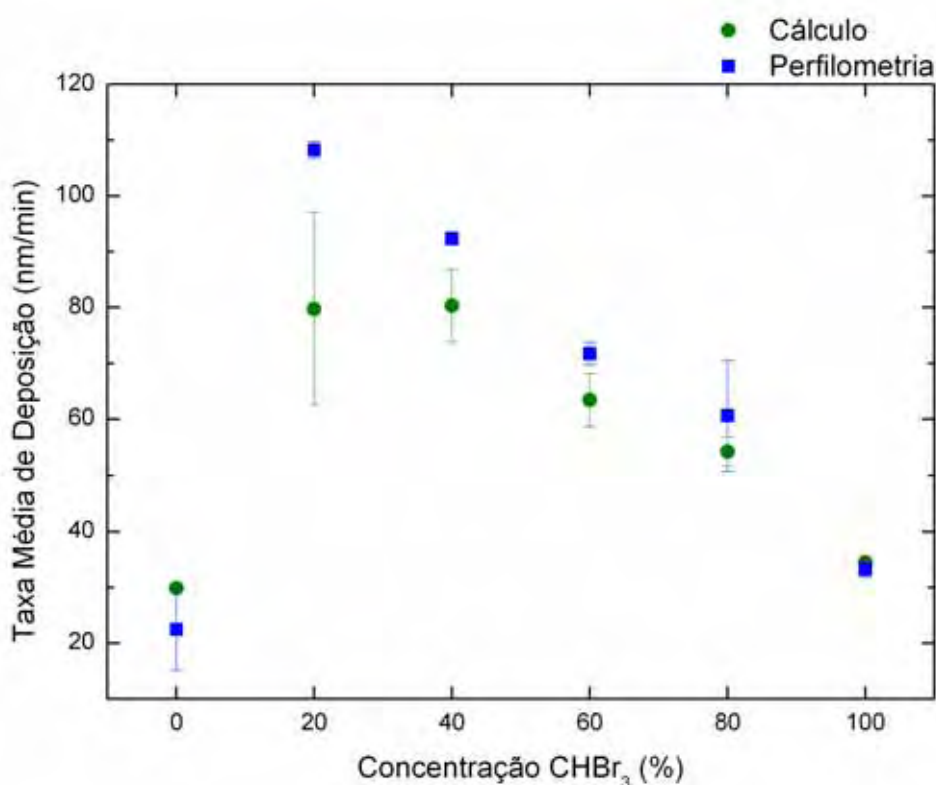


Figura 21 – Taxa Média de Deposição para filmes produzidos por PECVD de misturas de CHBr₃ e C₂H₂.

A rugosidade dos filmes também foi analisada através da perfilometria, os resultados são exibidos na Figura 22. A incorporação de bromo induz a um aumento na rugosidade. O filme de C₂H₂ apresentou rugosidade de 22,32 nm, chegando a 36,86 nm para o filme com 20% de CHBr₃. Como a rugosidade aumenta linearmente com a espessura⁶, foi traçado o gráfico do parâmetro Rugosidade/Espessura⁶ em função da concentração de CHBr₃ na mistura para poder comparar a rugosidade sem o efeito da espessura⁶. Observa-se uma tendência de elevação do parâmetro Rugosidade/Espessura, provavelmente devido ao *etching* causado pelo bromo, agora em maior concentração no plasma, degradando a superfície do filme. Similarmente ao estudo citado, a adição de bromofórmio em baixa proporção na mistura resulta em alta taxa de deposição, enquanto o parâmetro Rugosidade/Espessura é relativamente baixo. A Figura 23 exibe o gráfico Rugosidade/Espessura em função da concentração de CHBr₃.

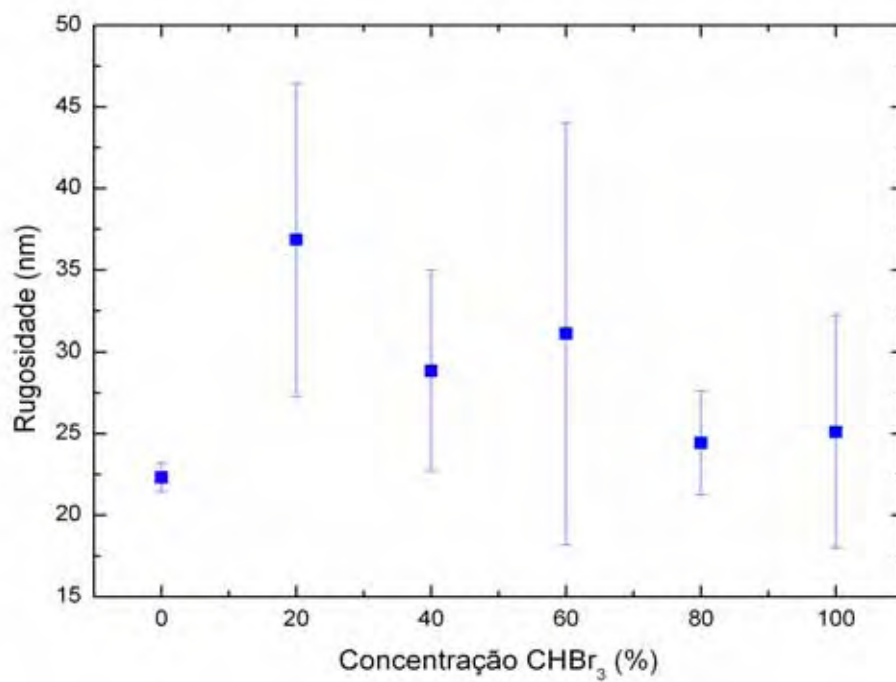


Figura 22 – Rugosidade em função da concentração de CHBr_3 para filmes produzidos por PECVD de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

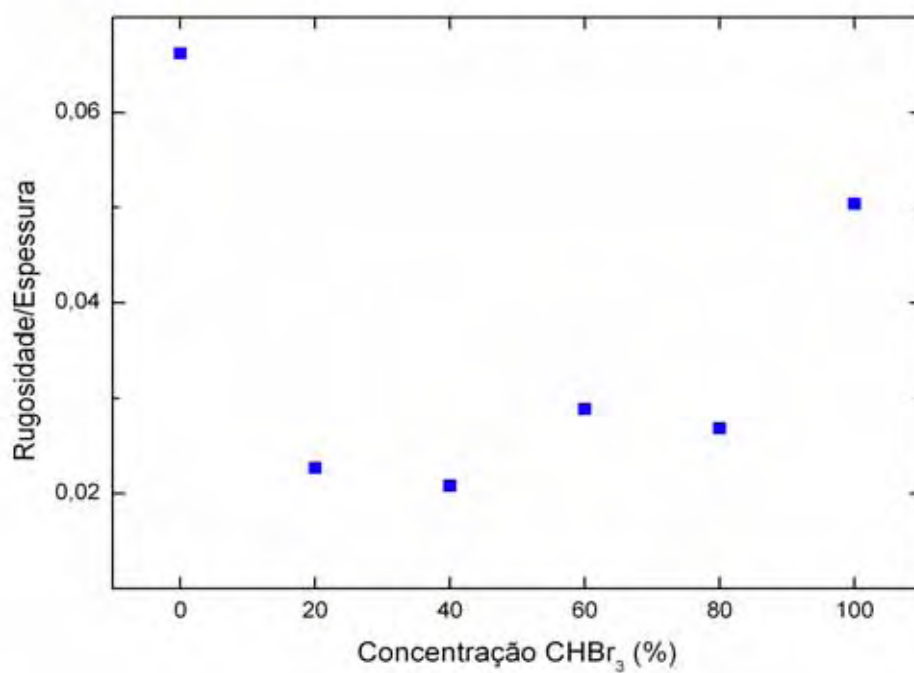


Figura 23 – Parâmetro Rugosidade/Espessura em função da concentração de CHBr_3 para filmes produzidos por PECVD de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

Em seguida análises do ângulo de contato foram realizadas conforme exibido na Figura 24. Os resultados são semelhantes aos obtidos na primeira parte deste trabalho, com filmes polimerizados com plasma somente de bromofórmio, obtendo ângulos de contato sempre superiores a 75°. O ângulo de contato do substrato, neste caso vidro, é de 40°. Ângulos de contato próximos a 90° eram esperados, pois já foram observados em outros experimentos com Br¹.

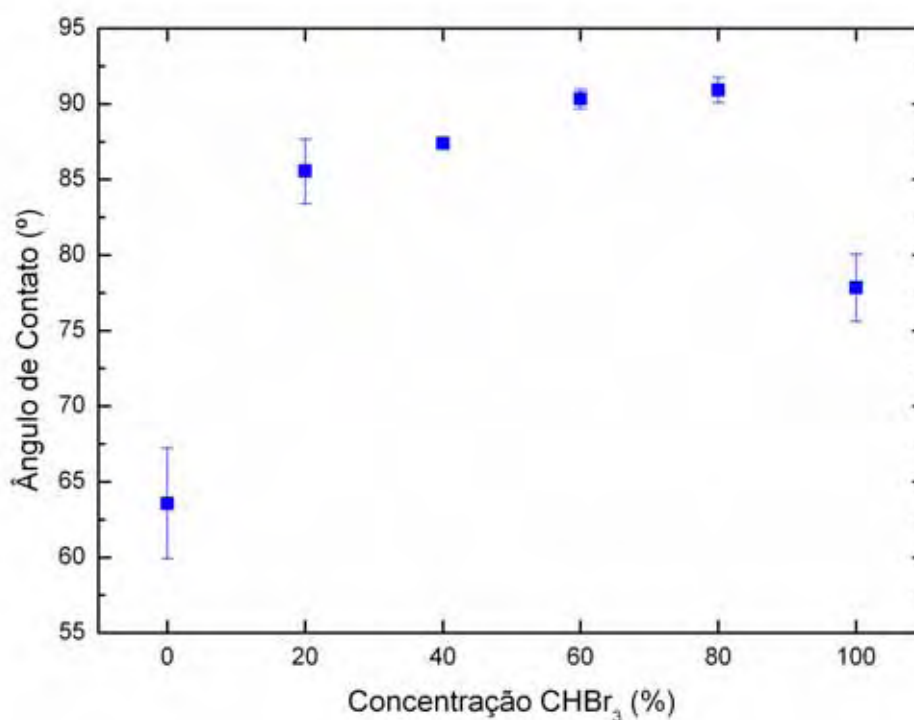


Figura 24 – Ângulos de contato em função da concentração de CHBr₃ para filmes produzidos por PECVD de misturas de CHBr₃ e C₂H₂.

