

# **“PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO DEPOSITADOS POR PECVD”**

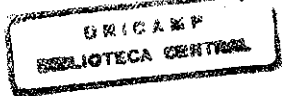
**Nilson Cristino da Cruz**

**Orientador: Prof. Dr. Mario Antonio Bica de Moraes**

**Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências – Dezembro de 1999.**

*Este exemplar corresponde à redação final da  
tese de doutorado defendida por Nilson Cristino  
da Cruz e aprovada pela Comissão Jul-  
gadora.*

*Campinas, 14 de março de 2000.  
Mario Bica de Moraes*



*08:0000*

UNIDADE IFGW  
N.º CHAMADA:  
T/UNICAMP  
C889p  
V. \_\_\_\_\_  
TOMBO RC: 41290  
PROC. 278/00  
C  D   
PREÇO R\$ 11,00  
DATA 30-06-00  
N.º CPD \_\_\_\_\_

IF/1219

CM-00143100-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

C889p

**Cruz, Nilson Cristino da**

**Propriedades estruturais e ópticas de filmes finos de óxido de titânio depositados por PECVD / Nilson Cristino da Cruz. - Campinas, SP : [s. n.], 1999.**


**Orientador: Mário Antonio Bica de Moraes.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

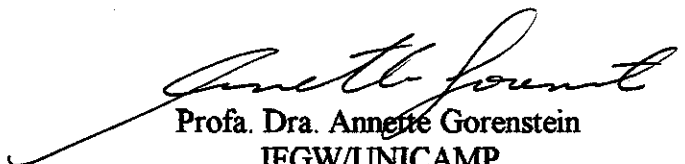
**1. Filmes de dióxido de titânio. 2. Filmes finos.  
3. Polimerização a plasma. I. Moraes, Mário A. Bica de.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.**

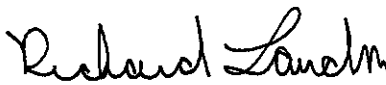
**Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DO SR.  
NILSON CRISTINO DA CRUZ, RA 935957, APRESENTADA E APROVADA AO  
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE  
CAMPINAS, EM 13 DE DEZEMBRO DE 1999.**


**COMISSÃO JULGADORA:**

  
Prof. Dr. Mario Antonio Bica de Moraes  
(Orientador do Candidato) – IFGW/UNICAMP

  
Prof. Dra. Annette Gorenstein  
IFGW/UNICAMP

  
Prof. Dr. Richard Landers  
IFGW/UNICAMP

  
Prof. Dr. Celso Ulisses Davanzo  
IQ/UNICAMP

  
Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi  
LAS/INPE – São José dos Campos

A meus pais e à Elidiane (minha vida!).

# **Agradecimentos**

Ao Prof. Mario Bica pela orientação deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Ao Cláudio e ao Prof. Celso Davanzo do Instituto de Química pela dedicação e competência nas medidas IRRAS.

Aos Profs. Sanda G. Castro e Richard Landers do GFS/IFGW pelo empenho nas medidas XPS.

Ao Prof. Manfredo Tabacnicks do LAMFI/IFUSP pelas análises RBS.

À Cláudia (Krau) pela dedicação, competência e amizade.

Ao Costa pela mão amiga sempre estendida e disposta a ajudar.

Ao Claudemir (of. eletrônica), Milton (criogenia), Nelson e Jorge (OMC) e ao pessoal da vidraria do IFGW pela eficiência dos serviços.

Aos amigos de Guará pelo interesse e pelos novos rumos.

À minha família pelo apoio moral.

À Elidiane, Dolores e Rebeca, por tudo e pela felicidade ao chegar em casa.

## Resumo

Neste trabalho foram investigados os processos de deposição a plasma de filmes finos de óxido de titânio e da formação de partículas nas descargas empregadas nas deposições. Os filmes foram produzidos por uma técnica inédita de deposição derivada a partir do PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) convencional. Nesta técnica, inteiramente desenvolvida neste trabalho e que denominamos PECVD modificado, os filmes são depositados sobre um terceiro eletrodo posicionado fora da região intensa do plasma. As amostras produzidas a partir de plasmas de misturas de tetraisopropoxititânio (TiPT)-He-Ar e TiPT-He-O<sub>2</sub>, em diferentes condições de pressão no reator, temperatura e polarização do substrato foram analisadas pelas espectroscopias de reflexão-absorção no infravermelho (IRRAS), fotoelétrons de raios-X (XPS), retroespalhamento Rutherford (RBS) e de transmissão no ultravioleta-visível (UV-VIS). Além disto foram também empregadas difração de raios-X (XRD), microindentação e o método das duas pontas de medida de resistividade elétrica. A formação de partículas nos plasmas foi investigada por imageamento CCD, espalhamento de laser (LLS), espectroscopia de emissão óptica actinométrica (EEOA), sonda de Langmuir, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microanálise eletrônica (EPMA).

