

Este exemplar corresponde à redução
final da lista de materiais de pesquisa
pelo autor Rodrigo Gribel Lacerda e
aprovada pelo comitê julgadora.

3 de abril de 1998
Prof. SCL - -

Propriedades Mecânicas de filmes finos de carbono amorfo hidrogenados

Rodrigo Gribel Lacerda

Orientador: Francisco das Chagas Marques

Tese apresentada no Instituto de Física
"Gleb Wataghin", Universidade Estadual
de Campinas – Unicamp – para obtenção
do título de mestre em Física.

Fevereiro de 1998.



UNIV.	IFGW	IF- 1124
Nº. CIP		
CLAS.		
V.		
TOMOS	33724	
PREC	395/98	
PREC	R\$ 11,00	
ENC.	07/05/98	
Nº. CIP	44102701	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW- UNICAMP**

L116p **Lacerda, Rodrigo Gribel**
Propriedades mecânicas de filmes de carbono amorfo
hidrogenados / Rodrigo Gribel Lacerda .- Campinas, SP: [s.n.],
1998.

Orientador: Francisco das Chagas Marques
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Carbono. 2. Semicondutores amorfos. I. Marques, Franciso
das Chagas. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Física "Gleb Wataghin". III. Título.

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
RODRIGO GRIBEL LACERDA

DATA : 19 / 02 / 98

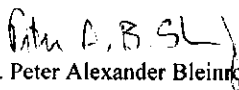
BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (Orientador do Candidato)



- Prof. Dr. Fernando Lázaro Freire Júnior



- Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz

*Dedico esta tese especialmente a meus pais Maurício e Graça,
aos meus irmãos e a toda a minha família.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em especial ao Prof. Francisco das Chagas Marques, pelos ensinamentos, dedicação e pela grande amizade. Aos velhos companheiros Ceará (Mauricio M. de Lima Jr.) e Johnny Vilcarromero por toda a ajuda, pelas variadas discussões e grande amizade.

Aos Profs. do Grupo de Conversão Fotovoltáica: Prof. Ivan Chambouleyron, Prof. Fernando Alvarez, Prof. Leandro Tessler e ao Prof. David Comedi, pela amizade.

A todos os amigos e colegas do grupo: Carla Bittencourt, Peter Hammer, Marcelo Mulato, Fabio Dondeo, Richard Campomanes, Francoise T. Reis, Nelson M. Victoria e a Carola Iñiguez, pela ajuda e amizade.

À Maria Izabel e Carlos Piacenti por toda a ajuda e suporte técnico.

À Claudia dos Reis pelos trabalhos de secretaria.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), CNPq, Capes e PADCT pelo auxílio financeiro.

E é claro, um agradecimento todo especial para toda a turma de 92 pelo **ROCK!**

Muito obrigado.

Neste trabalho realizamos o estudo das propriedades mecânicas de filmes de carbono amorfo hidrogenados. Estes filmes possuem grande interesse em várias aplicações tecnológicas como camada protetora, revestimento de discos magnéticos, camada anti-refletora, diodos fotoluminescente, entre outras. Um dos maiores problemas que limita a sua aplicação, é o alto valor de stress geralmente encontrado em filmes com alta dureza. Este stress é o principal responsável pela pouca adesão dos filmes de carbono amorfo duros. Desta forma, a produção de filmes com baixo stress, sem decréscimo da dureza, é bastante importante para a aplicação tecnológica deste material.

Os filmes foram preparados utilizando um sistema de rf sputtering através da decomposição do metano. Conseguimos obter filmes com excelentes propriedades mecânicas, isto é, filmes com alta dureza, baixo stress e alta taxa de deposição ao variarmos a tensão de bias do sistema. Foram preparados filmes com dureza de 17 GPa, stress de 0.5 GPa e taxa de deposição de 2.5 Å/s. Filmes com a dureza e stress acima podem ser de grande interesse para uma possível aplicação tecnológica como camada protetora. Conseguimos também encontrar uma grande evidência do processo de sub-implantação, utilizado para explicar o processo de formação de filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos (ta-C,ta-C:H), para filmes de a-C:H preparados através de decomposição de gases. Propomos que a estrutura dos nossos filmes consiste de uma matriz dispersa dos sítios sp^2 responsáveis pela rigidez da rede. O papel principal das ligações sp^3 C-C (carbono quaternário) é de gerar a maior contribuição do stress compressivo existente no material, como também contribuir para a dureza do filme.

Realizamos também a preparação de filmes com boas propriedades mecânicas variando a pressão de metano da câmara. Obtivemos nestas condições de preparação, filmes de a-C:H duros em toda a faixa de pressão estudada. Além disto, conseguimos uma considerável redução do stress, cerca de 50%, sem um significativo decréscimo da dureza do material. Encontramos também que o coeficiente de dilatação térmica e o módulo biaxial permanecem constantes em toda a faixa de pressão estudada. O aumento no gap de Tauc e da área da vibração C-H *stretching* sugere um aumento no número de ligações C-H na estrutura dos filmes com o aumento da pressão. Conseguimos obter filmes com dureza de 17 GPa, stress de 1.3 GPa, e com uma taxa de deposição relativamente alta de 2 Å/s. Dependendo da espessura, a redução do stress obtida já é baixa o suficiente para a preparação de filmes estáveis. Apesar do stress deste filme (1.3 GPa) ser maior quando comparado com o stress obtido dos filmes preparados a alto bias (0.56 GPa), estes possuem um valor de gap ótico mais alto o que viabiliza a sua utilização como camada anti-refletora ou revestimento de peças óticas.

ABSTRACT

In this work we have developed a study on the mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon films. These films have numerous potential applications like wear resistant coatings, magnetic recording disk, antireflective coatings, photoluminescent diode, etc. One of the main problems that hinders these applications is the high internal stress, usually present in films with high hardness. It is well known that high stress is responsible for the poor adhesion of hard amorphous carbon films. Therefore, the production of films with low stress is extremely important for technological application.

In this work, the films were prepared in a conventional rf sputtering system through methane gas decomposition. The films produced as a function of the bias voltage possessed excellent mechanical properties: high hardness, low stress and high deposition rate. We have been able to prepare a film with hardness of 17 GPa, stress as low as 0.5 GPa and with a deposition rate of 2.5 Å/s. A film with these properties can be of significant interest for technological application as hard coating. Also, we found a strong evidence that the subimplantation process, used to explain the formation of highly tetrahedral amorphous carbon films (ta-C, ta-C:II), is also valid for a-C:H films deposited by methane plasma decomposition. We proposed that the rigidity of our films is basically provided by a matrix of dispersed cross-linked sp^2 sites. The main role of the quaternary carbon (sp^3 C-C) would be to strain the cross-linked structure, providing the major contribution to the compressive stress presented in the films, and also a small improvement of the material hardness.

We have also obtained films with good mechanical properties by varying the methane gas pressure. Remarkable reductions of the film stress, of about 50%, without a significant decrease of the film hardness were obtained. The thermal expansion coefficient and the biaxial modulus remained constant in all pressure range. The increase in both Tauc gap and C-H stretching area suggests a increase of the number of C-H bonds in the film structure as the methane pressure increases. We also prepared films with hardness of 17 GPa, stress of 1.3 GPa and a deposition rate of 2 Å/s. The stress of these films are sufficient low for a possible application of these material as hard coating. Although this stress is higher than the stress of the films produced at high bias, these films have a higher value of the Tauc gap, which provides a potential application of these films as anti-reflecting coatings.

ÍNDICE

Introdução.....	1
Capítulo 1 - Carbono amorfo	
1.1 - Considerações gerais.....	3
1.2 - Técnicas de preparação.....	5
1.3 - Modelo de sub-implantação.....	7
1.4 - Modelo de 2-fases do a-C:H.....	14
1.5 - Banda Proibida.....	19
Referências.....	24
Capítulo 2 - Preparação das Amostras	
2.1 - Sistema de rf sputtering.....	26
Referências.....	30
Capítulo 3 - Propriedades óticas e estruturais	
3.1 - Espectroscopia no visível.....	31
3.2 - Espectroscopia Raman.....	36
Referências.....	44
Capítulo 4 - Propriedades Mecânicas	
4.1 - Aspectos teóricos.....	46
4.2 - Medida do raio de curvatura.....	49
4.3 - Resultados	
a) Série de filmes em função do bias.....	52
b) Série de filmes em função da pressão de CH ₄	61
Referências.....	69
Capítulo 5 - Conclusões.....	71

INTRODUÇÃO

Nesta dissertação, temos como objetivo principal apresentar um estudo sobre as propriedades mecânicas de filmes de carbono amorfo hidrogenados. No início da década, o estudo dos filmes de carbono amorfo despertou grande interesse, tanto do ponto de vista fundamental, como para possíveis aplicações tecnológicas. Este interesse surgiu devido aos filmes de carbono amorfo possuírem algumas propriedades semelhantes às do diamante, como por exemplo: alta dureza; ser quimicamente inerte; baixo coeficiente de fricção; e transparência no infravermelho.^{1,2} As principais aplicações encontradas para estes filmes são: como camada protetora para discos magnéticos; revestimento de peças e painéis; e camada anti-refletora de peças óticas.^{1,2,3,4} O estudo das propriedades mecânicas dos filmes de a-C:H é de grande importância para um maior entendimento destas propriedades e da possível aplicação deste material.

O carbono pode se ligar com diferentes hibridizações (sp^3 , sp^2 e sp), o que torna a estrutura dos filmes de carbono amorfo muito complicada e difícil de ser caracterizada. Uma das propriedades mais importantes dos filmes de carbono amorfo é a sua dureza. Entretanto, um dos principais problemas que limita a aplicação desses filmes é a presença de altos valores de stress em filmes que apresentam alta dureza. Este stress dificulta a adesão e limita as espessuras dos filmes. Desta forma, é de grande interesse o desenvolvimento de filmes de carbono amorfo com alta dureza, porém com baixo stress. Além do interesse tecnológico, o estudo do stress é importante, pois sua origem e sua relação com a estrutura interna do filme ainda são pontos de discussão.

O objetivo principal desta tese foi relacionar a estrutura interna do material com propriedades mecânicas como: stress; dureza; módulo de Young; e o coeficiente de dilatação térmica. Obtivemos filmes com alta dureza e com baixo stress que são excelentes propriedades mecânicas. Baseados nos vários modelos teóricos existentes,^{2,3} tentamos relacionar as ligações sp^3 e sp^2 presentes no material com estas propriedades. Além disto, fornecemos um maior suporte para o modelo de sub-implantação utilizado para entender o processo de formação dos filmes de a-C:H. O capítulo 1 é basicamente uma revisão das propriedades gerais dos filmes de carbono amorfo. Os capítulos 2 e 3 descrevem a técnica

de preparação dos filmes e a caracterização de suas propriedades óticas e estruturais. O capítulo 4 inclui os métodos de caracterização das propriedades mecânicas, os resultados obtidos e a análise dos resultados. O capítulo 5 é dedicado à conclusão do trabalho.

Referências:

¹ J. C. Angus e C. C. Hayman **241**, 913 (1988).

² J. Robertson, Prog. Solid St. Chem **21**, 199 (1991).

³ J. Robertson, Surf. Coat. Techn. **50**, 185 (1992).

⁴ Hsiao-chu e D. B. Body, J. Va. Sci. Technol.A **5**, 3287 (1987).

CARBONO AMORFO

1.1 - Considerações gerais

O carbono é um elemento da coluna IV e uma de suas características mais peculiares é poder realizar ligações nas formas sp^3 , sp^2 , e sp podendo ser encontrado na natureza nas mais diversas formas, ver figura 1.1.¹ Dentre as suas estruturas mais comuns podemos citar o grafite, formado por planos paralelos de anéis com 6 átomos de carbono com ligações sp^2 e sp^3 e o diamante, onde os átomos estão ligados apenas com ligações sp^3 na forma tetraédrica.

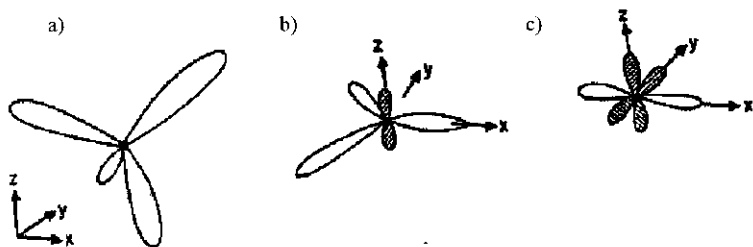


Figura 1.1 – Esquema das possíveis hibridizações do carbono: a) sp^3 , b) sp^2 e c) sp .

As hibridizações, formadas pelos átomos de carbono, são constituídas por combinações lineares das funções de onda dos átomos isolados (s , p_x , p_y , p_z) em direções bem determinadas. A hibridização sp^3 é constituída por 4 ligações covalentes, sendo uma combinação linear dos estados s , p_x , p_y e p_z , possuindo simetria tetragonal com ângulos de 109° entre cada ligação. Cada ligação neste caso é denominada de sigma (σ). Nesta situação, cada átomo de carbono encontra-se ligado a outros quatro elementos, que podem ser átomos de carbono ou de hidrogênio. A coordenação desta ligação é igual a quatro. Na

situação de hibridização sp^2 temos 3 ligações σ no plano, resultado de uma combinação linear dos estados s , p_x , p_y , com ângulos de 120° entre cada ligação. Além destas, ocorre a formação de um estado π (orbital p_z) perpendicular ao plano formado pelas ligações σ . Na hibridização sp existem duas ligações σ formadas por combinações lineares de estados s , p_x e duas ligações π formadas pelos estados p_y e p_z .^{2,3}

O carbono também pode ser encontrado na forma não-cristalina, ou amorfa. Materiais amorfos, como o carbono amorfo (a-C) e carbono amorfo hidrogenados (a-C:H), têm sido largamente estudados ao longo dos anos.¹⁻⁴ Os filmes de a-C e a-C:H, foram chamados inicialmente de *diamond-like* apesar de possuírem baixas concentrações de ligações sp^3 C-C (carbono quaternário). Neste trabalho, utilizaremos as expressões ‘carbono quaternário’ e ‘ sp^3 C-C’ em referência à ligação sp^3 formada apenas entre átomos de carbono, devido à possibilidade do átomo de carbono poder estar na forma sp^3 e sp^2 ligado também com o hidrogênio, que neste caso, chamaremos de ligação sp^3 C-H e sp^2 C-H. Os filmes de carbono amorfo podem ser preparados atualmente por uma variedade de técnicas como decomposição de gases, *sputtering*, *magnetron sputtering*, *laser ablation*, *ion beam* e *plasma beam*.^{5,6,7} Alguns destes métodos de deposição serão mencionados na próxima seção. Todas estas técnicas de preparação têm em comum o bombardeamento de íons durante o crescimento do filme. Essa característica é fundamental para a formação das ligações sp^3 C-C em filmes amorfos preparados à temperatura ambiente. Uma outra característica muito interessante desses materiais é a presença dos estados π e os efeitos desses estados nas propriedades eletrônicas dos filmes. Os estados π , são gerados por ligações mais fracas do que os estados σ e encontram-se mais próximos do nível de Fermi, consequentemente exercendo uma grande influência no “gap” ótico do material.^{2,3}

Durante muito tempo não foi possível produzir uma estrutura amorfa do diamante (alta concentração de carbono quaternário) semelhante à estruturas do a-Si comparados com a estrutura do silício cristalino, o que seria o verdadeiro *diamond-like*.⁸ No início desta década, foi desenvolvido um material com uma estrutura semelhante a estrutura do diamante, que podemos chamar de um diamante amorfo, denominado ta-C (carbono altamente tetraédrico), com quase 90% de ligações sp^3 C-C.⁸ Apenas recentemente (1994), foi produzido um filme de carbono amorfo com alta concentração de sp^3 , cerca de 80%, na

presença de hidrogênio chamado de ta-C:H (carbono amorfo hidrogenado altamente tetraédrico)⁹. Estes materiais deram um novo impulso na aplicação dos filmes de carbono amorfo, não apenas visando a sua utilização como camada protetora, mas também como semicondutor em dispositivos eletrônicos⁷. Atualmente é possível preparar filmes de carbono amorfo com quase qualquer concentração de hidrogênio, de ligações sp^3 e de ligações sp^2 .

1.2 - Técnicas de preparação

a) *Glow discharge e rf sputtering*

Um dos métodos mais populares de deposição de filmes de carbono amorfo é através da decomposição de gases como metano (CH_4) ou acetileno (C_2H_2) em sistemas de *glow discharge*. Esta técnica foi uma das primeiras a ser utilizada na preparação de filmes de a-C:H . Neste método, usualmente utiliza-se uma fonte de radiofrequência (rf) acoplada a um dos eletrodos, enquanto o outro encontra-se aterrado. Devido à grande diferença de mobilidade entre os elétrons e os íons, há uma autopolarização (*self-bias*) dos eletrodos, tornando o eletrodo acoplado a rf um catodo. O plasma gerado entre os eletrodos consiste basicamente de uma região iluminada (*glow*), onde os íons são gerados, e de uma região chamada de bainha (*ion sheath*). A região da bainha é o local onde ocorre a maior variação do potencial; é nesta região onde os íons são acelerados na direção dos eletrodos¹⁰.

Um outro método que utiliza um sistema semelhante é o de *rf sputtering*. Nesta técnica, ao invés da deposição dos filmes de a-C:H ser realizada através da decomposição dos gases, os filmes são preparados utilizando o bombardeamento de um alvo de grafite por átomos de um gás inerte como Argônio (Ar). O *sputtering* do alvo de grafite arranca átomos ou íons de carbono do alvo que atingem o substrato formando o filme. Além disto, os filmes podem também ser produzidos com outras propriedades ao utilizarmos dentro da câmara outros gases como hidrogênio ou nitrogênio. A desvantagem desta técnica é a baixa taxa de deposição devido ao baixo *sputtering yield* do grafite².