Os espectros obtidos pela técnica de reflexão-absorção no infravermelho são exibidos na Figura 25. Os valores do eixo Y foram deslocados para permitir a comparação. Como nesta etapa do projeto os filmes apresentaram uma espessura superior às encontradas no estágio inicial, o comportamento durante a análise de IRRAS foi totalmente diferente, pois os espectros exibiram diversas bandas de absorção, e em alguns casos picos enormes foram observados. Percebe-se então a necessidade de se obter uma espessura mínima dos filmes produzidos para análise por IRRAS.

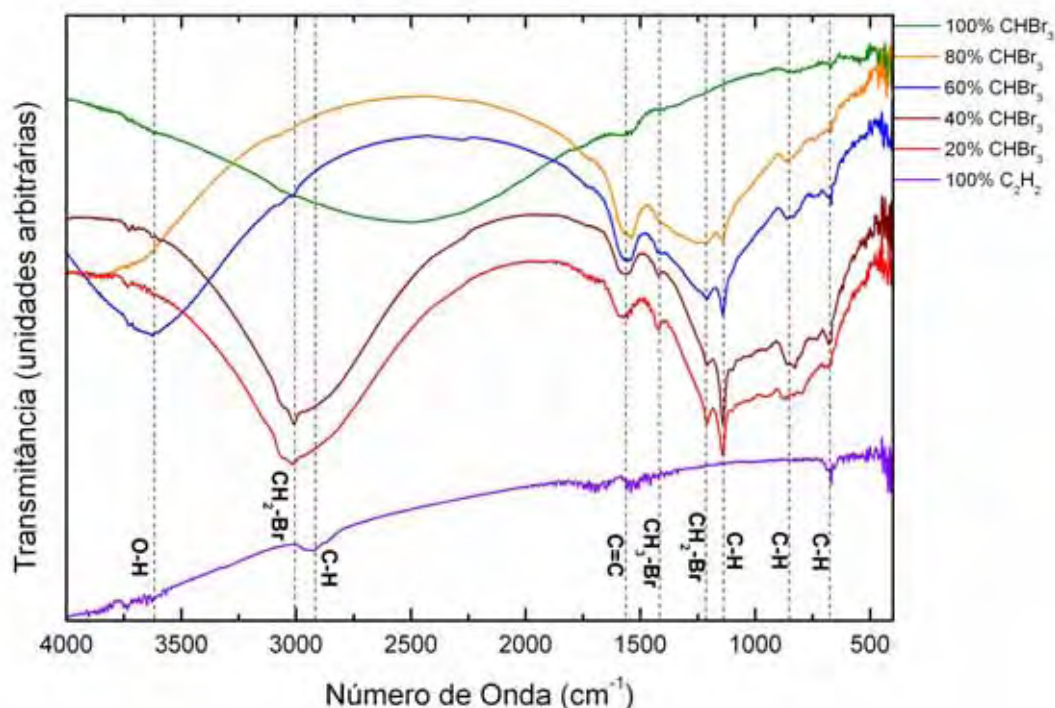


Figura 25 – Espectros de IRRAS para filmes produzidos por PECVD obtidos de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 em diferentes proporções.

Foram encontradas bandas de absorção em diferentes pontos dos espectros. A intensidade da absorção também foi proporcional à espessura dos filmes. Os filmes depositados a partir de C_2H_2 exclusivamente, ou somente CHBr_3 , foram os mais finos e os que exibiram as menores bandas de absorção no infravermelho. Os filmes depositados a partir de misturas com diferentes proporções de CHBr_3 e C_2H_2 são mais espessos e apresentaram maiores absorções nos espectros de infravermelho, facilitando a identificação dos picos.

Em todas as amostras foi observado um pequeno pico em 670 cm^{-1} referente à deformação angular para fora do plano de ligações C-H^{22} . O filme de C_2H_2 apresentou uma pequena banda de absorção em $2960\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento da ligação C-H de grupos CH , CH_2 ou CH_3^{23} . O filme de CHBr_3 apresentou uma pequena banda de absorção em $1600\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}^{22}$, apesar deste tipo de ligação não apresentar dipolo, a mesma pode ser identificada devido à utilização da técnica IRRAS. Assim como na etapa inicial deste projeto, não foi encontrada nenhuma banda de absorção referente à ligações contendo bromo neste filme polimerizado em plasma de CHBr_3 exclusivamente.

Todos os filmes com misturas de CHBr_3 e C_2H_2 apresentaram bandas de absorção em

comum nas faixas de $1600\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$, em $1430\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$ devido à deformação angular de grupos $\text{CH}_2\text{-Br}$ e $\text{CH}_3\text{-Br}$ ²², em 1210 cm^{-1} também referente à deformação angular de $\text{CH}_2\text{-Br}$ ¹³, em 1140 cm^{-1} devido à deformação angular de ligações C-H , e em $880\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ referente à torção fora do plano de C-H ²².

Os filmes mais espessos, com concentração de CHBr_3 de 20% e 40%, apresentaram uma grande banda de absorção em 3010 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-H de grupos $\text{CH}_2\text{-Br}$ ²³. O filme depositado com 60% de CHBr_3 apresentou uma larga banda de absorção com pico em 3630 cm^{-1} , as literaturas pesquisadas^{22, 23} informam que esta faixa de absorção é referente ao estiramento de ligações O-H , porém, a análise de XPS não identificou oxigênio na composição deste filme, atribuímos então, a origem desta absorção aos elementos existentes no ambiente de análise do espectrômetro de infravermelho.

Os filmes foram analisados por XPS para determinação da composição elementar. A leitura da Tabela 4 demonstra que os filmes possuem uma base de carbono com incorporação de bromo a valores de até 36,7% (porcentagem atômica) quando a proporção de CHBr_3 na mistura é de 60%. Para todas as condições o percentual de incorporação de bromo foi muito semelhante. Interessante salientar que os filmes com bromo não apresentam concentração de oxigênio, mesmo sem nenhum tratamento especial, como por exemplo, armazenamento a vácuo. Todas as amostras foram manuseadas da mesma maneira, e expostas ao mesmo ambiente.

Tabela 4 – Concentrações atômicas determinadas por XPS para filmes de CHBr_3 e C_2H_2 produzidos por PECVD.

Proporção CHBr_3	Br (% atômica)	C (% atômica)	O (% atômica)	Br/C
100%	33,4	66,6	0	0,50
80%	33,0	67,0	0	0,49
60%	36,7	63,3	0	0,58
40%	34,7	65,3	0	0,53
20%	30,6	69,4	0	0,44
0%	-	90,9	9,1	-

Para análise das propriedades ópticas, utilizamos os espectros obtidos pela análise de transmitância de UV-Vis-NIR. Conforme exibido na Figura 26, todos os filmes apresentaram pelo menos uma franja de interferência, permitindo assim o cálculo de várias propriedades

como espessura dos filmes, coeficiente de absorção, índice de refração e gap óptico.

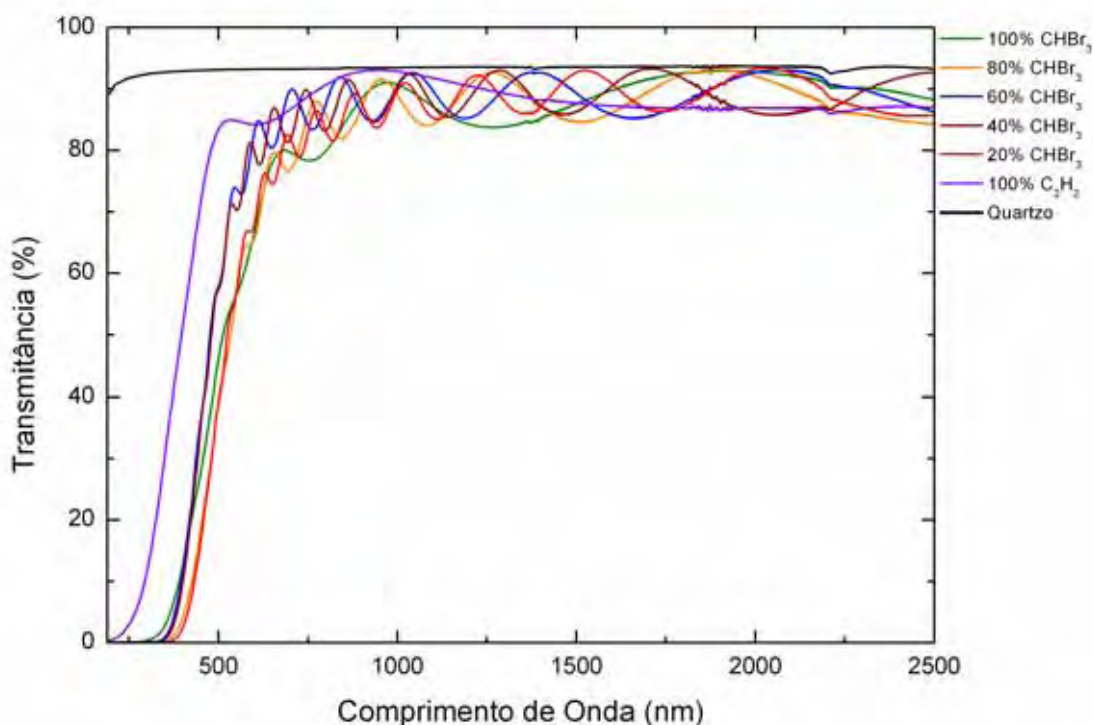


Figura 26 – Espectro de UV-VIS-NIR para filmes produzidos por PECVD a partir de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

Observa-se que os filmes com menor espessura foram também os que apresentaram a menor quantidade de franjas de interferência, confirmando que filmes muito finos não apresentam grandes resultados em análises de espectroscopia óptica.