## **Abstract**

In this work, the plasma deposition of thin titanium oxide films and plasma particle formation processes have been investigated. The films were produced in a newly developed deposition technique derived from the conventional PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) procedure. In this technique, which has been named modified PECVD, the films are deposited onto an additional electrode placed out of the intense plasma region. The samples produced in plasmas of titaniumtetraisopropoxide (TiPT)-He-Ar and TiPT-He-O<sub>2</sub> mixtures in several conditions of reactor pressure and substrate temperature and bias were characterized by infrared reflectance-absorption (IRRAS), X-ray photoelectron (XPS), Rutherford Backscattering (RBS) and transmission ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopies. Furthermore, X-ray diffraction (XRD), microindentation and the two probe method have also been applied. The plasma particle formation has been investigated by CCD imaging, laser light scattering (LLS), actinometric optical emission spectroscopy (AOES), Langmuir probe, scanning electron microscopy (SEM) and electron probe microanalysis (EPMA).

# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1

### Polimerização a Plasma.

1.1- O Polímero a Plasma	1
1.2- As Técnicas de Deposição	2
1.3- Os Mecanismos de Polimerização a Plasma	4
1.4- A Ablação dos Filmes	7

## CAPÍTULO 2

### Técnicas de Caracterização

2.1 – Caracterização dos Plasmas	11
2.1.1 – Espectroscopia de Emissão Óptica Actinométrica	11
2.2 – Caracterização dos Filmes	14
2.2.1 – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)	14
2.2.2 – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IRS)	16
2.2.3 – Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford (RBS)	19
2.2.4 – Resistividade Elétrica	22
2.2.5 – Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	24

## CAPÍTULO 3

### Métodos Experimentais

3.1 – O Sistema de Deposição	29
3.2 – A Preparação dos Substratos	31
3.3 – Substâncias Químicas Empregadas	32
3.4 – O Procedimento de Deposição	32
3.5 – Caracterização dos Filmes	33
3.5.1 – Determinação da Espessura	33
3.5.2 – Propriedades Ópticas	33
3.5.3 – Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho	33
3.5.4 – Análises XPS	34
3.5.5 – Análises RBS	34
3.5.6 – Medidas de Resistividade	34
3.6 – Caracterização das Descargas	34



# **CAPÍTULO 4**

## **Resultados e Discussão**

<b>4.1 - Plasmas de Misturas de TEOT, He, Ar e O<sub>2</sub></b>	<b>35</b>
4.1.1 Influência da Proporção de Oxigênio na Alimentação	35
<b>4.2 - Uma Nova Técnica de Deposição, o PECVD Modificado</b>	<b>40</b>
<b>4.3 - Plasmas de Misturas de TIPT, He e Ar</b>	<b>45</b>
4.3.1 - Influência da Variação da Polarização do Substrato	45
4.3.1.1 - Taxa de Deposição	46
4.3.1.2 - Caracterização da Estrutura Molecular e Composição Química	47
4.3.1.2.1 - Espectroscopia no Infravermelho	47
4.3.1.2.2 - Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X	58
4.3.1.2.3 - Espectroscopia de Retro- espalhamento Rutherford	62
4.3.1.3 - Propriedades Ópticas	66
4.3.1.3.1 - Índice de Refração	66
4.3.2 - Influência da Variação da Temperatura do Substrato	69
4.3.2.1 - Taxa de Deposição	70
4.3.2.2 - Caracterização da Estrutura Molecular e Composição Química	71
4.3.2.2.1 - Espectroscopia no Infravermelho	71
<b>4.4 - Plasmas de Misturas de TIPT, He e O<sub>2</sub></b>	<b>79</b>
4.4.1 - Influência da Variação da Polarização do Substrato	79
4.4.1.1 - Taxa de Deposição	79
4.4.1.2 - Caracterização da Estrutura Molecular e Composição Química	81
4.4.1.2.1 - Espectroscopia no Infravermelho	81
4.4.1.2.2 - Espectroscopia RBS	82
4.4.1.3 - Propriedades Ópticas	84
4.4.2 - Influência da Variação da Proporção de Oxigênio na Alimentação	87
4.4.2.1 - Taxa de Deposição	88
4.4.2.2 - Caracterização da Estrutura Molecular	89
4.4.2.2.1 - Espectroscopia no Infravermelho	89
4.4.2.2.2 - Espectroscopia XPS	90
4.4.2.3 - Propriedades Ópticas	91
<b>4.5 – Aplicação - Fabricação de Canais Dielétricos Submicrométricos</b>	<b>96</b>

## **CAPÍTULO 5**

### **Formação de Partículas em Plasmas**

5.1 – Introdução	106
5.2 Métodos e Técnicas Experimentais	107
5.2.1 – O Sistema Experimental	107
5.2.2 – Técnicas de Análise	109
5.2.2.1 – Espalhamento de Laser (LLS)	109
5.2.2.2 – Espectroscopia de Emissão Óptica Actinométrica	110
5.2.2.3 – Sonda de Langmuir	110
5.2.2.4 – Microscopia e Microanálise Eletrônicas	111
5.3 – Resultados e Discussões	111
5.3.1 – Influência da Formação de Partículas nas Características do Plasma	114
5.3.1.1 – Espectroscopia de Emissão Óptica Actinométrica e LLS	114
5.3.1.2 – Sonda de Langmuir	115
5.3.2 – Influência dos Parâmetros na Formação de Partículas	119
5.3.2.1 – Influência da Potência do Plasma	119
5.3.2.2 – Influência da Pressão no Reator	120
5.3.2.3 – Influência do Tamanho do Anodo e da Separação dos Eletrodos	123
5.3.3 – Distribuição Espacial das Partículas	124
5.3.4 – Tamanho, Morfologia e Composição Química das Partículas	129

