

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

Thaís Matiello Gonçalves

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS OBTIDOS POR
DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO A PLASMA (PECVD) E
DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA
(PIIID)

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, no Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Sorocaba.

Orientador: Prof. Dr. Steven Frederick Durrant

SOROCABA

2012

Thaís Matiello Gonçalves

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS OBTIDOS POR
DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO A PLASMA (PECVD) E
DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA
(PIIID)**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, no Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob orientação de Prof. Dr. Steven F. Durrant.

Sorocaba, 10 de Maio de 2012

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Steven Frederick Durrant
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- UNESP- Sorocaba

Prof. Dr. José Humberto da Silva
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- UNESP- Bauru

Prof. Dr. Douglas S. Galvão
Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP- Campinas

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Steven F. Durrant pelo aceite de orientação, apoio, força e paciência.

Aos professores Nilson, Elidiane e Bortoleto, pela amizade, consideração, análises de nanoindentação e AFM, por toda ajuda, conselhos e esforços realizados.

Ao meu tão doce Vinícius Canabarro, por impedir que os mais diversos momentos de desânimo me derrubassem e principalmente por tornar meus dias cada vez melhores.

Aos meus pais (pelo extenso patrocínio) e irmãos por todo apoio e paciência (força sempre paizão!!!).

Aos meus avós pelo amor incondicional.

Ao meu “irmão gêmeo” Gabriel, pelo incentivo e por me aguentar.

Ao meu mais perspicaz e forte campeão, José Brandebuque.

Aos meus tão amados amigos Gamba, Sergio, Caótica 1, Thainá, Manoel, Jé, Bento e Jô (amo vocês seus lindos)

Aos tão bravos e honrados clãs aos quais pertenço, Matiello, Gonçalves e Canabarro.

Aos meus queridos amigos plasmeiros: Rita, Nazir, Cesinha, Marcelo, Rafael, Andressa e Antônio pela assistência, disposição e principalmente por todo conhecimento transmitido.

Às minhas princesas Aurora e Hannah por todo carinho.

Ao Prof. Dr. Richard Landers pelas análises de XPS.

Ao Prof. Dr. Humberto Silva pela ajuda com os estudos das propriedades ópticas.

Aos queridos do Onslaught, Cannibal Corpse, Therion, Testament, Slayer, Kreator, Iced Earth, Deicide, Amon Amarth e Destruction pelo ânimo cedido em cada linha.

Aos meus apaixonantes sobrinhos pela diversão e sorrisos.

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

*“Thor! Odin's son
protector of mankind
ride to meet your fate
your destiny awaits
Thor! Hlödyn's son
protector of mankind
ride to meet your fate
Ragnarök awaits!”*

Amon Amarth

Gonçalves, T.M. **Caracterização de Filmes Finos Obtidos por Deposição de Vapor Químico Assistido a Plasma (PECVD) e Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (DIIIP)**. 2012. F.174. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Sorocaba, 2012.

RESUMO

Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado contendo silício e dopados com flúor foram produzidos pelos métodos de Deposição de Vapor Químico Assistido a Plasma (PECVD) e Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PIIID). Para PECVD foi utilizada uma pressão total de gases/vapor de 100 mTorr e inicialmente, 100 W de potência de excitação. A proporção dos gases foi estudada, mantendo a concentração do hexametildisiloxano (HMDSO) em 75% e variando a proporção do argônio (Ar) e do hexafluoreto de enxofre (SF_6). As porcentagens de flúor utilizadas na alimentação do plasma variaram em 0, 6, 9 e 12,5%. Visando maior concentração atômica de flúor na estrutura dos filmes, determinou-se a proporção de gases/vapor mais apropriada (75% HMDSO, 19% Ar e 6% SF_6), e posteriormente, foi realizado um novo estudo da potência de excitação. Variando a potência entre 40 e 70 W, 50 W foi considerada como sendo a melhor condição de excitação para a descarga luminosa, considerando os efeitos causados pela corrosão relacionada ao flúor e a incorporação do elemento. Um estudo sobre as mesmas proporções foi realizada pela técnica de PIIID, com uma pressão total de 50 mTorr, potência de 50 W e pulsos negativos com magnitude de 800 V. Para este

método o filme produzido com 12,5% de SF₆ foi escolhido como sendo a melhor opção, tendo em vista que apresentou a maior quantidade atômica de flúor em sua estrutura. Posteriormente, a intensidade dos pulsos aplicados foi variada entre 544 e 1480 V, onde verificou-se que o aumento da intensidade dos pulsos resulta na diminuição da incorporação de flúor.

Palavras-chave: filmes finos, carbono amorfo, silício, flúor, PECVD, PIID.

ABSTRACT

Hydrogenated amorphous carbon films containing silicon and doped with fluorine were produced by two methods: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) and Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIID). For PECVD a total pressure of 100 mTorr was used at a excitation power of 100 W. The gas/vapor proportion was studied, keeping 75% hexamethyldisiloxane and varying the argon (Ar) and sulfur hexafluoride (SF₆) ratio. The following proportions of SF₆ were examined: 0, 6, 9 and 12.5%. Aiming for the highest atomic concentration of fluorine in film structure the best condition (75% HMDSO, 19% Ar and 6% SF₆) was determined and a new study of the influence of the radiofrequency power. Considering the corrosion effects generated by fluorine in the plasma, variation of the applied power between 40 and 70 W, allowed the selection of 50 W as the best condition. A study employing the same proportion

PIIID was performed using 50 mTorr of total pressure, an applied power of 50 W and a pulse bias of 800 V. Considering the results of the chemical characterizations, films were produced with 12.5% of SF₆ in the plasma feed. Subsequently, the bias voltage was varied between 544 and 1480 V, where it was observed that the increasing the pulse bias decreased the fluorine concentration in film structure.

Keywords: thin films, amorphous carbon, silicon, fluorine, PECVD, PIIID.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS DO TRABALHO	14
3. REVISÃO TEÓRICA	14
3.1. Formação de Filmes Finos Poliméricos a Plasma	14
3.2 Mecanismos de Formação de Polímeros a Plasma	18
3.3 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)	21
3.4 Implantação Iônica por Imersão em Plasma	23
3.5 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma	25
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
4.1 Polimerização de Filmes de Óxido de Silício por PECVD	27
4.2 Tratamentos de Superfícies com Plasma de Flúor	29
5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	32
5.1 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier	32
5.1.1 Determinação da Densidade de Ligações.....	36
5.1.2 Princípios de Reflexão: Relação Entre Propriedades Ópticas e Constantes Dielétricas	38
5.1.3 Relações de Kramers-Krönig Para Reflectividade	43
5.2 Espectrometria no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo	44
5.2.1 Fundamentos Teóricos da Física Óptica.....	45
5.2.2 Propriedades Ópticas.....	48
5.2.2.1 Índice de Refração	49
5.2.2.2 Transmissão.....	50

5.2.2.3 Coeficiente de Absorção	50
5.2.2.4 Gap Óptico	51
5.3 Perfilometria	53
5.4 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS/ESCA)	55
5.5 Nanoindentação	58
5.5.1 Rigidez e Área de Contato	60
5.5.2 Dureza.....	61
5.5.3 Módulo de Young	62
5.6 Ângulo de Contato	62
6 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	65
6.1 Aparato Experimental.....	65
6.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	67
6.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo	67
6.4 Perfilometria	68
6.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X	69
6.6 Nanoindentação	70
6.7 Ângulo de Contato e Energia Superficial	71
6.9 Síntese dos Filmes.....	71
6.9.1 Limpeza dos Substratos.....	71
6.9.2 Limpeza a Plasma.....	72
6.9.3 PECVD.....	73
6.9.4 PIID	76
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	78

7.1 Determinação da Melhor Pressão Total dos Gases/Vapor e Potência de Excitação Para os Filmes Produzidos por PECVD	78
7.2 Otimização da Pressão Total dos Gases/Vapor Para os Filmes Produzidos por PIID	81
7.2.1 Composição Química dos Filmes.....	84
7.2.2 Espessura e Taxa Média de Deposição.....	91
7.2.3 Propriedades Ópticas e Constante Dielétrica.....	95
7.3 Estudo da Influência da Potência de Excitação do Plasma nos Filmes Produzidos por PECVD.....	123
7.4 Estudo da Influência da Magnitude dos Pulsos Negativos para PIID..	139
APÊNDICE A	159
Transmissão e Reflexão de Ondas Eletromagnéticas na Interface Entre Dois Meios	159
APÊNDICE B	162
Causalidade e Relações de Dispersão (Relações de Kramers-Krönig).....	162
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	165

1 INTRODUÇÃO

Compostos como hexametildisiloxano (HMDSO) e tetraetoxisiloxano (TEOS) em conjunto com oxidantes e gases nobres são comumente utilizados na produção de filmes de óxido de silício (SiO_x).⁵⁵ A deposição de SiO_x produz filmes com alto grau de entrelaçamento, alta dureza, boa aderência, opticamente transparentes, resistentes à corrosão e pouco permeáveis a gases. Neste contexto filmes de organosilicones são altamente potenciais para aplicações como filtros ópticos, camadas anti-riscos e anti-corrosão, barreiras para gases, sensores de humidade, em embalagens de alimentos e na engenharia biomédica.^{60,63}

A modificação de propriedades de filmes finos pode ser alcançada com a adição de elementos específicos às suas estruturas. A inserção de flúor aos filmes garantem propriedades intrínsecas tais como: queda da energia superficial, baixo índice de refração, estabilidade térmica e diminuição das propriedades tribológicas (i.e dureza, rigidez, aderência) do material. Filmes fluorados apresentam alto potencial de aplicação em circuitos de escala ultra-grande (ULSI, do inglês, *Ultra-Large Scale Integrated Circuits*). Outras aplicações podem ser: revestimentos ópticos, camadas anti-adesivas e barreiras isolantes.^{40,63,64}

Neste trabalho, filmes finos de carbono amorfo hidrogenado contendo silício e dopados com flúor foram produzidos pelos métodos de deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIID), a partir de misturas de HMDSO, argônio e

hexafluoreto de enxofre. Visando obter maior concentração atômica de flúor no filme, foram realizadas modificações nos parâmetros de deposição, tais como, estudos da pressão total, radiofrequência aplicada aos eletrodos, proporção relativa dos gases/vapor e intensidade dos pulsos aplicados ao porta-amostra.

A composição química dos filmes foi determinada por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. A espessura e rugosidade das películas foram analisadas por perfilometria. A taxa média de deposição foi calculada pela razão da espessura pelo tempo de deposição de cada filme. Propriedades ópticas como gap óptico, índice de refração e coeficiente de absorção foram calculadas a partir de espectros de transmitância obtidos por espectroscopia no ultravioleta-visível-infravermelho próximo. O índice de refração e o coeficiente de extinção também foram determinados a partir de espectros de reflectância obtidos por espectroscopia no infravermelho, e que a partir do tratamento matemático de Kramers-Krönig , forneceu os valores de constante dielétrica complexa dos filmes. Microscopia de força atômica forneceu imagens e auxiliou na análise da rugosidade da superfície do material. Propriedades mecânicas, tais como, módulo de elasticidade, dureza e rigidez foram determinadas por nanoindentação, enquanto a molhabilidade e energia superficial dos filmes foram analisadas por goniômetro.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo a produção de filmes finos de carbono amorfo hidrogenados contendo silício e dopados com flúor a partir de misturas de HMDSO, SF₆ e Ar pelos métodos de PECVD e PIID. Os parâmetros de deposição tais como pressão total e parcial dos gases/vapor, potência de excitação do plasma e intensidade dos pulsos aplicados, foram estudados a fim de se obter maiores concentrações de flúor na estrutura dos filmes. Com a deposição *in situ* de compostos siliconados e fluorados é desejada a obtenção de filme finos com baixo índice de refração e constante dielétrica, de baixa dureza e que sejam hidrofóbicos.

3. REVISÃO TEÓRICA

3.1. Formação de Filmes Finos Poliméricos a Plasma

Considerado o quarto estado da matéria, o plasma pode ser definido como um gás ou vapor ionizado, neutro, viscoso e condutor elétrico². Na natureza, o plasma preenche mais de 99% do universo, ganhando forma em espécies tais como estrelas, auroras boreais e austrais, relâmpagos, entre outros.

Plasmas com temperaturas próximas a ambiente, podem ser produzidos através da aplicação de correntes elétricas contínuas ou

alternadas em gases sob baixa pressão (10^{-1} a 10^3 Pa). Para obtenção de plasma, injeta-se um fluxo de gás em uma câmara ou reator sob vácuo, e uma tensão é aplicada nos eletrodos, desta forma ocorre a formação da descarga luminosa. O processo é indicado na figura 1. Uma bomba de vácuo é continuamente utilizada durante todo o processo, a fim de manter a pressão da câmara constante, removendo subprodutos e monômeros não polimerizados. ^{1,2,5}

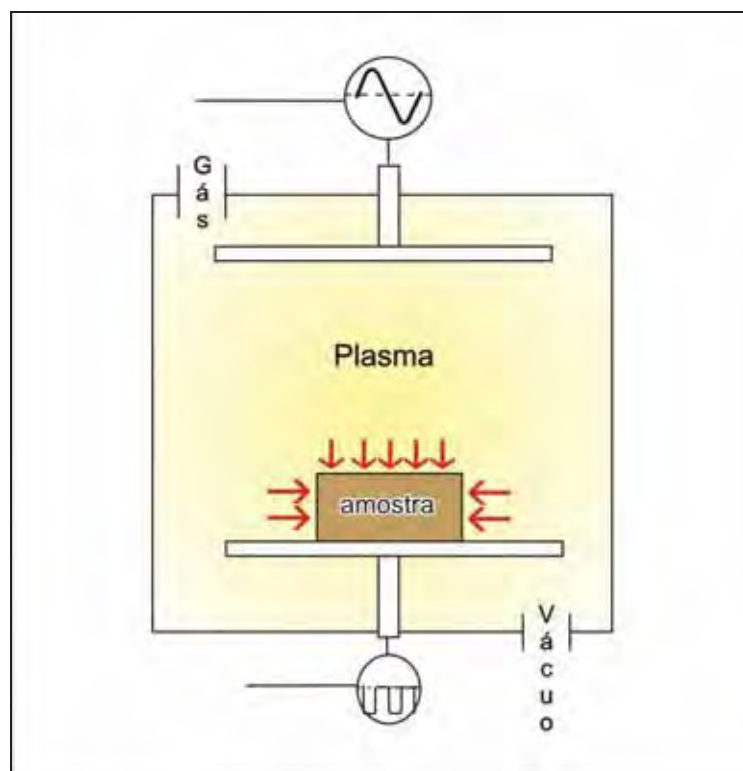


Figura 1- Esquematização de uma polimerização a plasma, radiofrequência é aplicada a um dos eletrodos enquanto o outro é mantido aterrado.

A polimerização a plasma é um processo de síntese de filmes orgânicos ou pós, baseado na fragmentação das moléculas de gases ou vapores, os monômeros, que através de processos físicos e químicos são

depositados em superfícies que estejam em contato com a descarga luminescente.

O campo elétrico formado entre os eletrodos acelera os elétrons livres, promovendo inúmeras colisões inelásticas entre os elétrons e as outras espécies presentes no sistema, resultando na formação de elétrons secundários, radicais livres, moléculas, espécies excitadas, espécies neutras, íons e metaestáveis. Assim, revela-se a alta reatividade do plasma.²

O caráter luminescente do plasma é atribuído à presença de espécies excitadas resultante das colisões entre átomos e moléculas com elétrons rápidos. Quando um átomo recebe energia através da colisão inelástica, ele é promovido de seu estado fundamental para um estado energético transitório de maior energia, atingindo seu estado excitado, situação bastante instável. A fim de retornar ao seu estado de equilíbrio, o átomo volta ao seu estado de menor energia, liberando a energia excedente na forma de luz, caracterizando a luminosidade do plasma.³

Espécies excitadas mais estáveis são denominadas estados metaestáveis. Nesta condição, a probabilidade do elétron retornar ao seu estado fundamental e emitir luz, é ínfima. Assim, a energia excedente pode ser transferida a outras espécies do sistema através de colisões sem a emissão de fótons. Entretanto, durante estas colisões, o metaestável também pode adquirir energia ao invés de perdê-la, gerando a promoção do elétron a um nível energético superior ou sua completa liberação, resultando na formação de um íon.^{3,5}

No plasma, cátions podem ser comumente formados através do processo de ionização de praticamente todos os gases. Os ânions, por sua vez, podem ser formados também, através da combinação de elétrons e espécies neutras de gases contendo elementos mais eletronegativos, (i.e. F, O ou Cl). ⁵

Uma vez que partes reativas são perdidas através da polimerização e também bombardeadas para fora do reator, é necessário que novas espécies ativas sejam constantemente formadas para dar continuidade a formação do filme. Os elétrons secundários liberados durante a ionização são fundamentais para este fim, que adquirindo energia através do campo elétrico são capazes de ativar novas moléculas e átomos do plasma, dando estabilidade e mantendo a descarga. ^{2,5}

Quando energia cinética do elétron for superior à energia de ligação molecular, as colisões entre elétrons e moléculas do gás ou vapor rompem suas ligações químicas, dando origem aos radicais livres², espécies altamente reativas e de suma importância no processo de polimerização⁵. A presença de alguns elementos, como os halogênios, aumenta a taxa de polimerização dos filmes, contribuindo com a formação de novos sítios ativos. Este processo ocorre através da remoção de átomos e moléculas da superfície pelos elementos altamente reativos. Para plasmas contendo halogênios, a concentração de radicais livres no plasma pode ser aproximadamente seis vezes superior a de íons, dependendo dos parâmetros de processos, devido aos diferentes valores de energia de ionização dos átomos e moléculas. ⁶

3.2 Mecanismos de Formação de Polímeros a Plasma

Diversas reações ocorrem na descarga luminosa, todavia, as três reações mais conhecidas são: a polimerização induzida a plasma, a polimerização em regime de plasma e a ablação. ²

Para a *polimerização induzida a plasma* acredita-se que as reações químicas ocorrem de forma similar à polimerização convencional, sem influência do plasma. Neste tipo de polimerização podem ser utilizados, inclusive, monômeros líquidos e sólidos que são fragmentados em espécies reativas pela energia do plasma. A principal diferença deste processo, é que os monômeros e a propagação das cadeias poliméricas podem ocorrer em diferentes fases. As espécies reativas se recombinaem e dissociam diversas vezes e então se depositam no substrato, formando um filme fino de estrutura desordenada, ramificada e com alta densidade de ligações cruzadas. ²

A *polimerização em regime de plasma* depende diretamente das condições da descarga luminosa, tendo em vista que os monômeros encontram-se em sua fase de vapor no estado de plasma, cuja fragmentação ocorre através de colisões com elétrons energéticos. As espécies se associam e dissociam muitas vezes antes de se depositarem em forma de filme. Os filmes produzidos em regime de plasma possuem estruturas desordenadas, com alto grau de ramificação e entrelaçamento. ²

Os dois mecanismos de polimerização citados anteriormente, ocorrem concomitantemente. Controlando-se algumas condições é possível obter-se

maior ou menor influência de um dos mecanismos de deposição, tornando capaz a polimerização de filmes com propriedades específicas.^{2,5}

A figura 2 demonstra os mecanismos que ocorrem dentro do reator durante a polimerização a plasma.

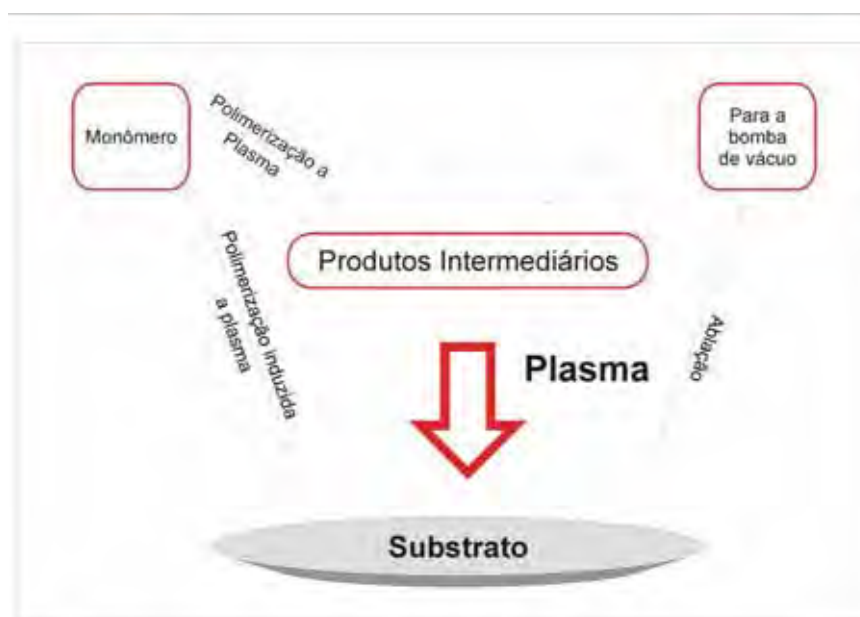


Figura 2 - Mecanismos que ocorrem no plasma.

O mecanismo de *ablação*, de forma contrária aos mecanismos anteriores, tende a remover química (*etching*) ou fisicamente (*sputtering*) o filme depositado na superfície. O *etching* ocorre quando existem afinidades químicas entre as espécies do plasma e as da superfície, que se reorganizam entre si, formando subprodutos voláteis que podem ser removidos pela bomba de vácuo ou permanecerem na descarga. Gases contendo elementos altamente reativos, como F, O e Cl permitem *etching* mais intensos e efetivos. O *etching* é um método vastamente empregado na

remoção de camadas de óxidos e na limpeza de superfícies. Como este mecanismo ocorre de forma simultânea à polimerização, os parâmetros devem ser rigidamente controlados, impedindo que haja a deterioração do filme depositado. ^{2,5} Uma esquematização do *etching* é apresentada na figura 3.

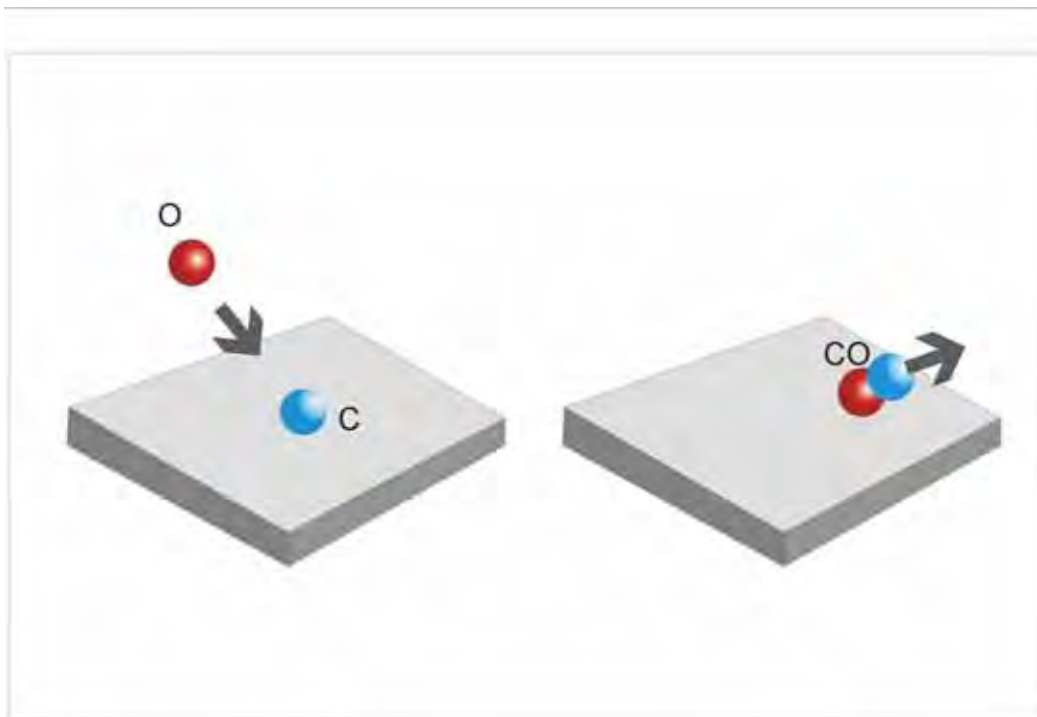


Figura 3- Mecanismo do *etching*.

O *sputtering* por sua vez, ocorre quando espécies energéticas colidem com os átomos do filme, transferindo energia suficiente para que haja quebra de ligações. Elementos quimicamente inertes e os de alta massa molecular contribuem de forma mais efetiva para o processo de *sputtering*. Este tipo de ablação é amplamente empregado em processos de limpeza de superfícies, utilizando-se gases de elevado peso molecular. ^{2,5} O esquema de *sputtering* pode ser visualizado na figura 4.

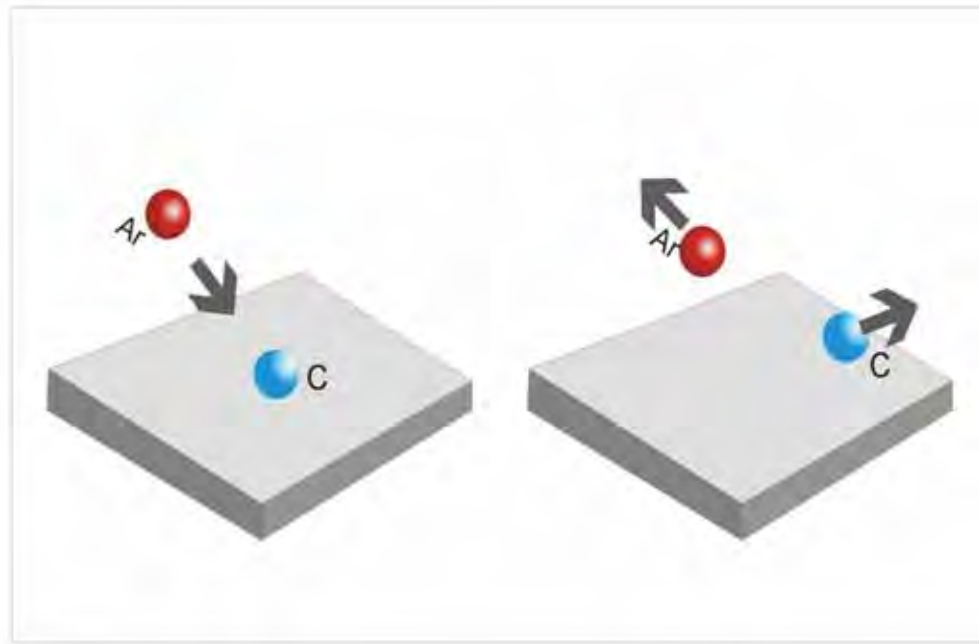


Figura 4- Mecanismo de *sputtering*.

3.3 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

O PECVD é um processo comumente utilizado na produção de filmes finos sob temperaturas inferiores às trabalhadas no CVD (*Chemical Vapor Deposition*), o que permite o processamento de materiais de baixa resistência a altas temperaturas, como borracha e polímeros. Correntes elétricas contínuas ou alternadas, aplicadas a eletrodos de um sistema a vácuo alimentado continuamente por um fluxo de gás, forma um plasma frio de espécies altamente reativas. ²

Controlando-se alguns parâmetros, é possível obter filmes finos com propriedades bastante específicas. Tais parâmetros podem ser: a pressão total dos gases, potência de excitação, fluxo de gases e geometria do reator.

A pressão total dos gases interfere diretamente no livre caminho médio dos elétrons, enquanto que a potência de excitação está diretamente relacionada à energia média das espécies. Um curto ou muito grande livre caminho médio e altas ou demasiado baixas potências, podem resultar na baixa ionização e fragmentação dos gases precursores. O fluxo de gás, por sua vez, afeta o tempo de residência dos gases na descarga luminosa, enquanto a geometria do reator interfere nas configurações das linhas do campo elétrico aplicado.^{1,2,7}

Após a estabilização da descarga luminosa e da formação de espécies ativas, ocorrem inúmeras reações, e o composto inicial é convertido em polímeros e subprodutos.

Filmes finos sintetizados por PECVD possuem um grande apelo na modificação de superfícies (i.e. adesão de grupos polares ou apolares afim de tornar superfícies hidrofóbicas ou hidrofílicas) e na produção de materiais que exigem propriedades específicas do filme (i.e emprego de sua propriedade de transporte para membranas permeseletivas)¹. Os filmes produzidos por esta técnica são altamente aderentes², tem alto grau de entrelaçamento e podem ser facilmente depositados com espessuras típicas de 50 a 1000 nanômetros. Os filmes também são livres de *pinholes*¹, atribuindo-lhes superfície brilhantes e uniformes, favorecendo as aplicações ópticas.⁵

Os polímeros depositados podem ser submetidos a tratamentos superficiais com o intuito de modificar algumas de suas propriedades, resultando em um material distinto. Alguns tratamentos pós-deposição que

podem ser aplicados são: recozimento, tratamentos a plasma e bombardeamento eletrônico e iônico.⁵

Um sistema típico de deposição de filmes finos por PECVD é representado pela figura 5.



Figura 5- Esquematização dos aparatos utilizados no processo de PECVD.

3.4 Implantação Iônica por Imersão em Plasma

A implantação iônica por imersão em plasma (do inglês, *Plasma Immersion Ion Implantation –PIII*) é uma evolução da implantação iônica convencional, tendo em vista que a questão do bombardeamento

essencialmente planar é eliminado. Nesta técnica a amostra é completamente imersa em plasma onde são aplicados pulsos negativos de alta voltagem (1 a 100 kV). Os pulsos negativos aceleram os elétrons da descarga para longe do substrato enquanto acelera os íons positivos do plasma para a amostra, levando à formação de um revestimento e a implantação dos íons.¹⁰

O freamento dos íons pela superfície, dado por colisões eletrônicas e nucleares das espécies presentes no plasma, resulta na transferência de energia e em fenômenos de ionização, rompimento de ligações químicas, excitação e deslocamento dos núcleos; modificando as propriedades da região envolvida. Tais modificações e a predominância de uma reação sobre a outra, depende de parâmetros como: corrente do feixe de pulsos, natureza dos íons energéticos, temperatura da amostra, dose (número de íons implantados por unidade de área do material), densidade de íons, livre caminho médio, etc. A voltagem aplicada ao porta-amostra deve ser pulsada para evitar formação de arcos no substrato e alimentar o plasma para dar continuidade a implantação.^{5,9,10}

O sistema empregado para a realização da PIII consiste basicamente em uma câmara à vácuo, onde os íons são criados e um acelerador que garantem o aumento da velocidade das espécies para penetrarem no alvo na profundidade desejada. A figura 6 mostra a esquematização de um processo convencional de implantação iônica.

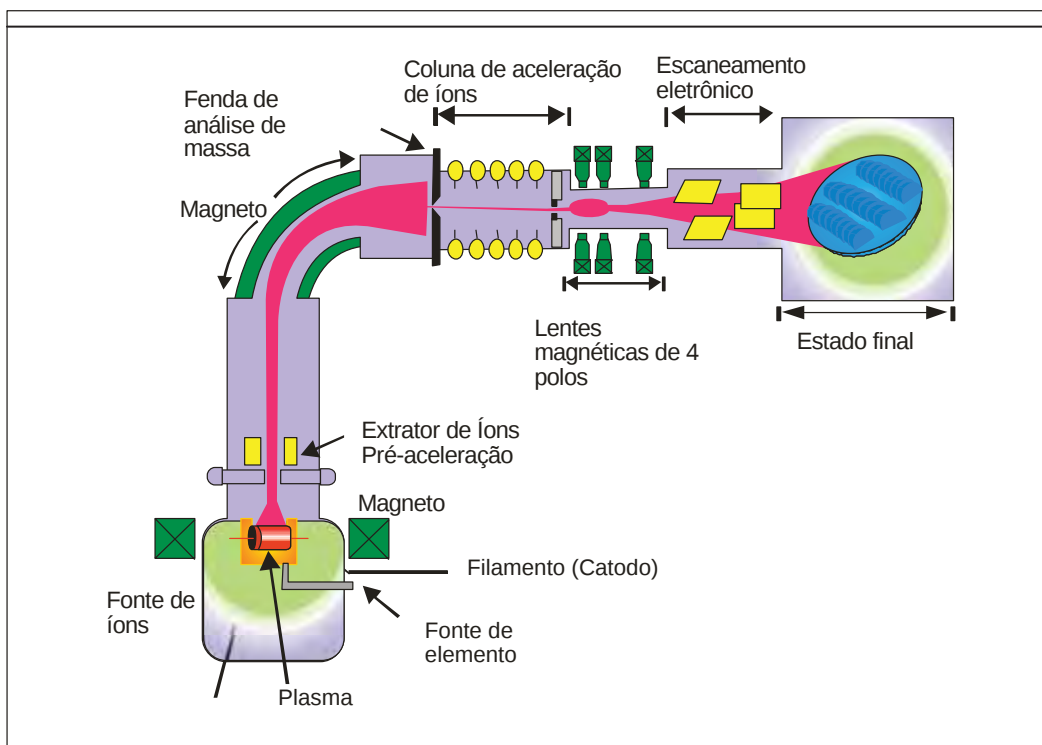


Figura 6 - Esquematização de um sistema de implantação iônica convencional.

3.5 Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma

A implantação iônica e deposição por imersão em plasma (do inglês, *Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition- PIID*) é um método híbrido de deposição de filmes finos onde ocorre o bombardeamento iônico da camada de crescimento, combinando os processos de PIII e PECVD.¹⁰

Para o PIID o sistema utilizado é similar ao empregado na PIII, diferenciando na composição química ou na mistura dos gases utilizados que permitem a polimerização de filmes. Compostos orgânicos ou organometálicos são utilizados para alimentação do plasma de deposição e

o porta-amostras por sua vez, é polarizado negativamente para que ocorra a implantação.⁹

A aplicação dos pulsos negativos aceleram os íons positivos e os implanta na superfície do substrato, em contrapartida, quando desligado, ocorre somente a deposição de espécies de baixa energia. No estágio inicial, as espécies depositadas podem receber energia dos íons de maior velocidade e serem, desta forma, implantados em uma região próxima à superfície da amostra. Este processo é denominado implantação de recuo, que em conjunto com a implantação direta, permite a formação de uma camada contendo as espécies do filme. Este fenômeno permite uma melhor interação entre filme e substrato, tendo em vista a formação de ligações químicas decorrentes do processo. A criação de uma camada híbrida, contendo espécies do filme, alivia defeitos estruturais, como deslocamento decorrente da diferença de coeficiente de expansão térmica. A formação desta camada ocorre até que sua espessura seja superior à profundidade de penetração dos íons. A partir deste ponto ocorre apenas a modificação da superfície causada pelo bombardeamento iônico.^{7,9}

O aparato utilizado para a produção de filmes através do método de PIIID é indicado na figura 7.

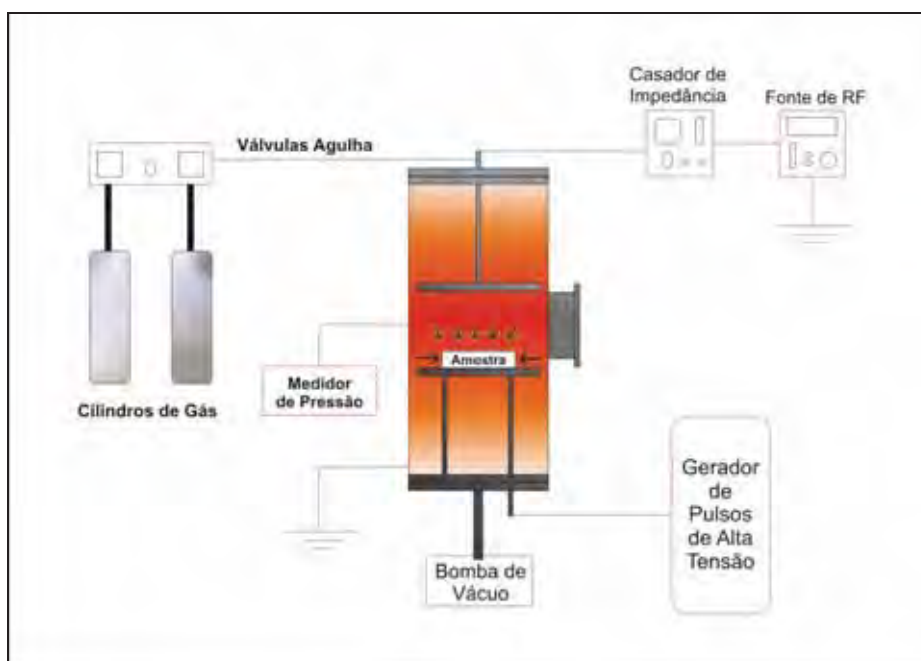


Figura 7- Esquematização dos aparatos utilizados no processo de PIID.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Polimerização de Filmes de Óxido de Silício por PECVD

Filmes finos de óxido de silício (SiO_x) tem sido utilizados nas mais diversas aplicações, tais como: produção de dispositivos eletrônicos³³, membranas permeáveis³⁴, componentes semicondutores, células solares³⁵, filtros ópticos, revestimentos antirefletivos³⁶, entre outros.

Experimentos utilizando alta frequência, HF (do inglês, *High Frequency*), (13,56 MHz) e ultra-alta frequência, UHF (do inglês, *Ultra-High-Frequency*), (320 MHz), produziram filmes de SiO_x a partir de octametildiclodisiloxano. Para filmes depositados por 10 minutos, verificou-se

que a taxa de deposição cresceu com o aumento de energia utilizando o UHF e 120 W. Entretanto, filmes depositados utilizando HF com potência variando entre 10 e 50 W, apresentaram baixa adesão e alta tensão interna. Pelos espectros obtidos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, observou-se que, quando empregada HF, a intensidade dos picos correspondentes a SiO_x diminuíram com o aumento da potência.³³

O posicionamento dos substratos nos eletrodos, em relação a aterramento e radiofrequência aplicada, também reflete nas propriedades dos filmes produzidos. Para PECVD, a taxa de deposição é tipicamente menor quando as amostras são situadas no eletrodo aterrado. Plasmas com espécies ativas de alta energia cinética, garantem filmes com maior valor de índice de refração, densidade, tensão interna e dureza.³⁶

Para polimerização de HMDSO, adição de gases inertes, como argônio e hélio, pode auxiliar a distribuição de elétrons no plasma, garantido maior fragmentação do monômero, resultando no aumento da taxa de deposição dos filmes.^{37,38}

Aumento da potência de excitação do plasma também garante maior fragmentação do monômero. O alto grau de fragmentação pode ser percebido pela diminuição da concentração de hidrogênio atômico e de compostos menos hidrogenados. A diminuição da densidade de ligações σ entre hidrogênio e carbono resulta na diminuição do gap óptico e no índice de refração dos filmes. Hidrogênio também pode ser removido da descarga

luminosa com a adição de oxigênio, proporcionando a formação de grupos livres OH ou moléculas de H₂O.^{37,38}

Filmes de SiO₂ produzidos por PECVD, utilizando HMDSO como monômero, possuem índice de refração entre 1,45 e 1,55. Essa variação é resultante da fragmentação dos gases que alimentam o plasma, quanto maior a fragmentação, menor o índice de refração.^{36,38}

Os materiais ópticos são considerados duros quando possuem valor de dureza, *H*, igual ou superior ao da sílica. Filmes finos de carbono amorfo possuem dureza entre 20 e 40 GPa, o que bastante superior ao da sílica. Entretanto, em materiais amorfos tensões internas são tendenciosas.³⁶

Filmes altamente hidrogenados, geralmente possuem um elevado grau de tensão compressiva. Isto está relacionado a densidade de hidrogênios atômicos livres que se encontram química ou fisicamente adsorvidos ou localizados em poros vazios da superfície.³⁶

4.2 Tratamentos de Superfícies com Plasma de Flúor

Tratamentos a plasma utilizando flúor permitem alterações significativas e tem sido altamente empregados em indústrias de microeletrônicos. Este tipo de tratamento permite: relaxamento de tensões estruturais, produção de camadas anti-adesivas³⁹, revestimentos ópticos, manipulação da hidrofobicidade da superfície, síntese de filmes com baixa constante dielétrica^{40, 41}, entre outros.

