

4 Diluição da Atmosfera de Metano por Gases Nobres

4.1. Introdução

Neste Capítulo são apresentados os resultados obtidos no estudo da influência da diluição da atmosfera precursora de metano por gases nobres. Atmosferas de CH₄ puro, assim como de Ar/CH₄, Ne/CH₄ e He/CH₄ foram utilizadas neste estudo. O efeito de mudar a pressão parcial de CH₄ entre 1 e 100% foi investigado para uma tensão de autopolarização fixa, $V_b = -350$ V. A variação do fluxo total de gases, que foi variado de 10 a 70 sccm, também foi investigada para os filmes depositados com uma pressão parcial de CH₄ de 5%, utilizando a mistura de Ar/CH₄ e $V_b = -350$ V. A composição química, as propriedades mecânicas e estruturais dos filmes de a-C:H obtidos utilizando a técnica de deposição de r.f. PECVD foram determinadas utilizando os diferentes métodos descritos no Capítulo 3.

4.2. Taxa de Deposição

A taxa de deposição dos filmes foi determinada através de medidas de perfilometria, dividindo-se a espessura do filme pelo tempo de deposição. Ao se fixar o substrato com os grampos de fixação no catodo, teve-se o cuidado de cobrir uma região do substrato com este grampo. Com isso, uma região do substrato não foi recoberta com os filmes. Com o perfilômetro pode-se então medir o degrau formado entre a região do substrato sem filme depositado e do substrato com o filme depositado.

A Figura 4.1 mostra a taxa de deposição dos filmes em função da pressão parcial de CH₄ para cada um dos três gases nobres utilizados (Ar, Ne e He). Os filmes foram depositados com uma pressão de 13 Pa e $V_b = -350$ V. Um

decréscimo de um fator ~ 10 é observado enquanto o conteúdo de CH_4 na atmosfera precursora diminui de 100 até 1 %. O mesmo comportamento é observado para a diluição dos três gases. É importante notar que a potência do plasma permaneceu constante em aproximadamente 30 W, independentemente da mistura dos gases empregada. Em outros trabalhos reportou-se a mesma tendência para a taxa de deposição [30,74]. Para a tensão de autopolarização empregada (-350 V), o rendimento de erosão do carbono devido ao bombardeio com íons de Ar^+ é pequeno, aproximadamente 0,05 atom/íon [75]. Além disso, a erosão do hidrogênio devido à corrosão química do carbono ocorre principalmente a altas temperaturas do substrato ($T_s > 400$ K) [76]. A diminuição da taxa de deposição é pronunciada para pressões parciais de CH_4 mais baixas, especialmente abaixo de 10 % de pressão parcial de CH_4 , o que sugere a possibilidade da mudança das espécies estruturais do filme nestas condições específicas.

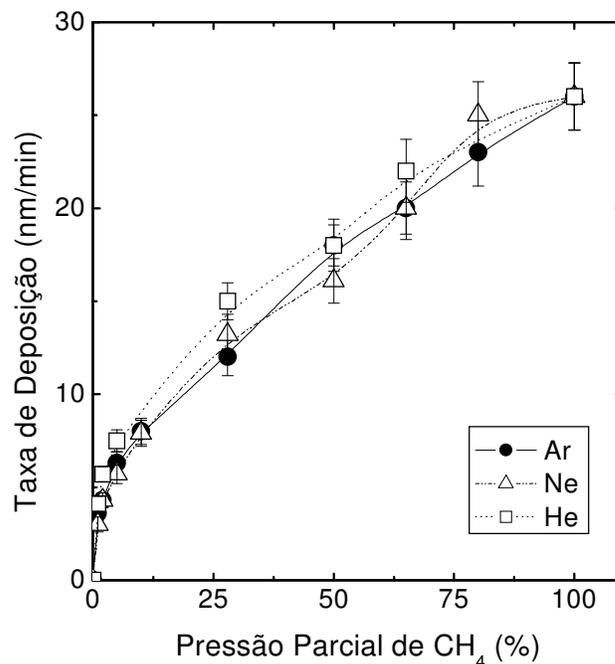


Figura 4.1 – Taxa de deposição dos filmes a-C:H depositados com $V_b = -350$ V em função da pressão parcial de CH_4 .

4.3. Composição Química e Densidade Atômica

A composição química dos filmes foi determinada utilizando-se as técnicas de análise por feixe de íons (IBA), RBS e ERD, empregando feixes de He^+ fornecidos pelo acelerador Van de Graaff de 4 MV instalado no Departamento de Física da PUC-Rio. A técnica RBS foi empregada para determinar o conteúdo de carbono, assim como para identificar a presença de argônio e/ou outra possível contaminação nos filmes. A técnica de ERD foi empregada para quantificar a presença de hidrogênio nos filmes usando um feixe de He^+ com 2,2 MeV de energia. A densidade atômica foi determinada combinando a densidade atômica por unidade de área fornecida por IBA e pela espessura obtida pelo perfilometro. Nas Figuras 4.2 e 4.3 são mostrados espectros de RBS e de ERD obtidos em um filme depositado em uma atmosfera de 2% CH_4 e 98% Ar e com $V_b = -350$ V, respectivamente.