<b>CONCLUSÕES</b>	<b>135</b>
-------------------	------------

### **APÊNDICE A**

Refletância e Relações Kramers-Krönig	139
---------------------------------------	-----

### **APÊNDICE B**

Modos TO e LO e Efeito Berreman	143
---------------------------------	-----

### **APÊNDICE C**

Definição das Funções Usadas nos Cálculos dos Espectros UV-Visível	149
--	-----

## Introdução

Filmes finos de óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ) são duros, resistentes ao ataque químico de ácidos e bases fortes, transparentes nas regiões visível e infravermelha próxima do espectro eletromagnético e com altos índices de refração [1]. Estas propriedades tornam muito atraentes suas aplicações em filtros de interferência [2], superfícies anti-refletoras [3], dispositivos eletrocromáticos [4], sensores e capacitores de armazenamento de carga em circuitos integrados [5]. Diversas técnicas podem ser empregadas para a deposição de filmes de  $\text{TiO}_x$ , sendo as mais usadas a evaporação reativa [6], sputtering reativo [7], deposição por vapor químico (*chemical vapor deposition*, CVD) [8] e as deposições assistidas [9] e induzidas por íons [10]. Todas estas técnicas, conduzem à formação de filmes em fases cristalinas diversas (amorfa, anatase e rutilo) e em diferentes microestruturas.

Uma outra técnica, bem menos empregada que as acima na obtenção de filmes de óxido de titânio de estrutura, estequiometria e composição variadas é aquela que se convencionou chamar de PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) [11]. Nesta, os filmes são depositados a partir de plasmas de descargas luminescentes com compostos de titânio, tais como  $\text{TiCl}_4$  [12] ou organometálicos [13], misturados com oxigênio e gases nobres. Uma característica que torna o PECVD muito atrativo para a deposição de filmes é que as propriedades físicas e químicas dos materiais produzidos dependem, além do composto usado como material de partida, das condições da deposição como, por exemplo, pressão e composição da descarga, potência aplicada ao plasma, geometria do reator. Desta forma, é possível, variando-se os parâmetros das deposições, adequar-se as propriedades dos filmes produzidos a uma dada necessidade.

Durante algumas experiências preliminares de deposições de filmes de  $\text{TiO}_x$  realizadas em nosso laboratório, observou-se a formação de partículas microscópicas no

plasma. A formação de partículas, ou pó, em plasmas de descargas luminescentes é um problema atual e extremamente importante. No campo da microeletrônica por exemplo, a presença de partículas nos plasmas usados para o *etching* do silício pode contaminar a superfície do semicondutor, comprometendo seriamente a performance dos dispositivos fabricados. Por outro lado, o estudo de partículas geradas em plasmas é de interesse em várias outras áreas de pesquisa, tais como simulações em laboratório de formação de poeira no sistema solar, síntese de pós nanocristalinos (usados por exemplo como bases para catalisadores de alta eficiência e filtros em escala nanométrica) e dos chamados materiais nanocompósitos, em que propriedades físicas das partículas se combinam com aquelas do material que as envolve (um polímero ou um metal, por exemplo) criando uma categoria totalmente distinta de materiais. Embora este assunto seja intensivamente estudado [14-16], pouco se conhece sobre os mecanismos envolvidos no surgimento das partículas. Esta grande necessidade de conhecimento e a facilidade com que as partículas se formam em nosso sistema, nos motivaram a direcionar nossos esforços também para o estudo destas partículas e sua influência sobre o plasma e as propriedades dos filmes.

Neste trabalho, é apresentado um estudo do processo de deposição e das propriedades estruturais, ópticas, elétricas e mecânicas de filmes de óxido de titânio obtidos por uma nova técnica de deposição, desenvolvida a partir de um sistema PECVD convencional, e da formação de partículas nos plasmas empregados nas deposições.

