



Gil Capote Rodríguez

**Produção e Caracterização de Filmes
Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado
Depositados em Plasmas de Metano
Diluídos por Gases Nobres**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Física da PUC-Rio como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Fernando Lázaro Freire Jr.

**Rio de Janeiro
Setembro de 2003**



Gil Capote Rodríguez

**Produção e Caracterização de Filmes
Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado
Depositados em Plasmas de Metano
Diluídos por Gases Nobres**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior

Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho

UFF

Prof. Israel Jacob Rabin Baumvol

UFRGS

Prof. Sérgio Àlvaro de Souza Camargo Jr.

UFRJ

Prof. Vladimir Jesus Trava-Airoldi

INPE

Prof. Ney Augusto Dumont

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 23 de setembro de 2003

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Gil Capote Rodríguez

Graduou-se em Física na Faculdade de Física da Universidade Estatal de Sant Petersburg, Rússia, em 1985, obtendo o título de “*master of science*” em Física e Matemática. Trabalhou durante 15 anos no Centro de Estudos Aplicados ao Desenvolvimento Nuclear (CEADEN) na Havana, Cuba. Dirigiu e participou em projetos de pesquisas no CEADEN. Participou de diversos congressos na área de Física Nuclear e Física da Matéria Condensada em Cuba, no Brasil e em outros países. Publicou artigos científicos em diversos jornais internacionais. Atualmente pertence ao Laboratório de Revestimentos Protetores da PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Rodríguez, Gil Capote

Produção e Caracterização de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados em Plasmas de Metano Diluídos por Gases Nobres/ Gil Capote Rodríguez; orientador: Fernando Lázaro Freire Jr. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2003.

v., 181 f.: 96 il. ; 29,7 cm

1. Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Teses. 2. Carbono; 3. Filmes Finos; 4. Metano; 5. Gases Nobres; 6. Propriedades Mecânicas; 7. Microestrutura; 8. Plasma. I. Freire Jr., Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

Aos meus filhos, Gilito, Gretell e Ariel

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Fernando Lázaro Freire Jr., pela oportunidade de trabalho, pela sua orientação e incentivo, pelo profissionalismo, seriedade e pela amizade.

A minha esposa Martha Lissette, pelo amor e carinho de todas as horas, pela confiança, ajuda e compreensão.

Aos meus filhos, pela motivação.

Aos meus pais, pelo incentivo e carinho de todos os momentos.

A todos os professores do Departamento de Física, pelos conhecimentos adquiridos durante o doutorado.

Ao Dr. Luiz Jacobsohn, pelas medidas de dureza, pela ajuda brindada nos primeiros momentos e pela amizade.

Ao Prof. Rodrigo Prioli, pelas medidas de microscopia de força atômica e pela sua amizade.

Ao Prof. Zanatta, pelas medidas dos espectros Raman.

À Cássia, pela ajuda na preparação das amostras.

Aos funcionários do Laboratório Van de Graaff, Nélio, Sérgio, Luiz Alberto, Edson, Nestor, Nilton e Carlos Augusto, pela assistência prestada em todos os momentos.

A Tânia, a Giza e a Jorge pela atenção e ajuda.

Aos meus colegas do Laboratório Van de Graaff, pela amizade e ajuda brindada, em especial ao Marcelo pela sua ajuda e amizade.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos para a realização deste trabalho.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização desta tese.

Ao Brasil pela oportunidade.

Resumo

Rodríguez, Gil Capote; Freire Jr., Fernando Lázaro. **Produção e Caracterização de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado Depositados em Plasmas de Metano Diluídos por Gases Nobres**. Rio de Janeiro, 2003. 181p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho são apresentados os efeitos da diluição da atmosfera precursora de metano por três gases nobres (Ar, Ne e He) nas propriedades mecânicas e na microestrutura de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Tanto a influência da diluição da atmosfera precursora de metano (para $V_b = -350$ V), como da variação da tensão de autopolarização (V_b) são estudadas. A influência da temperatura do substrato também é estudada para três temperaturas do substrato (250 K, 300 K e 420 K) em filmes depositados em atmosferas de 100% CH₄ e 2% CH₄+98% Ar. Os filmes foram depositados utilizando a técnica de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD). As propriedades mecânicas e estruturais foram investigadas com o uso das técnicas nucleares (retroespalhamento Rutherford e detecção de íons de recuo elástico), espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica, medidas de ângulo de contacto, medidas de tensão interna (por perfilometria) e medidas da dureza (por nanoindentação). Os resultados obtidos mostraram que a diluição da atmosfera precursora de metano por gases nobres não induz modificações substanciais à microestrutura do filme ou às propriedades mecânicas. Pelo contrário, os resultados mostraram que tanto a composição, como a microestrutura e as propriedades mecânicas dos filmes são fortemente dependentes da energia de bombardeamento dos íons. Também foi observada uma dependência das propriedades mecânicas e estruturais dos filmes em função da temperatura do substrato. Resultados experimentais importantes e originais foram obtidos a partir da medida da rugosidade dos filmes usando microscopia de força atômica que sugerem uma transição nos mecanismos de formação dos filmes de a-C:H de predominantemente por adsorção/difusão para a predominância dos processos balísticos.