No espectro de RBS estão indicadas com setas as posições dos elementos químicos quando na superfície do filme e que são detectados pela técnica. Pode-se observar a presença de carbono, de argônio e de cobre na composição desse filme, assim como o silício do substrato. Um detector do tipo barreira de superfície de 25 mm^2 de área ativa, conectado à eletrônica de amplificação e a um multicanal, permitem medir a energia das partículas retro-espalhadas. O detector foi posicionado em um ângulo de 165° com relação ao feixe incidente. Para a calibração em energia do multicanal utilizaram-se amostras de referência de óxido de silício (SiO_2), carbono e alumínio. Para as simulações foi utilizado o programa de computador RUMP [46,47].

O espectro de ERD mostra um único pico, cuja largura vai depender da espessura do filme. A análise quantitativa de hidrogênio se realiza de forma relativa, sendo a altura do pico do filme comparada com a altura do pico de um padrão de silício amorfo hidrogenado calibrado previamente com a reação nuclear de ^{15}N , fornecido pelo Laboratório Nacional de Legnaro, Itália. Foram empregados feixes de baixa intensidade para reduzir a perda de hidrogênio durante a análise.

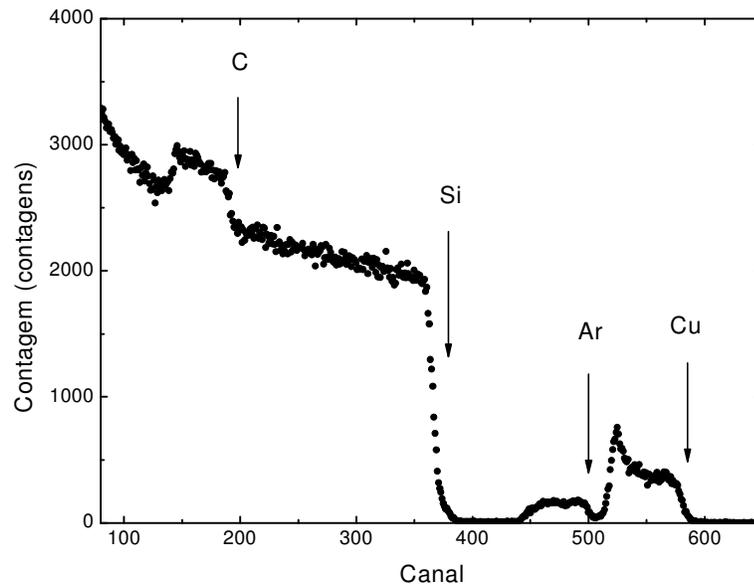


Figura 4.2 – Espectro de RBS de um filme depositado em uma atmosfera de 2% CH₄ e 98% Ar e com $V_b = -350$ V.

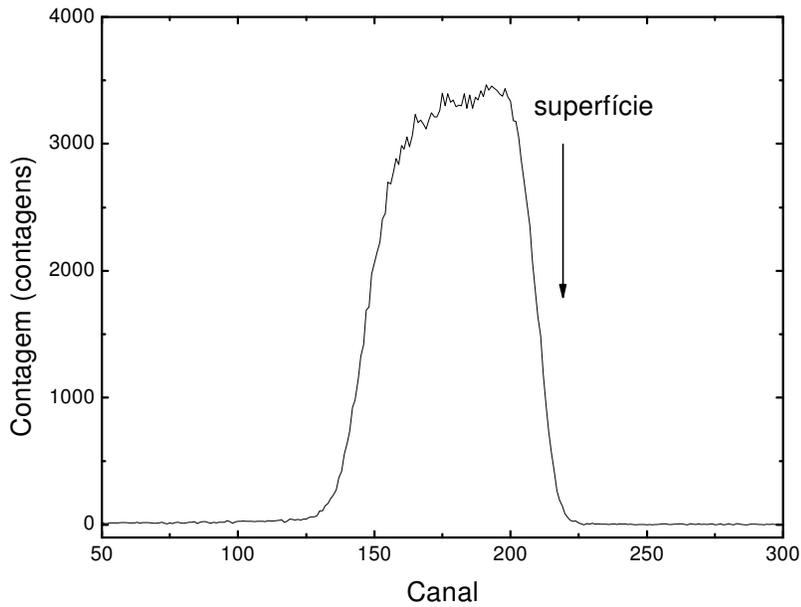


Figura 4.3 – Espectro de ERD de um filme depositado em uma atmosfera de 2% CH₄ e 98% Ar, com $V_b = -350$ V e 200 nm de espessura.