Hozumi et al. (1997) produziu filmes ultra repelentes à água por PECVD utilizando micro-ondas como energia de excitação do plasma. Empregando misturas de tetrametilsilano (TMS) e heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodecil-1-trimetoxisilano e argônio (Ar). Maiores níveis de hidrofobicidade foram observados para filmes com maior teor de flúor atômico incorporado. Sendo a rugosidade⁶ um dos fatores de otimização da hidrofobicidade, o flúor por ser altamente reativo, removendo átomos de hidrogênio da superfície do material, gerando vacâncias na estrutura do filme.⁴³

Propriedades optoeletrônicas de filmes nitrados de silício dopados com flúor foram examinadas por Park e Rhell (2004). Conforme reportado, filmes altamente fluorados possuem baixa qualidade, podendo sofrer hidrólise mesmo em contato com o ar. O aumento da proporção de flúor na alimentação do plasma resulta na diminuição de átomos de hidrogênio no filme, o que afeta diretamente o índice de refração do material. Para estudos ópticos os filmes foram depositados sobre placas de silício fundido. Observou-se em um espectro obtido na região do UV-Vis, que com o aumento da concentração de flúor no plasma ocasionou uma diminuição do limite de absorção e a região linear se desloca para energias fotônicas superiores. Uma relevante diminuição no índice de refração dos filmes foi observada com a introdução de oxigênio atômico no material. Uma queda no índice de refração também foi visto com o aumento de flúor na alimentação do plasma sem a presença de oxigênio.⁴²

Huang et al. (2008) tratou placas de silício com misturas de TMS, óxido de carbono (CO) e tetrafluorsilano (SiF_4) por PECVD com aquecimento dos substratos. As proporções do TMS e de CO_2 foram mantidas fixas e o fluxo de SiF_4 foi variado. Verificou-se que o aumento de flúor na alimentação do plasma resultou na diminuição da polarização dos grupos Si-O-Si devido à alta eletronegatividade do flúor. Essa despolarização resultou na queda da constante dielétrica do filme, verificada pela equação de Clausius-Mossoti. A constante dielétrica de filmes SiCOF com 10,7% at de flúor foi de 4,03, valor 12% menor ao do filme SiCO sem flúor.⁴³

Filmes de DLC (*Diamond-Like-Carbon*) contendo flúor foram fabricados por PACVD (*Plasma Activated Chemical Vapor Deposition*) com pulsos DC, por Bendavid et al (2010). Os filmes foram depositados sobre silício a partir de misturas de metano (CH_4), tetrafluoreto de carbono (CF_4), TMS e Ar, com pulsos negativos de até 1000V com duração de 5 a 1000 μs entre pulsos. Resultados obtidos por XPS revelaram que a quantidade de flúor incorporado aos filmes aumentou com o aumento do fluxo de CF_4 na alimentação do plasma. Entretanto, o aumento de flúor no plasma resultou na diminuição da taxa de deposição dos filmes. Durante os experimentos verificou-se que a densidade de corrente dos pulsos diminuiu com o aumento de CF_4 . As caracterizações mecânicas mostraram que a incorporação do flúor na estrutura dos filmes ocasiona a diminuição da dureza dos filmes. Este fenômeno pode ser associado à queda da densidade de estruturas sp^3 e à tensão residual.⁴⁴

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

5.1 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectrometria de infravermelho fundamenta-se nas mudanças de estados energéticos vibracionais causados pela interação fóton-matéria na região do infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}).¹⁰

A uma temperatura superior ao zero absoluto, todos os átomos e moléculas encontram-se sob vibração constante em relação uns aos outros. A absorção de radiação infravermelha permite obter informações sobre estas vibrações, as quais são intrínsecas de cada átomo e molécula. Para que haja esta absorção, as vibrações fundamentais devem possuir a mesma frequência da radiação incidente de excitação; assim, é necessário que ocorra uma variação no momento dipolo da espécie.¹²

A espectrometria no infravermelho (IRS) baseia-se na análise da absorção da radiação de diferentes frequências. Sua principal função é identificar grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas, através dos valores peculiares de absorção de cada elemento.¹¹

Cada átomo possui três graus de liberdade correspondentes aos eixos x , y e z de um plano cartesiano. Se uma molécula possui N átomos, o sistema terá $3N$ graus de liberdade. Três graus de liberdade são necessários para que ocorra o movimento de translação, o movimento geral da molécula no espaço. Adicionalmente, são requeridos três graus de liberdade para o

movimento de rotação molecular. Assim, restam $3N-6$ graus de liberdade para as vibrações para moléculas não lineares. Moléculas lineares exibem $3N-5$ graus de liberdade, uma vez que requerem apenas dois graus de liberdade para o movimento rotacional. Estes graus de liberdade correspondem aos variados modos vibracionais normais de uma molécula.^{10,12}

O modo vibracional normal consiste em uma oscilação harmônica simples de cada núcleo da molécula em torno da sua posição de equilíbrio, ou seja, todos os núcleos se movimentam na mesma frequência e em fase, não promovendo alterações no centro gravitacional da molécula.¹³

Na realidade, o que se observa em um espectro de absorção, nem sempre corresponde apenas os modos normais de vibração da molécula, no número total de bandas também estão presentes *overtones* e bandas de combinação. Bandas adicionais são formadas como consequência dos *overtones* (frequência correspondente ao múltiplo inteiro das frequências de vibrações normais; i.e. 2ν , 3ν , 4ν). As bandas adicionais, por sua vez, correspondem a combinações lineares de frequências normais ou seus múltiplos. A intensidade de bandas de combinação é sempre inferior às bandas normais de vibração.¹⁰

As vibrações moleculares podem ser de estiramento (deformação axial) ou de deformação angular (fora ou dentro do plano cartesiano), elas também podem ser simétricas ou assimétricas. A radiação infravermelha absorvida é convertida em um modo vibracional peculiar de cada molécula. Os tipos de vibrações¹² são apresentados na figura 8.

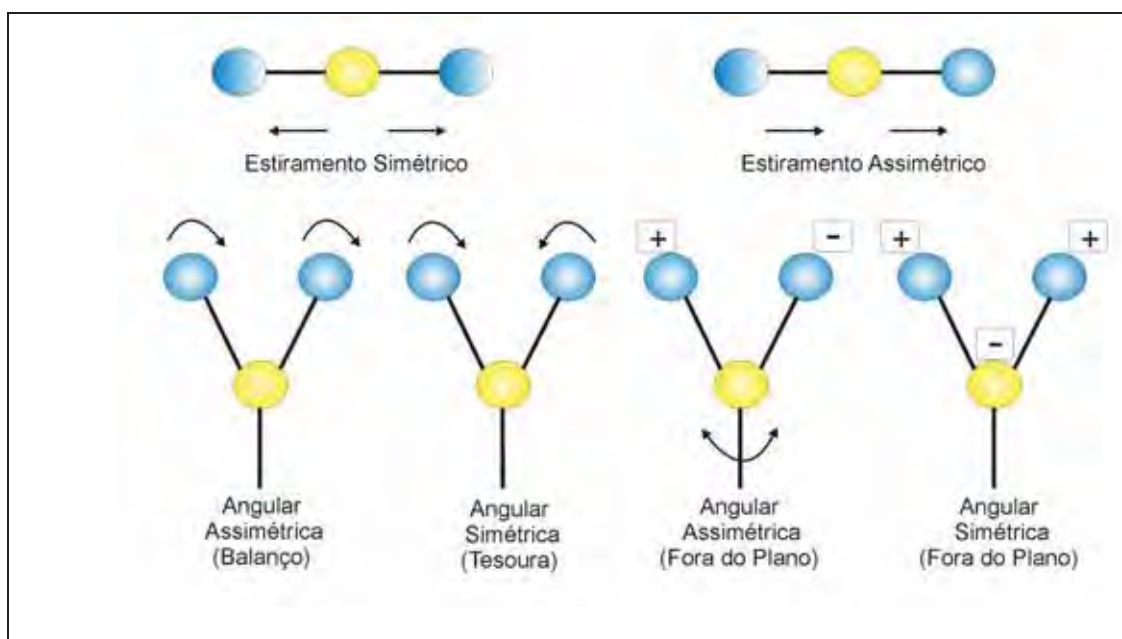


Figura 8 - Modos vibracionais simétricos e assimétricos de moléculas poliatômicas.

Na técnica de IRS trabalha-se na região do infravermelho médio, que corresponde à região de 400 a 4000 cm^{-1} do espectro. Além da identificação dos elementos presentes na amostra, sua quantificação também pode ser realizada, uma vez que a intensidade das bandas de absorção é diretamente proporcional à concentração da espécie. O valor da concentração é determinado através de curvas de calibração (intensidade versus concentração) de amostras com concentrações conhecidas.^{10,11,12}

A Espectrometria por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês, *Fourier-Transform Infrared Spectrometry*) é uma variação da técnica de IRS onde utiliza-se dois feixes de radiação eletromagnética a fim de se obter um interferograma. Assim, através da mudança do caminho óptico entre os dois feixes um sinal é gerado. Por meio de cálculos matemáticos, da

transformada de Fourier, a distância do comprimento óptico pode ser convertida para o valor da frequência de radiação e vice-versa. A transformada de Fourier é dada por,

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (1)$$

onde $I(\delta)$ é a intensidade do feixe, $\bar{\nu}$ é número de onda e $B(\bar{\nu})$ é a densidade espectral de potência

Esta equação é a metade de um par cosseno de uma transformada de Fourier, cuja outra metade é dada por,

$$B(\bar{\nu}) = \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (2)$$

A utilização da transformada de Fourier garante a otimização das funções de um IRS, permitindo maior sensibilidade e velocidade de análise à espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR-Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*).

As análises das amostras do presente trabalho foram realizadas por IRRAS (*Infrared Reflectance Absorbance Spectroscopy*). Nesta técnica a radiação incidente passa através do filme e é refletido pela superfície refletora onde o filme está depositado. Desta forma as absorções são mais definidas e a razão sinal/ruído aumenta, uma vez que o caminho percorrido pelo feixe é duplicado. ^{11,13}

5.1.1 Determinação da Densidade de Ligações

A densidade de ligação em uma banda de absorção obtida por um espectro de IRS é fornecida pela expressão,

$$N = A \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3)$$

onde, N é o número de ligações químicas por unidade de volume, A é uma constante de proporcionalidade relacionada ao tipo de ligação, estrutura do material e composição; $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ é a integrada da banda em estudo (I), ω é a frequência do fóton e α é o coeficiente de absorção da banda.¹⁴

A integral da equação 3, pode ser simplificada para,

$$I = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \approx \frac{\alpha_{\max} \cdot \Delta\sigma}{\sigma_{\max}} \quad (4)$$

onde, I é a densidade de ligações, $\alpha_{\max}$ é o coeficiente de absorção, $\Delta\sigma$ é a largura da banda e $\sigma_{\max}$ corresponde ao número de onda relacionada à transmitância T_0 .¹⁷

A equação 3 pode ser expressa em porcentagem por,

$$N\% = \frac{A}{\rho} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (5)$$

onde, ρ é a densidade atômica do filme (densidade atômica superficial/ espessura do filme).¹⁴

A densidade de ligação pode ser calculada através do método de Lanford e Rand, determinando a área integrada da banda de absorção desejada, seguindo os procedimentos apresentados a seguir:

1º Desenha-se uma linha (tracejada) ligando os extremos da banda;

2º Uma linha é traçada a partir da transmitância mínima, T , paralela ao eixo da transmitância. O ponto de intersecção entre a linha (sólida) e a tangente à linha tracejada é denominada como transmitância máxima, T_0 ;

3º O número de onda referente ao prolongamento da paralela até o eixo, define σ_{max} no ponto de intersecção;

4º Calcula-se T' pela equação, $T' = \sqrt{(T.T_0)}$; (6)

5º A partir de T_0 , uma linha paralela é traçada passando por T ;

6º Tendo em mãos os valores de T , T_0 , a espessura do filme, h , determina-se α_{max} por, $\alpha_{max} = \frac{1}{h} \ln \frac{T_0}{T}$; (7)

7º Aplica-se os valores de α_{max} e σ_{max} na equação 4 para calcular a absorção integrada.^{16,17}

Tal procedimento pode ser visualizado na figura 9.

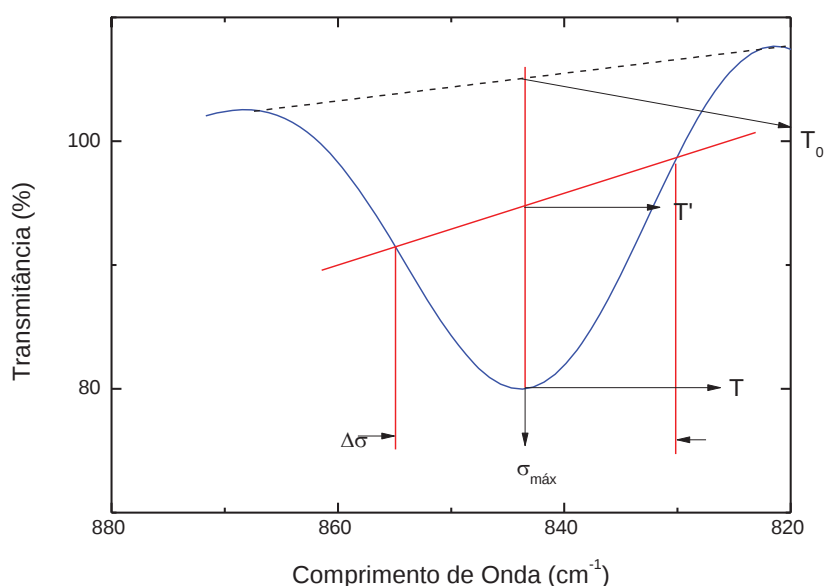


Figura 9 - Representação dos cálculos de densidade relativa de ligações pelo método de Lanford e Rand.

5.1.2 Princípios de Reflexão: Relação Entre Propriedades Ópticas e Constantes Dielétricas

A figura 10 apresenta os parâmetros envolvidos na equação de Fresnel. Os parâmetros são relacionados aos índices de refração (n_1 e n_2) e dos ângulos de incidência (θ_i) e de refração (θ_r).

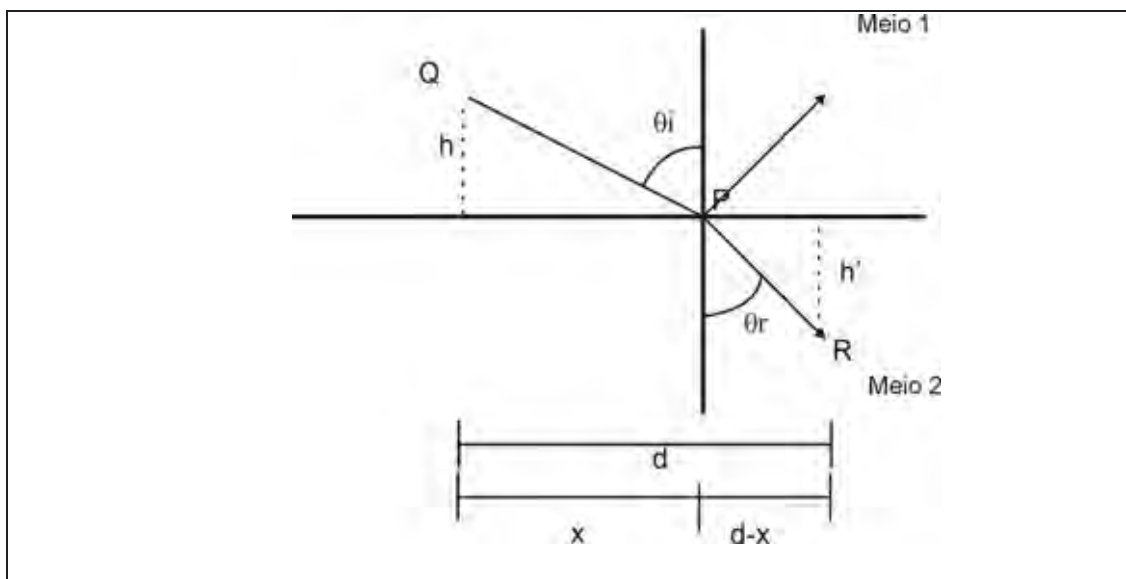


Figura 11 - Dois meios densos com índices de refração diferentes.

A reflectividade complexa, $\tilde{r}$, pode ser compreendida como sendo a razão entre a amplitude do campo elétrico refletido e do incidente, para cada número de onda. A reflectância, portanto, é a razão entre o fluxo de energia do feixe refletido pelo fluxo de energia do fluxo incidente.^{18,19}

Essas grandezas são relacionadas por,

$$R = \tilde{r} \cdot \tilde{r}^* \quad (8)$$

onde $\tilde{r}^*$ é o complexo conjugado da reflectividade complexa.¹⁹

As equações de Fresnel para a reflectância, são,

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_2 \cos \theta_i - \tilde{n}_2 \cos \theta_r}{\tilde{n}_2 \cos \theta_i + \tilde{n}_2 \cos \theta_r} \quad (9)$$

$$\tilde{r}_s = -\frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_i - \tilde{n}_2 \cos \theta_r}{\tilde{n}_1 \cos \theta_i + \tilde{n}_2 \cos \theta_r} \quad (10)$$

onde os subscritos 1 e 2 referem-se aos meios de incidência e refração, respectivamente.¹⁹

Quando uma radiação reflete na interface, ocorre a mudança de fase, ϕ , a reflectividade complexa em função da mudança de fase é dada por,

$$\tilde{r} = \sqrt{R} \exp(i\phi) \quad (11)$$

A reflectividade de um filme transparente sob um substrato absorvente pode ser calculada por,

$$R = \frac{r_{12}^2 + \rho_{23}^2 + 2r_{12}\rho_{23}\cos(\phi_{23} + 2\beta)}{1 + r_{12}^2\rho_{23}^2 + 2r_{12}\rho_{23}\cos(\phi_{23} + 2\beta)} \quad (12)$$

onde ρ é a densidade da carga elétrica, r é reflectividade, ϕ é o ângulo de mudança de fase e β é a constante de amortecimento. Relacionando a reflectividade com uma das equações de Fresnel, temos¹⁹

$$n = \frac{1+R}{1-2\sqrt{R}\cos\phi+R} \quad (13)$$

$$k = \frac{2\sqrt{R}\sin\phi}{1-2\sqrt{R}\cos\phi+R} \quad (14)$$

Para compreender a interação e obter as relações entre propriedades ópticas e constante dielétrica, suponha que a luz viaje em uma velocidade, v ,

no meio 1 que possui menor índice de refração, e com velocidade menor, v' no meio 2, que possui índice de refração maior, como visto na figura 11.¹⁸

Se considerarmos o ar como sendo o meio 1, segundo Maxwell, a velocidade da luz é dada por,

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \cong 2,998.10^8 \text{ m/s} \quad (15)$$

Supondo dois pontos (como mostrado pela figura 11), Q e R , separados por uma distância, d , a distância x deve ser determinada de forma que o tempo, t , de viagem da radiação entre Q e R seja o menor possível. O tempo é determinado pela equação,¹⁸

$$t = \frac{QP}{v} + \frac{PR}{v'} = \frac{\sqrt{x^2 + h^2}}{v} + \frac{\sqrt{(d-x)^2 + h'^2}}{v'} \quad (16)$$

onde h e h' são as distâncias perpendiculares entre Q e R , e v e v' são as velocidades da luz nos meios 1 e 2, respectivamente.

Derivando a equação em relação a x , temos,¹⁸

$$\frac{dt}{dx} = \frac{x}{v\sqrt{x^2 + h^2}} = \frac{d-x}{v'\sqrt{(d-x)^2 + h'^2}} \quad (17)$$

$$\frac{v}{v'} \cdot \frac{d-x}{v'\sqrt{(d-x)^2 + h'^2}} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + h^2}} \quad (18)$$

Porém,

$$\frac{x}{\sqrt{x^2 + h^2}} = \sin \theta \quad (19)$$

e

$$\frac{d-x}{\sqrt{(d-x)^2+h^2}} = \sin\phi \quad (20)$$

Assim, a equação pode ser escrita como,

$$\frac{\sin\theta}{\sin\phi} = \frac{v}{v'} = n_r \quad (21)$$

Tendo em vista que o índice de refração relativo, n_r , entre os dois meios, que determina a razão entre a velocidade da radiação incidente e refratada. Tem-se que a luz deve percorrer um maior caminho no meio menos refringente para obter o menor intervalo de tempo entre os pontos Q e R.¹⁸

Se o meio 1 for o ar, temos $v=c$, portanto,

$$n_r = \frac{c}{v} = n \quad (22)$$

onde, n é o índice de refração absoluto.

Entretanto, se a permissividade, ϵ , e a permeabilidade magnética do material, μ , forem diferentes as propriedades do meio livre (ar), a velocidade de propagação da radiação será,¹⁸

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} (m/s) \quad (23)$$

Relacionando com o índice de refração absoluto,

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (24)$$

Para materiais com permeabilidade igual a 1, podemos simplificar as equações para,

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = \sqrt{\epsilon_d} \quad (25)$$

onde, ϵ_d é a constante dielétrica real.¹⁸

O índice de refração complexo, $\tilde{n}$, é dado por,¹⁹

$$\tilde{n} = n + ik \quad (26)$$

O índice de refração (parte real) representa a mudança de fase da radiação causada por sua passagem do vácuo pelo material, enquanto o índice de absorção (parte imaginária) descreve a atenuação da onda (i.e. sua extinção).¹⁹

O índice de refração complexo relaciona-se à constante dielétrica complexa pela equação de Maxwell,

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}\mu} \quad (27)$$

Para materiais com $\mu=1$, temos,

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (28)$$

onde,

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (29)$$

e,

$$\epsilon_1 = n^2 + k^2 \quad (30)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (31)$$

O coeficiente de extinção, k , ($Im(\tilde{n})=k$) é relacionado à absortividade na base 10, α , pela equação,

$$\alpha = \frac{4\pi k}{2,303\lambda_0} \quad (32)$$

onde, λ_0 é o comprimento de onda no vácuo. ¹⁹

5.1.3 Relações de Kramers-Krönig Para Reflectividade

A interação da onda eletromagnética com o material resulta em um atraso na onda refletida proveniente das contribuições eletrônicas e iônicas para a polarização. Desta forma, a onda refletida sofre uma mudança no ângulo de fase, diferente do feixe incidente. ^{18,19}

De acordo com as equações 13 e 14 as constantes ópticas, k e n , obtidas a partir da reflectância é possível apenas com a determinação do ângulo de fase (parte imaginária do logaritmo da reflectividade complexa). Tal determinação pode ser realizada por um processo de integração relacionado aos processos dispersivo e de absorção. Este tratamento matemático é denominado relação de Kramers-Krönig (KK) ^{18,19} (vide apêndice B).

Sob a ação de um estímulo, um sistema responde de forma característica, e a relação entre o estímulo e a resposta gera uma função resposta. Na causalidade, o teorema de Cauchy é aplicado à função resposta, $G(\omega)$, resultando na transformada de Hilbert (apêndice B), da qual derivam-se as equações, ¹⁹

$$\text{Re}\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega)\} = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im}\{\chi_{ij}^{(1)}(-\omega)\}}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (33)$$

$$\text{Im}\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega)\} = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\text{Re}\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega')\}}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (34)$$

onde Re indica a parte real, Im indica a parte imaginária, P é o valor principal de Cauchy e ω é uma frequência angular.

As equações 33 e 34 comprovam que as partes, real e imaginária da função resposta, não são independentes quando a função é causal (i.e. constante dielétrica complexa, índice de refração complexo, polarizabilidade). Assim, quando um de seus componentes é conhecido o outro pode ser determinado.¹⁹

Para a relação de KK para medidas de reflectância, o ângulo de fase pode ser facilmente obtido por,¹⁸

$$\ln \tilde{r} = \ln \sqrt{R + i\phi} \quad (35)$$

$$\phi(\omega') = \frac{-\omega'}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega)}{(\omega^2 - \omega'^2)} d\omega \quad (36)$$

Tendo os valores de ângulo de fase, determina-se então as propriedades ópticas, n e k , através das equações 13 e 14.

5.2 Espectrometria no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo

A espectrometria no ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) é uma técnica de identificação de grupos funcionais e de determinação de propriedades ópticas, tais como gap óptico, índice de refração e coeficiente de absorção.

5.2.1 Fundamentos Teóricos da Física Óptica

Na Física clássica, a radiação eletromagnética é considerada como uma onda formada por campos magnéticos e elétricos perpendiculares uns aos outros seguindo a direção de sua propagação.²⁰

Cada radiação é caracterizada por um determinado comprimento de onda específico. O espectro de radiação eletromagnética compreende comprimentos de onda desde os raios- γ (10^{-12} m) até as ondas de rádio (10^5 m) como mostrado na figura 12. A luz visível abrange o intervalo entre $4 \cdot 10^{-7}$ m a $7 \cdot 10^{-7}$ m.¹⁴

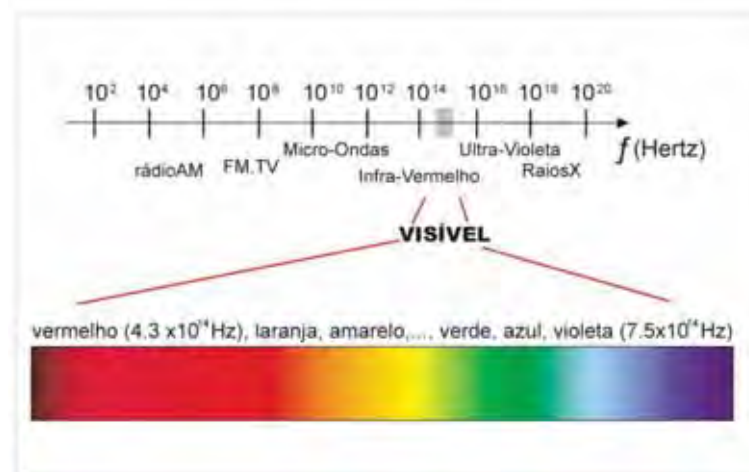


Figura 12- Espectro de radiação eletromagnética.

Toda onda eletromagnética possui a mesma velocidade no vácuo, $3,8 \cdot 10^8$ m/s. Esta velocidade, c , é relacionada à frequência e ao comprimento de onda por,²¹

$$c = \lambda \nu \quad (37)$$

onde, λ é o comprimento de onda e ν é a frequência da radiação.¹⁴

Entretanto, para determinados casos, a radiação eletromagnética pode ser considerada como tendo o comportamento de uma partícula. Assim, uma onda eletromagnética é formada por inúmeros “pacotes de luz”, os fótons. A energia de um fóton é quantizada, podendo ser determinada por,^{20,21}

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (38)$$

onde, h é a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J-s). Através da equação 38, podemos perceber que a energia do fóton é diretamente proporcional à frequência, mas inversamente proporcional ao comprimento de onda.^{14,15}

Quando a luz atinge um sólido, parte dela é transmitida para o meio, parte absorvida e parte refletida na sua interface com o material. A intensidade da luz incidente I_0 , pode é dada por,

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (39)$$

onde, I_T é o feixe transmitido, I_A o feixe absorvido e I_R o feixe refletido.¹⁵

Uma alternativa à equação 39 pode ser,

$$T + A + R = 1 \quad (40)$$

onde, T é a transmitância (I_T/I_0), A absorvidade (I_A/I_0) e R a refletância (I_R/I_0).¹⁴

Materiais que transmitem luz com baixa absorção são considerados transparentes. Translúcidos são aqueles sólidos em que a luz sofre espalhamento quando atravessa, ou seja, a luz é difusa; o que impede sua fácil distinção. Já os materiais opacos são impenetráveis pela luz visível.²⁰

Os fenômenos ópticos nos sólidos se dão por meio de interações da radiação com os átomos e elétrons constituintes. As duas principais formas de interação são a polarização e as transições eletrônicas.²¹

Ondas eletromagnéticas são polarizadas quando passam por um filtro polarizador, por fenômenos como espalhamento, reflexão, absorção e birrefringência. O filtro polarizador permite a passagem apenas de ondas de um determinado plano. Na polarização, para a frequência da luz visível, o campo elétrico interage com a nuvem de elétrons de cada átomo presente em seu caminho. Neste caso, parte da radiação pode ser absorvida ou ocorrer a difração da luz, ou seja, a velocidade de propagação da radiação é retardada.^{14,15,21}

Toda emissão e absorção de radiação é resultante da transição de elétrons, ou seja, os elétrons saltam de um estado para outro. Quando um átomo interage com um fóton, um elétron pode ser excitado para um nível de energia superior. Essa transição é correspondente à frequência do fóton. A diferença de energia dos estados é dada por,¹⁵

$$\Delta E = h\nu \quad (41)$$

Entretanto, a excitação de um elétron é um estado transitório, assim, este tende a retornar ao seu estado fundamental de menor energia. Quando isto ocorre, o excesso de energia é liberado na forma de fóton¹⁴. Essa emissão de fótons pode ser observada na figura 13.

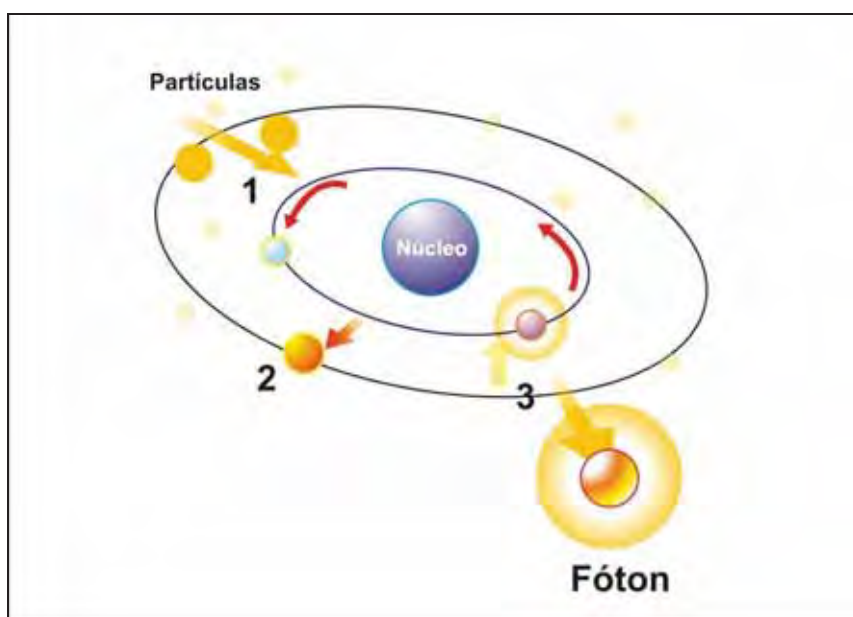


Figura 13- Emissão de fótons.

5.2.2 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas de um material são respostas a sua interação com radiações eletromagnéticas. Para sólidos não-metálicos e transparentes à luz visível, os fenômenos de refração, transmitância, reflexão e absorção devem ser levados em consideração.²⁰

5.2.2.1 Índice de Refração

A refração ocorre quando a luz é transmitida no interior do sólido e sua velocidade é diminuída. O índice de refração, n , pode ser determinado por,

$$n = \frac{c}{v} \quad (42)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e v a velocidade da luz no meio.^{14,21}

A velocidade da luz no meio pode ser expressa pela equação,

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (43)$$

onde ϵ é a permissividade do material e μ a sua permeabilidade.^{15,21}

Para os filmes produzidos neste trabalho o índice de refração foi calculado utilizando a transmitância do substrato pela equação,²²

$$T_s = \frac{1 - [(n_1 - n_3)^2 / (n_1 + n_3)^2]}{1 + [(n_1 - n_3)^2 / (n_1 + n_3)^2]} \quad (44)$$

$$n_3 = n_1 \left[\frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \right] \quad (45)$$

onde n_1 e n_3 são os índices de refração do meio e do substrato, respectivamente.

Este cálculo foi utilizado considerando que as transmitâncias do filme e do substrato são bastante próximas na região abaixo do gap óptico (diferença inferior a 10%).

Para sólidos transparentes, o índice de refração pode ser relacionado à constante dielétrica por,

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (46)$$

onde ϵ_r corresponde à constante dielétrica do material.^{20,21}

5.2.2.2 Transmitância

Para uma radiação incidente em um substrato sólido e transparente, a intensidade do feixe transmitido, I_T , pode ser dada por,

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{\alpha h} \quad (47)$$

onde α é o coeficiente de absorção, I_0 é o feixe incidido e h a espessura do material.²¹

A fração de radiação transmitida em um sólido transparente depende da perda de intensidade ocasionada pela absorção e pela reflexão.

5.2.2.3 Coeficiente de Absorção

A absorção de um fóton ocorre por transição eletrônica, onde o elétron salta de sua banda de valência, através do gap óptico, até uma banda vazia superior, deixando um buraco na banda de valência. A absorção do fóton ocorre apenas quando a energia do fóton é superior ao gap óptico do sólido.²⁰

O coeficiente de absorção, α , de um sólido pode ser dado pela expressão,

$$\alpha = -\frac{1}{h} \log \frac{I_T}{I_0} \quad (48)$$

onde I_T é a intensidade do feixe transmitido, I_0 é a intensidade do feixe não transmitido e h é a espessura.^{20,21}

Para a determinação do coeficiente de absorção neste trabalho, tendo em vista a baixa diferença entre a transmitância do substrato e a transmitância do filme, foi feita a seguinte aproximação,

$$I_T = (I_0 - I_R)e^{-\alpha h} \quad (49)$$

(50)

$$\alpha = -\frac{1}{h} \log \frac{T}{T_s}$$

onde T_s é a transmitância do substrato e T a transmitância do filme.²¹

Este método despreza as múltiplas reflexões no interior do conjunto a fim de atenuar o feixe de radiação.

5.2.2.4 Gap Óptico

Para este trabalho, três métodos bastante difundidos foram escolhidos para a determinação do gap óptico dos filmes sintetizados, os métodos E_{03} e E_{04} e o método de Tauc.

Os métodos E_{03} e E_{04} foram desenvolvidos por Freeman e Paul em um trabalho onde determinaram as constantes ópticas de silício amorfo

hidrogenado *sputtered* por radiofrequência. Neste trabalho os autores demonstraram duas formas simples e efetiva na determinação do gap óptico. Ambos os métodos utilizam um gráfico plotado com o coeficiente de absorção do material em função da energia do fóton. Para o método E_{03} Freeman e Paul determinaram que o gap óptico pode ser atribuído ao valor que corresponde a 10^3 cm^{-1} no gráfico. Já para o método E_{04} , os autores determinaram que o valor do gap óptico é atribuído à energia do fóton correspondente a 10^4 cm^{-1} do coeficiente de absorção. A figura 14 demonstra tais métodos de determinação do gap óptico.²³

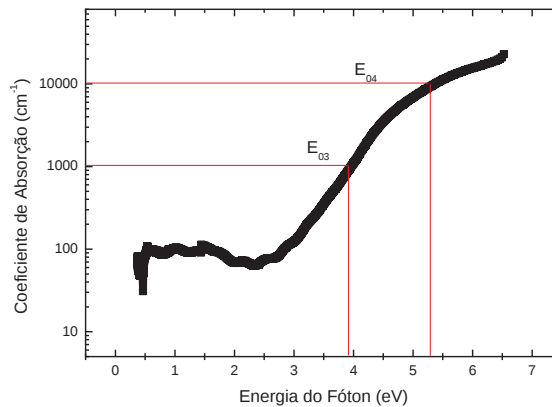


Figura 14- Método de determinação do gap óptico pelos métodos E_{03} e E_{04} .

O método de Tauc para determinação do gap óptico utiliza um gráfico onde plota-se $\sqrt{\alpha n E}$ em função da energia do fóton.²²

Para materiais amorfos, pela absorção de um fóton, é possível calcular o gap óptico, E_g , pela expressão,²²

$$E = \sqrt{\varepsilon_2} = \gamma(E - E_g) \quad (51)$$

onde, ε_2 é a parte imaginária da função dielétrica.

Relacionando a equação com o coeficiente de absorção, temos,

$$\sqrt{\alpha n E} = \beta(E - E_g) \quad (52)$$

onde, β é uma constante relacionada à estrutura amorfa do material e n é o índice de refração.²²

De acordo com Tauc, através da equação 51 obtemos o intervalo de energia, E_g , se os valores experimentais estabelecerem uma linearidade, assim, plotando os dados no gráfico, a intersecção do intervalo linear corresponde ao valor do gap óptico.²² A figura 15 demonstra a determinação de E_g pelo método de Tauc.

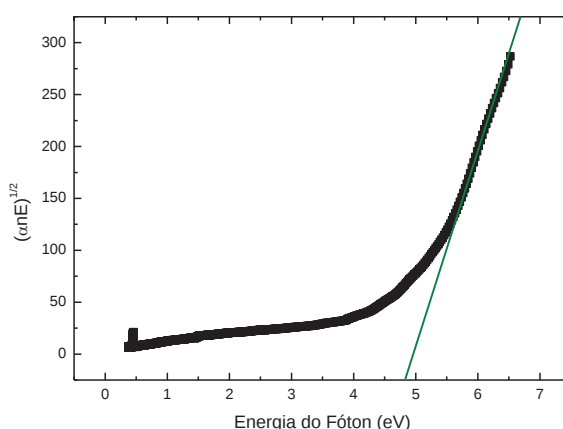


Figura 15- Determinação do gap óptico pelo método de Tauc.

5.3 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica comumente utilizada na determinação da espessura e rugosidade de filmes finos. Um perfilômetro consiste em uma ponteira de diamante (com raio de aproximadamente 10 μ m) acoplado a um Transformador Diferencial Variável Linear (LVDT). A parte móvel do equipamento movimenta o dispositivo horizontalmente sobre a superfície

analisada. Quando a ponteira desliza pela amostra, ocorre um deslocamento vertical em resposta aos desníveis da superfície. Os deslocamentos são monitorados pelo LVDT e o sinal elétrico de saída é amplificado e digitalizado, sendo fornecido na forma de um perfil no computador.⁵

Para a determinação da espessura, os filmes são depositados em substratos parcialmente revestidos com máscaras, desta forma após a deposição, retira-se a máscara e tem-se uma parte do substrato sem o filme criando um degrau bem definido entre o substrato e o filme. Durante a análise a ponteira do perfilômetro se desloca horizontalmente pelo filme, quando atinge o degrau entre as regiões com e sem o filme, o deslocamento vertical gera o sinal elétrico e o espectro. Seleccionando determinadas áreas do espectro, obtém-se a espessura do filme depositado.^{5,24} A rugosidade dos filmes também pode ser determinada da mesma forma, onde a ponteira detecta os “vales” e elevações do filme, fornecendo um gráfico das medidas. A média dos valores dos “vales” e “colinas” é considerada como sendo a rugosidade da superfície. A representação da perfilometria é apresentada na figura 16.