Palavras-chave

Carbono; filmes finos; metano; gases nobres; propriedades mecânicas; microestrutura; plasma.

Abstract

Rodríguez, Gil Capote; Freire Jr., Fernando Lázaro. **Production and Characterization of Hydrogenated Amorphous Carbon Thin Films Deposited in Methane Plasmas Diluted by Noble Gases.** Rio de Janeiro, 2003. 181p. PhD. These – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, the effects of the dilution of the precursor methane atmosphere by three noble gases (Ar, Ne and He) on the mechanical properties and the microstructure of hydrogenated amorphous carbon films (a-C:H) are presented. The influence of the precursor atmosphere (for $V_b = -350$ V) and the variation of the self-bias voltage (V_b) are studied. The influence of the substrate temperature also is studied for three temperatures 250 K, 300 K and 420 K for films deposited in atmospheres of 100% CH₄ and 2% CH₄ + 98% Ar. The films were deposited by Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition (PECVD). The mechanical and structural properties were investigated with the use of the nuclear techniques (Rutherford backscattering and elastic recoil detection analysis), infrared and Raman spectroscopies, atomic force microscopy, contact angle measurements, internal stress and hardness measurements. The results shown that the precursor atmosphere dilution by noble gases did not induce substantial modifications in the microstructure or in the mechanical properties of the films. On the other side, the results shown that the composition, the microstructure and the mechanical properties of the films are strongly dependent on the ion bombardment regime. The dependence of the mechanical and structural properties of the films as a function of the substrate temperature was also investigated. Experimental results had been obtained from the film roughness measurements using atomic force microscopy. These results suggest the transition from predominantly adsorption/diffusion mechanisms to the predominance of the ballistic processes in the formation mechanisms of the a-C:H films.

Keywords

Carbon; thin films; methane; noble gases; mechanical properties; microstructure; plasma

Sumário

1. Introdução	23
1.1. Carbono Amorfo Hidrogenado	23
1.2. Motivação e Objetivos	24
1.3. Estrutura da Tese	25
2. Carbono Amorfo Hidrogenado	27
2.1. Introdução	27
2.2. Mecanismos de Deposição dos Filmes de a-C:H	29
2.2.1. Mecanismo de Subimplantação Iônica	30
2.2.2. Mecanismo da Camada Absorvida	32
2.3. Estrutura Atômica do Carbono Amorfo	33
2.4. Efeitos da Diluição da Atmosfera Precursora de CH ₄ por Gases Nobres na Produção de Filmes de a-C:H	35
2.5. Efeitos da Temperatura do Substrato nos Filmes Depositados	42
3. Deposição e Caracterização dos Filmes	45
3.1. Introdução	45
3.2. Deposição dos Filmes	45
3.2.1. Deposição por PECVD	46
3.2.2. Sistema de Deposição	47
3.3. Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Filmes	53
3.3.1. Técnicas de Análise Química por Feixe de Íons (IBA)	53
3.3.1.1. Retroespalhamento Rutherford (RBS)	54
3.3.1.2. Análise por Detecção de Íons de Recuo Elástico (ERD)	57
3.3.2. Análise Estrutural dos Filmes	58
3.3.2.1. Espectroscopia Raman	58