As técnicas acima produzem os filmes de carbono amorfo denominados como *diamond-like*. Estes filmes geralmente possuem uma dureza entre 10 e 30 GPa, enquanto que o diamante possui uma dureza de 100 GPa. Atualmente, através de modificações nessas técnicas, como introdução de campos magnéticos, aumentando o bombardeamento de íons de Ar e a ionização do gás, ou esfriando o porta-substrato, já é possível preparar filmes com dureza acima de 50 GPa^{11,12}.

b) Ion beam deposition

O método de *ion beam deposition* é amplamente utilizado para a produção de filmes de carbono amorfo^{8,13}. Nesta técnica, um feixe de íons de carbono C^+ e C^{++} é gerado através do bombardeamento de um alvo de grafite ou utilizando uma fonte de gás. Em ambos os casos, os íons são acelerados na direção do substrato juntamente com espécies neutras de Argônio (Ar), do gás utilizado (CH_4, C_2H_2) ou de átomos neutros de carbono. Isto ocorre devido a falta de um maior controle sobre o feixe de íons. Os filmes de carbono amorfo preparados por esta técnica não apresentam uma alta concentração de ligações sp^3 C-C e uma alta dureza. Para conseguir obter filmes com dureza próxima a do diamante (100 GPa) através deste método de preparação, foram necessárias modificações e o aperfeiçoamento desta técnica.

Uma das primeiras modificações realizadas foi a utilização de um campo magnético com o objetivo tanto de confinar espacialmente o plasma e de selecionar apenas um único tipo íon para a formação do filme. Esta modificação filtra todo o tipo de espécies neutras, impurezas e fragmentos do feixe, deixando-o mais uniforme. Desta forma, utilizando um feixes de íons com energia entre 100-200 eV foi possível obter filmes com dureza (90 GPa) e densidade (2.9 g/cm^3) próximas às do diamante. Um dos maiores problemas desta técnica é a baixa taxa de deposição que limita a sua utilização para aplicações industriais.

c) Plasma beam deposition

Até 1994, a única forma de carbono amorfo altamente tetraédrico (ta-C) existente era a não hidrogenada. Através da técnica conhecida como '*plasma beam deposition*' é que foi possível depositar filmes altamente tetraédricos na presença do hidrogênio⁹. Estes filmes foram produzidos através de um plasma de acetileno em um sistema que consiste de uma câmara onde um gerador de rádio-frequências (tipicamente 13.6 Mhz) encontra-se acoplado a um dos eletrodos. Nesta câmara, há um campo magnético hiperbólico que confina o plasma. Este confinamento, associado à uma baixa pressão de trabalho (0.05 Pa), gera um plasma altamente ionizado (~90%). O acetileno foi utilizado devido a presença quase exclusiva de íons $C_2H_2^+$ em plasmas gerados a baixa pressão. Para formar um filme de carbono amorfo hidrogenado com uma alta concentração de ligações sp^3 C-C, os fatores fundamentais foram: o feixe de íons de acetileno ser gerado através de um plasma altamente ionizado (~90%), a presença de apenas um tipo de íon predominante e o caráter monoenergético do feixe. Com esta técnica, filmes de ta-C:H foram produzidos com quase 80% de ligações sp^3 C-C e densidade próxima de 2.9 g/cm³.

1.3 - Modelo de Sub-Implantação

O modelo mais aceite para explicar o processo de formação dos filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos é o de sub-implantação^{14,15}. Este modelo possui como fator fundamental a implantação de íons abaixo da superfície do filme durante o seu crescimento. O modelo de sub-implantação aplica-se bem aos filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos (ta-C), mas ainda não havia certeza se este aplicava-se aos filmes de carbono amorfo hidrogenados. Usualmente, estes filmes são produzidos através da decomposição de gases como metano e acetileno, utilizando sistemas de *glow discharge* como descrito na seção 1.2. Somente após a produção dos filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos com hidrogênio (ta-C:H), através da técnica "*plasma beam*", é que foi verificado a validade deste modelo para os filmes de carbono amorfo hidrogenados pelo menos no caso do ta-C:H⁹. Mas, como já descrito acima, a técnica de "*plasma beam*" utiliza um feixe de íons de acetileno com uma energia altamente controlada e bastante uniforme, semelhante ao caso do ta-C.

Os filmes de carbono amorfo com alta dureza e com maior quantidade de ligações sp^3 C-C possuem uma alta densidade ($\sim 3 \text{ g/cm}^3$) e um alto valor de stress (5-14 GPa). Isto pode ser visto na figura 1.2, que representa o stress em função da concentração das ligações sp^3 C-C¹⁵. A definição de stress para os materiais amorfos será dada na seção 4.1. Os resultados apresentados na figura 1.2 representam, de uma maneira geral, todos os tipos de filmes de carbono amorfo, sejam eles altamente tetraédricos ou não. Seguindo esta figura, podemos concluir, qualitativamente, que existe uma relação entre o stress presente nos filmes e a formação das ligações sp^3 C-C. Conhecendo o stress dos filmes de a-C:H podemos através deste gráfico obter uma idéia da quantidade das ligações sp^3 C-C presentes nos filmes.

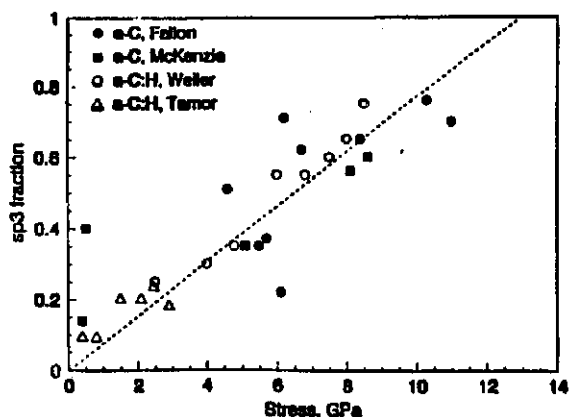


Figura 1.2 – Dependência do stress com a concentração das ligações sp^3 de filmes de carbono amorfo preparados nas mais diferentes condições, Ref. 15.

Nas condições normais de temperatura e pressão a ligação mais estável do carbono é a forma sp^2 . Os filmes de carbono amorfo são geralmente preparados à temperatura ambiente e em baixas pressões (~1-8 Pa). Nestas condições de deposição, a forma alotrópica termodinamicamente mais estável do carbono é a estrutura do grafite (sp^2)⁸, ou seja, no processo de crescimento dos filmes de carbono amorfo, os íons de maneira natural preferem ligar-se na forma sp^2 . Assim, para que ocorra a formação das ligações sp^3 C-C (carbono quaternário) nos filmes é preciso que haja um fator extra que propicie as condições ideais para que os átomos de carbono tenham a preferência de ligar-se desta forma.

O modelo de sub-implantação descreve a formação de um material onde os íons chegam na superfície do filme em crescimento com energia suficiente para penetrar alguns nanômetros abaixo dela. Os íons devem chegar pelo menos com uma certa energia mínima acima da qual acontece a implantação¹⁵⁻¹⁹. A sub-implantação pode ocorrer de duas formas: com uma entrada direta dos íons incidente (fig. 1.3a) ou como um “knock-on” (figura 1.3b), onde o íon incidente desloca um íon da superfície para dentro do filme. Os íons implantados ocupam posições metaestáveis abaixo da superfície do filme, sendo bastante razoável que aqueles que penetrarem com muita energia, conseguem escapar destas posições metaestáveis preferindo ligar-se na forma sp^2 na superfície do filme. Estes átomos também encontram-se em posições intericiais da rede. Isto, acaba gerando tensões fazendo com que o átomo tenha a tendência de se expandir e consequentemente de aumentar o volume do filme. Este processo de expansão está de alguma maneira relacionado com o aparecimento do stress compressivo nos filmes⁸.

Analisando a figura 1.4, que descreve a variação da densidade em função da energia por átomo de carbono incidente de uma série de filmes de carbono amorfo com alta concentração de carbono quaternário (ta-C, ta-C:II), verificamos que ambas as curvas possuem o mesmo comportamento em função da energia⁹. De acordo com a figura, a medida que aumentamos a energia do íon incidente há um aumento na densidade e do número de ligações sp^3 C-C. A densidade atinge um valor máximo em uma faixa de energia

bem estreita. Esta faixa corresponde aos filmes mais duros, mas a medida que aumentamos ainda mais a energia do íon, a densidade começa a decrescer tanto nos filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos (ta-C) como nos filmes de carbono amorfo hidrogenados com alta concentração de ligações sp^3 C-C (ta-C:H)⁹.

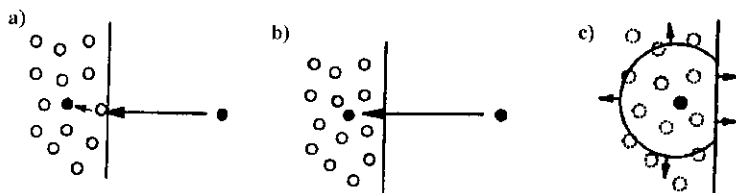


Figura 1.3 – Esquema dos processos de sub-implantação: a) 'Knock-on' b) Entrada direta c) 'Thermal Spike', Ref.17.

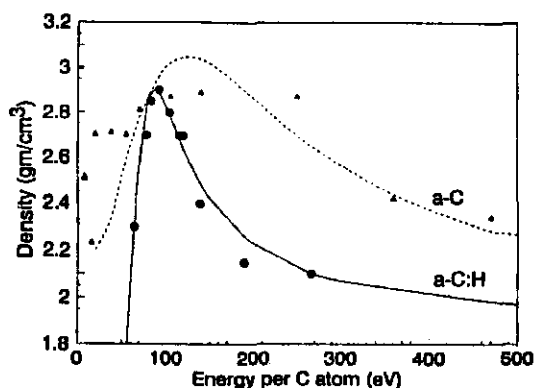


Figura 1.4 – Variação da densidade em função da energia por átomo que atinge o substrato de filmes de carbono amorfo tetraédricos (ta-C:H, •; ta-C, ▲), Ref. 9.

Podemos perceber então que há um intervalo de energia ótima (50-200 eV) que maximiza a formação das ligações sp^3 C-C. Para energias mais baixas não há a penetração dos íons e eles se ligam na superfície. É na faixa de energia ótima que estamos nas condições ideais para a formação das ligações sp^3 C-C. Lembrando sempre que nas condições de preparação dos filmes, a forma sp^2 é mais estável e é termodinamicamente mais favorável. Quando aumentamos ainda mais a energia dos íons ocorre o processo de 'thermal spike', figura 1.3c. Nesta situação, os íons implantados podem ser considerados como uma fonte de calor. Eles se termalizam trocando calor localmente com a rede e ligando-se na sua configuração mais estável. Estes íons possuem energia suficiente para voltar a superfície e ligar-se na forma sp^2 . Este processo causa uma redução das ligações sp^3 C-C e consequentemente uma redução da densidade com o aumento da energia do íon, figura 1.4. Para energias mais altas, o íon atinge a superfície do filme com tanta energia que pode degradar o material (*sputtering*) criando defeitos e diminuindo também a probabilidade de formação das ligações sp^3 C-C.

As figuras 1.5 e 1.6 mostram a variação do stress e a concentração das ligações sp^3 C-C de uma série de filmes ta-C em função do bias¹⁶. O bias, neste caso, pode ser considerado como a energia média do íon que atinge o substrato. Ambas as curvas descrevem o mesmo comportamento da curva de densidade já apresentada na figura 1.4, seguindo o modelo de sub-implantação. Os filmes com maior concentração de sp^3 C-C (80%) possuem também um alto valor de stress (11 GPa), na região ótima de energia entre 50-200 eV, confirmando a relação entre o stress e as ligações sp^3 C-C.

Como podemos perceber, o fator fundamental para a preparação de filmes com alta concentração de ligações sp^3 C-C é conseguir que o íon penetre intersticialmente abaixo da superfície do filme com uma energia bem determinada, entre 50-200 eV. A formação da ligação sp^3 C-C está relacionada com o stress compressivo local gerado na implantação com a tendência da expansão do volume, juntamente com a energia com que o íon se encontra no interstício. Estes fatores fornecem as condições ideais de temperatura e pressão dentro da região estável para a formação da ligação do carbono quaternário⁸. Assim, os íons que chegam sem energia suficiente para realizar a subimplantação se ligam na superfície na

forma sp^2 . Aqueles que penetraram com muita energia também se ligam desta forma através do processo de '*thermal spike*' causando a relaxação da rede. Apenas aqueles íons que penetram dentro de uma faixa de energia ideal é que encontram-se nas condições da formação da ligação sp^3 C-C.^{8,9,16,18,19}

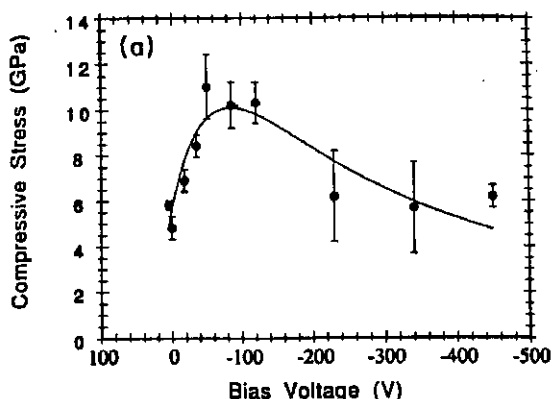


Figura 1.5 – Variação do stress em função da tensão de bias de uma série de filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos (ta-C), Ref. 16. Podemos perceber o alto valor de stress (11 GPa) encontrado nos filmes.

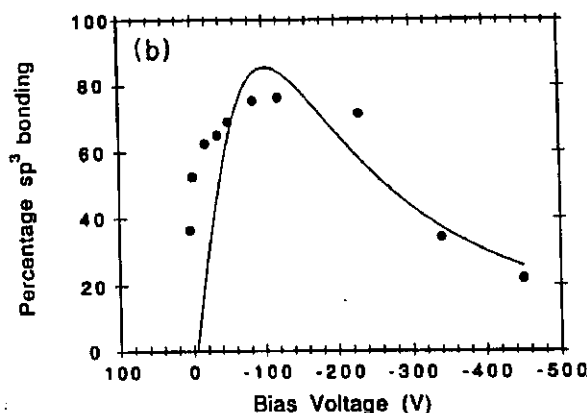


Figura 1.6 – A curva acima apresenta a variação da concentração das ligações sp^3 C-C em função do bias. Como podemos perceber, se compararmos com a figura 1.5, a região de maior concentração das ligações sp^3 corresponde a região de maior stress, Ref. 16.

Na técnica de preparação dos filmes ta-C:H (*plasma beam deposition*), três fatores principais foram responsáveis para a formação de um filme com alta concentração de ligações sp^3 C-C e hidrogênio: (i) um plasma altamente ionizado (quase 90%), (ii) a presença de um íon predominante, (iii) caráter monoenergético do feixe. No caso de filmes preparados por *glow discharge*, a baixa ionização dos gases (10-50 %), a presença de vários tipos de íons e uma maior distribuição de energia dos íons incidentes no catodo, devido às colisões dentro do plasma, fazem com que não haja uma quantidade suficiente de íons nas condições de energia ótima para a formação das ligações sp^3 C-C, produzindo filmes com uma concentração de no máximo 20%⁹. O que difere uma técnica da outra é a eficiência em se conseguir isolar apenas um tipo de íon e o controle da energia do íon incidente ao substrato. Assim, apesar de não termos evidências fortes, há uma indicação de que o processo de subimplantação também é válido para a formação de filmes através da decomposição de gases¹⁷. Neste trabalho iremos fornecer um grande suporte para a comprovação deste modelo nos nossos filmes obtidos através da decomposição de gases.

Baseado nas idéias do modelo de sub-implantação, J. Robertson desenvolveu uma equação que relaciona a densidade do filme com a energia do íon que atinge o substrato¹⁸. Um modelo bastante semelhante também foi proposto por C. A. Davis para explicar a dependência do stress com a energia do íon¹⁹. Ambos modelos suportam o modelo de subimplantação.

No modelo de C. A. Davis, o stress compressivo é gerado por íons implantados abaixo da superfície do filme através de processos como 'knock-on', sendo também considerados os processos de termalização '*thermal spikes*' já descritos acima¹⁹. As idéias e suposições do modelo são bastante simples já que os processos reais de implantação e de '*thermal spikes*' são complexos. Neste modelo não estão sendo considerados efeitos de temperatura e da composição do filme. Além disto, quando estamos tratando de bombardeamento de íons com altas energias, a estrutura dos filmes também pode ser alterada pelo próprio *sputtering* dos átomos da superfície, gerando muitas vezes *voids* que relaxam a rede. Portanto, o modelo também não está considerando este *sputtering* e a presença de *voids*. Para tratar os íons que penetram com muita energia, gerando os

processos de *thermal spikes*, C. A. Davis utilizou o modelo de *Thermal spike* de Seitz e Koehler (1958)²⁰. Este modelo descreve a relaxação da rede quando o íon implantado possui uma energia acima de uma energia de ativação do processo de relaxação (E_0). Os íons que penetram com energia superior a E_0 ativam o processo de relaxação (*Thermal spike*). Neste modelo também é considerado que para energias até 1 keV, cada íon com energia maior que E_0 produz apenas um processo de relaxação local e troca de calor com a rede. Já os íons que penetram com energias acima de 1 keV, possuem energia suficiente para movimentar-se, trocando calor em vários pontos diferentes da rede, podendo fornecer energia para um outro íon que também encontra-se em uma posição metaestável. Ao receber esta energia, esse íon pode gerar um outro processo de relaxação. Assim, o íon que penetra com energia acima de 1 keV pode gerar um “efeito cascata” dentro da rede, isto é, vários processos de relaxação. Este efeito o modelo de C. A. Davis não leva em consideração¹⁹.

C. A. Davis encontrou que a variação do stress em função da energia do íon é descrita por¹⁹:

$$\sigma \propto \frac{c\sqrt{E}}{R / j + 0.016p(E / E_0)^{5/3}} \quad (1)$$

onde c é uma constante de proporcionalidade, E é a energia do íon, E_0 é a energia de ativação do processo de relaxação, j é o fluxo de íons, R é o fluxo de deposição e p é um parâmetro que depende do material. Esta equação será utilizada nos nossos dados de stress onde mostraremos que o modelo de sub-implantação também aplica-se no nosso caso, ou seja, ele também é válido para a preparação de filmes através da decomposição de gases, como em sistemas de *glow discharge*.