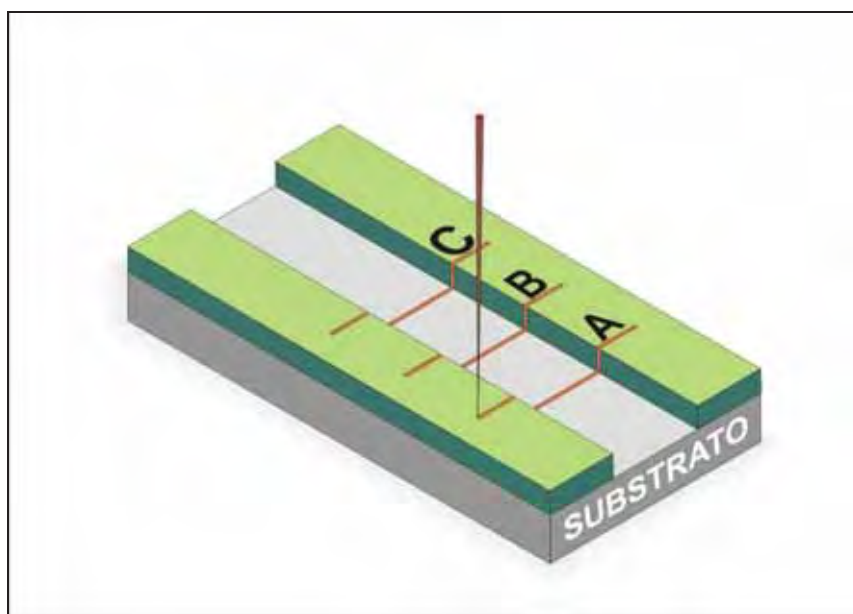


Figura 16- Representação esquemática da atuação do perfilômetro.

5.4 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS/ESCA)

O XPS (do inglês, *X-Rays Photoelectron Spectroscopy*), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, também conhecida como ESCA (do inglês, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), é uma técnica amplamente utilizada na determinação da composição química de superfícies. Este tipo de espectroscopia é baseada no efeito fotoelétrico gerado quando a amostra é irradiada por um feixe monocromático de raios-X energéticos. O XPS é uma técnica especificamente superficial, tendo em vista que o poder de penetração dos fótons de raios-X nos sólidos de poucos micrometros.²⁵

A figura 17 representa o efeito fotoelétrico. A interação dos fótons com a amostra libera elétrons cuja energia cinética, KE , depende da energia

do fóton e da energia de ligação do elétron envolvido. A energia cinética do elétron ejetado é dada por,

$$KE = h\nu - BE - \phi_p \quad (53)$$

onde, KE é a energia cinética, $h\nu$ é a energia do fóton, BE a energia de ligação e ϕ_p é a função de trabalho do espectrômetro.^{25,26}

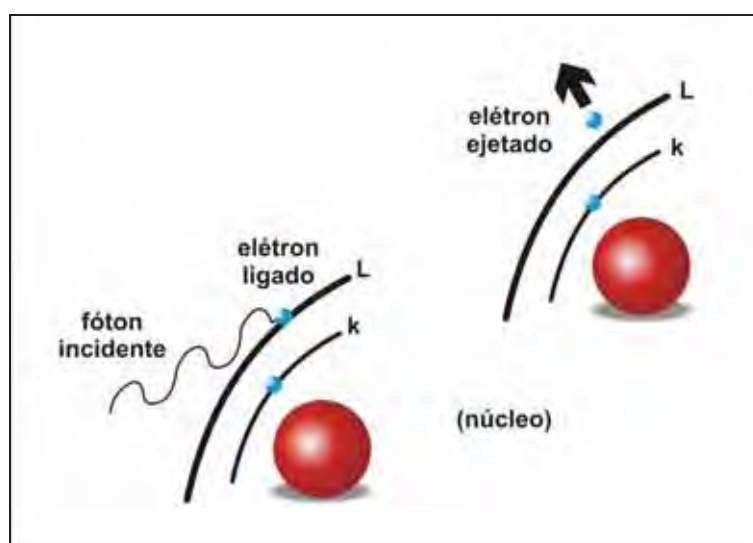


Figura 17- Efeito fotoelétrico.

Após a ionização causada pelo impacto com os fótons, o átomo excitado tende a voltar ao seu estado fundamental. Este processo de relaxamento se dá pelo decaimento de um elétron presente em um nível energético mais externo, ocupando o buraco deixado pelo fotoelétron. A energia gerada neste processo é liberada na forma de um fóton de raio-X (fluorescência de raios-X) ou na ejeção de um outro elétron, conhecido como elétron Auger.²⁶ Este processo pode ser observado na figura 18.

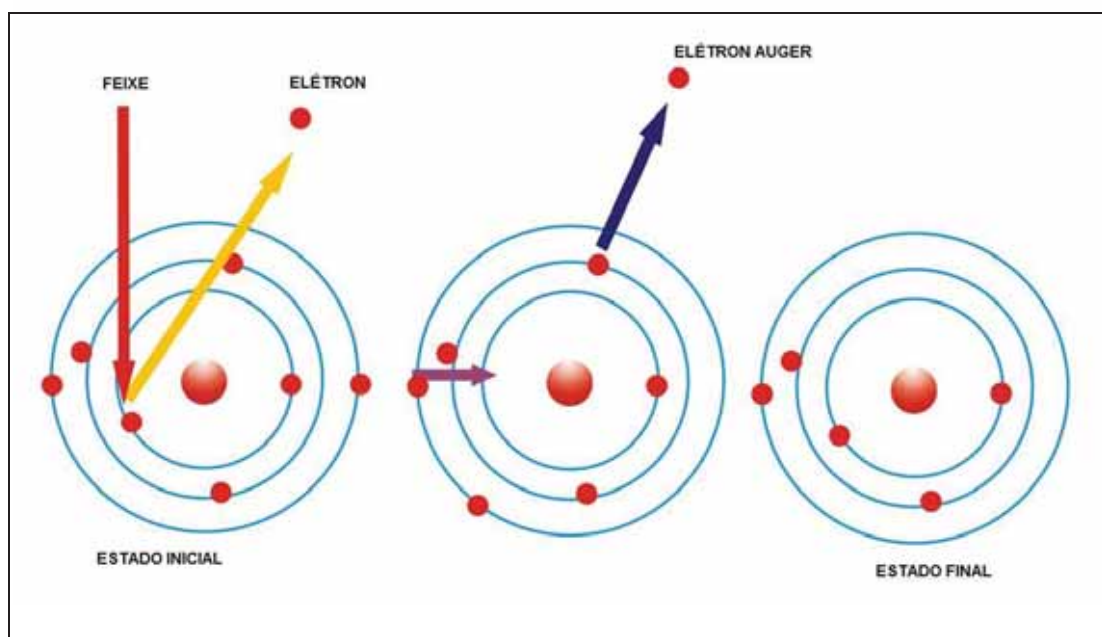


Figura 18- Esquematização de emissão de elétron Auger.

A identificação dos elementos químicos em um espectro obtido por XPS é realizada pela determinação das energias de ligação dos picos gerados dos fotoelétrons. A intensidade dos picos apresentados é proporcional ao número de átomos no volume analisado. ²⁶

A energia de ligação é considerada como sendo a diferença entre os estados final e inicial, após o efeito fotoelétrico. Como para cada tipo de átomo existe uma grande variedade de possíveis estados energéticos finais, a energia cinética dos fotoelétrons é intrínseca de cada átomo. ^{25,26}

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, pode ser utilizada na identificação de praticamente toda tabela periódica, exceto de átomos de hidrogênio e hélio, que possuem fator de sensibilidade abaixo do lítio (Li 1s de 0,025). ^{25,26}

O XPS também permite a determinação do estado químico do átomo, uma vez que após a remoção de um elétron, os elétrons remanescentes são mais fortemente atraídos pelo núcleo, aumentando desta forma, a energia de ligação das camadas mais internas.²⁶

5.5 Nanoindentação

A nanoindentação é uma técnica empregada na determinação das propriedades plásticas e elásticas em escala de força ou de profundidades muito pequenas. O método consiste na penetração de uma ponteira de diamante em uma amostra, controlando e registrando a profundidade em escala nanométrica de penetração e carga aplicada. Os dados obtidos são plotados em um diagrama força aplicada versus o deslocamento da ponteira, compreendendo uma curva carregamento vs. descarregamento, que fornece informações sobre as características mecânicas do material analisado, tais como, rigidez, dureza, e módulo de Young.^{27,28}

No nanoindentador, uma carga P é aplicada no indentador através de uma célula de carga eletromagnética (a corrente que passa pela bobina determina a carga), este desce e penetra uma determinada área da amostra. Após alcançar um valor pré-definido, a carga sofre um relaxamento parcial ou total. Em cada estágio da análise, a posição do indentador em relação à superfície da amostra é precisamente monitorada por um sensor de deslocamento capacitivo. A resolução do valor da carga é de $0,01\mu\text{N}$ e de deslocamento é igual a $0,1\text{nm}$. Em um nanoindentador, diversos tipos de

pontas podem ser utilizados, sendo os modelos piramidal, cônico e esférico, os mais empregados. Para medições de filmes finos, as ponteiros de Berkovich são preferências e consistem em uma base triangular e três faces.^{27, 28,29}

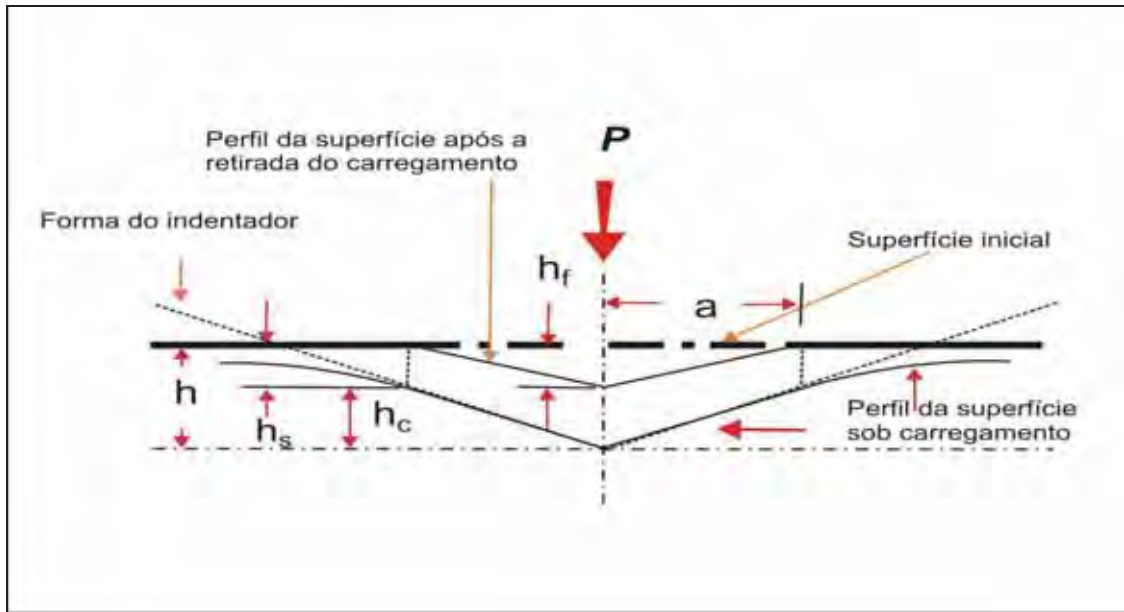


Figura 19 - Representação de uma seção no momento da penetração.

A capacidade de resistência à penetração de um material ao indutor está relacionada à sua dureza, H . Como mostrado na figura 19, uma ponteira carregada com força P , penetra em uma profundidade h , na amostra. Posteriormente à remoção total da carga aplicada, a deformação elástica é recuperada, entretanto, ainda permanece uma deformação plástica residual, h_f . O deslocamento total da ponteira é a soma h_s e h_c .^{27,28}

Um experimento de indentação, geralmente consiste em ciclos de carregamento e descarregamento. Quando a espécie tem uma carga máxima, $P_{máx}$, a profundidade da ponteira atinge um máximo, $h_{máx}$ (curva de

carregamento). Uma curva é traçada do início até o fim da eliminação da carga.^{27,29}

5.5.1 Rigidez e Área de Contato

A fim de se obter a dureza e o módulo de Young (módulo de elasticidade) em um ciclo de penetração, se faz necessário medir a rigidez do contato, S , e assim, determinar a área de contato projetada. Após o carregamento e descarregamento pode-se escrever que,²⁹

$$P = B(h - h_f)^m \quad (54)$$

onde, P é a carga aplicada, h a profundidade do carregamento, h_f o deslocamento após a remoção da carga e B e m são parâmetros empíricos.

A rigidez pode ser obtida pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima,^{28,29}

$$S = \frac{dP}{dh} \int_{h_{máx}} = Bm(h - h_f)^{m-1} \quad (55)$$

A profundidade de contato, por sua vez, é dada por,

$$h_c = h_{máx} - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (56)$$

onde, ε é a constante da geometria da ponteira.

A área de contato projetada é fornecida pela expressão,

$$A = f(h_c) \quad (57)$$

onde, $f(h_c)$ é um valor obtido durante a calibração do indentador.

Para um penetrador Berkovich esta área é dada por,²⁹

$$A = 24,5h_c^2 \quad (58)$$

5.5.2 Dureza

Para a análise das propriedades mecânicas de filmes finos, nem sempre é possível desprezar a contribuição da dureza do substrato. Assim o valor de dureza obtido pode ter influências tanto das propriedades do filme quanto das propriedades do material em que foi depositado. Portanto, quando deseja-se examinar apenas as propriedades mecânicas do filme, é necessário atingir profundidades bastante baixas, na ordem de nanômetros, além de se conseguir um alto grau de resolução. Como segurança a profundidade de indentação não deve ultrapassar 10% da espessura total do filme. Levando-se isto em consideração, as impressões deixadas pela ponteira são tão diminutas que dificilmente podem ser observadas por um microscópio óptico convencional, exceto quando há interferência.²⁸

A dureza do material é dada por,²⁷

$$H = \frac{P_{máx}}{A} \quad (59)$$

onde, A é a área projetada do contato. Para uma ponteira Berkovich, a equação pode ser alterada para,

$$H = \frac{P_{máx}}{24,5h_c^2} \quad (60)$$

5.5.3 Módulo de Young

O módulo de Young (módulo de elasticidade) é determinado a partir de inclinação de uma curva de descarregamento. A derivada da equação para o módulo de Young reduzido, E_r , é dada por, ^{27,29}

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \cdot \frac{S_{máx}}{\sqrt{A}} \quad (61)$$

onde, $S_{máx}=(dP/dh)$ é a rigidez obtida experimentalmente por uma curva de descarregamento e β é uma constante dependente da geometria da ponteira utilizada. ²⁷

O módulo de Young reduzido é relacionado ao módulo de elasticidade da amostra e do penetrador por,

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (62)$$

onde, E e ν são, respectivamente, o módulo de Young e a razão de Poisson ($\nu=-Def_{transv}/Def_{long}$), da amostra, e E_i e ν_i são, respectivamente, o módulo de Young e a razão de Poisson, do indentador. ^{27,29}

5.6 Ângulo de Contato

A interação entre um líquido e a superfície pode ser avaliada através da medição do ângulo de contato, θ . Este pode ser definido como sendo o ângulo formado na intersecção entre um plano tangente à gota e a superfície em que o líquido se encontra. Uma superfície é considerada hidrofílica (forte interação com a água) quando o ângulo de contato é inferior a 90° e é

considerada hidrofóbica (baixa interação com a água) quando possui ângulo superior a 90° .³⁰

No interior de um líquido, as espécies presentes interagem com espécies vizinhas de todas as direções, resultando em um estado de menor energia potencial. Esta condição de equilíbrio não pode ser atingida pelas moléculas da superfície, tendo em vista que estas exercem forças apenas para o interior do líquido. Desta forma, a superfície pode ser considerada como sendo a região de maior energia superficial de um material. A diferença entre a energia das partículas superficiais e as do interior da amostra é denominada tensão superficial, γ . Este fenômeno permite explicar o formato esférico de uma gota de água. Visando atingir um estado de menor energia através da diminuição da área superficial, assim, para um determinado volume a forma geométrica de menor área é a esfera.^{30,31}

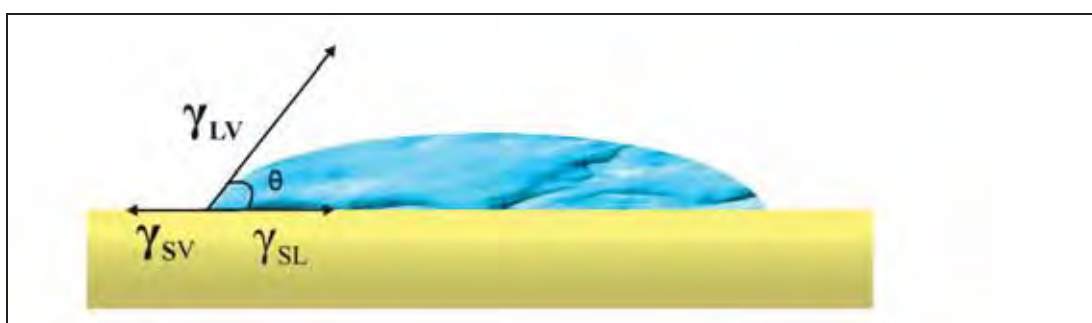


Figura 20 - Definição de ângulo de contato

Considerando uma gota de um fluido em equilíbrio sobre uma superfície sólida, o ângulo de contato é definido através das tensões

superficiais consequentes das interações nas interfaces sólido/líquido (γ_{SL}), líquido/vapor (γ_{LV}) e sólido/vapor (γ_{SV}), como representado na figura 20. Através do balanço de interações, o ângulo de contato pode ser determinado pela equação de Young como ^{30,31}

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (63)$$

ou

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (64)$$

Desta forma, o ângulo de contato pode ser dado através da equação,

$$\theta = \cos^{-1} \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (65)$$

As propriedades de molhabilidade de um material dependem das naturezas da superfície e do líquido. ³⁰

A figura 21 indica o comportamento de uma superfície de alta, parcial e nula molhabilidades.

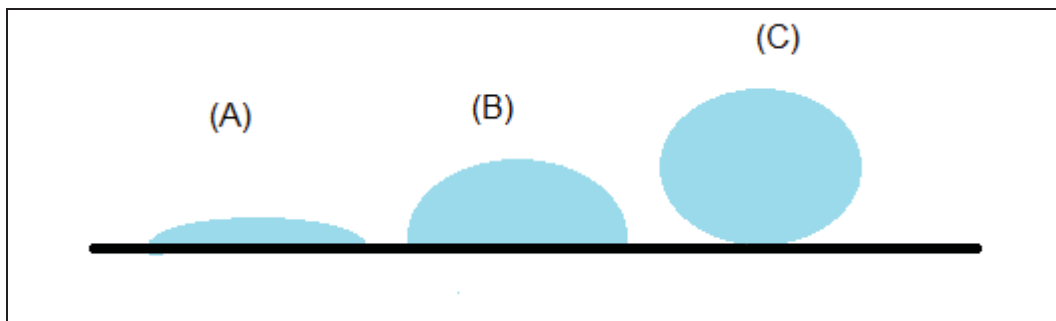


Figura 21 - Esquematização do comportamento de uma superfície (a) alta molhabilidade $\theta \sim 0^\circ$, (b) molhabilidade parcial $0 < \theta < \pi$, e (c) de baixa molhabilidade $\theta \sim \pi$.

6 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

6.1 Aparato Experimental

Para a produção dos filmes foi utilizado um reator cilíndrico a vácuo de aço inox AISI 304 com capacidade volumétrica de 6 L. O equipamento conta com uma janela circular de vidro (3 mm de espessura), o que permite a visualização de todo processo de deposição. O reator também conta com dois eletrodos circulares, também de aço inox AISI 304. O eletrodo superior (catodo) é conformado de forma que permita a passagem dos gases, enquanto que o eletrodo inferior (anodo) atua como porta amostras.

O controle do fluxo de entrada dos gases é feito por meio de válvulas agulhas Edwards LV 10 K. Nestas válvulas o composto passa por um orifício vedado por um obturador cônico, o qual restringe o fluxo, permitindo desta forma, o controle da pressão empregada no sistema.

A pressão no reator é monitorada por um sensor de membrana capacitiva Edwards Barocel 600 e exibida no display de um controlador Edwards Active Gauge.

Para a evacuação do reator é utilizada uma bomba rotativa de palhetas Edwards E2M18 (com capacidade de bombeamento de $18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

Para a excitação do plasma foi empregada uma fonte geradora de radiofrequência (13,56 MHz) Tokyo Hy-Power modelo RF-300. Um casador de impedância Tokyo Hy-Power MB-300 foi usado a fim de otimizar o fluxo de energia entre fonte e descarga de plasma e compatibilizar linhas de

transmissão de diferentes impedância. A figura 22 demonstra o reator utilizado na produção dos filmes deste trabalho.



Figura 22- Reator para deposição a plasma.

Para os filmes produzidos por PIID adicionalmente foi utilizada uma fonte de alta tensão negativa RUP 6-20 GBS-Elektronik GmbH, que fornece pulsos negativos ao porta-amostra.



Figura 23- Fonte geradora de pulsos negativos

6.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Para análises por IRRAS, os filmes foram depositados em substratos de vidro cuja superfície é revestida por películas de alumínio. As amostras foram analisadas em um espectrômetro do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LAPTEC) do Campus Experimental da UNESP de Sorocaba, modelo JASCO, FT/IR-410 (figura 24), no modo de transmitância. Para cada amostra, foram realizadas 124 varreduras em uma faixa de operação de 400 a 4.000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1}



Figura 24- Espectrômetro de infravermelho.

6.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo

Para as análises das amostras, os filmes foram depositados em placas de quartzo e analisados em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 750 (figura 25) pertencente ao LAPTEC da UNESP de Sorocaba. A partir dos espectros obtidos e com o auxílio de modelos computacionais, foram obtidas as propriedades ópticas dos filmes, tais

como: o índice de refração (n), coeficiente de absorção (α) em função da energia fotônica e o gap óptico E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} .



Figura 25- Espectrômetro de UV-Vis-Nir.

6.4 Perfilometria

Para as medidas de espessura, os filmes foram depositados em lâminas de vidro de microscópio parcialmente mascaradas com fita Kapton (5413 da 3M), a qual é indicada para processos de baixa pressão. Para cada amostra, o resultado apresentado é a média aritmética das nove medidas realizadas em diferentes regiões do degrau. Para a determinação da espessura foi utilizado um comprimento de varredura de 500 μm e 1 mg de carga na ponteira. Para caracterização de rugosidade, as varreduras foram realizadas em filmes depositados em substratos de vidro em um percurso de varredura de 2000 μm com 1mg de carga na ponteira. As análises foram realizadas utilizando um perfilômetro Veeco, Dektak 150 (figura 26) pertencente ao LAPTEC do Campus Experimental da UNESP de Sorocaba.



Figura 26- Perfilômetro.

6.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

Para a análise de composição química por XPS, os filmes foram depositados em placas de alumínio polidas. Os espectros de XPS foram obtidos com um espectrômetro VSW HA100 (figura 27), operando com analisador hemisférico em modo de transmissão constante, o que resulta numa largura da linha para Au 4f7/2 de 1.6eV. Para excitação dos elétrons foi utilizada radiação K α do Al, 1486,6 eV. A pressão durante as medidas foi sempre inferior a 4×10^{-8} mBar. Efeitos de carregamento foram corrigidos através da linha de C 1s cuja energia de ligação foi fixada em 284,6 eV. A superfície da amostra foi fixada paralelamente ao eixo do analisador de elétrons para todas as análises. As caracterizações de XPS foram gentilmente realizadas pelo Prof . Dr. Richard Landers.



Figura 27- Espectrômetro de fotoelétrons de raios-X utilizado.

6.6 Nanoindentação

A caracterização mecânica dos filmes foi realizada pelo método de nanoindentação. Para estas análises os filmes finos foram depositados sobre placas de vidros e o equipamento utilizado foi um nanoindentador Hysitron modelo Triboindenter (figura 28) pertencente ao LAPTEC na UNESP do Campus Experimental de Sorocaba.



Figura 28- Nanoindentador.

6.7 Ângulo de Contato e Energia Superficial

As determinações de ângulo de contato foram realizadas em filmes depositados em placas de vidro utilizando água deionizada, em um equipamento Goniômetro Ramé-Hart 100-00 (figura 29) pertencente ao LAPTEC na UNESP do Campus Experimental de Sorocaba. A energia superficial foi calculada pelo software do equipamento empregando água deionizada como líquido polar e diiodometano como apolar.



Figura 29- Goniômetro.

6.9 Síntese dos Filmes

6.9.1 Limpeza dos Substratos

Para o processo de deposição, os substratos foram criteriosamente limpos conforme a descrição abaixo:

1. Imersão em solução de água deionizada e detergente específico (Oakite Aliminuim Cleaner para alumínio e DET-LIMP S32 para vidros e quartzos) em banho ultrassônico

(Cristófoli, SN USC-3881) por 480 segundos. Essa etapa da limpeza permite a remoção de compostos orgânicos eventualmente presentes nos substratos.

2. Enxague com água corrente e água destilada e deionizada.
3. Banho ultrassônico com água destilada e deionizada, a fim de remover vestígios do detergente e da água de torneira utilizados (480 s).
4. Banho ultrassônico com álcool isopropílico (480 s).
5. Secagem das amostras com o auxílio de um soprador térmico.
6. Armazenagem das amostras em placas petris forradas com papel macio.

Após a limpeza, alguns substratos de vidro foram enviados ao Laboratório de Plasmas - Departamento de Física e Química (DFQ) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG) da UNESP de Guaratinguetá para a deposição de partículas de alumínio (para caracterizações por FT-IR).

6.9.2 Limpeza a Plasma

Antes da produção dos filmes, tanto por PECVD quanto por PIID, os substratos foram submetidos a uma ablação a plasma para remoção de quaisquer resíduos indesejados, sobressalentes. Para esta limpeza os substratos foram dispostos no eletrodo inferior como indicado na figura 30 (esse modo de disposição foi utilizado em todos os processos de deposição e limpeza a plasma).

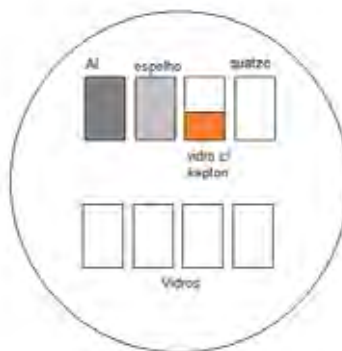


Figura 30- Posição dos substratos no porta-amostras.

Para o processo de limpeza, a carcaça do reator e o eletrodo inferior foram mantidos aterrados enquanto o sinal de radiofrequência foi aplicado no eletrodo superior. Uma pressão de $1,0 \cdot 10^{-1}$ torr é estabelecida de gás plasmogênico, neste caso, o argônio, e é aplicada uma potência de 70 W, gerando a descarga luminosa. O processo de ablação é realizado durante 600 s.

6.9.3 PECVD

Gases de hexafluoreto de enxofre (SF_6), argônio (Ar) e vapor de hexametildisiloxano (HMDSO) foram empregados na produção dos filmes do presente trabalho. Para o método de PECVD, o eletrodo inferior e a carcaça do reator foram mantidos aterrados enquanto a radiofrequência foi aplicada no eletrodo superior.

Os parâmetros de processo tais como, potência, pressão total e parcial dos gases e a proporção dos reagentes, foram variados com o intuito de se obter maior concentração de flúor na estrutura do filme.

Tabela 1- Parâmetros para determinação da pressão total dos gases e potência de excitação do plasma para fabricação dos filmes por PECVD.

Determinação da Pressão Total dos Gases (PECVD)	
Pressão Parcial dos Gases/Vapor (mTorr): 60% (HMDSO): 20% (Ar): 20% (SF ₆)	
Tempo de Deposição: 1800 s	
Pressão Total dos Gases (mTorr)	Potência de Excitação (W)
175	75
	100
	150
150	75
	100
	150
100	75
	100
	150

Tabela 2- Parâmetros para determinação das proporções dos gases/vapor utilizados na produção dos filmes por PECVD.

Estudo da Proporção dos Gases/Vapor (PECVD)			
Pressão Total dos Gases/Vapor: 100 mTorr			
Potência de Excitação: 100 W			
Tempo de Deposição: 1800 s			
Amostra	HMDSO	Ar	SF₆
1	75%	25%	0%
2	75%	19%	6%
3	75%	16%	9%
4	75%	12,5%	12,5%

Tabela 3- Parâmetros para novo estudo da potência de excitação aplicada.

Modificação da Potência de Excitação Com a Mudança das Proporções dos gases (PECVD)			
Pressão Total dos Gases/Vapor: 100 mTorr			
Potência de Excitação: 50 W			
Tempo de Deposição: 1800s			
Amostra	HMDSO (%)	Ar (%)	SF₆ (%)
1	75%	25%	0%
2	75%	19%	6%
3	75%	6%	9%
4	75%	12,5%	12,5%

6.9.4 PIID

Para tal processo o arranjo experimental utilizado foi similar ao do PECVD, incluindo por vez, pulsos negativos aplicados ao eletrodo inferior em intervalos de 10 μ s. Os parâmetros de processo: pressão total dos gases, potência de excitação do plasma e intensidade dos pulsos; foram estudados. A potência de excitação utilizada foi a mesma empregada para o método de PECVD. Os parâmetros de pressão total dos gases/vapor, proporção dos gases/vapor e magnitude dos pulsos foram testadas conforme mostrados abaixo.

Tabela 4 - Parâmetros para determinação da pressão total dos gases/vapor utilizados na produção dos filmes por PIID.

Determinação da Pressão Total dos Gases/Vapor (PIID)
Proporções dos Gases/Vapor: 75% (HMDSO), 19% (Ar), 6%(SF₆)
Magnitude dos Pulsos: 800 V
Tempo de Deposição: 3000 s
<u>Pressão Total (mTorr)</u>
40
50
60
70

Tabela 5- Parâmetros do estudo da determinação da proporção dos gases/vapor dos filmes produzidos por PIID.

Determinação das Proporções dos Gases/Vapor (PIID)			
Pressão Total dos Gases/Vapor: 50 mTorr			
Magnitude dos Pulsos: 800 V			
Tempo de Deposição: 3000 s			
Amostra	HMDSO	Ar	SF₆
1	75%	25%	0%
2	75%	19%	6%
3	75%	16%	9%
4	75%	12,5%	12,5%

Tabela 6- Parâmetros utilizados para determinação da magnitude dos pulsos.

Determinação da Magnitude dos Pulsos (PIID)	
Pressão Total dos Gases/Vapor: 50 mTorr	
Proporção dos Gases/Vapor: 75% HMDSO,12,5% Ar,12,5% SF₆	
Tempo de Deposição: 3000s	
Amostra	Magnitude do Pulso (V)
1	544
2	1008
3	1232
4	1480

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Determinação da Melhor Pressão Total dos Gases/Vapor e Potência de Excitação Para os Filmes Produzidos por PECVD

Para a determinação da pressão total dos gases foram empregadas as condições apresentadas na tabela 1. Os resultados de IRRAS e taxa de deposição são apresentados a seguir.

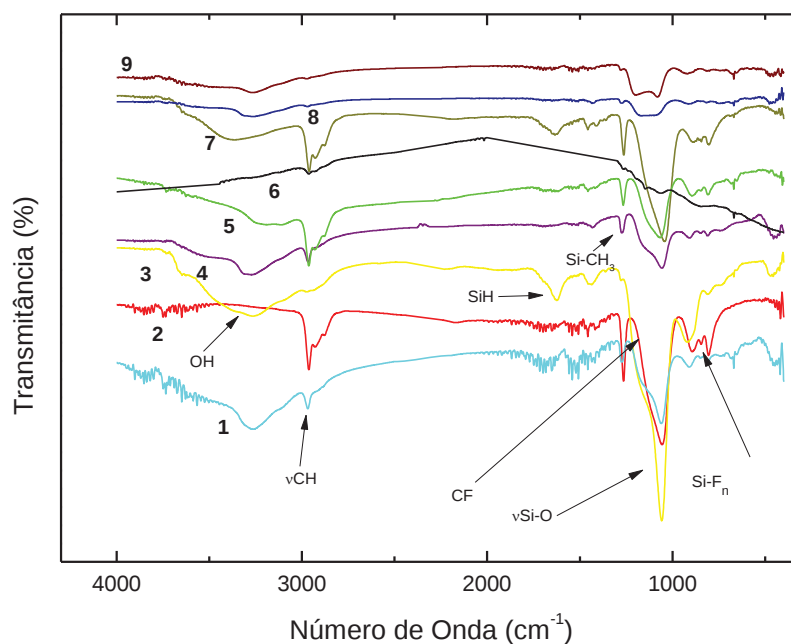


Figura 31- Espectro de infravermelho dos filmes produzidos segundo os parâmetros da tabela 1. A sequência apresentada é: 1) 100 mTorr, 75 W; 2) 100 mTorr, 100W; 3) 100 mTorr, 150 W; 4) 150 mTorr, 75 W; 5) 150 mTorr, 100 W; 6) 150 mTorr, 150 W; 7) 175 mTorr, 75W; 8) 175 mTorr, 100 W; 9) 175 mTorr, 150 W.

Em todos os espectros apresentados foram localizados bandas correspondentes a grupos $\nu\text{Si-O}$ em torno de 1051 cm^{-1} . Grupos νCH de CH_3 e CH_2 , em torno de 2956 cm^{-1} foram encontrados em todos os filmes, exceto para os filmes 8 e 9. Bandas de grupos CF sobrepostas por volta de 1100 cm^{-1} e CH em torno de 1278 cm^{-1} foram detectadas em todos os espectros. Bandas de baixa intensidade de grupos Si-F_n presentes em torno de 800 a 900 cm^{-1} foram detectadas nos filmes 2 e 6. Por ser um elemento muito eletronegativo o flúor tende a reagir com outros elementos, especialmente com o silício, removendo-os do sistema ou do filme que está se formando. Devido a este caráter altamente reativo, o flúor é vastamente utilizado na indústria de microeletrônicos para realização de *etching* de semicondutores. Embora baixas concentrações do composto fluorado tenham sido empregadas, ainda assim, foi possível incorporar tanto flúor quanto silício nos filmes. As bandas de CF são mais intensas pelo maior número de átomos de carbono no monômero ($\text{HMDSO- C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$). Também é atribuída a este fator a presença das bandas de νCH .

Bandas de grupos OH aparecem em torno de 2966 cm^{-1} para os filmes 1,3,4,5,7, resultado da interação da superfície com a atmosfera após a deposição. Através dos espectros de infravermelho é possível observar que parte do monômero HMDSO foi mantido na forma de SiO .

Segundo os espectros, os filmes produzidos com 100 mTorr de pressão total e 100 W foram considerados os mais apropriados, já que mostram bandas mais intensas de Si-O , CF e Si-F_n .

Para confirmação da escolha da pressão total e potência, foram calculadas as taxas de deposições, através da razão da espessura dos filmes pelo tempo de deposição. Os resultados obtidos são apresentados no gráfico da figura 32.

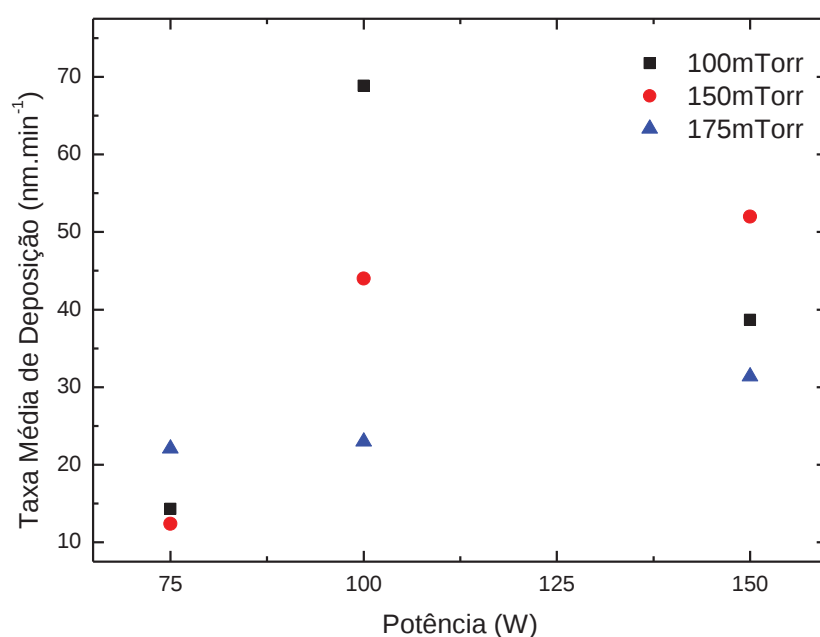


Figura 32- Taxa de deposição dos filmes depositados pela técnica de PECVD.

Pelo gráfico exibido na figura 32 é possível observar que os filmes depositados com pressão total de vapor/gás de 100 mTorr e 100 W apresentam maior taxa média de deposição, igual a 68 nm.min⁻¹. Este resultado pode ser relacionado a um nível fragmentação mediano gerado pela baixa potência de excitação em relação à pressão total dos gases. Potências inferiores podem resultar em uma baixa fragmentação,

considerando que a energia cinética das espécies do plasma seja mais fraca durante as colisões. Para pressões mais altas, a fragmentação pode ser menor para as potências aplicadas nos experimentos, devido ao o curto livre caminho médio entre as espécies da descarga, o que resultaria em uma colisão com energia insuficiente para ocasionar o rompimento de ligações ou para causar mudanças na configuração eletrônica das espécies.

Visando altas taxas médias de deposição e concentração de flúor, através dos resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho e espessura, os parâmetros escolhidos para as deposições por PECVD foram 100 mTorr de pressão total e 100 W de potência de excitação do plasma.

7.2 Otimização da Pressão Total dos Gases/Vapor Para os Filmes Produzidos por PIID

Os parâmetros empregados nas deposições para a síntese dos filmes por PIID para a determinação da pressão total dos gases/vapor utilizado são mostrados na tabela 2.

O gráfico de espectros obtidos por IRRAS é apresentado pela figura 33.

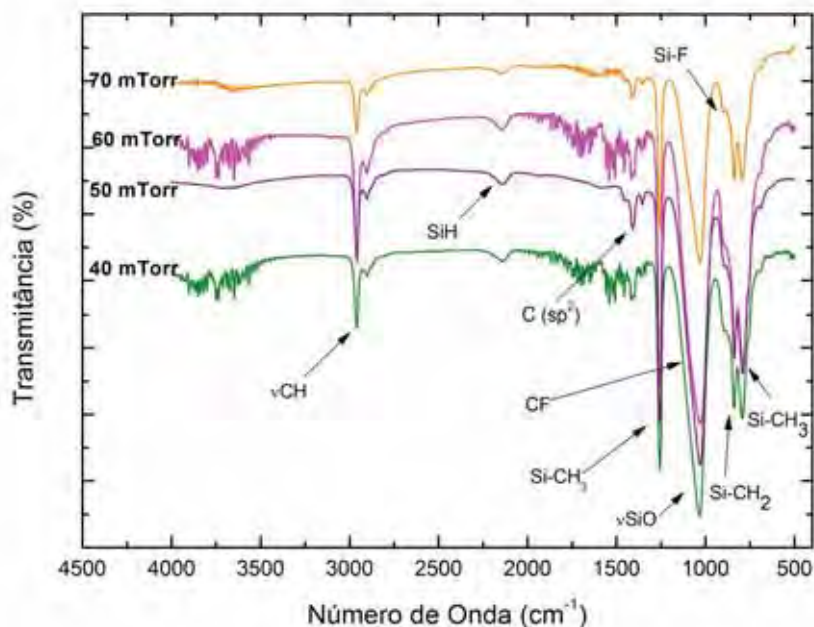


Figura 33- Espectros de infravermelho do teste de pressão total para PIID.

Todos os espectros de infravermelho dos filmes produzidos por PIID apresentam bandas referentes s grupos νCH , SiH_2 , em torno de 2965 cm^{-1} e 2121 cm^{-1} , respectivamente.^{59,39} Bandas de C com hibridização sp^2 (carbono grafítico)³⁹ foram localizadas em torno de 1400 cm^{-1} , grupos CF e νSiO , podem ser visualizados por volta de 1100 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} , respectivamente^{59,60}. Ligações Si-CH_3 são localizadas em torno de 1252 cm^{-1} .³⁹ Bandas em 841 cm^{-1} e 786 cm^{-1} podem ser atribuídas aos grupos Si-CH_2 , e Si-CH_3 .^{38,39} O “ombro” localizado por volta de 900 cm^{-1} corresponde a ligações Si-F_n .⁶¹

Quando os pulsos eram aplicados ao eletrodo, na maioria dos testes, faíscas eram geradas instabilizando o plasma, por esta razão a pressão total

escolhida para a deposição dos filmes foi de 50 mTorr, por não ocorrerem faíscas na saída de gás.