3.3.2.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	62
3.3.3. Técnicas de caracterização da superfície dos filmes	64
3.3.3.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)	64
3.3.3.2. Ângulo de contato	66
3.3.4. Análise das Propriedades Mecânicas	68
3.3.4.1. Tensão Interna	68
3.3.4.2. Dureza	69
4. Diluição da Atmosfera de Metano por Gases Nobres	72
4.1. Introdução	72
4.2. Taxa de Deposição	72
4.3. Composição Química e Densidade Atômica	74
4.4. Análise Estrutural dos Filmes	78
4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho	78
4.4.2. Espectroscopia Raman	80
4.5. Propriedades Mecânicas	83
4.5.1. Tensão Interna	83
4.5.2. Dureza	84
4.6. Topografia e rugosidade	85
4.7. Considerações Finais	86
5. Influência da Tensão de Autopolarização	89
5.1. Introdução	89
5.2. Taxa de Deposição	89
5.3. Composição Química e Densidade Atômica	91
5.4. Análise Estrutural dos Filmes	93
5.4.1. Espectroscopia no Infravermelho	93
5.4.2. Espectroscopia Raman	105
5.5. Propriedades Mecânicas	111
5.5.1. Tensão Interna	111
5.5.2. Dureza	113
5.6. Ângulo de Contato	115

5.7. Considerações Finais	116
6. Efeito da Temperatura do Substrato	117
6.1. Introdução	117
6.2. Diluição da Atmosfera Precursora de Metano por Argônio	117
6.2.1. Taxa de Deposição	117
6.2.2. Composição Química e Densidade Atômica	120
6.2.3. Análise Estrutural dos Filmes	123
6.2.4. Propriedades Mecânicas dos Filmes	126
6.2.5. Ângulo de Contato	129
6.3. Influência da Tensão de Autopolarização	130
6.3.1. Taxa de Deposição	130
6.3.2. Composição Química e Densidade Atômica	134
6.3.3. Análise Estrutural dos Filmes	136
6.3.3.1. Espectroscopia no Infravermelho	136
6.3.3.2. Espectroscopia Raman	150
6.3.4. Propriedades Mecânicas	158
6.3.4.1. Tensão Interna	158
6.3.4.2. Dureza	159
6.3.5. Caracterização Superficial	161
6.3.5.1. Medida do Ângulo de Contato	161
6.3.5.2. Topografia e Rugosidade	162
7. Conclusões e Perspectivas	174
8. Referências Bibliográficas	177

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação esquemática das três formas de ligação do carbono.	28
Figura 2.2 - Diagrama de fase ternário mostrando os possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações sp^2 , sp^3 e de hidrogênio.	29
Figura 2.3 - Esquema dos diferentes processos envolvidos no mecanismo de crescimento dos filmes de a-C:H.	30
Figura 2.4 - Esquema do processo de densificação por subimplantação.	31
Figura 2.5 - Esquema das bases do modelo de subimplantação: a penetração direta, a penetração indireta ou por colisão com recuo (“ <i>knock-on</i> ”) dos átomos da superfície e a relaxação da região densificada.	32
Figura 2.6 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas do carbono amorfo.	34
Figura 2.7 - Esquema das possíveis estruturas que podem estar presentes no carbono amorfo: anéis grafiticos/aromáticos, cadeias olefínicas (=), tetraedros e ligações terminais com hidrogênio.	34
Figura 2.8 - Densidade de espécies radicais no final da região da descarga ($z = 4$ cm) em dependência da concentração de Ar.	39
Figura 3.1 - Sistema de deposição do Laboratório de Revestimentos Protetores da PUC-Rio.	48
Figura 3.2 - Sistema de esfriamento usando vapor de nitrogênio líquido.	49
Figura 3.3 - Montagem utilizada para aquecer os substratos: a) Resistência; b) Posição na câmara.	50

Figura 3.4 - Diferentes plasmas utilizados: a) 100% CH ₄ ; b) 2% CH ₄ + Ar; c) 2% CH ₄ + Ne e d) 2% CH ₄ + He.	52
Figura 3.5 - Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon do feixe de massa M ₁ por um átomo do alvo de massa M ₂ , com M ₂ >M ₁ .	55
Figura 3.6 - Espectro Raman de um filme de a-C:H obtido pela técnica de PECVD em um plasma de metano e V _b = -350 V.	59
Figura 3.7 - Modos vibracionais C-H que contribuem para o espectro de absorção infravermelho dos filmes de a-C:H. Os modos de uma mesma configuração estrutural, mas com simetria diferente, são conectados por linhas tracejadas.	64
Figura 3.8 - Esquema de detecção de deflexão de cantilever por meio de um feixe de laser.	66
Figura 3.9 - Esquema ilustrativo do ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida.	67
Figura 3.10 - Esquema do método padrão de indentação de filmes.	70
Figura 3.11 - Curva típica de carga-deslocamento.	71
Figura 4.1 - Taxa de deposição dos filmes a-C:H depositados com V _b = -350 V em função da pressão parcial de CH ₄ .	73
Figura 4.2 - Espectro de RBS de um filme depositado em uma atmosfera de 2% CH ₄ e 98% Ar e com V _b = -350 V.	75
Figura 4.3 - Espectro de ERD de um filme depositado em uma atmosfera de 2% CH ₄ e 98% Ar, com V _b = -350 V e 200 nm de espessura.	75
Figura 4.4 - Densidade atômica dos filmes em função da pressão parcial de metano para os três gases nobres estudados.	77
Figura 4.5 - Espectros de infravermelho dos filmes de a-C:H depositados com V _b = -350 V, obtidos com a atmosfera precursora de CH ₄ diluída com Ar (a); dependência da intensidade total de absorção em função da pressão parcial de	