A composição química dos filmes é apresentada na Tabela 4.1 em função da pressão parcial de CH₄ para os três gases nobres estudados. Para o caso da atmosfera de Ar/CH₄, uma tendência para uma diminuição do conteúdo de hidrogênio, também reportada anteriormente [23], e um aumento do conteúdo de Ar incorporado nos filmes é observado para filmes depositados a pequenas pressões parciais de CH₄. Quando a atmosfera precursora é diluída com Ne e He, não se observam mudanças na concentração de H nos filmes, permanecendo constante em aproximadamente 20 at.%. Em algumas poucas amostras uma pequena contaminação com cobre foi observada, sempre menor que 2 at.%. Essas pequenas quantidades de cobre presentes em alguns filmes são devido à erosão da superfície do catodo, produto do bombardeamento dos íons do plasma.

Na Figura 4.4 são mostrados os valores obtidos da densidade atômica para os três gases nobres estudados. O valor da densidade atômica é constante independentemente da relação gás nobre/metano. Para a atmosfera precursora de Ar/CH₄ os resultados obtidos são o valor típico reportado na literatura para filmes de a-C:H tipo diamante, $1,4 \times 10^{23}$ at./cm³ [50, 77-79]. Para as atmosferas precursoras diluídas com Ne e He obteve-se um valor de densidade atômica ligeiramente menor, $1,3 \times 10^{23}$ at./cm³, mas o mesmo se encontra dentro dos erros experimentais de nossas medidas da densidade que foram de aproximadamente 15%. Nesse sentido, a densidade dos filmes de a-C:H depositados pela decomposição do plasma de misturas de CH₄-Ar, também apresenta um comportamento constante em função da pressão parcial de CH₄ [23]. Um aumento de aproximadamente 15% para pressões parciais de CH₄ mais elevadas foi relatado por Valentini e colaboradores [29]. Essa pequena variação está dentro dos erros experimentais de nossas medidas da densidade.

Além do efeito da diluição da atmosfera precursora com gases nobres, a influência do fluxo total do gás foi investigada para uma pressão parcial fixa de 5% de CH₄ e 95% de Ar. O fluxo de gases foi variado entre 10-70 sccm. A composição química, a taxa de deposição e a densidade dos filmes obtidos são apresentadas na Tabela 4.2. Da tabela pode-se observar que não foi encontrada nenhuma dependência, mantendo-se constantes tanto os valores do conteúdo de hidrogênio, como da densidade atômica dos filmes. A taxa de deposição dos filmes de a-C:H teve pouca variação com o fluxo do gás entre 10-70 sccm.

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 %.

P_{CH_4} (%)	Ar/ CH_4 (at.%)			Ne/ CH_4 (at.%)		He/ CH_4 (at.%)	
	C	H	Ar	C	H	C	H
1	80	17	3	81	19	80	18
2	82	16	2	80	20	80	20
5	82	16	2	82	18	81	19
10	83	16	1	79	20	80	20
28	83	16	1	81	19	81	19
50	82	18	-	80	20	80	20
65	82	18	-	80	20	80	20
100	80	20	-	80	20	80	20

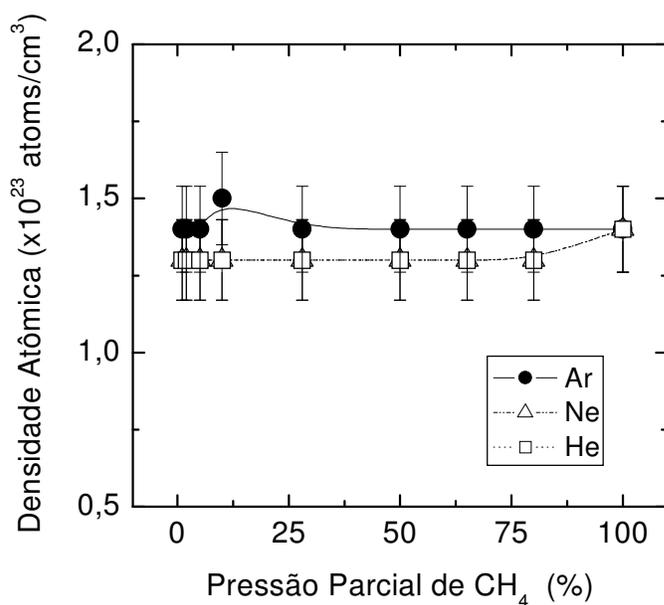


Figura 4.4 - Densidade atômica dos filmes em função da pressão parcial de metano para os três gases nobres estudados.

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.