## Referências

- [1] L. J. Meng e M. P. dos Santos; *Appl. Surf. Sci.* **68**, 319 (1993).
- [2] H. K. Pulker; *Appl. Opt.* **18**, 1969 (1979).
- [3] P. J. Martin; *J. Mater. Sci.* **21**, 1 (1986).
- [4] M. P. Cantão, J. I. Cisneros e R. M. Torresi; *Thin Solid Films*, **259**, 70 (1995).
- [5] Y. Abe e T. Fukuda; *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 1248 (1994).
- [6] H. K. Pulker, G. Paesold e E. Ritter; *Appl. Opt.* **15**(2), 2986 (1976).
- [7] L. J. Meng e M. P. dos Santos; *Thin Solid Films*, **226**, 22 (1993).
- [8] K. Kamata, K. Maruyama, S. Amano e H. Fukazawa; *J. Mater. Sci. Lett.* **9**, 316 (1990).
- [9] S. Miyake, K. Honda, T. Kohono, Y. Setsuhara, M. Satou e A. Chayahara; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**(5), 3253 (1992).
- [10] D. Leinen, A. Fernández, J. P. Espinós, T. R. Belderrain e A. R. González-Elipe; *Thin Solid Films*, **241**, 198 (1994).
- [11] H. Yasuda; *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* **16**, 199 (1981).
- [12] L. M. Williams e D. W. Hess; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**(4), 1810 (1983).
- [13] W. G. Lee, S. I. Woo, J. C. Kim, S. H. Choi e K. H. Oh; *Thin Solid Films*, **237**, 105 (1994).
- [14] G.S. Selwyn, J. Singh e R.S. Bennett; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**(4), 2758 (1989).
- [15] L. Boufrendi, A. Plain, J. Ph. Blouneau, A. Bouchoule, C. Laure e M. TooGood; *Appl. Phys. Lett.* **60**(2), 169 (1992).
- [16] C. K. Yeon e K. W. Whang; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**(1), 66 (1997).

# CAPÍTULO 1

## Polimerização a Plasma

### 1.1 - O Polímero a Plasma.

Quando um plasma é gerado a partir do vapor de um composto orgânico puro ou misturado a outros gases, tem-se a formação de um material sólido que se deposita sobre as superfícies próximas a este plasma. Até a década de 60 este material, que hoje é freqüentemente chamado de *polímero a plasma*, era considerado um subproduto indesejável de fenômenos relacionados a descargas elétricas em gases. Muito pouca, senão nenhuma, atenção era dada ao estudo de suas propriedades ou a este novo processo de produção de materiais. Atualmente, estes materiais despertam enorme interesse devido a suas propriedades singulares e seu processo de deposição é convencionalmente chamado de *polimerização a plasma* ou *PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)*. Os polímeros depositados a plasma geralmente apresentam boa adesão aos mais diferentes tipos de materiais (incluindo vidros, metais e outros tipos de polímeros), são resistentes ao ataque químico de solventes, ácidos e bases fortes e livres de defeitos tais como os *pinholes* [1.1]. Além disto, suas propriedades físicas e químicas dependem, além do tipo de composto orgânico usado como material de partida (o *monômero*), das condições de deposição (pressão e composição da descarga, fluxo total dos gases, potência aplicada ao plasma, geometria do reator, posição, tamanho e separação dos eletrodos, por exemplo) [1.2]. Desta forma, o controle dos parâmetros da descarga, possibilita a produção de revestimentos com propriedades mais adequadas a uma dada necessidade.

Diferente dos polímeros obtidos através dos métodos convencionais, onde apenas compostos que apresentem ligações insaturadas ou determinados grupos funcionais podem

ser polimerizados (através de mecanismos limitados de polimerização, ditados pela própria estrutura do monômero), os polímeros a plasma podem ser obtidos de praticamente qualquer composto orgânico na fase gasosa. Assim, a polimerização a plasma deve ser considerada como um processo especial de preparação de materiais, com características muito peculiares e que não podem ser produzidos de outra forma, e não como mais uma forma de se polimerizar os monômeros convencionais.

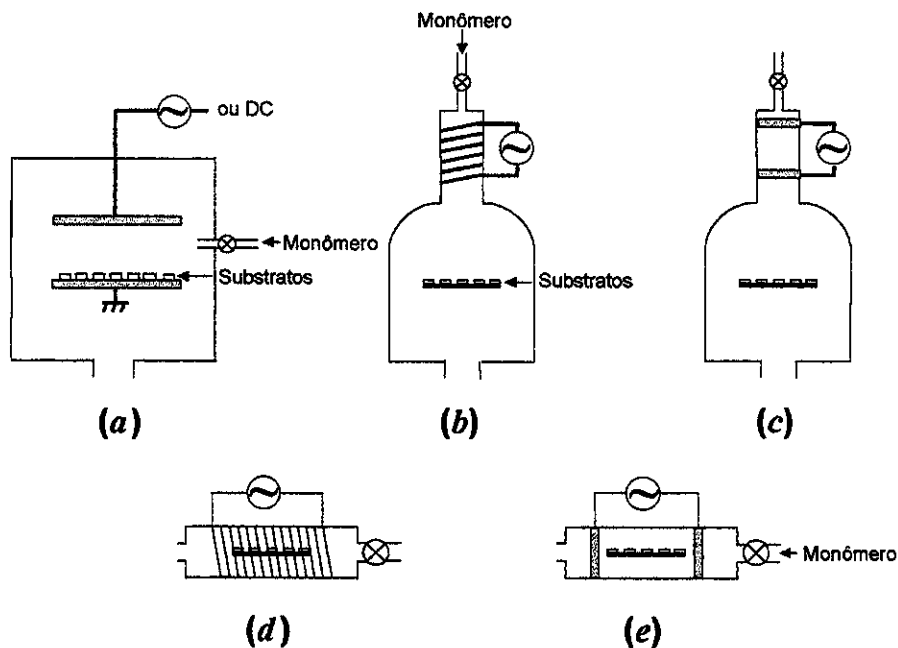
A polimerização a plasma tem sido empregada com sucesso em diversas situações. Entretanto, do ponto de vista científico, praticamente todo o conhecimento que se tem até o momento foi obtido a partir de resultados experimentais. A complexidade das reações que ocorrem no plasma e dos mecanismos envolvidos na formação do filme torna bastante difícil a concepção de modelos que expliquem e possibilitem a previsão das propriedades dos filmes depositados sob dadas condições.