Para confirmar a escolha da pressão total dos gases/vapor, calculou-se a taxa de deposição dos filmes, cujos resultados são apresentados no gráfico da figura 34.

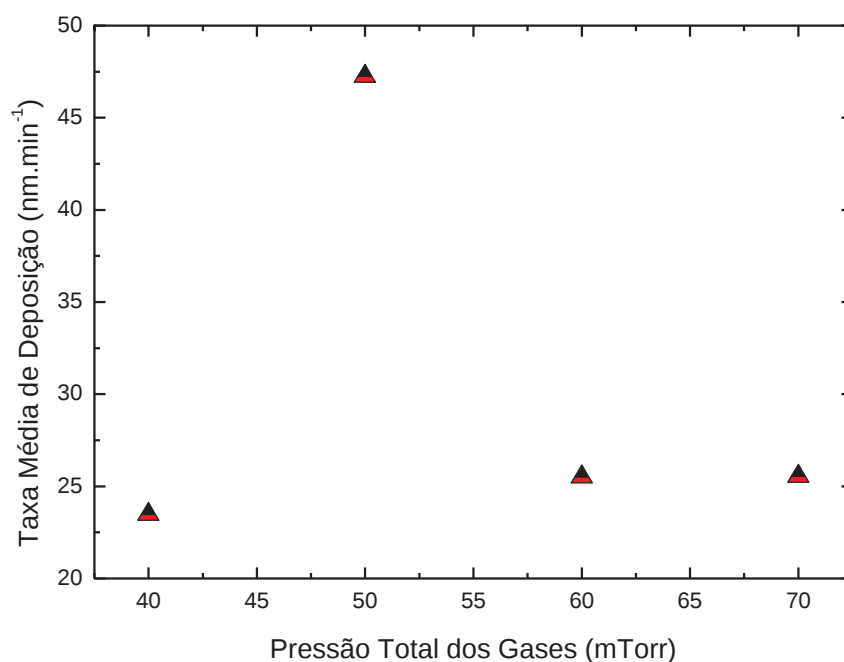


Figura 34- Taxa média de deposição dos filmes obtidos no estudo da pressão total utilizada dos filmes produzidos por PIID.

7.1.3 Estudo da Proporção dos Gases/Vapor Empregados

7.2.1 Composição Química dos Filmes

Os gráficos exibidos pelas figuras 35 e 36 descrevem os espectros obtidos no modo de transmissão dos filmes produzidos, respectivamente, por PECVD e PIID segundo os parâmetros das tabelas 3 e 4.

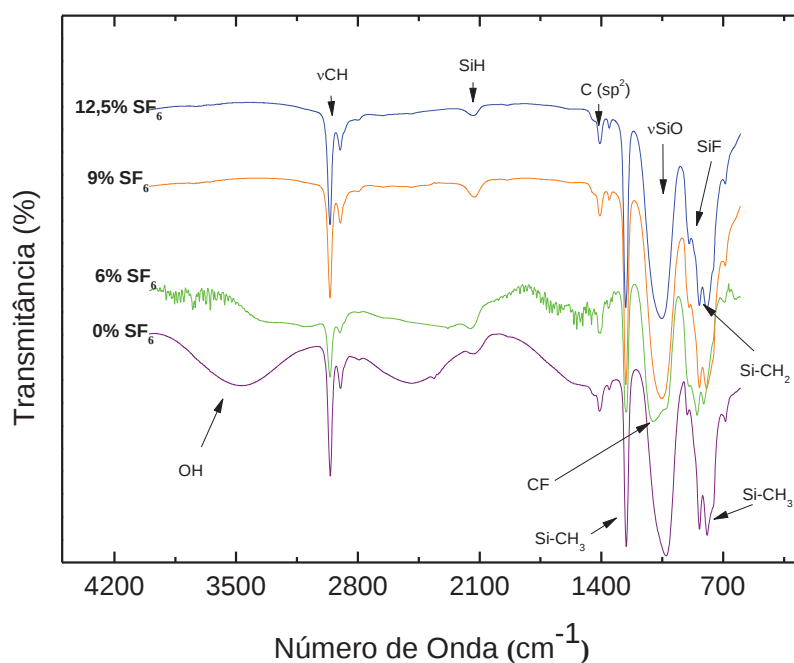


Figura 35- Espectros de infravermelho obtidos por espectroscopia de infravermelho para os filmes de PECVD.

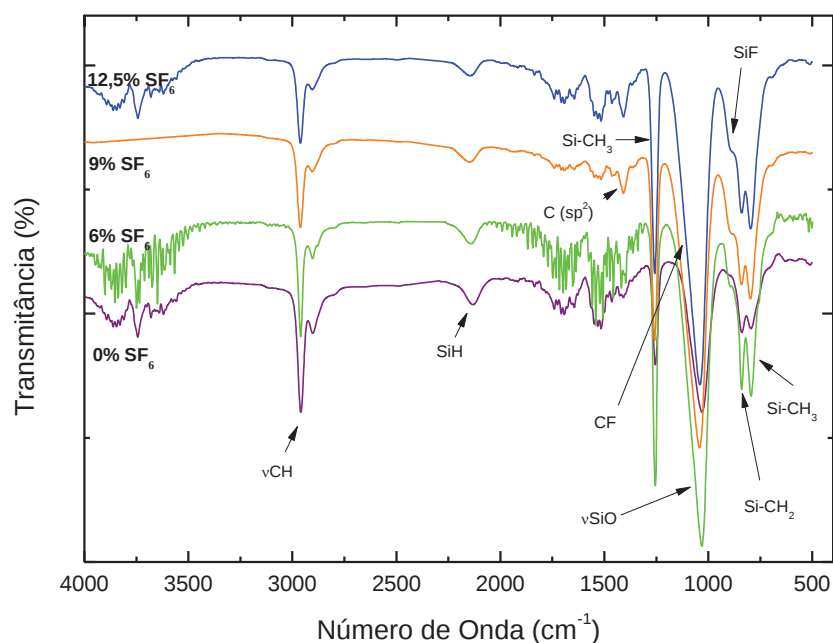


Figura 36- Espectros de infravermelho para os filmes depositados por PIID com variação da proporção dos gases/vapor na alimentação do plasma.

Os espectros de infravermelho dos filmes produzidos tanto pelo processo de PECVD quanto por PIID, indicam a presença de todas as bandas esperadas. Grupos νCH , SiH_2 , $\text{C}(\text{sp}^2)$, νSiO , Si-CH_2 e Si-CH_3 aparecem nos espectros de todos os filmes em aproximadamente, 2965 cm^{-1} , 2121 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 841 cm^{-1} e 786 cm^{-1} , respectivamente.^{38,39,59,60} Com exceção do filme produzido com 0% de SF₆ na alimentação do plasma, bandas sobrepostas de CF⁵⁹ podem ser observadas em torno de 1100 cm^{-1} . Deslocamentos de frequência dos

“ombros” por volta de 900 cm^{-1} indicam a presença de flúor na forma de ligações Si-F_n.⁶¹

O espectro do filme produzido por PECVD com 6% de SF₆ apresenta bandas de grupos CF e Si-F_n de maiores absorções. Nos filmes dopados com flúor não foram observados picos de OH, ao contrário do espectro do filme não-fluorado que apresentou uma larga banda de hidroxila em aproximadamente 2966 cm^{-1} .⁶⁰ A alta absorção das bandas de νCH nos filmes de 0%, 9% e 12,5% de SF₆ no plasma, indica um aumento na formação de espécies multi-hidretos.⁵¹ A frequência e o formato das bandas Si-H₂ são bastante sensíveis à composição do filme, como pode ser notada nos espectros, a absorção de grupos Si-H₂ diminui com o aumento de carbono no filme, indicado pela alta absorção de νCH . Devido o caráter eletronegativo do carbono, sua incorporação resulta no deslocamento das bandas para números de ondas maiores. Quando flúor também é incorporado, essa mudança se torna mais evidente.^{51,52}

Para o processo de PIID, os filmes produzidos com 12,5% de flúor na alimentação do plasma apresentam picos mais intenso de SiF_n, enquanto as bandas de absorção dos grupos νCH diminuem com o aumento da concentração de flúor no filme. Este efeito pode ser atribuído à formação de moléculas voláteis de ácido fluorídrico (HF) de ligações CF, que podem ser comprovadas pela alta intensidade desta banda em torno de 1100 cm^{-1} .⁵⁹

O aumento da intensidade das bandas de ligações fluoradas nos espectros de PIID também é seguido pela diminuição da intensidade de absorção dos outros grupos hidrogenados presentes.

O filme produzido por PIID, sem a presença de flúor no plasma, apresentou bandas menos intensas para os grupos νSiO , SiCH_3 e SiCH_2 , este comportamento pode estar relacionado à diminuição da fragmentação do HMDSO pela ausência do flúor.

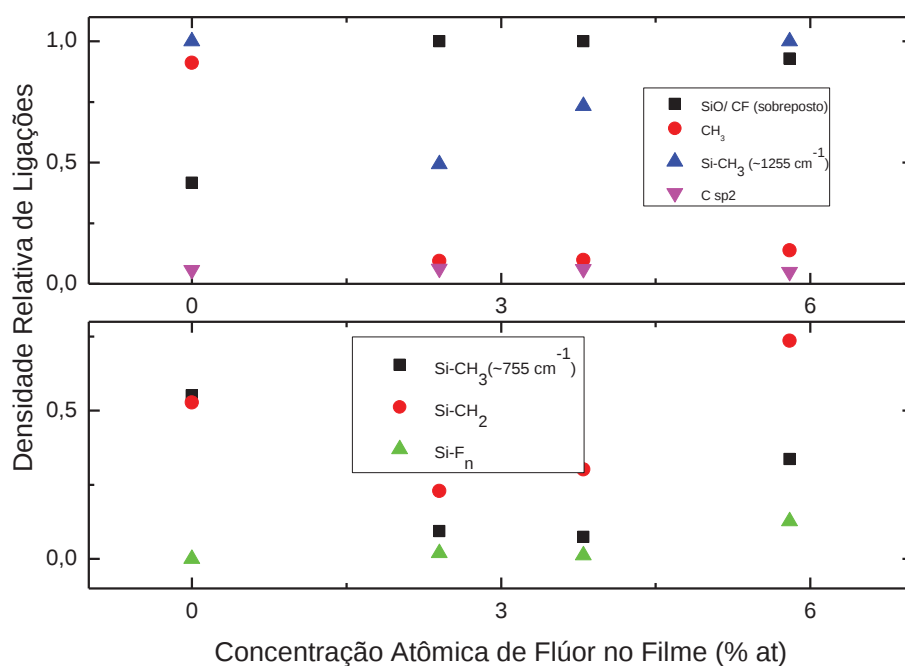


Figura 37- Densidade relativa de ligação normalizada à unidade dos filmes produzidos por PECVD.

A densidade relativa de ligação dos filmes produzidos por PECVD são observadas na figura 37. Assim como visto nos espectros de IRRAS a densidade de ligações CH_3 decaem com a incorporação de flúor na estrutura. Confirmando a presença de grupos CF, como uma banda

sobreposta em $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ⁽⁵⁹⁾, a densidade relativa desta espécie aumenta com o aumento de SF_6 na alimentação do plasma. A concentração de ligações Si-CH_3 ($\sim 1255\text{ cm}^{-1}$) ³⁸ diminuem conforme aumenta-se a concentração de flúor, compreendendo a formação de grupos Si-F_n , CF e HF volátil. Aglomerados grafíticos (carbono com hibridização sp^2) são formados com o aumento da concentração de flúor. ³⁹ Ligações Si-F_n são encontradas em maior concentração no filme produzido com 6% de SF_6 no plasma, o que pode ser comprovado pela alta intensidade de absorção da banda em torno de 900 cm^{-1} indicada no espectro de infravermelho. ⁶¹

Os gráficos da figura 38 apresentam os valores de densidade relativa de ligação para os filmes sintetizados por PIID.

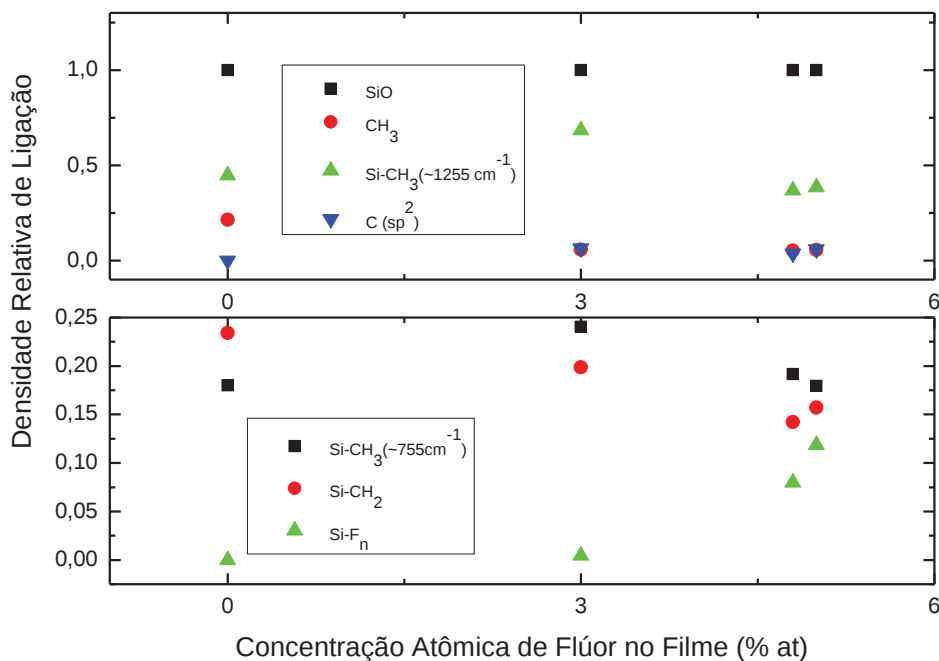


Figura 38- Densidade relativa de ligação (normalizada à unidade), dos filmes produzidos por PIID.

Todos os filmes produzidos por PIID apresentam alto teor de Si-O ou CF (banda sobreposta). A concentração de Si-CH₃ (~1255 cm⁻¹)³⁸, Si-CH₃ (~755 cm⁻¹)³⁹, CH₃ e Si-CH₂ decai com o aumento da porcentagem de SF₆ no plasma. Este efeito pode ser resultado do aumento da concentração de ligações Si-F_n, que também pode ser observada pela intensidade das bandas de absorção nos espectros de IRRAS. O aumento da densidade de ligações Si-F_n, garante a formação de maiores concentrações de aglomerados grafíticos, devido a maior quantidade de flúor incorporado ao filme. O aumento da densidade relativa de Si-CH₃ (~1255 cm⁻¹)³⁸, Si-CH₃ (~755 cm⁻¹)³⁹ para filmes com 6% de SF₆ na alimentação do plasma pode estar relacionado à alta fragmentação causada pelo flúor não inserido na estrutura do filme.

As análises por XPS indicaram concentrações atômicas dos elementos na estrutura do filme conforme a tabela abaixo.

Tabela 7. Concentrações atômicas obtidas por XPS para os filmes fabricados por PECVD.

SF₆ (% na alimentação)	Si (% at)	C (%at)	O (%at)	F (%at)
0	35.6	46.3	18.1	0
6	34.9	43.4	15.9	5.8
9	36.4	46.3	14.9	2.4
12.5	34.3	46.9	15.1	3.8

Segundo a tabela 7, observa-se que a concentração de flúor na estrutura do filme aumenta com o aumento da porcentagem de SF₆ na alimentação do plasma. Entretanto, tem-se uma queda da concentração atômica de flúor (% at de F) para o filme produzido com 9% de SF₆. Uma explicação para a queda de % at de F para o filme produzido com 9% de SF₆, pode ser a formação de altas concentrações de HF, o que pode ser confirmado pela presença de concentrações superiores de silício e pelas baixas intensidades de bandas de grupos hidrogenados nos espectros de IRRAS. Os filmes desta série produzidos por PECVD apresentam altas concentração de carbono e silício e o filme sintetizado com 6% de SF₆ no plasma exibe a maior concentração de flúor na estrutura.

A tabela 8 apresenta as concentrações atômicas dos elementos encontrados por XPS nos filmes fabricados por PIID.

Tabela 8. Concentração atômica dos elementos presentes nos filmes produzidos por PIID.

SF₆ (% na alimentação)	Si (% at)	C (%at)	O (%at)	F (%at)
0	27,9	53,9	18,2	0
6	24,8	51,4	19,8	3,0
9	24,3	48,8	20,3	4,8
12.5	26,6	49,4	17,4	5,0

A tabela 7 mostra que com o aumento da proporção de SF_6 na alimentação do plasma ocorre o aumento da concentração de flúor na estrutura do filme. Observa-se que este comportamento é contrário aos filmes sintetizados por PECVD, onde tem-se a queda da % at de F com o aumento de SF_6 no plasma. As películas produzidas por PIID também apresentam maiores concentrações de carbono e oxigênio se comparado aos filmes obtidos por PECVD, em contrapartida, observa-se uma diminuição da porcentagem de silício. Para esta série o filme produzido com 12,5% de SF_6 pode ser considerado como sendo o mais apropriado, tendo em vista a maior incorporação de flúor.

7.2.2 Espessura e Taxa Média de Deposição

O gráfico exibido na figura 39 apresenta a espessura dos filmes obtidos pelo método de PECVD.

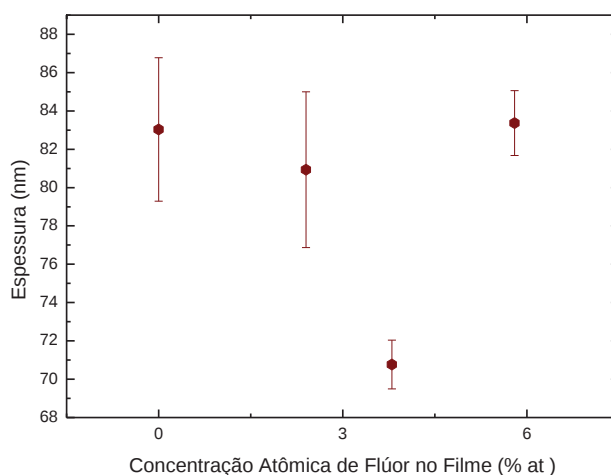


Figura 39- Espessura dos filmes fabricados por PECVD.

A partir dos valores de espessura e conhecendo o tempo de deposição dos filmes, foi calculada a taxa média de deposição dos filmes.

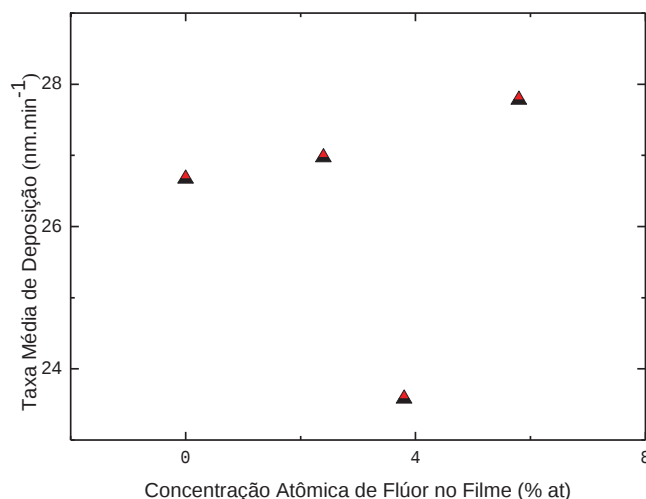


Figura 40- Taxa média de deposição calculada para os filmes fabricados por PECVD.

Pelos gráficos apresentados percebe-se um aumento na espessura (83 nm), e, portanto, na taxa média de deposição (27 nm.min⁻¹) do filme que contém 5,8% at de flúor na estrutura, em relação ao filme com 0% at de flúor (83 nm de espessura e taxa média de deposição de 26 nm.min⁻¹). Tal resultado pode ser atribuído ao aumento da fragmentação do HMDSO e à formação de compostos fluorados incorporados à estrutura do filme, ambos causados pela presença de flúor no sistema. Este contexto pode ser comprovado pela análise dos resultados de IRRAS para a composição química dos filmes. Nesta perspectiva, tem-se o aumento da intensidade das bandas de absorção dos grupos SiCH₃ e SiCH₂ em 841 cm⁻¹ e 786

cm^{-1} , respectivamente ^{38,39}, e a presença de uma intensa banda de ligação CF em torno de 1100 cm^{-1} ⁽⁵⁹⁾. Ligações SiF_n também são encontradas em aproximadamente 900 cm^{-1} ⁽⁶¹⁾, garantindo a incorporação de átomos de flúor no filme.

Após o aumento dos valores de espessura e taxa média de deposição para 5,8% at de flúor, observa-se uma queda para os filmes contendo 2,4% at de F (espessura igual a 80 nm e taxa de deposição média de $26 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$) e 3,8% at de F (70nm de espessura e taxa média de deposição de $23 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$). Esta queda pode ser relacionada ao aumento de flúor no plasma, garantindo um *etching* mais intenso e eficiente, removendo uma grande quantidade de átomos de silício da estrutura do filme ou presente no plasma. Este efeito pode ser observado pela diminuição da intensidade das bandas de compostos siliconados nos espectros de IRRAS.

A figura 41 e a figura 42 apresentam, respectivamente, os resultados de espessura e taxa média de deposição, obtidos para os filmes produzidos por PIID.

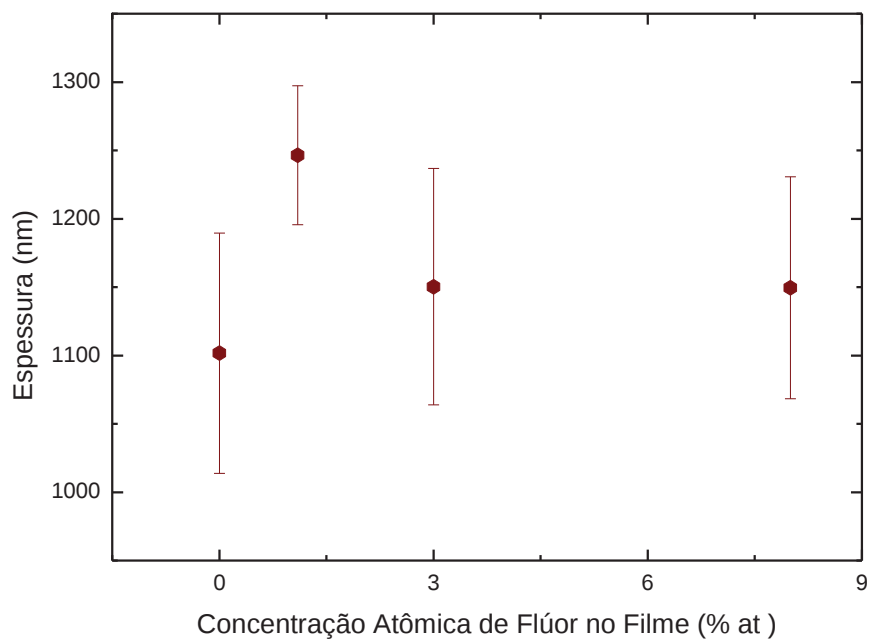


Figura 41- Espessura dos filmes sintetizados por PIID no estudo da proporção dos gases/vapor.

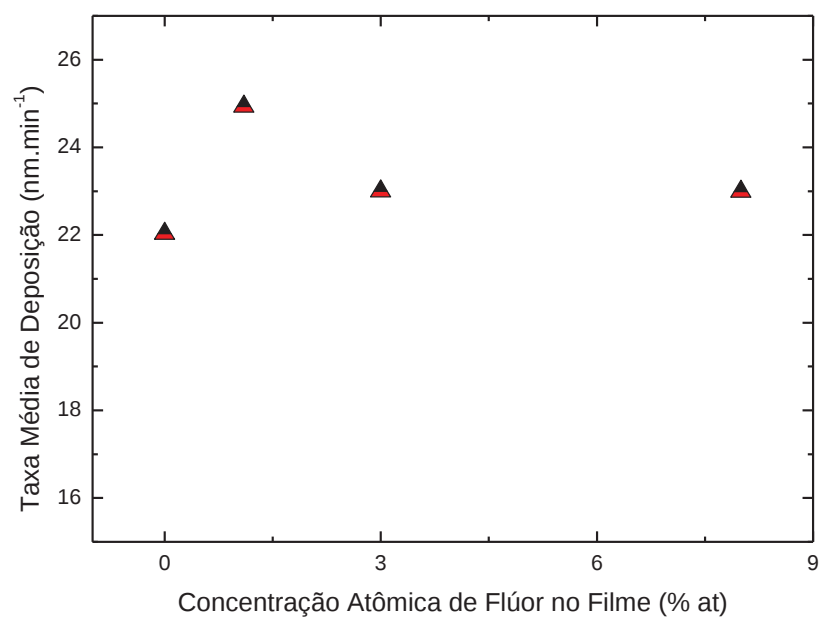


Figura 42- Taxa média de deposição dos filmes sintetizados por PIID.

Pela figura 42 observa-se o aumento da taxa média de deposição do filme produzido contendo 3% at de F em relação ao filme não fluorado, o que pode ser relacionado à alta fragmentação dos monômeros com a presença do flúor e a formação de grupos fluorados inseridos na estrutura do filme. Em contrapartida uma queda dos valores segue com o aumento da concentração de flúor nas películas. Isto pode ser consequência do alto teor de *etching* ocorrido concomitantemente com a deposição do filme, o que pode ser confirmado com a diminuição da concentração de silício.

7.2.3 Propriedades Ópticas e Constante Dielétrica

A figura 43 apresenta os espectros obtidos por espectroscopia do UV-Vis-NIR dos filmes fabricados por PECVD segundo os parâmetros apresentados na tabela 1. Como pode se observado os espectros não apresentam franjas de interferência, isto ocorre porque as transmitâncias do filme e do quartzo são muito próximas na região inferior ao gap óptico. Nesta perspectiva, o valor de índice de refração do filme pode ser considerado como sendo o mesmo do substrato, sendo calculado pela equação 44.

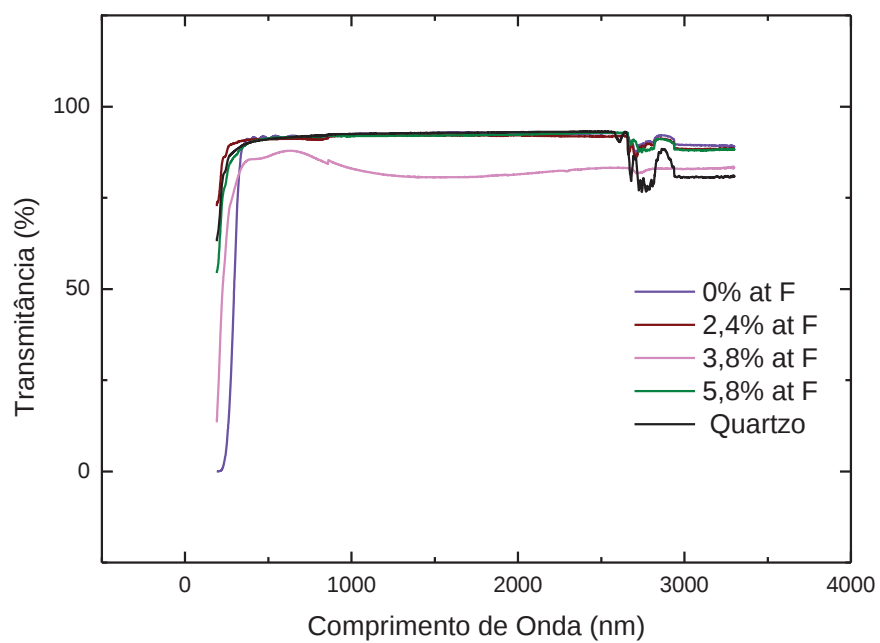


Figura 43- Espectros de UV-Vis-NIR para os filmes produzidos por PECVD variando a proporção de SF_6 na alimentação do plasma.

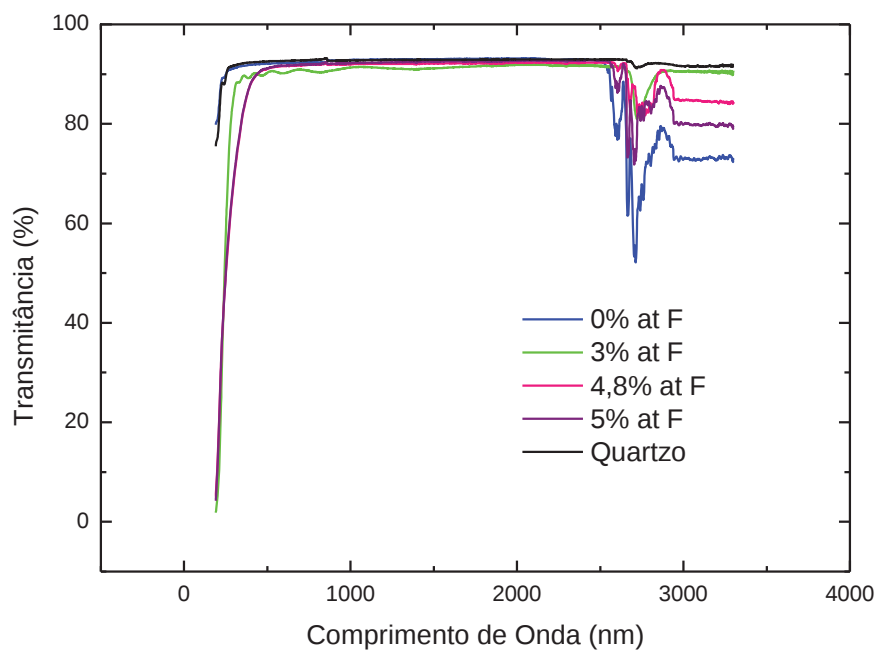


Figura 44- Espectros obtidos por UV-Vis-NIR para os filmes produzidos por PIID variando a proporção de SF_6 no plasma.

Assim como os espectros dos filmes obtidos por PECVD, os espectros dos materiais sintetizados por PIID mostrados na figura 46 não apresentaram franjas de interferência.

A tabela 9 indica os valores de gap óptico calculados pelos métodos de Tauc, E_{03} e E_{04} .

Tabela 9. Valores de gap óptico dos filmes produzidos por PECVD e por PIID no estudo das proporções de gases/vapor.

Técnica	Método de Cálculo	Gap Óptico (eV)			
		0% at de F	5,8% at de F	2,4% at de F	3,8% at de F
PECVD					
<u>T_{auc}</u>		3,42	4,91	4,81	4,63
<u>E₀₃</u>		4,07	4,2	-	-
<u>E₀₄</u>		5,3	-	-	-
PIID					
		0% at de F	3% at de F	4,8% at de F	5% at de F
<u>T_{auc}</u>		3,88	3,75	4,97	4,49
<u>E₀₃</u>		4,59	4,88	3,73	3,94
<u>E₀₄</u>		5,95	6,58	6,24	6,28

Pelo método de Tauc os valores de gap óptico dos filmes foram determinados como indicados na figura 45.

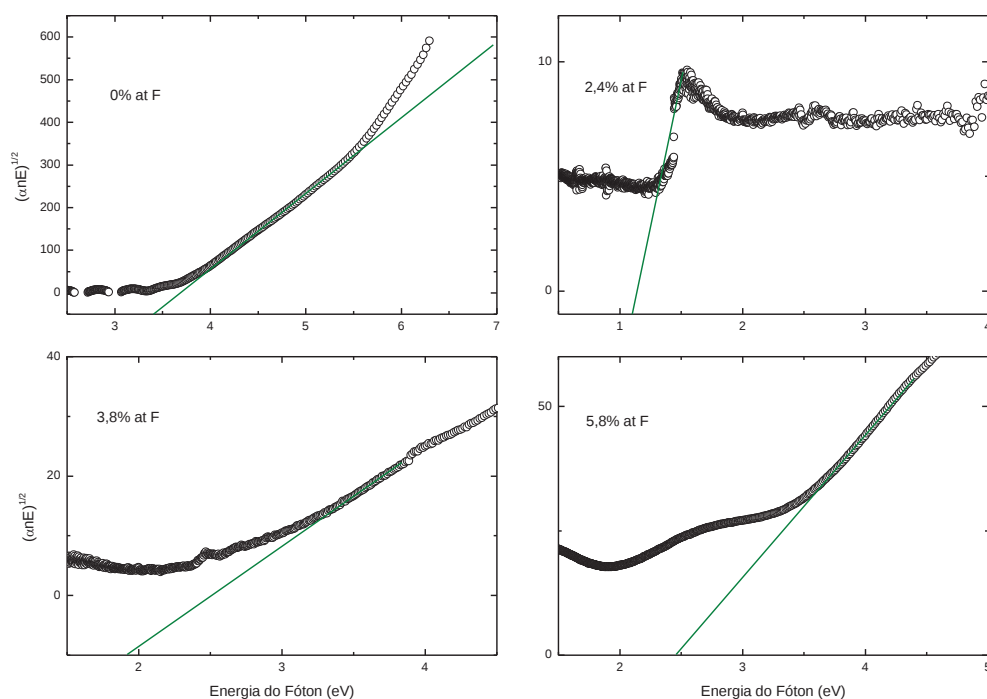


Figura 45- Gap óptico determinados pelo método de Tauc para os filmes depositados por PECVD.

Pelo gráfico do filme não fluorado, observa-se que o valor do gap óptico é de 3,42 eV. Este valor é muito próximo ao valor de E_g encontrado na literatura, que indica que filmes polymerizados a partir de HMDSO possuem gap óptico entre 3,5 e 3,8 eV, dependendo dos parâmetros da descarga.⁴⁷ O valor de E_g aumenta em relação ao filme com 0% at de F, com o aumento de

% at de F. Vale ressaltar que o valor do gap óptico do filme contendo 2,4% at de F é uma estimativa baseada na região mais linear do gráfico, mesmo apresentado poucos pontos neste intervalo de dados.

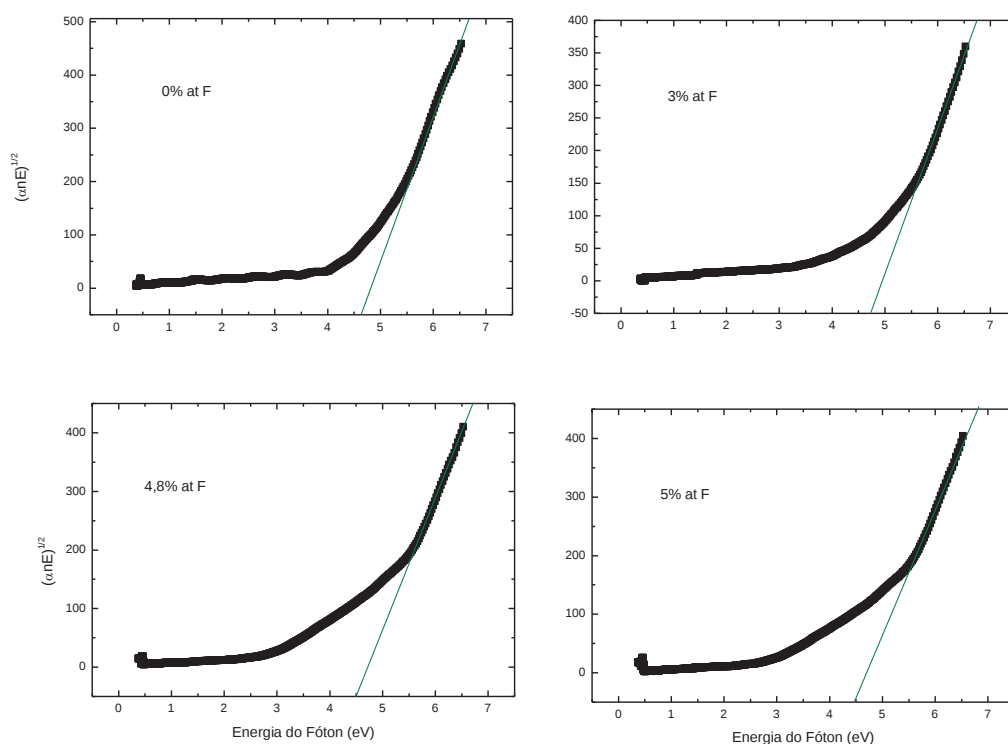


Figura 46- Gap óptico determinados pelo método de Tauc para os filmes produzidos por PIID.

Para o filme não fluorado fabricado por PIID, tem-se um aumento do gap óptico em relação ao filme produzido por PECVD, de 3,42 eV para 3,88 eV. Seguindo a mesma tendência dos filmes produzidos por PECVD, os valores de E_g sofrem um aumento com o aumento de flúor na alimentação da descarga, entretanto, observa-se a queda de E_g para o filme contendo a

maior concentração atômica de flúor. Percebe-se que o gap óptico dos filmes, exceto para o não fluorado, diminui quando produzidos por PIID utilizando as mesmas proporções de gases/vapor aplicadas na síntese dos filmes por PECVD.

O gap óptico dos filmes contendo SiO_x , assim como o índice de refração, está diretamente relacionado ao ângulo de ligação dos grupos Si-O-Si. Quando flúor é adicionado ao plasma, o *etching* promovido pelo elemento tende a transformar as estruturas sp^3 dos grupos SiO_x em estruturas planares sp^2 , fazendo com que o ângulo de ligação aumente. Desta forma, quanto mais intenso for o *etching*, maior a concentração de flúor na descarga luminosa, maior será o ângulo das ligações e assim, maiores serão os valores de gap óptico.³⁶

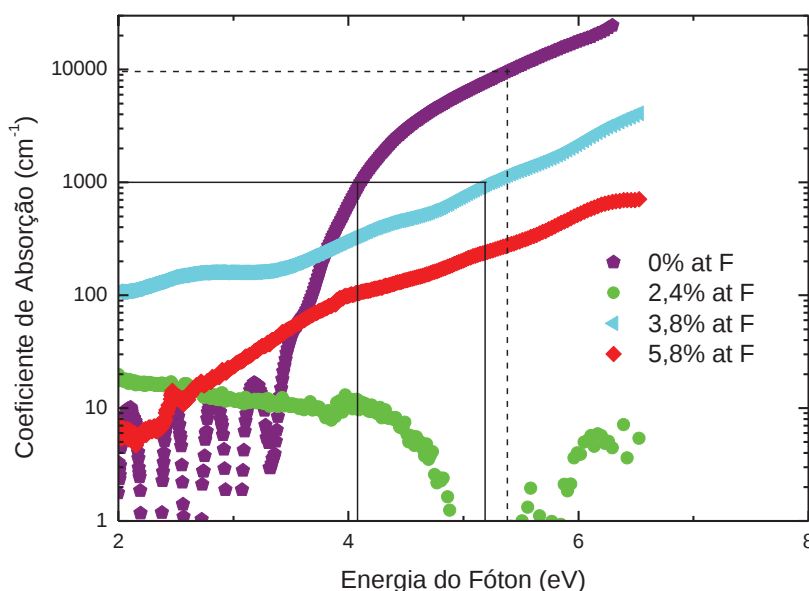


Figura 47- Determinação dos valores de E_g por E_{03} e E_{04} para os filmes produzidos por PECVD.