Na Figura 27 o índice de refração n é apresentado em função da concentração de CHBr_3 . O maior valor para o índice de refração foi obtido no filme de C_2H_2 , com $n = 2,38$. Com a inclusão de 20% de CHBr_3 na mistura o índice de refração caiu para 1,34, e seguiu uma tendência de aumento juntamente com o incremento na proporção de CHBr_3 , chegando a 1,79 para o filme produzido apenas com CHBr_3 .

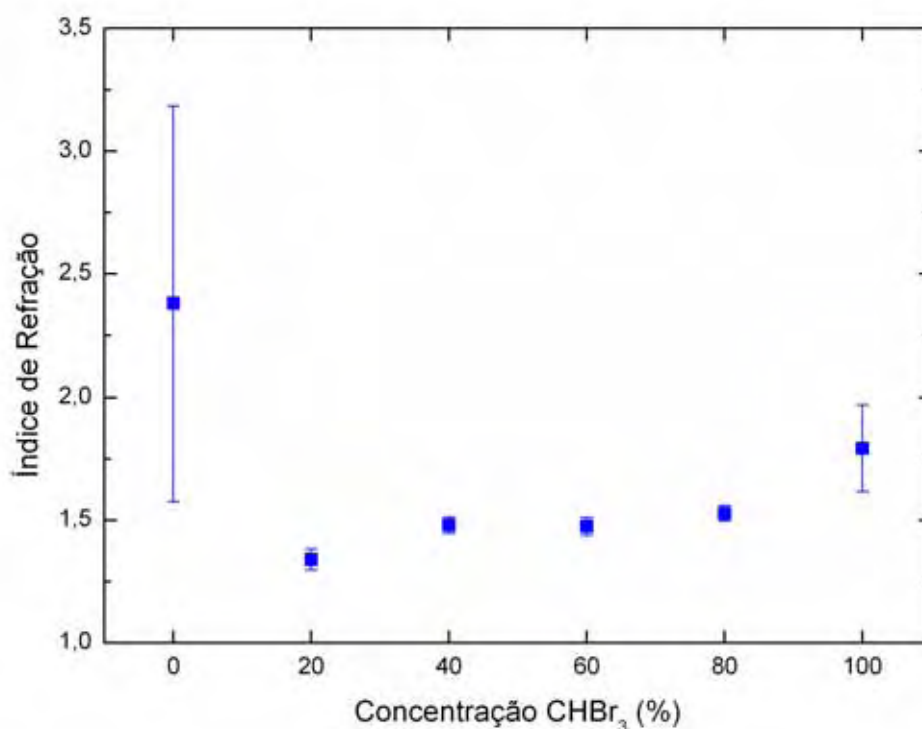


Figura 27 – Índice de refração n para filmes produzidos por PECVD a partir de misturas de CHBr₃ e C₂H₂.

Na sequência foi calculado o coeficiente de absorção α em função da energia do fóton E . A Figura 28 apresenta o coeficiente de absorção para os filmes em que foi possível realizar o cálculo. Não foi possível a determinação do coeficiente de absorção para todas as amostras, inviabilizando também o cálculo do gap óptico para as amostras com concentração de CHBr₃ de 60% e 80%. As linhas tracejadas identificam a metodologia de determinação do gap óptico E_{03} e E_{04} pelo método de Freeman e Paul²⁰ onde o valor da energia do fóton para o coeficiente de absorção $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ equivale a E_{03} , e $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ equivale a E_{04} .

Também foi calculado o valor do gap óptico pelo método de Tauc²¹, no qual é traçado um gráfico de $\sqrt{\alpha n E}$ em função da energia do fóton E . Caso o gráfico exiba uma região linear, sobre esta é traçada uma reta até o eixo X, e neste ponto temos o valor do gap óptico E_{Tauc} . A Figura 29 ilustra a metodologia aplicada.

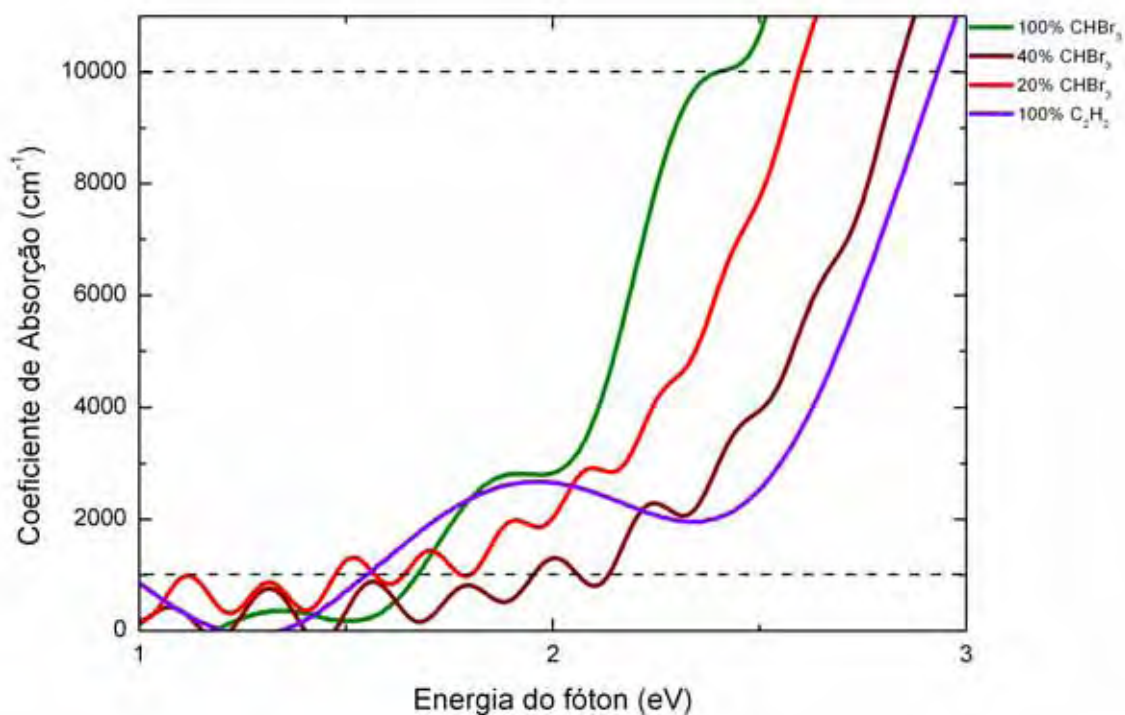


Figura 28 – Coeficiente de absorção α para filmes produzidos por PECVD a partir de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

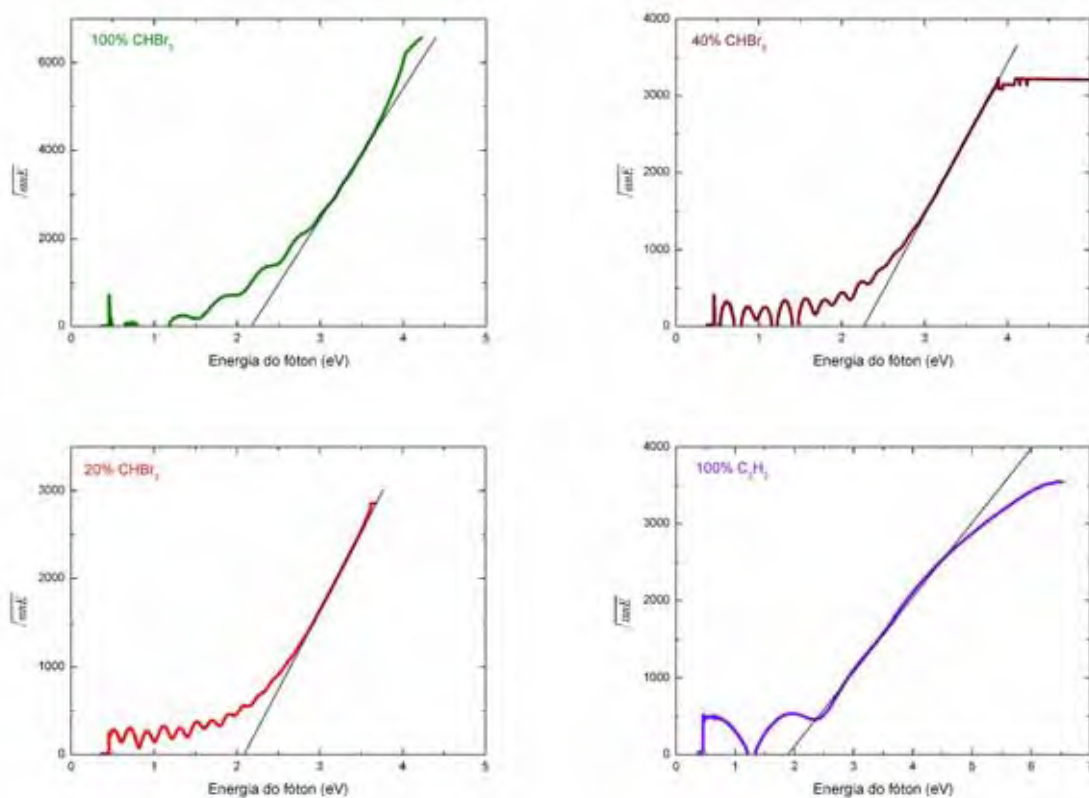


Figura 29 – Determinação do gap óptico pelo método de Tauc para filmes produzidos por PECVD a partir de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

A Figura 30 ilustra os valores calculados do gap óptico em função da proporção de CHBr_3 na mistura para filmes produzidos por PECVD.