Fluxo (sccm)	Composição (at.%)			Taxa de deposição (nm/min)	Densidade (10^{23} at./cm ³)
	C	H	Ar		
10	80	18	2	6,7	1,4
25	81	17	2	6,8	1,4
50	82	16	2	7,3	1,4
70	82	17	1	7,4	1,4

4.4. Análise Estrutural dos Filmes

4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho

As ligações químicas envolvendo C e H foram investigadas usando a espectroscopia de transmissão no infravermelho. Na Figura 4.5 (a) se mostram espectros de infravermelho dos filmes de a-C:H depositados com $V_b = -350$ V obtidos para a atmosfera precursora de CH_4 diluída com Ar. Os espectros mostrados na Figura 4.5 (a), que correspondem a 2, 50 e 100% de CH_4 na atmosfera precursora, revelaram a presença de uma banda larga na região de $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ devido às ligações CH_n do modo vibracional de estiramento. Um ligeiro aumento da intensidade total da absorção da banda de CH_n com o aumento da pressão parcial de CH_4 foi observado (ver Figura 4.5 (b)). Esse aumento da quantidade de hidrogênio ligado concorda com o ligeiro incremento do conteúdo total de hidrogênio nos filmes, tal como foi revelado pelas medidas de IBA.

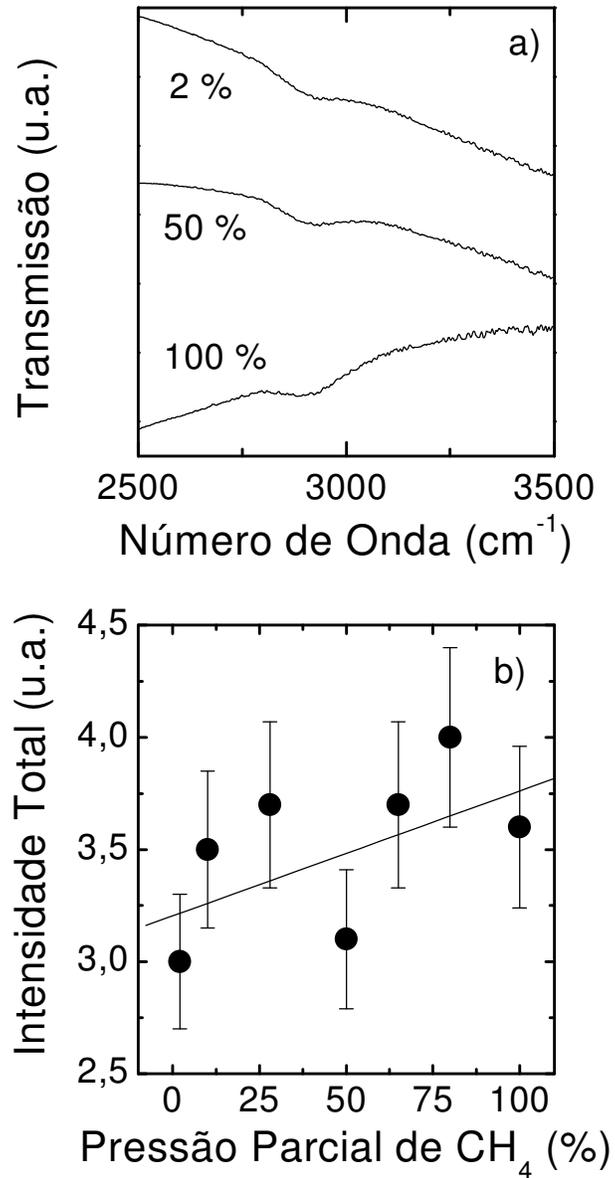


Figura 4.5 - Espectros de infravermelho dos filmes de a-C:H depositados com $V_b = -350$ V, obtidos com a atmosfera precursora de CH₄ diluída com Ar (a); dependência da intensidade total de absorção em função da pressão parcial de CH₄ (b). As pressões parciais de CH₄ na atmosfera precursora são indicadas em (a).

4.4.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

A investigação estrutural dos filmes foi levada a cabo por meio da espectroscopia Raman. Os espectros Raman obtidos dos filmes de a-C:H depositados com pressões parciais de CH₄ de 2, 50 e 100% e as quatro misturas de gases utilizadas são apresentadas na Figura 4.6. Os espectros são típicos de filmes de a-C:H com as bandas *D* e *G* na região entre 1200-1600 cm⁻¹. Da Figura 4.6 pode ser observado que os espectros obtidos não apresentam variações significativas, tanto para variações da mistura de gases, como para a diluição da atmosfera de metano com 98% dos diferentes gases nobres estudados (Ar, Ne e He).