1.4 - Modelo de 2 fases dos filmes de carbono amorfo

A estrutura interna dos filmes de carbono amorfo é muito complexa e difícil de ser determinada. Um dos modelos propostos mais aceitos para explicar a estrutura dos filmes de a-C:H é o modelo de duas fases de J. Robertson que detalharemos a seguir. Para chegar a

este modelo estrutural, J. Robertson relacionou as propriedades mecânicas dos filmes de a-C:H utilizando o modelo de Phillips e Thorpe conhecido como '*Constraint-count model*'. Este modelo relaciona a rigidez da rede com a coordenação média do material^{21,22}.

O modelo de Phillips e Thorpe aplica-se a redes randômicas e covalentes considerando a interação entre o átomo e os seus primeiros vizinhos e utiliza um potencial com termos de forças centrais (*bond-stretching*) e angulares (*bond-bending*)²¹⁻²⁶. Ao resolvermos um problema de dinâmica de rede desejamos encontrar os modos vibracionais do material, com as suas respectivas frequências de vibração. Neste modelo de Phillips e Thorpe, o que deseja-se encontrar é a quantidade de modos (f) cujas frequências são zero (*zero-frequency modes*), ou seja, modos onde as distâncias e os ângulos entre os átomos são constantes. Em outras palavras, isto corresponde as diversas formas que podemos deformar a rede sem gasto de energia, ou seja, não há uma força restauradora para este tipo de deformação^{23,26}.

O número destes modos (f) com frequência zero é dado pela diferença entre o número de graus de liberdade $3N$ e o número de vínculos linearmente independentes do sistema N_c ²³⁻²⁵.

$$f = 3N - N_c \quad (2)$$

onde $f = 0$ para $N_c > 3N$. O número de vínculos N_c varia de acordo com a coordenação ' r ' de cada átomo, onde para cada ligação há 1 vínculo (compartilhado entre dois átomos) e $2r - 3$ vínculos associados com os ângulos de cada átomo com coordenação ' r ' ≥ 2 ^{24,26,27}.

Utilizando os vínculos associados com o potencial descrito acima, ou seja, a variação no comprimento e ângulos das ligações encontramos²⁷.

$$f = 3 \sum n_r - \sum n_r [r / 2 + (2r - 3)] \quad (3)$$

onde $N = \sum n_r$. Fazendo $f = 0$ temos:

$$r_c = \langle r \rangle = \sum_r r n_r / \sum_r n_r = 2.4 \quad (4)$$

onde podemos obter uma coordenação crítica ' r_c '. A coordenação crítica ' r_c ' é aquela que corresponde ao número de vínculos igual ao número de graus de liberdade do material. Para $\langle r \rangle > r_c$ teremos uma rede rígida ou supercoordenada e para $\langle r \rangle < r_c$ uma rede menos rígida e que pode ser deformada. As considerações acima podem ser vistas da seguinte maneira: quando aumentamos o número de ligações (vínculos) em um sólido estamos contribuindo para sua estabilidade por minimizar a sua energia de formação. Por outro lado, um aumento do número destas ligações gera também um aumento das tensões internas da rede (*strain*). Estas tensões podem ser suficientemente altas para desestabilizar a formação do material. Assim, a coordenação média obtida quando esta encontra-se igual ao número de graus de liberdade, pode ser pensada como a coordenação ideal levando em consideração os dois efeitos acima²⁵.

A partir do modelo de coordenação média, He e Thorpe encontraram uma relação teórica entre as constantes elásticas e a coordenação média da rede para $r > 2.4$, dado pela equação abaixo²⁶:

$$E = E_0 \left(\frac{-f}{-f_0} \right)^{1.5} = E_0 \left(\frac{\langle r \rangle - 2.4}{r_0 - 2.4} \right)^{1.5} \quad (5)$$

onde E_0 é o módulo de Young do diamante e r_0 é igual a 4.

O modelo acima deve ser modificado para ser aplicado aos filmes de a-C:H. Primeiramente, Angus e Janssen²⁵ modificaram a contagem de vínculos (f) levando em consideração apenas os átomos com ligação C-C e excluindo as ligações C-H. Fazendo isto, eles encontraram que a coordenação crítica de 2.4 continuou válida. Com esta modificação, estamos tratando as ligações C-H e conseqüentemente todos os grupos terminais ($-\text{CH}_n$) presentes nos filmes de a-C:H como ligações que não contribuem para a rigidez do material.

A modificação mais importante deste modelo com relação aos filmes de carbono amorfo foi realizada por J. Robertson²⁷. O modelo precisava ser modificado para levar em consideração as ligações π presentes nos filmes e consequentemente incluir os vínculos existentes da possível formação de planos de *clusters* grafiticos. Para isto, Robertson incluiu ao modelo a possibilidade de segregação dos sítios sp^2 , fazendo a contagem dos vínculos destes planos em 2 dimensões. Ao refazer a contagens dos vínculos, incluindo a formação de *clusters*, J. Robertson reencontrou o número de *zero-frequency modes* (f) com esta modificação. Ele verificou que estes planos grafiticos, como no caso das ligações C-H, não contribuem para a rigidez dos filmes.²⁷ A partir disto, Robertson propôs o famoso modelo de duas fases para os filmes de a-C:H. Neste modelo, os *clusters* grafiticos não contribuem para a rigidez dos filmes e encontram-se interconectados por uma matriz sp^3 , onde a coordenação sp^3 C-C (carbono quaternário) é a maior responsável pela rigidez dos filmes. Desta forma, o gap e as propriedades eletrônicas dos filmes de a-C:H seriam controlados pelos *clusters* e a rigidez da rede fornecida somente pelas ligações sp^3 C-C.

Para confirmar este modelo, J. Robertson utilizou os dados experimentais da coordenação média de uma série de filmes de a-C:H preparados em função do bias utilizando *Glow discharge*, por Tamor *et al.*²⁸. Através da coordenação destes filmes, Robertson encontrou a dependência teórica do módulo de Young com a coordenação média da rede para o seu modelo, que inclui a formação de *clusters* grafiticos (*clustered model*), e para o modelo que inclui os sítios sp^2 dispersos na estrutura dos filmes. O modelo *dispersed* não inclui a contagem dos vínculos de planos grafiticos realizada por J. Robertson. Neste modelo (*dispersed model*), as ligações sp^2 estão distribuídas aleatoriamente e não há a formação de ilhas grafiticas. A figura 1.7 abaixo mostra duas curvas sólidas que representam ambos os modelos em função do bias. Foi introduzido na figura os valores de dureza e módulo de Young feitos por Jiang *et al.*^{29,30} em condições de tensão de bias e pressão de metano semelhantes a da série de Tamor *et al.* utilizando um sistema de *glow discharge*.

Como pode ser observado na figura 1.7, os dados experimentais da dureza e do módulo de Young de Jiang *et al.*^{29,30}, ajustam-se melhor ao modelo de *clusters*. O gráfico é apresentado em função do bias, pois este é o parâmetro em comum entre as séries de Jiang

et al. e Tamor *et al.* Como pode ser observado, o modelo *dispersed* possui uma pequena diminuição com o aumento do bias, apresentando um alto valor do módulo de Young para alto bias onde sabe-se que há uma maior concentração de ligações sp^2 (ver capítulo 3). A grande diminuição do módulo de Young com o aumento do bias só pode ser reproduzido se considerarmos a formação de planos de *clusters* grafíticos nos filmes. Apesar da incerteza nos dados da coordenação média entre a série de filmes de Jiang *et al.* e a série de Tamor *et al.*, qualitativamente os resultados são satisfatórios dando suporte ao modelo de duas fases proposto por J. Robertson. Apesar deste modelo ser bastante aceito e muito utilizado para explicar as propriedades dos filmes de a-C:H, ele ainda não está completamente comprovado e como veremos mais adiante ainda existe muita discussão a seu respeito. Um dos objetivos deste trabalho é dar uma contribuição nesta discussão a respeito da estrutura dos filmes de a-C:H.

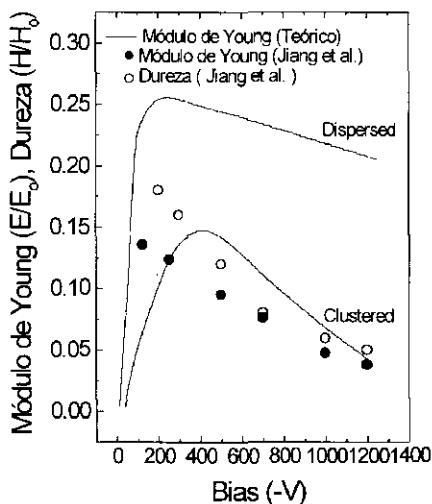


Figura 1.7 - Comparação dos dados experimentais de módulo do Young e da dureza (normalizados em relação ao diamante) do trabalho de Jiang *et al.*^{29,30} com o módulo de Young teórico calculado para uma distribuição dispersa e em clusters dos sítios sp^2 , Ref. 27.

1.5 - Banda Proibida

Nas estruturas dos filmes de carbono amorfo hidrogenados temos a presença de ligações fortes σ , provenientes dos sítios sp^3 e sp^2 , e ligações fracas π também existentes nos sítios sp^2 . Os estados π são originados por ligações mais fracas que os estados σ e encontram-se em níveis de energia mais próximos do nível de Fermi, controlando o gap do material, como pode ser visto qualitativamente na figura 1.8¹.

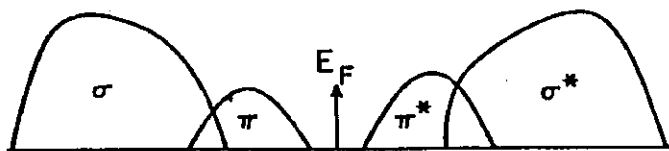


Figura 1.8 – Diagrama esquemático da densidade de estados de filmes de carbono amorfo hidrogenados, Ref 1.

Como o carbono pode ligar-se na forma olefênica (cadeias) ou na forma aromática (anéis benzênicos ou *clusters*), o que procurou-se determinar é qual destas estruturas possui maior influência no gap ótico do material. Primeiramente, o que se procurou determinar através de cálculos teóricos foi qual destes tipos de estruturas seria mais estável. J. Robertson e E. P. O'Reilly verificaram teoricamente que a estrutura associada a ligação π na forma de anéis benzênicos é mais estável.³¹ Isto ocorre porque a ligação π na forma aromática é ressonante, aumentando a sua interação com os átomos vizinhos gerando uma estrutura mais estável. Um outro tipo de estrutura ainda mais estável é a formação de ilhas (*clusters*), ou seja, vários anéis benzênicos unidos. Neste trabalho, Robertson encontrou

teoricamente o gap de anéis aromáticos compactados de diferentes tamanhos e verificou que estes variam com o número de anéis como³¹:

$$E_g = 6M^{-0.5} \text{ eV} \quad (6)$$

onde M é o número de anéis benzênicos presente nos *clusters*. Este modelo (*clusters*) consegue explicar os baixos valores de gap obtidos nos filmes de carbono amorfo. Cada *cluster* existente dentro da estrutura do material possui o seu próprio gap. Este gap “interno” depende do tamanho de cada *cluster*, ou seja, do número de anéis compactados. Quanto maior o número de anéis compactados menor é o valor do gap, ou seja, o gap de cada *cluster* varia inversamente com o seu tamanho. Isto significa que ao realizarmos uma média envolvendo o gap de cada *cluster*, com seu respectivo tamanho, obteremos um gap consistente com o gap obtido experimentalmente.

Além disto, esse modelo de clusters também está de acordo com o modelo de duas fases onde as ligações sp^2 estariam segregando-se na forma de *clusters*. Baseado neste trabalho, Robertson propôs que o gap dos filmes de a-C:H seria controlado por uma distribuição de tamanhos de *clusters* grafíticos, com *clusters* da ordem de 10-15 Å. Desta forma, o gap dos filmes de carbono amorfo estaria dependendo de uma ordem de médio-alcance, ao contrário da ordem de curto-alcance que domina a maioria dos semicondutores amorfos. É sempre válido lembrar que apesar do modelo de duas fases fornecer sustentação para a presença destas ilhas grafíticas, este ainda não se encontra completamente comprovado, como veremos mais adiante.

Um outro problema existente com relação ao gap dos filmes de carbono amorfo, é a respeito da influência das ligações sp^3 C-C (carbono quaternário) no gap do material. Estas ligações poderiam estar distorcendo os sítios sp^2 . A figura 1.9 nos mostra a variação do gap ótico (T_{auc}) em função da concentração das ligações sp^2 de várias séries de filmes de carbono amorfo hidrogenados com as mais diversas estruturas, sejam eles altamente tetraédricos com ligações sp^3 C-C (ta-C:H), altamente tetraédricos com ligações sp^3 C-H

(tipo polimérico) e de filmes do tipo *diamond-like*.³². Podemos verificar que o gap de todos os filmes variam de maneira semelhante com a variação da concentração das ligações sp^2 .

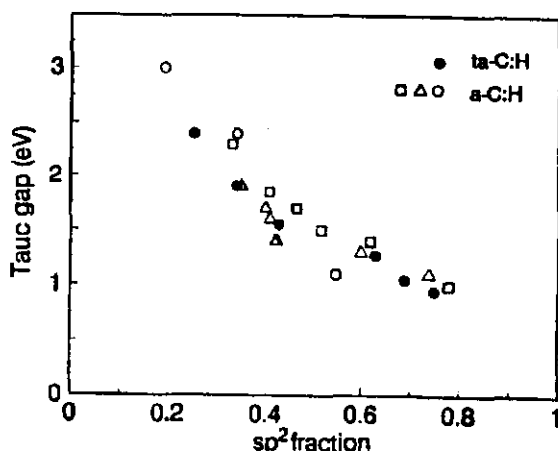


Figura 1.9 – Variação do gap de Tauc (E_{tauc}) de filmes de carbono amorfo hidrogenados com a concentração das ligações sp^2 , Ref. 32-34. Como podemos perceber, o gap diminui com o aumento das ligações sp^2 .

O mais importante a ser ressaltado é o valor do gap para os filmes com baixa concentração de sp^2 . Como podemos perceber, tanto para os filmes poliméricos com alta concentração de ligações sp^3 C-H, onde a rede é bastante flexível e pouco rígida, como para os filmes altamente tetraédricos (ta-C:H), onde a rede é bastante rígida e pouco flexível possuindo uma alta concentração de ligações sp^3 C-C, o valor do gap é da mesma ordem

(2.5-3 eV). Analisando estes filmes, vemos que ambos possuem aproximadamente 80% de ligações σ , com carbono ligado ao hidrogênio ou carbono ligado a carbono. Para esta quantidade de ligações σ poderíamos esperar um gap bastante alto (> 4 eV) geralmente encontrado em materiais como polímeros e no próprio diamante^{1,2}. Assim, o gap dos filmes com alta concentração de ligações sp^3 , C-C ou C-H, é dominado pelos 20% de ligações sp^2 presente nos dois tipos de filmes, onde cada um possui uma matriz completamente diferente^{32,33}. A informação interessante é que a medida que a concentração destas ligações sp^2 aumentam, o gap do material vai diminuindo. Desta forma, o gap de filmes de carbono amorfo hidrogenados depende principalmente da concentração dos sítios sp^2 , não sendo muito influenciado pelas ligações sp^3 C-C.

Atualmente, ainda existe uma grande discussão a respeito de qual estrutura sp^2 realmente estaria dominando o gap do material. Nos últimos anos, chegou-se a conclusão que o modelo de *clusters* proposto por J. Robertson deve ser modificado. Filmes de carbono amorfo são formados principalmente através de um bombardeamento iônico, este processo estaria causando uma desordem considerável no crescimento do material, o que limitaria a formação de grandes *clusters* (10-15 Å)^{32,33,34}. Recentes resultados experimentais encontram evidências de que os sítios sp^2 estariam ligando-se principalmente na forma de cadeias (olefênicas) e não na forma de grandes *clusters* (aromática)^{35,36,37}. Estes trabalhos foram realizados em filmes de a-C:H duros, feitos por *glow discharge*, através de várias técnicas experimentais como, espalhamento de nêutrons, difração de nêutrons e NMR. Todavia, não foi encontrada nenhuma evidência da presença de *clusters* nos filmes. Além disto, chegou-se a conclusão de que as ligações sp^3 C-C (carbono quaternário) estariam em pequena quantidade e não exerceriam uma grande contribuição nas propriedades dos filmes, incluindo a dureza. Este resultado não concorda com o modelo de duas fases de Robertson. A estrutura dos filmes estudados nestes trabalhos seria composta de cadeias de CH_2 e CH , separadas por regiões de ligações sp^2 - sp^3 na forma *olefênica* e não na forma aromática. A estrutura desses filmes de a-C:H é dominada pelas ligações sp^2 mesmo na situação de mais alta concentração de hidrogênio. Isto sugere que de alguma maneira as ligações sp^2 encontram-se na forma olefênica, sendo responsáveis pela rigidez do material. A partir destes trabalhos, R. J. Newport sugere que os filmes de a-C:H possuiriam uma estrutura

onde os sítios sp^2 estariam interligados (*cross-linked*)^{35,36,37}. Estes resultados experimentais foram confirmados por simulações de dinâmica molecular feitos por Th. Frauenheim e colaboradores^{38,39,40}.

A partir destas novas considerações o modelo de *clusters* precisa ser modificado. Até mesmo o próprio J. Robertson propõe que a estrutura das ligações sp^2 estaria se ligando preferencialmente na forma de cadeias e os *clusters* estariam reduzidos a no máximo a forma de anéis benzênicos^{32,34}. Como já descrito acima, J. Robertson e O'Reilly determinaram teoricamente que o gap dos filmes de carbono amorfo seria determinado por ilhas de 10-15 Å³¹. Se os *clusters* existentes no material são pequenos (~ 3 Å), como podemos explicar o gap dos filmes de carbono amorfo. Este é um assunto ainda em discussão. J. Robertson, recentemente, sugeriu que os baixos valores do gap encontrados nos filmes de a-C:H poderiam ser gerados pela distorção tanto das cadeias quanto dos *clusters*, e não mais pelo tamanho das ilhas grafiticas³⁷. Assim, temos que tomar bastante cuidado quando tentarmos explicar as propriedades estruturais dos filmes de a-C:H com base no modelo de duas fases de Robertson.

Resumindo, neste capítulo tivemos como objetivo fornecer uma visão geral das propriedades estruturais e óticas dos filmes de carbono amorfo. Os modelo de duas fases de Robertson, como também o modelo de *clusters* para explicar o gap ótico do material serão bastante utilizados na explicação dos nossos resultados, juntamente, é claro, com o modelo de sub-implantação.

