

ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO E PROPRIEDADES DE
FILMES FINOS COMPOSTOS DE ACETILENO POLIMERIZADO, PALÁDIO E
CARBONO, DEPOSITADOS A PLASMA.

nt Rosane Parissari Eleutério

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida pela aluna Rosane
Parissari Eleutério e aprovada pela comis-
são julgadora.

Campinas, 02 de abril de 1991.

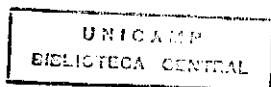
Mário Bica de Moraes

nt Orientador: Mário A. Bica de Moraes

Tese apresentada no Instituto de
Física Gleb Wataghin, Universidade
Estadual de Campinas - UNICAMP -
para a obtenção do título de Mestre
em Física.

Fevereiro de 1991

IF 91045 99



Dedico este trabalho ao Sebastião (Bata), pelo carinho, compreensão e apoio, à minha mãe e ao meu pai.

Para ele não há barreiras no tempo; Ka vai de sonho em sonho, atravessa o tempo e alcança os bronzes (os bronzes dos tempos). Aconchega-se comodamente nos séculos, como numa cadeira de balanço. Não é acaso verdade que também a consciência reúne os tempos juntos, como a poltrona e as cadeiras na sala de visita?

(Ka, Velimir Khlebnikov)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Mário A. B. de Moraes, pela sua amizade, orientação e apoio para a realização deste trabalho.

Aos amigos do grupo: Rogério P. Mota, Angel F. V. Peña, Carlos Salles Lambert pelas calorosas discussões e *mão na massa* e ao Luiz pelo apoio técnico.

Aos Profs. da Unicamp: Fernando Alvarez e Carlos A. Ribeiro pelo uso de seus laboratórios para a realização das caracterizações elétricas e análise por Microsonda Eletrônica e ao Prof. Franco Decker, pelo empréstimo do espectrômetro de seu laboratório.

À Profa. Maria Alice Höfling (IB-UNICAMP) e ao Carlos Alberto Paula Leite pelas micrografias de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Aos amigos *de fibra*: Smolka, Nelson (E a tese?), João César, Reynaldo, Juscelino, Alberto e Douglas pela agradável convivência.

Agradeço ao apoio financeiro do CNPq, CAPES, FAPESP e FINEP.

À todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

RESUMO

Filmes finos compósitos de acetileno polimerizado-paládio-carbono foram obtidos pelo processo combinado de polimerização à plasma e *sputtering*. O plasma foi produzido numa câmara de vácuo com um sistema de eletrodos circulares e paralelos, alimentados por uma fonte de tensão de corrente contínua. Um dos eletrodos foi revestido com paládio e a deposição dos filmes era feita em substratos colocados no eletrodo oposto (ânodo). Acetileno foi empregado como gás de polimerização misturado com argônio. Este último promovia o *sputtering* do cátodo de paládio. O processo de deposição foi monitorado por Espectroscopia Óptica de Emissão, pela detecção de espécies químicas presentes no plasma através de suas linhas de emissão. Da análise dos sinais de emissão de paládio, hidrogénio e argônio foram determinadas as concentrações relativas de paládio e hidrogénio na fase gasosa. A composição dos filmes foi estudada por Espectroscopia Infravermelha de Transmissão e Difração de Elétrons; a estrutura por Microscopia Eletrónica de Transmissão e a proporção de metal no filme foi determinada por Microanálise Eletrónica. Algumas das características apresentadas pelos filmes foram correlacionadas com os parâmetros ópticos observados. Do estudo da condutividade elétrica em função da temperatura vimos que o mecanismo de condução que melhor se aplica aos filmes é o de tunelamento de elétrons entre ilhas metálicas.

ABSTRACT

Polymer-metal-carbon composite thin films were prepared by combined plasma polymerization and sputtering processes. The plasma was produced in a vacuum chamber by a system of circular parallel electrodes connected to a DC power supply. One of the electrodes was covered with a palladium sheet (cathode) and the film deposition was made in substrates placed on the opposite electrode (anode). Acetylene was employed as a polymerization gas, mixed with argon. The latter produced the sputtering of the cathode. Optical Emission Spectroscopy has been used for monitoring the deposition process by the observation of emission lines of the chemical species in the plasma. By the analysis of the emission signals of palladium, hydrogen and argon, the relative variations of the gas phase concentration of palladium and hydrogen were observed as a function of the plasma conditions. The composition of the films was studied by Infrared Spectroscopy and Electron Diffraction; the film structure was studied by Transmission Electron Microscopy and the volume fraction of metal in the film was determined by Electron Probe Microanalysis. Some of the properties presented by the films were related to the optically observed parameters. The behavior of the electrical conductivity with temperature strongly indicates that the electrical conduction in the films is due to electron tunneling between metal islands.

INTRODUÇÃO	1
------------------	---

CAPITULO 1

1.0 - POLIMERIZAÇÃO POR DESCARGA LUMINESCENTE	3
1.1 - FILMES COMPOSITOS DE POLIMERO E METAL	6

CAPITULO 2

2.0 - ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DA DESCARGA LUMINESCENTE	7
--	---

CAPITULO 3

3.0 - MÉTODO EXPERIMENTAL	10
3.1 - SISTEMAS UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS FILMES	10
3.2 - SUBSTRATOS USADOS PARA A DEPOSIÇÃO DOS FILMES	16
3.3 - DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES	17
3.4 - DETERMINAÇÃO DA MICROESTRUTURA E ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO	18
3.5 - CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO	19
3.6 - MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	19

CAPITULO 4

4.0 - OBSERVAÇÕES ÓPTICAS NO PLASMA	23
4.1 - ESPECTRO CARACTERÍSTICO DO PLASMA DE Ar + C ₂ H ₂	23
4.2 - OBSERVAÇÃO DAS LINHAS DE EMISSÃO DE ARGÔNIO E HIDROGÊNIO E CONTEÚDO DE HIDROGÊNIO NO PLASMA	26
4.3 - CONTEÚDO DE PALÁDIO NO PLASMA E O PROBLEMA DA CONTAMINAÇÃO DO ALVO	31

CAPITULO 5

5.0 - ESTUDO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO E DA ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DOS FILMES	36
5.1 - ESTUDO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DA RAZÃO ENTRE OS FLUXOS DE C_2H_2/Ar	36
5.2 - DETERMINAÇÃO DA MICROESTRUTURA	37
5.3 - ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO POR DIFRAÇÃO DE ELETRONS	42
5.4 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PALÁDIO POR MICROANÁLISE ELETRÔNICA	44
5.4.1 - RESULTADOS DAS OBSERVAÇÕES POR MICROANÁLISE ELETRÔNICA	47
5.5 - OBSERVAÇÕES POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO DE TRANSMISSÃO	50

CAPITULO 6

6.0 - ESTUDO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS FILMES DESCONTINUOS	54
6.1 - TEORIAS DE CONDUÇÃO ELÉTRICA	54
6.2 - TRANSPORTE POR EMISSÃO TERMO-IÔNICA	54
6.3 - TRANSPORTE POR TUNELAMENTO	55
6.4 - OUTRAS TEORIAS	57
6.5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	67

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos um grande número de publicações têm mostrado o interesse crescente em processos de polimerização à plasma [1]. Os polímeros formados por descargas luminescentes têm características que os tornam importantes para as mais diversas aplicações tecnológicas que incluem litografia de circuitos integrados [2], óptica integrada [3], membranas permo-seletivas [4], películas anticorrosivas [5] e sensores de umidade [6].

As propriedades químicas e físicas de um polímero a plasma podem ser drasticamente modificadas pela incorporação de partículas metálicas à matriz polimérica. Assim, sintetizam-se os chamados filmes finos *compósitos polímero-metal*. Existem basicamente dois métodos para incorporação das espécies metálicas: os processos simultâneos de polimerização à plasma e *sputtering* ou polimerização à plasma e evaporação térmica. É possível então, através do controle dos parâmetros de deposição, sintetizar filmes com propriedades (elétricas e ópticas, por exemplo) pré-determinadas.

O processo de obtenção dos compósitos a plasma pode ser investigado pela espectroscopia óptica de emissão (EOE). Esta é uma técnica poderosa que não interfere no plasma e permite a identificação das espécies químicas presentes na descarga e em muitos casos a quantificação destas espécies.

Considerando-se então a importância dos filmes compósitos, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver sistemas experimentais para a síntese de filmes finos compósitos

de polímero-metal pela técnica simultânea de polimerização a plasma e *sputtering*. Num destes sistemas foi incorporado um espectrômetro monocromador para observações ópticas da descarga. Foram então obtidos filmes compósitos de acetileno polimerizado-paládio-carbono, a partir de plasmas da mistura Ar-C₂H₂. Foi usado o acetileno porque este polimeriza com grande eficiência numa descarga gasosa [7]. O metal utilizado foi o paládio que por ser um metal nobre confere maior durabilidade e estabilidade química aos filmes obtidos. A presença do carbono nos filmes, na forma de grafite, não é intencional, sendo um efeito inerente ao processo de deposição.

São também descritas neste trabalho algumas das propriedades dos filmes, como a microestrutura e a estrutura molecular e sua correlação com as observações de EOE. Foram estudadas também as propriedades elétricas através de medidas da condutividade elétrica em função da temperatura.

1.0 - POLIMERIZAÇÃO POR DESCARGA LUMINESCENTE

Um importante processo de obtenção de filmes finos de polímeros é o de *Polimerização por Descarga Luminescente (PDL)* [8], ou *Polimerização à Plasma*, no qual a formação de filmes se dá a partir de um plasma frio ou descarga luminescente em gases orgânicos à baixas pressões.

A formação de polímeros por PDL é um fenômeno complexo e as reações envolvidas no processo são amplamente discutidas [9]. No processo de polimerização convencional, por síntese química, há a união de unidades moleculares (monômeros), sendo difícil a ocorrência do rearranjo dos átomos ou elementos que constituem as moléculas do monômero. Assim, o polímero formado é denominado *poli + nome do monômero*. Por exemplo, o polímero formado a partir do acetileno é o *poliacetileno*. A estrutura química do polímero pode ser identificada a partir da estrutura do monômero. O mesmo não ocorre em PDL. Neste processo há geralmente rearranjo de átomos.

Em geral, a PDL é caracterizada por dois mecanismos de polimerização [10], conforme mostrado no esquema da Figura 1:

- *polimerização induzida por plasma*, que é essencialmente a polimerização convencional, isto é, molecular, em que os monômeros se unem formando o polímero;

- *polimerização à plasma*. Uma vez estabelecida a descarga, espécies excitadas, ionizadas e fragmentos moleculares, incluindo radicais livres são gerados. Estas espécies, presentes na fase gasosa, se recombinaem, resultando na deposição do filme de

polímero. Neste caso, não é, em geral, mantida a estrutura molecular do monómero e o polímero resultante apresenta comumente características distintas das apresentadas pelos obtidos por polimerização convencional. Assim, a polimerização à plasma do acetileno não resulta no *poliacetileno*, mas num outro tipo de material.

A predominância de um mecanismo sobre o outro é dependente não só da estrutura química do material precursor (a partir do qual se obterá o polímero), mas também das condições da descarga.

Uma das diferenças mais significativas entre os dois mecanismos é que no segundo (*polimerização à plasma*) há a formação de subprodutos, que podem ser incorporados aos polímeros. Em particular, a PDL de hidrocarbonetos libera hidrogénio como subproduto principal. A libertação destes subprodutos pode levar ao processo de *ablação* (Fig. 1) que corresponde a um tipo de corrosão do polímero depositado, resultante da reação destes subprodutos com o polímero, formando compostos voláteis. Assim, por exemplo, hidrogénio pode reagir com o carbono do polímero dando origem ao volátil CH_4 . Este efeito também pode ser observado em plasmas que contêm compostos de flúor (como por exemplo, CH_2F_2 , C_2F_6 , etc.) ou oxigénio [11,12]. O flúor e o oxigénio atómicos libertados na descarga atacam o polímero, resultando na produção de compostos voláteis, tais como CF_4 , CO , CO_2 e H_2O .

É interessante também observar que as características dos polímeros a plasma são dependentes das condições de deposição e possuem uma estrutura altamente reticulada, pois o monómero sofre uma intensa fragmentação no plasma. A estrutura do polímero

é afetada também pelo intenso bombardeamento (no substrato) de elétrons e íons durante sua formação.

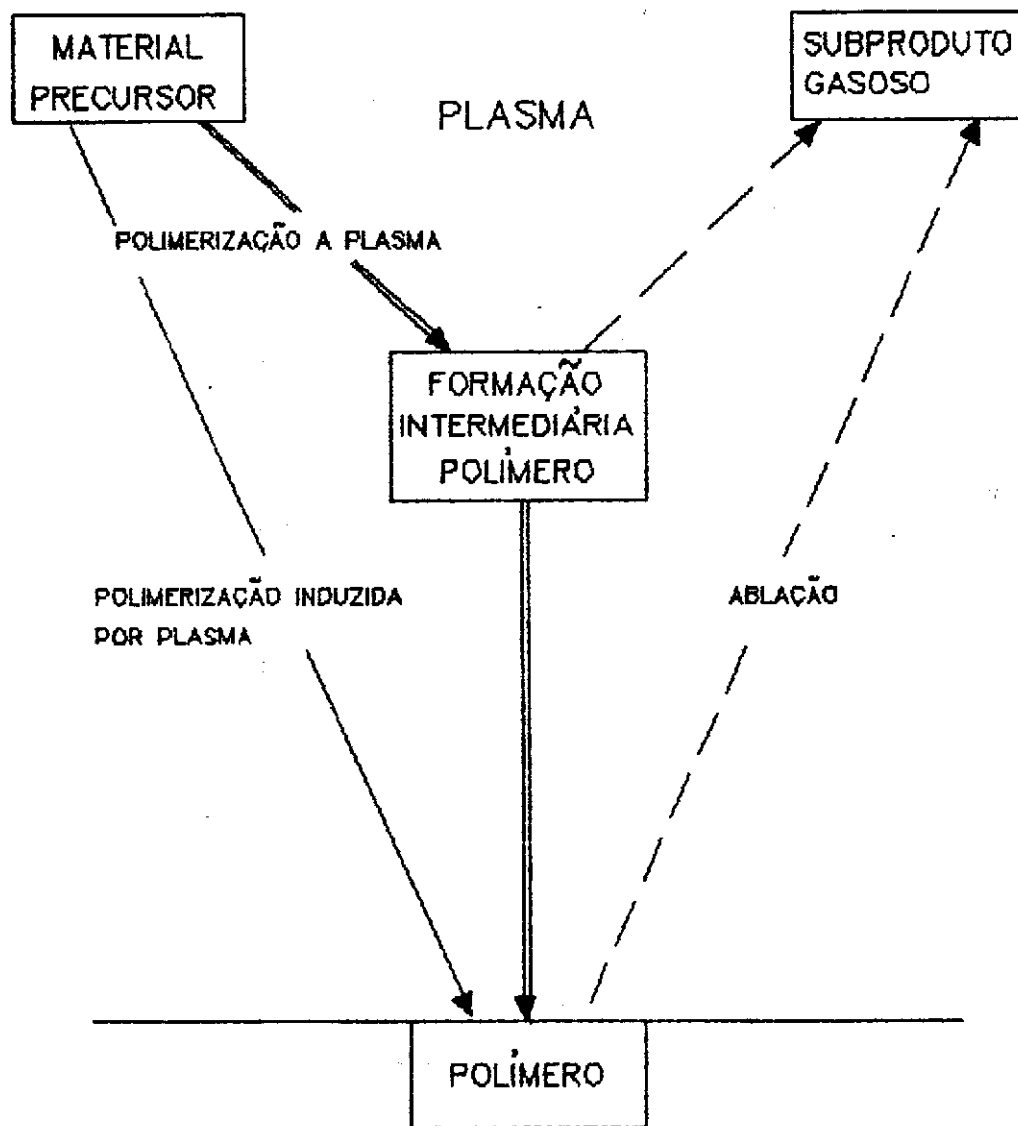


Figura 1 Mecanismos do processo de "Polimerização por Descarga Luminescente".

1.1 - FILMES COMPÓSITOS DE POLÍMERO E METAL

Outro tipo de filme com importantes aplicações tecnológicas é o chamado *cermet* [13]. Os *cermets* são formados por ilhas metálicas embebidas numa matriz isolante inorgânica. Tais filmes podem ser obtidos pelos mais variados métodos, como por exemplo: co-evaporação ou co-*sputtering* do metal e do material isolante [14] e implantação iônica de metais em isolantes [15]. Pelo processo combinado de polimerização à plasma e deposição de um metal, pode-se obter um filme de estrutura similar aos *cermets* que poderíamos chamar de *cermet orgânico*.

Para a síntese dos filmes compósitos polímero-metal é empregado, geralmente, um sistema de *sputtering* (DC, RF ou Magnetron). Em qualquer um destes sistemas, o catodo é constituído pelo metal que se quer incorporar ao filme de polímero e no anodo é colocado o substrato. O plasma é estabelecido entre os eletrodos na mistura argônio-monômero. Os íons de argônio da descarga promovem o *sputtering* do material do catodo resultando na co-deposição de metal e de polímero no substrato, formando o filme compósito.

2.0 - ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DA DESCARGA LUMINESCENTE

A espectroscopia óptica de emissão (EOE) é uma técnica de grande importância para a investigação e controle da descarga luminescente em processos como deposição por *sputtering* [16], *plasma etching* [17] e polimerização à plasma [18]. A EOE tem também a vantagem de ser uma técnica que não interfere com o objeto de medida, no caso, a descarga luminescente. O estudo da descarga por EOE consiste em identificar e em alguns casos quantificar, as espécies químicas presentes na descarga através da análise de suas linhas de emissão óptica.

Assume-se que a excitação eletrônica se dá unicamente através do choque direto dos elétrons com as espécies presentes, sem nenhuma contribuição devido a combinações químicas, isto é,



As espécies excitadas voltam ao estado fundamental; emitindo um fóton de energia $h\nu$:



ou através de colisões moleculares:



onde e = elétron

X^* = espécie no estado eletronicamente excitado

X = espécie no estado de energia fundamental

M = outra espécie

h = constante de Planck

ν = frequência

O mecanismo expresso pela equação 2.2a é o que nos interessa. A intensidade de emissão óptica de uma espécie X é dada por:

$$I_x = k_x n_x \eta_x \quad (2.3)$$

onde

I_x = intensidade de emissão óptica da espécie X

n_x = densidade (concentração) da espécie X no estado fundamental (número de espécies por unidade de volume)

η_x = eficiência da excitação da descarga para levar a espécie X do estado fundamental para o estado eletronicamente excitado responsável pela emissão; este parâmetro depende da função distribuição de energia dos elétrons

k_x = constante de proporcionalidade

Qualquer variação em alguns dos parâmetros da descarga (por exemplo: potência, pressão, etc..) poderá modificar tanto a densidade das espécies como a função distribuição dos elétrons. Logo, a intensidade de emissão não é, se considerada isoladamente, uma boa indicação da concentração de uma certa espécie.