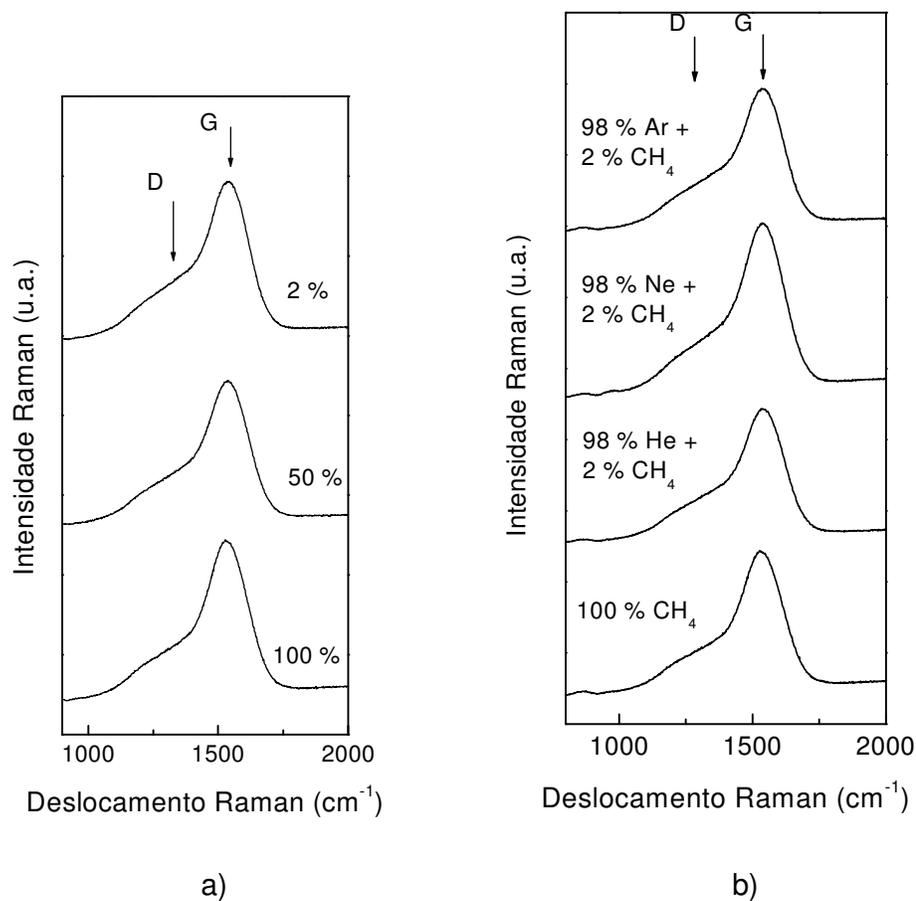


Figura 4.6 - Espectros Raman obtidos dos filmes de a-C:H com $V_b = -350$ V: (a) depositados com pressões parciais de CH₄ de 2, 50 e 100 % e atmosferas de CH₄/Ar; (b) para todas as misturas de gases utilizadas.

Os espectros foram ajustados por meio de duas Gaussianas e por um polinômio para eliminação da linha de base. Através desse procedimento, as posições e as larguras das bandas D e G foram determinadas, assim como a razão I_D/I_G .

A razão das intensidades, I_D/I_G , e a posição e largura das bandas D e G , foram obtidas e são apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente. Pequenas variações destas quantidades foram observadas para a atmosfera de Ar/CH₄, sendo maior a dependência observada para as atmosferas de Ne/CH₄ e He/CH₄. Em acordo com trabalhos precedentes [22,29], uma clara tendência ao aumento da razão I_D/I_G e um deslocamento para maiores frequências na posição da banda G para pressões parciais elevadas de Ar foram encontrados. De acordo com Dillon e colaboradores [49], estes resultados indicam um aumento do número e/ou do tamanho dos domínios sp^2 . A ligeira redução do conteúdo de hidrogênio ligado para pressões parciais mais baixas de CH₄ pode explicar este comportamento desde que o hidrogênio ligado age como um radical terminal, inibindo o crescimento de aglomerados de sp^2 .

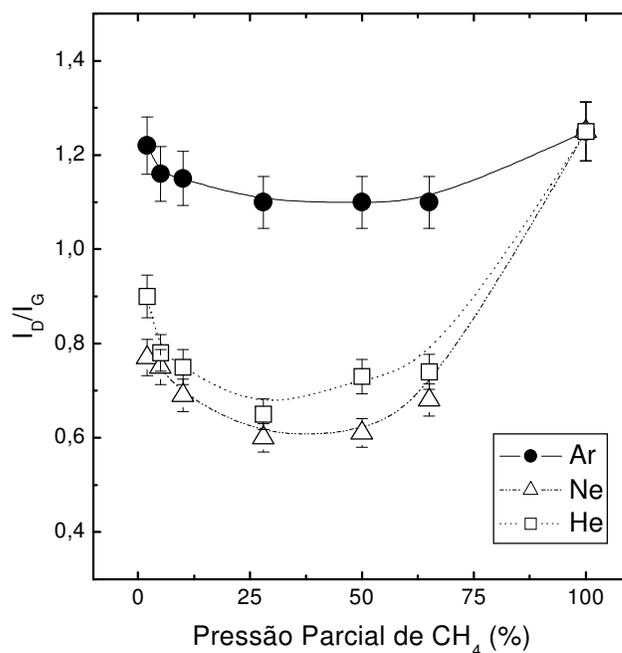


Figura 4.7 - Razão I_D/I_G em função da pressão parcial de metano.