- ¹ J. C. Angus e C. C. Hayman **241**, 913 (1988).
- ² J. Robertson, Prog. Solid St. Chem **21**, 199 (1991).
- ³ J. Robertson, Surf. Coat. Techn. **50**, 185 (1992).
- ⁴ Hsiao-chu e D. B. Body, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 3287 (1987).
- ⁵ X. Jiang, K. Reichelt e B. Stritzker, J. Appl. Phys. **68**, 1018, (1990).
- ⁶ J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S. R. Silva, J. Robertson, R. Samlenski e R. Brenn, J. Appl. Phys. **79**, 14171 (1996).
- ⁷ D. R. Mackenzie, Rep. Prog. Phys. **59**, 1611 (1996).
- ⁸ D. R. MacKenzie, D. Muller e B. A. Pailthope, Phys. Rev. Lett. **67**, 773 (1991).
- ⁹ M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, e J. Robertson, Appl. Phys. Lett. **64**, 2797 (1994).
- ¹⁰ B. Chapman, Glow Discharge Process, (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- ¹¹ J. Cuomo, J. P. Doyle, J. Bruley e J. C. Liu, Appl. Phys. Lett. **58**, 466 (1991).
- ¹² J. Schwan, S. Ulrich, K. Jung, H. Ehrhardt, R. Samlenski e R. Brenn, Diamond and Relat. Mat. **4**, 304 (1995).
- ¹³ F. Rossi, B. Andre, A. van Veen, P. E. Mijnders, H. Schut, M. P. Delplancke, W. Gissler, J. Haupt, G. Lucazeau e L. Abello, J. Appl. Phys. **75**, 3121 (1994).
- ¹⁴ Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J.W. Rabalais e W. Eckstein, Phys. Rev. B **41**, 10468 (1990).
- ¹⁵ J. Robertson, Diamond and Relat. Mat. **3**, 361 (1994).
- ¹⁶ P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne e J. Koskinen, Phys. Rev. B **48**, 4777 (1993).
- ¹⁷ J. Robertson, Pure & Appl. Chem. **66**, 1789 (1994).
- ¹⁸ J. Robertson, Diamond and Relat. Mat. **2**, 984 (1993).
- ¹⁹ C. A. Davis, Thin Solid Films **226**, 30 (1993).
- ²⁰ F. Seitz e J. S. Koehler, Solid State Phys. **3**, 305 (1956).
- ²¹ J. C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids **34**, 153 (1979).
- ²² M. F. Thorpe, J. Non-Cryst. Solids **57**, 355 (1983).
- ²³ M. F. Thorpe e F. L. Galeener, Phys. Rev. B **22**, 3078 (1980).

-
- ²⁴ G. H. Dohler, R. Dandoloﬀ e H. Bilz, *J. Non-Cryst.Solids* **42**, 87 (1980).
- ²⁵ J. C. Angus e F. Jansen, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 3, 1778 (1988).
- ²⁶ H. He e F. Thorpe, *Phys. Rev. Lett* **54**, 2107 (1985).
- ²⁷ J. Robertson, *Phys. Rev. Lett* **68**, 220 (1992).
- ²⁸ M. A. Tamor, W. C. Vassel, e K. Carduner, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 592 (1989).
- ²⁹ X. Jiang, K. Reichelt, e B. Strizker, *J. Appl. Phys.* **66**, 5805 (1989).
- ³⁰ X. Jiang, J. W. Zou, K. Reichelt e P. Grunberg, *J. Appl. Phys.* **66**, 4729 (1989).
- ³¹ J. Robertson e E. P. O'Reilly, *Phys. Rev. B* **35**, 2946 (1987).
- ³² J. Robertson, *J. Non-Cryst. Solid* **198-200**, 615 (1996).
- ³³ J. Robertson, *Diamond and Relat. Mat.* **4**, 297 (1995).
- ³⁴ J. Robertson, *Diamond and Relat. Mat.* **6**, 212 (1997).
- ³⁵ J. K. Walters, P. J. R. Honeybone, D. W. Huxley, R. J. Newport e W. S. Howells, *Phys. Rev. B* **50**, 831 (1994).
- ³⁶ P. J. R. Honeybone, R. J. Newport, J. K. Walters, W. S. Howells e J. Tomkinson, *Phys. Rev. B* **50**, 839 (1994).
- ³⁷ C. Jager, J. Gottwald, H. W. Spiess e R. J. Newport, *Phys. Rev. B* **50**, 846 (1994).
- ³⁸ Th. Frauenheim, P. Blaudeck, U. Stephan, G. Jungnickel, *Phys. Rev. B* **48**, 4823 (1993).
- ³⁹ U. Stephan, Th. Frauenheim, P. Blaudeck e G. Jungnickel, *Phys. Rev. B* **49**, 1489 (1994).
- ⁴⁰ G. Jungnickel, Th. Frauenheim, D. Porezag, P. Blaudeck, U. Stephan e R. J. Newport, *Phys. Rev. B* **50**, 6709 (1994).

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

2.1 - Sistema de *rf sputtering*

Os filmes de carbono amorfo hidrogenados estudados neste trabalho foram preparados utilizando um sistema de *rf sputtering* convencional. Este sistema consiste de uma câmara com dois eletrodos, um sistema de vácuo e uma fonte de radio-frequência (13.56 Mhz). A fonte de radio-frequência encontra-se acoplada a um dos eletrodos enquanto o outro eletrodo está aterrado. A diferença da dimensão dos eletrodos e também a grande diferença na mobilidade entre os elétrons e os íons, resultantes do plasma, geram uma autopolarização, isto é, um potencial de negativo (auto-bias). Este potencial torna o eletrodo acoplado à radio-frequência um catodo, consequentemente recebendo a maioria dos íons positivos gerados no plasma.

O processo de deposição mais convencional utilizado na produção de filmes de a-C:H duros é através de sistemas de *glow discharge*^{1,2,3}. No nosso caso, estamos preparando filmes de a-C:H utilizando uma sistema de *rf sputtering* de uma maneira não convencional, ver figura 2.1. Usualmente, os filmes produzidos neste tipo de equipamento utilizam um alvo de grafite colocado no catodo e um substrato posicionado no anodo onde o filme será formado. Os filmes são produzidos em uma atmosfera de argônio e hidrogênio, havendo o *sputtering* do alvo de grafite e consequentemente o crescimento do filme. Desta forma, ao invés de utilizarmos um alvo de grafite, colocamos substratos em ambos os eletrodos e realizamos a deposição através da decomposição do metano (CH₄), análogo aos sistemas de *glow discharge*.

Como já descrito na seção 1.2, o impacto dos íons durante o crescimento do filme possui um papel fundamental para a preparação de filmes duros. Portanto, neste trabalho realizamos a deposição dos filmes em substratos colocados no catodo do sistema, onde temos uma maior quantidade de íons gerados pelo plasma. Desta forma, estamos mais interessados nas propriedades dos filmes depositados no catodo. Para conseguirmos filmes

com diferentes propriedades, tomamos como parâmetro a variação da energia dos íons que incidem no substrato. A energia dos íons pode ser modificada indiretamente através de dois parâmetros: a tensão de bias e a pressão de CH_4 na câmara. Realizamos então, a deposição de duas séries de filmes de a-C:H. Em cada uma delas variamos somente a tensão de bias e a pressão de metano na câmara, respectivamente. Os filmes preparados possuem espessura entre 0.5 e 1 μm . Os crescimentos foram realizados à temperatura ambiente, sendo a câmara de deposição evacuada a uma pressão de base 10^{-6} mbar. Antes da deposição foi utilizado um plasma de argônio para limpar os substratos. Em ambas as séries foram utilizados substratos de silício e germânio cristalinos e vidro *corning glass* (7059).

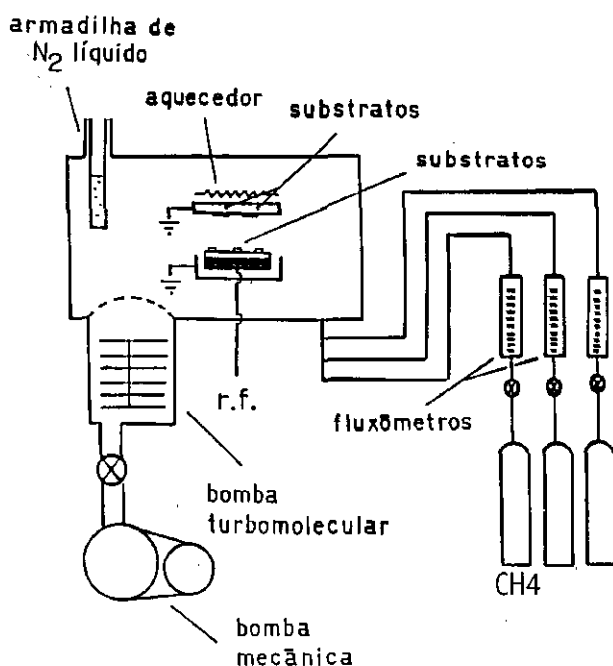


Figura 2.1 – Diagrama do sistema de deposição rf sputtering. Os filmes de a-C:H foram preparados através da decomposição do metano.

a) Preparação das amostras em função do bias e da pressão de CH_4

A primeira série de filmes de a-C:H foi preparada em função do bias. Nesta série, realizamos a deposição de filmes de a-C:H mantendo a pressão de metano na câmara fixa em 1 Pa ou 10^{-2} mbar e variamos somente a tensão de bias entre -100 V e -1200 V. A taxa de deposição obtida nesta série de filmes está representada na figura 2.2. A pressão foi escolhida de forma a evitarmos as colisões existentes dentro da região de aceleração dos íons ou bainha (*ion sheath*)⁴. Além disto, filmes nas condições de bias abaixo de -100 V não foram preparados devido a não estabilidade do plasma de metano.

Como podemos perceber, há um grande aumento da taxa de deposição com o bias, de 0.25 Å/s até 2.5 Å/s. Este aumento está de acordo com o esperado, pois quando aumentamos a tensão entre os eletrodos estamos aumentando a taxa de criação de íons e a energia com que eles chegam no catodo.

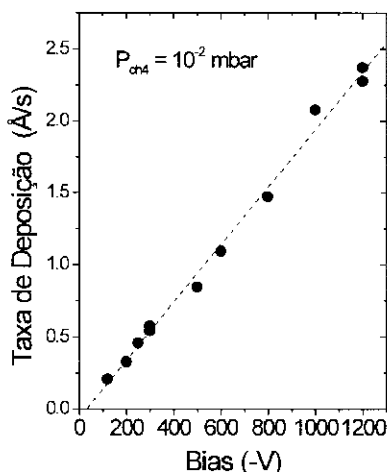


Figura 2.2 – Variação da taxa de deposição em função da tensão de bias dos filmes de a-C:H preparados através da decomposição do metano. A pressão do metano foi mantida fixa em 10^{-2} mbar.

Na série de filmes de a-C:H em função da pressão, fixamos a tensão de bias em - 200 V e variamos a pressão de metano em toda a faixa permitida pelo sistema de *rf sputtering*, de 5×10^{-3} mbar até $1,44 \times 10^{-1}$ mbar. A taxa de deposição em função da pressão de metano está mostrada na figura 2.3 abaixo. O aumento da taxa de deposição com a pressão também é esperado. Quando aumentamos a pressão de metano da câmara há um aumento do número de íons dentro do plasma, aumentando a taxa com que estes íons atingem o catodo e aumentando a taxa de deposição do filme.

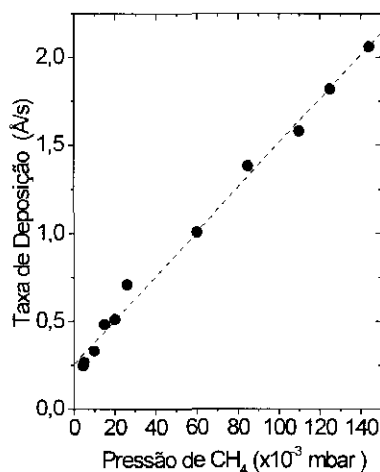


Figura 2.3 – Taxa de deposição em função da pressão de CH₄ de filmes de a-C:H. A tensão de bias foi mantida fixa em - 200 V.

Referências:

- ¹ J. Robertson, Prog. Solid St. Chem **21**, 199 (1991).
- ² J. Robertson, Surf. Coat. Techn. **50**, 185 (1992).
- ³ X. Jiang, K. Reichelt e B. Stritzker, J. Appl. Phys. **68**, 1018, (1990).
- ⁴ W. Moller, Appl. Phys. A **56**, 527 (1993).

PROPRIEDADES ÓTICAS E ESTRUTURAIS

3.1 - Espectroscopia no visível

A figura 3.1 abaixo mostra um espectro típico da transmissão na região do visível de uma amostra de a-C:H preparada nas condições de pressão 10^{-2} mbar e bias de -600 V. Este espectro foi obtido utilizando um espectrômetro UV-VIS-NIR da Perkin-Elmer modelo lambda-9. Para realizar esta medida os filmes foram depositados em substratos de vidro *corning glass* (7059). A medida de transmissão no visível foi realizada utilizando a faixa de comprimento de onda entre 300 e 3500 nm. Podemos dividir o espectro abaixo em duas regiões: entre 800 e 2500 nm, onde temos o padrão de interferência de filmes finos e a outra abaixo de 800 nm caracterizado pela absorção forte. Desta forma, através da transmissão do visível e sabendo a espessura do filme, podemos encontrar o coeficiente de absorção dos filmes de a-C:H¹.

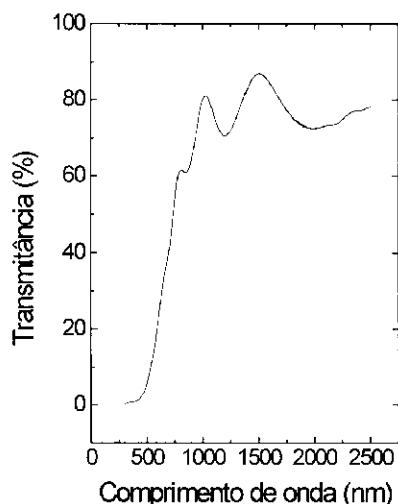


Figura 3.1 – Espectro de transmissão na região do visível de uma amostra de a-C:H.

Nos semicondutores amorfos típicos os estados eletrônicos podem ser divididos em estados estendidos, estados de cauda e estados localizados². Os estados de cauda estão associados a desordem causada pela variação entre os ângulos e das distâncias entre as ligações dos átomos e os estados localizados são associados a ligações pendentes (*dangling bonds*) existentes na rede do filme.² Por estas divisões, o limite superior da banda de valência e o inferior da banda de condução encontram-se em uma faixa de energia que separa os estados estendidos dos estados localizados, o que define, em uma primeira aproximação, um gap de mobilidade do material. No caso dos semicondutores amorfos, a determinação do gap de mobilidade é muito difícil e para isto utilizam-se os métodos como o gap de Tauc (E_{tauc}) e o E_{04} .² O E_{04} é um parâmetro que define a banda proibida do material como sendo o valor de energia quando o coeficiente de absorção ótica corresponde a 10^4 cm^{-1} . Já o modelo desenvolvido por Tauc supõe que a da densidade de estados é parabólica. Partindo desta hipótese, Tauc obteve a seguinte equação³:

$$\sqrt{\alpha E} = B^{1/2} (E - E_{\text{tauc}}) \quad (1)$$

onde B é uma constante, $E = h\nu$, α é o coeficiente de absorção e $E_{\text{tauc}} = E_c - E_v$, é o gap do material. Assim, através da extrapolação da parte linear do gráfico $\sqrt{\alpha E}$ x E obtém-se o gap de Tauc do material, como mostado na figura 3.2:

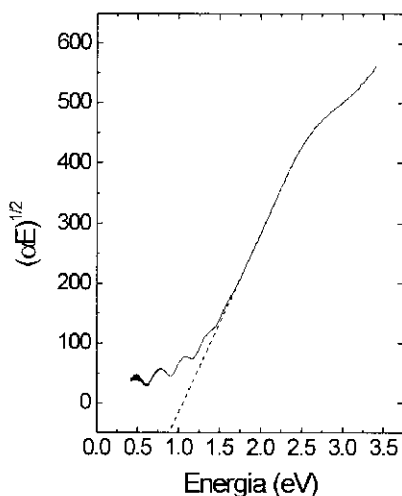


Figura 3.2 – Representação da curva $(\alpha E)^{1/2} \times E$ de um filme típico de a-C:H. O gap de Tauc (E_{tauc}) é obtido através da extrapolação da região linear da curva.

O procedimento realizado para obtermos o gap de Tauc é muito utilizado para o a-Ge:H, a-Si:H e em outros semicondutores^{4,5}. No caso do a-C:H este método também pode ser utilizado, mas temos que tomar certos cuidados com o significado físico dos parâmetros obtidos. Primeiramente, estamos trabalhando com um material que possui estados σ existentes em ambos os sítios sp^2 e sp^3 , e também com estados π presentes nas ligações sp^2 . Estes estados π , por serem ligações mais fracas, determinam o gap dos filmes. Um outro ponto importante é a possível formação de *clusters* no material. Os estados π nestas

a) Amostras em função do bias e pressão de CH_4

Como já foi descrito no item acima e através da figura 1.2, o gap de Tauc nos fornece uma indicação da quantidade das ligações sp^2 presentes no material, isto é, quanto maior a quantidade destas ligações sp^2 menor será o valor do gap de Tauc. Analisando a figura 3.3, que nos mostra a variação do gap de Tauc em função do bias, vemos a diminuição do gap com o aumento do bias. Isto traduz, ainda que não em termos absolutos, um aumento na quantidade das ligações sp^2 existentes no material, ou seja, os filmes passam a ser formados por uma estrutura cada vez mais grafitica com o aumento do bias. Ao realizarmos medidas de infravermelho em dois filmes, feitos nas condições de bias – 100 V e – 1200 V, foi possível perceber uma grande redução da área C-H *stretching* em torno de 3000 cm^{-1} . A diminuição desta área indica um decréscimo do número de ligações C-H à medida que aumentamos o bias.