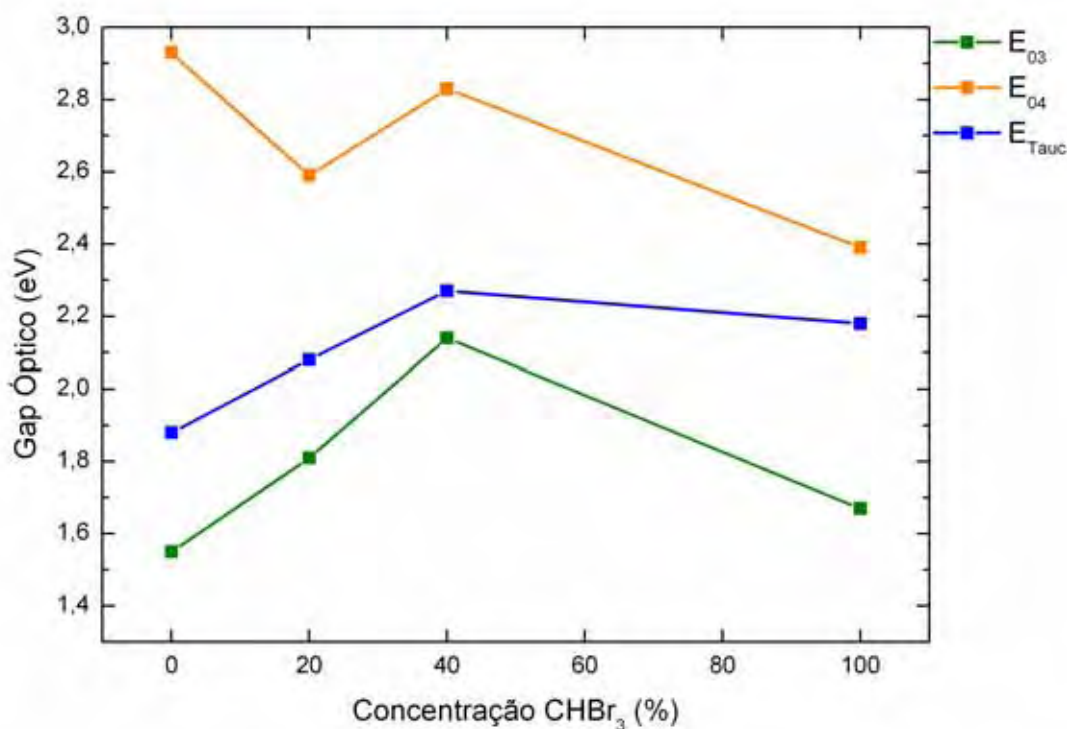


Figura 30 – Gap óptico E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} para filmes produzidos por PECVD a partir de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

Com exceção do valor de E_{04} para o filme de C_2H_2 , percebe-se um aumento no gap óptico com o aumento da proporção de CHBr_3 na mistura e com o aumento da concentração de bromo nos filmes. Para os três primeiros valores observa-se um aumento do gap óptico juntamente com o aumento da incorporação de bromo nos filmes. Os valores calculados de $E_{Tauc} = 2,08$ eV para 20% de CHBr_3 , $E_{Tauc} = 2,27$ eV para 40% de CHBr_3 , e $E_{Tauc} = 2,18$ eV para 100% de CHBr_3 são os valores de gap óptico que mais se aproximam do valor encontrado na literatura⁶, onde $E_g = 2,14$ eV para filmes finos dopados com bromo a partir de plasmas de bromoetano ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) depositados sobre cápsulas orgânicas (CH_x).

4.3 Propriedades de filmes produzidos por DIIP a partir de plasmas de misturas de CHBr_3 e C_2H_2

Nesta série todos os experimentos foram realizados sob as mesmas condições de

pressão total no reator (40 mTorr), potência aplicada (60 W) e tempo de deposição (15 min). A única variável foi a proporção dos gases e vapores utilizados, conforme demonstrado na Tabela 3. A pressão dos gases teve que ser reduzida em comparação à série anterior aumentado assim o livre caminho médio para reduzir as colisões dos íons com os fragmentos existentes, permitindo que os íons atinjam a superfície do filme.

A Figura 31 apresenta os resultados obtidos através das medições por perfilometria e outros calculados a partir dos dados de máximos e mínimos das franjas de interferência dos espectros de UV-Vis-NIR. São exibidos apenas os valores medidos através da perfilometria para os filmes com 80% e 100% de CHBr_3 na alimentação do reator, pois os mesmos não apresentaram franjas de interferência no espectro de UV, impossibilitando o cálculo da espessura dos mesmos por esta técnica.

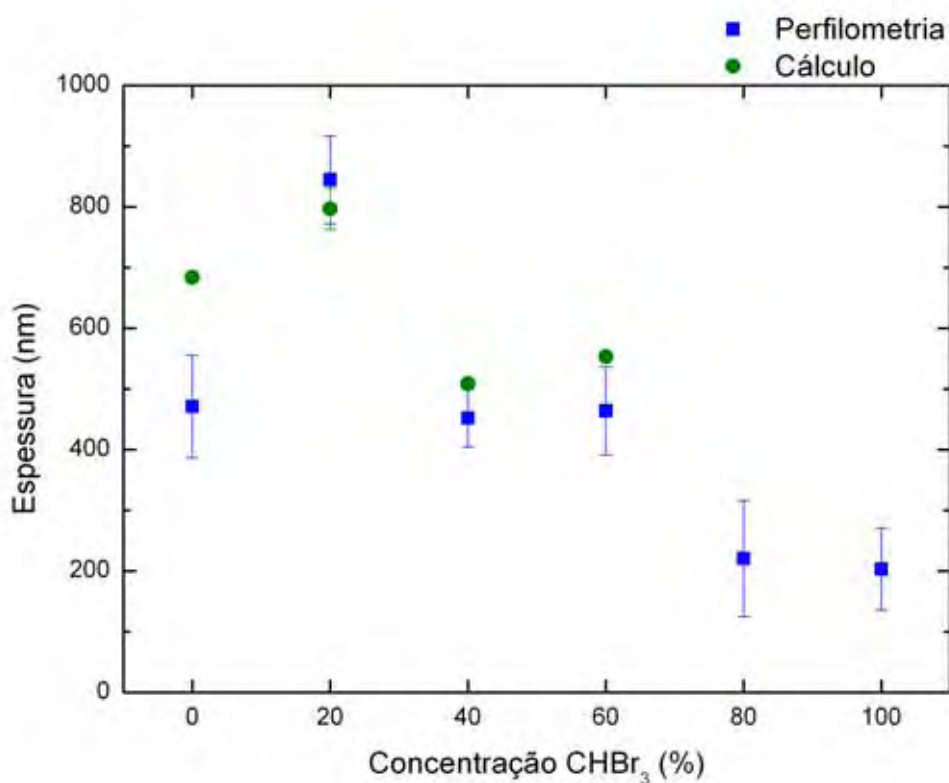


Figura 31 – Espessura dos filmes, medida por perfilometria e calculada a partir das franjas de interferência, para filmes produzidos por DIIP a partir de plasmas de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

Observa-se novamente um aumento da espessura quando a proporção de CHBr_3 alcança 20% na alimentação, e depois uma diminuição para proporções maiores. No entanto, os filmes produzidos com 80% e 100% de CHBr_3 obtiveram espessuras inferiores à do filme produzido apenas com C_2H_2 .

A maior espessura medida foi para o filme produzido com 20% de CHBr_3 na mistura, com valor de 845 nm. Com o aumento da proporção de CHBr_3 até 100% a espessura diminuiu para 203 nm. Neste caso, a espessura ficou inferior à do filme produzido em plasma de C_2H_2 que atingiu a espessura de 471 nm.

Novamente, a forma do gráfico da taxa média de deposição é muito semelhante ao gráfico da espessura, conforme pode ser visto na Figura 32. A menor taxa média de deposição calculada foi para o filme produzido com 100% de CHBr_3 com $14 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, seguida pelo filme de 80% de CHBr_3 com $15 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. A maior taxa média de deposição encontrada foi para o filme com 20% de CHBr_3 na mistura com crescimento de $56 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. O filme de C_2H_2 apresentou crescimento de $31 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Comparando os resultados obtidos por PECVD e DIIP, percebe-se uma taxa de deposição menor no processo DIIP para os filmes contendo bromo, provavelmente devido à compactação e perda de hidrogênio provocada pelo processo de implantação iônica²⁵.