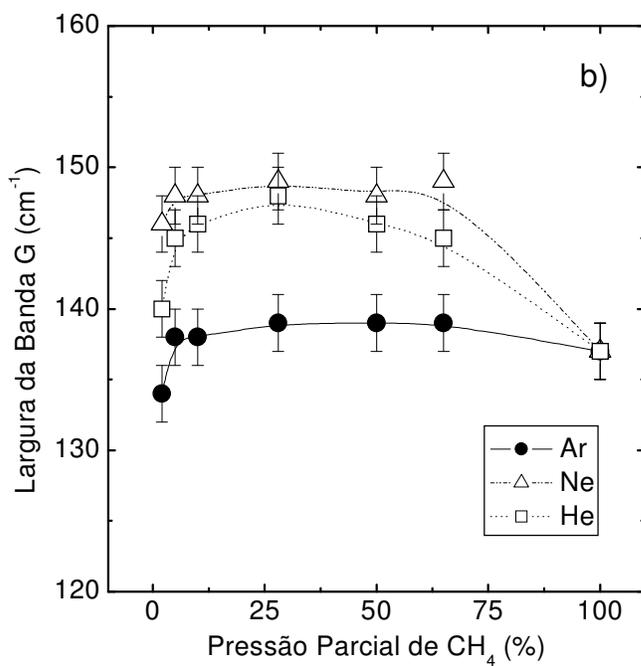
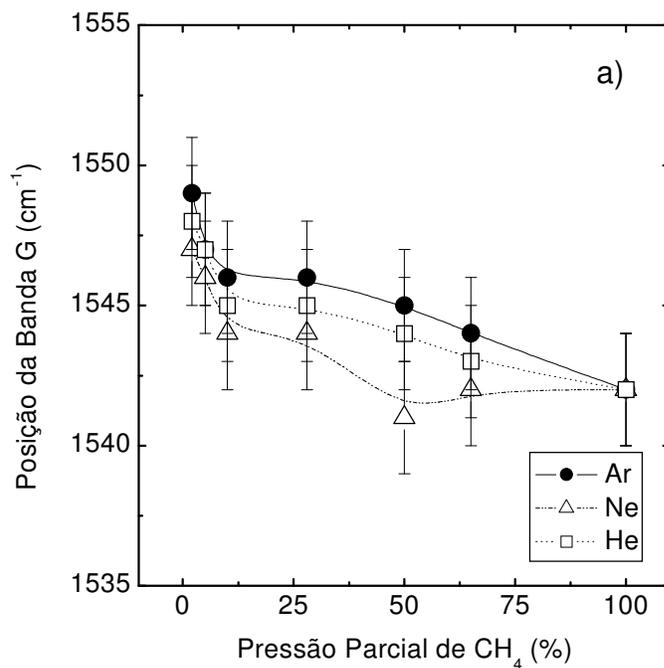


Figura 4.8 – Posição (a) e largura (b) da banda G.

4.5. Propriedades Mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas dos filmes de a-C:H é importante devido ao uso destes materiais como revestimentos protetores. Elas estão relacionadas com o bombardeamento sofrido pelos filmes durante a deposição. A tensão interna é importante pelo fato de que a alta tensão leva à delaminação de filmes espessos. Por sua vez, a dureza é muito importante para as aplicações destes filmes como revestimentos protetores. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para a tensão interna e a dureza destes filmes.

4.5.1. Tensão Interna

A tensão interna dos filmes foi obtida pela medida da mudança de curvatura do substrato induzida pela tensão do filme, tal como foi descrito no Capítulo 3.

Na Figura 4.9 são apresentados os resultados obtidos nas determinações da tensão interna nos filmes. Os filmes apresentam uma tensão interna compressiva aproximada de $2,5 \pm 0,5$ GPa, que permanece constante em quase todo intervalo das pressões parciais de gás nobre/CH₄ investigadas. Somente se observa uma ligeira diminuição dos valores da tensão para pressões parciais de CH₄ menores a 10%. Em particular, a incorporação de átomos de Ar na rede amorfa parece não induzir nenhuma mudança observável na tensão dos filmes. Além disso, em filmes de a-C:H depositados em misturas de CH₄/Ar, a variação máxima da tensão reportada em outros trabalhos é aproximadamente de 0,5 GPa [22,23], o que está compatível com nossos erros experimentais.