Os valores de E_g calculados por E_{03} para os filmes fabricados por PECVD seguem a mesma tendência que os valores determinados pelo método de Tauc, aumentando conforme maior concentração de flúor é adicionado ao plasma. Entretanto o gap óptico pelo método E_{03} foi possível de ser calculado apenas para os filmes contendo 0% e 5,8% at de F, enquanto o valor de E_g por E_{04} foi determinado apenas para o filme com 0% de flúor; tendo em vista que o coeficiente de absorção não atingiram os valores de 10^3 e 10^4 cm^{-1} para os outros filmes.

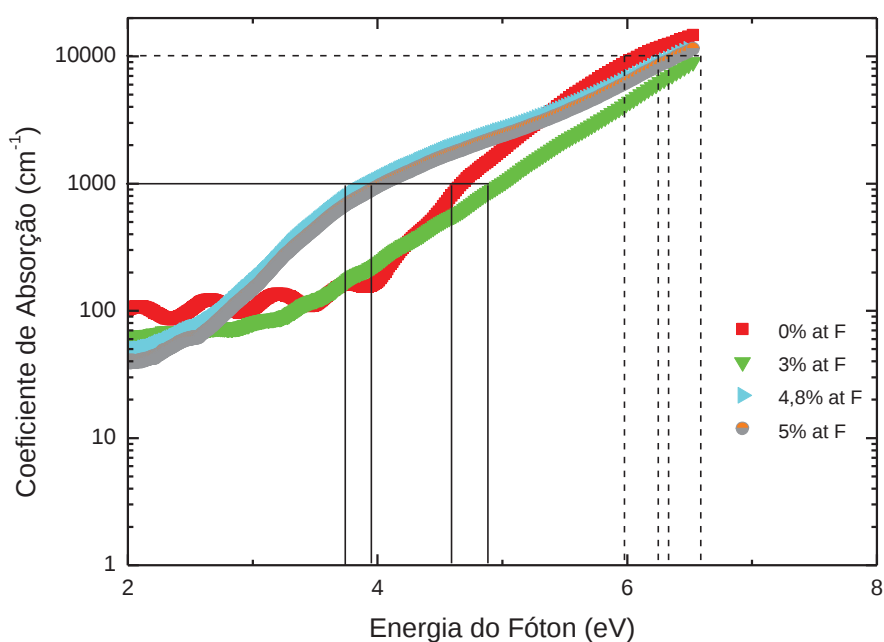


Figura 48- Valores de gap óptico obtidos pelos métodos E_{03} e E_{04} para os filmes fabricados por PIID.

Neste caso, para os filmes sintetizados por PIID os valores de E_g não seguem a mesma tendência vista nos gráficos determinados pelo método de Tauc. Para esta série, observa-se a queda de E_g com o aumento da

concentração de flúor. O baixo valor do gap óptico do filme contendo 4,8% at de F pode estar relacionada à formação de ligações Si-F_n, fazendo com que uma concentração menor de flúor realize *etching* na superfície. As ligações Si-F_n não ocasionam mudanças nos valores do gap óptico, isto pode ser entendido em termos do estado químico em que o flúor é incorporado no filme. Em materiais semicondutores amorfos, o gap óptico é controlado por estados energéticos menos separados, e de acordo com os valores de energia de ligação, as moléculas diatômicas de Si-F_n são mais energéticas que ligações Si-C ou Si-CH_n. Consequentemente, as ligações Si-F_n não afetam o valor de E_g.³⁹ Por outro lado, o excesso de flúor incorporado, ou seja, o alto teor de formação de aglomerados grafíticos, resultam na queda do valor do gap óptico, tendo em vista a transformação da conformação estrutural em estruturas mais planas.⁴⁸

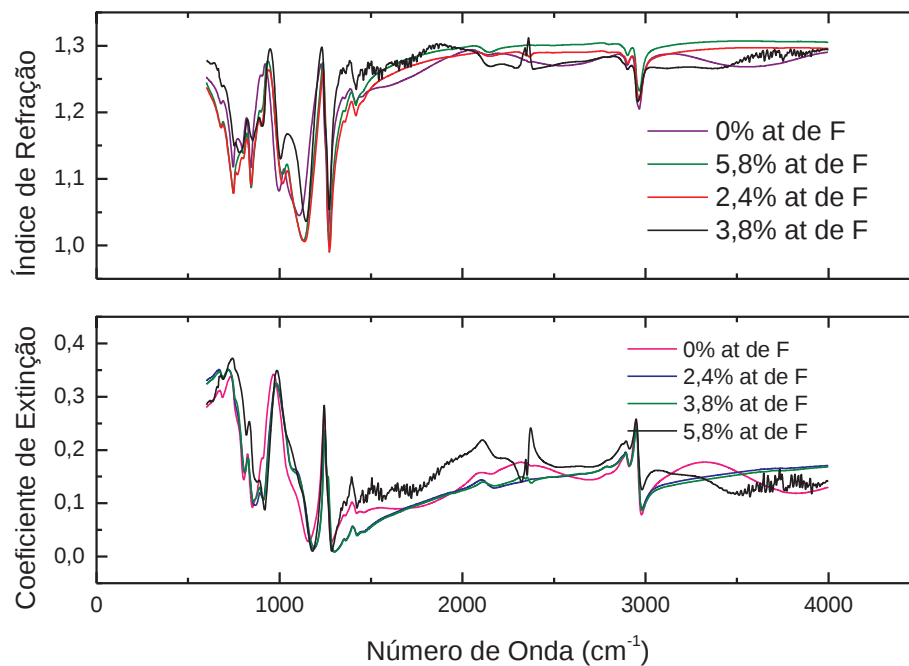


Figura 49- Índice de refração e coeficiente de extinção obtidos pela relação de Kramers-Krönig dos filmes produzidos por PECVD.

A relação de dispersão de Kramers-Krönig permite determinar os valores do índice de refração e o coeficiente de extinção através dos espectros de reflectância de IRRAS conforme o apêndice B.

Os gráficos do índice de refração e do coeficiente de extinção dos filmes sintetizados por PECVD podem ser visualizados na figura 49. A figura 50 indica o índice de refração dos filmes em 700 cm^{-1} em função da concentração de flúor presente no filme.

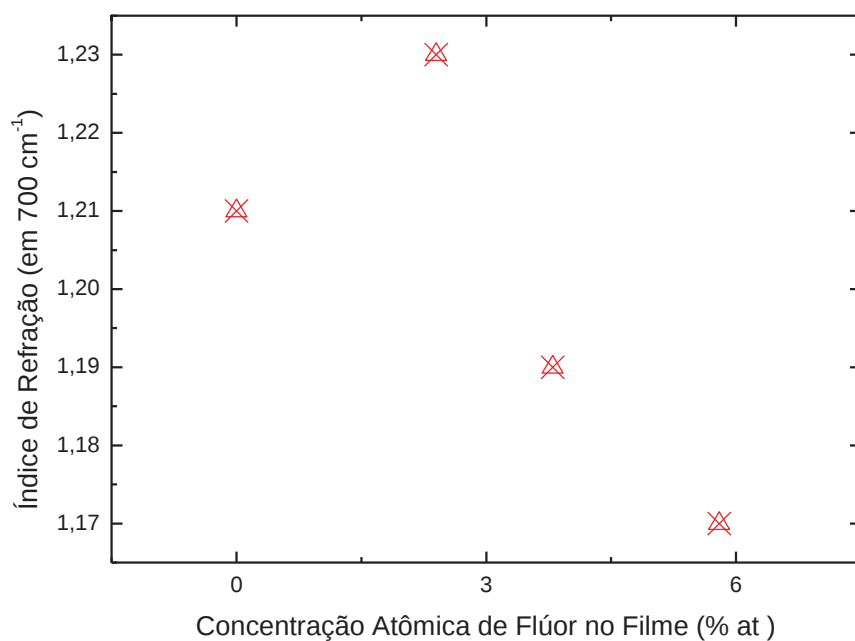


Figura 50- Índice de refração em 700 cm⁻¹ obtido pela relação de Kramers-Krönig dos filmes produzidos por PECVD.

O índice de refração dos filmes fluorados aumenta quando concentrações maiores de flúor são inseridas à estrutura dos filmes em relação ao filme não-fluorado, porém o valor de n cai para os filmes contendo proporções maiores de flúor. A queda do valor de n para o filme com 5,8% at de F se comparado ao filme não fluorado pode ser relacionada ao fato do flúor modificar as configurações estruturais do filme.

A figura 53 apresenta a constante dielétrica dos filmes, obtida a partir das propriedades ópticas determinadas pela relação de Kramers-Krönig.

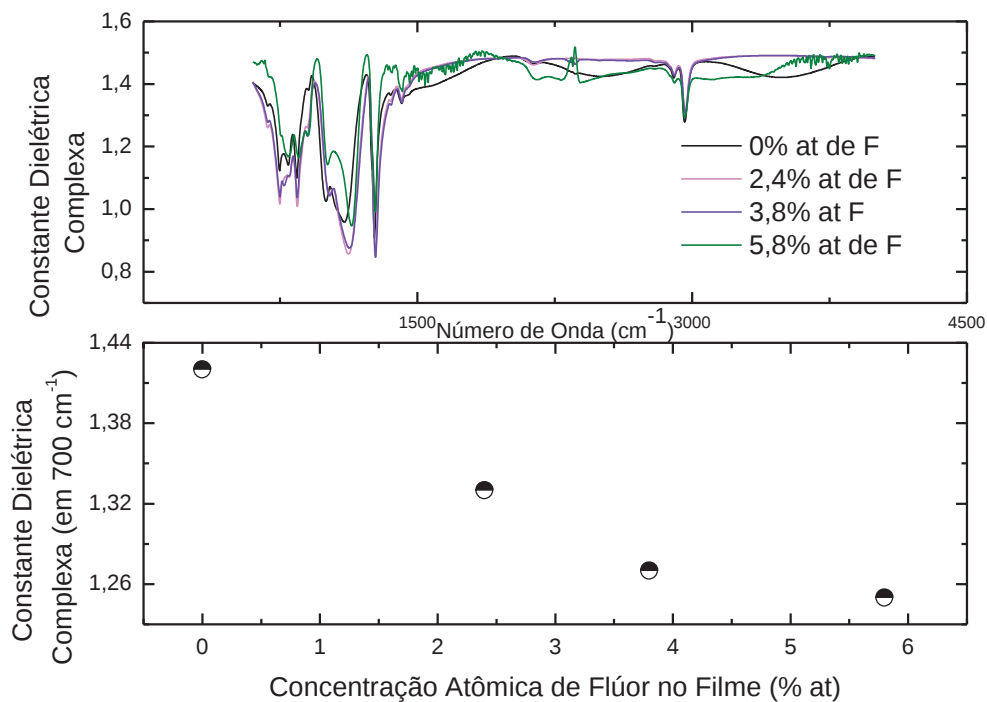


Figura 51- Constante dielétrica complexa e a mesma em 700 cm⁻¹ dos filmes produzidos por PECVD.

Os valores das constantes também estão relacionados à conformação estrutural das moléculas formadoras dos filmes, por isto seguem a mesma tendência de seus índices de refração.

A figura 52 apresenta os gráficos de índice de refração e coeficiente de extinção, obtidos pela relação de dispersão de Kramers-Krönig através de espectros de infravermelho dos filmes produzidos por PIID.

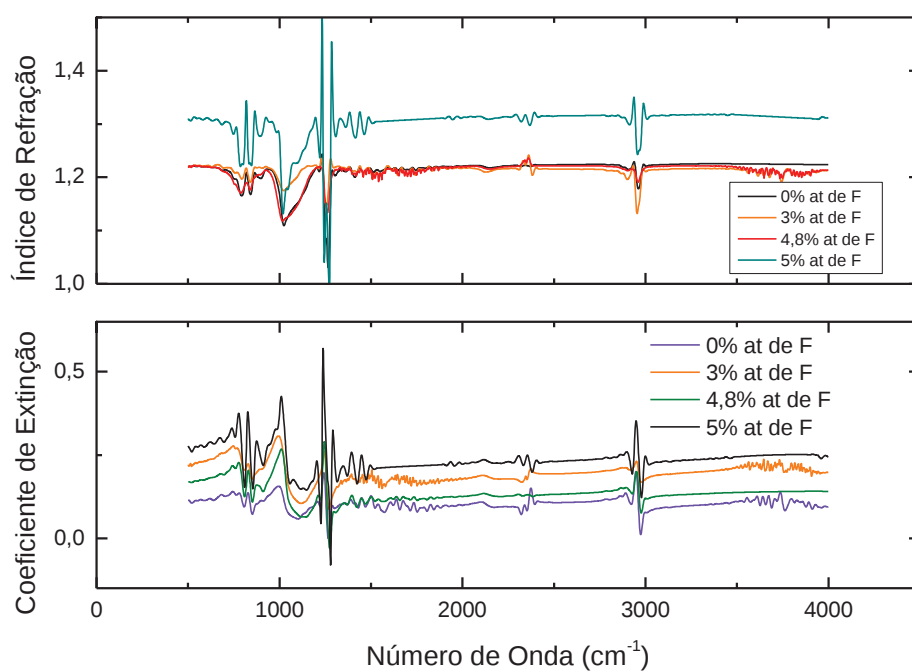


Figura 52- Índice de refração e coeficiente de extinção obtidos pela relação de Kramers-Krönig para os filmes produzidos por PIID.

O índice de refração na região de 700 cm^{-1} pode ser visualizado na figura 53.

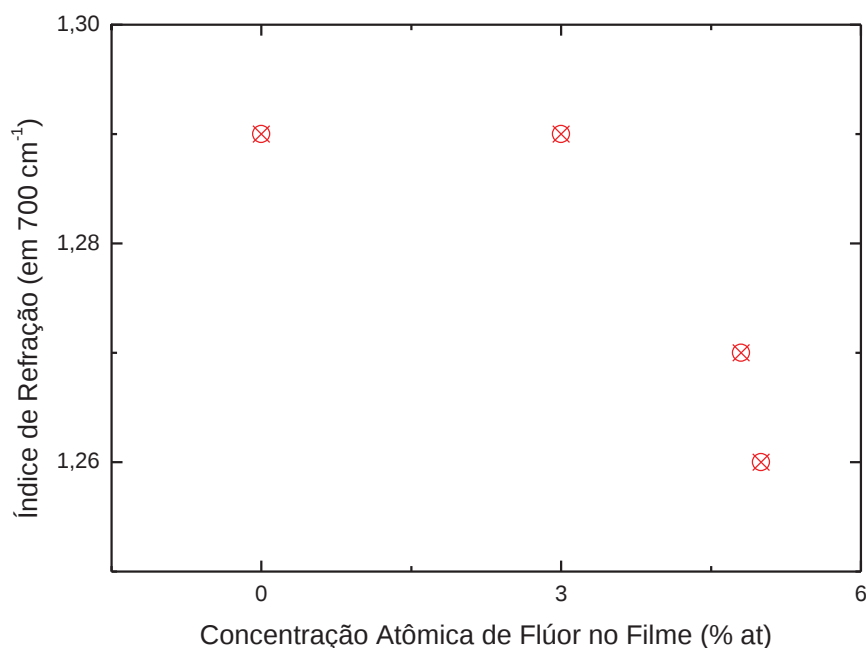


Figura 53 - Índice de refração em 700 cm⁻¹ obtidos pela relação de Kramers-Krönig para os filmes produzidos por PIID.

Na figura acima observa-se a queda do índice de refração com o aumento da concentração atômica de flúor inserida na estrutura do filme, assim como os filmes obtidos por PECVD. Tal comportamento pode ser atribuído à alta concentração de flúor presente na descarga, que além de permitir a polimerização de grupos fluorados, acarretou um alto teor de *etching*, que por sua vez modificou os ângulos de ligações dos grupos Si-O-Si.

A figura 54 apresenta os valores das constantes dielétricas dos filmes produzidos por PIID, calculadas a partir dos dados de índice de refração e coeficiente de extinção, obtidos pela relação de dispersão de Kramers-Krönig.

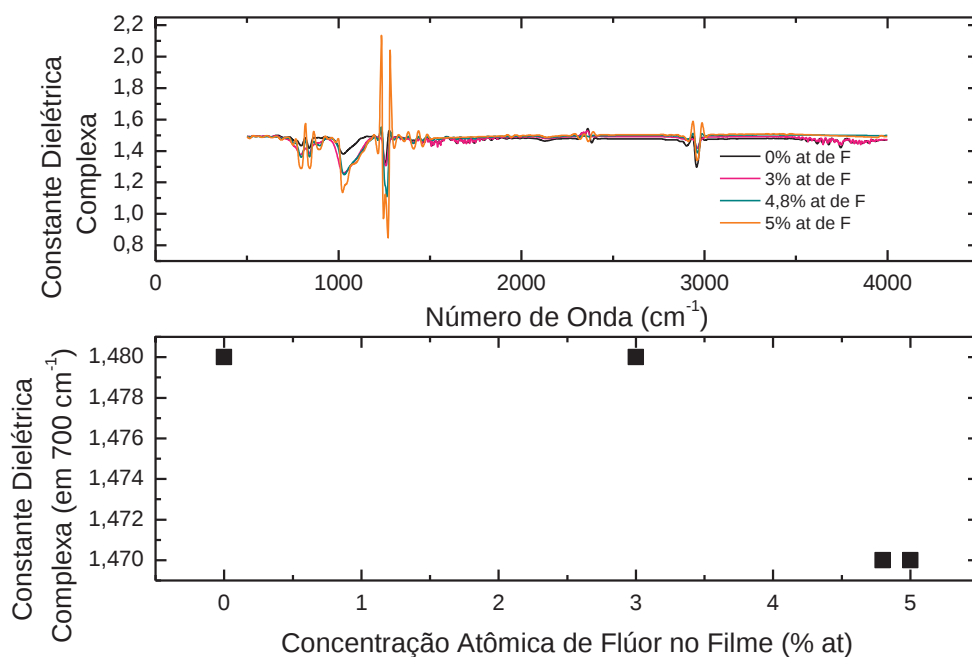


Figura 54- Constante dielétrica dos filmes obtidos por PIID na região de 700 cm⁻¹.

Assim como os filmes depositados sem pulsos, os valores da constante dielétrica dos filmes produzidos por PIID seguem a mesma tendência de seu índice de refração.

A incorporação de flúor na estrutura dos filmes que possuem estruturas SiO_x, transforma sua configuração em estruturas menos polarizáveis, reduzindo a concentração de grupos mais polarizáveis, como Si-OH, resultando assim, na diminuição da constante dielétrica.⁴⁸ O flúor também resulta em filmes mais porosos, menos densos e forma micro vacâncias em uma matriz SiO_x, portando, a combinação das micro vacâncias e a constante dielétrica da matriz, resulta na constante dielétrica efetiva, cujo valor é inferior ao valor da constante dielétrica de SiO_x. A troca de ligações

Si-O por Si-F_n, que são menos polarizáveis, acarreta na queda da polarização da matriz SiO_x, diminuindo o valor da constante dielétrica. A incorporação de ligações Si-F_n ou SiOF também ocasiona a redução no caráter iônico das ligações Si-O e portanto, da contribuição iônica da constante dielétrica.⁵⁰

7.2.4 Ângulo de Contato, Energia Superficial e Rugosidade

A figura 55 mostra os gráficos de ângulo de contato e energia superficial dos filmes produzidos por PECVD para o estudo de proporção dos gases/vapor.

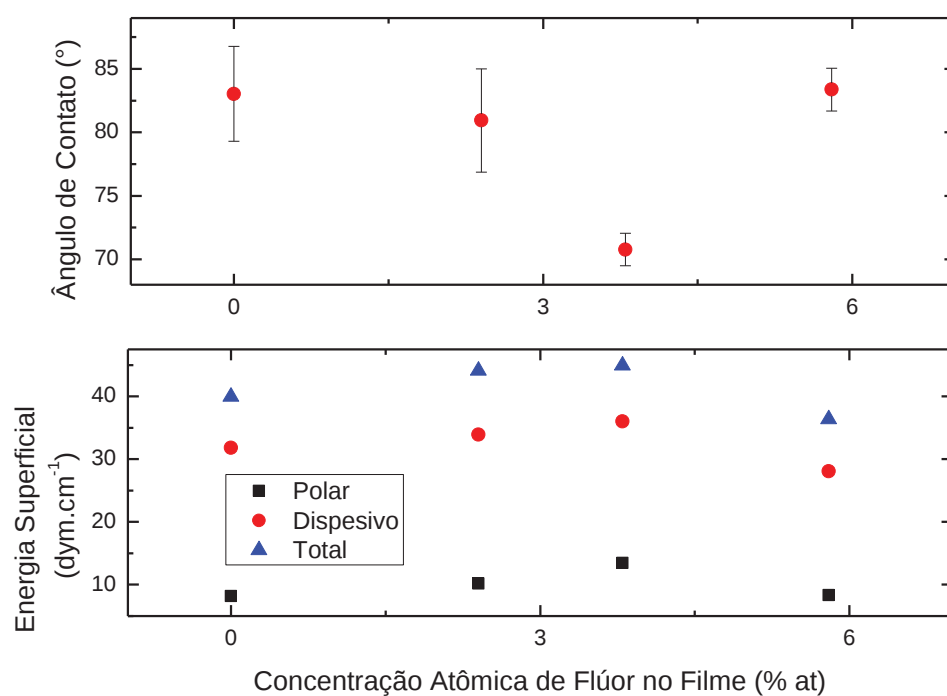


Figura 55- Ângulo de contato e energia superficial dos filmes produzidos por PECVD.

De acordo com a figura 55, o ângulo de contato dos filmes diminui com o aumento concentração atômica de flúor, em contra partida, observa-se que os valores da energia superficial sofre um aumento. O baixo ângulo de contato do filme contendo 2,4% at de F está relacionado à baixa proporção de oxigênio inserido em sua estrutura.

A figura 56 apresenta a rugosidade dos filmes obtida por perfilometria.

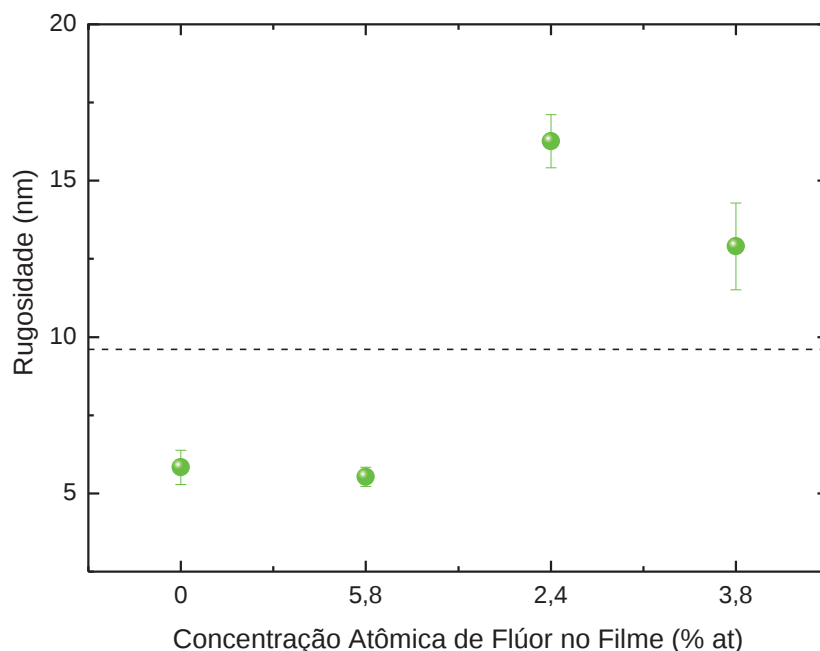


Figura 56- Rugosidade dos filmes obtidos por PECVD determinada por perfilometria. A linha tracejada representa a rugosidade do vidro sem filme (~9,68 nm)

A rugosidade dos filmes é resultante do *etching* causado pelo flúor não incorporado ao material. A rugosidade dos filmes fabricados por PECVD segue a mesma tendência do ângulo de contato, como pode ser observado no gráfico.

A figura 57 apresenta os gráficos de ângulo de contato e energia superficial para os filmes sintetizados por PIID.

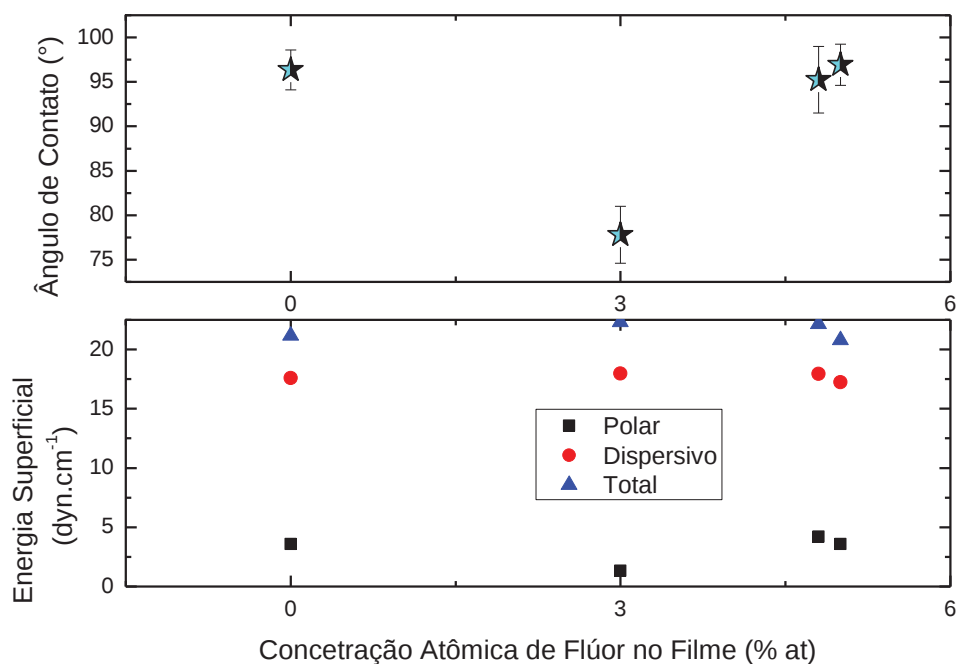


Figura 57- Gráficos de ângulo de contato e energia superficial dos filmes sintetizados por PIID.

Para os filmes produzidos por PIID o ângulo de contato aumento com o aumento da concentração de flúor em suas estruturas. Entretanto, observa-se que o ângulo de contato do filme não fluorado é superior ao valor do filme contendo 3% at de F. Este resultado pode ser atribuído à alta rugosidade da película não fluorada.

A figura 58 apresenta a rugosidade dos filmes obtidos por PIID.

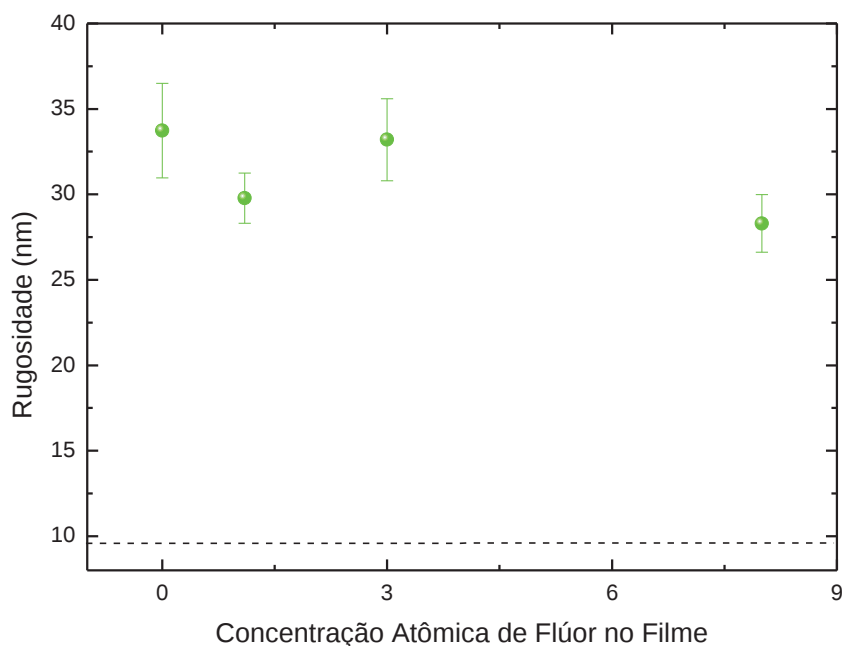


Figura 58 - Rugosidade dos filmes produzidos por PIID determinada por perfilometria. A linha tracejada representa a rugosidade do vidro sem filme (~9,6 nm).

Assim como para os filmes fabricados por PECVD, a rugosidade dos filmes obtidos por PIID segue a mesma tendência do ângulo de contato e de energia superficial dos mesmos. Tendo em vista as tendências similares da rugosidade com o ângulo de contato e energia superficial, compreende-se que há uma intrínseca relação entre as propriedades. A molhabilidade e consequentemente a energia superficial de filmes finos pode ser otimizada ou ajustada, com a inserção de um elemento à matriz durante ou após a deposição. É conhecido que o flúor é um elemento vastamente empregado na mudança destas propriedades, tornando a superfície mais repelente à água.^{53,54} Porém, não é apenas a presença do elemento altamente reativo que resulta na impermeabilização da superfície, o *etching* causado pelo flúor

presente no plasma ocasiona a formação de micro-vacâncias e sítios ativos, assim, o filme torna-se mais áspero. A relação entre a rugosidade e o comportamento dos líquidos sobre a superfície pode ser explicada considerando uma gota de água destilada sobre uma superfície horizontal. Quando a gota cai tende a atingir sua forma de menor energia (esférica), tendendo ao equilíbrio termodinâmico. Para uma mudança idêntica na geometria da gota, e, portanto, na área sob a gota e na energia total da superfície sem líquido, haverá uma superfície real maior envolvida na mudança na interface sólido-líquido, se a superfície for mais rugosa. A diminuição da rede de energia é maior para materiais rugosos. Para superfícies lisas a diminuição da rede de energia garante maior velocidade de molhabilidade. Este processo é inverso para superfícies ásperas, desta forma, a rugosidade de um material tende a aumentar sua impermeabilidade.

53

A energia superficial de um material é influenciada pelas diferenças de forças entre átomos e moléculas presentes na interface. O componente polar desta propriedade é determinado por ligações de hidrogênio, diferentes forças intermoleculares, dipolos induzidos e dipolos permanentes. Como mencionado anteriormente, a fluoração resulta na mudança de estruturas moleculares sp^3 em sp^2 , o que assim como as ligações insaturadas e ligações livres, causa um aumento do componente polar da energia superficial. O componente dispersivo, por sua vez, é ocasionado por momentos dipolos instantâneos das moléculas e sua redução está

diretamente relacionada à queda do valor de energia superficial total do material.⁴⁴

A alta rugosidade dos filmes não-fluorados, se dá pela formação de não partículas de SiO_x , quando altas pressões de HMDSO são utilizadas. O alto grau de aspereza do filme também pode ser observado pelos altos valores de ângulo de contato e energia superficial.^{54,55}

7.2.5 Propriedades Mecânicas

A figura 59 apresenta o gráfico dos valores de dureza obtidos por nanoindentação em função da profundidade de penetração da ponteira, dos filmes produzidos por PECVD. Os módulos de elasticidade dos filmes são mostrados pela figura 60, enquanto a rigidez pode ser vista na figura 61.

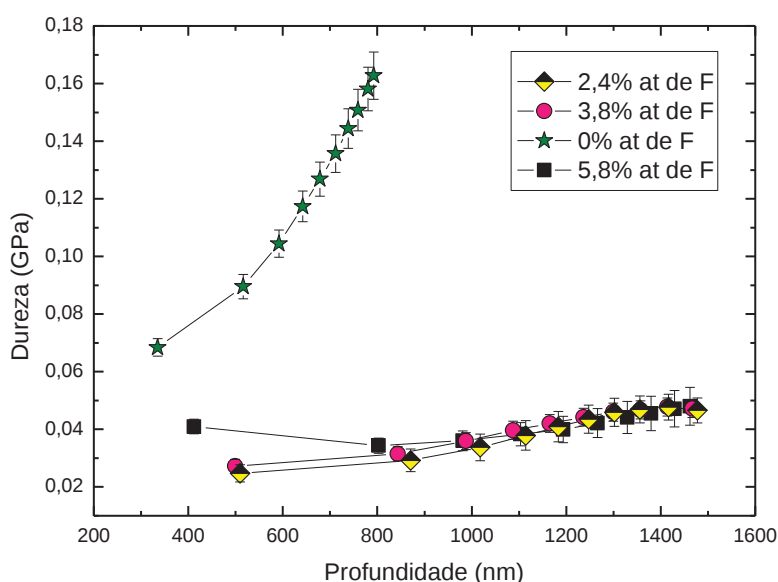


Figura 60- Durezas obtidas por nanoindentação dos filmes produzidos por PECVD.

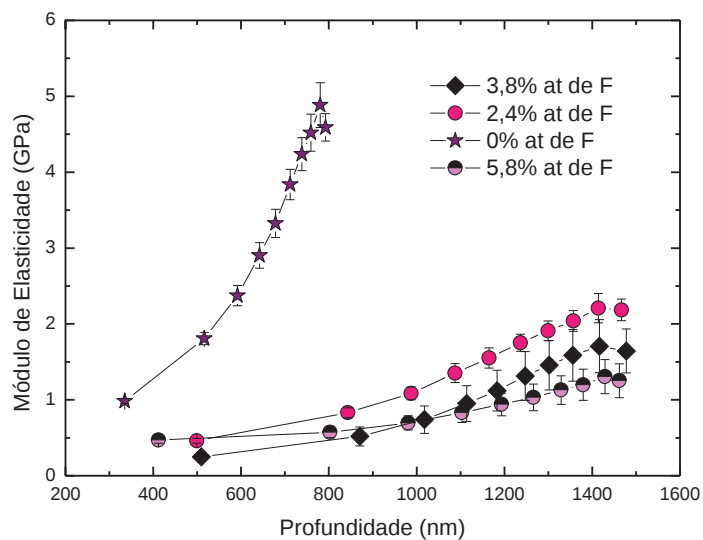


Figura 61- Módulo de elasticidade dos filmes produzidos por PECVD sob estudo das proporções dos gases empregados na alimentação do plasma.

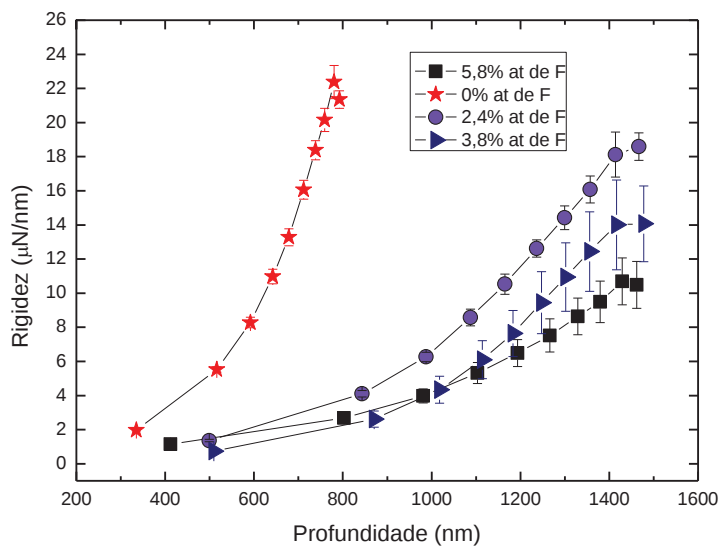


Figura 62 – Valores de rigidez dos filmes depositados por PECVD no estudo da proporção dos gases empregados.

De acordo com o gráfico 59 em relação ao filme com 0% at de F, os filmes fluorados apresentam durezas bastante baixas, entretanto observa-se que a dureza dos filmes diminui com o aumento da concentração atômica de flúor incorporada à estrutura. O filme contendo 2,4% at de F é o mais duro dentre as películas que contém flúor, tendo um valor de 0,04 GPa em 1500 nm de profundidade. O filme contendo 5,8% at de F apresentou dureza de aproximadamente 0,037 GPa em 1500 nm de profundidade.

Seguindo a mesma tendência da dureza, o módulo de elasticidade diminui com o aumento da concentração de flúor no filme. Dentre os filmes fluorados, o material contendo 2,4% at de F apresentou maior valor de módulo de elasticidade, 2,3 GPa em 1500 nm de profundidade, enquanto o filme com maior porcentagem de flúor possui 1 GPa em 1500 nm, o menor valor.

A rigidez dos filmes segue a mesma tendência dos valores de dureza, decaindo com o aumento de flúor na estrutura do filme. O filme contendo 5,8% at de F apresentou rigidez de 10 $\mu\text{N/nm}$ em 1600 nm de profundidade.

A queda da dureza dos filmes pode ser atribuída a deformação de ligações sp^3 e a diminuição de tensões residuais relacionadas ao *etching* realizado pelo flúor presente no plasma. Esta diminuição de tensões e ligações tetraédricas acarreta também no aumento da elasticidade do filme por outro lado este torna a superfície mais rígida. ^{32,44,66}

As propriedades mecânicas e ópticas dos filmes podem ser correlacionadas devido às modificações micro-estruturais causadas pela

inserção de flúor. Com a adição de flúor, configurações sp^3 podem ser transformadas em sp^2 pela remoção de átomos e moléculas da estrutura. Tal mudança permite que a luz passe com mais facilidade, fazendo com que o índice de refração diminua, por outro lado as conformações planares tornam os filmes mais moles e rígidos. O coeficiente de extinção também é afetado pelas mudanças micro-estruturais. Neste caso o coeficiente aumenta com a presença de espécies com configurações sp^3 , diminuindo a transparência dos filmes, desta forma, filmes mais duros e elásticos são mais transparentes.⁶⁶

As relações entre as propriedades mecânicas e ópticas dos filmes produzidos por PECVD podem ser vistos nos gráficos da figura 62.

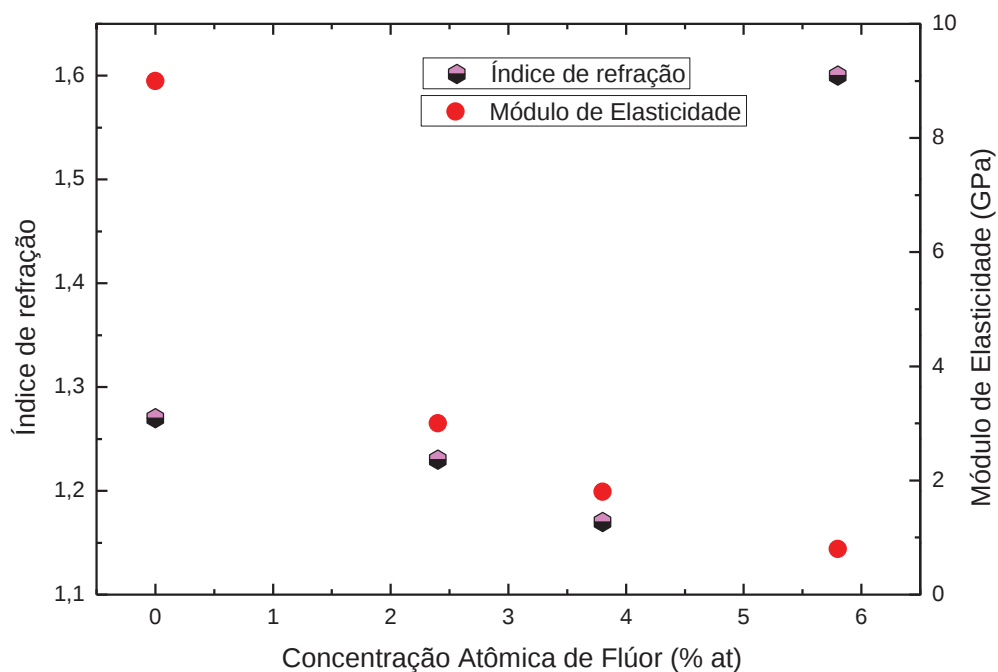


Figura 62- Correlação entre o módulo de elasticidade e índice de refração dos filmes produzidos por PECVD.