Esta análise da descarga pode ser feita através da chamada técnica *actinométrica* [19], a qual consiste em se admitir ao plasma uma pequena quantidade conhecida de um gás não reativo (tal como Ar ou He) ou mesmo N_2 , que não modifica significativamente as características da descarga, e monitorar as emissões deste gás concomitantemente àquelas das espécies às quais se quer analisar.

Aplicando a eq. 2.3 tanto ao gás actinométrico, α , (Ar, He ou N_2), quanto à espécie a ser investigada tem-se:

$$I_x = k_x n_x \eta_x \quad (2.4)$$

$$I_a = k_a n_a \eta_a \quad (2.5)$$

Da razão entre as eqs. 2.4 e 2.5, temos

$$\frac{I_x}{I_a} = \frac{k_x n_x \eta_x}{k_a n_a \eta_a} \quad (2.6)$$

Se a energia dos níveis excitados for aproximadamente a mesma, então, de um modo geral $\eta_a \approx \eta_x$, o que resulta em

$$\frac{n_x}{n_a} \approx \frac{K I_x}{I_a} \quad (2.7)$$

onde K é a razão k_x/k_a . Se as intensidades I_x e I_a são medidas com o espectrômetro e se n_a é constante, podemos dizer que

$$n_x \propto \frac{I_x}{I_a} \quad (2.8)$$

Quando as emissões do gás actinométrico e da espécie estudada são provenientes de transições com energias iniciais muito distintas, ainda assim, a equação actinométrica (eq.2.7) é frequentemente aplicada [20], embora com menor precisão.

3.0 - MÉTODO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento do método experimental utilizado na obtenção dos filmes finos de polímero-paládio-carbono passou por diversas etapas. Os sistemas existentes no laboratório tiveram que ser modificados e adaptados seguindo os objetivos do trabalho proposto. Desta forma, foram empregados dois sistemas distintos nos quais utilizou-se descargas de corrente contínua (CC).

3.1 - SISTEMAS UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS FILMES

Os sistemas utilizados estão esquematizados nas Figuras 3.1(a) e (b), e 3.2(a) e (b). A câmara da Fig. 3.1a de aço inoxidável de 38 cm de diâmetro, possui duas janelas de vidro Pyrex sendo que uma delas possibilita a observação da descarga. A câmara é bombeada através de uma bomba rotativa tipo palhetas, de dois estágios (BR1), com velocidade de bombeamento nominal de $12 \text{ m}^3/\text{h}$. A bomba de difusão (BD) possibilita a obtenção rápida de baixas pressões na câmara, o que resulta em otimização no tempo de obtenção das amostras. Por outro lado, a bomba de difusão é útil para fazer um vácuo de limpeza da câmara ($\approx 10^{-6}$ Torr) antes de se introduzir o monômero. São utilizados medidores de pressão do tipo Pirani (PR) e Penning (PN).

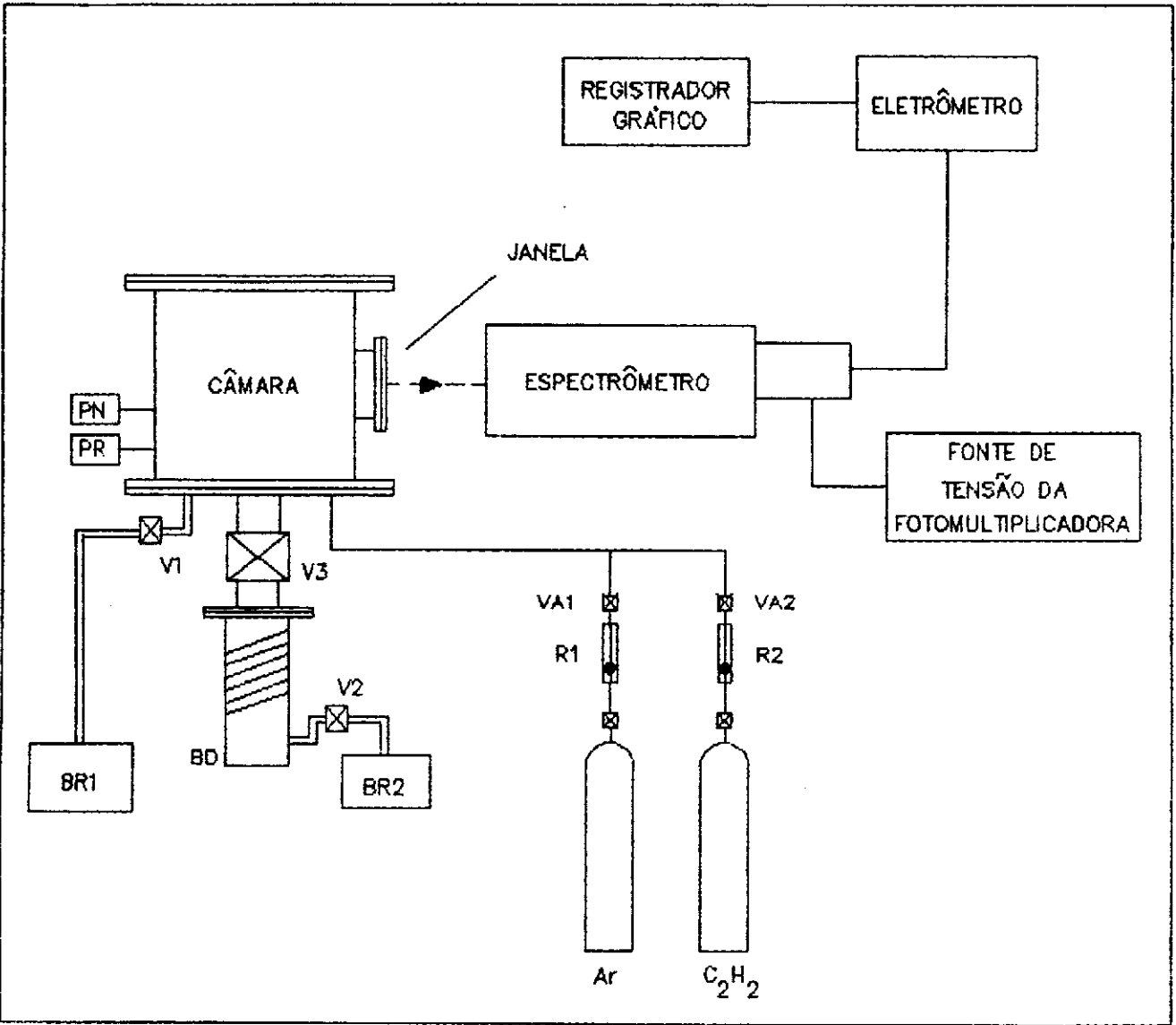


Fig. 3.1a Sistema 1 para deposição dos filmes. BR1 e BR2 - bombas rotativas de palhetas de duplo , e simples estágio, respectivamente; BD - bomba de difusão de 800 l/s; V1, V2 e V3 - válvulas de alto vácuo; VA1 e VA2 - válvulas agulha; PR - sensor de vácuo tipo Pirani; PN - sensor de vácuo tipo Penning; R1 e R2 - rotâmetros.

Os gases empregados no processo são o acetileno (pureza 99,5 %) e o argônio (pureza 99,99 %). Estes são admitidos na câmara através de tubulações de cobre e os fluxos são controlados por duas válvulas agulha, VA1 e VA2 (Edwards tipo LV-5). As demais válvulas (V1, V2 e V3) são válvulas de alto vácuo. Os fluxos são determinados por dois rotômetros, R1 e R2.

A descarga elétrica é estabelecida através de dois eletrodos, que consistem de um porta substrato (ânodo) e de um cátodo, onde se aplica a alta tensão negativa, conforme mostra a Fig. 3.1b. O porta substrato consiste de um disco de cobre de 5 mm de espessura e aproximadamente 100 mm de diâmetro, sob o qual está soldado um tubo de cobre em forma de serpentina, por onde circula a água para refrigeração. O obturador (*shutter*) consiste de um disco metálico montado em um braço articulado, que permite a exposição ou não do substrato à descarga. O cátodo (alvo) utilizado encontra-se preso à tampa da câmara do sistema da Fig. 3.1a e possui um diâmetro de 10 cm. A placa onde se aplica a alta tensão negativa é isolada eletricamente das demais partes do conjunto, através do anel de porcelana. O alvo é refrigerado pela circulação de água deionizada.

O metal que é incorporado ao filme de polímero, através de *sputtering*, é o paládio. O alvo deste material é constituído por um disco de 5,3 cm de diâmetro e 0,1 mm de espessura. Optou-se por este tipo de alvo de dimensões reduzidas, devido ao alto custo do paládio. O disco de paládio é suportado por um disco de alumínio de 10 cm de diâmetro, que possui um orifício central de 5 cm de diâmetro, o qual permite a exposição da superfície do paládio ao bombardeamento por íons de argônio.

O catodo é envolvido por uma blindagem de alumínio, na forma de uma casca cilíndrica aterrada. Este dispositivo permite uma melhor eficiência do processo, impedindo o estabelecimento da descarga luminescente entre o alvo e as paredes da câmara, o que exigiria um aumento de potência da fonte, sem contudo aumentar a taxa de deposição do filme. A blindagem confina a descarga entre os dois eletrodos.

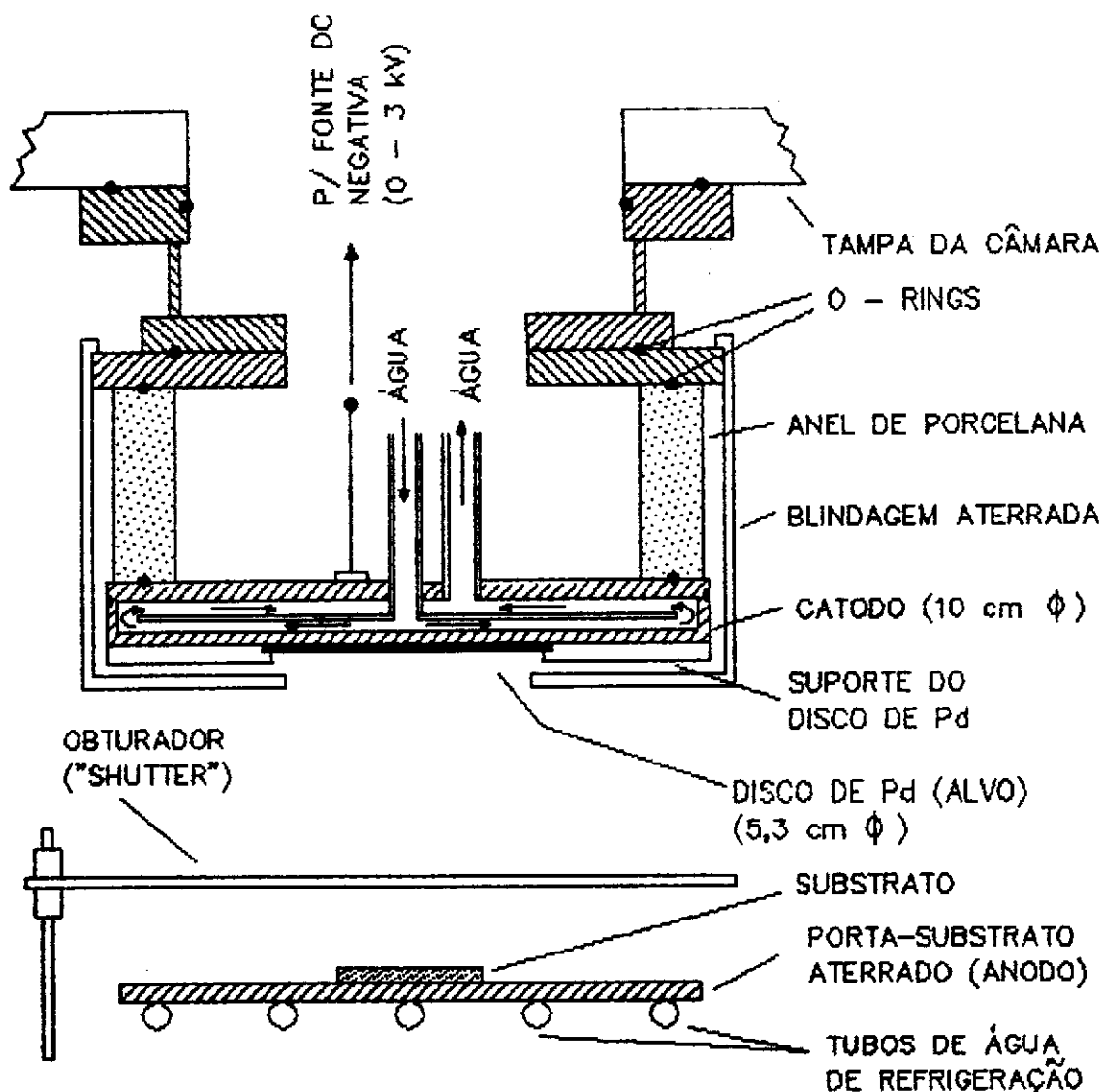


Fig. 3.1b Eletrodos de deposição (configuração diodo).

A análise do processo de deposição foi feita por espectroscopia óptica de emissão (EOE), através do acompanhamento das linhas de emissão de paládio, argônio e hidrogênio, provenientes da descarga luminescente. O equipamento utilizado consiste de um espectrômetro monocromador tipo Czerny-Turner com 1 m de distância focal (SPEX 14300) com detecção por fotomultiplicadora (ITT, modelo FW-130). A alimentação de tensão da fotomultiplicadora é feita por uma fonte de tensão (Fluke modelo 2741). A corrente de saída da fotomultiplicadora é medida por um eletrômetro (Keithley modelo 610 C) acoplado a um registrador gráfico (HP 7100). O conjunto opera na faixa 3600-9000 Å.

O outro sistema utilizado, esquematizado na Fig. 3.2a é equipado com uma câmara de vidro Pyrex, medindo 25 cm de diâmetro. Empregamos a mesma bomba de vácuo e o mesmo sistema de alimentação de gases (acetileno e argônio) do sistema 1. A pressão é lida com um medidor Pirani (PR). Neste sistema, têm-se também válvulas agulha, VA1 e VA2, válvulas de alto vácuo, V, e dois rotâmetros, R1 e R2.

A Fig. 3.2b mostra um esquema do catodo que é também constituído por um disco de paládio de 5,3 cm de diâmetro e 0,1 mm de espessura. Aqui, o disco de paládio (alvo) é soldado a um disco de cobre de mesmo diâmetro, que é preso ao passador de alta tensão por um sistema de rosca, o que permite a sua fácil remoção. Neste sistema também é colocada a blindagem de alumínio aterrada, envolvendo o catodo, que neste caso não é refrigerado. Em ambos os sistemas, a alimentação pela fonte de alta tensão de corrente contínua negativa, estabelece uma diferença de potencial entre o porta-substrato aterrado e o alvo, originando assim a descarga luminescente (plasma), localizada entre os eletrodos.

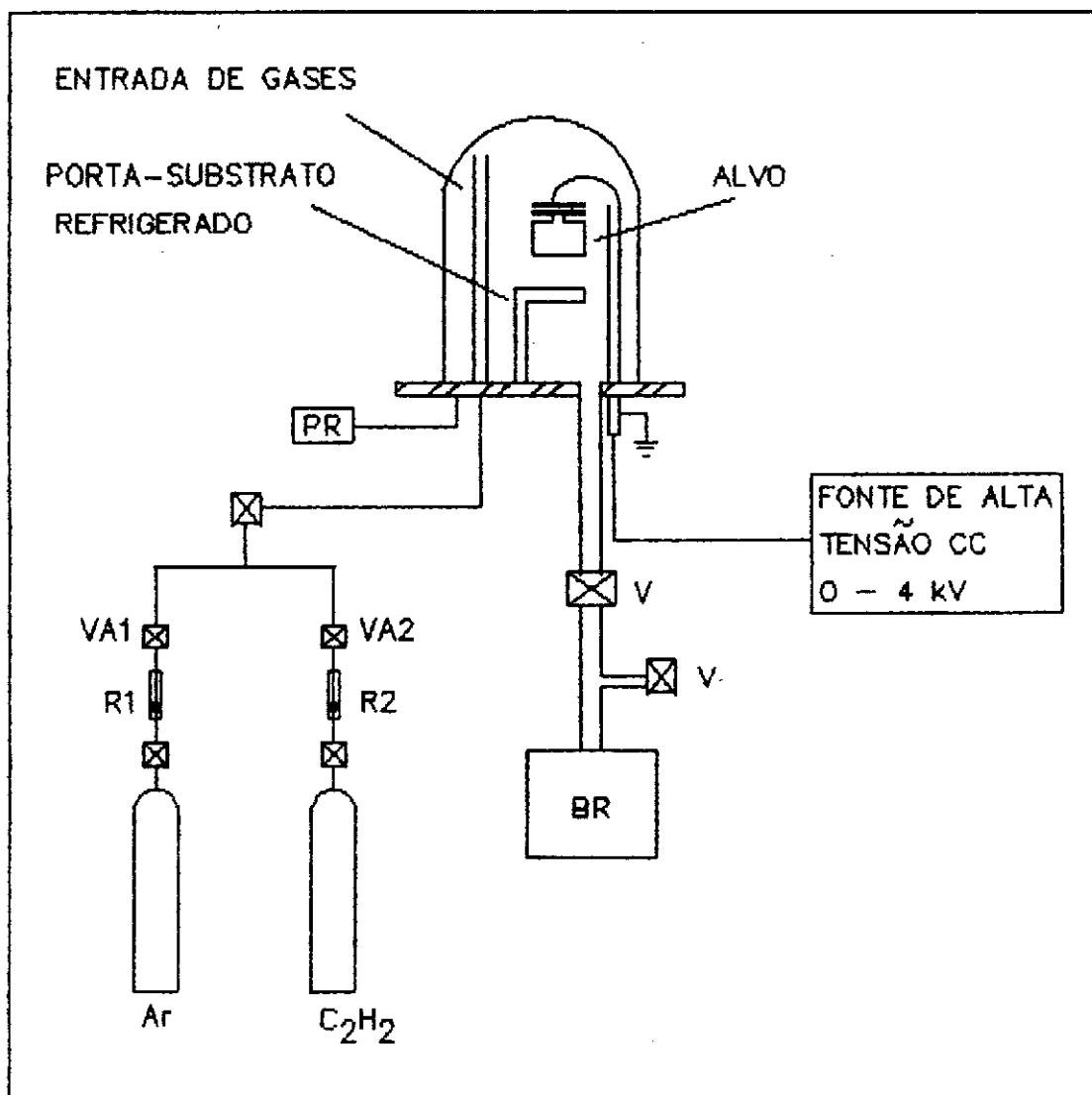


Fig. 3.2a Sistema 2 para deposição dos filmes. BR - bomba rotativa de palhetas de duplo estágio; V - válvulas de alto vácuo; VA1 e VA2 - válvulas agulha; PR - sensor de vácuo tipo Pirani; R1 e R2 - rotâmetros.