CH ₄ (b). As pressões parciais de CH ₄ na atmosfera precursora são indicadas em (a).	79
Figura 4.6 - Espectros Raman obtidos dos filmes de a-C:H com $V_b = -350$ V: (a) depositados com pressões parciais de CH ₄ de 2, 50 e 100 % e atmosferas de CH ₄ /Ar; (b) para todas as misturas de gases utilizadas.	80
Figura 4.7 - Razão I_D/I_G em função da pressão parcial de metano.	81
Figura 4.8 - Posição e largura da banda G.	82
Figura 4.9 - Tensão interna dos filmes de a-C:H em função da pressão parcial de CH ₄ .	84
Figura 4.10 - Dureza dos filmes de a-C:H depositados com $V_b = -350$ V em função da pressão parcial de CH ₄ para as três atmosferas utilizadas.	85
Figura 4.11 - Rugosidade r.m.s. em função da concentração de CH ₄ nos filmes.	86
Figura 5.1 - Taxa de deposição dos filmes de a-C:H obtidos em função da tensão da autopolarização para metano puro e pressões parciais de CH ₄ de 2% em atmosferas precursoras de Ar/CH ₄ , Ne/CH ₄ e He/CH ₄ .	90
Figura 5.2 - Conteúdo de hidrogênio presente nos filmes em função de V_b para as quatro atmosferas precursoras utilizadas.	92
Figura 5.3 - Densidade atômica dos filmes em função de V_b para as quatro atmosferas precursoras utilizadas.	92
Figura 5.4 - Espectros de infravermelho normalizados pela espessura para filmes de a-C:H em função da tensão de autopolarização: 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ .	94
Figura 5.5 - Resultados da deconvolução dos espectros usando Gaussianas para atmosfera de 2% CH ₄ + 98% Ar: a) $V_b = -75$ V; b) $V_b = -200$ V. As bandas analisadas são identificadas.	96
Figura 5.6 - Resultados da deconvolução dos espectros usando Gaussianas para atmosfera de 2% CH ₄ + 98% Ar: a) $V_b = -350$ V; b) $V_b = -500$ V. As bandas analisadas são identificadas.	97

Figura 5.7 - Resultados da deconvolução dos espectros usando Gaussianas para atmosfera de 100% CH ₄ : a) $V_b = -75$ V; b) $V_b = -200$ V. As bandas analisadas são identificadas.	98
Figura 5.8 - Resultados da deconvolução dos espectros usando Gaussianas para atmosfera de 100% CH ₄ : a) $V_b = -350$ V; b) $V_b = -500$ V. As bandas analisadas são identificadas.	99
Figura 5.9 - Posição das bandas C-H do modo vibracional de estiramento em função da tensão de autopolarização: 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ .	100
Figura 5.10 - Larguras das bandas em função de V_b para filmes depositados com atmosfera de 2% CH ₄ + 98% Ar.	101
Figura 5.11 - Larguras das bandas em função de V_b para filmes depositados com atmosfera de 100% CH ₄ .	102
Figura 5.12 - Intensidades relativas das bandas em função de V_b para filmes depositados com atmosfera de 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ .	103
Figura 5.13 - Intensidade integrada das bandas do modo de estiramento em função de V_b para filmes depositados com atmosferas de 2% CH ₄ + 98% Ar e de 100% CH ₄ .	105
Figura 5.14 - Espectros Raman obtidos dos filmes depositados com pressão parcial de 2% CH ₄ + 98% Ar (a) e 100% CH ₄ (b) para diferentes tensões de autopolarização. As setas indicam a posição dos picos <i>D</i> e <i>G</i> .	106
Figura 5.15 - Espectros Raman obtidos dos filmes depositados com pressão parcial de 2% CH ₄ + 98% He (a) e 2% CH ₄ + 98% Ne (b) para diferentes tensões de autopolarização. As setas indicam a posição das bandas <i>D</i> e <i>G</i> .	107
Figura 5.16 - Ajuste de um espectro Raman de um filme depositado em atmosfera de 2% CH ₄ + 98% Ar e $V_b = -350$ V. As setas indicam as bandas <i>D</i> e <i>G</i> .	108
Figura 5.17 - Razão das intensidades das bandas <i>D</i> e <i>G</i> , I_D/I_G , em função de V_b para as quatro atmosferas precursoras utilizadas.	108