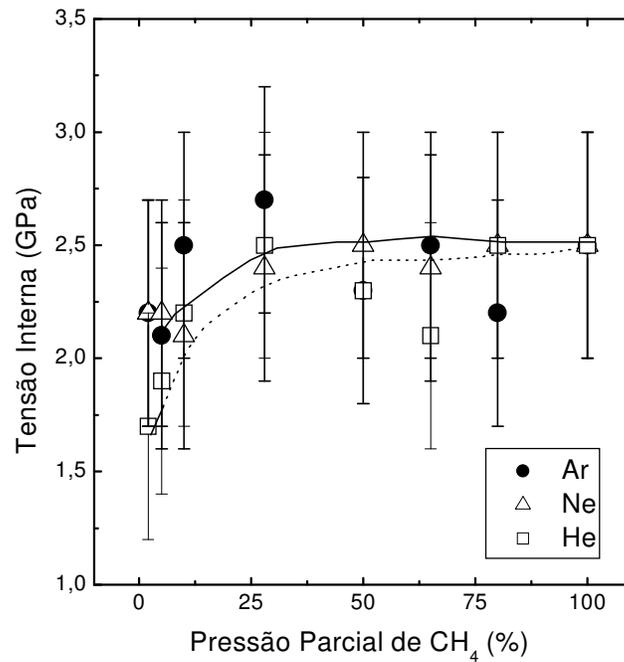


Figura 4.9 – Tensão interna dos filmes de a-C:H em função da pressão parcial de CH₄.

4.5.2. Dureza

As medidas da dureza dos filmes de a-C:H foram realizadas utilizando um nanoindentador. Seis indentações independentes foram realizadas em cada amostra em pontos diferentes. Somente os dados obtidos das penetrações rasas ($\leq 10\text{-}20\%$ da espessura do filme) foram considerados e analisados pelo método de Oliver e Pharr [73].

A Figura 4.10 mostra o comportamento da nanodureza dos filmes de a-C:H em função da pressão parcial de CH₄ para as três atmosferas precursoras utilizadas. As curvas apresentam um comportamento similar, sendo o valor da nanodureza mais elevado para os filmes depositados em uma atmosfera pura do metano e diminuem consideravelmente para pressões parciais de CH₄ menores a 25 %. Os valores da nanodureza determinados são semelhantes aos determinados

por Sun e colaboradores, embora eles tenham relatado um máximo da dureza para uma pressão parcial de CH_4 de 80 % [22].

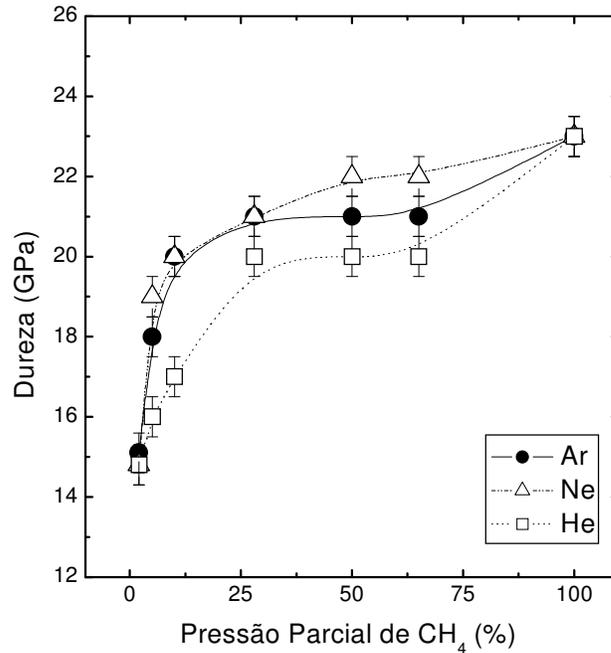


Figura 4.10 - Dureza dos filmes de a-C:H depositados com $V_b = -350$ V em função da pressão parcial de CH_4 para as três atmosferas utilizadas.

4.6. Topografia e Rugosidade

A topografia dos filmes foi investigada por de AFM. As medidas de rugosidade foram efetuadas fazendo-se imagens da topografia da superfície em áreas de 100 nm x 100 nm e foi calculada a rugosidade r.m.s. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.11 e mostram que os filmes apresentam um valor médio da rugosidade r.m.s. da superfície de 0,23 nm, o qual não depende da pressão parcial de CH_4 . Este valor tem razoável concordância com o reportado por Sun e colaboradores para filmes de a-C:H depositados em atmosferas de metano

puro [22]. Entretanto, eles reportaram uma redução contínua da rugosidade com a diluição progressiva com gases nobres, que chegou a um fator de ~ 2 para uma atmosfera de 50% de CH_4 [22]. Contrariamente, embora não forneceram valores numéricos, Valentini e colaboradores reportaram um aumento da rugosidade quando a diluição de Ar aumenta [29].