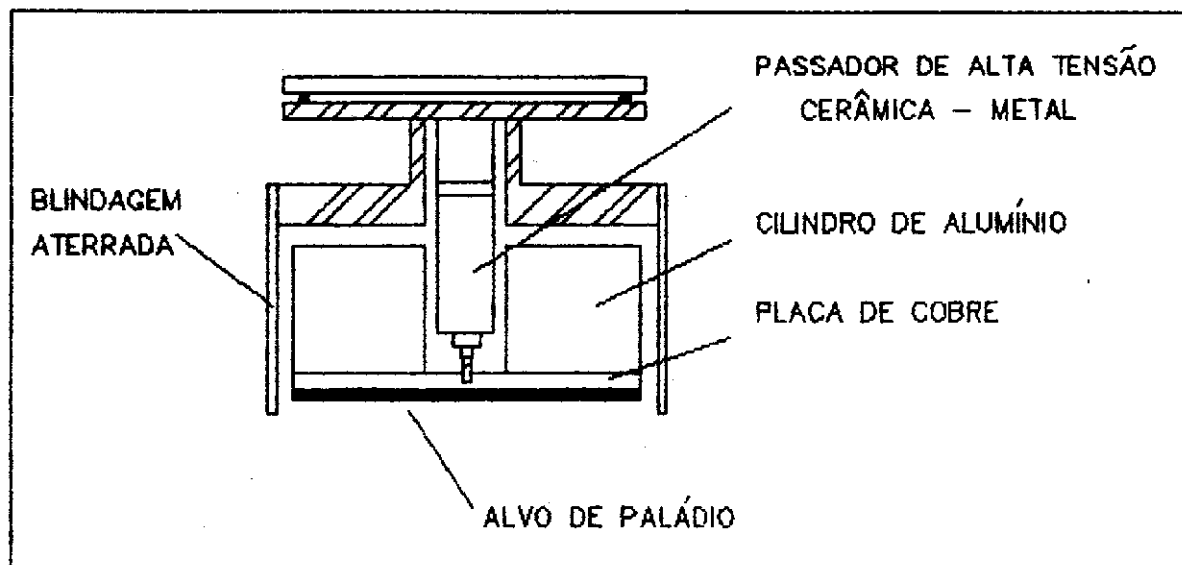


Fig. 3.2b Esquema do catodo do sistema 2.

3.2. - SUBSTRATOS USADOS PARA A DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Foram usados vários tipos de substratos de acordo com a finalidade desejada.

(a) Para medidas de espessura:

lâminas de vidro comum (7,5 cm x 2,5 cm x 0,1 cm) e

laminulas de vidro comum (1,8 cm x 1,8 cm x 0,02 cm).

(b) Para caracterização por microscopia eletrônica de transmissão:

telas-suporte de aço inoxidável recobertas com uma película de paládio sobre as quais foram depositados filmes finos de carbono.

(c) Para caracterização por microsonda eletrônica:

pedaços de alumínio polido (5 x 5 mm²) e grafite (2 x 2 mm²)

(d) Para caracterização por espectroscopia infravermelha:

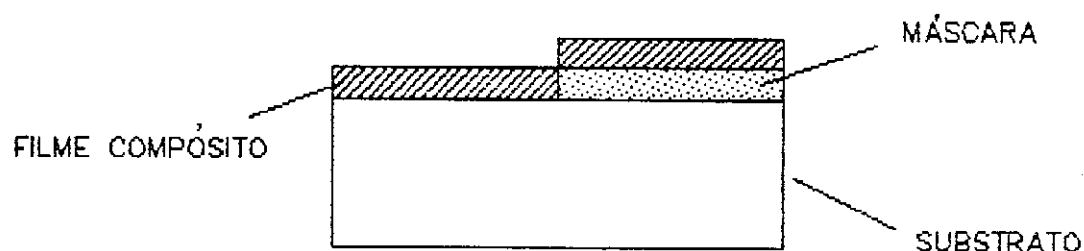
cristais de KCl

(e) Para medidas elétricas :

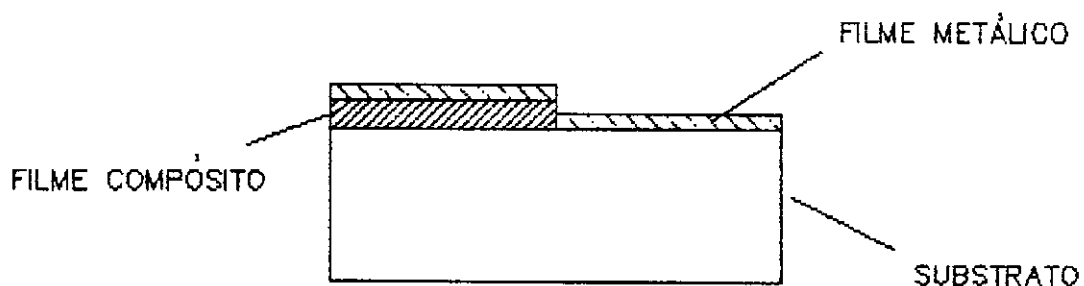
lâminas de quartzo (2,4 cm x 2,4 cm x 0,1 cm)

3.3 - DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES

As medidas de espessura dos filmes foram feitas através de microscopia interferométrica [21]. Para isto é necessária a formação de um *degrau* no filme conforme mostram as Figs. 3.3 (a) e (b). Primeiramente, recobre-se uma certa parte do substrato com uma máscara e uma vez feita a deposição, esta é removida. Como para esta análise é necessário que a superfície da amostra seja refletora, em seguida, é feita uma metalização, no caso de alumínio, pelo processo de *sputtering* convencional. As medidas da espessura foram feitas num microscópio interferométrico (VARIAN modelo 980-4000).



(A)



(B)

Fig. 3.3 (a) Formação do *degrau* no filme através de uma máscara; (b) metalização.

3.4 - DETERMINAÇÃO DA MICROESTRUTURA E ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO

As análises da microestrutura e da composição dos filmes foram feitas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons, respectivamente, usando-se um microscópio eletrônico de transmissão ZEISS MS 9, do Instituto de Biologia da Unicamp. A determinação do conteúdo metálico dos filmes foi efetuada por microanálise eletrônica, usando-se uma microsonda eletrônica CAMECA modelo Camebax do Instituto de Física da Unicamp.

Na identificação das amostras por difração de elétrons empregamos a seguinte equação:

$$\lambda L = D d_{hkl} \quad (3.1)$$

onde

λ = comprimento de onda associado ao feixe de elétrons que incide na amostra

L = comprimento da câmara

D = diâmetro dos anéis do padrão de difração

d_{hkl} = distância entre os planos cristalinos

Uma vez conhecidos os valores tabelados pelo JCPDS ("Joint Committee on Powder Diffraction Standards") pode-se saber a que materiais refere-se o padrão de difração obtido. Para a determinação da constante de câmara, λL , foi feita uma calibração a partir do padrão de difração de ouro.

3.5 - CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Informações sobre a estrutura molecular e a composição dos filmes foram obtidas através de espectroscopia infravermelho de transmissão, compreendida entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, utilizando-se um espectrofotômetro JASCO A202, do Instituto de Química da Unicamp.

3.6 - MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Para a caracterização elétrica através de medidas da condutividade elétrica em função da temperatura são necessários bons contatos elétricos com o filme. Assim, foram depositados a vácuo, contatos de alumínio em forma de meia-lua conforme mostra a Fig. 3.4.

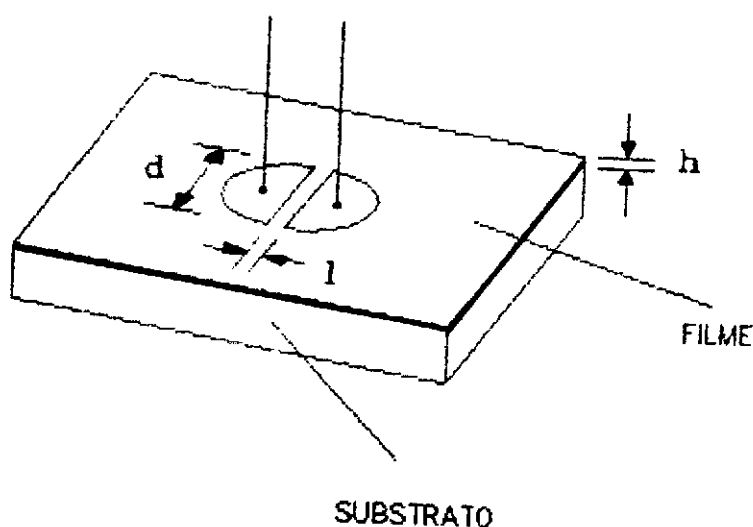


Fig. 3.4 Contatos de alumínio sobre o filme. h (espessura do filme); d (dimensão do contato metálico = 0.8 cm); e l (largura do canal = 0.02 cm).

A condutividade elétrica é dada pela seguinte

equação [22]:

$$\sigma = \frac{l i}{V d h} \quad (3.2)$$

onde

σ = condutividade elétrica

i = corrente

V = tensão aplicada

h = espessura do filme

d = dimensão do contato metálico

l = largura do canal

A tensão, V , é aplicada e mede-se a corrente, i , que passa pela amostra. Uma vez conhecidas a geometria dos contatos metálicos e a espessura do filme, calcula-se pela eq. (3.2) a condutividade elétrica.

As medidas da condutividade em função da temperatura foram feitas numa câmara de vácuo metálica com temperatura controlada, esquematizada na Fig. 3.5. A câmara mede 16 cm de diâmetro, 12 cm de altura e é bombeada através de uma bomba rotativa. É utilizado um medidor de pressão do tipo Pirani. A fim de se evitar a contaminação da amostra com óleo, o sistema possui um *trap* de nitrogênio líquido entre a câmara e a bomba. Dentro da câmara a amostra é colocada em contato com um bloco de cobre de forma cilíndrica. O resfriamento da amostra é feito através da transferência de LN_2 , proveniente de um *dewar*, que passa através de uma serpentina que envolve o bloco. O aquecimento da amostra é feito resistivamente. O sistema permite a realização de medidas na faixa de temperatura entre 100 e 400 K.

A tensão, V , foi aplicada por uma fonte de tensão (Keithley mod. 246) e a corrente, i , foi medida por um eletrômetro digital (Keithley, mod. 616). O controle da temperatura foi feito por um controlador de temperatura (Robertshaw modelo Indic 50). A temperatura, T , da amostra é obtida através do termopar. Tem-se a princípio, a voltagem termoelétrica, V_t , que é medida pelo microvoltímetro (Keithley). Para a determinação da temperatura faz-se a conversão por meio de tabela. Através do registrador gráfico (HP 7100) obtem-se a curva V_t (mV) x i (A).

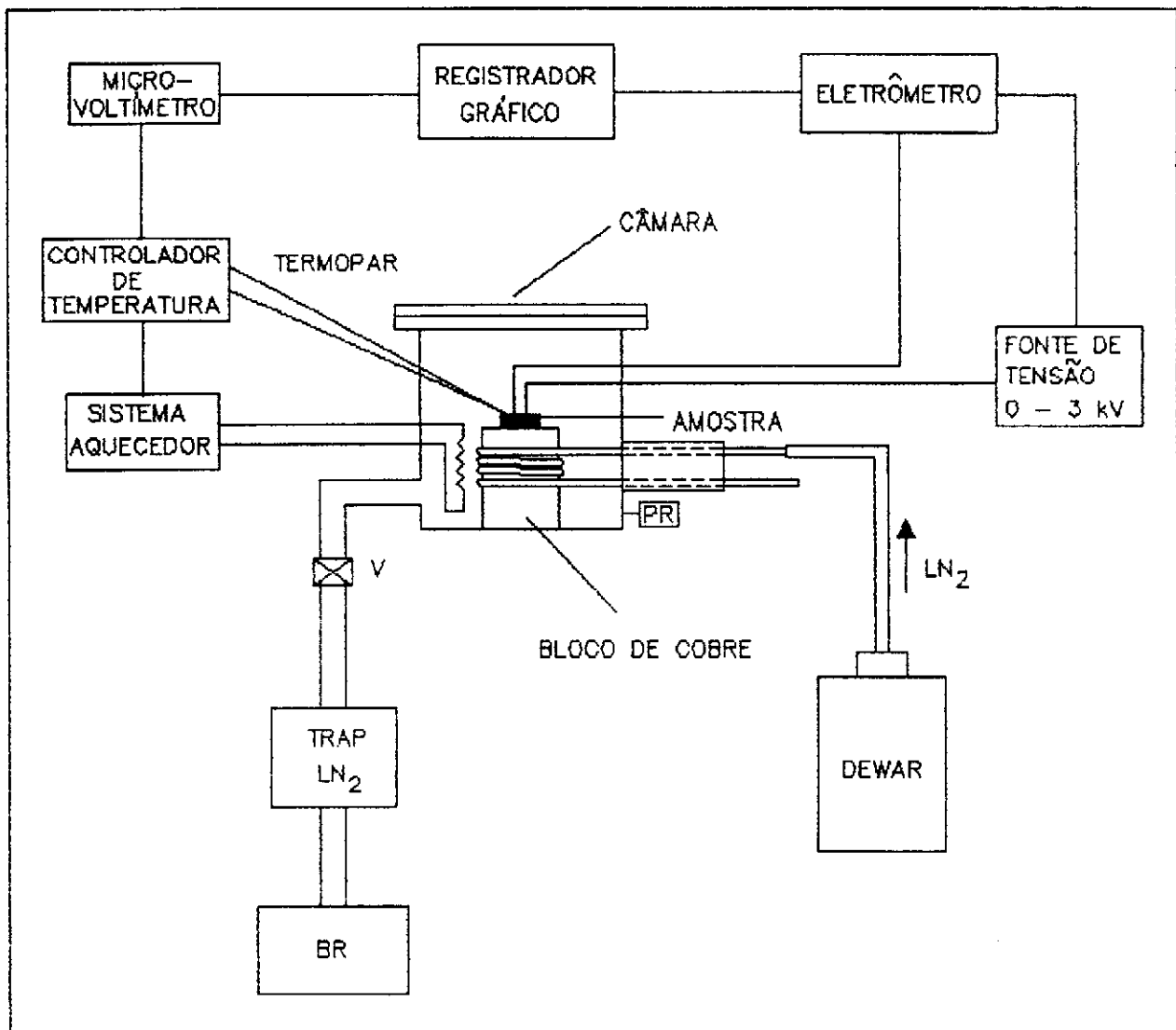


Fig. 3.5 Esquema do sistema utilizado para a caracterização elétrica. BR - bomba rotativa; PR - sensor de vácuo tipo Pirani; V - válvula de vácuo.

4.0 - OBSERVAÇÕES ÓPTICAS NO PLASMA

4.1 - ESPECTRO CARACTERÍSTICO DO PLASMA DE Ar + C₂H₂

Este capítulo descreve o resultado de observações ópticas de plasmas de misturas de argônio e C₂H₂, no sistema da Fig. 3.1a. São observadas as várias espécies presentes na descarga e o seu comportamento com a variação das condições de deposição.

A Figura 4.1a mostra o espectro obtido quando o catodo estava sem a parte inferior da blindagem metálica e com a máscara de alumínio, que constitui o suporte para o alvo de paládio, descritos na Fig. 3.1b. São observadas as linhas espectrais do paládio, do argônio e do hidrogênio. As duas linhas de emissão intensas em 3944 e 3962 Å são do alumínio da máscara. Na Fig. 4.1b está mostrado o espectro quando é colocada a blindagem inferior. Este espectro não exhibe agora as linhas de Al, o que mostra que a presença da blindagem impede a contaminação do plasma por alumínio e o alvo configurado desta maneira pode ser usado para minimizar a contaminação do filme por este metal.

Pode-se observar também, que no primeiro espectro, a intensidade das linhas (com exceção das do alumínio) são maiores que no segundo, embora a sensibilidade de detecção do espectrômetro seja a mesma. Isto se dá pelo maior grau de luminosidade da descarga, devido, neste caso, à uma maior exposição superficial do catodo.

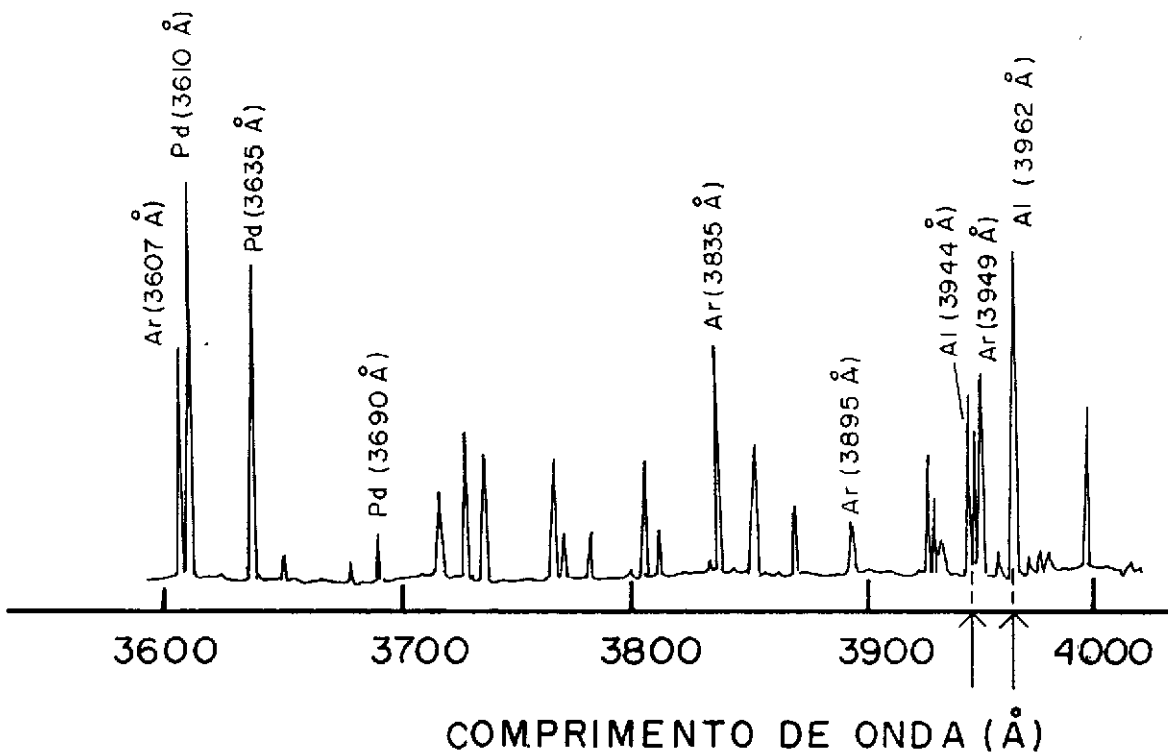


Fig. 4.1a Espectro de emissão do plasma de Ar-C₂H₂ no intervalo 3600 - 4000 Å. Pressão de argônio: 63 mTorr; pressão de C₂H₂: 5 mTorr; voltagem de catodo: 1800 V.