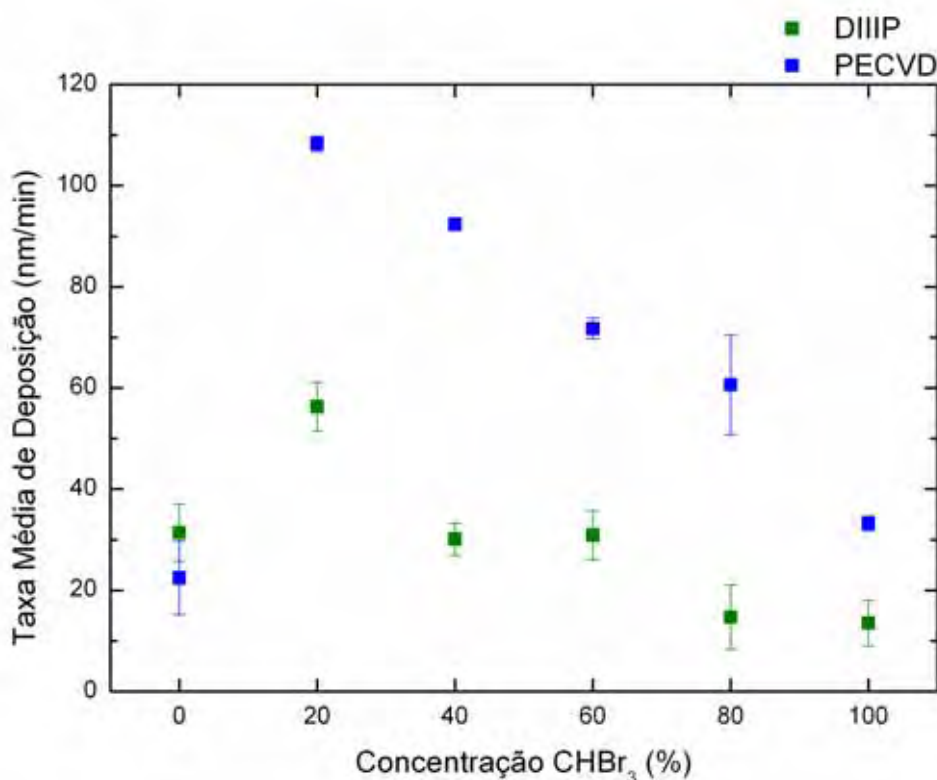


Figura 32 – Taxa Média de Deposição para filmes produzidos por DIIP de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

A Figura 33 exibe a rugosidade dos filmes analisada através da perfilometria. O filme produzido com 40% de CHBr_3 na mistura foi o que apresentou a maior rugosidade, com valor de 31,29 nm, coincidentemente foi o que mais incorporou bromo, reforçando a hipótese de

que a incorporação de bromo induz um aumento na rugosidade. Infelizmente, o filme de C_2H_2 não resistiu à exposição ao ambiente pós-deposição e não foi possível medir sua rugosidade. A menor rugosidade medida foi de 25,46 nm para o filme produzido com 60% de $CHBr_3$. Novamente, foi traçado o gráfico do parâmetro Rugosidade/Espessura em função da concentração de $CHBr_3$ na mistura para poder comparar a rugosidade sem o efeito da espessura. Confirma-se a tendência de elevação do parâmetro Rugosidade/Espessura, conforme observado na série anterior, provavelmente devido ao *etching* causado pelo bromo, com a tendência de elevação do parâmetro juntamente com a elevação da proporção de $CHBr_3$ na concentração no plasma, degradando a superfície do filme. A Figura 34 exibe o gráfico Rugosidade/Espessura em função da concentração de $CHBr_3$.

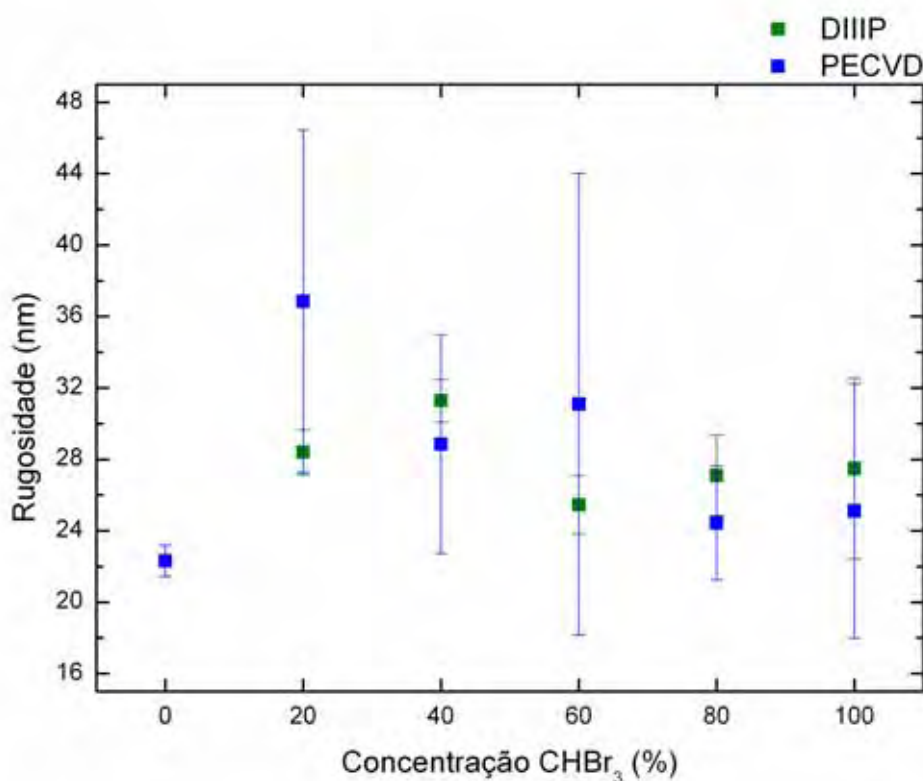


Figura 33 – Rugosidade em função da concentração de $CHBr_3$ para filmes produzidos por DIIP de misturas de $CHBr_3$ e C_2H_2 .

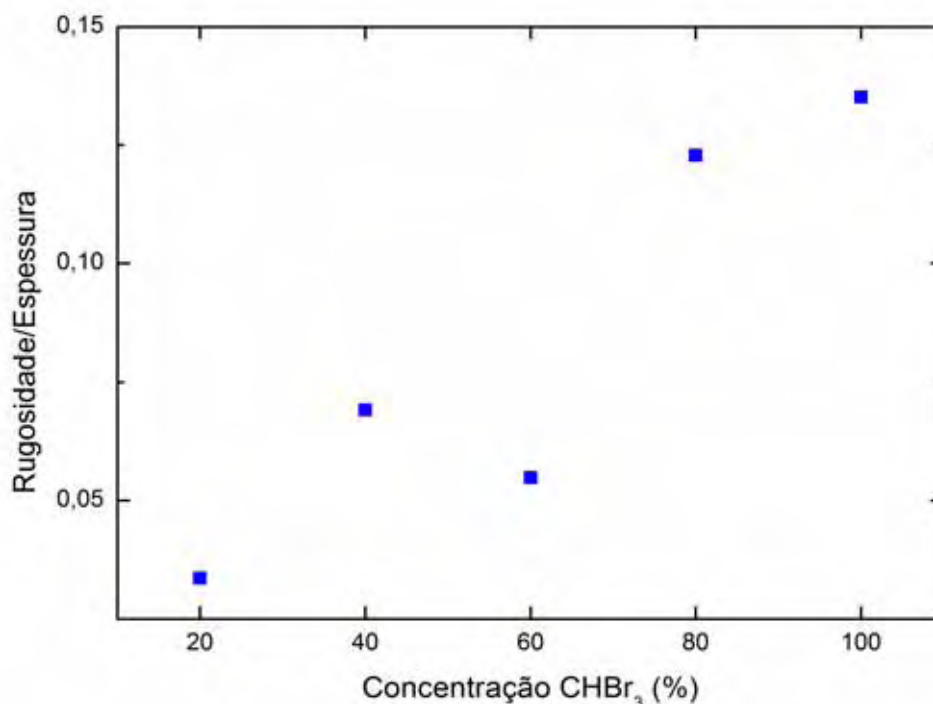


Figura 34 – Parâmetro Rugosidade/Espessura em função da concentração de CHBr₃ para filmes produzidos por DIIP de misturas de CHBr₃ e C₂H₂.

As análises do ângulo de contato confirmaram a baixa molhabilidade dos filmes contendo bromo conforme exibido na Figura 35. Os resultados são semelhantes aos obtidos na primeira e segunda parte deste trabalho, obtendo ângulos de contato sempre superiores a 75°.

Os espectros obtidos pela técnica de reflexão-absorção no infravermelho são exibidos na Figura 36. Novamente, a baixa espessura dos filmes produzidos prejudicou a análise por esta técnica, poucos picos de absorção foram observados, e em alguns casos nenhum pico foi revelado. Apenas o filme produzido com 40% de CHBr₃ na mistura apresentou pequenos picos identificáveis. Este também foi o filme que apresentou maior incorporação de bromo segundo a análise de XPS. Similarmente aos experimentos anteriores, observa-se nesta amostra um pico em 3010 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C-H de grupos CH₂-Br²³, e outro pico em 1430-1410 cm⁻¹ devido à deformação angular de grupos CH₂-Br e CH₃-Br²². No filme produzido exclusivamente de C₂H₂ observa-se novamente um pico em 2960-2850 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação C-H de grupos CH, CH₂ ou CH₃²³.