As figuras 63, 64 e 65 mostram respectivamente os gráficos de dureza, módulo de elasticidade e rigidez dos filmes produzidos por PIID no estudo da proporção dos gases.

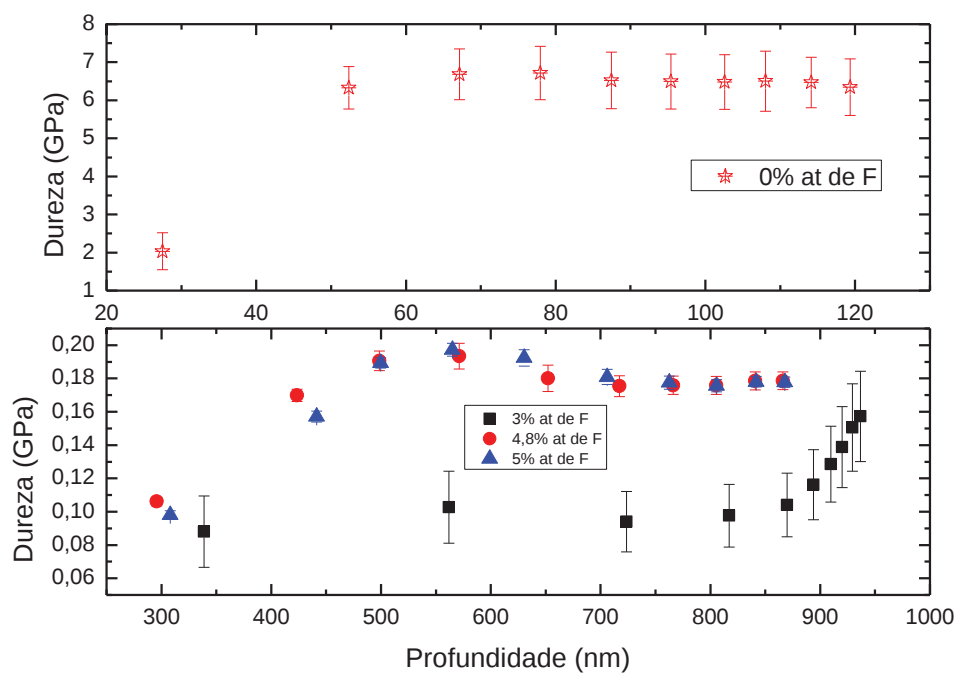


Figura 63- Dureza dos filmes produzidos por PIID durante o estudo da proporção dos gases utilizados.

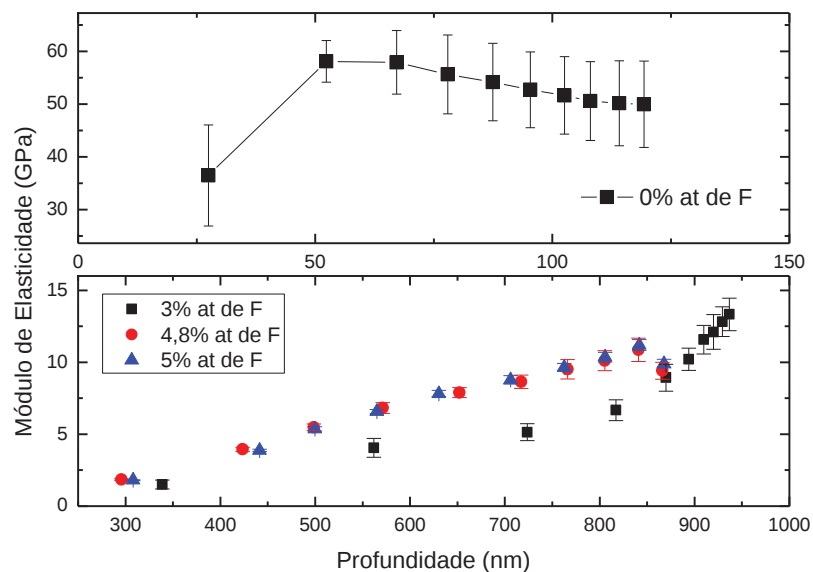


Figura 64- Módulo de elasticidade dos filmes produzidos por PIID variando a proporção dos gases na alimentação do plasma.

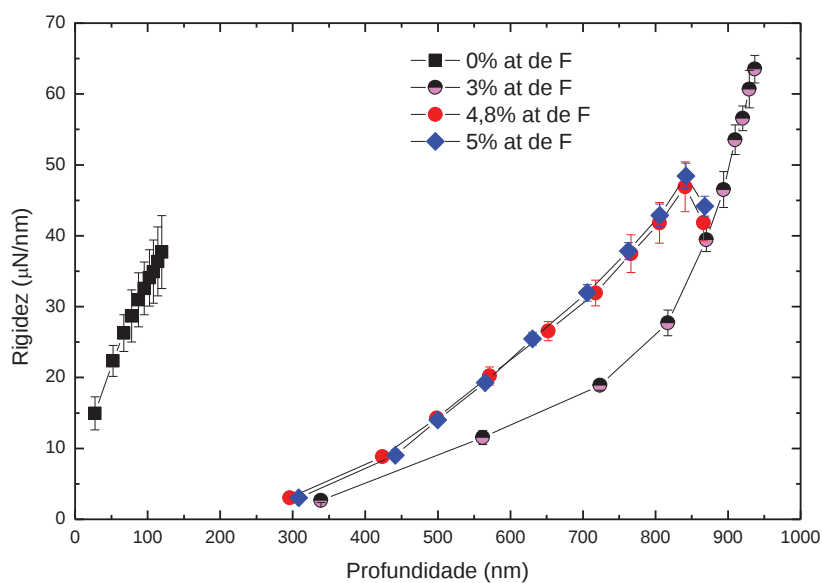


Figura 65- Valores de rigidez dos filmes fabricados por PIID no estudo da proporção dos gases.

Através dos gráficos, observa-se que as propriedades mecânicas dos filmes produzidos por PIID são bastante diferentes das dos filmes fabricados

por PECVD, porém vê-se que ambas apresentam as mesmas tendências. As propriedades das películas contendo 4,8% e 5% at de F não diferiram muito umas das outras devido à baixa diferença de concentração de flúor incorporada.

Os valores de dureza dos filmes desta série são bastante superiores às durezas dos filmes produzidos por PECVD, tendo o filme contendo 5% at de F apresentado dureza de 0,18 GPa em 860 nm de profundidade. O filme não fluorado também apresentou dureza bastante superior em relação ao filme produzido por PECVD.

O filme contendo 3% at de F apresentou a dureza mais baixa entre os filmes fluorados, com valor de 0,16 GPa em 860 nm. Este comportamento pode ser atribuído à deformação das ligações com hibridização sp^3 ou na diminuição de tensões residuais causadas pelo flúor não incorporado ao filme.

O gráfico de módulo de elasticidade também apresentou valores superiores aos dos filmes fabricados por PECVD, tal comportamento corresponde ao aumento da dureza dos materiais. Neste caso, o filme contendo 3% at de F apresentou o menor valor de módulo de elasticidade, o que pode ser explicado pela baixa concentração de flúor em sua estrutura.

A rigidez dos filmes fluorados produzidos por PIID diminuiu com o aumento de flúor incorporado. Entretanto, observa-se que o filme com 0% at de F apresentou rigidez inferior à rigidez dos filmes fluorados, tendo seu máximo de 37 $\mu\text{N/nm}$ em 150 nm de profundidade.

A figura 66 exibe as relações entre as propriedades ópticas e mecânicas dos filmes produzidos por PIID.

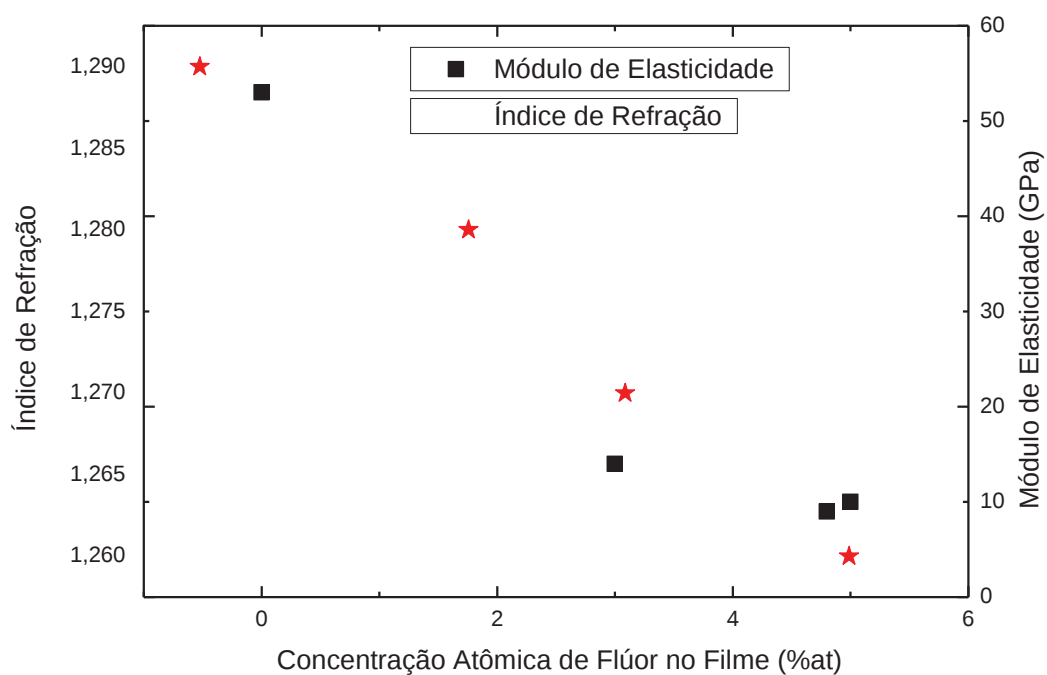


Figura 66- Relação entre as propriedades ópticas e mecânicas dos filmes produzidos por PIID.

Como esperado, devido às modificações nas configurações estruturais dos filmes causadas pelo flúor, quanto mais mole o filme, ou seja, quanto mais estruturas sp^3 e tensões residuais, menor seu índice de refração.

7.3 Estudo da Influência da Potência de Excitação do Plasma nos Filmes Produzidos por PECVD

De acordo com os resultados das caracterizações, os filmes produzidos com 6% de SF_6 no plasma apresentaram maiores concentrações de flúor, portanto, a proporção 75% de HMDSO, 6% de SF_6 e 19% de Ar, foi considerada a melhor condição, utilizando 100 W de potência. Entretanto, um novo estudo da potência de excitação do plasma foi realizado visando maior teor de fluoração e a queda dos valores de constante dielétrica.

Como apresentado na tabela 3 a potência estudada foi reduzida pela metade, passando a ser empregada 50 W de energia de excitação. A potência foi aplicada a cada proporção estudada anteriormente. A figura 67 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes.

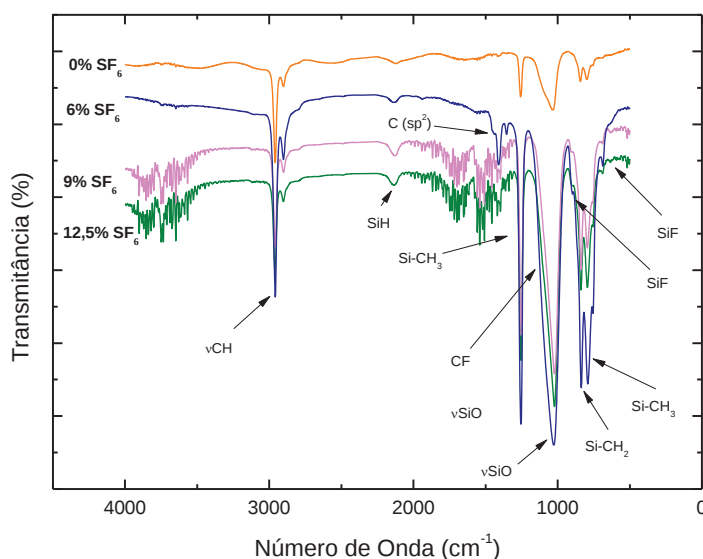


Figura 67- Espectros de infravermelho para os filmes produzidos por PECVD.

Nesta nova etapa do estudo dos filmes fabricados por PECVD, observa-se que todos os grupos desejados foram incorporados ao filme, como pode ser observado nos espectros de infravermelho. Utilizando 50 W de energia de excitação do plasma, observou-se uma maior fragmentação dos compostos utilizados para o filme fabricado com 6% de SF₆, em relação à mesma proporção utilizando 100 W. Entretanto, pela intensidade das bandas de absorção, acredita-se que ocorreu uma baixa fragmentação de HMDSO, resultante tanto da baixa potência.

A figura 68 apresenta a densidade relativa de ligações dos filmes.

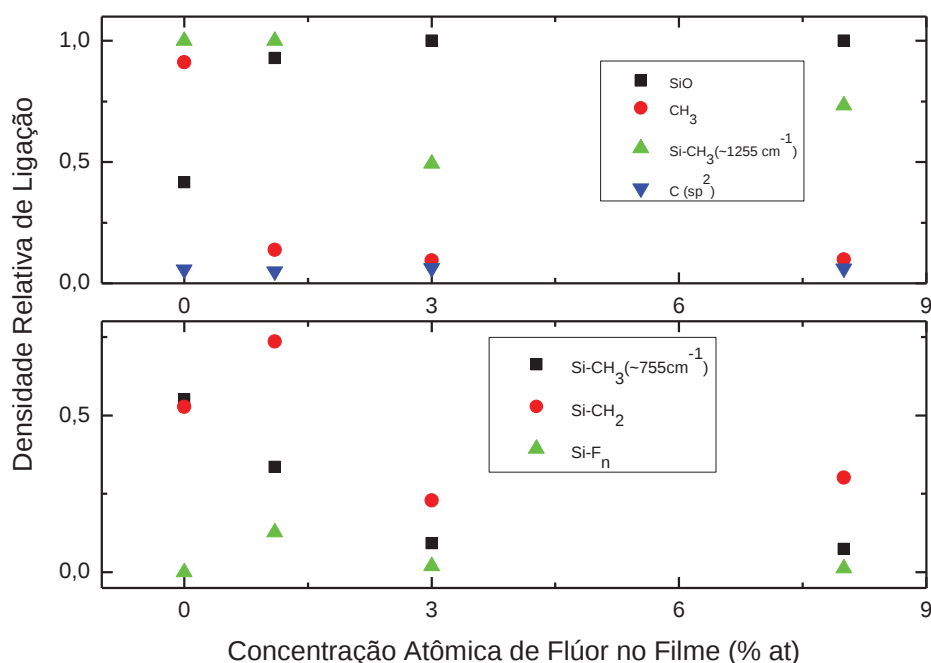


Figura 68- Densidade relativa de ligação, normalizada à unidade, dos filmes produzidos com 50 W por PECVD.

De acordo com os gráficos de densidade relativa de ligação, a concentração de ligações Si-F_n diminuem com o aumento de flúor no filme e em contrapartida, tem-se o aumento de ligações CF. de. Observa-se que a densidade de ligação dos filmes produzidos com 50 W segue a mesma tendência dos filmes produzidos com 100 W. Tem-se a diminuição de carbono com o aumento de flúor no filme, acompanhada do aumento da formação de carbonos com hibridização *sp*².

A tabela 10 apresenta a concentração atômica, obtida por XPS, dos elementos presentes na estrutura dos filmes.

Tabela 10. Concentração dos elementos, obtida por XPS, dos filmes produzidos por PECVD utilizando 50 W.

SF₆ (% na alimentação)	Si (% at)	C (%at)	O (%at)	F (%at)
0	29,5	51,6	18,9	0
6	29,9	47,7	21,0	1,1
9	29,8	52,2	17,7	3,0
12.5	29,4	51,1	18,7	8,0

Através da tabela 10, observa-se que maiores concentrações de flúor foram incorporadas com o aumento da porcentagem de flúor na alimentação do plasma. Em relação aos filmes produzidos com 100 W, tem-se

quantidades inferiores de flúor para os filmes feitos com 6% de SF_6 , em contrapartida, os filmes sintetizados com 6% e 9% de SF_6 apresentaram % at de F superiores. A concentração de carbono e oxigênio desta série, é maior que a dos filmes produzidos com 100W, porém, a quantidade de silício é inferior.

A figura 69 apresenta os gráficos de espessura e de taxa média de deposição.

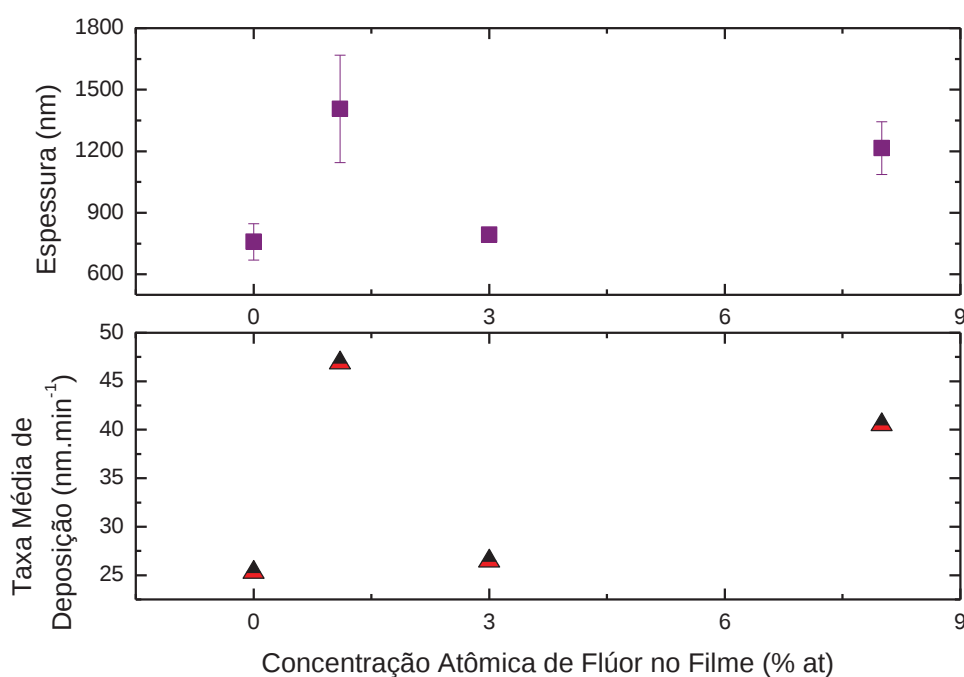


Figura 69- Espessura e taxa média de deposição dos filmes produzidos por PECVD com 50 W de potência.

Para o filme produzido com 50 W de potência, através dos gráficos tem-se que a taxa média de deposição aumenta com a inserção de flúor no plasma, entretanto, uma queda pode ser percebida para o filme contendo

3% at de F. A taxa média de deposição do filme com 3% at de F está relacionada à baixa quantidade de oxigênio incorporado à sua estrutura.

A rugosidade dos filmes obtida por perfilometria pode ser observada na figura 70.

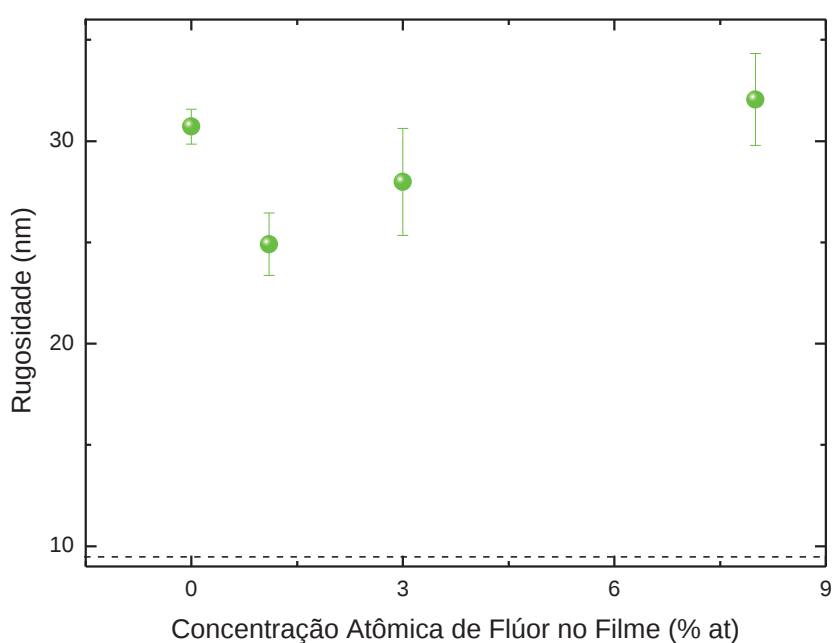


Figura 70- Rugosidade dos filmes produzidos com 50 W obtida por perfilometria, a linha tracejada representa a rugosidade do vidro sem filme.

Como pode ser visto na figura acima a rugosidade dos filmes produzidos com 50 W aumentou em relação aos filmes produzidos com 100 W de potência. Neste caso, o filme não-fluorado apresenta um valor de rugosidade bastante alto. Entretanto, quando 6% de SF_6 (1,1% at de F incorporado) é adicionado ao plasma ocorre uma queda na aspereza, que vai sutilmente aumentando com o aumento da concentração de flúor na

descarga. A queda da rugosidade dos filmes fluorados produzidos com 6% e 9% de SF_6 pode ser atribuída a um alto teor de fragmentação dos monômeros. Todavia, o aumento da rugosidade do filme produzido com 12,5% de flúor no plasma, pode ser relacionado a um *etching* mais intenso causado pelo elemento.

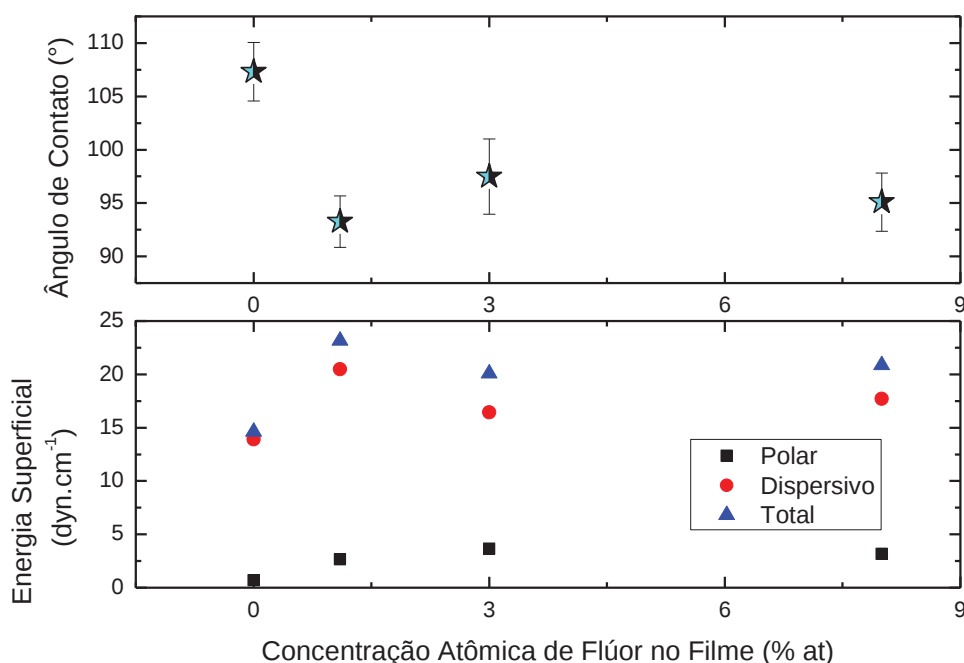


Figura 71- Ângulo de contato e energia superficial dos filmes produzidos com 50 W por PECVD.

A figura 71 apresenta os gráficos de ângulo de contato e energia superficial dos filmes sintetizados com 50 W de potência. Em comparação com os filmes produzidos com 100 W de potência, os filmes feitos empregando 50 W de excitação apresentaram maior ângulo de contato entre a gota de água e a superfície. O filme com a maior concentração de flúor apresenta maior hidrofobicidade devido o caráter eletronegativo do elemento. O baixo valor de energia superficial do filme não fluorado em

relação ao mesmo filme produzido com 50 W, pode ser atribuído ao curto livre caminho médio entre as espécies reativas no plasma, o que pode gerar maior quantidade de micro partículas de SiO_x .

A figura 72 demonstra os espectros obtidos por UV-Vis-NIR dos filmes produzidos com 50 W de potência.

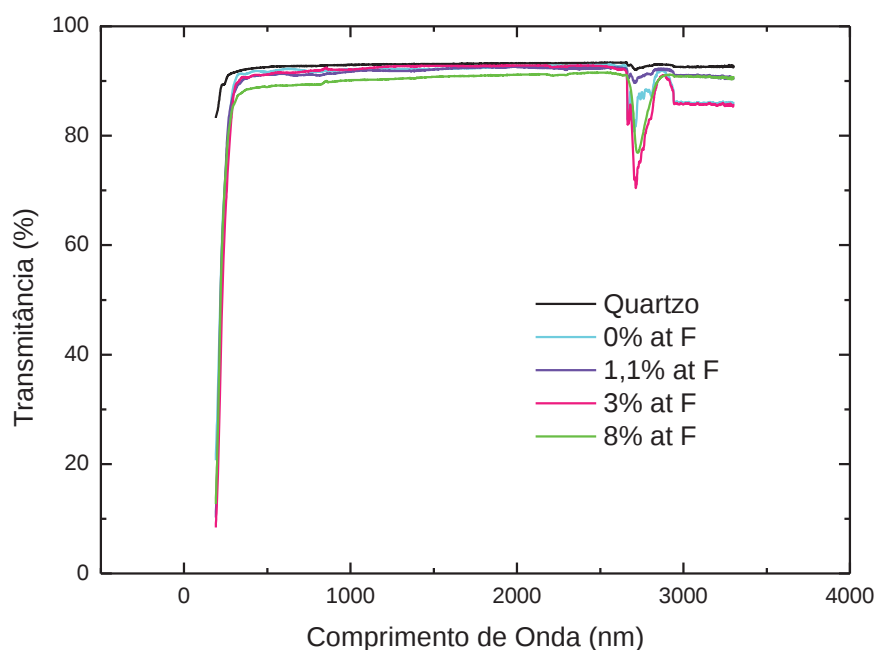


Figura 72- Espectros de transmitância dos filmes produzidos com 50 W.

Assim como os outros filmes produzidos, os filmes fabricados com 50 W de energia de excitação, também não apresentaram franjas de interferência nos espectros.

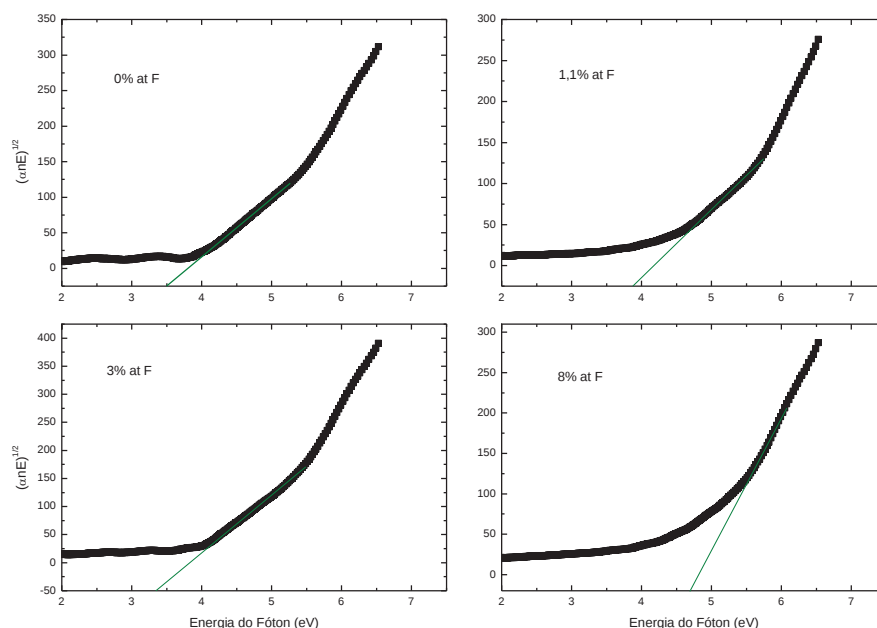


Figura 73- Gap ópticos obtido pelo método de Tauc dos filmes de PECVD fabricado utilizando 50 W.

A figura 73 apresenta os gráficos do gap óptico dos filmes. Os valores de E_g determinados pelo método de Tauc são de: 3,48; 3,89; 3,36 e 4,71 eV para 0%, 1,1%, 3% e 8% at de F no filme. Neste caso observa-se um ligeiro aumento do valor de E_g para o filme não fluorado, mas ainda assim está dentro do intervalo encontrado na literatura.⁴⁷. Os valores de E_g para os filmes produzidos com $P = 50$ W, os valores de gap óptico também aumentam conforme o aumenta de flúor na estrutura do filme, entretanto observa-se que os valores apresentados são inferiores aos E_g dos filmes produzidos com 100 W. O efeito na diminuição do gap óptico com o aumento da fluoração também foi detectado por diversos autores na literatura.

Acredita-se que baixas concentrações de flúor atuam como um dopante ativo, levando à diminuição do valor de E_g . Contudo, quando a densidade de átomos de flúor atinge um limite crítico, o comprimento de conjugação através da localização dos elétrons, acarreta o aumento do gap óptico. Este fato parece corresponder ao aumento de E_g para o filme contendo 8% at de F. O flúor tende a formar ligações σ com o carbono a partir das ligações π , ocasionando alterações no gap óptico.^{56,59} Entretanto, a concentração de hidrogênio também afeta os valores de E_g . Tendo em vista que com o aumento da concentração de flúor temos uma redução da densidade de átomos de hidrogênio (como pode ser observada através das caracterizações químicas destes filmes), o hidrogênio é capaz de suprimir a incorporação de flúor, acarretando no aumento do gap óptico. Assim como para o flúor, a densidade de ligações π também é afetada pelo hidrogênio, considerando que o elemento forma ligações σ com carbono às custas das ligações π , o gap óptico do filme também pode ser afetado pela presença de hidrogênio, que podem ainda estar presente na estrutura devido a baixa concentração de flúor inserido ao filme.⁶² Portanto, acredita-se que o alto valor de gap óptico para os filmes fluorados deva ser atribuído à alta concentração de hidrogênio (tendo em vista que baixas concentrações de flúor são inseridas ao filme) e pela inserção de flúor à estrutura.

A figura 74 apresenta os valores de gap óptico obtidos por E_{03} e E_{04} .

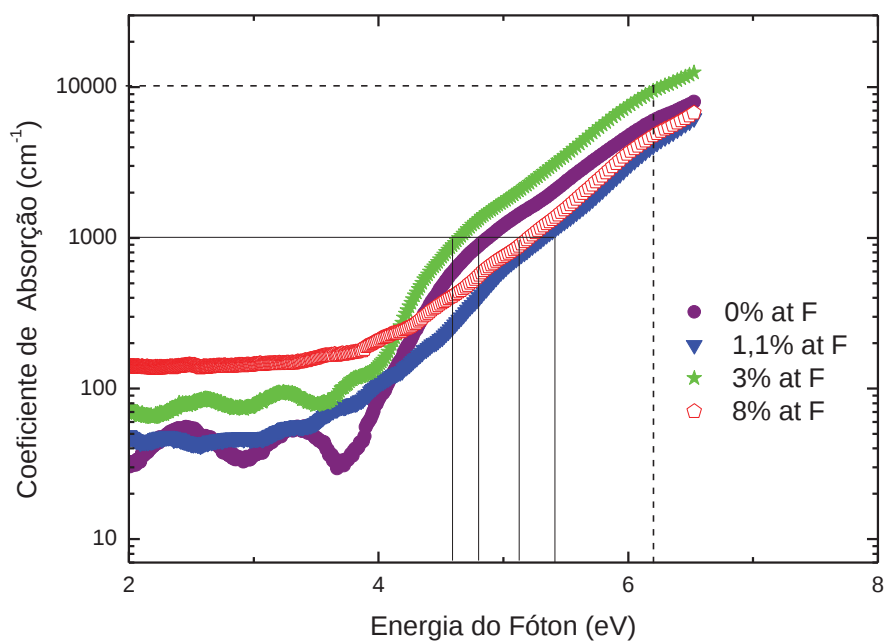


Figura 74- Gap óptico pelos métodos E_{03} e E_{04} dos filmes fabricados com 50 W.

Os valores de E_g obtidos pelo método E_{03} apresentaram os seguintes resultados: 4,80; 5,41; 5,12 e 4,59 para 0%, 1,1%, 3% e 8% at de F no filme. Para este método observa-se uma elevação do gap óptico em relação ao método de Tauc. A determinação por E_{03} apresenta tendência similares as dos filmes produzidos com 100 W, entretanto para os filmes produzidos com 50 W foi possível calcular o valor de E_g para todos os filmes. O valor de E_g por E_{04} neste caso foi possível calcular apenas para o filme contendo 3% at de F, que apresentou valor de 6,21 eV.

A figura 75 indica os gráficos de índice de refração e coeficiente de extinção, obtidos através de espectros de reflectância no infravermelho pela relação de dispersão de Kramers-Krönig.

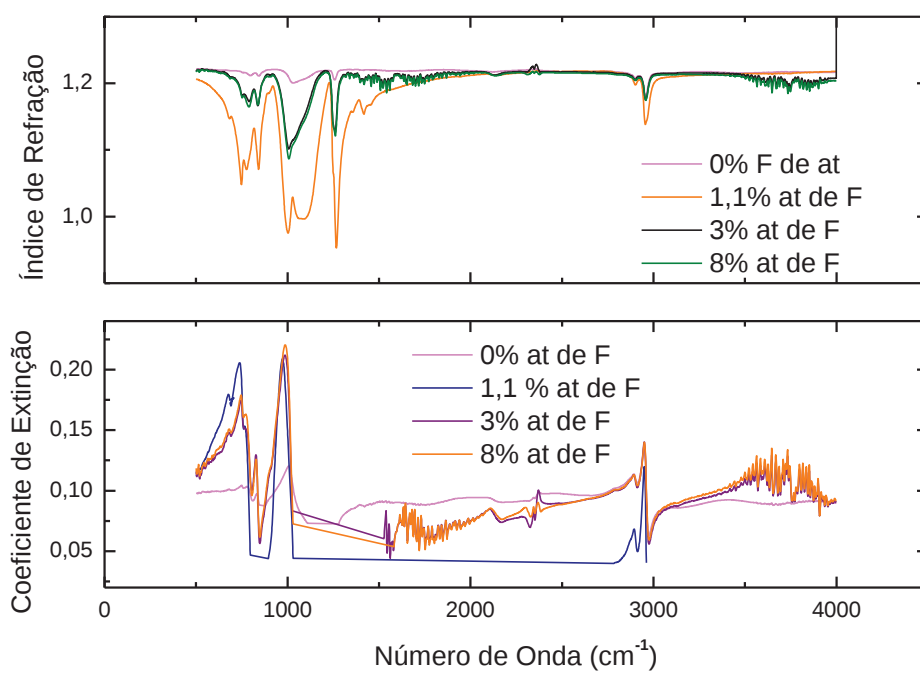


Figura 75- Índice de refração e coeficiente de extinção obtidos pela relação de Kramers-Krönig.

Os valores de índice de refração em 700 cm^{-1} são exibidos abaixo na figura 76.

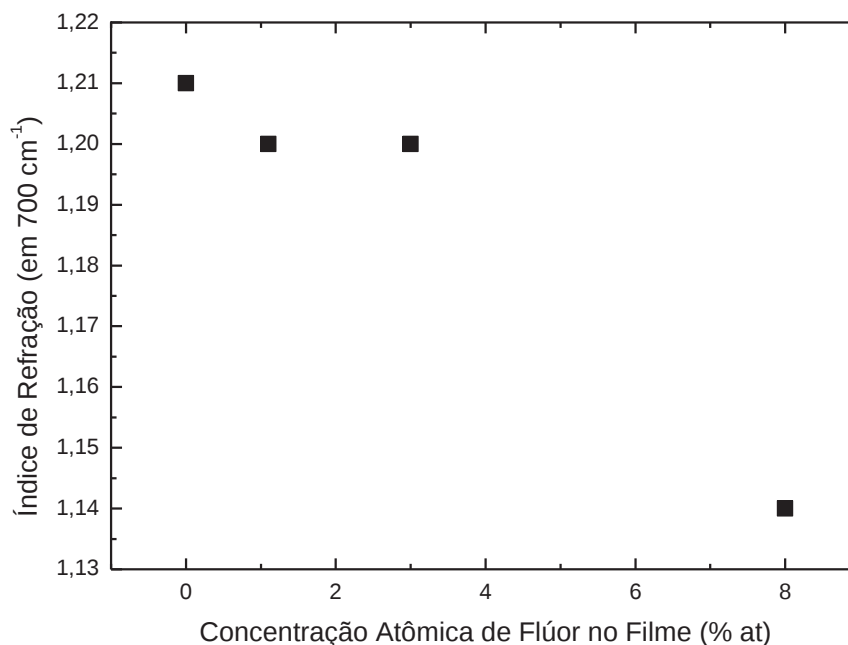


Figura 76- Índice de refração obtido pela relação de Kramers-Krönig na frequência de 700 cm^{-1} .

Apesar de não apresentar os mesmos valores, o índice de refração dos filmes sintetizados com 50 W apresenta a mesma tendência que os filmes onde foram empregados 100 W de potência. Para 50 W os valores de n são inferiores aos de 100 W. Este fato pode estar relacionado a uma maior deformação da estrutura dos filmes causada pelo flúor e pela formação de partículas SiO_x .

A constante dielétrica complexa dos filmes e constante dielétrica em 700 cm^{-1} pode ser visualizada na figura 79.

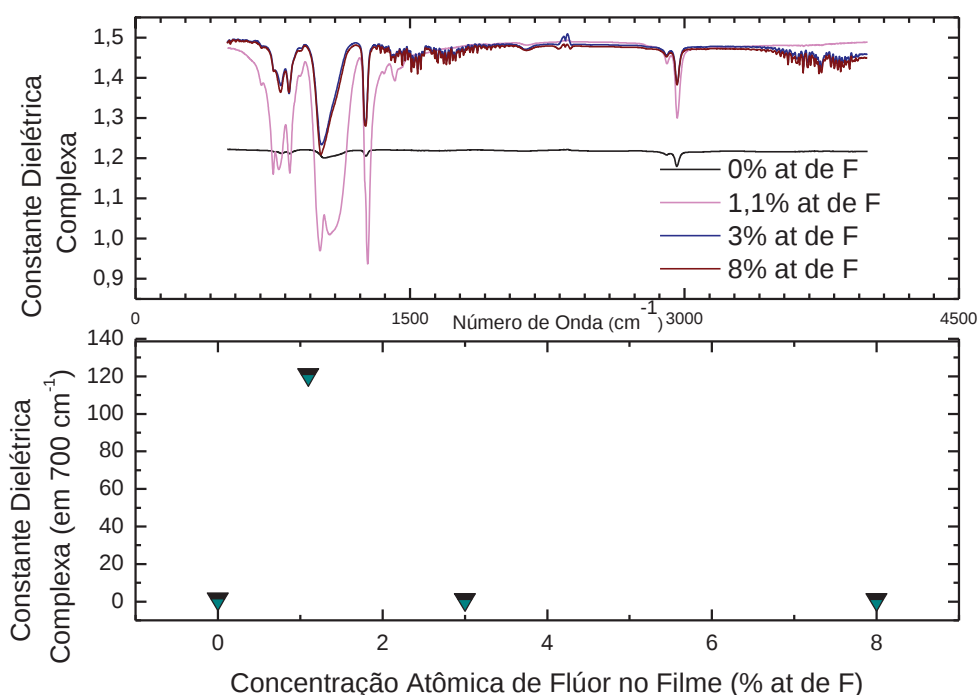


Figura 77- Constante dielétrica complexa e a mesma propriedade em 700 cm^{-1} , dos filmes produzidos com 50 W.