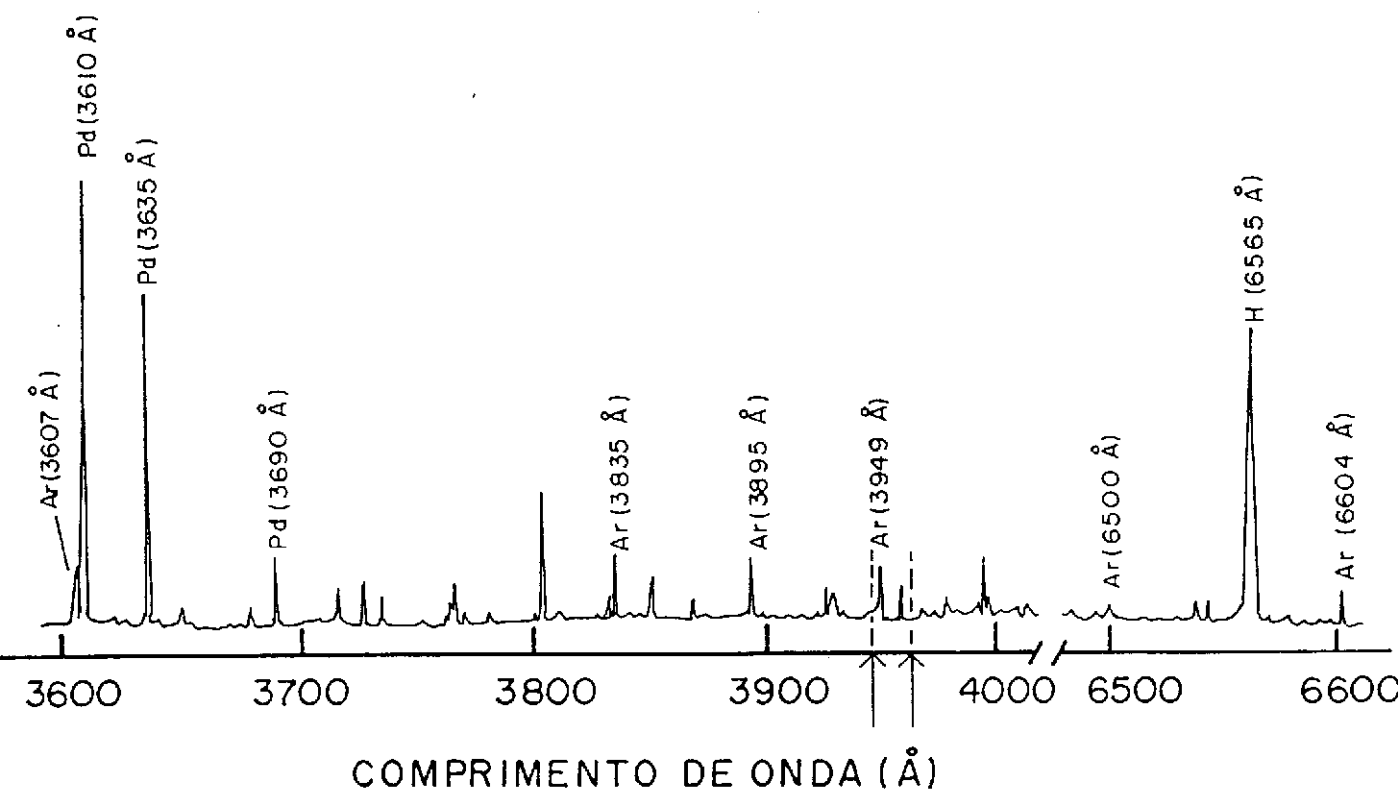


Fig. 4.1b Espectro de emissão do plasma de $\text{Ar-C}_2\text{H}_2$ nos intervalos 3600 - 4000 Å e 6500 - 6600 Å. Pressão de argônio: 63 mTorr; pressão de C_2H_2 : 5 mTorr; voltagem de catodo: 1800 V. As duas setas indicam os comprimentos de onda em que as linhas de emissão de alumínio (3944 e 3962 Å) deveriam aparecer.

4.2 - OBSERVAÇÃO DAS LINHAS DE EMISSÃO DE ARGÔNIO E HIDROGÊNIO E CONTEÚDO DE HIDROGÊNIO NO PLASMA

Conforme descrito no capítulo 2, a intensidade de emissão óptica de uma certa espécie é determinada pela densidade das espécies no plasma e pela função distribuição de energia dos elétrons e qualquer variação em alguns dos parâmetros da descarga poderá modificar um destes fatores ou ambos. A seguir, estão alguns dos resultados do comportamento da descarga quando se variam parâmetros como a pressão e a tensão aplicada. Este comportamento pode ser observado através da intensidade da linha do argônio em 3607 Å.

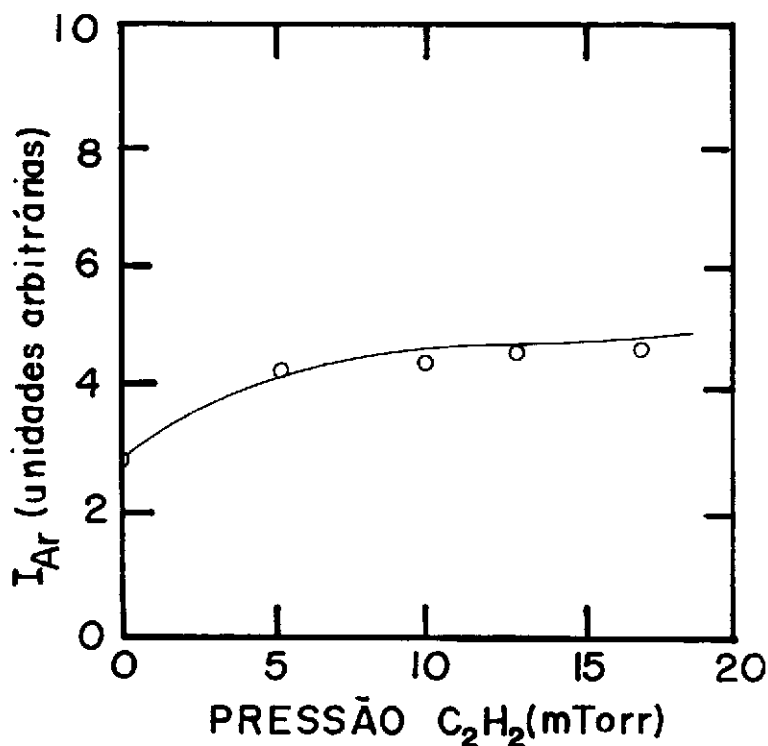


Fig. 4.2 Variação da intensidade do Ar, I_{Ar} , em função da pressão de C_2H_2 . Pressão de argônio: 70 mTorr. Voltagem do catodo: 1900 V.

Na Figura 4.2, mantendo a pressão de argônio e a tensão aplicada constantes, vemos que, com o aumento da pressão de C_2H_2 , a intensidade da linha de argônio aumenta. Isto evidencia que houve uma modificação na função distribuição dos elétrons, uma vez que a concentração de argônio no plasma foi mantida constante.

Na Figura 4.3, as pressões de argônio e acetileno foram mantidas constantes, e elevou-se a voltagem aplicada. Entre 1000 e 2700 V, a intensidade da linha de argônio aumenta cerca de quatro vezes, como resultado do aumento na eficiência de excitação do plasma.

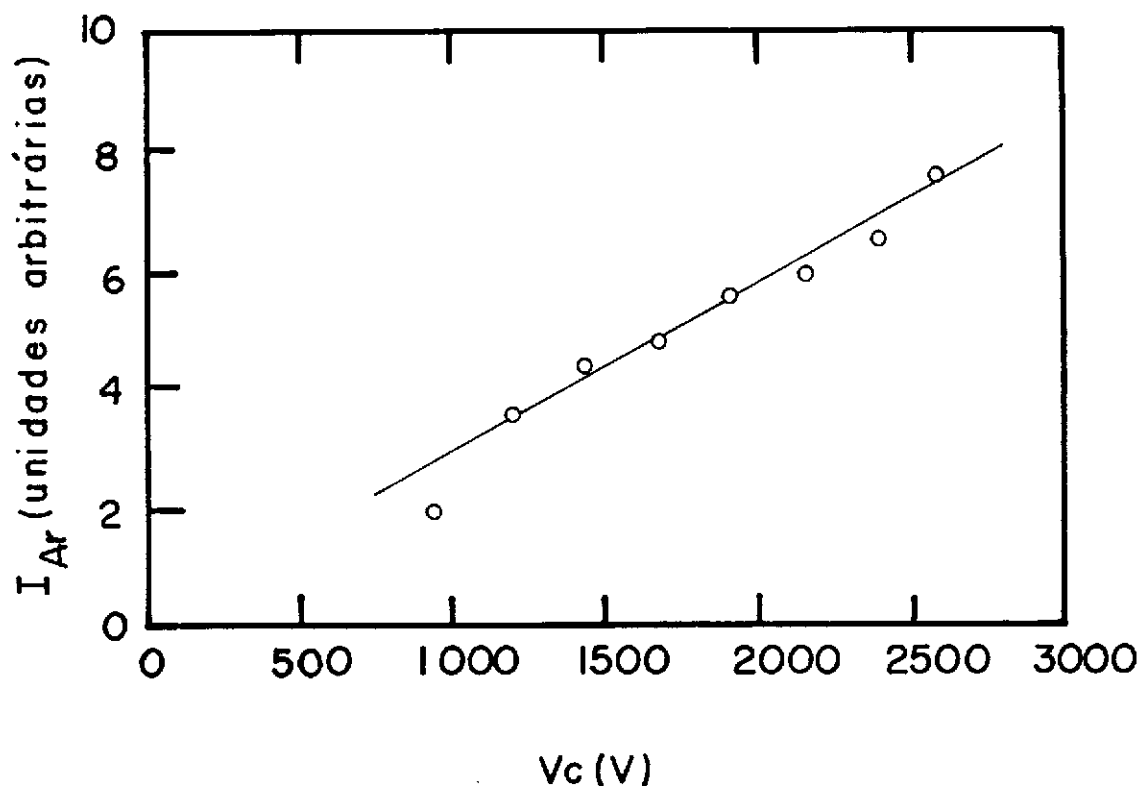


Fig. 4.3 Variação da intensidade do Ar, I_{Ar} , em função da voltagem do catodo, V_c . Pressões parciais de argônio e de C_2H_2 : 70 e 15 mTorr, respectivamente.

Estes resultados mostram que a intensidade de emissão de uma certa espécie, não é isoladamente uma boa indicação da concentração desta espécie na descarga. Para que possamos determinar o comportamento da concentração de hidrogênio na descarga tomamos a razão I_H/I_{Ar} , onde I_H e I_{Ar} são respectivamente, a intensidade do hidrogênio (6563 Å) e do argônio (3607 Å). Conforme discutido no Cap. 2, isto é válido na condição de a pressão de argônio manter-se constante durante a descarga.

A Figura 4.4 exibe a variação da intensidade de emissão da linha de hidrogênio, I_H , e a concentração de hidrogênio, n_H , em função da pressão de C_2H_2 , com pressão parcial de argônio constante. Observa-se que a curva da concentração aparente de hidrogênio (medida apenas pela intensidade da linha) em função da pressão de C_2H_2 , têm um comportamento diferente da curva n_H vs pressão de C_2H_2 . Vê-se também que mesmo antes de se admitir o acetileno no sistema, já se observa a presença de hidrogênio na descarga, proveniente principalmente da fragmentação de moléculas d'água desorvidas das paredes da câmara.

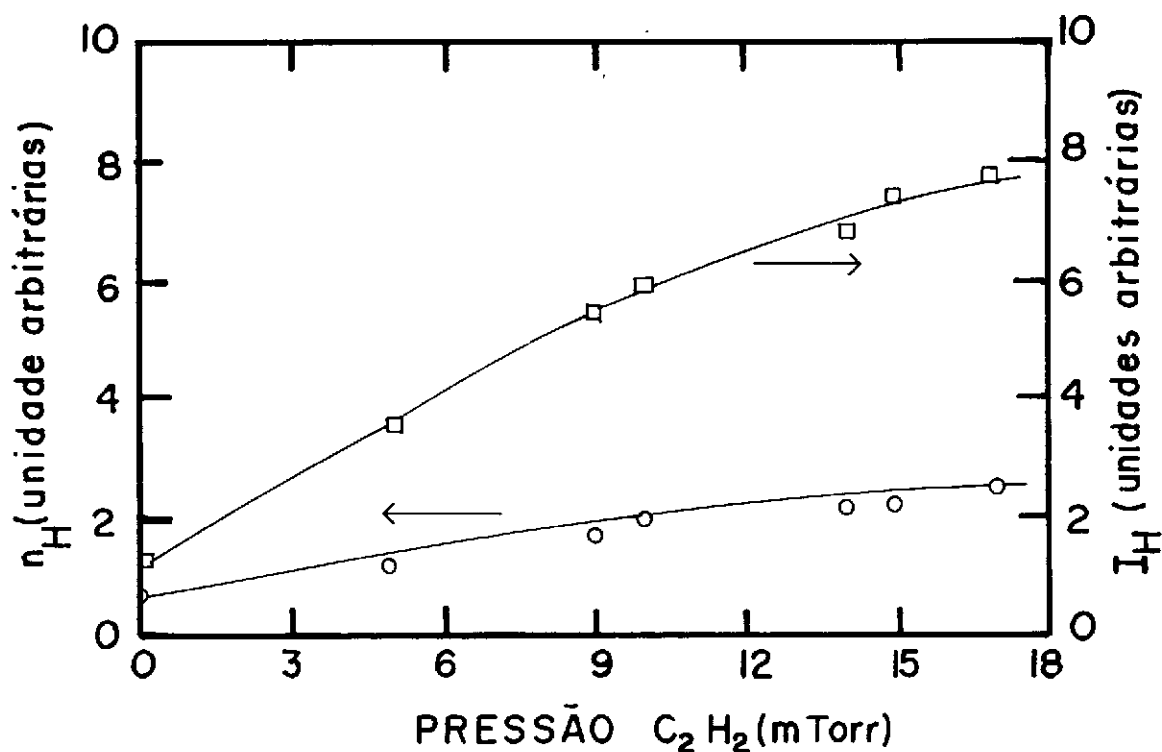


Fig. 4.4 Variação da intensidade e da concentração do hidrogênio, I_H e n_H , respectivamente, em função da pressão de C_2H_2 . Pressão de argônio: 70 mTorr. Voltagem do catodo: 1900 V.

A dependência da concentração de hidrogênio em função da voltagem de catodo, V_c , para pressões parciais constantes de argônio e C_2H_2 , é dada na Figura 4.5. Conclui-se a partir do comportamento mostrado, que o grau de fragmentação do monômero no

plasma aumenta com V_c . De um modo geral, o aumento da fragmentação de um monômero implica no aumento da taxa de polimerização [23]. Portanto, o comportamento da concentração de hidrogênio com as condições da descarga, fornece informações úteis para o estudo e controle do processo de polimerização.

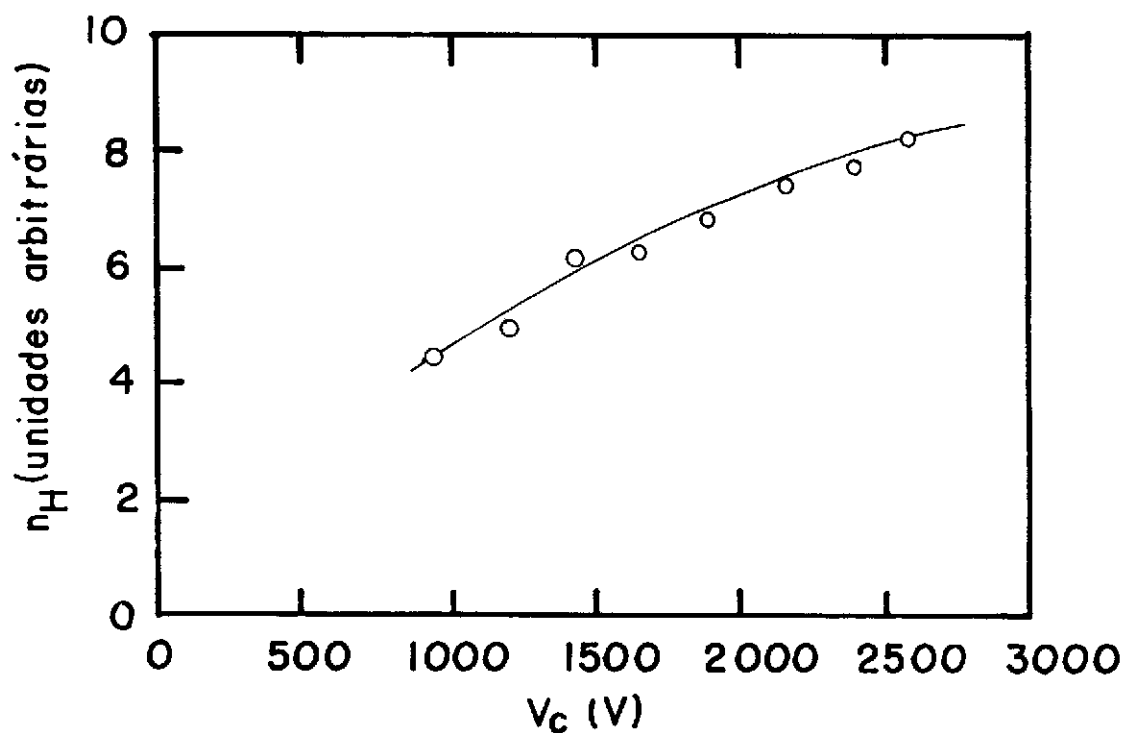


Fig. 4.5 Concentração de hidrogênio molecular na descarga em função da voltagem do cátodo, V_c . Pressões parciais de argônio e de C_2H_2 : 70 e 15 mTorr, respectivamente.