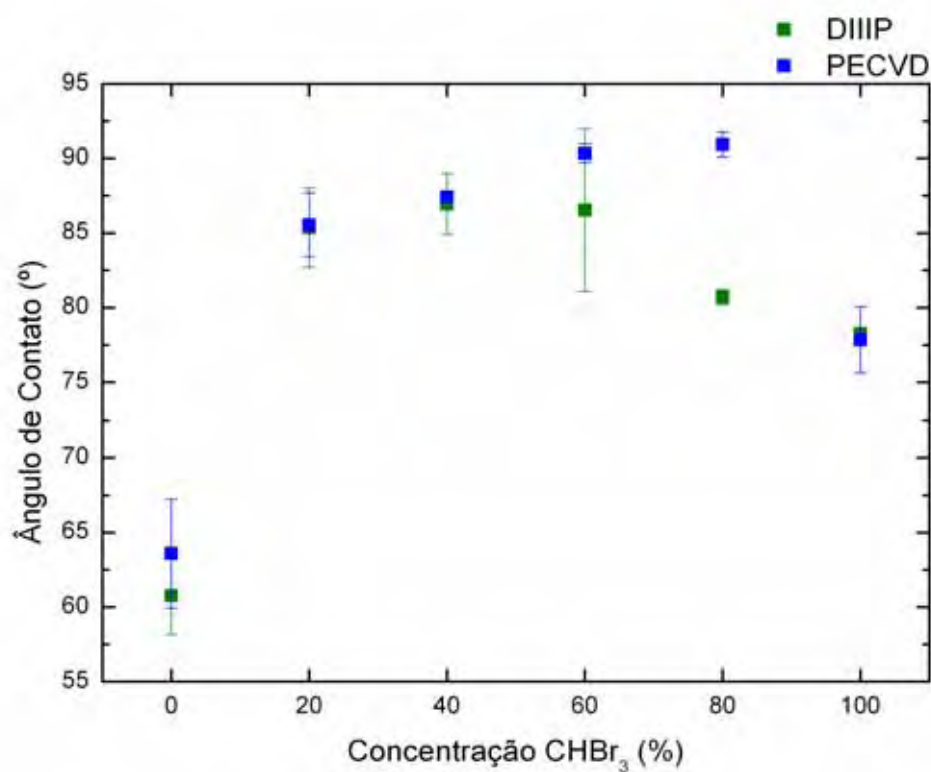


Figura 35 – Ângulos de contato em função da concentração de CHBr_3 para filmes produzidos por DIIP de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

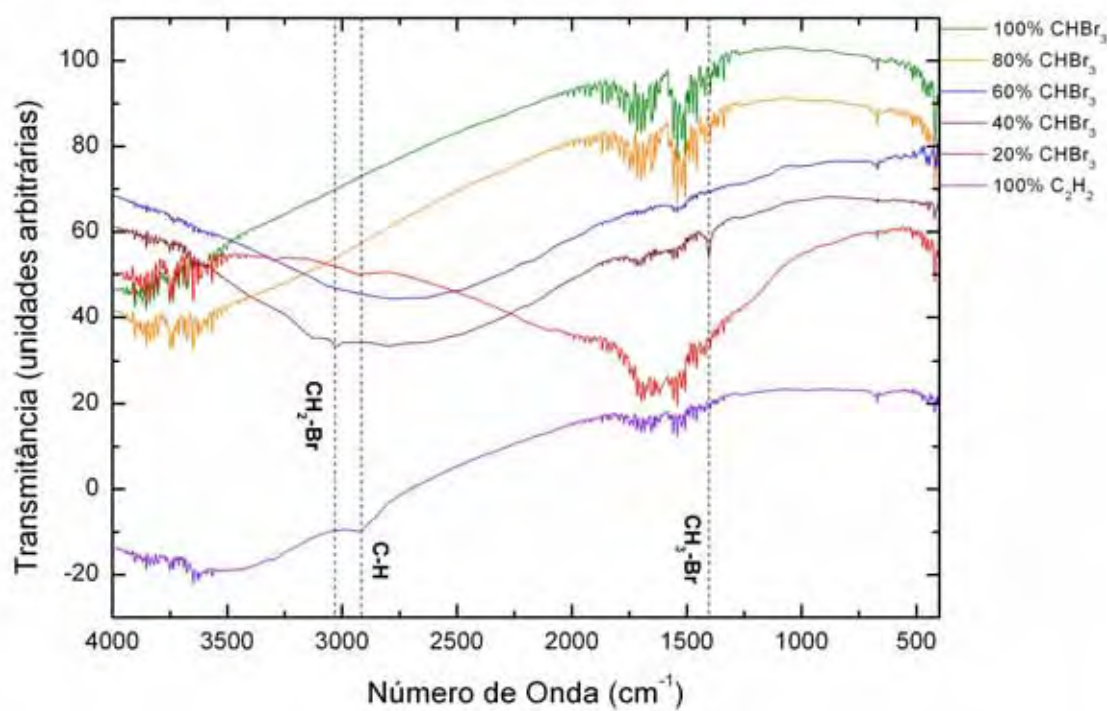


Figura 36 – Espectros de IRRAS para filmes produzidos por DIIP obtidos de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 em diferentes proporções.

A leitura da Tabela 5 com os resultados das análises de XPS confirma que os filmes possuem uma base de carbono com incorporação de bromo até 28% (porcentagem atômica) quando a proporção de CHBr_3 na mistura é de 40%. Para as demais condições o percentual de incorporação ficou sempre próximo de 20%. Ao contrário da série anterior, observa-se a incorporação de oxigênio de 3% a 7,9% (porcentagem atômica).

Tabela 5 – Concentrações atômicas determinadas por XPS para filmes de CHBr_3 e C_2H_2 produzidos por DIIP.

Proporção CHBr_3	Br (% atômica)	C (% atômica)	O (%atômica)	Br/C
100%	20,6	74,0	5,4	0,28
80%	19,1	73,9	7,0	0,26
60%	22,3	74,7	3,0	0,30
40%	28,0	67,3	4,7	0,42
20%	21,1	71,0	7,9	0,30
0%	-	87,0	10,7	-

A Figura 37 exibe os espectros obtidos pela análise de transmitância no UV-Vis-NIR. Os filmes produzidos com 100% e 80% de CHBr_3 não revelaram sequer uma franja de interferência, impossibilitando o cálculo das propriedades ópticas para estas amostras. Este fato é atribuído à baixa espessura dos filmes produzidos nestas condições. O filme produzido com 80% de CHBr_3 na mistura foi o mais espesso, e foi o que apresentou o maior número de franjas de interferência no espectro de UV-Vis-NIR.

A Figura 38 exibe o índice de refração n para as amostras onde foi possível o cálculo. Percebe-se que o índice de refração do filme produzido exclusivamente com C_2H_2 é muito próximo ao resultado obtido na série anterior. Assim como na série anterior, a adição de CHBr_3 na mistura provocou uma redução no índice de refração, nesta série diminuindo de $n = 2,4$ para o filme de C_2H_2 exclusivamente, para $n = 1,8$ para os filmes contendo bromo.

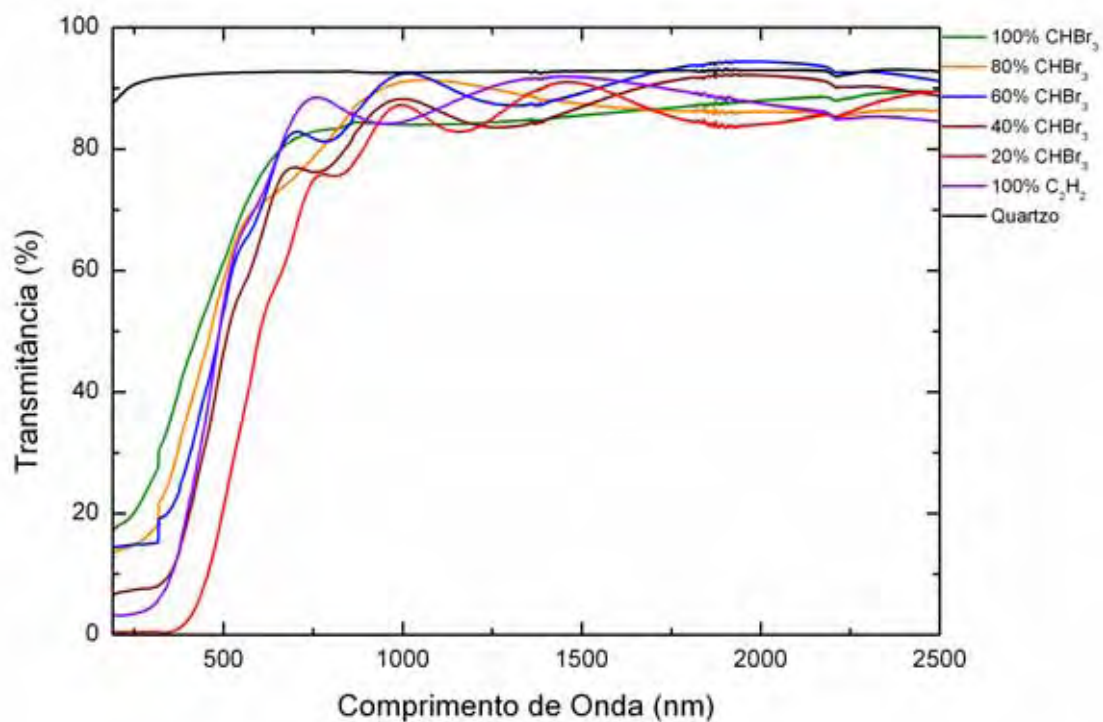


Figura 37 – Espectro de UV-Vis-NIR para filmes produzidos por DIIP a partir de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