## **1.2 - As Técnicas de Deposição.**

Diferentes geometrias têm sido empregadas na deposição de filmes com plasmas. A figura 1.1 ilustra alguns modelos de reatores mais comumente usados.

As descargas podem ser geradas pela aplicação de campos elétricos contínuos ou alternados. Os plasmas de corrente contínua (*dc*) são experimentalmente os mais simples de serem produzidos. Basicamente necessita-se de uma câmara de vácuo, dois eletrodos e uma fonte de tensão, como mostrado na Fig. 1.1a. Entretanto, alguns problemas intrínsecos ao método *dc* o tornam pouco empregado. Geralmente como a tensão aplicada é negativa, íons positivos se movem preferencialmente em direção catodo enquanto elétrons e íons negativos se dirigem ao anodo. O resultado disto é uma deposição elevada de filme (muito freqüentemente isolante) sobre os eletrodos. Desta forma, esta contaminação resulta na

diminuição do campo efetivamente aplicado ao plasma, causando uma diminuição da corrente elétrica na descarga. Para que esta corrente seja mantida inalterada (ou mesmo



**Figura 1.1.** Diferentes tipos de reator empregados em polimerização a plasma. (a) reator tipo diodo. (b) e (c) reatores *Bell Jar* acoplados indutiva e capacitivamente, respectivamente. (d) e (e) reatores tubulares com acoplamento indutivo e capacitivo, respectivamente.

para se evitar que a queda da corrente cause a interrupção da descarga) são necessários constantes ajustes da diferença de potencial entre os eletrodos. Muitas vezes, mesmo com estes ajustes, a potência aplicada ao plasma não retorna ao seu valor inicial (antes da contaminação dos eletrodos) dificultando assim o controle da deposição. Um outro aspecto negativo das deposições com plasmas *dc* são as baixas taxas de deposição obtidas se comparadas aos plasmas de corrente alternada [1.3].

Quando campos alternados de alta frequência são empregados, existe a possibilidade de se usar eletrodos externos ao reator e a transferência de energia do campo elétrico para o plasma pode ser feita por acoplamento indutivo ou capacitivo, como mostrado nas Figs. 1.1(b) e (d) e 1.1(c) e (e), respectivamente. Com eletrodos externos, evita-se a deposição de filmes



sobre eles e também que espécies de sua superfície sejam removidas e contaminem o plasma. Entretanto, a taxa de deposição e as propriedades dos filmes são muito mais fortemente dependentes da posição dos substratos com relação aos eletrodos.

Dentre todas as configurações representadas na Fig. 1.1 e mais algumas outras possíveis, as mais freqüentemente empregadas consistem de uma câmara de vácuo com dois eletrodos circulares e paralelos, o chamado reator tipo *diodo* (Fig. 1.1a), com as descargas sendo excitadas por campos de radiofrequência (geralmente 13,56 MHz).

### **1.3 - Os Mecanismos da Polimerização a Plasma.**

No plasma que se forma na região próxima aos eletrodos, elétrons livres são acelerados pelo campo elétrico aplicado adquirindo energias cinéticas que podem chegar a dezenas de elétron-volts. Conforme se pode observar na Tab. 1.1, a energia de dissociação da maioria das ligações tipicamente encontradas nos compostos orgânicos não ultrapassa alguns elétron-volts. Desta forma, a colisão destes elétrons energéticos com moléculas dos gases no reator resulta na produção de uma série de espécies reativas. Assim, tão logo o plasma é estabelecido a fase gasosa se transforma em uma mistura complexa de espécies ionizadas, espécies excitadas formadas a partir do monômero e de seus fragmentos, produtos gasosos que não participam diretamente na formação dos filmes ( $\text{CO}_2$ , por exemplo) e novas espécies resultantes de inúmeras possíveis recombinações entre as espécies existentes.

Quando as espécies resultantes deste processo de contínuas fragmentações e recombinações colidem com uma superfície na região do plasma, elas adsorvem nesta superfície ou sobre outras espécies já depositadas. Rigorosamente, esta adsorção ocorre apenas quando a espécie que colidiu perde sua energia cinética na colisão ou se liga quimicamente a alguma espécie da superfície. As espécies adsorvidas podem ser já reativas

(que reagirão entre si e com outras espécies que chegam à superfície) ou então neutras que serão posteriormente ativadas pela interação com outras espécies na superfície ou por ação de espécies energéticas do plasma.