Figura 5.18 - Posição e largura da banda <i>G</i> em função de V_b para as quatro atmosferas precursoras utilizadas.	109
Figura 5.19 - Posição e largura da banda <i>D</i> em função de V_b para as quatro atmosferas precursoras utilizadas.	110
Figura 5.20 - Tensão interna dos filmes em função de V_b para os gases estudados.	113
Figura 5.21 - Dureza em função da tensão de autopolarização para pressões parciais de CH_4 de 2 e 100 % e misturas de (Ar, Ne, He)/metano.	114
Figura 5.22 - Dependência do ângulo de contato com V_b para os filmes depositados em atmosferas de 100% CH_4 e de 2% CH_4 + 98% Ar.	115
Figura 6.1 - Taxa de deposição dos filmes a-C:H depositados com $V_b = -350$ V a diferentes temperaturas do substrato em função da pressão parcial de CH_4 .	119
Figura 6.2 - Diagrama de Arrhenius da taxa de deposição dos filmes a-C:H depositados com $V_b = -350$ V para diferentes pressões parciais de CH_4 em função do inverso da temperatura do substrato.	119
Figura 6.3 - Conteúdo de hidrogênio presente nos filmes em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato.	121
Figura 6.4 - Micrografia ótica da superfície de um filme depositado com pressão parcial de metano de 2%, temperatura do substrato de 250 K e $V_b = -200$ V.	121
Figura 6.5 - Densidade atômica dos filmes em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato.	122
Figura 6.6 - Razão das intensidades das bandas <i>D</i> e <i>G</i> , I_D/I_G , em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato.	123
Figura 6.7 - Posição e largura da banda <i>G</i> em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato.	124
Figura 6.8 - Posição e largura da banda <i>D</i> em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato.	125

Figura 6.9 - Tensão interna dos filmes em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato.	128
Figura 6.10 - Dureza dos filmes em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato.	128
Figura 6.11 - Ângulo de contato dos filmes em função da pressão parcial de metano e da temperatura do substrato.	130
Figura 6.12 - Taxa de deposição em função da tensão da autopolarização e da temperatura do substrato para metano puro e pressão parcial de CH ₄ de 2% em atmosfera precursora Ar/CH ₄ .	132
Figura 6.13 - Diagramas de Arrhenius da taxa de deposição dos filmes a-C:H depositados em função de V_b para metano puro e pressão parcial de CH ₄ de 2% em atmosfera precursora Ar/CH ₄ em função do inverso da temperatura do substrato.	133
Figura 6.14 - Conteúdo de hidrogênio presente nos filmes em função de V_b e da temperatura para as duas atmosferas precursoras utilizadas.	135
Figura 6.15 - Densidade atômica dos filmes em função de V_b e da temperatura para as duas atmosferas utilizadas.	135
Figura 6.16 - Espectros de infravermelho de filmes depositados à baixa temperatura do substrato (LT) e em atmosferas de 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ em função de V_b .	137
Figura 6.17 - Espectros de infravermelho de filmes depositados à alta temperatura do substrato (HT) e em atmosferas de 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ em função de V_b .	138
Figura 6.18 - Posição das bandas C-H do modo vibracional de estiramento de filmes depositados à baixa temperatura do substrato (LT) e em atmosferas de 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ em função de V_b .	140
Figura 6.19 - Posição das bandas C-H do modo vibracional de estiramento de filmes depositados à alta temperatura do substrato (HT) e em atmosferas de 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ em função de V_b .	141