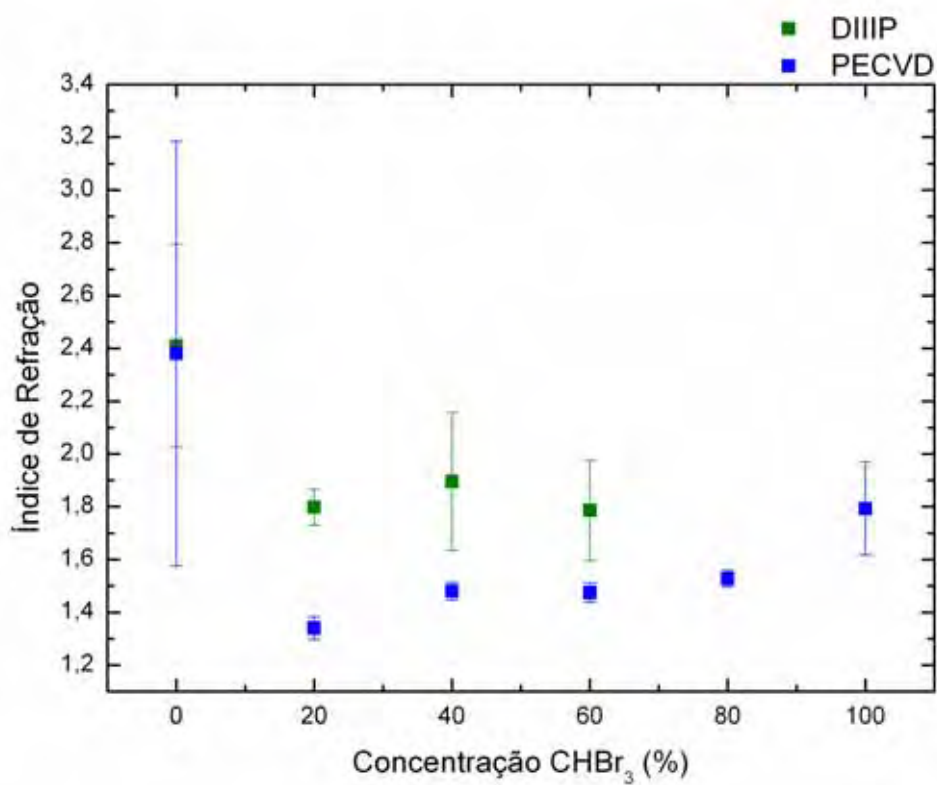


Figura 38 – Índice de refração n para filmes produzidos por DIIP a partir de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

As Figuras 39 e 40 demonstram o método de determinação do gap óptico E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} para esta série. A Figura 41 compara todos os valores obtidos.

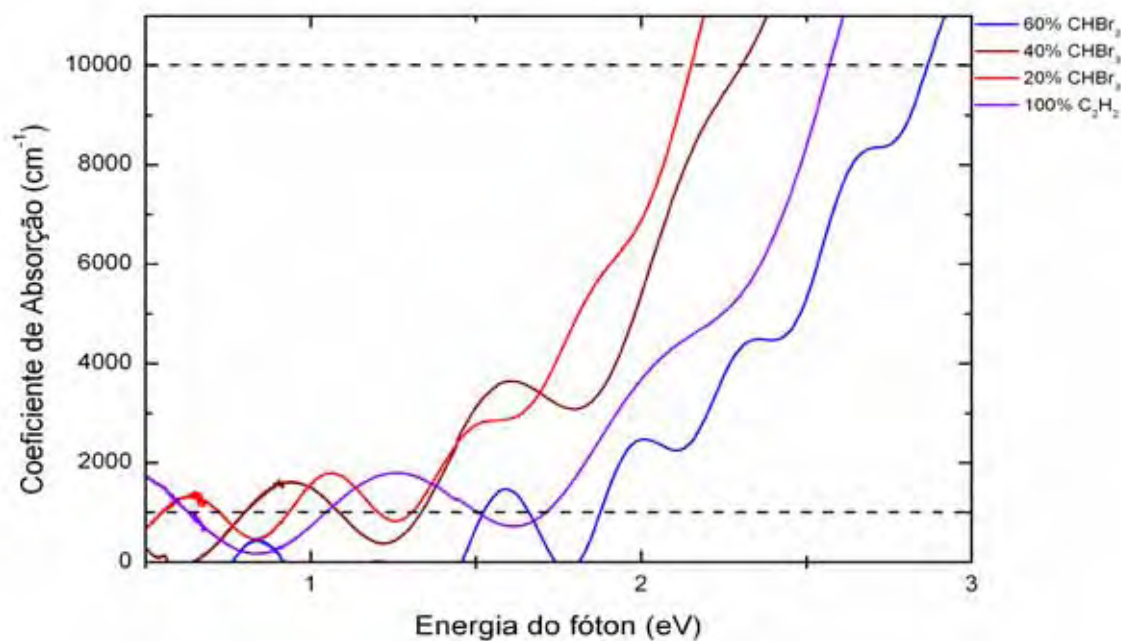


Figura 39 – Coeficiente de absorção α para filmes produzidos por DIIP a partir de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

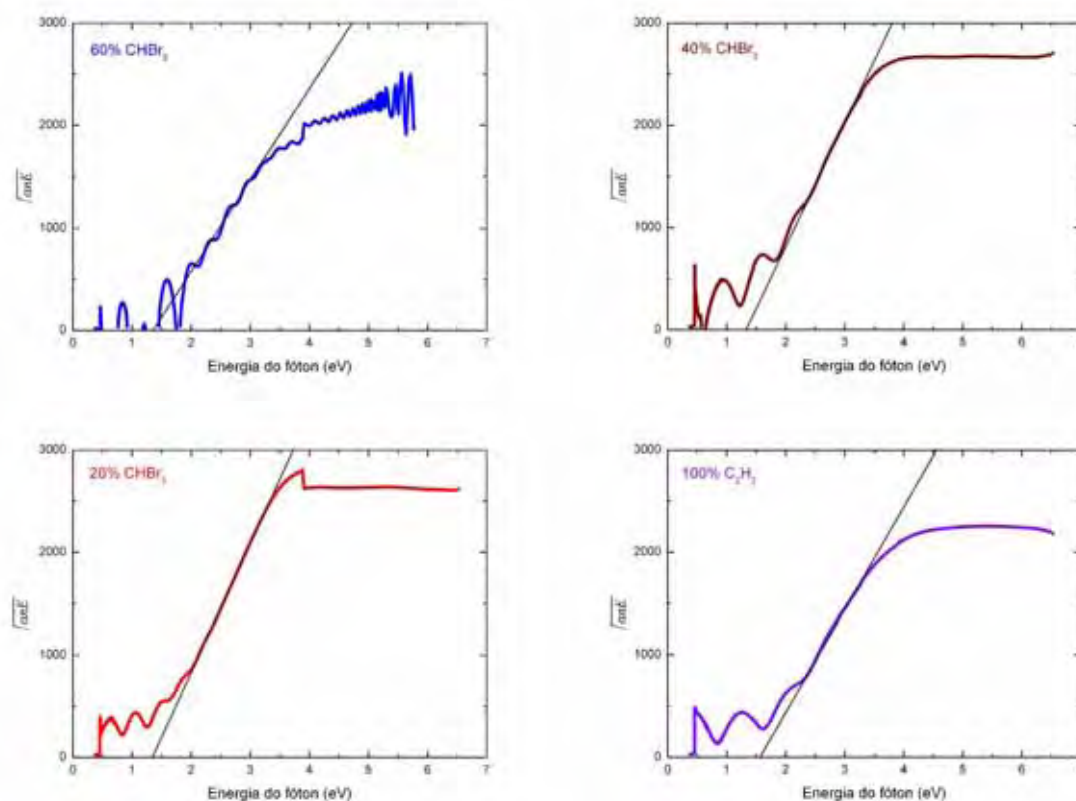


Figura 40 – Determinação do gap óptico pelo método de Tauc para filmes produzidos por DIIP a partir de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