Assim como os valores de índice de refração, uma queda no valor da constante dielétrica pode ser constatada se comparada com os filmes produzidos com 100 W. O reduzido valor desta propriedade pode ser relacionado ao alto grau de rugosidade dos filmes, que modificam a configuração geométrica das espécies formadoras do filme. Esta relação pode ser visualizada quando comparados os valores de rugosidade, índice de refração e constante dielétrica complexa dos filmes de 50 W e 100 W.

As propriedades mecânicas dos filmes produzidos por PECVD com 50 W de potência, podem ser visualizadas nas figuras 78,79 e 80.

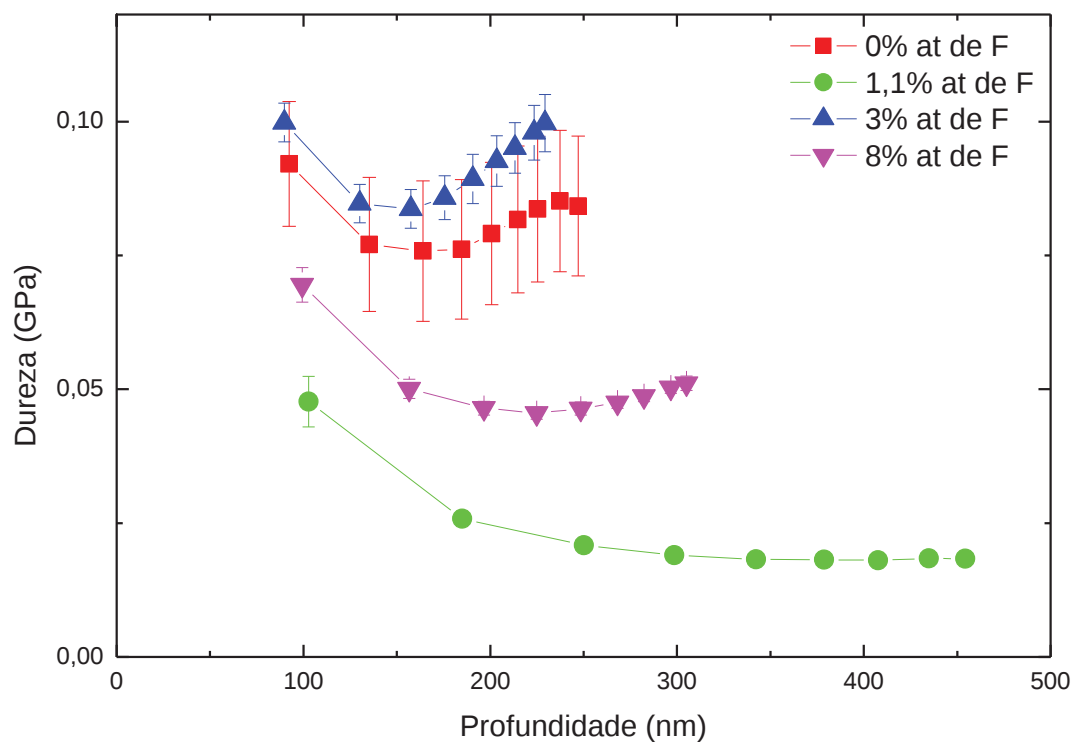


Figura 78- Dureza dos filmes produzidos por PECVD com P= 50 W.

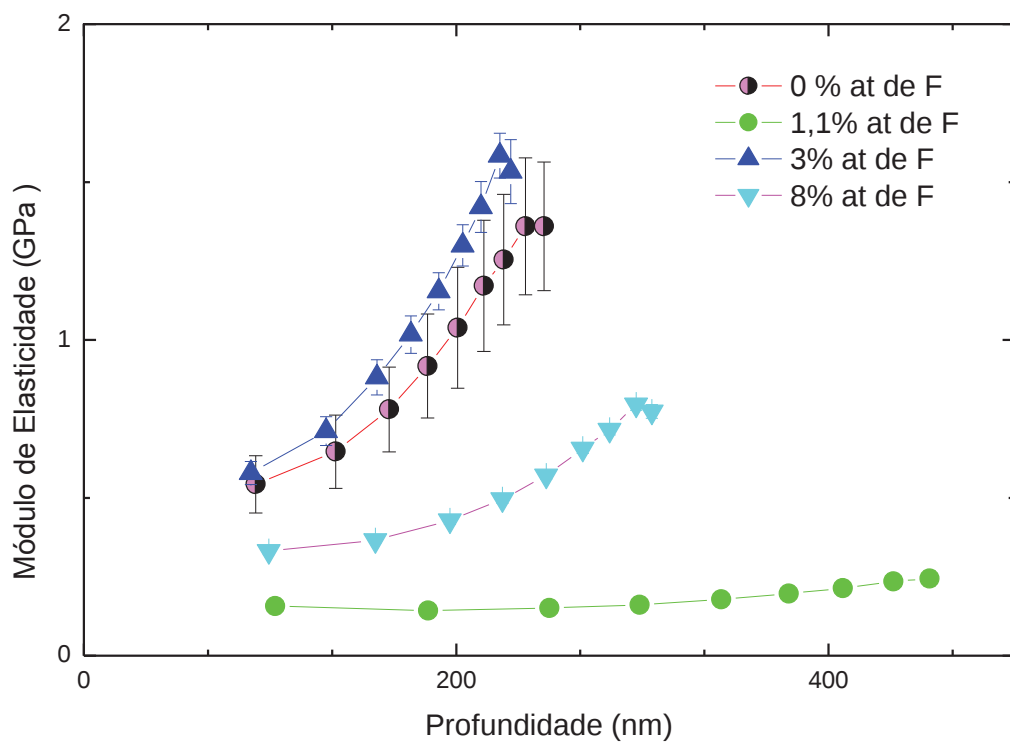


Figura 79- Módulo de elasticidade dos filmes produzidos por PECVD com P= 50 W.

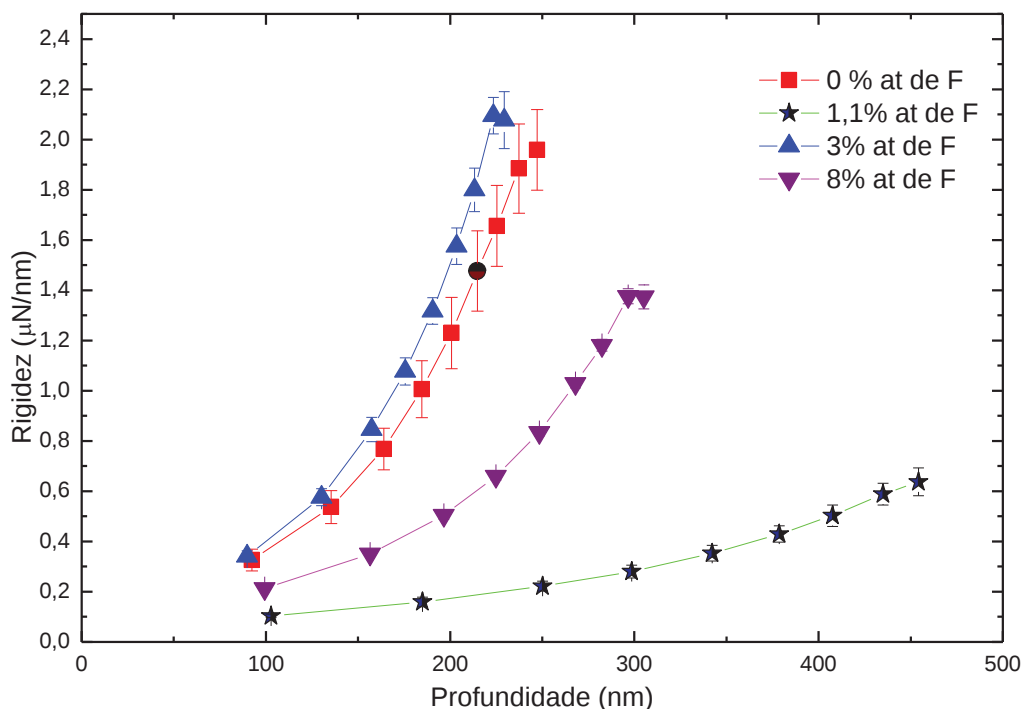


Figura 80- Rigidez dos filmes produzidos por PECVD com P= 50 W.

Os filmes fabricados com 50 W de potência apresentaram valores de dureza similares aos dos filmes produzidos com 100 W, entretanto, os resultados encontrados ainda foram bastante baixos. Para esta série o filme fluorado contendo a menor quantidade de flúor atômico apresentou a menor dureza, 0,02 GPa em 470 nm de profundidade. Esse resultado excepcional pode ser atribuído ao alto teor de *etching* realizado pelo flúor presente no plasma que não foi incorporado ao filme. O filme mais duro é o que contém 3% at de F com $H = 0,10$ GPa em 250 nm de profundidade. Contradizendo as tendências, esse valor supera a dureza do filme não fluorado que possui $H = 0,08$ GPa em 250 nm. Este efeito pode estar relacionado à presença de concentrações inferiores de silício e carbono presentes na estrutura do filme

com 0% at de F e ao alto teor de tensões residuais dos filmes contendo 3% at de F.

O módulo de elasticidade segue as mesmas tendências da dureza, sendo o filme com 1,1% at de F o que apresenta menor módulo. Neste caso, o filme não fluorado também apresentou resultado inferior ao material contendo 3% at de F. Esta série apresentou valores de módulo de elasticidade similares aos dos filmes produzidos com 100 W.

A rigidez dos filmes produzidos com 50 W apresentou resultados contrários aos do módulo de elasticidade, sendo o filme com 1,1% at de F o mais rígido com $S = 0,23 \mu\text{N/nm}$ em 450 nm de profundidade.

As relações entre as propriedades mecânicas e ópticas dos filmes produzidos por PECVD com potência de 50 W podem ser observadas na figura 81.

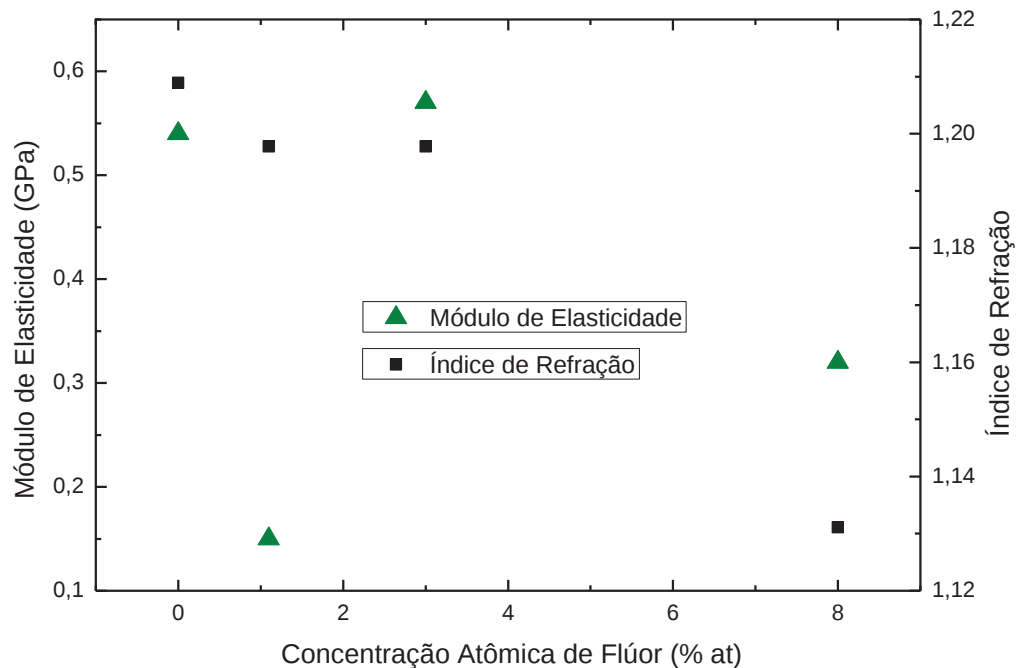


Figura 81- Correlação entre o índice de refração e o módulo de elasticidade dos filmes produzidos por PECVD com P= 50 W.

7.4 Estudo da Influência da Magnitude dos Pulsos Negativos para PIID

Considerando as propriedades dos filmes produzidos por PIID, a condição utilizando 12,5% de SF_6 na alimentação do plasma foi escolhida como sendo a mais apropriada, considerando que esta condição propiciou filmes com maiores concentrações de flúor. Após a escolha da melhor proporção de gases/vapor, um novo estudo foi realizado, diversificando a intensidade dos pulsos negativos aplicados. Os filmes depositados nesta série seguem os parâmetros demonstrados na tabela 6.

Os espectros de infravermelho dos filmes produzidos por PIID com variação de pulso, podem ser visualizados na figura 82.

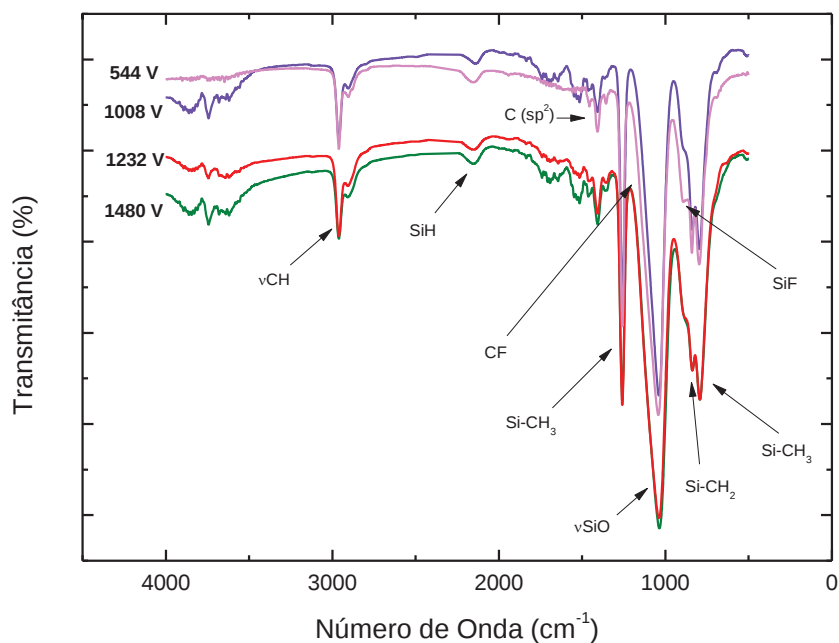


Figura 82- Espectros de transmitância dos filmes produzidos por PIID com variação de pulso.

Pelos espectros apresentados na figura 82 observa-se que todas as bandas desejadas foram encontradas. Neste caso compreende-se que a absorção das bandas de νCH e Si-CH₃ aumentam com o aumento do pulso aplicado. Bandas de Si-F_n aparecem com mais intensidade para os filmes fabricados com pulsos mais baixos.

A tabela 11 mostra as concentrações atômicas determinadas por XPS dos elementos encontrados nos filmes desta série.

Tabela 11 – Concentrações determinadas por XPS dos elementos químicos presentes nos filmes produzidos por PIID com diferentes magnitudes de pulsos aplicadas.

Pulso (V)	Si (% at)	C (%at)	O (%at)	F (%at)
544	27,0	47,3	17,6	6,1
800	26,6	49,4	17,4	5,0
1008	27,9	43,9	19,4	6,9
1232	27,4	44,5	21,3	5,3
1480	27,4	44,4	21,5	5,2

Na tabela 9 podemos compreender que os filmes produzidos com pulsos de menores intensidades apresentam quantidades inferiores de oxigênio, por outro lado, para estes parâmetros são observadas as maiores concentrações atômicas de carbono e silício. As maiores concentrações de flúor são encontradas nos filmes produzidos com 544 V e 1008 V.

A figura 83 apresenta as densidades relativas de ligação dos filmes.

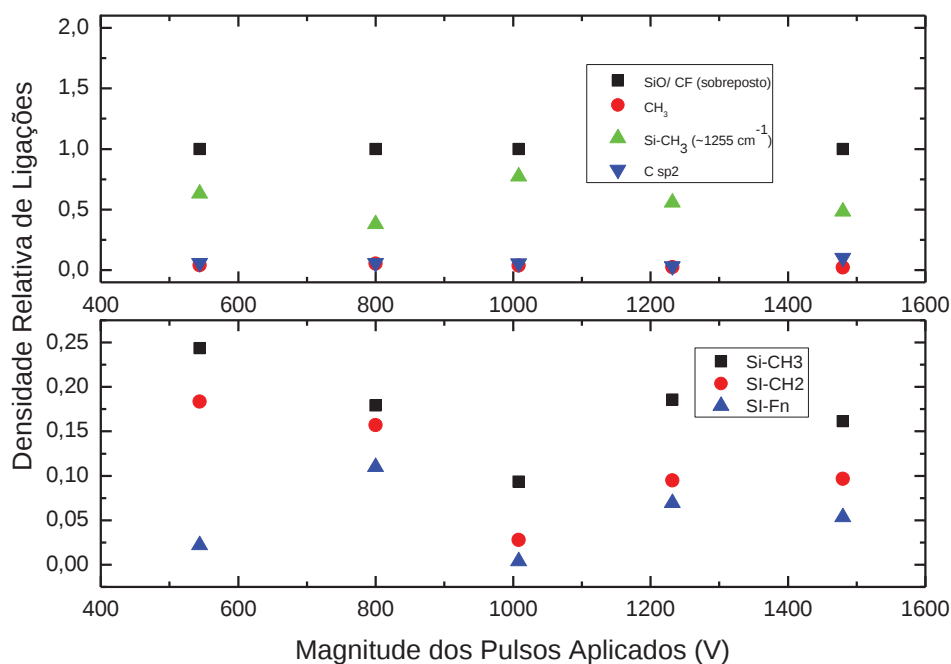


Figura 83- Densidade relativa de ligação normalizada à unidade incluindo os valores de densidade para o filme produzido com 800 V mostrado anteriormente.

Através da densidade relativa de ligação calculada a partir dos espectros de transmitância, observa-se que todos os filmes mantiveram altas proporções de ligações Si-O ou C-F (valor calculado através de bandas sobrepostas). O filme produzido com 544 V apresenta a maior concentração de silício. O filme de 800 V possui maior densidade de grupos fluorados enquanto a amostra de 1008 V apresenta a menor concentração de Si-F. Para todos os filmes, observa-se uma queda de grupos CH₃ e o aumento de

carbono sp^2 com a adição de proporções superiores de SF_6 na alimentação do plasma.

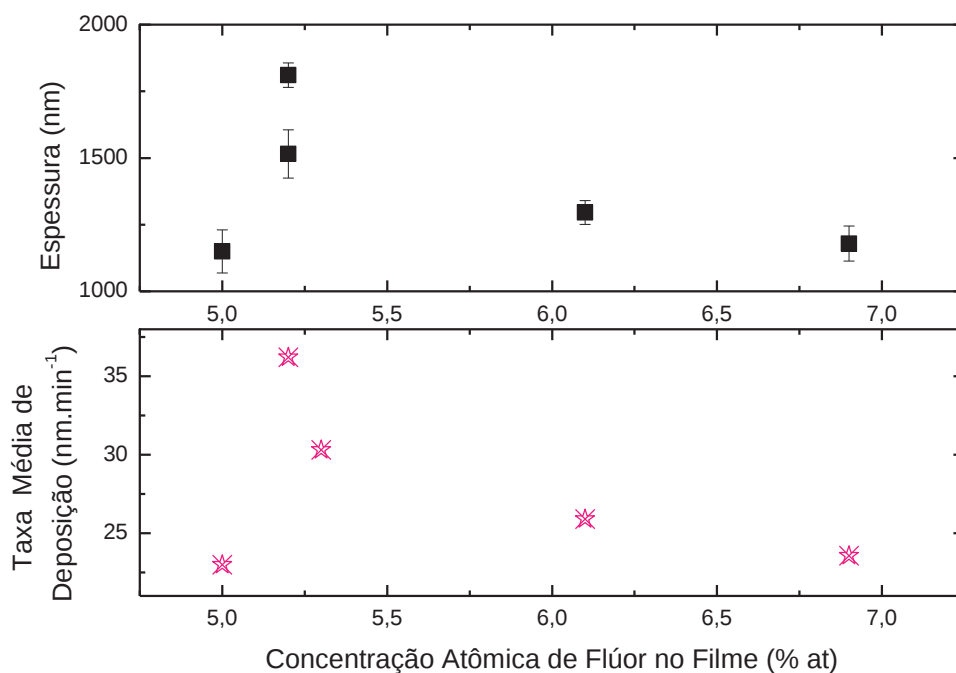


Figura 84- Gráficos de espessura (obtida por perfilometria) e taxa média de deposição, incluindo os valores de 800 V (5% at F).

A partir de 800 V, observa-se um aumento nos valores de espessura e taxa média de deposição, entretanto, o filme produzido com 544 V (6% at de F) apresentou estas propriedades, superiores ao filme produzido com 800 V. Verifica-se que os valores de taxa média de deposição aumentam com o aumento da concentração de SF_6 no plasma, exceto para o filme contendo 6,1% at de F (544 V) que possui uma espessura superior ao filme de 800V. Os pulsos negativos aplicados ao porta-amostra leva ao aumento da fragmentação dos do HMDSO, resultando em uma quantidade maior de espécies reativas deficientes em hidrogênio. A quantidade de pulso

empregada decai com o aumento da concentração de flúor no plasma, tendo em vista que o flúor faz com que a densidade de corrente diminua. Portanto, compreende-se que com o aumento dos pulsos a concentração de F^+ aumenta, levando a um intenso efeito de *etching*.⁴⁴

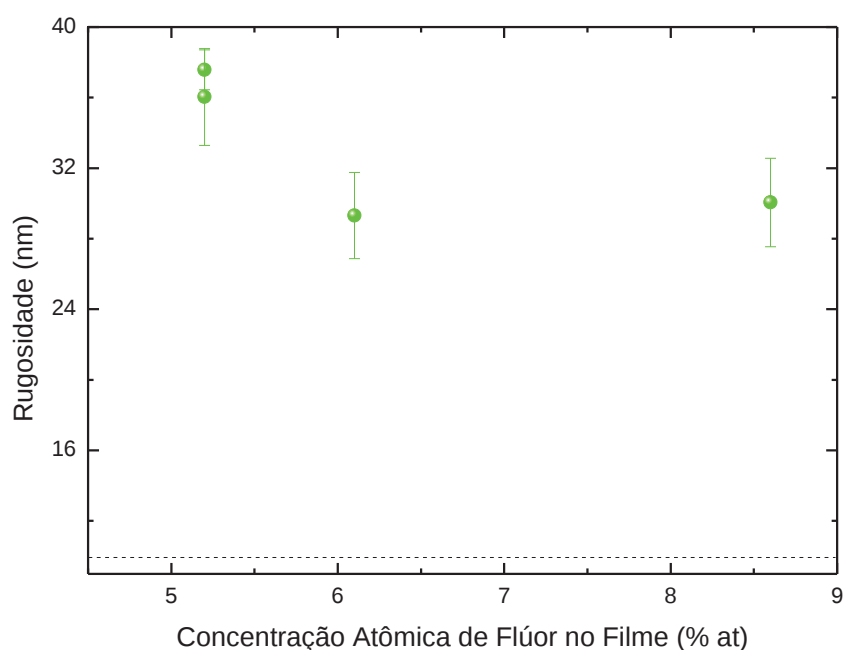


Figura 85- Rugosidade dos filmes obtida por perfilometria, a linha tracejada representa a rugosidade do substrato sem filme.

Segundo o gráfico de rugosidade exibido na figura 85 observa-se que a rugosidade dos filmes aumenta com o aumento da magnitude dos pulsos aplicados (ou seja, com contrações menores de flúor), isto pode ser atribuído ao aumento da concentração de íons F^+ no plasma.

O ângulo de contato e a energia superficial dos filmes são apresentados na figura 86.

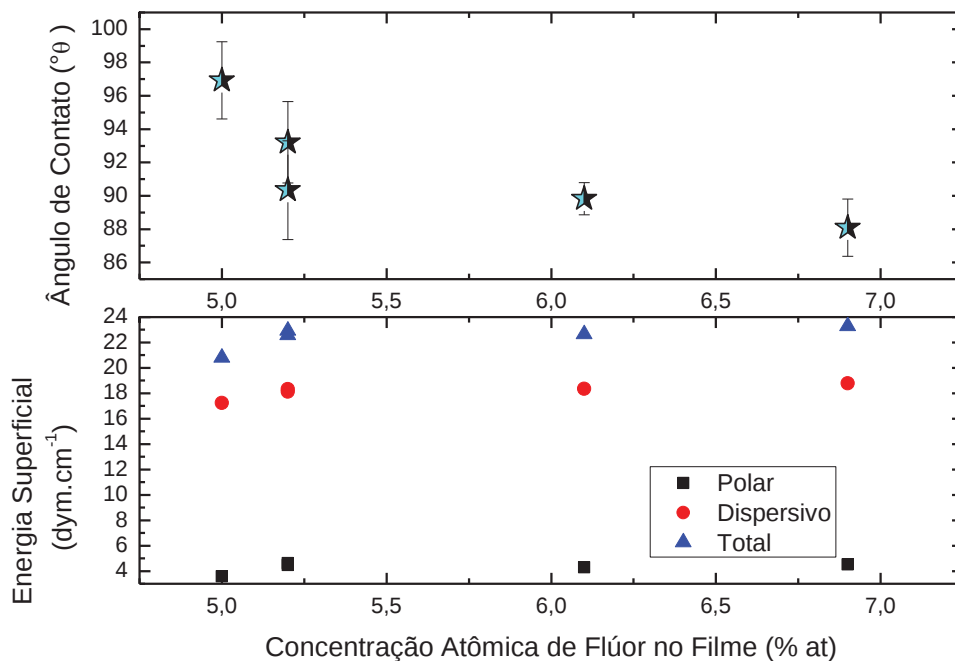


Figura 86- Gráficos de ângulo de contato e energia superficial dos filmes produzidos com variação de pulso por PIID.

Os valores de ângulo de contato aumentam com o aumento da magnitude dos pulsos aplicados, em contrapartida, tem-se a queda da energia de superfície dos filmes. O filme contendo 5,3% e 5,2% at de F apresentam maiores ângulos devido à presença de altas concentrações de oxigênio em suas estruturas. Observa-se que os valores de ângulo de contato seguem a mesma tendência que a rugosidade, exceto para o filme contendo 5% at de F. Este efeito pode ser atribuído à incorporação de alta concentração de grupos polares como o flúor e oxigênio.

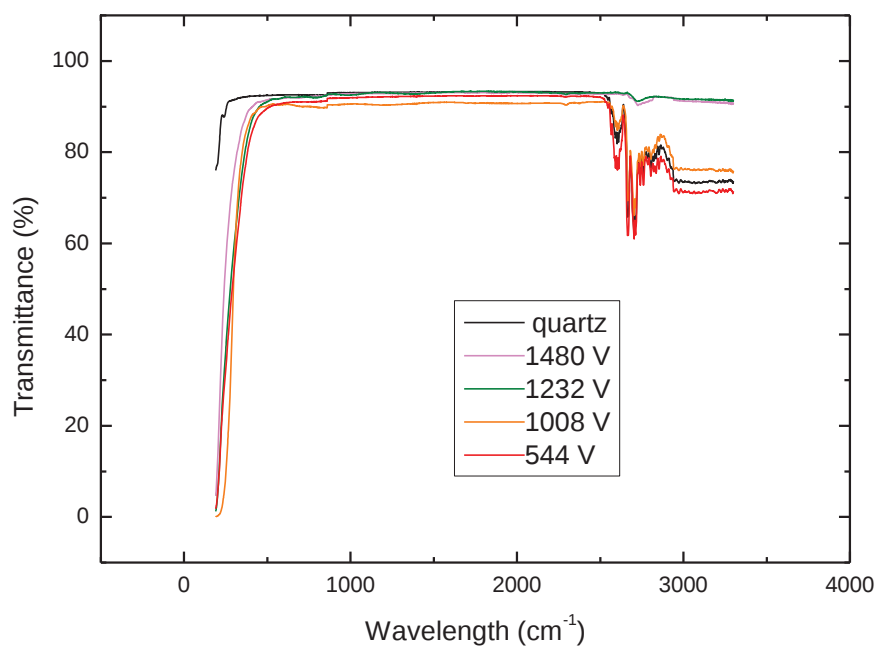


Figura 87- Espectros de transmitância obtidos por espectroscopia no UV-Vis-NIR dos filmes cuja magnitude dos pulsos foi variada.

Seguindo a mesma perspectiva de todos os filmes produzidos neste trabalho, os espectros demonstrados na figura 87 também não apresentam franjas de interferência, tendo seu índice de refração calculado conforme a fórmula de Cisneros (equação 45).

Os valores de gap óptico determinados pelo método de Tauc podem ser visto na figura 88 abaixo.

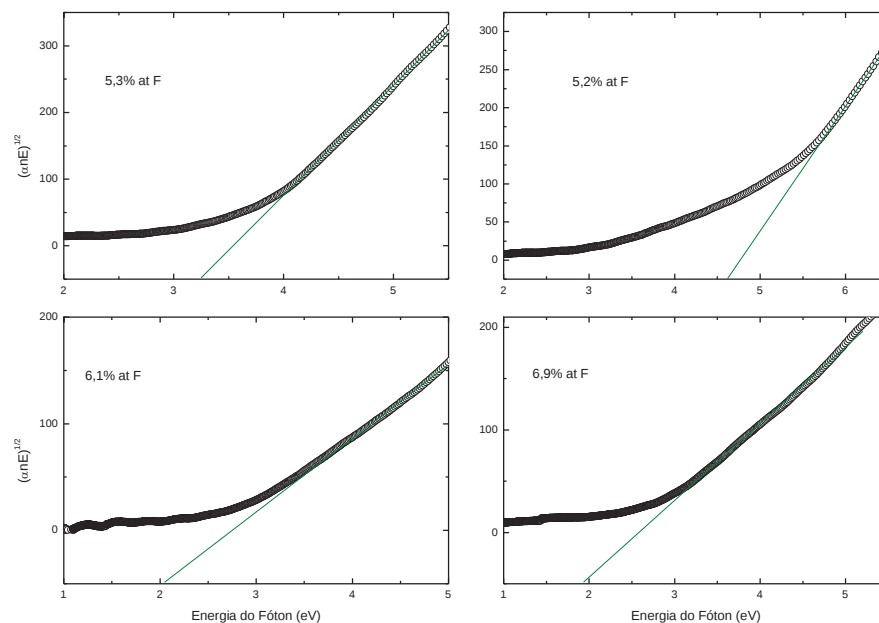


Figura 88- Gap óptico dos filmes determinados pelo método de Tauc.

Os valores de E_g pelo método de Tauc são de: 3,24; 4,61; 2,0 e 1,94 eV para 5,3%, 5,2%, 6,1% e 6,9% at de F. O gap óptico aumenta com o aumento da taxa média de deposição, este fator pode ser relacionado à ablação realizada pelo flúor que diminui com o aumento da intensidade dos pulsos aplicados. Em contrapartida, o gap óptico diminui com o aumento da concentração de flúor incorporado ao filme, resultado das mudanças estruturais causadas pelo flúor.

O gap óptico dos filmes determinados pelos métodos de Paul e Freeman é exibido na figura 89.

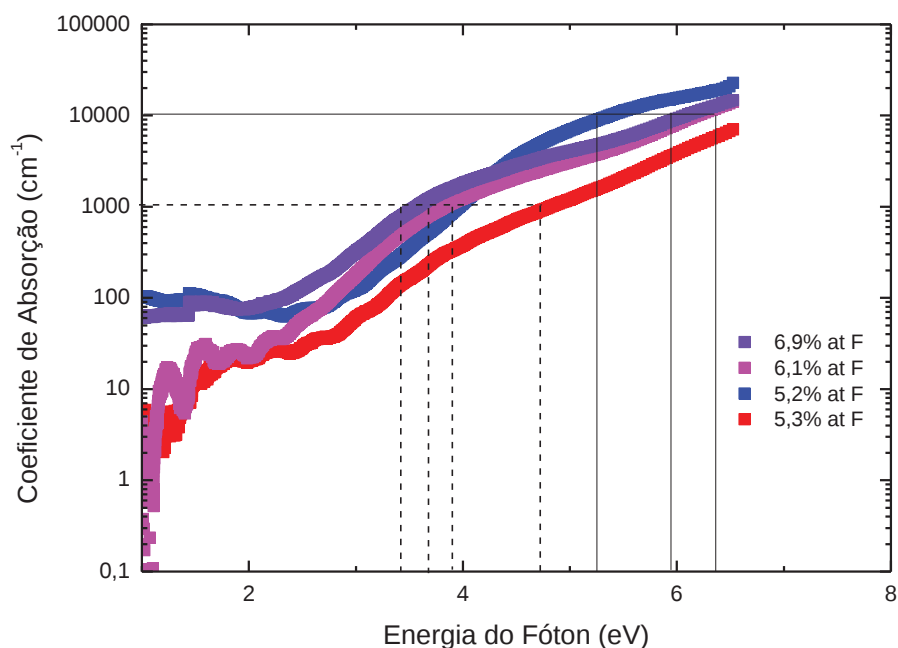


Figura 89- Valores de E_g , onde E_{03} é representado pelas linhas tracejadas enquanto as linhas sólidas representam os valores determinados por E_{04} .

Os valores de gap óptico E_{03} são de: 4,97; 3,90; 3,68 e 3,58 eV para 5,2%, 5,3%, 6,1% e 6,9%at de F .Os valores de E_g por E_{04} são de: 5,24; 6,0 e 6,18 eV para 5,2%; 6,1% e 6,9% at de F (não foi possível calcular o gap óptico por E_{04} para o filme contendo 5,3% at de F). Os valores de gap óptico obtidos pelos métodos de Paul e Freeman também seguem a tendência do método de Tauc, aumentando com o a intensidade dos pulsos aplicados, ou seja, com concentrações menores de flúor.

O índice de refração e o coeficiente de extinção, obtidos pela relação de dispersão de Kramers-Krönig a partir dos espectros de IRRAS são apresentados na figura 90.

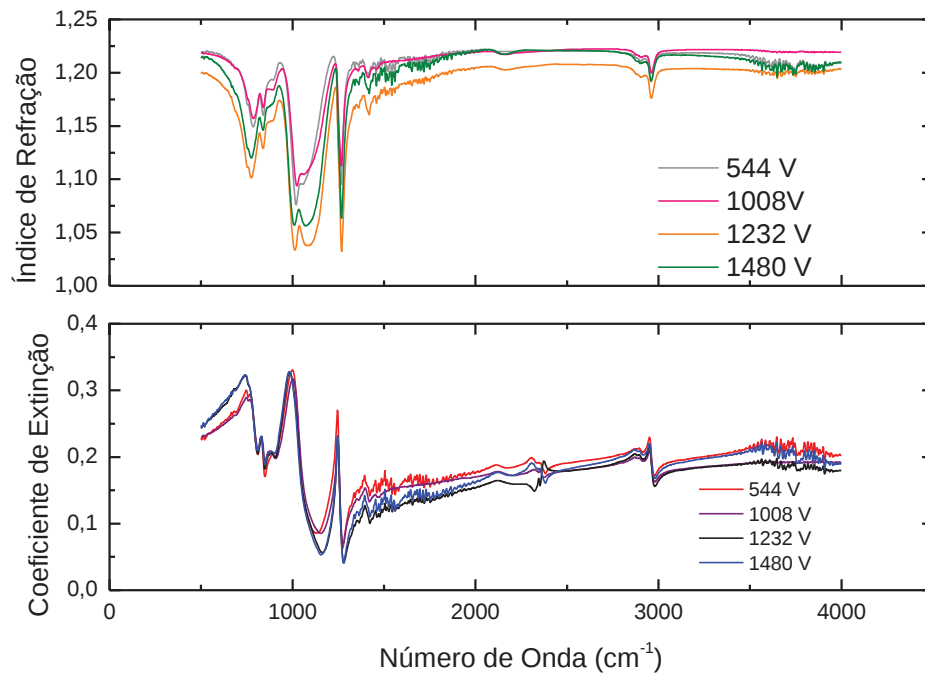


Figura 90- Índice de refração e coeficiente de extinção determinados pela relação de dispersão de Kramers-Krönig.

O índice de refração em 700 cm^{-1} pode ser visualizado na figura 92.

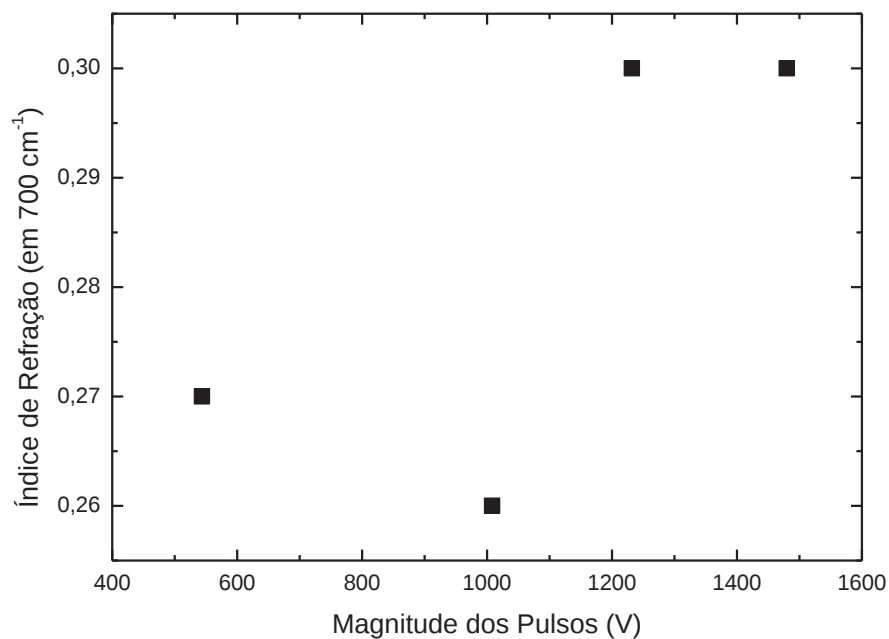


Figura 92- Índice de refração obtida pela relação de dispersão de Kramers-Krönig na frequência de 700 cm⁻¹.

O índice de refração dos filmes aumenta com maior intensidade dos pulsos aplicados. Os baixos valores de n podem ser atribuídos à intensa ablação causada pela maior concentração íons F^+ no plasma, ocasionada, por sua vez, pelas baixas magnitudes de pulsos aplicadas.⁴⁴

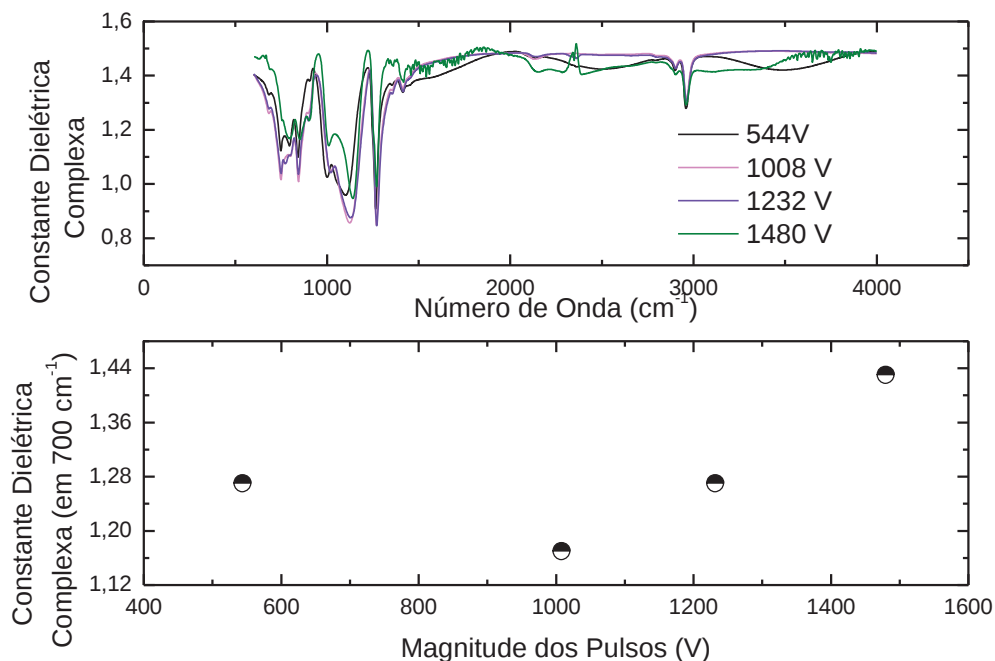


Figura 93- Constante dielétrica complexa e a mesma propriedade em 700 cm⁻¹.