4.3 - CONTEÚDO DE PALÁDIO NO PLASMA E O PROBLEMA DA CONTAMINAÇÃO DO ALVO

Outro importante parâmetro de controle do processo de deposição é a concentração de paládio no plasma, n_{Pd} , uma vez que a concentração de paládio no filme depende de n_{Pd} .

Foram observadas as linhas do paládio em 3610 Å e do argônio em 3607 Å, e pela razão entre as duas intensidades, I_{Pd} / I_{Ar} , obtemos a concentração de paládio na descarga, n_{Pd} . O comportamento de n_{Pd} com o tempo e com as condições da descarga permite a observação de efeitos significativos, conforme será descrito mais adiante.

Um efeito conhecido nos processos de polimerização a plasma, quer por descarga em corrente contínua (CC) ou por rádio - frequência (RF) com polarização negativa de catodo, é a deposição de carbono em forma de filme sobre o alvo [24]. No plasma estão presentes as mais diversas espécies químicas, e dentre elas estão ions positivos que contém carbono, como moléculas do monômero ionizadas, fragmentos moleculares e radicais livres ionizados. Estas espécies colidem com o catodo e se dissociam, formando uma camada de carbono sobre o alvo, que mascara o paládio. Uma consequência imediata deste efeito, que pode ser observada, é a diminuição da taxa de *sputtering* de paládio. Um outro efeito que ocorre concomitantemente é o *sputtering* do filme de carbono que se forma sobre o alvo e que é produzido pelos ions de argônio. Sendo assim, contribuem para a formação do filme no substrato: o polímero formado a partir do plasma de C_2H_2 , o paládio e o carbono provenientes do alvo.

O gráfico da Fig. 4.6 ilustra o processo de contaminação do alvo, através da dependência da concentração de paládio na descarga, n_{Pd} , em função do tempo. As três curvas correspondem à diferentes pressões parciais de acetileno e voltagem do catodo constante.

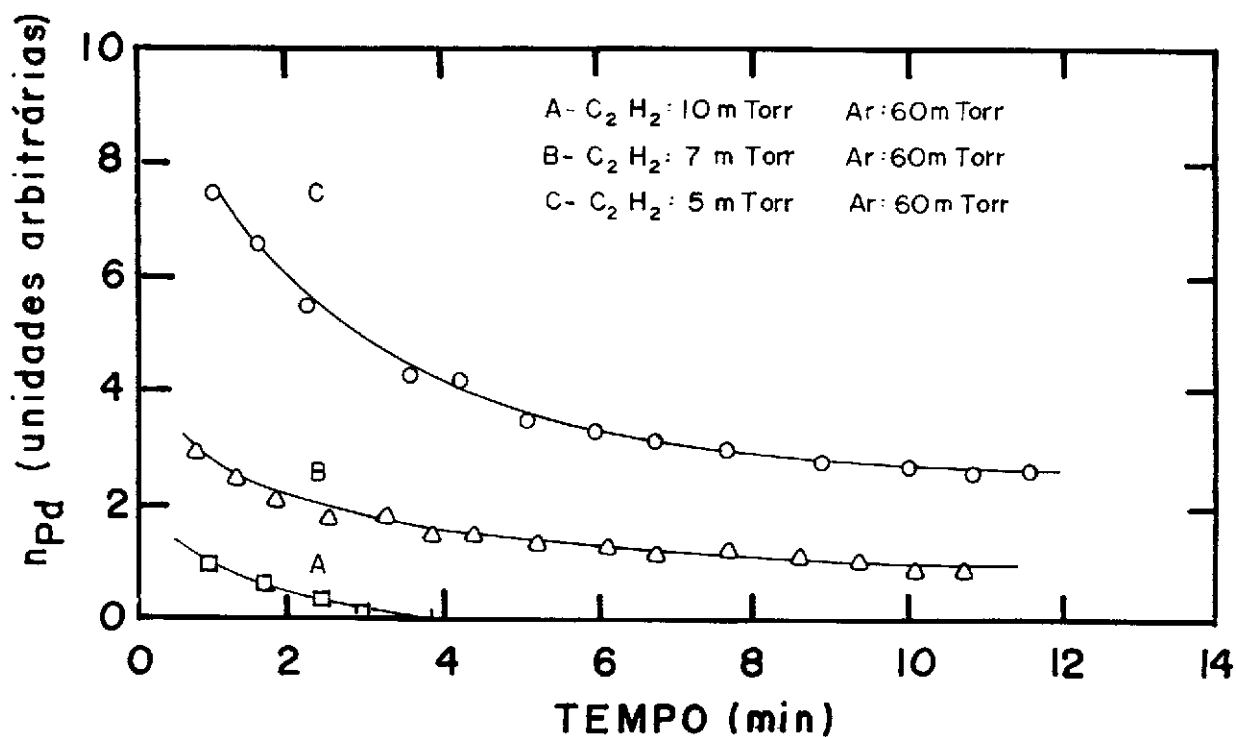


Fig. 4.6 Variações da concentração de Pd na descarga com o tempo. Os dados para cada curva foram tomados após a limpeza do alvo, de modo a remover a contaminação por carbono. Voltagem do catodo: 2180 V.

Observa-se então que à medida que a proporção de C_2H_2

na descarga aumenta, a taxa de deposição de carbono no alvo também aumenta, ocorrendo assim uma maior contaminação deste. Conseqüentemente, a taxa de *sputtering* de paládio diminui e pode até cessar, conforme mostra a curva A ($p_{C_2H_2} = 10$ mTorr). No entanto, vê-se que para as condições das curvas B e C ($p_{C_2H_2} = 7$ e 5 mTorr, respectivamente), apesar do alvo estar contaminado pelo carbono, há uma tendência das curvas atingirem valores de n_{Pd} constantes. Conclui-se então, que para as curvas B e C, há equilíbrio entre as taxas de deposição de carbono e de *sputtering* de carbono no alvo.

A Figura 4.7 mostra que o processo de contaminação do alvo é reversível, ou seja, é possível proceder à "limpeza" deste através do processo de *sputtering* por argônio. Neste caso, o alvo encontrava-se de tal maneira contaminado, ou seja, recoberto pelo carbono, que apenas um sinal muito fraco de paládio era observado. Com o estabelecimento do plasma, a concentração de paládio na descarga cresce com o tempo. Isto indica que a medida que o carbono é removido por *sputtering*, ocorre a limpeza progressiva do alvo. Após ≈ 12 minutos, o sinal de paládio alcança um valor constante, indicando que a limpeza do alvo foi completada.

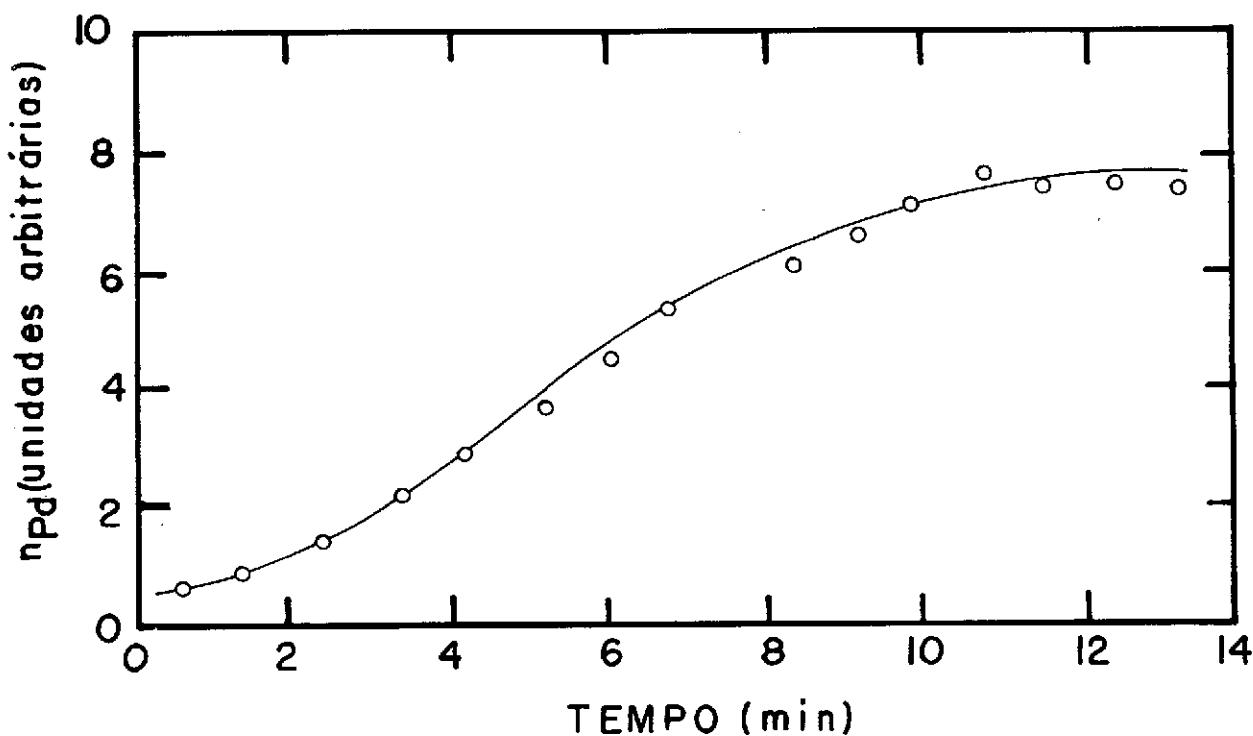


Fig. 4.7 Variação da concentração de Pd na descarga com o tempo. Pressão de C_2H_2 : 0 (zero); pressão de argônio: 60 mTorr; voltagem do catodo: 1900 V.

Tem-se na Fig. 4.8 a dependência de n_{Pd} com a voltagem do catodo, V_c , para pressões parciais constantes de C_2H_2 e Ar. O comportamento da curva mostra que o efeito de ejeção de átomos de paládio por *sputtering* aumenta com a tensão. Para a interpretação da curva da Fig. 4.8 devemos considerar que: 1) o rendimento (*yield*) de Pd aumenta com a tensão [25] e, 2) a taxa de deposição de carbono também aumenta com V_c . São dois efeitos competitivos e aparentemente o efeito de aumento do *yield* é mais significativo que o efeito de deposição de carbono, para $V_c > 1400$ V.

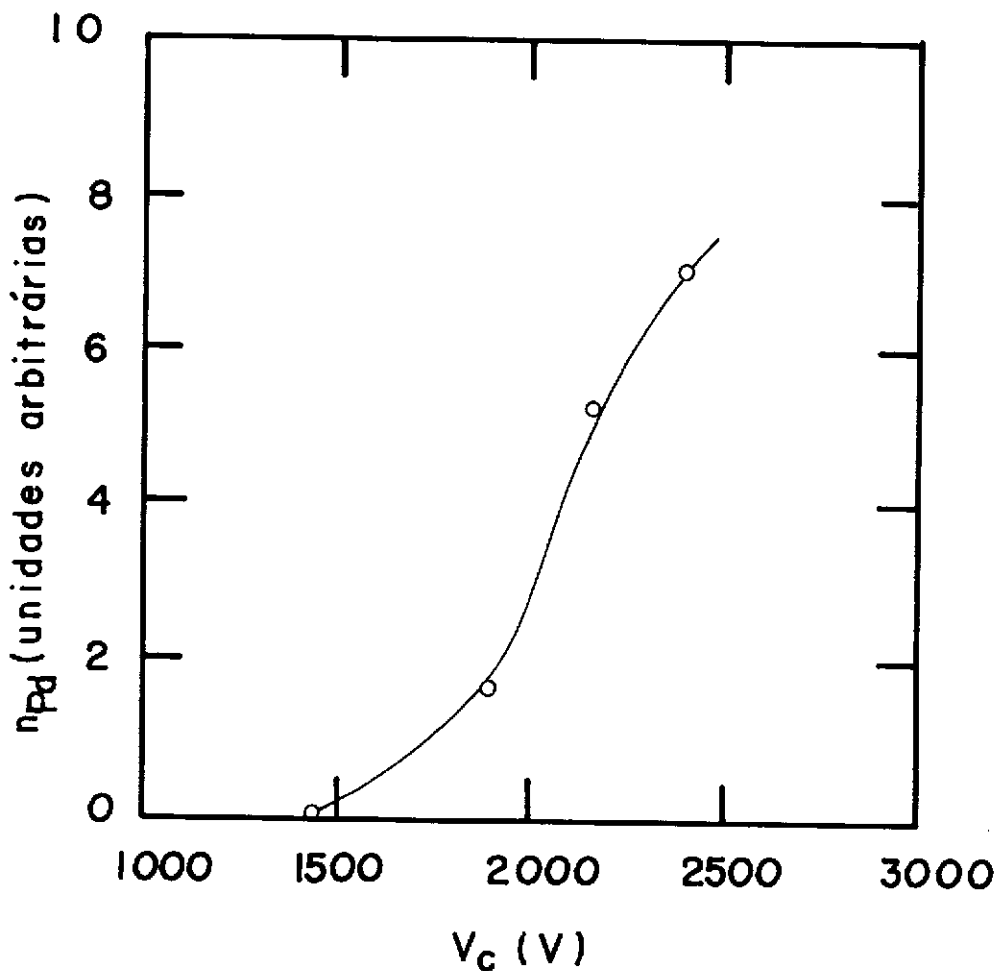


Fig. 4.8 Concentração de Pd na descarga em função da voltagem do catodo, V_C . Pressões parciais de argônio e de C_2H_2 : 70 e 3 mTorr, respectivamente.

Seria interessante também acompanhar a intensidade de emissão da linha CH em 4310 Å, uma vez que acredita-se que o comportamento desta está relacionado com a taxa de deposição de polímero [26]. No entanto, esta linha encontra-se superposta à uma banda de emissão da descarga, o que dificulta a sua observação.

5.0 - ESTUDO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO E DA ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DOS FILMES

5.1 - ESTUDO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DA RAZÃO ENTRE OS FLUXOS DE C_2H_2 E Ar

A Figura 5.1 mostra a taxa de deposição dos filmes em função da proporção relativa de acetileno e argônio na descarga. Quando a pressão parcial de C_2H_2 é baixa, o alvo se encontra praticamente sem a camada de carbono e o processo de *sputtering* de paládio é predominante. Nesta etapa, o filme apresenta um comportamento mais metálico. À medida que a proporção de C_2H_2 aumenta, a taxa de polimerização e conseqüentemente a formação de carbono sobre o alvo também aumentam, levando à queda na taxa de deposição do filme até um certo valor mínimo, uma vez que, o *sputtering* do Pd diminui. Mas, a partir deste ponto a formação do polímero passa a contribuir cada vez mais significativamente para a taxa de deposição do filme e a partir daí o filme adquire um caráter mais polimérico.

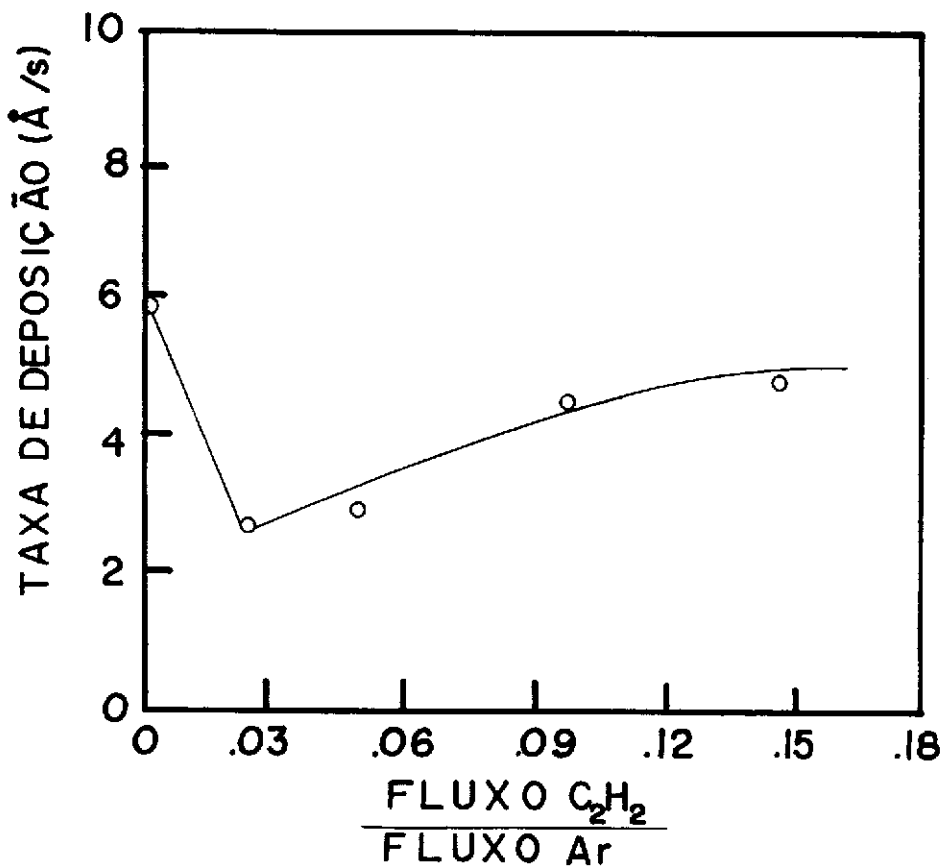


Fig. 5.1 Taxa de deposição em função da razão entre os fluxos de C₂H₂ e argônio. Voltagem do catodo = 2180 V.