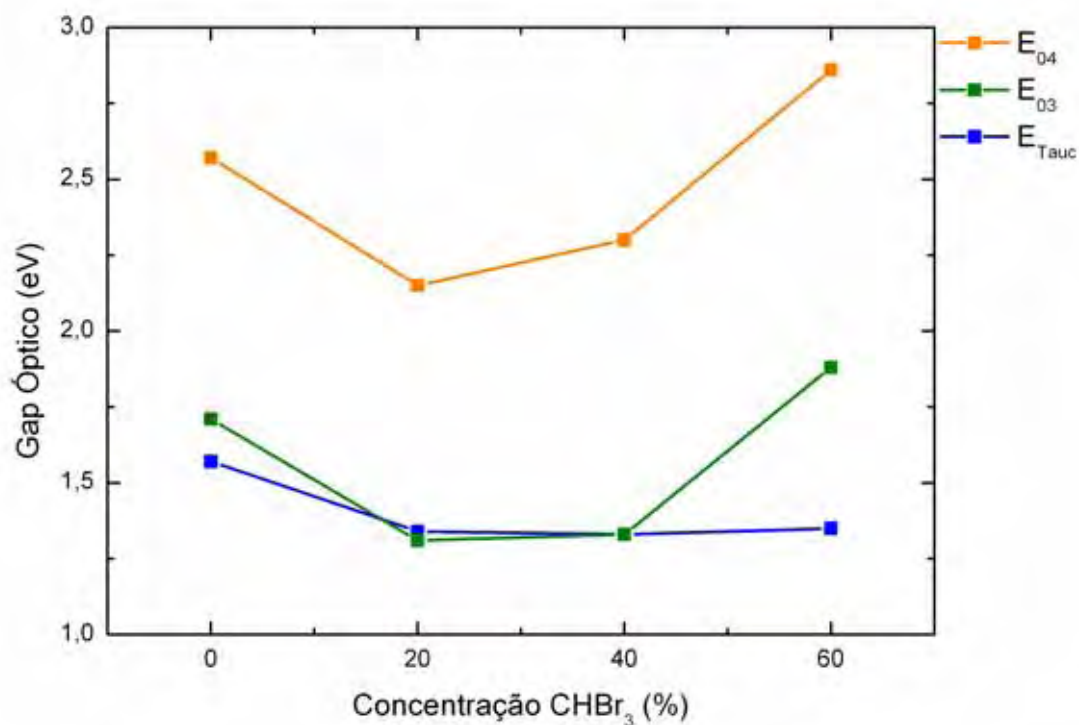


Figura 41 – Gap óptico E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} para filmes produzidos por DIIP a partir de misturas de CHBr_3 e C_2H_2 .

Observa-se exatamente a mesma tendência no gap óptico calculado pelos métodos E_{04} e E_{03} com um descolamento dos valores calculados. Percebe-se novamente um aumento no gap óptico com o aumento da proporção de CHBr_3 na mistura. O gap óptico E_{Tauc} diminui em função da concentração de CHBr_3 na alimentação do reator. Os valores calculados de $E_{04} = 2,15$ eV para 20% de CHBr_3 , $E_{04} = 2,3$ eV para 40% de CHBr_3 , e $E_{03} = 1,88$ eV para 60% de CHBr_3 são os valores de gap óptico que mais se aproximam do valor encontrado na literatura⁶, onde $E_g = 2,14$ eV para filmes finos dopados com bromo a partir de plasmas de bromoetano ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) depositados sobre cápsulas orgânicas (CH_x)⁶.

5 CONCLUSÕES

Avaliando os resultados obtidos pode-se afirmar que é possível produzir filmes finos de carbono amorfo bromados a partir de CHBr_3 ou de misturas deste com C_2H_2 , uma vez que todos os filmes apresentaram bromo incorporado na estrutura química. A taxa de deposição é máxima quando a concentração de CHBr_3 na mistura gasosa é de 20% tanto para PECVD como para DIIP. Esta condição se mostrou ideal para a recombinação dos fragmentos e polimerização na superfície dos substratos, superando os efeitos da ablação química ou física, ou ambos.

Os resultados das medidas de ângulo de contato foram semelhantes às de estudos anteriores¹, revelando a baixa molhabilidade dos filmes bromados, com ângulos de contato tipicamente acima de 75° , chegando a um máximo de 90° para os filmes produzidos por PECVD quando a proporção de CHBr_3 na mistura era de 60% e 80%.

Análises de IRRAS permitiram a identificação dos grupos formados na estrutura dos filmes, confirmando a incorporação de bromo com a identificação de bandas de absorção referentes à deformação angular de grupos $\text{CH}_2\text{-Br}$ e $\text{CH}_3\text{-Br}$ ²² em $1430\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$, referente à deformação angular de $\text{CH}_2\text{-Br}$ ¹³ em 1210 cm^{-1} , e também em 3010 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-H de grupos $\text{CH}_2\text{-Br}$ ²³. Ficou evidente neste estudo a necessidade de se obter uma espessura mínima nos filmes para a obtenção de espectros de infravermelho. Apesar de se obter a formação de filmes finos em todos os experimentos, nem todos foram analisados como o esperado devido à baixa espessura obtida nos experimentos iniciais de PECVD e nos experimentos pelo método DIIP.

Análises de XPS determinaram o grau de bromação dos filmes. Para plasmas gerados somente com CHBr_3 a razão Br/C variou de 0,2 a 0,8, para plasmas com CHBr_3 e C_2H_2 a razão Br/C manteve-se sempre próxima de 0,5 pelo método de PECVD, e sempre próxima de 0,3 para o método DIIP. A análise dos resultados sugere um possível controle na incorporação de bromo com plasmas de CHBr_3 .

O índice de refração para os filmes bromados foi sempre inferior ao índice de refração do filme de acetileno, que foi de 2,38, porém com uma tendência de elevação juntamente com o aumento da proporção de CHBr_3 na mistura, variando de 1,34 com 20% de CHBr_3 até 1,79 com 100% de CHBr_3 para filmes produzidos por PECVD, enquanto que no processo de DIIP o índice de refração variou de 1,79 para os filmes produzidos com 20% e 60% de CHBr_3 na mistura, até 1,89 para o filme produzido com 40% de CHBr_3 na mistura.

Os valores do gap óptico foram calculados conforme os dados obtidos dos espectros

de UV-Vis-NIR. Não foi possível calcular o gap óptico para todos os filmes produzidos. Nos casos em que foi possível o cálculo, observa-se que os valores das técnicas E_{03} e E_{Tauc} apresentam pouquíssima divergência. O filme de C_2H_2 apresentou gap óptico entre 1,6 e 1,8 eV tanto para os métodos PECVD como DIIP. Para os filmes bromados observa-se nos filmes produzidos pela técnica de PECVD, uma elevação do gap óptico para valores entre 1,8 e 2,2 eV. Entretanto, para os filmes produzidos por DIIP, observa-se uma redução do gap óptico para valores sempre próximos de 1,3 eV.

REFERÊNCIAS

- 1 CHANUNPANICH, N. et al. Surface Modification of Polyethylene through Bromination. **Langmuir**. v. 15, p. 2089-2094. 1999.
- 2 YASUDA, H. J. **Plasma Polymerization**. Orlando, Estados Unidos. Academic Press Inc. 1985.
- 3 BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics**. Third Edition. New York: Springer-Verlag, cap. 1. 2004.
- 4 CHAPMAN, B. N. **Glow Discharge Processes**. New York. John Wiley & Sons, cap. 2. 1980.
- 5 D'AGOSTINO, R. **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**. San Diego, Estados Unidos: Academic Press Inc. 1990.
- 6 THEOBALD, M. et al. Doped CH_x microshells prepared by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition for inertial confinement fusion experiments. **J. Vac. Sci. Technol. A**. v. 19, p. 118-123, 2001.
- 7 WETTMARSHAUSEN, S. et al. Plasmabromination – the Selective Way to Monotype Functionalized Polymer Surfaces. **Plasma Processes Polym.** v. 4, p. 832-839. 2007.
- 8 FRIEDRICH, J.; WETTMARSHAUSEN, S.; HENNECKE, M. Haloform plasma modification of polyolefin surfaces. **Surface and Coatings Technology**. v. 203, p. 3647-3655. 2009.
- 9 CHEN, R. T. et al. Surface “Click” Chemistry on Brominated Plasma Polymer Thin Films. **Langmuir**. v. 26, p. 3388-3393. 2009.
- 10 FRIEDRICH, J. et al. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules. **Carbon**. v. 48, p. 3884-3894. 2010.
- 11 ANDERS, A.; CONRAD, J. R. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. New York: John Wiley & Sons, 2000. cap 1.
- 12 LENG, Y. **Materials Characterization – Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. Singapore: John Wiley & Sons, cap 7 e 9. 2008.
- 13 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. Third Edition. Estados Unidos: Thomson Learning, cap 2 e 7. 2001.
- 14 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Quinta Edição. Porto Alegre: Bookman, cap. 12, 13, 14, 16, 17 e 21. 2002.
- 15 VEECO. **Dektak 150 Surface Profiler Operation Manual**. p. 1-5.
- 16 RAMÉ-HART Contact Angle Goniometers and Tensiometers. Glossary of Surface Science

Terms. 2012. Disponível em: <www.ramehart.com/glossary.htm> Acesso em 23/01/2013.

17 CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, cap 21. 2008.

18 TORRES, J. H. S. et al. A simple method to determine the optical constants and thicknesses of $Zn_xCd_{1-x}S$ thin films. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 289, p. 238-241, 1996.

19 CISNEROS, J. I. et al. A method for the determination of the complex refractive index of non-metallic thin films using photometric measurements at normal incidence. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 100, p. 155–168, 1983.

20 FREEMAN, E. C.; PAUL, W. Optical constants of rf sputtered hydrogenated amorphous Si. **Physical Review B**, New York, v. 20, p. 716-728, 1979.

21 TAUC, J. **The Optical Properties of Solids**. London: Academic Press, cap 5. 1966.

22 SCHEINMANN, F. **An Introduction to Spectroscopy Methods for Identifications of Organic Compounds**. Oxford: Pergamon Press, 1970.

23 WILLIAMS, D. H.; FLEMING, I. **Spectroscopic Methods in Organic Chemistry**. London: McGraw-Hill, 1966.

24 TURRI, R. et al. Structural and optical properties of chlorinated plasma polymers. **Thin Solid Films**. v. 520, p. 1442-1445. 2011.

25 RANGEL, E. C. **Implantação Iônica em Filmes Finos Depositados por PECVD**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp, Campinas, 1999.