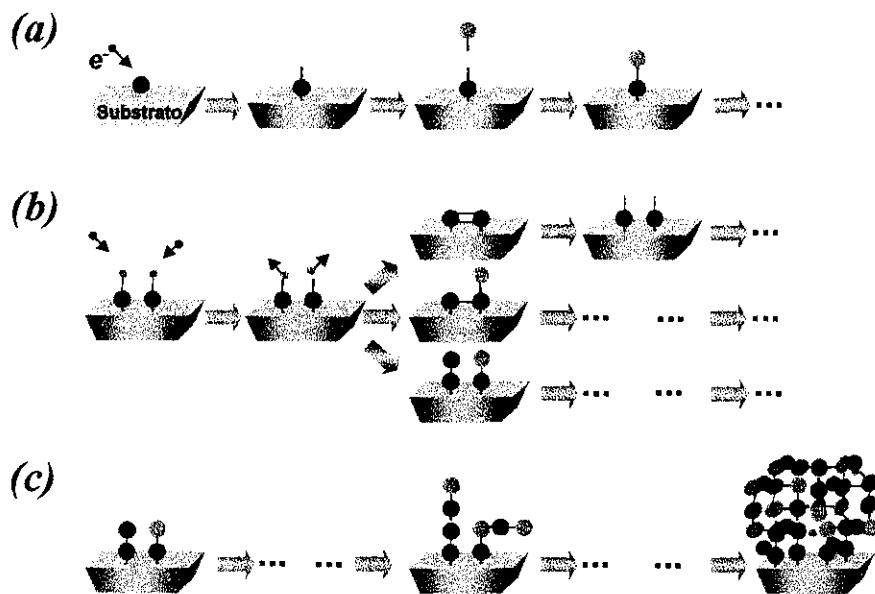
Tab. 1.1. Energias típicas de ligações em moléculas orgânicas.

Ligação	Energia de Dissociação (eV)
C-C	3,61
C=C	6,35 (2,74 para ligação $\pi$ )
C-H	4,30
C-N	3,17
C-O	3,74
C=O	7,78
C-F	5,35
C-Cl	3,52
N-H	4,04
O-O	1,52
O-H	4,83

Alguns possíveis mecanismos de ativação e reação de espécies se encontram esquematizados na figura 1.2. A situação (a) ilustra a ativação, pelo impacto de um elétron do plasma, de uma espécie adsorvida (um átomo de carbono, por exemplo). O resultado desta ativação pode ser, por exemplo, a formação de uma ligação química com o substrato ou a geração de um radical livre. Este radical por sua vez pode reagir com algum elemento do plasma (oxigênio, por exemplo) resultando assim na incorporação de mais uma espécie ao filme.

Uma outra possibilidade é a quebra de ligações entre espécies aderidas ao substrato, induzidas principalmente pelo impacto de elétrons. É interessante comentar que estas

ligações podem ter sido formadas em reações ocorridas no próprio substrato ou então na fase gasosa (no plasma). Sob dadas condições, pode-se ter estes dois tipos de rearranjo químico ocorrendo simultaneamente. Entretanto, existem situações, determinadas pelas condições da descarga, onde um mecanismo prevalece sobre o outro. Obviamente, as características dos materiais produzidos em cada um destes casos podem ser completamente distintas. Por exemplo, os depósitos feitos sob condições onde a polimerização na fase gasosa é dominante, geralmente são foscos (indicando uma superfície irregular com estrutura predominantemente formada por aglomerados moleculares que, muitas vezes, podem chegar a dezenas de microns), com pouca resistência mecânica e fracamente aderidos ao substrato.



**Figura 1.2.** Alguns dos mecanismos que podem ocorrer no plasma durante a deposição do filme. (a) Produção de um radical livre, através do impacto de um elétron, e sua posterior reação. (b) Quebra de ligações entre espécies depositadas e possíveis reações posteriores. (c) Incorporação de espécies resultando na formação do filme.

Por outro lado, filmes depositados a partir de reações que ocorrem principalmente no substrato são mais uniformes, com melhor adesão e mecanicamente mais resistentes.

Consideremos por exemplo que a situação ilustrada na Fig. 1.2b seja a quebra de ligação de uma espécie CH adsorvida. Os átomos de hidrogênio que se desprenderam podem ser retirados pelo sistema de vácuo. Com isto, produz-se uma situação que possibilita uma série de reações. Por exemplo, as ligações pendentes podem reagir entre si formando uma ligação dupla (que pode eventualmente ser fragmentada gerando novas espécies reativas), pode ocorrer a formação de uma ligação simples entre os radicais e uma nova espécie química pode ser incorporada à ligação pendente, duas novas espécies (iguais ou não às demais já incorporadas ao filme) podem se ligar aos radicais, etc....

Assim, pela quebra de ligações ou por outro processo qualquer de ativação, novas espécies vão se depositando, formando então o filme, Fig. 1.2c.

#### **1.4 - A Ablação dos Filmes.**

Durante a deposição, o filme já depositado pode sofrer a ação do plasma em um processo de corrosão denominado *ablação*. Esta ablação se dá através de dois mecanismos, representados esquematicamente na Fig. 1.3, que podem ocorrer simultaneamente: Um processo físico, o *sputtering*, e um químico, o *etching*.

O *sputtering* (Fig. 1.3a), é essencialmente de um processo de transferência de momento. Quando uma espécie do plasma, por exemplo um íon de argônio, colide com a superfície do material depositado, a energia do íon incidente é transferida para um átomo da superfície. O átomo que sofreu a colisão se desloca de sua posição original podendo ser emitido para a descarga ou transferir sua energia para um átomo vizinho. Em consequência deste processo contínuo de transferência de energia, átomos do filme são lançados para a fase gasosa. Estes átomos ejetados podem se redepositar ou então deixar o sistema como subprodutos gasosos.