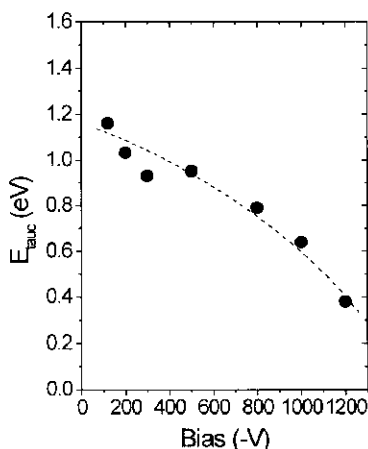


Figura 3.3 – Variação do gap de Tauc (E_{tauc}) dos filmes de a-C:H em função do bias. A grande diminuição do gap com o aumento do bias estaria indicando um aumento do número de ligações sp^2 no material. A pressão de metano encontra-se fixa em 10^{-2} mbar.

A variação do gap na série em função da pressão de CH_4 , ver figura 3.4, é a seguinte: a medida que a pressão de metano aumenta, há também um aumento do gap do material. Esse aumento no gap pode estar relacionado com um aumento do número de ligações C-H na estrutura dos filmes. É bem conhecido que os filmes poliméricos apresentam uma alta concentração de hidrogênio e de ligações C-H, o que consequentemente faz com que estes materiais possuam um gap alto ($> 4 \text{ eV}$)⁶. Isto sugere, que a medida que a pressão de metano aumenta, os filmes ficariam com uma estrutura cada vez mais polimérica. Realizamos medidas de infravermelho em duas amostras preparadas nas condições de baixa e alta pressão e notamos um pequeno aumento da área da vibração C-H *stretching* em 3000 cm^{-1} . Este aumento indica uma maior quantidade de ligações C-H na estrutura do filme. Essa suposição será explorada com mais detalhes no capítulo 4. Baseado nos resultados acima, obtemos de forma qualitativa como a estrutura do material comporta-se frente a variação do bias e da pressão de metano.

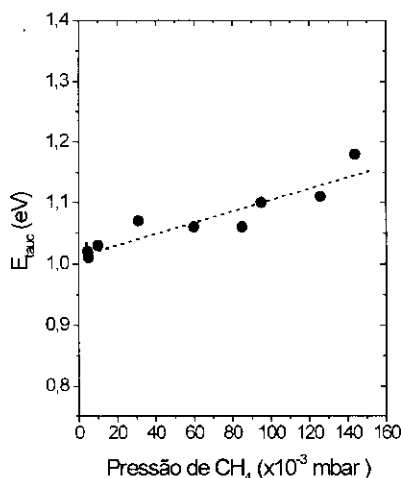


Figura 3.4 – Variação do gap de Tauc (E_{tauc}) com a pressão de CH_4 dos filmes de a-C:H. O gap aumenta de 1,0 eV para 1,2 eV com o aumento da pressão de metano. A tensão de bias foi mantida fixa em -200 V .

3.2 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman está baseada na interação ou troca de energia, entre as vibrações da rede com um fator externo como a luz. Por exemplo, os fótons na região do visível são espalhados devido a emissão ou absorção de fônons (vibrações da rede). Através da medida deste espalhamento podemos obter informações sobre as frequências de vibrações dos fônons que participaram deste processo.

Analisando as leis de conservação de energia e momento nestes processos de espalhamento, podemos obter informações a respeito da absorção ou emissão de apenas 1 fônon do material através das equações abaixo^{7,8}:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\omega_s \quad (2)$$

$$\hbar q' = \hbar q \pm \hbar k \quad (3)$$

onde q e q' são os vetores de onda dos fótons incidentes e espalhados, ω e ω' as suas respectivas frequências e k e ω_s , o vetor de onda e a frequência do fônon. O sinal '+' representa um fônon absorvido e o sinal '-' um fônon emitido^{7,8}.

Esta técnica é bastante utilizada para a caracterização do grau de desordem de filmes de diamante (CVD) e da natureza dos filmes de carbono amorfo. O espectro Raman de um diamante cristalino consiste de um pico fino na frequência de 1331 cm^{-1} . Já o espectro do grafite altamente cristalino, mostra apenas um pico em 1580 cm^{-1} , conhecido como pico G (grafite). Filmes de grafite microcristalinos e de grafite desordenados mostram um pico adicional chamado de D (desordem) em torno de 1350 cm^{-1} . Este modo vibracional é inativo quando estamos com planos gráfiticos perfeitos, sendo ativado pela ausência da conservação do número de onda k ^{9,10}.

A espectroscopia Raman deveria fornecer uma considerável informação sobre as ligações locais dos filmes a-C e a-C:H. Entretanto, as medidas de Raman feitas com um feixe de laser no visível (514 nm) possuem uma certa limitação, fornecendo informações apenas a respeito das ligações sp^2 . Isto ocorre, porque a seção de choque Raman dos sítios sp^2 é de 30 a 60 vezes maior do que a dos sítios sp^3 , mascarando a presença destes nos espectros Raman de filmes de carbono amorfo.^{11,12} O comprimento de onda utilizado, de 514 nm, corresponde a uma energia de 2.4 eV. Esta energia encontra-se justamente em uma faixa de transição ($\pi-\pi^*$) dos sítios sp^2 , gerando uma maior ressonância e consequentemente um aumento da seção de choque Raman.^{11,12} O espectro de um filme de a-C:H é tipicamente dominado pelo pico G (1580 cm^{-1}) e uma componente D (1350 cm^{-1}) ambos atribuídos às ligações $sp^{2,9-12}$. Estas estruturas também são observadas no espectro de filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos (ta-C) que possuem apenas 20% de ligações sp^2 .¹³ Devido a diferença de seção de choque, a espectroscopia Raman não nos permite determinar diretamente a concentração das ligações sp^2 e sp^3 . Para conseguirmos ter uma idéia da concentração das ligações sp^2 , devemos medir esta concentração por outras técnicas e relacioná-las com a razão entre as áreas dos picos I(D)/I(G), o deslocamento e o alargamento do pico I(G).^{13,14,15,16,19,20}

A espectroscopia Raman também tem sido utilizada como ferramenta para fornecer suporte e verificar muitos dos modelos teóricos desenvolvidos para explicar a estrutura dos filmes de carbono amorfo.^{10,17,18} Assim, vários trabalhos têm sido publicados relacionando a razão entre as áreas dos picos I(D)/I(G) e o deslocamento do pico I(G) com a estrutura interna do material.^{19,20}

A figura 3.5 mostra os espectros típicos da medida Raman dos nossos filmes de a-C:H em função do bias. Como pode ser visto, a medida que o bias aumenta há uma grande redução da intensidade do sinal. Esta perda de intensidade está relacionada com a absorção ótica do material. A energia do visível utilizada no Raman é de 2.4 eV e como visto na seção 3.1, o gap do material diminui bastante com o aumento do bias, de 1.2 eV para 0.5 eV, aumentando a absorção da luz e consequentemente gerando a diminuição da intensidade. Outro ponto muito importante que pode ser visto claramente na figura é o

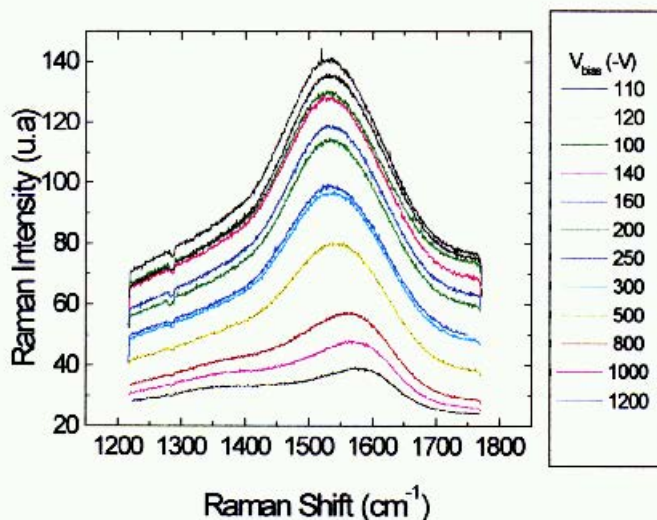


Figura 3.5 - Espectros de Raman em função do bias da série de filmes de a-C:H. Como podemos perceber, há o aumento da banda D em 1350 cm^{-1} e o deslocamento (*shift*) do pico G (1580 cm^{-1}) para baixas energias a medida que o bias aumenta.

Podemos obter informações a respeito da estrutura do material utilizando duas gaussianas para ajustar os dois picos que aparecem no espectro¹⁰⁻¹⁶. Na figura 3.6, mostramos um exemplo onde conseguimos um excelente ajuste com duas gaussianas. Este ajuste se estendeu para todos os nossos filmes. Obtivemos, assim, relações fundamentais como a razão entre as áreas $I(D)/(IG)$ e o deslocamento do pico $I(G)$, ambos em função do bias. Comparando estes resultados com outros trabalhos já publicados na literatura poderemos obter informações a respeito da estrutura interna dos nossos filmes^{15,16,17,19,20}.

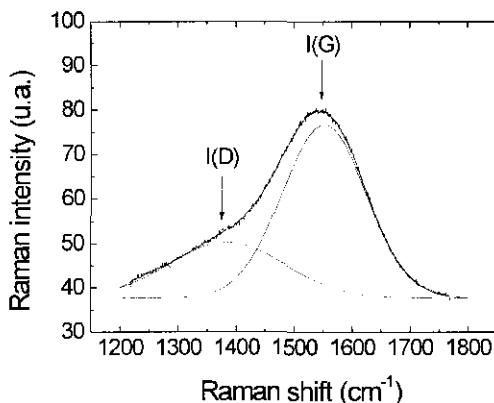


Figura 3.6 – Espectro de Raman de um filme de a-C:H, com a deconvolução dos picos I(D) em 1350 cm⁻¹ e I(G) em 1580 cm⁻¹, respectivamente.

Ainda encontra-se em discussão na literatura a origem física dos picos I(D) e I(G), como também as modificações sofridas por estes quando variamos a estrutura dos filmes. Recentemente, J. Schwan *et al.*¹⁶ realizaram um estudo sistemático sobre as possíveis origens dos picos G e D dos filmes de carbono amorfo. Neste trabalho, foi verificado que o pico G em 1580 cm⁻¹ não deve ser atribuído somente a estrutura grafítica, mas também a todo tipo de estrutura benzênica e de anéis aromáticos.

Uma outra possibilidade bastante interessante para a origem deste pico são as vibrações C=C sp² (*stretching*) provenientes de grupos olefênicos ou cadeias de átomos de carbono, que teriam um pico em 1620 cm⁻¹¹⁶. Esta constatação é fundamental pois fornece sustentação de que o aparecimento do pico G não necessariamente indica a existência de

anéis benzênicos ou *clusters* na estrutura dos filmes. Este pico também pode estar relacionado com os sítios sp^2 na forma de cadeias olefênicas¹⁶. J Schwan *et al.* também ressaltaram a hipótese de que a existência do pico D pode estar relacionada com a presença de anéis aromáticos, como anéis benzênicos e *clusters* na rede dos filmes de a-C:H, sendo a sua origem mais provável a de um modo vibracional existente na densidade de estados de grafites altamente desordenados, o que dá suporte à presença de ilhas grafiticas. Por outro lado, se analisarmos os espectros de Raman de vários polímeros como o fluoreno, podemos perceber picos nas regiões em torno de 1600, 1490 e 1350 cm^{-1} ^{16,21}. Podemos, assim, ressaltar que os dados de Raman não indicam necessariamente a presença de ilhas grafiticas, pois os picos D e G podem também ser atribuídos tanto a anéis benzênicos isolados como à presença de ligações sp^2 na forma olefênica (cadeias).

Fazendo uma analogia com o grafite e grafite desordenados, inicialmente a razão entre as áreas $I(D)/I(G)$ foi interpretada como sendo um indicativo do tamanho dos *clusters* existentes nos filmes de carbono amorfo. A medida que aumenta-se o tamanho destas ilhas grafiticas, estaríamos com uma estrutura de *clusters* mais ordenada, o que causaria a diminuição do pico I(D). Assim, com o aumento relativo de $I(D)/I(G)$ haveria uma diminuição do tamanho dos *clusters*^{16,18}. O aumento da razão $I(D)/I(G)$ também pode ser observado em nossos filmes com o aumento do bias, figura 3.7 abaixo.

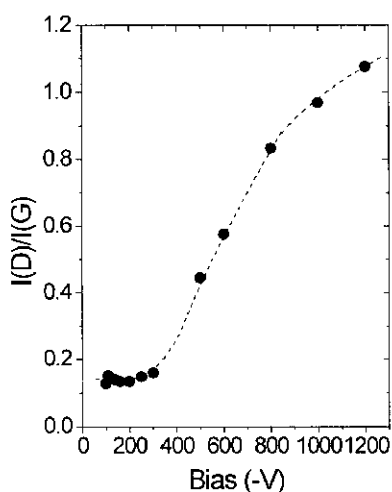


Figura 3.7 – Variação da razão entre as áreas dos picos $I(D)/I(G)$ com o bias de filmes de a-C:H.

Apesar desta hipótese ser válida no grafite, ela ainda precisa ser comprovada para os filmes de carbono amorfo. Esta hipótese vai no sentido oposto ao modelo de duas fases de Robertson e da dependência do gap de Tauc com o tamanho e distribuição dos *clusters*, como já visto nas seções 1.4 e 3.1. Por esses modelos, o gap é controlado por esta distribuição de tamanhos dos *clusters*. Por exemplo, o gap de 0.56 eV correspondente ao bias de - 1200 V e pressão de 10^{-2} mbar seriam atribuídos à presença de *clusters* que estariam aumentando de tamanho com o aumento do bias, indo na direção contrária do aumento da razão $I(D)/I(G)$ ^{16,18}. Assim, apenas utilizando a razão $I(D)/I(G)$ não temos como obter informações sobre o tamanho dos *clusters*. É claro que estas considerações partem da validade do modelo de *clusters* proposto por Robertson. Por outro lado, apesar de não sabermos como os sítios sp^2 estão dispostos, utilizando a espectroscopia Raman, foi observado experimentalmente por outras técnicas que o aumento da razão $I(D)/I(G)$ está relacionado com um aumento da concentração das ligações sp^2 do material^{19,20}, mas a origem física da variação da razão entre as áreas $I(D)/(IG)$ ainda encontra-se em discussão na literatura.

A figura 3.8 mostra o deslocamento do pico G com o aumento do bias. Em filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos, foi encontrada uma forte dependência da posição do pico com o stress dos filmes. Ao delaminar os filmes do substrato, relaxando o stress dos filmes, Ager *et al.* obteve um deslocamento de 20 cm^{-1} na posição do pico²², ou seja, o stress compressivo presente no material estaria de alguma forma tencionando as ligações sp^2 gerando o deslocamento. Mas, como podemos perceber, este deslocamento não representa a variação de 50 cm^{-1} existente no nosso caso. Além disto, a concentração de hidrogênio, que também varia com o aumento do bias, também poderia influenciar neste deslocamento.

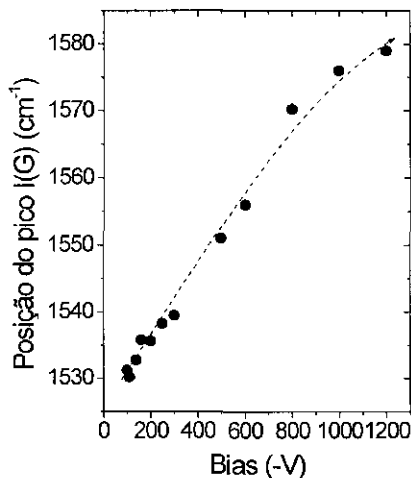


Figura 3.8 – Deslocamento do pico I(G) com o aumento do bias.

Nos nossos filmes, apesar da possibilidade de outras contribuições, encontramos uma grande variação na posição do pico G com o aumento do stress, ver figura 3.9. Esta dependência vai na mesma direção do trabalho de Ager²², que relaciona a influência do stress na posição do pico.

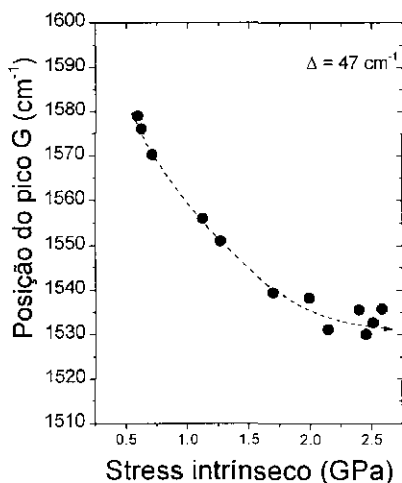


Figura 3.9 – Variação da posição do pico I(G) com o stress intrínseco dos filmes de a-C:H.

Concluindo, utilizando a espectroscopia Raman, associada com dados reportados na literatura, obtivemos informações a respeito do aumento da concentração das ligações sp^2 com o aumento bias nos nossos filmes. Estes trabalhos relacionaram o aumento da concentração das ligações sp^2 com o aumento da razão $I(D)/I(G)$ e o deslocamento do pico $I(G)$ para baixas energias. Isto nos leva a concluir que há um aumento do número de ligações sp^2 com o aumento do bias.