Figura 6.20 - Larguras das bandas de filmes depositados à baixa temperatura do substrato (LT) e em atmosferas de 2% CH ₄ + 98% Ar em função de V_b .	142
Figura 6.21 - Larguras das bandas de filmes depositados à baixa temperatura do substrato (LT) e em atmosferas de 100% CH ₄ em função de V_b .	143
Figura 6.22 - Larguras das bandas de filmes depositados à alta temperatura do substrato (HT) e em atmosferas de 2% CH ₄ + 98% Ar em função de V_b .	144
Figura 6.23 - Larguras das bandas de filmes depositados à alta temperatura do substrato (HT) e em atmosferas de 100% CH ₄ em função de V_b .	145
Figura 6.24 - Intensidades relativas das bandas de filmes depositados à baixa temperatura do substrato (LT) e em atmosferas de 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ em função de V_b .	147
Figura 6.25 - Intensidades relativas das bandas de filmes depositados à alta temperatura do substrato (HT) e em atmosferas de 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ em função de V_b .	148
Figura 6.26 - Intensidades integradas das bandas do modo de estiramento de filmes depositados à três temperaturas do substrato (LT, RT e HT) e em atmosferas de 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ em função de V_b .	149
Figura 6.27 - Espectros Raman obtidos dos filmes depositados com pressão parcial de 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ à baixa temperatura do substrato (LT) para diferentes tensões de autopolarização. As setas indicam a posição dos picos <i>D</i> e <i>G</i> .	151
Figura 6.28 - Espectros Raman obtidos dos filmes depositados com pressão parcial de 2% CH ₄ + 98% Ar e 100% CH ₄ à alta temperatura do substrato (HT) para diferentes tensões de autopolarização. As setas indicam a posição dos picos <i>D</i> e <i>G</i> .	152
Figura 6.29 - Razão das intensidades das bandas <i>D</i> e <i>G</i> , I_D/I_G , em função de V_b para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas: a) LT e RT; b) HT.	153

Figura 6.30 - Posição e largura da banda G em função de V_b para LT e RT do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas.	154
Figura 6.31 - Posição e largura da banda G em função de V_b para HT do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas.	155
Figura 6.32 - Posição e largura da banda D em função de V_b para LT e RT do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas.	156
Figura 6.33 - Posição e largura da banda D em função de V_b para HT do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas.	157
Figura 6.34 - Tensão interna dos filmes em função de V_b para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas.	160
Figura 6.35 - Dureza em função da tensão de autopolarização para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas.	160
Figura 6.36 - Ângulo de contato em função da tensão de autopolarização para as três temperaturas do substrato e as duas atmosferas precursoras utilizadas.	162
Figura 6.37 – Rugosidade dos filmes em função de V_b , da temperatura do substrato e da atmosfera precursora.	164
Figura 6.38 – Imagens topográficas obtidas por AFM nos filmes depositados com atmosfera de metano altamente diluída por argônio (98%) para $V_b = -75$ V e -500 V.	165
Figura 6.39 – Imagens topográficas obtidas por AFM nos filmes depositados com atmosfera de metano puro para $V_b = -75$ V e -500 V.	166
Figura 6.40 – Imagens topográficas obtidas por AFM nos filmes depositados com atmosferas de metano puro e altamente diluídas por Ar para a RT e HT e $V_b = -200$ V.	167

Figura 6.41 – Densidade do espectro de potência dos filmes depositados com atmosfera de 2% metano à RT e $V_b = -75$ V e -500 V.	169
Figura 6.42 – Densidade do espectro de potência dos filmes depositados com atmosfera de metano puro à RT e $V_b = -75$ V e -500 V.	170
Figura 6.43 – Densidade do espectro de potência dos filmes depositados com atmosfera de metano puro à HT e $V_b = -100$ V e -500 V.	171
Figura 6.44 – Expoente de rugosidade em função da tensão de autopolarização para as três condições estudadas: 2% CH ₄ RT; 100% CH ₄ RT e 100% CH ₄ HT.	172

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Valores da potência em função da V_b para cada gás utilizado.	51
Tabela 3.2 - Modos vibracionais de estiramento (“ <i>stretching</i> ”) das ligações CH_n .	63
Tabela 4.1 - Composição química dos filmes depositados com $V_b = -350$ V em função da pressão parcial de CH_4 na atmosfera precursora. Os erros experimentais na determinação de cada concentração elementar são aproximadamente de 10 %.	77
Tabela 4.2 - Composição química, taxa de deposição e densidade atômica dos filmes depositados com $V_b = -350$ V em função do fluxo total de gás para uma pressão parcial fixa de 5% de CH_4 e 95% de Ar.	78