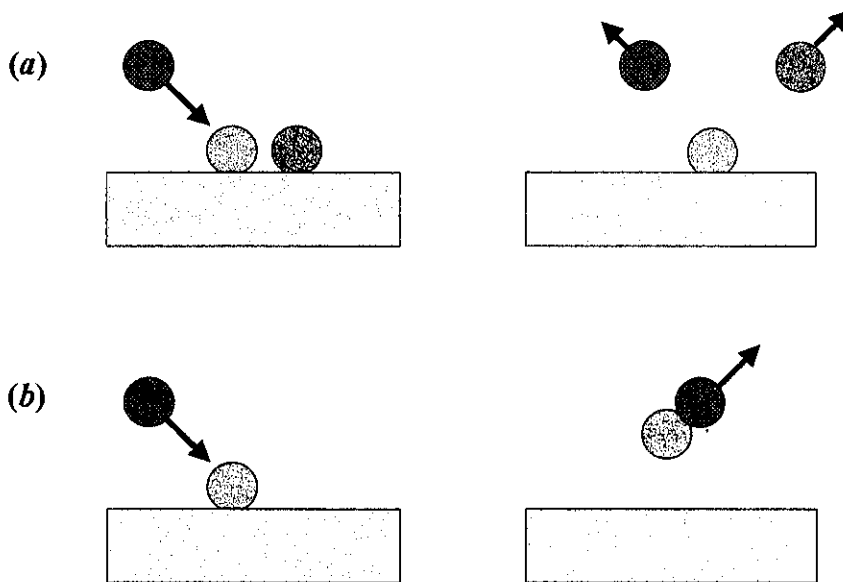


Figura 1.3. Mecanismos de ablação. (a) *sputtering* e (b) *etching*.

Por outro lado, quando espécies reativas do plasma difundem até o filme, pode ocorrer o *etching* do material depositado. Este processo (Fig. 1.3b) envolve reações químicas entre as espécies incidentes e espécies do filme resultando na formação de produtos voláteis. Um exemplo típico de *etching* ocorre em plasmas de misturas de hidrocarbonetos e oxigênio. O oxigênio atômico, uma espécie altamente reativa resultante da fragmentação do oxigênio molecular, reage com átomos de carbono já depositados formando as espécies voláteis CO e CO<sub>2</sub>.

Como, em princípio, a ablação tem um efeito oposto ao da deposição, a taxa de deposição, definida como o aumento de espessura ou de massa do filme depositado por unidade de tempo, é na verdade o resultado da competição entre estes dois mecanismos. Um outro aspecto de grande importância relacionado à ablação é que ela não ocorre apenas no filme depositado sobre um dado substrato colocado em uma dada posição. Ela pode ocorrer em todas as superfícies expostas ao plasma, incluindo as paredes do reator e a superfície dos eletrodos. Desta maneira, além de reduzir a taxa de deposição, a ablação

pode também causar a contaminação do material produzido. Quando se emprega eletrodos de cobre, por exemplo, é bastante comum observar-se a presença deste metal no filmes depositados. Além disto, o processo de ablação pode remover material de filmes anteriormente depositados sobre os próprios eletrodos e as superfícies internas da câmara [1.4]. Durante a deposição, este material pode ser redepositar e também contaminar o filme.

## Referências

- [1.1] N. Morosoff, *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, ed. R. d'Agostino, Academic Press (1990).
- [1.2] H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **16**, 199 (1981).
- [1.3] N. C. Cruz, *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1995).
- [1.4] E. C. Rangel, *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1995).

# CAPÍTULO 2

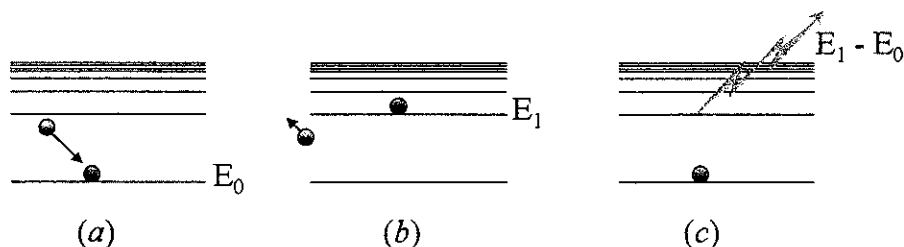
## Técnicas de Caracterização.

### 2.1 - Caracterização dos Plasmas.

#### 2.1.1 - Espectroscopia de Emissão Óptica Actinométrica.

A espectroscopia de emissão óptica do plasma se baseia na medida da intensidade da luz emitida por uma dada espécie de interesse na descarga.