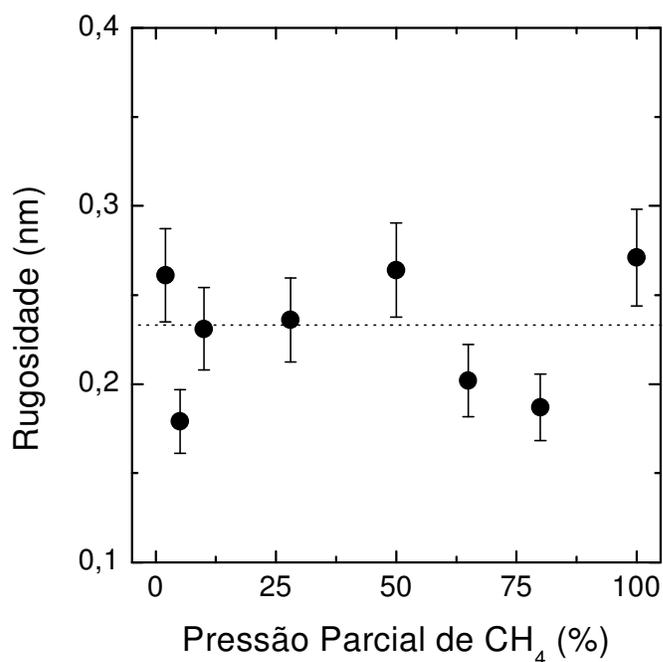


Figura 4.11 – Rugosidade r.m.s. em função da concentração de CH_4 nos filmes.

4.7. Considerações Finais

O mecanismo de crescimento dos filmes de a-C:H usualmente aceito é devido à ligação dos radicais CH_3 aos sítios ativos na superfície do filme. De acordo com as simulações de computador reportadas por Riccardi e colaboradores, isto poderia mudar nas condições de diluição elevada de CH_4 por

Ar desde que o C_2 poderia tornar-se bloco estrutural do filme porque seria a espécie neutra mais provável na fase do gás [1].

Os resultados reportados neste trabalho indicam que, se este fosse o caso, esta mudança não induz modificações substanciais à microestrutura do filme ou às propriedades mecânicas. De fato, somente a taxa de deposição mostra uma forte dependência com a diluição da atmosfera precursora de metano por gases nobres. Variações pequenas no comportamento dos espectros Raman e de infravermelho, da densidade e da nanodureza são observadas enquanto a pressão parcial de CH_4 varia. As únicas diferenças observadas que poderiam ser atribuídas a esta mudança do mecanismo de crescimento do filme são uma diminuição não-linear da taxa de deposição e uma incorporação menor de hidrogênio na estrutura para maiores pressões parciais de Ar.

Em termos do bombardeio iônico durante o crescimento do filme, nossos resultados forneceram evidências de que a diluição da atmosfera de CH_4 por gases nobres é de importância secundária. A fim de avaliar a eficácia do bombardeio devido aos íons do plasma no filme crescente, nós tivemos em consideração a transferência de momento dos íons incidentes a um átomo de C na superfície. Em um plasma r.f. de CH_4 capacitivamente acoplado o íon mais abundante é CH_3^+ [80] e no plasma de argônio é o íon de Ar^+ . De acordo com cálculos mecânicos simples e tendo em consideração a energia compartilhada entre os constituintes do íon na fragmentação, a energia máxima transferida a um átomo de C por CH_3^+ é 80% da energia inicial, quando no caso do bombardeio de Ar^+ e He^+ os mesmos argumentos mecânicos fornecem valores máximos de 71 % e 75%, respectivamente. A pequena diferença entre estes valores pode explicar porque todos os filmes são tipo diamante com variações pequenas em suas propriedades mesmo com as grandes variações das pressões parciais que foram empregadas.

No caso do bombardeio de Ne^+ , os cálculos mecânicos fornecem um valor máximo de 94%. Este valor apresenta uma diferença maior com relação aos obtidos para os outros íons. Nossos resultados somente apresentam um pequeno incremento na nanodureza obtida nos filmes depositados em atmosferas de CH_4 -Ne, ao passo que Sun e colaboradores [22] tinham observado mudanças importantes nas propriedades óticas e mecânicas dos filmes quando a atmosfera de metano tinha sido diluída com Ne. Essas diferenças observadas entre os resultados obtidos por Sun e colaboradores e nossos resultados podem ser devido às

condições de deposição utilizadas em cada trabalho. Enquanto eles utilizaram um fluxo e uma pressão total de gases de 20 sccm e 50 mTorr, respectivamente, e uma tensão de autopolarização de -250 V, no nosso trabalho foram usados um fluxo e uma pressão total de gases de 50 sccm e 0,1 Torr, respectivamente, e uma $V_b = -350$ V, o que provavelmente ao diminuir o livre caminho médio dos íons, fazendo com que diferenças cinemáticas em colisões íon-átomo sejam reduzidas.