Referências:

-
- ¹ R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. **16**, 1214 (1983).
- ² R. A. Street, Hydrogenated Amorphous Silicon (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).
- ³ Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Phys. Stat. Solid. **15**, 627 (1966).
- ⁴ A. R. Zanatta e I. Chambouleyron, Phys. Rev. B **53**, 3833 (1996).
- ⁵ J. D. Jouannopoulos e G. Lucovsky, Hydrogenated Amorphous Silicon II (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- ⁶ J. Robertson, J. Non-Cryst. Sol. **198-200**, 615 (1996).
- ⁷ Ashcroft/Mermin, Solid State Physics, cap. 23, 481, (1976).
- ⁸ M. Cardona, Light Scatt. in Solids I 8, cap 5, 205 (1975).
- ⁹ J. Robertson, Surf. Coat. Technol. A **50**, 185 (1992).
- ¹⁰ J. H. Kaufman, S. Metin e D. D. Saperstein, Phys. Rev B **39**, 13053 (1989).
- ¹¹ K. W. R. Gilkes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, J. Robertson e W. I. Milne, Appl. Phys. Lett. **70**, 1980 (1997).
- ¹² V. I. Merkulov, J. S. Lannin, C. H. Munro, S. A. Asher, V. S. Veerasamy e W. I. Milne, Phys. Rev. Lett. **78**, 4869 (1997).
- ¹³ D. R. McKenzie, Rep. Prog. Phys. **59**, 1611 (1996).
- ¹⁴ M. A. Tamor, J. A. Haire, C. H. Wu e K. C. Hass, Appl. Phys. Lett. **54**, 123 (1989).
- ¹⁵ M. A. Tamor e W. C. Vassel, J. Appl. Phys. **76**, 3823 (1994).
- ¹⁶ J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori e H. Ehrhardt e S. R. Silva, J. Appl. Phys. **80**, 440 (1996).
- ¹⁷ E. Pascual, C. Serra e E. Bertran, J. Appl. Phys. **70**, 5119 (1991).
- ¹⁸ K. Sinha, J. Menendez, O. F. Sankey, D. A. Johnson, W. J. Varhue, J. N. Kidder, P. N. Pastel, W. Lanford, Appl. Phys. Lett. **60**, 562 (1992).
- ¹⁹ A. V. Stanishevsky, L. Y. Khriachtchev, R. Lappalainen e M. Rasanen, Diamond and Relat. Mat. **6**, 1026 (1997).
- ²⁰ S. Praver, K. W. Nugent, Y. Lifshitz, G. D. Lampert, E. Grossman, J. Kulik, R. Kalish, Diamond and Relat. Mat. **5**, 433 (1996).

²¹ F. R. Dollish, W. G. Fataley e F. F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds* (Wiley, New York 1974).

²² J. W. Auger III, S. Sanders e I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3444 (1995).

PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.1 – Aspectos teóricos

Podemos considerar todo corpo rígido real como sendo elástico, isto é, podemos deformar mesmo que ligeiramente as suas dimensões quando este é submetido a tensões. A tensão é proporcional à deformação produzida no material. Esta é definida como F/A , a força dividida pela área onde ela atua, e a deformação como a variação do comprimento do material relativo ao seu estado original. A constante de proporcionalidade entre a tensão e a deformação é chamada de módulo de elasticidade, ver equação abaixo. O módulo de elasticidade quando há tração ou compressão do material, é chamado de módulo de Young (E)¹:

$$P = F/A = E(\Delta L/L)$$

Podemos definir o stress (σ) como sendo a tensão F/A , e a deformação relativa ($\Delta L/L$) como o strain (ϵ). A figura 4.1 mostra a deformação na direção axial (ϵ_a) causada pelo stress (σ_a) como sendo $\sigma_a = E(\epsilon_a)$, e ao mesmo tempo a deformação na direção lateral (ϵ_L), onde ocorre a diminuição do diâmetro do cilindro. A razão entre a deformação lateral e deformação axial é uma constante chamada de razão de Poisson (ν) sendo $\nu = -\epsilon_L/\epsilon_a$.

O stress pode ser observado em filmes finos após a sua deposição. Geralmente, os filmes são feitos à altas temperaturas e deformam-se quando se resfriam em contato com a atmosfera ambiente. O stress responsável por esta deformação pode ser descrito através de duas contribuições. Uma é causada pela diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato, conhecido como stress térmico. Como os nossos filmes são preparados quase à temperatura ambiente esta contribuição não é significativa. A outra contribuição, é gerada durante o crescimento do filme, através dos rearranjos atômicos

que ocorrem durante a sua formação devido ao vínculo com o substrato, sendo conhecido como stress intrínseco.

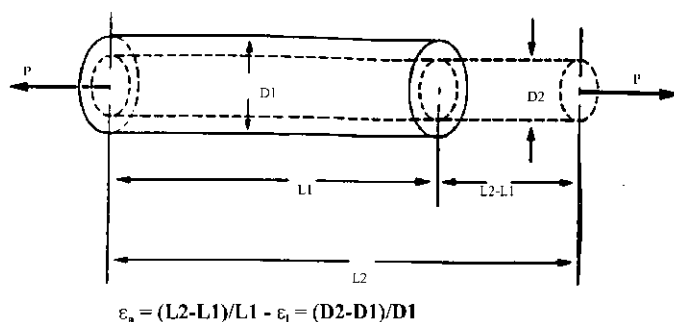


Figura 4.1 – Deformação axial devido ao stress.

Desta forma, o conjunto filme-substrato pode encontrar-se com stress tensivo, neste caso o filme está tensionado devido a sua tendência de se contrair (figura 4.2a) ou com stress compressivo, que neste caso significa que o filme está comprimido devido a sua tendência de expandir-se paralelamente à superfície, figura 4.2b.

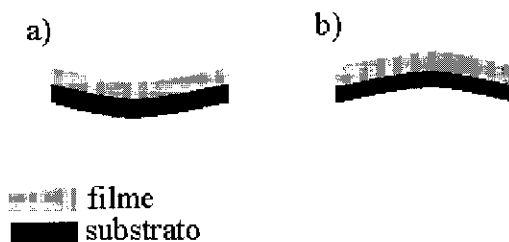


Figura 4.2 – a) Stress tensivo, b) Stress compressivo.

O valor do stress pode ser calculado a partir da teoria da elasticidade utilizando o raio de curvatura do sistema filme/substrato através da seguinte equação de Stoney ²:

$$\sigma = [E / (1 - \nu)]_f (t^2 / 6 d R) \quad (1)$$

onde E, ν , t e d são respectivamente o módulo de Young, razão de Poisson e a espessura do substrato e do filme respectivamente e R o raio de curvatura.

A dependência com a temperatura do stress térmico é originada devido a diferença dos coeficientes de dilatação térmica entre o filme e o substrato, sendo descrita pela equação ²:

$$d(\sigma)/dT = [E/(1 - \nu)]_f (\alpha_f - \alpha_s) \quad (2)$$

onde E, ν e α_f são o módulo de Young, a razão de Poisson e o coeficiente de expansão do filme e α_s o coeficiente de expansão do substrato. A expressão $E/(1 - \nu)$ é conhecida na literatura como módulo biaxial. Podemos então reescrever a equação 2 através de (1), encontrando:

$$d(1/R)/dT = 6[E_f(1 - \nu_s)/E_s(1 - \nu_f)](d/t^2)(\alpha_f - \alpha_s) \quad (3)$$

Para encontrarmos o coeficiente de dilatação térmica e o módulo biaxial dos filmes, devemos resolver esta equação depositando o material em pelo menos dois substratos com módulo biaxial e coeficiente de dilatação térmica diferentes. Em nosso caso, utilizamos substratos de vidro, silício cristalino (111) e germânio cristalino (111). Com isto, teremos pela equação 3 duas ou mais equações com o coeficiente de dilatação térmica (α_f) e o módulo biaxial $[E/(1 - \nu)]_f$ do filme como incógnitas, pois já é conhecido o valor do coeficiente de dilatação térmica e do módulo biaxial dos substratos utilizados (α_s , $E_s/(1 - \nu_s)$), como também já são conhecidas as espessuras dos substratos (t) e do filme (d).

Como podemos perceber pela equação 3, determinando a variação da curvatura em função da temperatura da amostra depositada em pelo menos dois substratos, através do coeficiente angular de ambas as curvas, poderemos determinar o coeficiente de dilatação térmica e o módulo biaxial do filme. Devemos ressaltar que este método não

permite determinar o módulo biaxial e a razão de Poisson separadamente. Para isto, é necessário utilizar uma outra técnica para termos uma outra equação envolvendo E e ν e assim poderemos determinar essas propriedades separadamente³. O módulo biaxial e o coeficiente de dilatação térmica dos substratos utilizados são⁴:

Substratos	α ($\times 10^{-6}$ °C ⁻¹)	E/(1- ν) GPa
Silício (111)	2.6	229
Germânio (111)	5.98	184
Vidro 7059	4.6	95.7

4.2 – Medida do raio de curvatura

As propriedades mecânicas que estamos interessados são obtidas através da variação da curvatura em função da temperatura do conjunto filme/substrato. As medidas do raio de curvatura dos filmes estudados foram realizadas em um sistema óptico que consiste basicamente da deflexão de um laser de He-Ne (figura 4.3) que incide perpendicularmente sobre a superfície da amostra que, devida à sua curvatura, desvia o feixe. Como realizamos as medidas em função da temperatura, o sistema possui um forno onde é depositada a amostra. Acoplado ao forno há uma bomba de adsorção que nos permite realizar medidas em vácuo.

Na figura 4.3 vemos o esquema do sistema utilizado para a determinação da curvatura dos filmes. O feixe de laser passa por um colimador sendo dividido em dois através de um *beam splitter*, atingindo em duas posições da amostra. Esta desvia os feixes que atingem dois detetores de posição. Todos os espelhos utilizados são planos (planicidade $\lambda/8$) e a amostra é colocada em um forno cuja temperatura é controlada.

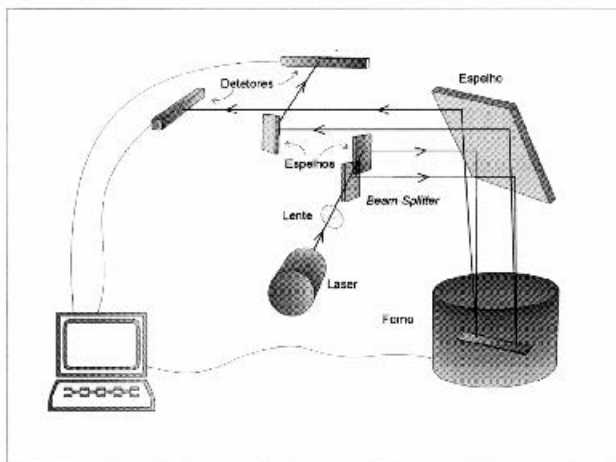


Figura 4.3 – Esquema da montagem experimental para a obtenção da curvatura em função da temperatura de filmes finos.

Uma das principais vantagens deste sistema, que desenvolvemos no nosso laboratório, é a medida contínua da curvatura em função da temperatura. Um outro ponto importante é o fato dele não possuir movimentação mecânica. Isto elimina vibrações decorrentes de deslocamentos mecânicos, havendo uma melhora na precisão e no tempo da medida⁵. Este sistema é capaz de medir curvaturas da ordem de 0.01 m.

A utilização de dois detetores de posição, ver figura 4.3, requer a utilização de uma curvatura padrão para determinarmos o valor absoluto da curvatura dos filmes. Neste caso, estamos utilizando um substrato de silício cristalino como referência, cuja curvatura foi determinada através de um perfilômetro. Através da obtenção da posição do feixe nos

dois detetores desviados pela referência, podemos determinar a curvatura de uma amostra pela expressão:

$$1/R = 1/R_0 + \{\Delta X_1 + \Delta X_2\}/2ld \quad (4)$$

onde $1/R_0$ é a curvatura do substrato de referência, l , é o caminho percorrido pelo feixe de laser (55 cm), d , é a distância entre os feixes (1 cm), ΔX é a diferença entre a posição do laser proveniente da referência e da posição medida pelo feixe desviado pela amostra. Um exemplo da medida do raio de curvatura em função da temperatura de uma amostra de a-C:H depositada sobre vidro pode ser visto na figura 4.4 abaixo.

Utilizando este sistema, determinaremos o módulo biaxial, stress e o coeficiente de dilatação térmica dos filmes de a-C:H.

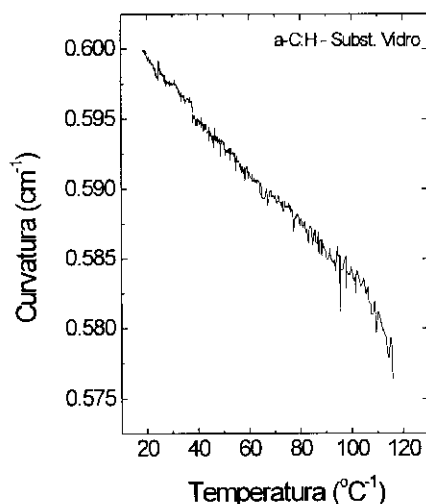


Figura 4.4 – Variação da curvatura em função da temperatura de um filme de a-C:H depositado em um substrato de vidro.

Determinação da dureza dos filmes de a-C:H

A dureza dos filmes de a-C:H foi determinada utilizando um equipamento de micro-dureza 'Leitz'. Neste equipamento, a dureza é obtida através de uma indentação na superfície do filme, utilizando uma ponta de diamante. Esta indentação resulta em uma marca na forma de um 'losango' na superfície do filme. Através de um microscópio ótico, podemos obter o comprimento d_1 e d_2 das diagonais do losango. No nosso caso, realizamos uma média de várias indentações (~ 5) em cada filme com uma força de 0.5 N. Podemos encontrar a dureza pela equação:

$$D = \frac{1854.4 \times P}{d} \quad (5)$$

onde d é a dureza Vicker em (Kg/m^2), P é o peso em gramas e d a média das diagonais d_1 e d_2 em microns.

4.3 - Resultados

a) Série de filmes em função do bias

A figura 4.5 mostra a variação do stress intrínseco em função do bias de uma série de filmes de a-C:H. Este stress foi obtido através da medida da curvatura dos filmes à temperatura ambiente utilizando o sistema de medida descrito na seção anterior. Como já descrito na seção 2.1, podemos considerar em primeira aproximação, que o bias representa a energia média dos íons de metano gerados dentro do plasma. Assim, ao variarmos a tensão de bias, estamos variando a energia média dos íons que atingem o catodo. A curva do stress em função do bias mostra o alto valor de stress dos nossos filmes e a sua grande variação com o aumento do bias, o que indica uma mudança na estrutura do material. Comparando a curva de stress obtida dos nossos filmes, com a curva mostrada na figura 1.5, para o caso do ta-C, percebemos que ambas possuem o

mesmo comportamento, isto é, nas duas curvas temos uma região estreita, entre -100 e -200 V, onde encontramos os maiores valores de stress. Acima de -200 V, o stress nas duas curvas decresce monotonicamente para altas energias. A região em torno do valor máximo da curva de stress, de acordo com o modelo de sub-implantação, corresponde à maximização das ligações sp^3 C-C (ver. Seção 1.3). O maior valor de stress obtido foi de 2.5 GPa em um bias de -120 V, este é um valor típico encontrado em filmes de a-C:H com dureza em torno de 20 GPa.^{3,6,7} Os filmes com maior stress possuem um grande problema pois descolam-se do substrato após serem retirados da câmara e como já foi comentado, é um dos grandes problemas dos filmes de carbono amorfo duros. Já os filmes depositados a alto bias possuem stress bastante baixos, em torno de 0.56 GPa, resultando em filmes bastantes estáveis, isto é, permanecem no substrato meses após serem depositados.

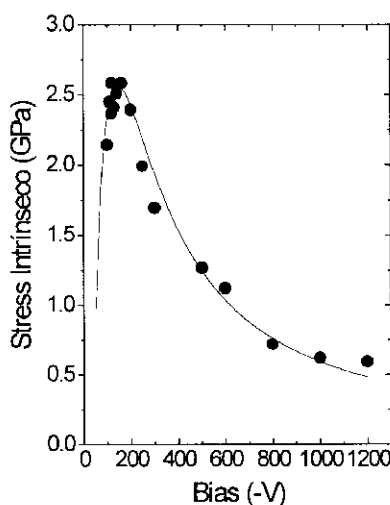


Figura 4.5 – Variação do stress em função do bias de filmes de a-C:H. A curva teórica representa o ajuste obtido entre os nossos dados experimentais e o modelo de C. A. Davis com a correção $E_i = V_{\text{plasma}} - V_{\text{bias}}$. A curva teórica obtida encontra-se em excelente acordo com os nossos dados experimentais fornecendo suporte ao modelo de sub-implantação.

O modelo de sub-implantação, já descrito na seção 1.2, é muito utilizado para explicar a formação de filmes de carbono amorfos altamente tetraédricos (ta-C,ta-C:H)^{8,9}. É importante ressaltar que a obtenção da faixa estreita, na região de maior stress, nos fornece uma grande indicação de que o modelo de sub-implantação também poderia ser aplicado na formação dos filmes neste sistema de *rf sputtering*. O processo de sub-implantação estaria ocorrendo através da decomposição do metano, porém sem um controle refinado dos tipos de íons que chegam na superfície do material e da energia com que estes atingem o filme em crescimento. Para realmente verificarmos este processo de sub-implantação, utilizaremos o modelo de C. A. Davis já descrito na seção 1.2, que relaciona o stress compressivo presente nos filmes com a energia de bombardeamento dos íons através da equação abaixo:

$$\sigma \propto \frac{c\sqrt{E}}{R / j + 0.016p(E / E_0)^{5/3}} \quad (6)$$

É importante ressaltar que estamos utilizando um sistema de *rf sputtering* onde estamos variando a tensão de bias. Como esta tensão não representa a energia efetiva dos íons que atingem o substrato, é necessário realizar uma modificação na equação de Davis para que esta seja utilizada no nosso caso. Como a pressão do gás de metano foi mantida fixa em 1 Pa durante a deposição, podemos desprezar as colisões dentro da região da bainha (*ion sheath*)¹⁰. A região da bainha é o local onde efetivamente os íons estão sendo acelerados na direção do substrato. Sendo assim, propomos uma correção para a energia do íon utilizada na equação de C. A. Davis. Analisando o esquema mostrado abaixo (figura 4.6), onde temos a representação da variação do potencial entre o catodo e o eletrodo, podemos fazer a seguinte aproximação para a energia do íon $E_i \sim V_{\text{plasma}} - V_{\text{bias}}$, onde V_{plasma} é o potencial do plasma e V_{bias} é o tensão de bias^{11,12}.