5.2 - DETERMINAÇÃO DA MICROESTRUTURA

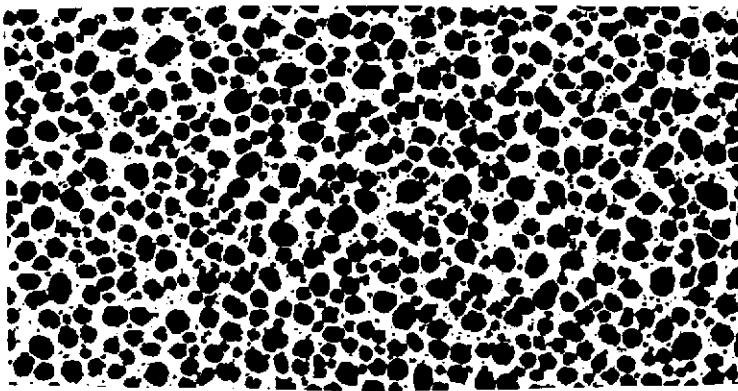
As Figs. 5.2 (a), (b) e (c) apresentam micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de três filmes de polímero-paládio-carbono, obtidos no sistema 2. As microestruturas observadas são semelhantes às apresentadas pelos filmes compostos polímero-metal em outros estudos [27] e pelos *cermets* [28],

descritos no Cap. 1. As regiões escuras representam as partículas metálicas, enquanto as mais claras correspondem à matriz isolante, o polímero. A Fig. 5.2a apresenta uma distribuição em que as partículas metálicas formam ilhas dispersas no polímero (amostra 1). O tamanho médio das partículas de paládio, neste caso é da ordem de 500 Å. Na Fig. 5.2b (amostra 2) estas partículas formam um labirinto. Na Fig. 5.2c (amostra 3) observa-se uma distribuição com partículas de tamanho médio da ordem de 100 Å. As condições de deposição estão na Tabela 1.

AMOSTRA	V_c (V)	$F_{C_2H_2} / F_{Ar}$	p (mTorr)
1	2160	0,063	67
2	2000	0,071	45
3	1840	0,063	67

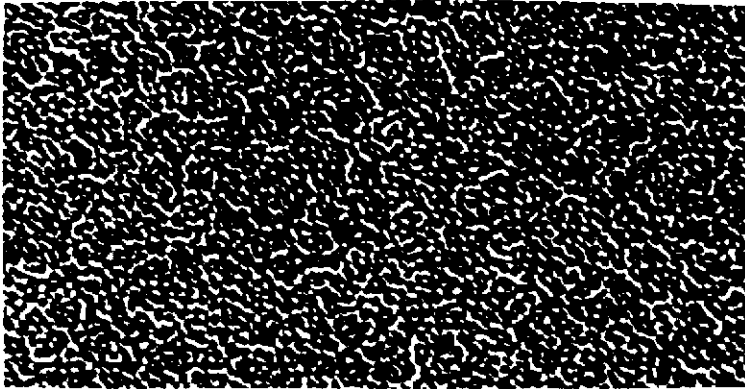
TABELA 1: Parâmetros de deposição dos filmes de polímero-paládio-carbono obtidos no sistema 2.

V_c é a tensão no catodo, $F_{C_2H_2} / F_{Ar}$ é a razão entre os fluxos de acetileno e de argônio e p é a pressão total.



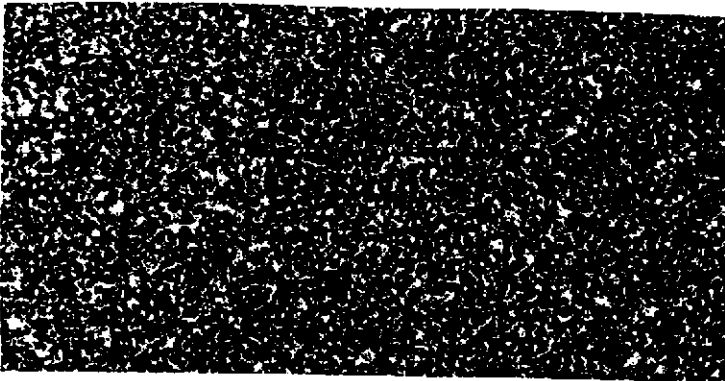
0,12 μm

(a)



0,12 μm

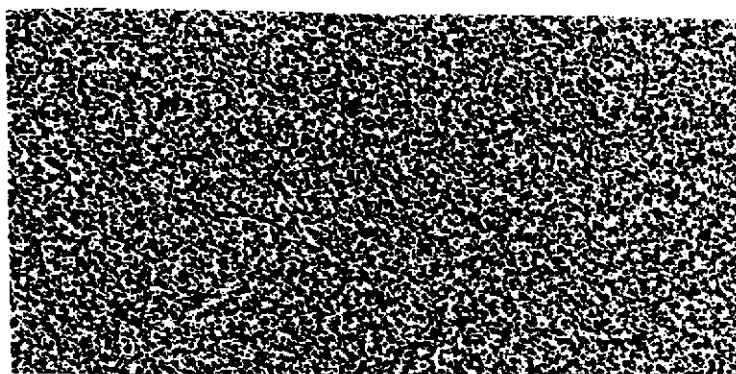
(b)



0,12 μm

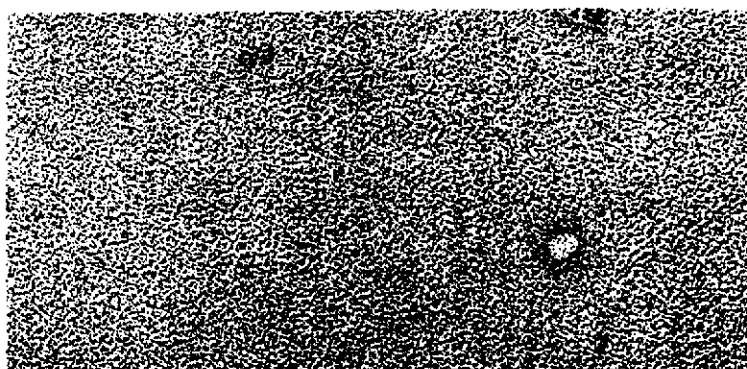
(c)

Figs. 5.2 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos filmes de polímero-paládio-carbono. (a) amostra 1; (b) amostra 2 e (c) amostra 3.



—|
0,10 μm

(a)



—|
0,10 μm

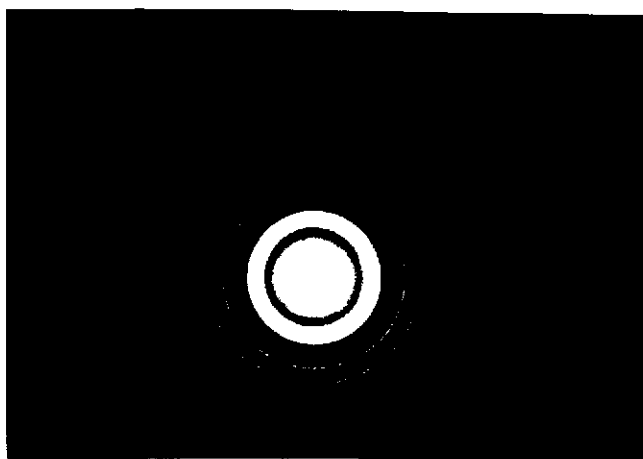
(b)

Figs. 5.3 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos filmes de polímero-paládio-carbono. A concentração de Pd no plasma de deposição de (a) amostra 1 é aproximadamente 3 vezes a de (b) amostra 2.

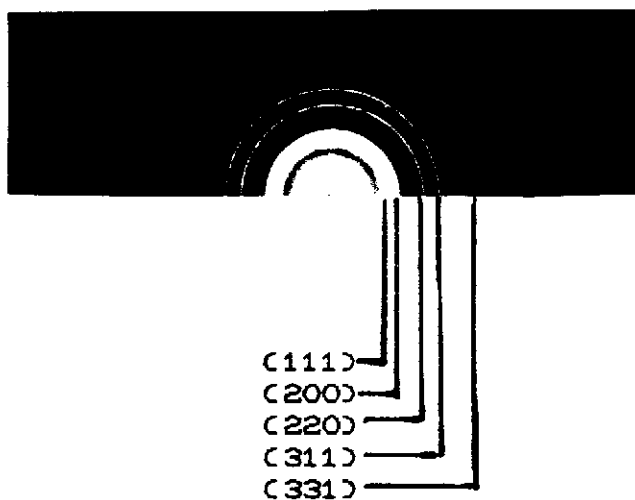
A observação feita anteriormente de que partículas de carbono fossem incorporadas ao filme pelo processo de *sputtering*, não pode ser confirmada por análise das micrografias obtidas por MET, uma vez que em geral não é possível distinguir as partículas de paládio das de carbono. No entanto, a presença de carbono grafítico foi evidenciada por espectroscopia infravermelha, conforme será visto na seção 5.5.

5.3 - ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO POR DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS

A Figura 5.4a ilustra o padrão de difração de um filme obtido no sistema 2, com $V_c = 1200$ V, $p = 113$ mTorr e $F_{C_2H_2} / F_{Ar} = 0,012$. Na Fig. 5.4b encontram-se os planos cristalinos indexados. Tanto quanto o padrão pode revelar, não foi observada nenhuma outra linha que não correspondesse a paládio metálico cristalino.



(a)



(b)

Figs 5.4 (a) Padrão de difração de elétrons de um filme de polímero-paládio-carbono e (b) Planos cristalinos do paládio presente na amostra.

5.4 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PALÁDIO POR MICROANÁLISE ELETRÔNICA

Foi utilizada a técnica de microanálise eletrônica (EPMA) [30] para a determinação da concentração de paládio nos filmes de polímero-paládio-carbono. Nesta análise, o canhão de elétrons gera um feixe de elétrons, cujo diâmetro determina a resolução espacial. Estes elétrons, denominados primários, penetram na amostra e provocam a emissão de raios-X, elétrons secundários e primários retroespalhados, determinando assim, dentro da amostra, um volume finito de interação (Figura 5.5), ou seja, uma região de difusão de elétrons.

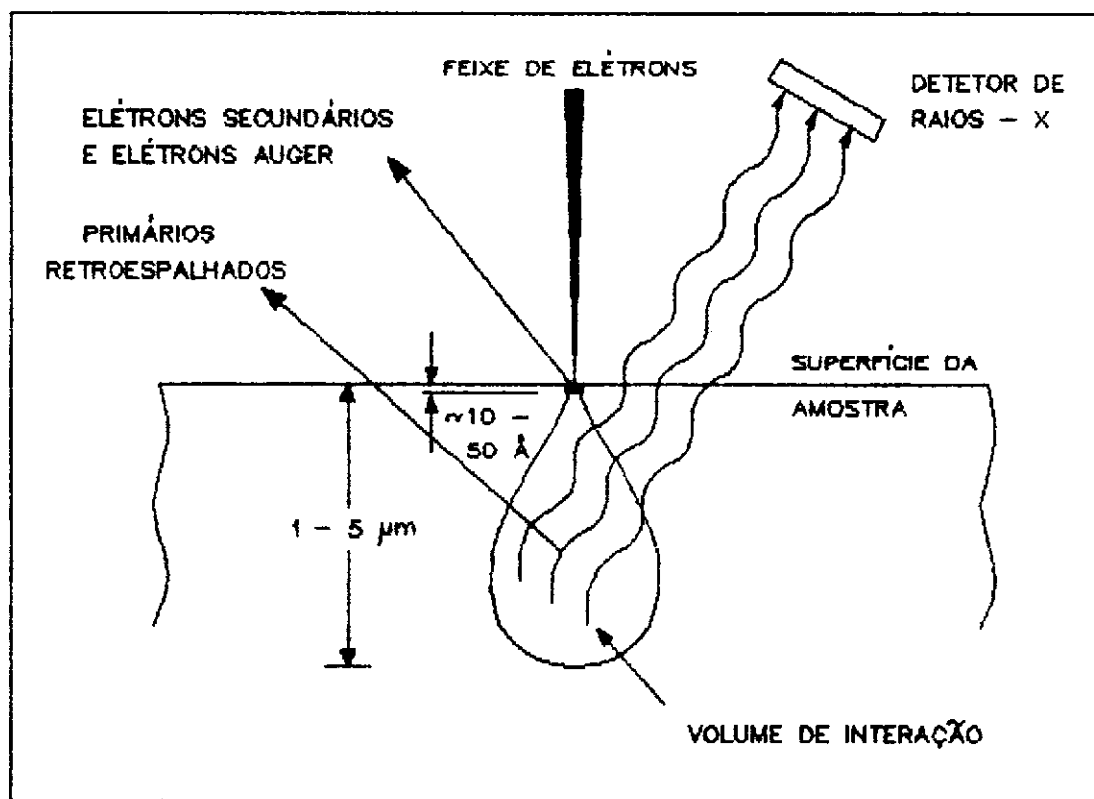


Figura 5.5 Esquema que mostra a interação do feixe primário de elétrons com a superfície da amostra.

Geralmente, a profundidade atingida é de ≈ 1 a $2 \mu\text{m}$. O volume desta região de difusão depende do número atômico do material analisado e do potencial de aceleração (ou energia cinética) dos elétrons. Quanto menor for o número atômico e maior a energia dos elétrons incidentes, mais profunda é a região de interação.

Neste trabalho é feita essencialmente a análise quantitativa dos elementos a fim de se determinar a concentração de metal presente na amostra.

Na análise de um filme fino de espessura constante, quando é empregado um feixe de elétrons com energia e corrente constantes, a intensidade da linha de raio-X de um dado elemento é diretamente proporcional a concentração deste elemento. Assim, a intensidade I (ou número de contagens por unidade de tempo) de uma linha de raio-X é dada por

$$I = \frac{\Delta N}{\Delta t} = k n_x V \quad (5.1)$$

onde ΔN é o número de contagens no intervalo da medida, Δt ; k é uma constante de proporcionalidade que depende da corrente do feixe de elétrons, de sua energia e do tipo do material; n_x é a concentração do elemento na amostra, e V é o volume da região de interação.

Fazendo-se uma varredura pelo feixe de elétrons numa área A da superfície de um filme num certo tempo Δt , ΔN é dado por

$$\Delta N = k n_x V' \Delta t = k n_x A h \Delta t \quad (5.2)$$

onde h é a espessura do filme. Essa equação é verdadeira desde que 1) $h \ll H$, onde H é a profundidade de penetração do feixe num material idêntico ao do filme e, 2) a área da seção reta do feixe seja muito menor que A . Evidentemente V' deverá ser muito maior que o volume de uma partícula de metal no filme, o que é geralmente o caso.

Para dois filmes compósitos polímero-metal, nos quais as únicas diferenças sejam as espessuras e as concentrações do metal teremos

$$\frac{n_x}{n_x'} = \frac{\Delta N}{\Delta N'} \frac{h'}{h} \quad (5.3)$$

Então, conhecendo-se a concentração de metal numa amostra (amostra padrão) poderemos determinar as concentrações em outras amostras.

Nesta análise deve-se considerar que a intensidade total de emissão de raios-X tem uma contribuição devida ao substrato, uma vez que átomos do filme são excitados pelos elétrons retroespalhados pelo substrato [31]. A fração destes elétrons cresce com o número atômico Z do material. Desde modo, este efeito é minimizado usando-se substratos de baixo Z .

5.4.1 - RESULTADOS DAS OBSERVAÇÕES POR MICROANÁLISE ELETRÔNICA

Foram analisados cinco filmes obtidos no sistema 2 (Fig. 3.2a). A Tabela 3 mostra os parâmetros de deposição usados e os valores das concentrações de paládio nestes filmes. Neste conjunto de amostras foram usados como substratos pedaços de alumínio polido. Não foi feita a correção devida aos elétrons retroespalhados por este substrato, uma vez que para o Al ($Z = 13$), a contribuição para a intensidade não é significativa.

AMOSTRA	V_C (V)	$F_{C_2H_2} / F_{Ar}$	p (mTorr)	h (Å)	n'_{Pd} (10^{22} átomos/cm ³)
1	1600	0,012	90	500	4,0
2	1400	0,012	105	890	0,49
3	1370	0,012	120	880	0,44
4	1300	0,012	90	1000	0,091
5	1200	0,012	83	1320	0,0027

TABELA 3 : Parâmetros de deposição dos filmes para microanálise eletrônica.

V_C é a tensão no catodo, $F_{C_2H_2} / F_{Ar}$ é a razão entre os fluxos de acetileno e de argônio, p é a pressão total, h é a espessura dos filmes e n'_{Pd} é a concentração de átomos de paládio no filme determinada através de EPMA.

Como foi observado através de espectroscopia óptica de emissão (Cap. 2), o comportamento da concentração de Pd na descarga, n_{Pd} , aumenta com a voltagem do catodo, V_c , uma vez que o *sputtering* de paládio cresce com V_c aumentando assim a taxa de deposição do metal no filme. Da análise dos filmes por EPMA, vê-se que o filme obtido a mais alta tensão é o que apresenta maior concentração de Pd.

O gráfico da Figura 5.6 mostra a concentração de Pd no filme, n'_{Pd} , determinada por EPMA, para outras sete amostras obtidas no sistema 1. n'_{Pd} está plotada em função da concentração de paládio na descarga, n_{Pd} . A fim de minimizar ainda mais o efeito dos elétrons retroespalhados pelo substrato, descrito acima, para este conjunto de amostras foi usado grafite (Z do carbono = 6) como substrato.

