

7 Conclusões e Perspectivas

O mecanismo de crescimento dos filmes de a-C:H usualmente aceito é atribuído à ligação dos radicais CH_3 aos sítios ativos na superfície do filme. Uma diluição elevada da atmosfera precursora de CH_4 por Ar poderia mudar este mecanismo, já 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 relatados neste trabalho indicam que, se este fosse o caso, esta mudança não induz modificações substanciais à microestrutura do filme ou às suas 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 entre 2 e 100%.

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 em crescimento, nós consideramos 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 com 98% 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. Entretanto, nossos resultados somente apresentam

um pequeno incremento na nanodureza obtida nos filmes depositados em atmosferas de $\text{CH}_4\text{-Ne}$.

Os resultados obtidos de uma série de filmes preparados com diferentes tensões de autopolarização, mostram claramente que a composição, a microestrutura e as propriedades mecânicas dos filmes são fortemente dependentes da energia de bombardeamento dos íons. Em plasmas com poucas colisões, os íons são extraídos e acelerados ao longo da bainha do plasma e atingem o filme em crescimento com uma distribuição de energia localizada em $E = eV_b$. Em nosso caso, a pressão de trabalho foi de 13 Pa que corresponde a um caminho livre médio, λ , para íons de Ar^+ de 0,08 cm [83]. Estimamos o comprimento da bainha do plasma, d , em aproximadamente 0,1 cm. Diversos trabalhos mostraram que quando $\lambda = d$, cerca de 40% dos íons não sofrem nenhuma colisão quando cruzam a bainha do plasma e alcançam a superfície do filme com energia completa de eV_b [84,85]. Isso explica porque as relativamente elevadas pressões de trabalho usadas em nosso trabalho não foram suficientes para suprimir o efeito de mudar a tensão de autopolarização, apesar de, certamente a distribuição de energia dos íons ser muito mais complexa do que $E = eV_b$.

As modificações estruturais de filmes a-C:H em função da temperatura do substrato foram estudadas para três temperaturas do substrato: temperatura ambiente (300 K), esfriando o substrato (250 K) e esquentando o substrato (420 K). Para as três temperaturas assinaladas foi realizado o estudo da influência da diluição da atmosfera precursora de metano por argônio. O efeito da mudança da pressão parcial de CH_4 entre 2 e 100 % foi investigado para uma tensão de autopolarização fixa, $V_b = -350$ V. A tensão de autopolarização foi variada no intervalo de -50 a -500 V para duas pressões parciais extremas de CH_4 , 2 e 100%.

Dos resultados obtidos foi possível observar que a taxa de deposição depende fortemente da temperatura do substrato, concordando qualitativamente com o modelo da camada adsorvida [21]. Os filmes depositados à baixa temperatura do substrato apresentam características poliméricas, reveladas pelo alto conteúdo de hidrogênio, a baixa densidade, nanodureza e tensão interna compressiva. Também apresentam superfícies mais rugosas. A microestrutura dos filmes depositados à temperatura ambiente e à alta temperatura do substrato é similar. Uma grafitização dos filmes é observada para os valores maiores da tensão de autopolarização, sendo este efeito mais importante para filmes

depositados à alta temperatura do substrato. O papel da diluição da atmosfera de metano por argônio está limitado a um aumento do bombardeamento iônico durante o processo de deposição, resultando em filmes com baixo conteúdo de hidrogênio e uma alta densidade atômica. A presença de um valor máximo da tensão interna e da dureza em função da tensão de autopolarização pode ser interpretado pelo modelo de subimplantação iônica. O deslocamento na posição do máximo da tensão interna para valores da tensão de autopolarização menores, observado nos filmes depositados em atmosferas altamente diluídas em argônio, sugere que o bombardeamento com este tipo de íons favorece a formação de estruturas com maior grau de conectividade. Medidas da razão sp^2/sp^3 deverão ser feitas de modo a verificar de modo mais direto a aplicabilidade ou não dos modelos de subimplantação.

O estudo da morfologia da superfície dos filmes a-C:H em função da pressão parcial de argônio e metano, da tensão de autopolarização e da temperatura do substrato foi realizado utilizando a microscopia de força atômica. Os resultados obtidos mostram que a rugosidade rms diminui quando a tensão de autopolarização aumenta, sendo este efeito favorecido tanto com a presença de íons de argônio, quanto com o aumento da temperatura do substrato. A análise das frequências espaciais da superfície permitiu obter informação sobre os processos de crescimento envolvidos na formação dos filmes. Utilizando a densidade do espectro de potência foi possível determinar a dimensão fractal e o expoente de rugosidade (α) para cada um dos filmes estudados. Baseado nesses resultados, pode-se sugerir que para tensões de autopolarização pequenas os filmes são depositados mediante um processo de deposição aleatório com difusão, tendo valores de $\alpha = 1$. Com o aumento da tensão de autopolarização, os valores de α diminuem chegando perto de zero, acontecendo uma transição do mecanismo de deposição aleatório com difusão para um processo de deposição com relaxação. Esta mudança de mecanismo de deposição dos filmes é favorecida quando a atmosfera de metano é altamente diluída com argônio e quando os filmes são depositados em um substrato aquecido.

Como uma perspectiva para futuro trabalho, além das medidas das razões sp^2/sp^3 , também seria de interesse realizar o estudo em função da temperatura do substrato com a utilização da microscopia eletrônica de transmissão para detectar a possível formação de nanocristais de diamante e/ou grafite nos filmes.