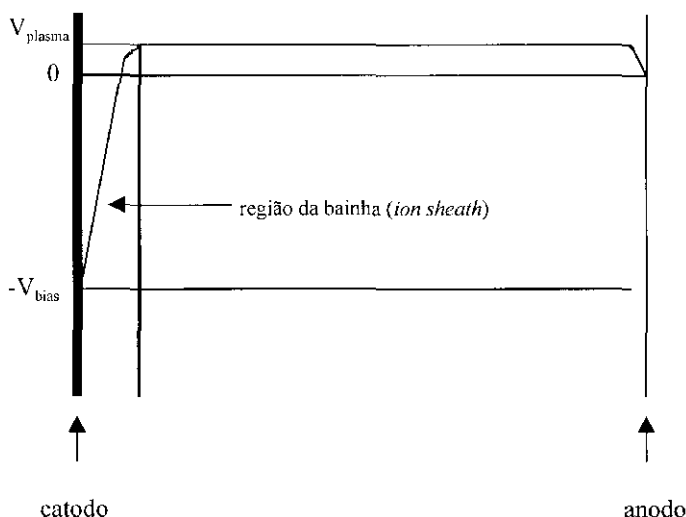


Figura 4.6 – Esquema dos eletrodos de um sistema de rf sputtering.

A curva teórica mostrada na Figura 4.5 foi ajustada substituindo na equação acima a correção proposta, onde obtemos um excelente ajuste entre o modelo teórico e os dados experimentais. Os parâmetros obtidos no ajuste foram $c = 0.58$, $R/j = 1.59$, $V_{\text{plasma}} = 44 \text{ V}$, $p(E_0)^{-5/3} = 0.019$ e $p = 0.1$.

O produto entre o parâmetro ‘p’ que depende do material e a energia de ativação do processo de relaxação (E_0), $p(E_0)^{-5/3} = 0.019$, é bastante similar ao valor encontrado nos filmes de carbono altamente tetraédricos (ta-C, ta-C:H), $p(E_0)^{-5/3} = 0.012$ por Fallon *et al.*⁸ e Weiler *et al.*⁹, respectivamente. Fallon *et al.* utilizou E_0 entre 2.5 e 3 eV devido a estabilidade térmica do material, encontrando o valor aproximado de ‘p’ ~ 0.1 -0.2, concordando também com os nossos resultados. O potencial de plasma obtido através do

ajuste, $V_{\text{plasma}} = 44 \text{ V}$, é razoável e encontra-se dentro dos valores típicos publicados na literatura^{11,12}. A razão dos fluxos R/j é da mesma ordem da razão encontrada experimentalmente por R. Kleber *et al.* utilizando a decomposição do metano¹³.

A partir da tensão de bias que corresponde ao maior valor de stress, $V_{\text{bias}} = -120 \text{ V}$, e utilizando a correção proposta, encontramos a energia ótima em torno de 160 eV para a formação das ligações $\text{sp}^3 \text{ C-C}$. Esta energia também está de acordo com as energias determinadas para os filmes de carbono altamente tetraédricos ta-C e ta-C:H descritos na tabela abaixo^{8,9}.

	a-C:H(este trabalho)	ta-C ⁸	ta-C:H ⁹
Energia ótima (eV)	160	140	92

Resumindo, o modelo proposto por C. A. Davis aplica-se muito bem no nosso caso, juntamente com a posição correspondente ao máximo de energia e a faixa estreita do pico obtido. Este conjunto de informações nos permitiu concluir que o processo de deposição de filmes de a-C:H através de decomposição do metano, utilizando um sistema de *rf sputtering*, é controlado pelo processo de subimplantação dos íons como acontece nos filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos. A aplicação deste modelo no nosso caso, fornece um grande suporte à utilização do modelo de sub-implantação não apenas para os filmes tetraédricos, mas também para os filmes preparados por decomposição de gases de uma maneira geral.

A dureza em função do bias está representada pela figura 4.7 abaixo. Esta é uma medida de micro-dureza Vicker utilizando uma carga de 0.5 N na superfície do filme.

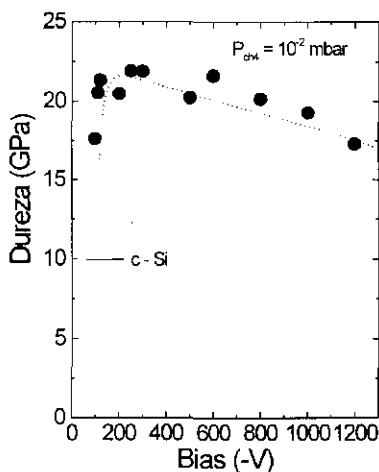


Figura 4.7 – Variação da dureza em função do bias dos filmes de a-C:H. Todos os filmes encontrados se com dureza acima da do silício cristalino (10 GPa). A dureza sofre um pequeno decréscimo com o aumento do bias.

Através da figura 4.7, podemos perceber que a dureza dos filmes é praticamente constante em toda a faixa de bias estudada.¹⁴ Este resultado é muito interessante, pois todos os filmes possuem dureza acima de 10 GPa, dureza do silício cristalino, e a dureza dos filmes preparados por *glow discharge* apresentam uma dureza baixa em alto bias (~5 GPa)^{3,6}. Usualmente, os filmes com dureza acima de 10 GPa são denominados de *diamond-like*.^{3,6,14} O resultado mais importante e original deste trabalho, foi a obtenção de filmes de a-C:H com excelentes propriedades mecânicas. Apesar da grande variação obtida na taxa de deposição (0.1 até 2.5 Å/s) e da diminuição do stress (2.5 até 0.56 GPa) com o aumento do bias, os filmes continuaram duros. Por exemplo, o filme preparado com bias de -1200 V, possui uma alta dureza, 17 GPa, um valor baixo de stress, 0.5 GPa, e uma alta taxa de deposição, 2.5 Å/s. Esta redução do stress, sem decréscimo da dureza,

foi obtida sem a incorporação de outros elementos na rede do carbono, como é o caso de alguns trabalhos já reportados na literatura^{7,15}. Este é um resultado original, onde os valores de stress obtidos foram da ordem dos valores geralmente encontrados nos filmes de a-Si:H e a-Ge:H^{16,17} e com uma dureza bastante razoável. Os filmes de a-C:H com estes valores de stress geralmente possuem dureza muito baixa (< 5 GPa)^{3,6}. Nas condições de preparação acima conseguimos preparar um filme com espessura de 5 μm . Este filme é duro (17 GPa) e não se descola do substrato, sendo bastante estável. Filmes de carbono amorfo com esta espessura e dureza não eram preparados justamente devido ao alto valor de stress presentes nos filmes. Desta forma, a preparação de filmes de a-C:H com as propriedades que conseguimos obter são de grande importância, pois podem encaixar-se em várias aplicações tecnológicas como camada protetora, onde filmes com dureza acima de 10 GPa e baixos valores de stress são necessários.^{18,19} Um outro fator fundamental, é a alta taxa de deposição com que os filmes são preparados, essenciais para uma produção industrial de grande escala.²⁰

A figura 4.8 abaixo apresenta a dureza e o módulo de Young, normalizados com respeito ao diamante, em função do bias. As curvas sólidas representam o módulo de Young teórico encontrado por Robertson²¹, utilizando o modelo de coordenação média de Phillips (ver seção 1.4) que relaciona a coordenação média do material com a rigidez da rede. A curva denominada de “*dispersed*” representa a estrutura dos filmes onde os sítios sp^2 encontram-se distribuídos aleatoriamente, sem a preferência por algum tipo de estrutura particular. Já a curva “*clustered*” inclui a formação de ilhas ou *clusters* dos sítios sp^2 , como já foi visto na seção 1.4. Como a dureza e o módulo de Young dos filmes carbono amorfo são proporcionais, podemos assumir que ambos possuem o mesmo comportamento²¹. Ao analisarmos o comportamento dos dados do gráfico não estamos interessados nos valores absolutos das curvas, mas sim, na variação das curvas com relação ao bias. Além disto, realizamos também o mesmo procedimento feito por Robertson²¹ com relação aos dados de Jiang *et al.*⁶, onde simplesmente incluímos os nossos dados experimentais de dureza no gráfico.

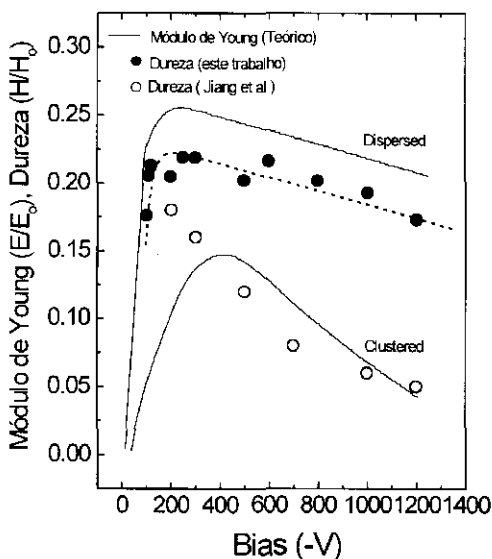


Figura 4.8 - Este gráfico representa o módulo de Young teórico (normalizado) encontrado a partir do modelo de Robertson, incluindo os modelos clustered e dispersed dos sítios sp^2 . Além disto, foram adicionados no gráfico a variação da dureza de filmes de a-C:H em função do bias deste trabalho e do trabalho de Jiang et al.⁶ O modelo de clustered, descreve qualitativamente bem os dados experimentais de Jiang et al.. Já a variação da dureza encontrada nos nossos filmes é melhor representada pelo modelo dispersed dos sítios sp^2 .

Ao analisarmos a figura 4.8, podemos perceber que os nossos resultados de dureza encontram-se melhores representados pelo módulo de Young teórico previsto pela estrutura “*dispersed*” dos sítios sp^2 . Este resultado é bastante interessante, pois sugere que a estrutura dos nossos filmes não possui grandes *clusters* grafíticos, discordando do modelo de duas fases de Robertson. Isto nos leva a propor que os sítios sp^2 presentes nos nossos filmes estariam ligando-se mais preferencialmente na forma olefênica (cadeias) ou em anéis benzênicos isolados. Este resultado está de acordo com vários trabalhos publicados na literatura^{22,23} que sugerem que a estrutura das ligações sp^2 seria a forma olefênica (cadeias) ao invés da forma aromática (*clusters*)^{24,25,26,27}. Nestes trabalhos, como já descrito na seção 1.4, R. J. Newport e colaboradores chegaram a conclusão de

que a dureza dos filmes de a-C:H seria originada pelos sítios sp^2 na forma olefênica em uma estrutura do tipo *cross-linked*. Estes resultados estão na mesma direção do modelo *dispersed* e consequentemente dos nossos dados, onde as ligações sp^2 não encontram-se na forma de *clusters*. Além disto, como também já descrito na seção 1.4, o próprio Robertson propõe que o modelo de duas fases deve ser modificado, pois a desordem gerada na formação dos filmes devido a implantação impediria a formação de grandes ilhas grafíticas, limitando o tamanho dos *clusters*. Como também já visto na seção 3.2, os espectros de Raman, que sempre forneceram bastante suporte para o modelo de *clusters*, não exclui completamente a presença de cadeias e de anéis benzênicos isolados nas estruturas dos filmes de a-C:H²⁸.

Como já discutido nas seções 3.1 e 3.2, o aumento do bias na série de filmes de a-C:H gera uma redução do gap de Tauc, um aumento da razão entre as bandas I(D)/I(G) e um deslocamento para baixas energias do pico G do grafite. Apesar de não possuímos a concentração absoluta das ligações sp^2 , sp^3 e hidrogênio, os resultados acima indicam um aumento da concentração dos sítios sp^2 com o aumento do bias. Considerando os valores de gap obtidos, ao compararmos com os dados da literatura (figura 1.9), a concentração das ligações sp^3 C-C (carbono quaternário) seria de no máximo 20%, reduzindo ainda mais com a diminuição do gap. Desta forma, podemos sugerir que a redução do stress com o aumento do bias está provavelmente associada ao significativo decréscimo do número de ligações sp^3 C-C. Por outro lado, a dureza dos filmes sofre apenas uma pequena diminuição na mesma faixa de bias estudado. Baseado nestes resultados, podemos propor que as ligações sp^3 C-C não estariam determinando a dureza dos filmes preparados na região de bias mais alto. A dureza destes filmes estaria sendo principalmente determinada por uma estrutura entrelaçada (*cross-linked*) dos sítios sp^2 , como proposto nos trabalhos das Ref. 22 a 27. Esta é a diferença fundamental entre a estrutura dos nossos filmes de a-C:H e o modelo de duas fases. Assim, ao considerarmos a pequena variação da dureza em toda a faixa de bias estudada, podemos concluir que a dureza dos filmes na região em torno de - 100 e - 200 V de bias também é determinada principalmente por uma matriz *cross-linked* dos sítios sp^2 . O efeito principal das ligações sp^3 C-C nos nossos filmes, maximizada nesta região de acordo com o modelo de sub-

implantação, seria de deformar esta estrutura *cross-linked* dos sítio sp^2 . Este processo de deformação estaria causando o grande valor de stress compressivo presentes nos nossos filmes de a-C:H. Como já foi dito, as ligações sp^3 C-C seriam formadas por íons entrando intersticialmente nesta matriz sp^2 , tencionando a rede e causando a maior contribuição do stress compressivo presente nos filmes, como também uma melhora na dureza do material. Em outras palavras, estamos retirando das ligações sp^3 C-C o papel principal da rigidez dos nossos filmes de a-C:H e tornando estas responsáveis diretas pelo aparecimento do alto valor de stress na estrutura dos filmes. O hidrogênio presente nos nossos filmes não está contribuindo para a rigidez do material e como a sua ligação é terminal estaria impedindo a formação de *clusters*.

Concluindo: através desta série de amostras obtidas em função da variação do bias, conseguimos obter filmes com excelentes propriedades mecânicas, como alta dureza, baixos valores de stress e alta taxa de deposição. Através do comportamento do stress em função do bias, encontramos uma forte evidência da aplicação do modelo de sub-implantação no processo de formação dos filmes produzidos a partir da decomposição de gases. A estrutura dos filmes produzidos não está de acordo com o modelo de duas fases de Robertson. Baseado no modelo '*dispersed*', propomos que a estrutura dos nossos filmes é composta por uma matriz dispersa de ligações sp^2 entrelaçadas (*dispersed cross-linked*) que são responsáveis pela rigidez da rede. Apesar das ligações sp^3 C-C também contribuírem para a dureza do material, seu efeito principal é gerar o stress compressivo nos filmes.

b) Série de filmes em função da pressão de CH_4

O modelo de sub-implantação, seção 1.3, foi utilizado para explicar o processo de formação de filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos. Como visto na seção anterior, este modelo também aplica-se no nosso caso, onde preparamos filmes através da decomposição dos gases. Através deste modelo e do comportamento da curva de stress em função do bias (figura 4.5), obtivemos uma região ideal, entre -100 V e -200 V, que maximiza a formação das ligações sp^3 C-C.

No nosso caso em particular, a energia do íon de um sistema de *rf sputtering* pode ser descrita por ‘eV’, onde ‘e’ é a carga eletrônica e ‘V’ é a tensão de bias. Esta relação só é válida para um regime de baixas pressões, geralmente menores que 10^{-2} mbar ou 1 Pa^{10} . Um dos problemas associados a deposição de filmes nesta faixa de pressão é a baixa taxa de deposição existente ($\sim 0.1\text{-}0.2 \text{ \AA/s}$). Uma das formas de aumentar a taxa de deposição é aumentar a pressão do gás na câmara, mas geralmente esse aumento traz como consequência direta uma diminuição da dureza do material^{29,30}. Esta redução na qualidade do material pode também ser explicada através do modelo de subimplantação. Com o aumento da pressão do gás na câmara, há uma diminuição da energia média do íon devido ao aumento das colisões dentro do plasma. Esta diminuição pode ser suficiente para fazer com que os íons que chegam ao substrato estejam com uma energia fora da região ideal para a formação de filmes duros, gerando consequentemente a queda da dureza dos filmes. Tipicamente, para pressões maiores que 1 Pa ou 10^{-2} mbar, dependendo do gás utilizado e da geometria do sistema, a energia média do íon em função do bias e da pressão do gás pode ser descrita através da equação³¹:

$$E_i \propto V_{\text{bias}} / P^{1/2} \quad (7)$$

onde P é a pressão do gás na câmara. Considerando as idéias do modelo de subimplantação, podemos sugerir que uma das maneiras de obtermos filmes duros e com altas taxas de deposição seria realizar um casamento entre a pressão do metano e a tensão do bias. Este casamento deve ser feito de forma que a energia média do íon que atinge o substrato ainda esteja dentro da região ideal onde filmes duros são obtidos. Baseado nesta hipótese e analisando a curva de stress em função do bias, figura 4.5, preparamos uma série de filmes fixando o bias em -200 V , ou seja, um bias cujo valor de stress já começa a diminuir. Ao escolhermos este bias, estamos supondo que quando aumentarmos a pressão do gás a energia do íon vai diminuir, mais ainda permanecer na faixa de energia onde filmes duros são preparados. Esta hipótese poderá ser verificada ao analisarmos a variação da dureza dos filmes em função da pressão de CH_4 entre 4.5×10^{-3} até 1.44×10^{-1} mbar mostrada na figura 4.9. Como podemos perceber, a dureza dos filmes é

praticamente constante em toda a faixa de pressão estudada e que filmes duros de a-C:H podem ser obtidos mesmo à altas pressões, o que confirma a proposta apresentada acima. Todos os filmes possuem dureza acima de 10 GPa. A dureza do silício cristalino (~10 GPa) também está mostrada na figura 4.9, medida pelo mesmo método Vicker, para comparação. Além disto, como já foi visto no capítulo 2, a taxa de deposição dos filmes preparados às altas pressões é alta ($\sim 2.0 \text{ \AA/s}$). Desta forma, conseguimos preparar filmes duros de a-C:H com altas taxas de deposição. Também para efeito de comparação, incluímos na figura 4.9 a dureza de um filme de a-C: H depositado no anodo nas condições de bias de -200 V e pressão de $26 \times 10^{-3} \text{ mbar}$. Este filme foi depositado simultaneamente com o filme do catodo e como podemos perceber a sua dureza é pelo menos quatro vezes menor. Esta baixa dureza esta associada com a baixa quantidade de íons, e com a baixa energia com que estes chegam no anodo.

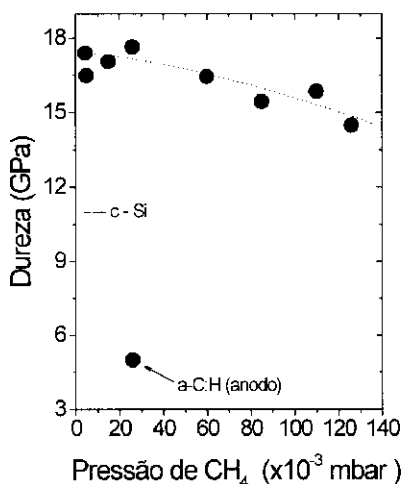


Figura 4.9 – Variação da dureza dos filmes de a-C:H em função de CH_4 . Ao fixarmos o bias em -200 V conseguimos obter filmes de a-C:H duros em toda a faixa de pressão estudada.