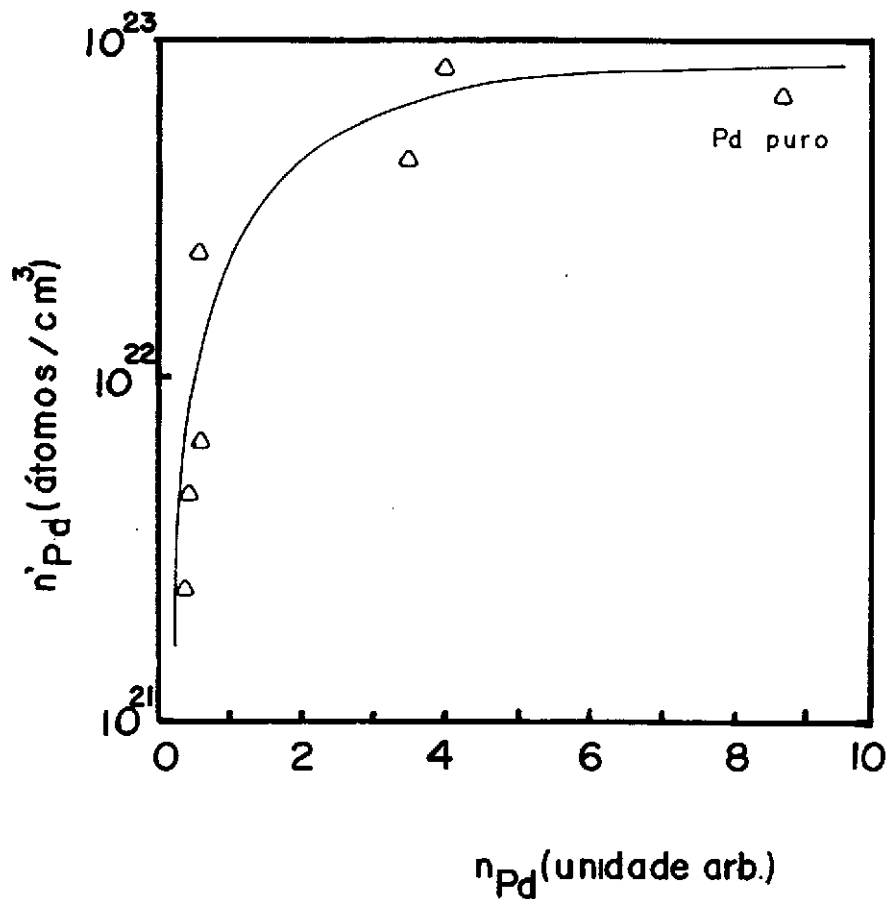


Fig. 5.6 Concentração de Pd na descarga determinada por EPMA, n'_{Pd} , em função da concentração de Pd determinada por espectroscopia óptica de emissão, n_{Pd} .

Observa-se que n'_{Pd} cresce rapidamente com o aumento de Pd na descarga, ocorrendo então uma saturação, condição esta em que se obtém um filme de Pd puro (sem C_2H_2), conforme fig. acima.

Vê-se então que ao se estabelecer determinadas condições para o plasma, pode-se pré-determinar as características apresentadas pelos filmes.

A Espectroscopia Infravermelha de Transmissão fornece informações importantes sobre a estrutura molecular dos filmes. O aparecimento de picos ou bandas de absorção na região do espectro infravermelho, está relacionado aos modos de vibração das moléculas do material analisado. Estas vibrações tem frequências que são características da ligação e que revelam assim a sua estrutura molecular e a sua composição química. Os espectros na região do infravermelho (Fig. 5.7), correspondem a filmes sintetizados no sistema 1, nas mesmas pressões parciais de argônio e acetileno, isto é, 70 e 10 mTorr, respectivamente. As tensões de catodo aplicadas foram, 700 e 2180 V para os espectros I e II, respectivamente.

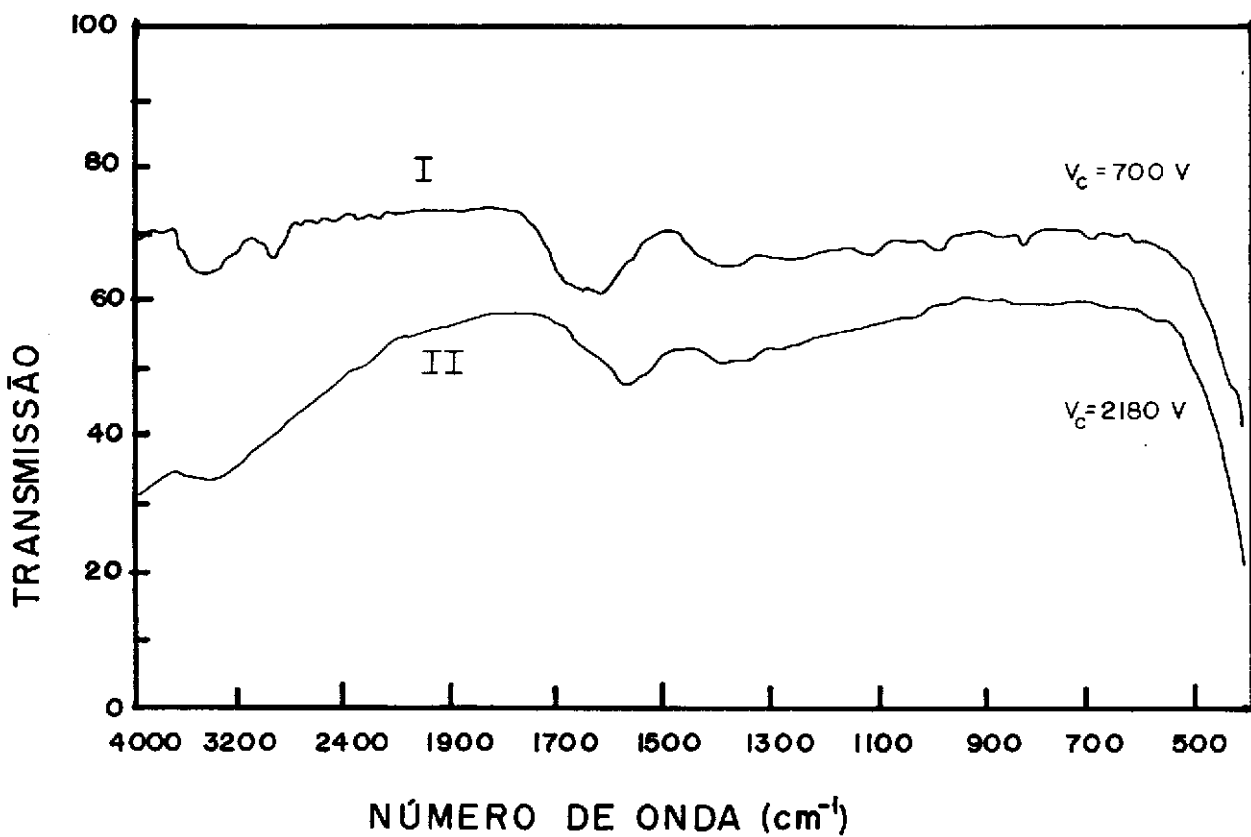


Fig. 5.7 Espectros infravermelhos de transmissão de dois filmes depositados sobre substratos de KBr monocristalino.

No espectro I são observadas as bandas de absorção em 2950 e 1400 cm^{-1} , que correspondem respectivamente a vibrações de estiramento e dobramento das ligações C-H, sendo estas vibrações típicas dos polímeros. A forte banda de absorção localizada em 3600 - 3200 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação O-H. Esta é uma indicação que existe uma certa contaminação devido a água, que se encontra adsorvida nas paredes da câmara e desorve durante a deposição do filme. Os radicais livres presentes no plasma capturam o oxigênio molecular da água, favorecendo a formação de grupos hidroxilas e carbonilas. Por outro lado, os polímeros a plasma são geralmente higroscópicos e para a banda localizada em 3600 - 3200 cm^{-1} , pode haver uma contribuição da água absorvida após a deposição. Na região 1700 - 1600 cm^{-1} temos a absorção devido ao estiramento da ligação C=O, que se encontra superposta a banda correspondente às vibrações C=C da cadeia polimérica.

O espectro II apresenta, no entanto, algumas características diferentes. A banda de estiramento C-H não é observada neste espectro. Entretanto, a banda observada em 1400 cm^{-1} , corresponde as vibrações de dobramento C-H, indica a existência de polímero no filme. A forte absorção que se observa entre 4000 e 1900 cm^{-1} , possivelmente, não possibilita a observação da banda em 2950 cm^{-1} , que corresponderia ao estiramento C-H.

No espectro II é evidenciada a existência de carbono na forma de grafite, através da banda de absorção em 1570 cm^{-1} [32], ausente no espectro I. Para o intervalo das voltagens do catodo, V_c , empregadas neste trabalho, vimos que o rendimento (yield) de *sputtering* aumenta com V_c , logo a presença de carbono na forma de

grafite no filme obtido a mais alta tensão, indica que a incorporação deste material se dá pelo processo de *sputtering* da camada de carbono de contaminação do alvo. O filme apresenta então uma fase grafitica constituída por partículas de grafite, que juntamente com as partículas de Pd estão dispersas na matriz do polímero. Assim, são observadas as três fases: polímero, paládio e carbono grafitico.

6.0 - ESTUDO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS FILMES DESCONTINUOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos estudos da condutividade elétrica dos filmes finos de polímero-paládio-carbono. Antes porém, serão tratados alguns aspectos teóricos do comportamento da condutividade em filmes descontínuos, particularmente para os *cermets*.

6.1 - TEORIAS DE CONDUÇÃO ELÉTRICA

Conforme visto anteriormente, os filmes finos metálicos descontínuos podem ser formados por ilhas metálicas dispersas sobre um substrato isolante, que podem ou não estar fisicamente em contato umas com as outras. Estes filmes são obtidos durante os estágios iniciais de crescimento. Outra modalidade de filme descontínuo é representada pelos *cermets* em que partículas metálicas estão embebidas num material dielétrico.

As propriedades ópticas e elétricas desses dois tipos de filmes são extensivamente estudadas [33] e nas seções seguintes estão resumidas algumas teorias sobre o transporte de carga elétrica nos filmes descontínuos.

6.2 - TRANSPORTE POR EMISSÃO TERMO-IÔNICA

Um dos possíveis e, historicamente, o primeiro mecanismo de condução elétrica proposto para filmes finos descontínuos é

o transporte de cargas por emissão termo-iônica. A corrente termo-iônica, I , está relacionada com a função trabalho, ϕ , do material, através da seguinte relação :

$$I = A T^2 e^{-\phi/kT} \quad (6.1)$$

onde A é uma constante, T é a temperatura e k é a constante de Boltzmann. Quando temos um sistema de partículas, a corrente depende exponencialmente da altura da barreira de potencial entre as partículas (ilhas). Quando duas ilhas estão muito próximas, a altura da barreira de potencial decresce devido aos potenciais de imagem eletrostática, gerando aumento na condutividade. Minn [34] obteve uma expressão para esta condutividade:

$$\sigma = \frac{A e T d}{k} \exp \left[- \frac{\phi - B e^2/d}{k T} \right] \quad (6.2)$$

onde A é uma constante característica de cada filme, B é um fator geométrico que depende do tamanho das ilhas e da distância d entre elas e e é a carga eletrônica.

6.3 - TRANSPORTE POR TUNELAMENTO

Um dos mecanismos de condução mais simples é o tunelamento quântico direto entre uma ilha e outra. De acordo com a teoria quântica, a função de onda de um elétron tem valores finitos dentro da barreira de potencial classicamente proibida de um isolante separado por dois eletrodos metálicos. As funções

de onda decaem exponencialmente com a espessura da barreira. Portanto, se a barreira é muito fina, o elétron tem uma probabilidade finita de tunelamento, que depende do tamanho e forma da barreira de potencial.

Gorter [35] e Darmais [36] introduziram um termo de ativação térmica no mecanismo de tunelamento, usando um processo ativado envolvendo a transferência de carga de uma ilha inicialmente neutra para outra, também neutra. A energia de ativação E (potencial de barreira eletrostática) é da ordem de

$$E \approx \frac{e^2}{r} \quad (6.3)$$

onde e é a carga eletrônica e r a dimensão média das partículas. Somente os elétrons ou buracos excitados nesta ou acima desta energia a partir do nível de Fermi, é que poderão tunelar de uma ilha neutra a outra.

Segundo Neugebauer e Webb [37], na situação de equilíbrio, em qualquer temperatura acima de 0 K, uma fração das ilhas está carregada, tendo perdido ou ganho um elétron de uma ilha inicialmente neutra. Se a energia de ativação for de origem térmica, o número de portadores de carga em equilíbrio, será:

$$n = N \exp(-\epsilon/kT) \quad (6.4)$$

onde ϵ é a energia de ativação efetiva ($\epsilon \approx e^2/r$) e N é o número de núcleos do filme. Na ausência de campo há um movimento caótico dos elétrons de um núcleo para outro. Aplicando-se um campo, há um deslocamento relativo dos níveis de Fermi das partículas e a probabilidade de tunelamento aumenta na direção do campo e

diminui na direção contrária. A expressão para a condutividade será dada por:

$$\sigma = \frac{A \sqrt{2m\phi}}{h^2 D} \exp \left(\frac{-4 \pi d \sqrt{2m\phi}}{h} \right) B \exp \left(\frac{-e^2/Kr}{kT} \right) \quad (6.5)$$

onde A e B são constantes, ϕ é a barreira de potencial entre as ilhas, m é a massa do elétron, d é a distância entre núcleos, h é a constante de Planck, e K é a constante dielétrica.

Um outro mecanismo de transporte por tunelamento é o assistido pelo substrato, proposto por Hill [38], no qual assume-se que o substrato possui um grande número de sítios de aprisionamento entre a banda de condução e a de valência, e os elétrons tunelam por estas armadilhas, ao invés de migrar diretamente de uma ilha para outra. A energia de ativação para a condução neste modelo é aquela requerida para ativar um elétron de uma armadilha para uma próxima de energia mais alta. O processo de tunelamento em várias etapas (de sítio para sítio) é mais eficiente que o processo de tunelamento direto entre núcleos.

6.4 - OUTRAS TEORIAS

O comportamento da condutividade elétrica em *cermets* está diretamente relacionada a microestrutura por eles apresentada. No modelo proposto por Abelès et al [13] para *cermets*, a energia necessária para os elétrons ou buracos tunelarem de uma ilha neutra a outra é dada por:

$$E_t = (e^2/d) F(s/d) \quad (6.6)$$

onde d é o tamanho da ilha, s é a separação entre as ilhas, e F depende da configuração das ilhas e da interação entre os pares de cargas.

Neste modelo são estabelecidas as seguintes premissas:

a) as ilhas têm aproximadamente a mesma forma. b) todos os portadores de carga carregam energia E_t^0 , necessária para o tunelamento. c) s/d e sE_t^0 são constantes. Na condição de baixo campo, isto é, quando a diferença de voltagem estabelecida entre as ilhas metálicas, é muito menor que kT/e , tem-se a seguinte expressão para a condutividade elétrica:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \{ - (A/kT)^{1/2} \} \quad (6.7)$$

onde σ_0 é uma constante independente da temperatura. Este modelo tenta explicar a não linearidade para $\log \sigma$ vs. $1/T$.

O modelo proposto por Hill e Coutts [39] mostra que, em geral, o comportamento $T^{-1/2}$ postulado por Abelès *et al*, não é aplicável a todos os *cermets*, o sendo somente para alguns casos específicos. A expressão, em sua forma mais geral, para a condutividade é então :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \{ - (B/kT)^n \} \quad (6.8)$$

O valor de n varia de $1/3$ a 1 , dependendo da faixa de temperatura investigada, da concentração das ilhas metálicas no filme, bem como do tamanho e distância entre estas ilhas.

Estas são algumas das várias teorias que tentam explicar a natureza do mecanismo de transporte de cargas nos filmes finos descontínuos e nos *cermets*. Este é um assunto de difícil interpretação que não está plena e satisfatoriamente explicado, existindo muitas diferenças conceituais entre os diversos modelos.

6.5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos do estudo do comportamento da condutividade elétrica dos filmes de polímero-paládio-carbono.

A Fig. 6.1 apresenta o comportamento da condutividade elétrica, σ , em função de $1/T$ para cinco amostras obtidas no sistema 2 (Fig. 3.2a), sob diferentes condições de deposição. Os parâmetros de deposição e o conteúdo de Pd em cada filme estão na Tabela 3 da seção 5.4.1.

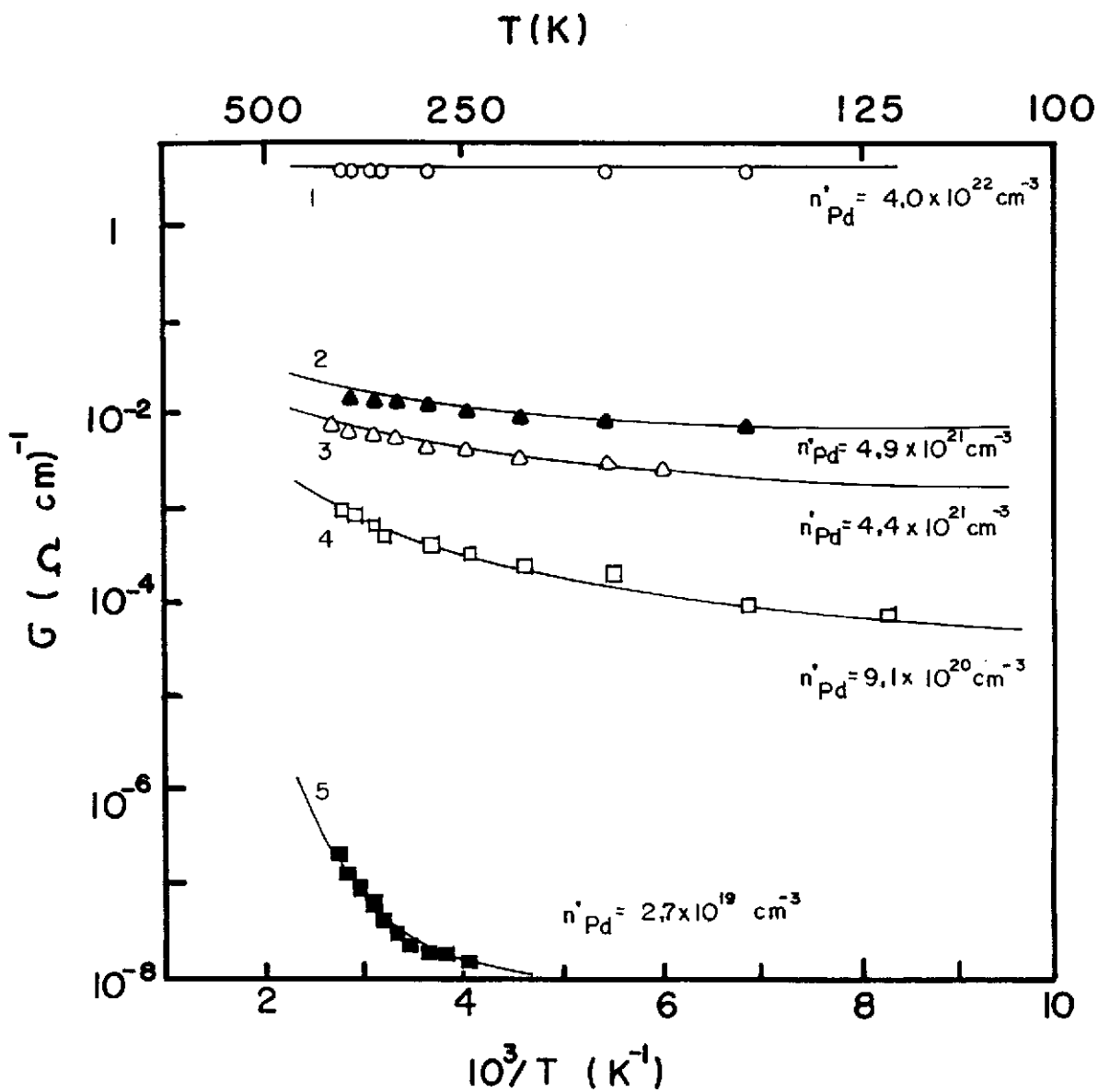


Fig. 6.1 Condutividade elétrica σ , em função de $1/T$ para cinco filmes de polímero-paládio-carbono. A concentração de Pd está indicada na figura.