Na figura 93 tem-se os gráficos de constante dielétrica complexa e constante dielétrica no comprimento de onda de 700 cm⁻¹ determinadas pela relação de Kramers-Krönig. Observa-se que a constante dielétrica dos filmes segue a mesma tendência do índice de refração dos filmes, aumentando conforme maiores intensidades de pulsos são aplicadas, portanto, com concentrações inferiores de flúor.

As figuras 94,95 e 96 mostram as propriedades mecânicas dos filmes produzidos por PIID no estudo com a intensidade dos pulsos variada.

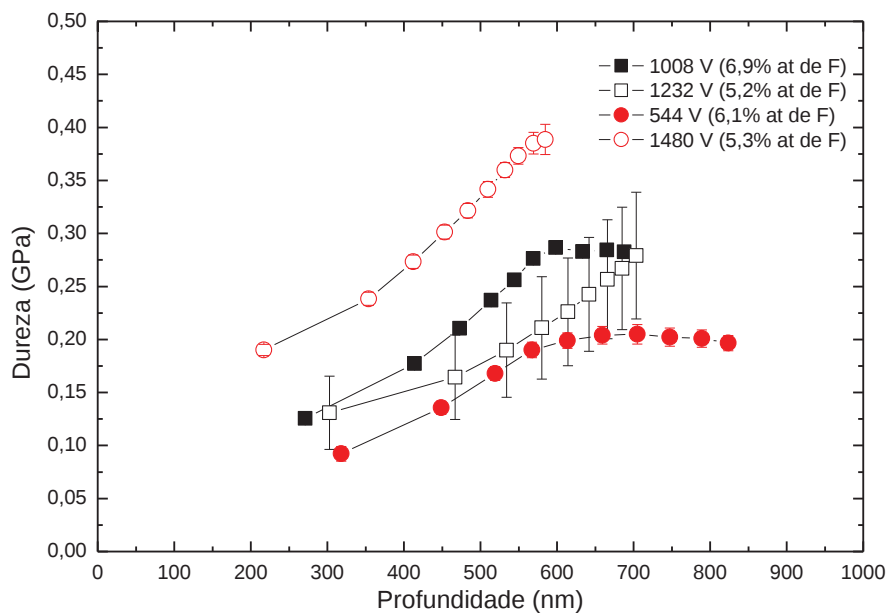


Figura 94- Dureza dos filmes produzidos por PIID.

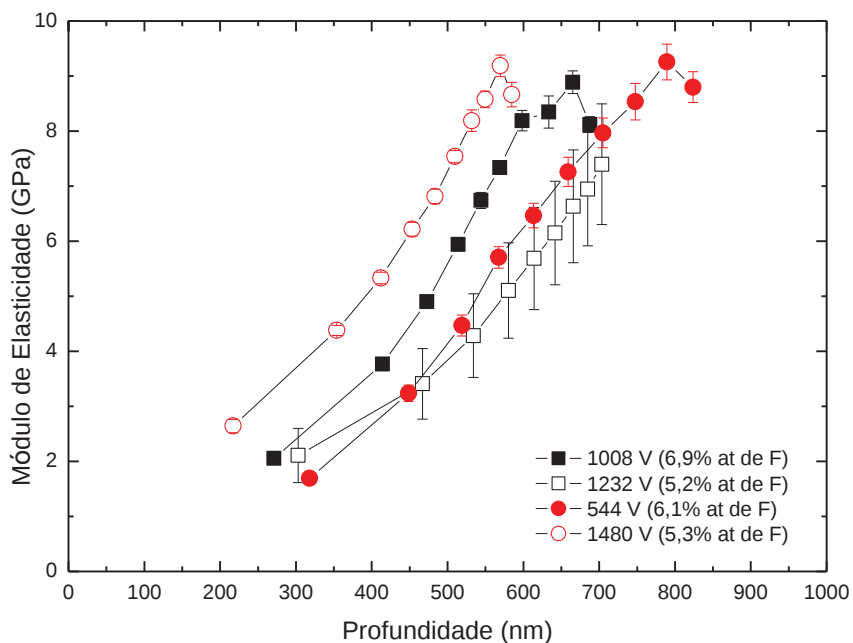


Figura 95 Módulo de elasticidade dos filmes sob estudo de proporção dos gases fabricados por PIID.

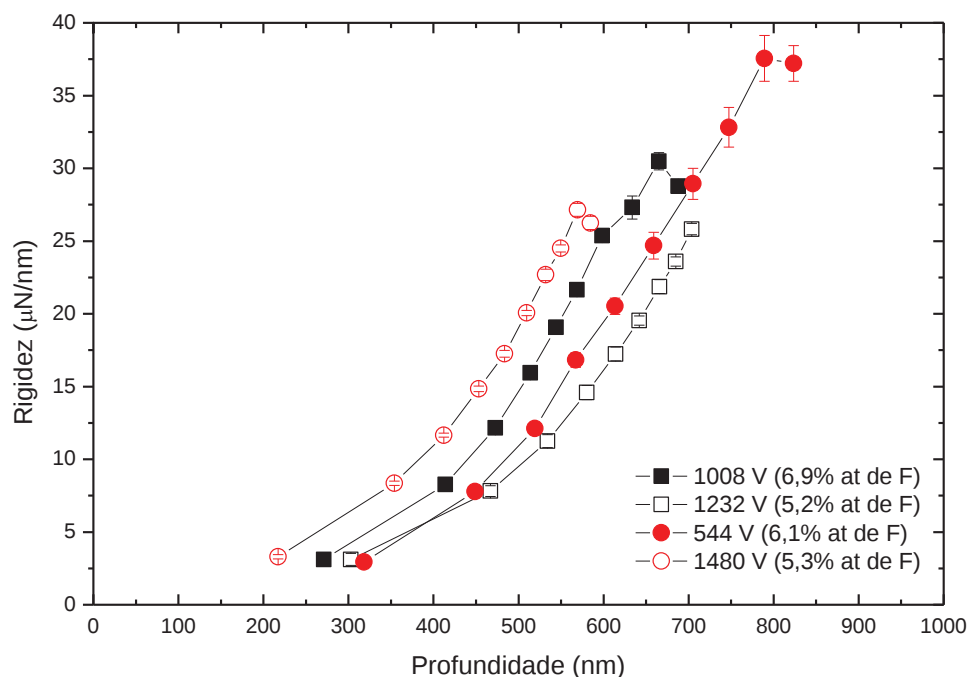


Figura 98- Rigidez dos filmes produzidos por PIID.

Os filmes produzidos por PIID com pulsos negativos de diferentes intensidades e 12,5% de SF_6 apresentaram um aumento de dureza com o aumento da magnitude dos pulsos. Entretanto, o filme depositado com 1008 V apresentou dureza superior ao filme produzido com 1232 V. Este fator pode estar relacionado à presença de uma quantidade maior de silício no filme fabricado com 1008 V, outra explicação pode ser atribuída a um teor de *etching* superior sofrido pelo filme de 1232 V causado por uma fragmentação mais intensa dos gases utilizados.

Como visto anteriormente, através dos resultados de XPS, a concentração atômica de flúor na estrutura dos filmes diminui com o aumento da intensidade dos pulsos aplicados. Neste contexto, observa-se que o módulo de elasticidade aumenta com o aumento dos pulsos, sendo o

filme produzido com 1480 V o que possui maior módulo de elasticidade com 8 GPa em 532 nm de profundidade.

Na figura 96 observa-se que a rigidez dos filmes aumenta com a intensidade dos pulsos aplicados, sendo o filme o produzido com 544 V o mais rígido com $S = 37 \mu\text{N/nm}$ em 800 nm. Este efeito pode ser atribuído ao fato de o aumento da magnitude dos pulsos resultarem em um alto teor de fragmentação de hidrocarbonetos, que por sua vez se depositam em outros radicais deficientes em hidrogênio.⁴⁴

As relações entre propriedades ópticas e mecânicas podem ser visualizadas na figura 97.

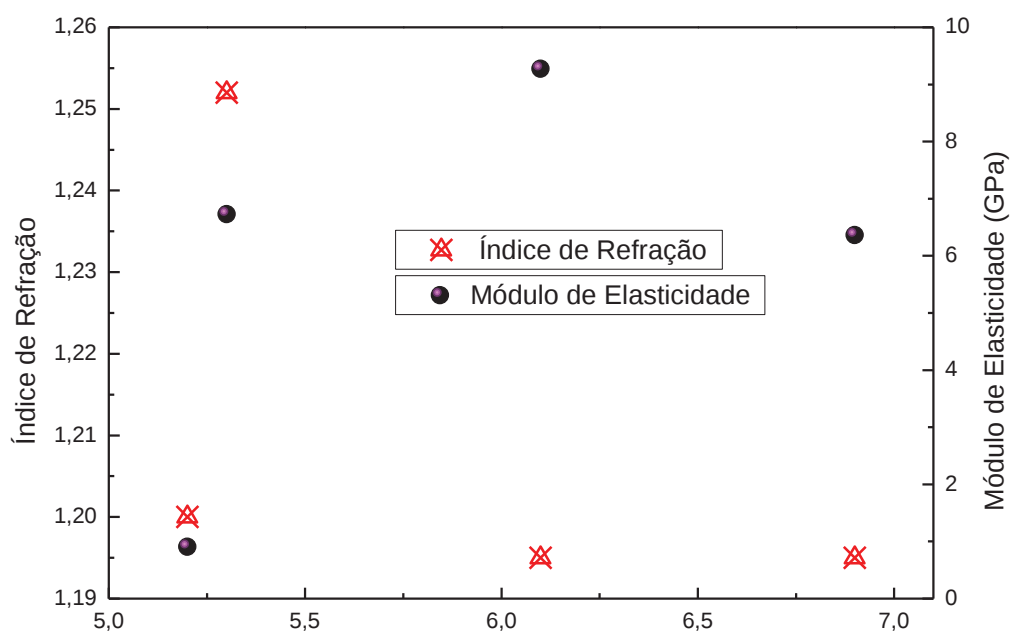


Figura 97- Relação entre índice de refração e módulo de elasticidade dos filmes produzidos com variação de pulso por PIID.

Para esta série também pode ser observado que a diminuição de ligações sp^3 resultante da inserção de flúor diminui o módulo de elasticidade enquanto permite maior passagem de luz, assim, aumentando o índice de refração dos filmes.

CONCLUSÃO

Filmes de carbono amorfo hidrogenado contendo silício e dopados com flúor foram satisfatoriamente obtidos pelos métodos de PECVD e PIID. Através dos resultados obtidos ficou claro que mesmo com baixas concentrações de flúor inseridas às estruturas dos filmes, houve mudanças nas propriedades dos filmes em relação aos materiais não-fluorados.

Análises químicas permitiram compreender que a adição de flúor ao plasma resulta em *etching* bastante intensos através da remoção, principalmente, de átomos de silício e hidrogênio da superfície. Este efeito está relacionado à grande maioria das modificações das propriedades dos filmes, considerando que a ablação transforma estruturas tetraédricas sp^3 em configurações planares sp^2 . A mudança na conformação micro-estrutural dos filmes resulta na redução dos valores de índice de refração, tendo em vista que a luz consegue passar com maior velocidade através de estruturas planares. A redução de configurações sp^3 também leva à queda da dureza e da elasticidade dos materiais tornando-os mais rígidos. As propriedades mecânicas e ópticas dos filmes estão correlacionadas através das modificações micro-estruturais. Nesta perspectiva, compreende-se que os filmes mais duros e elásticos apresentam valores menores de índice de refração e o aumento dos valores do coeficiente de extinção, desta forma entende-se que filmes mais moles e rígidos são mais transparentes.

As propriedades ópticas também são afetadas pelos ângulos de ligações, portanto quando o flúor remove átomos e moléculas ligadas à

superfície, a nova configuração estrutural sofre alterações em seus ângulos de ligação. Neste contexto, foi possível entender que quanto maior o ângulo entre as ligações (estruturas mais planas), mais facilmente ocorre a passagem da luz. Como a refração da luz é uma resposta aos efeitos de polarização das ondas, o índice de refração está diretamente relacionado à constante dielétrica do material. Desta forma, quanto menor o valor de n menor será a constante dielétrica do filme, como pôde ser observado pelos espectros obtidos pela relação de Kramers e Krönig.

A ablação da superfície pelo halogênio é responsável pela queda da espessura e da taxa média de deposição dos filmes, portanto, o controle da proporção de flúor no plasma deve ser minucioso a fim de evitar a deterioração do filme ou até mesmo a corrosão do substrato.

O *etching* causado pelo flúor aumenta drasticamente a rugosidade dos materiais, efeito relacionado à grande parte das mudanças de propriedades do filme. A aspereza e a inserção de espécies polares (neste caso flúor e oxigênio) acarretam no aumento do ângulo de contato do filme, tornando-o mais hidrofóbico.

As caracterizações químicas permitiram entender que quanto maior a concentração de flúor no plasma e na estrutura do filme menores as concentrações de silícios e de grupos hidrogenados.

Para os filmes produzidos por PIID verificou-se que quanto maior a proporção de SF_6 na descarga maior a concentração atômica de flúor no filme. Em contrapartida, com o aumento de SF_6 na alimentação do plasma

menos intensa será a corrente de pulsos aplicada, considerando que o flúor diminui a densidade da corrente.

O aumento da magnitude dos pulsos negativos leva à formação de mais íons F^+ intensificando o *etching* da superfície. Nesta perspectiva compreende-se que quanto menor a corrente maior será a concentração atômica de flúor no material.

Altas energias de excitação do plasma resultam em fragmentações mais intensas dos monômeros utilizados, acarretando no aumento da espessura e taxa de deposição dos filmes. Porém quando a radiofrequência aplicada é alta mais intensa será ablação, portanto ainda será haverá a redução na espessura e na concentração de flúor inserido na estrutura do filme. Com a redução para metade do sinal de radiofrequência, foi observada um aumento significativo na espessura e a presença de proporções maiores de flúor na estrutura, este efeito é relacionado à diminuição na energia cinética do flúor causada pela diminuição do sinal de radiofrequência.

APÊNDICE A

Transmissão e Reflexão de Ondas Eletromagnéticas na Interface Entre Dois Meios

O módulo do feixe de radiação monocromática, k , é expresso em função da frequência angular pela relação de dispersão,⁶⁵

$$E\omega(r,t) = \hat{e}E\omega \exp\left\{i\frac{\omega}{c}[\sqrt{\varepsilon(|k|,\omega)}\hat{k}.r - c.t]\right\} + c.c$$

$$E\omega(r,t) = \hat{e}E\omega \exp\left\{i\frac{\omega}{c}[N(|k|,\omega)\hat{k}.r - c.t]\right\} + c.c$$

$$E\omega(r,t) = \hat{e}E\omega \exp\left\{i\frac{\omega}{c}[n(|k|,\omega)\hat{k}.r - c.t]\right\} \cdot \exp\left[-\frac{\omega}{c}k(|k|,\omega)\hat{k}.r\right] + c.c$$

onde, E é o campo elétrico, r é um vetor coordenada tridimensional, t é o tempo, $\hat{e}$ é um vetor unitário que indica a polarização da luz, $\hat{k}$, é um vetor unitário na direção k , c é a velocidade da luz no vácuo, N é o índice de refração, n é a parte real do índice de refração e ω é a frequência angular.⁶⁵

Considere um feixe de radiação monocromática k , com frequência ω , incidindo sobre uma interface entre dois meios com índices de refração diferentes (n_1 e n_2) em $x=0$, como indicado na figura A.1.

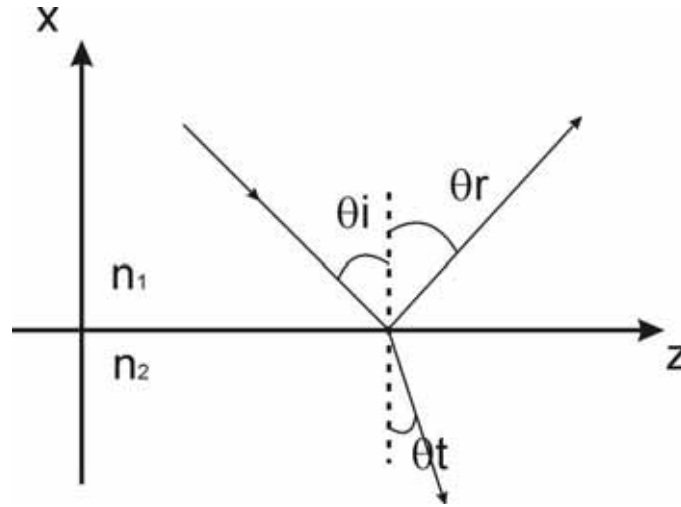


Figura A.1- Geometria da derivação das equações de Fresnel.

A estrutura assume ser invariável na direção y e os componentes eletromagnéticos são expressos por,⁶⁵

$$E = E_{i|r|t}(x, y, t) = E_{i|r|t} \exp[i(kx^{i|r|t} \cdot x + kz^{i|r|t} \cdot z - \omega \cdot t)]$$

$$H = H_{i|r|t}(x, y, t) = H_{i|r|t} \exp[i(kx^{i|r|t} \cdot x + kz^{i|r|t} \cdot z - \omega \cdot t)]$$

onde, H é o campo magnético, i, r e t referem-se aos campos incidente, refletido e transmitido, respectivamente.⁶⁵

Dois diferentes casos podem ser considerados a partir da equação de Maxwell. Para luz polarizada TE e o campo elétrico oscila perpendicularmente ao plano dos feixes refletidos e incidentes. Já para polarizações TM, o campo elétrico oscila no plano do feixe. Para ondas incidentes à normal, não ocorre a decomposição TE/TM. O ângulo do feixe incidente é igual ao ângulo da luz refletida, enquanto o ângulo da luz refratada é calculada por,⁶⁵

$$N_1(|k_1|, \omega) \sin \theta_i = N_2(|k_2|, \omega) \sin \theta_t$$

Para luz polarizada TE, o componente y do campo elétrico e o componente z do campo magnético, são contínuos, assim,

$$\begin{aligned} |E_i| + |E_r| &= |E_t|, \\ |E_i| N_1(|k_1|, \omega) \sin \theta_i + |E_r| N_1(|k_1|, \omega) \sin \theta_i &= |E_t| N_2(|k_2|, \omega) \sin \theta_t \end{aligned}$$

Para polarização TE, como $\theta_i = \theta_r$, obtém-se o coeficiente de reflexão de Fresnel por,⁶⁵

$$r_{TE}(\omega) = \left(\frac{|E_r|}{|E_i|} \right)_{TE} = \frac{N_1(|k_1|, \omega) \sin \theta_i - N_2(|k_2|, \omega) \sin \theta_t}{N_1(|k_1|, \omega) \sin \theta_i + N_2(|k_2|, \omega) \sin \theta_t}$$

E o coeficiente de transmissão é dado por,

$$t_{TE}(\omega) = \left(\frac{|E_t|}{|E_i|} \right)_{TE} = \frac{2N_1(|k_1|, \omega) \sin \theta_i}{N_1(|k_1|, \omega) \sin \theta_i + N_2(|k_2|, \omega) \sin \theta_t}$$

Para polarizações TM, o componente z do campo elétrico e o componente y do campo magnético são contínuos, portanto,⁶⁵

$$\begin{aligned} |E_i| \cos \theta_i - |E_r| \cos \theta_r &= |E_t| \cos \theta_t \\ |E_i| N_1(|k_1|, \omega) + |E_r| N_1(|k_1|, \omega) &= |E_t| N_2(|k_2|, \omega) \end{aligned}$$

Assim, a amplitude do coeficiente de reflexão para polarizações TM é,

$$r_{TM}(\omega) = \left(\frac{|E_r|}{|E_i|} \right)_{TM} = \frac{N_2(|k_2|, \omega) \cos \theta_i - N_1(|k_1|, \omega) \cos \theta_t}{N_2(|k_2|, \omega) \cos \theta_i + N_1(|k_1|, \omega) \cos \theta_t}$$

E o coeficiente de transmissão é dado por,⁶⁵

$$t_{TM}(\omega) = \left(\frac{|E_t|}{|E_i|} \right)_{TM} = \frac{2N_1(|k_1|, \omega) \cos \theta_i}{N_2(|k_2|, \omega) \cos \theta_t + N_1(|k_1|, \omega) \cos \theta_i}$$

APÊNDICE B

Causalidade e Relações de Dispersão

(Relações de Kramers-Krönig)

A causalidade é um princípio fundamental da física, que diz que o efeito não precede a causa. Para fins ópticos, o conceito principal é da causalidade relativística, que determina que nenhum sinal pode se propagar em um meio a uma velocidade superior à velocidade da luz no vácuo. A causalidade indica que não existe nenhum espalhamento de luz antes da radiação incidente atingir o centro de espalhamento, cujo tamanho é finito. Com o auxílio da continuidade analítica do índice de refração no semiplano superior de frequência angular complexo, Kramers provou que o princípio da casualidade relativística permite o cálculo do índice de refração real do meio, a partir de um espectro de absorção. Posteriormente, Krönig demonstrou que a existência de uma relação de dispersão é necessária para a causalidade.^{19,65}

A equivalência entre a causalidade e a relação de dispersão e, portanto, a existência de uma estrita conexão entre as propriedades matemáticas de funções que descrevem a física nos domínios da frequência e de tempo, é dada pela teoria de Titchmarsh, formadas por três afirmações matematicamente equivalentes. Tomando $G(\omega)$ como uma função analítica e integrável quadrada ao longo do eixo real, tal como $G(\omega) \in L^2(-\infty, \infty)$, se $G(\omega)$ obedecer uma das condições, obedecerá todas as três.⁶⁵

1. Se $G(t)$ é o inverso da transformada de Fourier de $G(\omega)$, então, $G(t) = 0$, se $t < 0$. Isto significa que $G(\omega)$ é uma transformada casual.
2. $G(\omega) = \lim_{\omega' \rightarrow 0} G(\omega + i\omega')$ e $G(\omega + i\omega')$ é uma função analítica regular (holomorfo) se $\omega' > 0$.
3. A transformada de Hilbert une as partes real e a imaginária de $G(\omega)$ como,

$$\text{Re}\{G(\omega)\} = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}\{G(\omega')\}}{(\omega' - \omega)} d\omega'$$

$$\text{Im}\{G(\omega)\} = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}\{G(\omega')\}}{(\omega' - \omega)} d\omega'$$

onde P é o valor principal de Cauchy.⁶⁵

Desta forma, a causalidade de $G(t)$ juntamente com sua propriedade de ser uma função pertencente ao espaço de funções integráveis quadradas (L^2), admite-se que sua transformada de Fourier $G(\omega)$ é analítica no semiplano complexo superior de frequência angular e que as partes real e imaginária de $G(\omega)$ são dependentes entre si, conectadas por relações de dispersão.⁶⁵

Considerando o componente de polarização, $P^{(1)}$, como uma função real, temos,⁶⁵

$$\chi_{ij}^{(1)}(-\omega) = [\chi_{ij}^{(1)}(\omega)]^*$$

onde o subscrito “*” indica um complexo conjugado.

A equação χ implica que para toda $\omega \in \mathbb{R}$, tem-se as seguintes relações,⁶⁵

$$\operatorname{Re}\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega)\} = \operatorname{Re}\{\chi_{ij}^{(1)}(-\omega)\}$$

$$\operatorname{Im}\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega)\} = -\operatorname{Im}\{\chi_{ij}^{(1)}(-\omega)\}$$

Assim, finalmente tem-se a relação de Kramers-Krönig,⁶⁵

$$\operatorname{Re}\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega)\} = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \operatorname{Im}\{\chi_{ij}^{(1)}(-\omega)\}}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'$$

$$\operatorname{Im}\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega)\} = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\operatorname{Re}\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega)\}}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D'AGOSTINO, R. **Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers**. Academic Press Inc. San Diego. Estados Unidos. 1990.
- [2] YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. Academic Press Inc. San Diego. Estados Unidos. 1985.
- [3] SHRIVER, D.F; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 3ª ed. Bookman. Porto Alegre. Brasil. 2003
- [5] RANGEL, E.C. **Implantação Iônica em Filmes Finos Depositados por PECVD**. Tese de Doutorado em Física. Instituto de Física "Gleb Wataghin". Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. 1999.
- [6] KOBAYASHI, H; SHEN, M; BELL, A. T. **The Role of Halogens in the Plasma Polymerization of Hydrocarbons**. Journal of Macromolecular Science, Part A- Pure Applied Chemistry. vol. 8. p. 1345-1360, 1974.
- [7] MASCAGNI, D.B.T. **Estudo das Propriedades de Barreira de Filmes Depositados a Plasma Sobre a Liga de Alumínio 2024**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Campus Experimental de Sorocaba. 2009
- [8] ANDERS, A. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. John Wiley & Sons. Estados Unidos. 2000.
- [9] CHU, P.K; XUANYONG, L. **Biomaterials Fabrication and Processing Handbook**. CRC Press. Shanghai. China. 2008.

- [10] STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.** John Wiley & Sons. West Sussex. England. 2004.
- [11] SETTLE F. A. **Handobook of Instrumental Techiniques for Analytical Chemistry.** Prentice Hall. New Jersey. USA.1997.
- [12] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho.** 2ª ed. Ed UNESP. São Paulo. Brasil. 2008.
- [13] SODRÉ, U. **Transformada de Fourier.** Material Complementar. Curso de Ciência da Computação. 2003.
- [14] FREEDMAN R. A; YOUNG H.D .**Física IV-Óptica e Física Moderna-Sears e Zemansky.** 10ª ed. Editora Pearson . São Paulo. Brasil. 2004.
- [15] WANG, X; HARRIS,H; TEMKIN, H; GANGOPADHYAY, S; STRATHMAN, M.D; WEST, M. **Determination of Oscillator Strength of C-F Vibrations in Fluorinated Amorphous-Carbon Films by Infrared Spectroscopy.** Apllied Physics Letters. Vol. 78, p 3079-3081, Estados Unidos. 2001.
- [16] LANFORD, W.A; RAND, M.J. **The Hydrogen Content of Plasma-Deposited Silicon Nitride.** Journal of Applied Physic. Vol. 49, p.2473-2477. Estados Unidos. 1978.
- [17] MOTA, R.P. **Estudo do Processo de Deposição e das Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Poliméricos Preparados em Plasma de C₂H₂, C₂H₂-SF₆ e Hexametildisiloxano.** Tese de Doutorado em Física. Instituto de Física “Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. 1992.

- [18] SANTOS, A.F.S. **Determinação de Parâmetros Ópticos de Materiais por Análise de Kramers-Krönig de Espectros de Infravermelho.** Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” . Ilha Solteira. São Paulo. 2008.
- [19] TRASFERETTI, B.C. **Espectroscopia no Infravermelho: Obtenção e Interpretação de Espectros de Reflexão Especular e Constantes Dielétricas.** Tese de Doutorado em Química. 2002. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. 2002.
- [20] BORN, M; WOLF, E. **Principles of Optics.** 7^aed. Cambridge University Press. Londres. Inglaterra. 1999.
- [21] CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais.** 7^a ed. LTC. Rio de Janeiro.2008.
- [22] CISNEROS, J. **Optical Characterization of Dielectric and Semiconductor Thin Films by Use of Transmission Data.** Applied Optics. Vol.37. p. 5262-5270. 1998.
- [23] FREEMAN, E.C; PAUL, W. **Optical Constants of RF Sputtered Hydrogenated Amorphous Si.** Physical Review B. Vol. 20. p.716-728. 1979.
- [24] FREGOSI, L.L. **Perfilometria.** Monografia Para Conclusão de Disciplina de Medidas de Caracterização para Microeletrônica. Faculdade de engenharia elétrica- FEE. Pós-graduação em Microeletrônica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. São Paulo. s/d.

- [25] CAZES J . **Analytical Instrumentation Handbook**. 2ªed. Cap. 13.CRC Press. 2004
- [26] KLEIN, J.J. **O Estudo por Espectroscopia de Fotoelétrons da Camada Passiva em Aços Inoxidáveis Ferríticos e Austeníticos sob diferentes Tratamentos Superficiais**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. Paraná. 2005.
- [27] MICHÉL, M.D. **Propriedades Mecânicas e Fraturas Induzidas por Nanoindentação em Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado**. Tese de Doutorado em Física. Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná. Curitiba. Paraná. 2005.
- [28] PHARR, G. M.; OLIVER, W. C. **Measurement of Thin-Film Mechanical Properties Using Nanoindentation**. MRS Bulletin, v. 17, n. 7, p. 28-33, 1992.
- [29] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. **Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology**. Journal of Materials Research, v.19, p. 3-20, 2004.
- [30] THIESSEN, D.B; MAN, K.F. **The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook on CD-ROM**. Cap. 31. CRC Llc. CRC Press. 1999.
- [31] RANGEL, R.C.C. **Aplicação da Eletrocapilaridade na Manipulação de Microgotas**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus Experimental de Sorocaba. Sorocaba. São Paulo. 2008.

- [32] FREIRE Jr, F.L; MAIA DA COSTA, M.E.H; JACOBSON, L.G; FRANCESCHINI, D.F. **Film Growth and Relationship Between Microstructure and Mechanical Properties of a-C:H:F Films Deposited by PECVD.** Diamond and Related Materials. vol.10.p.125-131.2001.
- [33] JIN, S.B; LEE, J.S;CHOI, I.S;HAN, G.J. **High-Rate Deposition and Mechanical Properties of SiO_x Film at Low Temperature by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition With The Dual Frequencies Ultra High Frequency and High Frequency.** Thin Solid Films. vol. 519. p. 6334-6338. 2011.
- [34] LO, C.H; LIAO, K.S; GUZMAN, M; ROUESSAC, V; WEI, T.C; LEE, K. R; LAI, J.Y. **Effects of Surface Properties of Different Substrates on Fine Structure of Plasma-Polymerized SiOCH Films Prepared from Hexamethyldisiloxane (HMDSO).** Langmuir Article. v. 26. p. 17470-17476. 2010.
- [35] YOON, K; KIM, Y; PARK, J; SHIN, C.H; BAEK, S; JANG, J; IFTIQUAR, S.M; YI, J. **Preparation and Characterization of p-Type Hydrogenated Amorphous Silicon Oxide Film and Its Application to Solar Cell.** Journal of Non-Crystalline Solids. v. 357. p. 2826-2832.
- [36] MARTINU, L; POITRAS D. **Plasma Deposition of Optical Films and Coatings: A Review.** Journal of Vacuum Science and Technology. vol. 18. No.6. 2000.
- [37] DURRANT, S.F; MOTA, R.P; BICA de MORAES, M.A. **Plasma Polymerized Hexamethyldisiloxane: Discharge and Film Studies.** Vacuum. vol. 47. No. 2. p. 187-192. 1996.

- [38] MOTA, R.P; GALVÃO, D; DURRANT, S.F; BICA de MORAES, M.A; DANTAS, O. S; CANTÃO, M. **HMDSO Plasma Polymerization and Thin Film Optical Properties.** Thin Solid Films. vol. 270. p.109-113. 1995.
- [39] JACOBSON, L.G; FRANCESCHINI, D.F; AFANASYEV-CHARKIN, I.V; COOKE, D.W; DAEMEN, L.L; AVERITT, R.D; NASTASI, M. **Structural and Optical Characterization of Fluorinated Hydrogenated Silicon Carbide Films Deposited by Pulsed Glow Discharge.** Surface and Coatings Technology. vol. 200. p. 6079-6082. 2006.
- [40] LOPES, B.B; DAVANZO, C.U; SCHREINER, W; DURRANT, S.F. **Controlled Fluorination of a-C:F:H Films by PECVD of Ethylene-Hexafluorobenzene Mixtures.** Surface and Coatings Technology. vol. 203. p. 526-529. 2008.
- [41] HOZUMI, A; TAKAI, O. **Preparation of Ultra Water-Repellent Films by Microwave Plasma-Enhanced CVD.** Thin Solid Films. vol. 303. p. 222-225. 1997.
- [42] PARK, Y.B; RHEE, S.W. **Optoelectronic Properties of Fluorine-Doped Silicon Nitride Thin Films.** Journal of Non-Crystalline Solids. vol. 343. p. 33-38. 2004.
- [43] HUANG, C.C; HUANG, J.L; WANG, Y.L; JUANG, Y.D; HO, Y.S; HU, T.C. **Preparation of Low Leakage Current Fluorine-Doped Silicon-Oxycarbide by PECVD.** Journal of Physics and Chemistry of Solids. vol. 69. p. 742-746. 2008.
- [44] BENDAVID, A; MARTIN, P.J; RANDENIYA, L; ROHANIZADEH, R. **The Properties of Fluorine-Containing Diamond-Like Carbon Films Prepared**

by Pulsed DC Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition. Diamond and Related Materials. vol. 19. p. 1466-1471. 2010.

[45] HUANG, K.P; LIN, P; SHIH, H.C. **Structures and Properties of Fluorinated Amorphous Carbon Films.** Journal of Applied Physics. vol. 96. No.1. p. 354-360.2004.

[46] YOON, S.G; KANG, S.M; JUNG, W.S; KIM, H; KIM, S.-W; YOON, D.H. **Low Refraction Properties of F-doped SiOC:H Thin Films Prepared by PECVD.** Thin Solid Films. vol. 516. p. 1410-1413. 2008.

[47] EBIHARA, K; FUJISHIMA, T; KOJYO, D; MURATA, M. **Silicon Oxide Film Preparation by RF Plasma-Enhanced MOCVD Using Hexamethyldisiloxane.** Plasma Source Science and Technology. vol. 2. p. 14-17. 1993.

[48] OPPEDISANO, C; TAGLIAFERRO, A. **Relationship Between sp^2 Carbon Content and E_{04} Optical Gap in Amorphous Carbon-Based Materials.** Applied Physics Letters. vol.75. No.23. 1999.

[49] KIM, K; KWON, D; LEE, G.S. **Properties of Low Dielectric Constant Fluorinated Silicon Oxide Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.** Thin Solid Films. vol.332. p. 369-374. 1998.

[50] HAN, S.M; AYDIL, E .S. **Reasons for Lower Dielectric Constant of Fluorinated SiO_2 Films.** Journal of Applied Physics. vol. 83. No. 4. p. 2172-2178. 1998.

[51] BHUSARI, D.M; KUMBHAR, A.S; KSIHIRSAGAR, S.T. **Fluorine-Induced Suppression of Disorder Effects of Carbon in the**

Hydrogenated Amorphous Silicon-Carbon Alloy Thin Films. Journal of Applied Physics. vol. 77. No.1. p. 54-61. 1995.

[52] CICALA, G; CAPEZZUTO, P; BRUNO, G; SCHIAVULLI, L; AMATO, G.
Plasma Deposition of Amorphous SiC:H,F Alloys From SiF₄-CH₄-H₂ Mixtured Under Modulated Conditions. Journal of Applied Physics. vol. 79. No.11. p. 8856-8858. 1996.

[53] WENZEL, R.N **Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water.** Industrial and Engineering Chemistry. vol. 28. No. 8. p. 988-994. 1936.

[54] BHATT,S; PULPYTEL, J. KREMA, F; MAZANKOVA, V; AREFI-KHONSARI, F. **Porous Silicon & Titanium Dioxide Coatings Prepared by Atmospheric Pressure Plasma Jet Chemical Vapor Deposition Technique-A Novel Coating Technology for Photovoltaic Modules.** Journal of Nano- and Electron Physics. vol. 3. No.1.p. 1021-1034. 2011.

[55] STEFANO, Z; RICCARDI, C; ORLANDI, M; GRIMOLDI, E.
Characterization of SiO_xC_yH_z Thin Films Deposited by Low-Temperature PECVD. Vacuum. vol. 82. p.290-293. 2008.

[56] DURRANT, S.F; CASTRO, S.G.C; BOLÍVAR-MARTINEZ, L.E; GALVÃO, D.S; BICA de MORAES, M.A. **Stuctrural and Optical Properties of Amorphous Hydrogenated Fluorinated Carbon Films Produced by PECVD.** Thin Solid Films. vol. 304. p. 149-156. 1997.

[57] XIN, Y; GAN, Z.Q; FANG, L; NING, Z.Y; ZHENG, F.G; CHENG, S.H.
Structural Evolution of a-C:F:H Film Prepared by Microwave ECR CVD. Surface & Coatings Technology. vol. 149. p. 89-84. 2002.

- [58] AL-DALLAL, S; AREKAT, S; AL-ALAWI, S.M; ALJISHI, S; BANNAI, R. **Preparation, Structural and Optical Properties of Novel Hydrogenated and Fluorinated Amorphous Silicon-Sulfur Alloys.** Journal of Non-Crystalline Solids. vol. 198. p. 1072-1075. 1996.
- [59] SONG, H; YUAN, N.Z; YU, X. **Optical Properties of Fluorinated Carbon Films Prepared by Inductively Coupled Plasmas.** Thin Solid Films. vol. 489. p. 164-168. 2005.
- [60] CHOUDHURY, A.J; CHUTIA, J; KAKATI, H; BARVE, S.A; PAL, A.R; SARMA, N.S; CHOEDHURY, D; PATIL, D.S. **Studies of Radiofrequency Plasma Deposition of Hexamethyldisiloxane Films and Their Thermal Stability and Corrosion Resistance Behavior.** Vacuum. vol. 84. P. 1327-1333. 2010.
- [61] JANGJIAN, S.K; WANG, Y.L. **Bonding Configuration and Electrical Properties of Nitrogen and Fluorine Incorporated SiOC:H Thin Film Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.** Surface & Coatings Technology. vol. 200. p. 3140-3144. 2006.
- [62] HAKOVIRTA, M; HE, X.M; NASTASI, M. **Optical Properties of Fluorinated Diamond-Like Carbon Films Produced by Pulsed Glow Discharge Plasma Immersion Ion Processing.** Journal of Applied Physics. vol. 88. No. 3. p. 1456-1459. 2000.
- [63] ALONSO, J.C; BUCIO-DIAZ, X.M; ORTIZ, A; BENAMI, A; CHEANG-WONG, J.C; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L. **Fluorine Content of SiOF Films as Determined by IR Spectroscopy and Resonant Nuclear**

Reaction Analysis. Journal of Vacuum Science and Technology. vol.25. No. 3.p. 448-454. 2007.

[64] JANGJIAN, S.K; LIU, C,P; WANG, Y.L; HWANG, W.S; TSENG, W.T.
Thermal Stability and Bonding Configuration of Fluorine-Modified Low-k SiOC:H Composite Films. Thin Solid Films. vol. 469. p. 460-465.

[65] LUCARINI, V; SAARINEN, J.J; PEIPONEN, K.-E; VARTIAINEN, E.M.
Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research. Springer. Germany. 2005.

[66] VALENTINI,L; BRACA,E; KENNY, J.K; LOZZI, L.; SANTUCCI, S.
Relationship Between The Optical and Mechanical Properties of Fluorinated Amorphous Carbon Thin Films. Journal of Non-Crystalline Solids. vol. 201. p.153-159. 2001.