A figura 4.10 nos mostra a variação do stress em função da pressão de CH_4 . Como podemos perceber, neste caso, ocorre uma redução do stress, de 2.5 para 1.3 GPa, com o aumento da pressão de metano. Considerando as propriedades dos filmes preparados em função da pressão de CH_4 , obtivemos uma significativa redução, em torno de 50%, do stress com o aumento da pressão e um decréscimo de apenas 20% na dureza na mesma faixa de pressão estudada. Apesar do stress dos filmes preparados a altas pressões ainda ser relativamente alto (~ 1.3 GPa), dependendo da espessura desejada, estes encontram-se dentro da faixa para a preparação de filmes estáveis. Nossos filmes estão intactos até hoje mesmo com este stress, o que viabiliza a sua utilização como camada protetora.

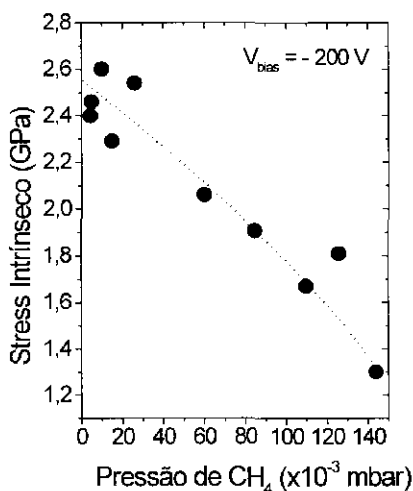


Figura 4.10 – Redução do stress com o aumento da pressão de CH_4 . Podemos perceber a maior variação do stress em relação a dureza dos filmes de a-C:H.

A incorporação de nitrogênio na estrutura de filmes duros de a-C:H também já foi utilizada com o objetivo de diminuir o stress e manter a dureza do filme^{7,19,32}. Neste caso, a taxa de deposição obtida é mais baixa, 0.25-0.5 Å/s,³² do que a dos nossos filmes à alta

pressão. A preparação de filmes de a-C(N):H com estas características permitiu a aplicação destes filmes como camada anti-refletora¹⁹. O modelo de coordenação média pode também ser utilizado para explicar a redução do stress nos filmes. Como nitrogênio possui coordenação 3, ao introduzi-lo na rede ocorre uma diminuição da coordenação média do material o que causaria uma relaxação, e logo, uma possível redução do stress.⁷

Utilizando o sistema ótico de medida do raio de curvatura (seção 4.2), encontramos o módulo biaxial e o coeficiente de dilatação térmica dos filmes de a-C:H em função da pressão de CH₄. A figura 4.11 mostra a dependência do módulo de biaxial em função da pressão de metano. A medida de $E/(1-\nu)$ em função da pressão de metano utilizando esta técnica estão de acordo com os reportados na literatura pela técnica de nanoindentação.^{3,6,20} Pela figura 4.11, concluímos que o módulo biaxial não varia na faixa de pressão estudada, permanecendo constante dentro da dispersão dos nossos dados. Com a diminuição do stress e da dureza seria razoável esperar também uma redução do módulo biaxial, mas ainda não temos condições de uma melhor discussão destes resultados.

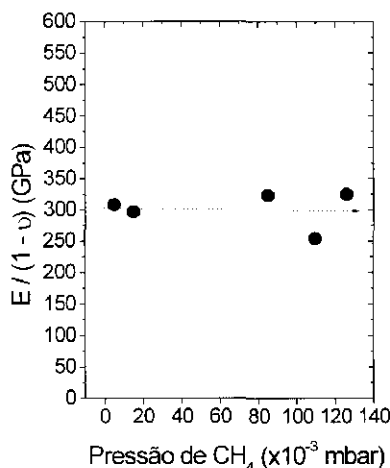


Figura 4.11 – Variação do módulo biaxial com a pressão de metano.

O coeficiente de dilatação térmica em função da pressão de metano (figura 4.12), também permanece constante e acima da do diamante ($1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Esses dados também

apresentam uma grande dispersão. A medida do coeficiente de dilatação térmica dos filmes de a-C:H em função de CH_4 é muito importante para a aplicação deste material como camada protetora.

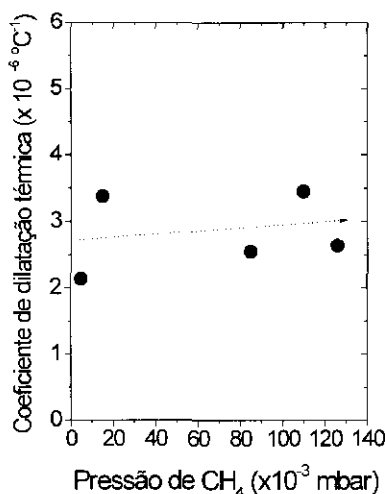


Figura 4.12 – Variação coeficiente de dilatação térmica dos filmes de a-C:H em função da pressão de CH_4 .

Discussão

Como visto no capítulo 3, o gap de Tauc cresce de 1.0 para 1.2 eV com o aumento da pressão de CH_4 , figura 3.4. Isto pode estar relacionado com um aumento no número de ligações C-H na estrutura dos filmes. Na análise de infravermelho em duas amostras, justamente os filmes preparados nas condições de menor (0.5×10^{-3} mbar) e maior (1.44×10^{-1} mbar) pressão, verificamos um aumento da área da vibração C-H *stretching*, o que confirma a hipótese feita a partir dos dados do gap de Tauc.

O modelo de subimplantação, que explica o processo de formação dos filmes de a-C:H, também pode ser utilizado para explicar o aumento do número das ligações C-H. Para altas pressões, há um aumento da distribuição de energia dos íons dentro do plasma, o que consequentemente gera um acréscimo do número de radicais CH_n^+ sem energia

suficiente para implantar-se abaixo da superfície do filme. Os íons, consequentemente, se ligariam na superfície originando o aumento do número de ligações C-H dentro da estrutura do filme.

É bem conhecido na literatura, que filmes de a-C:H com estrutura polimérica são pouco rígidos e stress, devido a alta concentração de ligações C-H existentes na estrutura destes filmes³³. Logo, o aumento das ligações C-H com o aumento da pressão pode estar gerando filmes que estariam indo no sentido de uma estrutura polimérica, causando a redução do stress e da dureza dos filmes. Como o módulo biaxial representa a resistência de um material quando submetido a tensões, é bastante razoável esperar que com o aumento das ligações C-H o filme fique menos resistente a tensões, o que causaria a redução do módulo biaxial pois estas ligações (C-H) não contribuem para a rigidez da rede.

A dureza dos nossos filmes de a-C:H é principalmente determinada por uma estrutura *cross-linked* dos sítios sp^2 , como visto na seção anterior. Consequentemente, uma pequena variação na quantidade das ligações sp^3 C-C não alteraria significativamente a dureza dos filmes. Por outro lado, o stress compressivo existente nos filmes está diretamente ligado às ligações sp^3 C-C. Assim, o stress é mais sensível a uma pequena diminuição destas ligações do que a dureza dos filmes. O aumento do número de ligações C-H pode estar relacionado com uma diminuição do número de ligações sp^3 C-C, o que explicaria uma maior queda do stress com relação à dureza quando a pressão de metano aumenta. O aumento das ligações C-H e a redução da rigidez da rede estão de acordo com o modelo da coordenação média de Phillips. Como já descrito na seção 1.3, além das ligações C-H não contribuírem para a rigidez da rede, o seu aumento reduz a coordenação média do material relaxando a rede.

Concluindo, utilizando as idéias do modelo de subimplantação, fixamos a tensão de bias em - 200 V e preparamos uma série de filmes variando a pressão de metano na câmara. Com isto, conseguimos garantir que a energia média dos íons que atingem o substrato esteja dentro da faixa de energia onde filmes duros são preparados. Isto foi verificado através da pequena variação da dureza em toda a faixa de pressão estudada. Obtivemos uma significativa redução do stress, cerca de 50%, com o aumento da

pressão. Verificamos também que o módulo biaxial, o coeficiente de dilatação térmica e também a dureza, permanecem aproximadamente constante em toda a faixa de pressão estudada. Os filmes de carbono amorfo hidrogenados apresentam boas propriedades mecânicas, ou seja, filmes com dureza de 17 GPa, stress em torno de 1.3 GPa e altas taxas de deposição ($> 2.0 \text{ Å/s}$). O valor baixo do stress permite que estes sejam utilizados como camada protetora.

Referências:

-
- ¹Thomas G. Beckwith, N. Lewis Buck, Roy D. Marangoni, Mechanical Measurements (Addison-Wesley publishing company, Third Edition, p. 353).
- ²Mary F. Doerner, William D. Nix, CRC Critical Review in Solid State and Materials Sciences **14**, (3), 228 (1988).
- ³X. Jiang, K. Reichelt e B. Strizker, J. Appl. Phys. **66**, 5805 (1989).
- ⁴W. A. Brantley, J. Appl. Phys. **44**, 534 (1973).
- ⁵T. S. Campbell, Mechanical Properties of Thin films, (Handbook of Thin Film. Techno. Cap. 12, McGraw-Hill, NY, 1970).
- ⁶X. Jiang, J. W. Zou, K. Reichelt e P. Grunberg, J. Appl. Phys. **66**, 4729 (1989).
- ⁷D. F. Franceschini, C. A. Achete e F. Lázaro Jr., Appl. Phys. Lett. **60**, 3229 (1992).
- ⁸P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne e J. Koskinen, Phys. Rev. B **48**, 4777 (1993).
- ⁹M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy e J. Robertson, Appl. Phys. Lett. **64**, 2797 (1994).
- ¹⁰W. Moller, Appl. Phys. A **56**, 527 (1993).
- ¹¹Chapman, Glow Discharge Process (Wiley, New York, 1980).
- ¹²K. Kohler, J. W. Coburn, D. E. Horne e E. Kay, J. Appl. Phys. **57**, 59 (1985).
- ¹³R. Kleber, M. Weiler, A. Kruger, S. Sattel, G. Kunz, K. Jung e H. Ehrhardt, Diamond and Relat. Mat. **2**, 246 (1993).
- ¹⁴K. Yamamoto, Y. Ichikawa, T. Nakayama e Y. Tawada, Jpn. J. Appl. Phys. **66**, 4729 (1989).
- ¹⁵M. Chhowalla, Y. Yin, G. A. J. Amaratunga, D. R. McKenzie e Th. Frauenheim, Appl. Phys. Lett. **69**, 2344 (1996).
- ¹⁶S. Guo e W. Wang, Thin Sol. Films **219**, 135 (1992).
- ¹⁷F. C. Marques, R. G. Lacerda, M. M. Lima Jr. e J. Vilcarromero, Physica Stat. Sol. **192**, 549 (1995).
- ¹⁸D. F. Franceschini, F. L. Freire e S. R. P. Silva, Appl. Phys. Lett. **68**, 2645 (1996).

-
- ¹⁹ Hsiao-chu e D. B. Body, J. Vacuum Sci. Technol. A **5**, 3287 (1987).
- ²⁰ J. W. Gielen, M. C. M. de Sandem e D. C. Schram, Appl. Phys. Lett. **69**, 152 (1996).
- ²¹ J. Robertson, Phys. Rev. Lett. **68**, 220 (1992).
- ²² Th. Frauenheim, P. Bladeck, U. Stephan, G. Jungnickel, Phys. Rev. B **48**, 4823 (1993).
- ²³ U. Stephan, Th. Frauenheim, P. Blaudeck e G. Jungnickel Phys. Rev. B **49**, 1489 (1994).
- ²⁴ J. K. Walters, P. J. R. Honeybone, D. W. Hukley, R. J. Newport e W. S. Howells, Phys. Rev. B **50**, 831 (1994).
- ²⁵ P. J. R. Honeybone, R. J. Newport, J. K. Walters, W. S. Howells e J. Tomkinson, Phys. Rev. B **50**, 839 (1994).
- ²⁶ C. Jager, J. Gottwald, H. W. Spiess e R. J. Newport, Phys. Rev. B **50**, 846 (1994).
- ²⁷ G. Jungnickel, Th. Frauenheim, D. Porezag, P. Blaudeck, U. Stephan e R. J. Newport, Phys. Rev. B **50**, 6709 (1994).
- ²⁸ J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, J. Appl. Phys. **80**, 440 (1996).
- ²⁹ X. Jiang, K. Reichelt e B. Stritzker, J. Appl. Phys. **68**, 1019 (1990).
- ³⁰ K. Kobayashi, N. Mutsukura e Y. Machi, J. Appl. Phys **59**, 910 (1986).
- ³¹ Y. Catherine e P. Couderc, Thin Solid Films **144**, 265 (1986).
- ³² F. Lázaro Jr, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 4886 (1997).
- ³³ J. Robertson, J. Non-Cryst. Soild **198-200**, 615 (1996).

CONCLUSÕES

5.0 – Conclusões

Nesta tese, tivemos como principal objetivo apresentar um estudo sobre as propriedades mecânicas dos filmes de carbono amorfo hidrogenados. Um dos maiores problemas da aplicação tecnológica destes filmes é o alto valor de stress geralmente presente em filmes com alta dureza. Este stress impede a aplicação industrial do material ao limitar a espessura dos filmes. Além disto, o alto valor de stress é responsável pela pouca adesão dos filmes de carbono amorfo duros. Desta maneira, é fundamental a preparação de filmes de carbono amorfo duros com baixo valor de stress. Assim, o estudo das propriedades mecânicas é de extrema importância para uma melhor aplicação do material.

O estudo envolveu a caracterização do stress, dureza, módulo biaxial e do coeficiente de dilatação térmica de filmes de a-C:H. As amostras foram preparadas utilizando um sistema de *rf sputtering* de uma maneira não convencional. Os substratos foram colocados no catodo do sistema e a deposição foi realizada através da decomposição do metano. Para obtermos filmes com diferentes estruturas, o objetivo principal foi mudar a energia dos íons de metano que chegam no catodo. Isto pode ser obtido ao variar a tensão de bias entre os eletrodos ou a pressão de metano na câmara. Assim, realizamos o estudo acima em duas séries de filmes de a-C:H, uma em função do bias e a outra em função da pressão de metano.

Ao prepararmos filmes de a-C:H em função do bias, conseguimos obter filmes com excelentes propriedades mecânicas como alta dureza, baixo stress e alta taxa de deposição. A grande redução do stress sem uma significativa perda de dureza é um resultado bastante importante e de grande interesse para aplicações tecnológicas do material principalmente como camada protetora. Conseguimos preparar um filme com dureza de 17 GPa e com um valor de stress de 0.5 GPa. Este stress é da mesma ordem dos valores encontrados em filmes de a-Si:H e a-Ge:H. Com este valor de stress foi possível realizar a preparação de um filme de a-C:H de 5 μm e esta não é uma espessura usualmente encontrada em filmes

de carbono amorfo duros. Além disto, este filme é duro, estável e não se delamina do substrato. Um outro ponto importante é a alta taxa de deposição, 2.5 Å/s, em que este filme é obtido. Uma alta taxa de deposição é fundamental para viabilizar a aplicação industrial do material.

Analisando o comportamento da curva de stress dos filmes de a-C:H em função do bias, encontramos uma forte evidência da validade do modelo de sub-implantação no processo de formação dos filmes produzidos através de decomposição de gases. Este suporte foi obtido utilizando o modelo teórico de C. A. Davis que relaciona o surgimento do stress com a energia de bombardeamento dos íons. Este é um resultado interessante, pois esse modelo já é bastante utilizado para explicar o processo de formação de filmes de carbono amorfo altamente tetraédricos e o estamos aplicando para filmes depositados através de decomposição de gases.

Apesar do grande potencial de aplicação dos filmes de a-C:H, a sua estrutura interna ainda não se encontra completamente entendida. Esta complexidade existe devido ao grande número de possibilidades de hibridizações que o carbono pode se encontrar. O modelo de estrutura mais aceito para os filmes de a-C:H é o modelo de duas fases de Robertson. Este modelo supõe que a estrutura dos filmes de a-C:H consiste de grandes ilhas grafiticas (*clusters*) que controlam somente as propriedades óticas, interconectada por uma matriz de carbono quaternário (sp^3 C-C) responsável pela rigidez da rede.

Atualmente existe uma grande discussão a respeito da validade deste modelo. No nosso caso particular, a estrutura dos nossos filmes encontra-se melhor explicada pelo modelo *dispersed* das ligações sp^2 . Neste modelo, as ligações sp^2 encontram-se dispersas na rede do carbono sem a formação de grandes *clusters* grafiticos. Baseado neste modelo, propomos que a estrutura dos nossos filmes de a-C:H seria composta por uma matriz dispersa de ligações sp^2 entrelaçadas (*cross-linked*) que são responsáveis pela rigidez da rede. Apesar das ligações sp^3 C-C também contribuírem para a dureza do material, seu papel principal encontra-se em gerar o stress compressivo presente nos filmes.

Preparamos também uma série de filmes de a-C:H em função da pressão de metano, onde conseguimos obter filmes duros em toda a faixa de pressão estudada. Obtivemos também uma redução de 50% do stress, sem uma significativa diminuição da dureza dos filmes. Verificamos também que o coeficiente de dilatação térmica e o módulo biaxial

permanecem praticamente constantes em toda a faixa de pressão de CH₄ estudada. O aumento do gap de Tauc e da área da vibração C-H *stretching* indicam um aumento no número de ligações C-H no material. O aumento destas ligações poderia estar relacionado com uma diminuição do número de ligações sp³ C-C. Isto explicaria uma maior variação do stress com o aumento da pressão, já que a dureza dos filmes é possivelmente determinada por uma estrutura *cross-linked* dos sítios sp². Ao variarmos a pressão do metano conseguimos produzir um filme com dureza de 17 GPa, baixo stress, 1.3 GPa, preparado também com uma alta taxa de deposição, 2.0 Å/s. O stress destes filmes já são baixos o suficiente para uma possível aplicação deste material como camada protetora.