Observa-se que variando as condições de deposição a condutividade das amostras varia até oito ordens de grandeza. A amostra 1, obtida sob mais alta tensão, é a que apresenta maior concentração de paládio, n'_{Pd} , uma vez que, como já foi visto, o aumento da tensão no catodo, V_c , propicia um aumento na taxa de *sputtering* de Pd e uma maior quantidade de paládio é incorporada ao polímero, sendo conseqüentemente o filme mais condutor.

É interessante observar também que há o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura, comportamento este oposto ao dos metais, que apresentam um coeficiente de temperatura positivo [13]. Além disto, a medida que a concentração de Pd diminui, a variação relativa média da condutividade com a temperatura, isto é

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT}$$

vai aumentando. Isto sugere aplicações variadas para estes filmes, como por exemplo dispositivos termo-sensíveis e no caso da amostra 1, para a qual σ varia pouco com a temperatura, como resistores.

Verifica-se através da Fig. 6.1 que o comportamento de $\log \sigma \times 1/T$ não é linear. Investigando-se então, um fator α para $(1/T)^\alpha$ que resultasse na linearidade da curva $\log \sigma \times 1/T$, encontra-se $\alpha = 1/2$, para quatro das cinco curvas, conforme a teoria de Abeles et al., já descrita. A Fig. 6.2 mostra este comportamento para as amostras da Fig.6.1.

T(K)

400

200

100

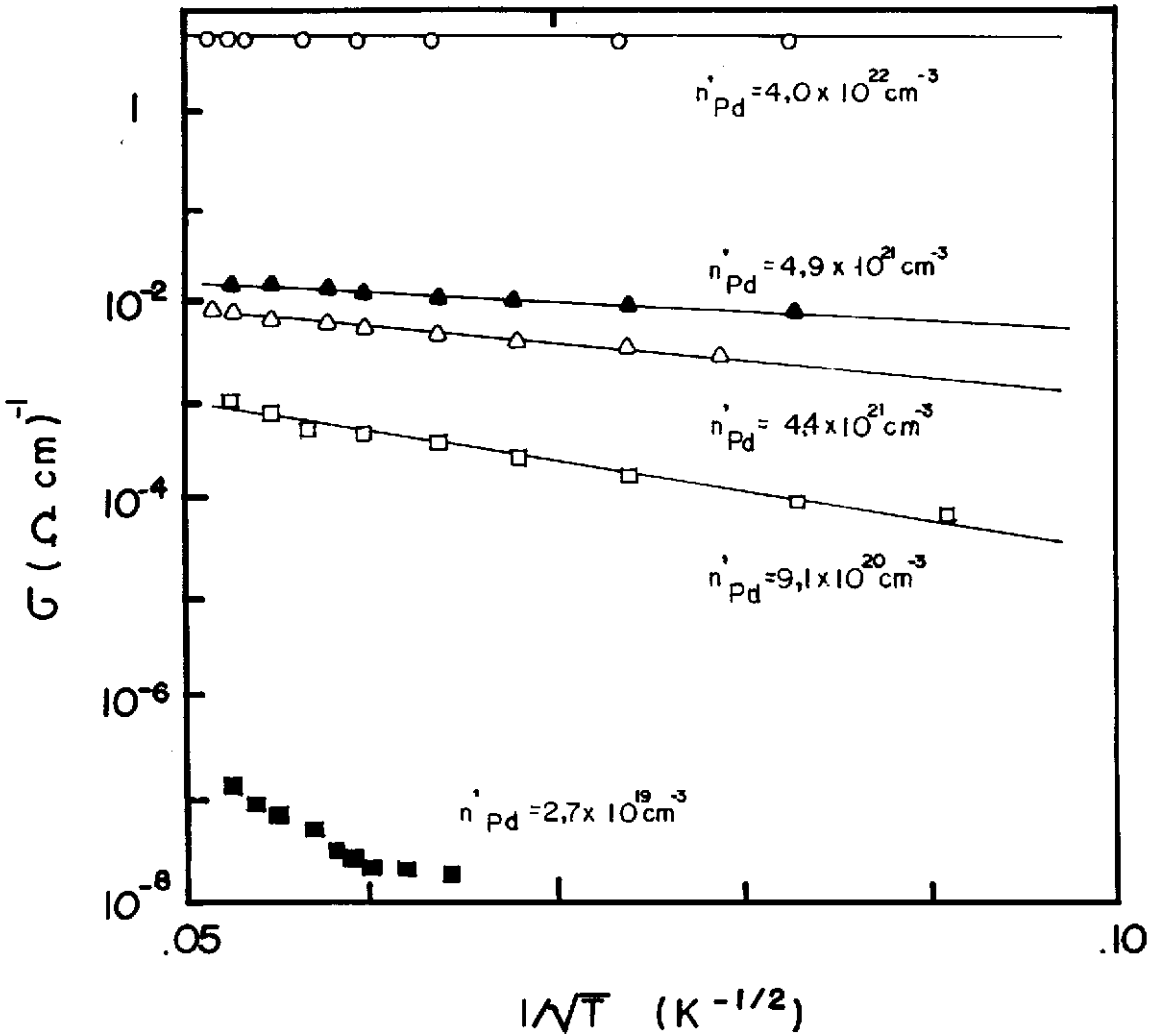


Fig. 6.2 Condutividade elétrica σ , em função de $1/T^{-1/2}$ para os filmes da Fig. 6.1. A concentração de Pd está indicada na figura.

Isto sugere que o mecanismo de condução dos filmes para os quais $\log \sigma \times T^{-1/2}$ é linear se dá através do tunelamento entre as ilhas metálicas, conforme Abeles *et al.* [13]. Evidentemente, a não linearidade seguida pelo filme 5 implica na existência de outros mecanismos de condução além dos propostos. É possível

que mecanismos de condução existentes em filmes isolantes de uma só fase estejam atuantes neste caso. Para efeito de comparação com nossos resultados, a condutividade de filmes *cermets* de Au-Al₂O₃ em função da temperatura é dada na Fig. 6.3 [13].

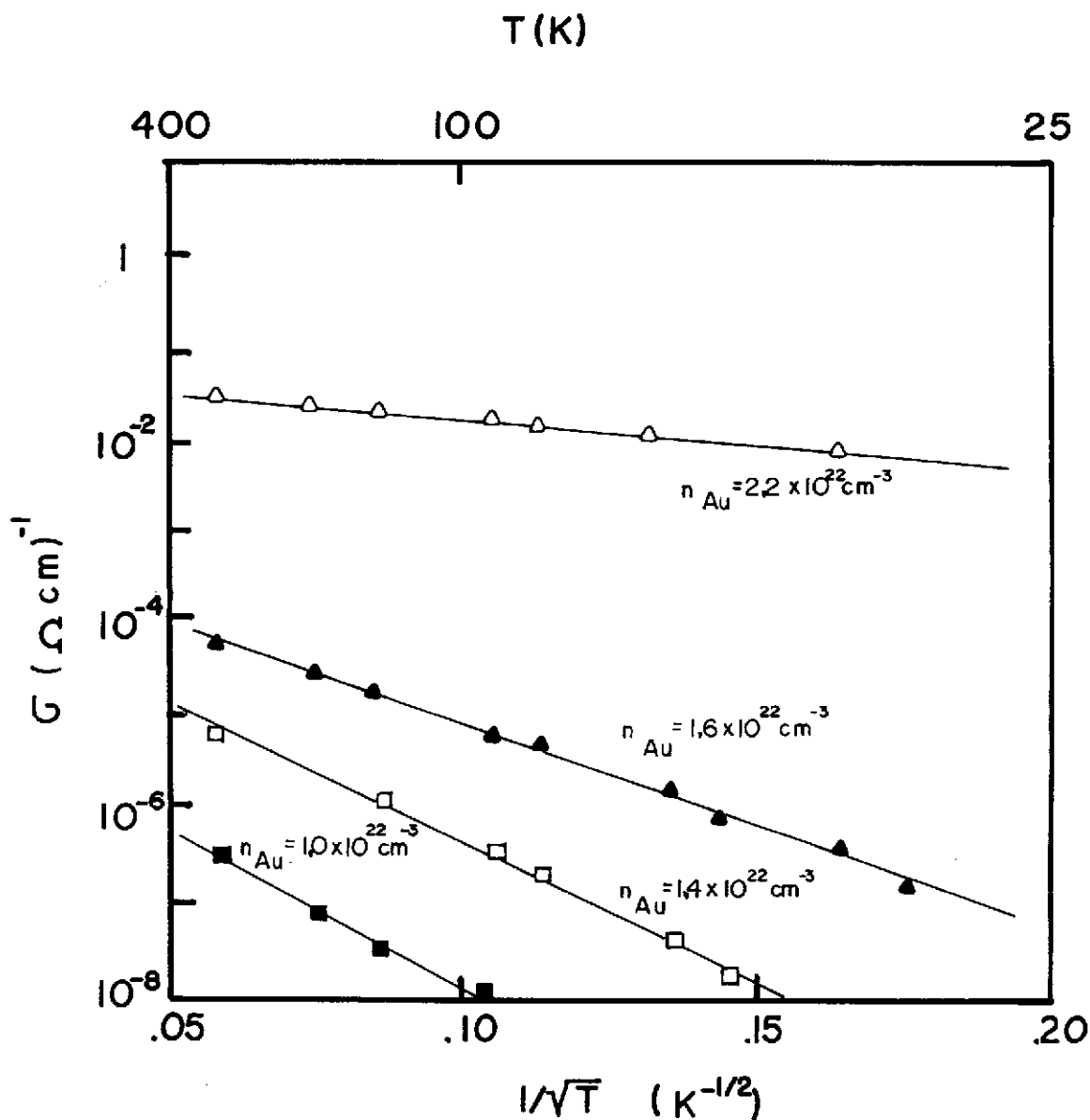


Fig. 6.3 Condutividade elétrica σ , em função de $1/T^{-1/2}$ para filmes de Au-Al₂O₃. A concentração de Au está indicada na figura.

Notáveis diferenças de condutividade entre estes materiais e nossos filmes podem ser notadas. Primeiramente, a condutividade dos filmes de $\text{Au-Al}_2\text{O}_3$ varia muito mais fortemente com a concentração de metal, que os filmes de C_2H_2 polimerizado-Pd-C. Em segundo lugar, na faixa de 10^{22} cm^{-3} , a condutividade é várias ordens de grandeza maior para os filmes de polímero-paládio-carbono e finalmente, para a mesma faixa de 10^{22} cm^{-3} , o coeficiente de temperatura dos filmes de C_2H_2 polimerizado-Pd-C é várias ordens de grandeza menor.

Atribui-se estes comportamentos distintos entre os filmes à possíveis diferenças de ordem estruturais tais como, partículas de dimensões e materiais diferentes distribuídas de formas diversas.

CONCLUSÕES

As análises de espectroscopia óptica de emissão permitiu estudar as variações relativas das concentrações de paládio, n_{Pd} , e hidrogénio atómico, n_H , no plasma, de acordo com as condições da descarga. Este estudo é importante porque pode-se usar n_{Pd} e n_H como parâmetros de controle do processo de deposição.

Observando-se os espectros de emissão pode-se identificar as espécies químicas presentes no plasma. O comportamento de n_H com as condições da descarga, forneceu informações úteis para o estudo e controle do processo de polimerização.

Pelo comportamento de n_{Pd} com o tempo e com as condições da descarga pode-se estudar o efeito da contaminação do alvo por carbono. Observou-se que a contaminação pode ser de tal modo intensa, chegando a impedir o *sputtering* de paládio. O processo de *sputtering* pode ser estudado pelo comportamento de n_{Pd} com a tensão do catodo.

A caracterização dos filmes de polímero-paládio-carbono por MET revelaram uma estrutura descontínua em que as partículas microscópicas de paládio e possivelmente carbono estão dispersas no polímero. As diferentes distribuições e tamanhos das partículas são funções das condições de deposição. Como nos demais filmes descontínuos (*cermets* e filmes polímero-metal), observou-se que o tamanho médio das ilhas aumentou com o conteúdo de metal no filme.

Dos espectros infravermelhos verificou-se a existência de carbono na forma de grafite. O conteúdo grafítico aumenta com o aumento da tensão de catodo, o que indica que a incorporação deste elemento ao filme se dá através do processo de *sputtering*. Não foi possível a observação de carbono por MET, uma vez que, é difícil distinguir as partículas de paládio das de grafite.

Da microanálise eletrônica obteve-se a concentração de átomos de paládio, n'_{Pd} , nos filmes. Foi confirmado que para a mais alta tensão de catodo, maior é a concentração de Pd no filme. Da comparação entre os dados de EOE e EPMA viu-se a importância do método óptico no controle da concentração de Pd nos filmes.

O estudo do comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura dos filmes de polímero-paládio-carbono, mostrou que de acordo com as condições de deposição a condutividade pode mudar várias ordens de grandeza, para uma mesma T. Os filmes apresentaram um comportamento oposto ao dos metais uma vez que a condutividade aumenta a medida que a temperatura aumenta. Viu-se também que a condutividade aumenta com uma maior concentração de paládio no filme e a taxa de variação relativa média de σ com T diminui com o aumento do conteúdo de paládio.

Das diversas teorias apresentadas que tentam explicar o mecanismo de condução em filmes descontínuos e *cermets*, a que mais se aplica aos filmes compostos C_2H_2 polimerizado-Pd-C é a desenvolvida por Abeles *et al* para *cermets*.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **16**, 199 (1981);
- 2 - M. Hori, H. Yamada, T. Yoneda, S. Morita and S. Hattori, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 707 (1987);
- 3 - P. K. Tien, G. Smolinsky and R. J. Martin, *Appl. Opt.*, **11**, 637 (1972);
- 4 - Y. Osada and M. Takase, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **23**, 2425 (1985);
- 5 - P. Schreiber, M. R. Wertheimer and A. M. Wrobel, *Thin Solid Film*, **72**, 487 (1980);
- 6 - N. Inagaki, K. Suzuki and K. Nejigaki, *J. Polym. Sci.: Polym. Let. Ed.* **21**, 353 (1983);
- 7 - H. Yasuda in J. L. Vossen (ed.), *Thin Film Processes*, Academic Press Inc., New York, 1978;
- 8 - E. Kay and A. Dilks, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 1 (1981);
- 9 - H. Yasuda, M. O. Bumgarner, H. C. Marsh and N. Morosoff, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **14**, 195 (1976);
- 10 - H. Yasuda and T. Hsu, *Surf. Sci.*, **76**, 232 (1978);
- 11 - E. Kay, *IUPAC Symp. Plasma Chem.* (1977);
- 12 - H. Yasuda and T. Hirotsu, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **15**, 2749 (1977);
- 13 - B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts and Y. Arie, *Adv. Phys.* **24**, 407 (1975);
- 14 - N. Fuschillo and A. D. McMaster, *J. Appl. Phys.*, **42**, 5897 (1971);
- 15 - J. G. Perkins, *J. Non-Crystalline Solids*, **3**, 349 (1972);
- 16 - J. E. Greene and F. Sequeda-Osorio, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1144 (1973);
- 17 - W. R. Harshbarger, R. A. Porter, T. A. Miller and P. Norton, *Appl. Spectrosc.* **31**, 201 (1977);
- 18 - L. Martinu and H. Biederman, *Plasma Chem. and Plasma Process.* **5**, 81 (1985);
- 19 - R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedictis, F. Fracassi, L. Láska and K. Masek, *Plasma Chem. and Plasma Process.*, **5**, 239 (1985);

- 20 - B. Despax and J. L. Flouttard, *Thin Solid Films*, 168, 81 (1988);
- 21 - W. K. Donaldson and A. Khamsavi, *Nature*, 159, 228 (1947).
- 22 - L. I. Maissel in L. I. Maissel and R. Glang (eds.), *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, New York, 1983;
- 23 - H. Yasuda and T. Hirotsu, *J. Polym. Sci.: Polym Chem.*, 16, 229 (1978);
- 24 - S. R. Taylor, G. L. Cahen, Jr., G. E. Stoner, M. W. Ferralli and P. J. Moran, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. Technol.* 135, 809 (1988);
- 25 - R. V. Stuart, *Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering*, Academic Press, 1983;
- 26 - Ch. Wild, J. Wagner and P. Koidl, *J. Vac. Technol. A*, 5, 2227 (1987);
- 27 - Y. Osada, K. Yamada and I. Yoshizawa, *Thin Solid Films*, 151, 71 (1987);
- 28 - B. Abeles and J. I. Gitelman, *Appl. Opt.*, 15, 2328 (1976);
- 29 - R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts and B. Abeles, *Phys. Rev. B*, 8, 2689 (1973);
- 30 - C. A. Andersen in T. D. McKinley, K. F. S. Heinrich and D. B. Wittry (eds.), *The Electron Microprobe*, p.58, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966;
- 31 - G. A. Hutchins in T. D. McKinley, K. F. S. Heinrich and D. B. Wittry (eds.), *The Electron Microprobe*, p.390, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966;
- 32 - D. R. McKenzie, R. C. McPhedran and N. Savvides, *Phil. Mag. B*, 48, 341 (1983);
- 33 - Z. H. Meiksin in G. Hass, M. H. Francombe and R. W. Hoffman (eds.), *Physics of Thin Films*, Academic Press Inc., New York, 1975;
- 34 - S. S. Minn, *J. Rech. Centre Natl. Rech. Sci. Lab. Bellevue Paris*, 51, 131 (1960);
- 35 - C. J. Gorter, *Physica*, 17, 778 (1950);
- 36 - E. Darmois, *J. Phys. Radium*, 17, 210 (1956);
- 37 - C. A. Neugebauer and M. B. Webb, *J. Appl. Phys.*, 33, 74 (1962);
- 38 - R. M. Hill, *Nature*, 204, 35 (1964);
- 39 - R. M. Hill and T. J. Coutts, *Thin Solid Films*, 42, 201 (1977).