Com a ajuda da Fig. 2.1 pode-se mais facilmente entender os mecanismos envolvidos nesta emissão de luz. Ao absorver uma determinada quantidade de energia (Fig. 2.1a), um elétron (de um átomo ou uma molécula) sofre uma transição entre seu estado fundamental e um estado excitado (Fig. 2.1b). Todavia, sua permanência neste estado excitado é energeticamente desfavorável e algum tempo após a excitação ele decai para um nível de menor energia resultando na emissão de um fóton (Fig. 2.1c). Como a energia deste fóton emitido é exatamente igual à diferença entre as energias do estado inicial (de maior energia) e do estado para o qual o elétron decaiu, ou seja, é intimamente ligada à estrutura eletrônica da espécie emissora, esta é determinada quando se conhece o comprimento de onda da luz emitida.



**Figura 2.1.** Mecanismo de emissão de luz. (a) Colisão de um elétron livre (à esquerda) com um elétron em um estado fundamental com energia  $E_0$ . (b) Promoção do elétron do átomo para um estado excitado com energia  $E_1$ . (c) O elétron retorna ao seu nível original liberando um fóton com energia igual à diferença entre as energias dos estados excitado e fundamental.



O impacto de elétrons energéticos é o principal mecanismo de excitação das espécies do plasma. Assim, a concentração de espécies em estados excitados opticamente emissores depende da função distribuição de energia dos elétrons (EEDF) da descarga. Consequentemente, a intensidade emitida por uma espécie  $X$  qualquer no plasma depende, além da concentração desta espécie no estado fundamental na descarga,  $[X]$ , também da EEDF do plasma. Desta maneira, como a modificação dos parâmetros do plasma resultam em alterações tanto em  $[X]$  quanto na EEDF, não se pode simplesmente usar as variações da intensidade emitida por uma dada espécie como um indicativo da variação de sua concentração no plasma. Isto deve ser feito usando-se o *procedimento actinométrico*.

No método actinométrico [2.1], uma pequena quantidade de um gás inerte, o chamado *actinômetro*, é adicionada à descarga e sua intensidade de emissão óptica é empregada como uma sonda das variações do plasma. Com isto, medindo-se as intensidades emitidas pelo actinômetro e pela espécie de interesse pode-se determinar variações nas concentrações relativas da espécie, em função da alteração de algum parâmetro da descarga.

A intensidade de emissão de uma dada espécie  $X$ ,  $I_x$ , é proporcional à concentração desta espécie no estado excitado responsável pela emissão,  $[X^*]$ , ou seja,

$$I_x \propto [X^*] \quad 2.1$$

A concentração de átomos no estado excitado se relaciona com a concentração no estado fundamental através da expressão [2.2]

$$[X^*] = \eta_x [X] \quad 2.2$$

onde  $\eta_x$  é a *eficiência de excitação* do plasma dada pela equação [2.3],

$$\eta_x = \int_0^{\infty} \sigma_x(E) N_e(E) dE \quad 2.3$$

onde  $N_e(E)dE = E^{1/2}F(E)dE$  é a densidade média de elétrons com energias entre  $E$  e  $E+dE$ ,  $F(E)dE$  é a EEDF e  $\sigma_x(E)$  é a seção de choque de excitação da espécie  $X$  para o estado excitado responsável pela emissão através do impacto de um elétron com energia  $E$ .

Portanto, a Eq. 2.1 pode ser rescrita como,

$$I_x = \alpha_x [X] \int_0^{\infty} \sigma_x(E) N_e(E) dE \quad 2.4$$

onde  $\alpha_x$  é uma constante.

De acordo com esta equação, para uma concentração constante do actinômetro, a sua intensidade de emissão em função da variação de algum parâmetro da descarga indica a forma funcional da eficiência de excitação do plasma.

Considerando-se então uma espécie  $X$  e um actinômetro  $A$ , com concentração constante  $[A]$ , temos, de acordo com a Eq. 2.4, que suas intensidades de emissão,  $I_A$  e  $I_x$ , respectivamente, são dadas por,

$$I_x = \alpha_x [X] \int_0^{\infty} \sigma_x(E) N_e(E) dE \quad 2.5$$

$$I_A = \alpha_A [A] \int_0^{\infty} \sigma_A(E) N_e(E) dE \quad 2.6$$

Se as seções de choque de excitação do actinômetro e da espécie forem proporcionais, ou seja, se existir uma constante  $\beta$  tal que  $\sigma_x = \beta \sigma_A$ , as eficiências de

excitação serão proporcionais e pode-se então escrever a razão entre as equações 2.5 e 2.6 como:

$$[X] = k \frac{I_x}{I_A} \quad 2.7$$

onde  $k = \frac{A\alpha_A}{\beta\alpha_x}$  é uma constante.

Com isto, a variação da concentração relativa da espécie X no estado fundamental no plasma é determinada através da razão entre as intensidades de emissão desta espécie e de um actinômetro.

## 2.2 - Caracterização dos Filmes.

Um grande número de técnicas tem sido empregado na caracterização de filmes finos. Entre as mais frequentemente usadas podemos citar a difração de raios-X e as espectroscopias de fotoelétrons de raios-X, de absorção (ou reflexão) no infravermelho, transmissão no ultravioleta-visível e de retro-espalhamento Rutherford. A seguir são brevemente discutidas as técnicas efetivamente empregadas neste trabalho.

### 2.2.1 - Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

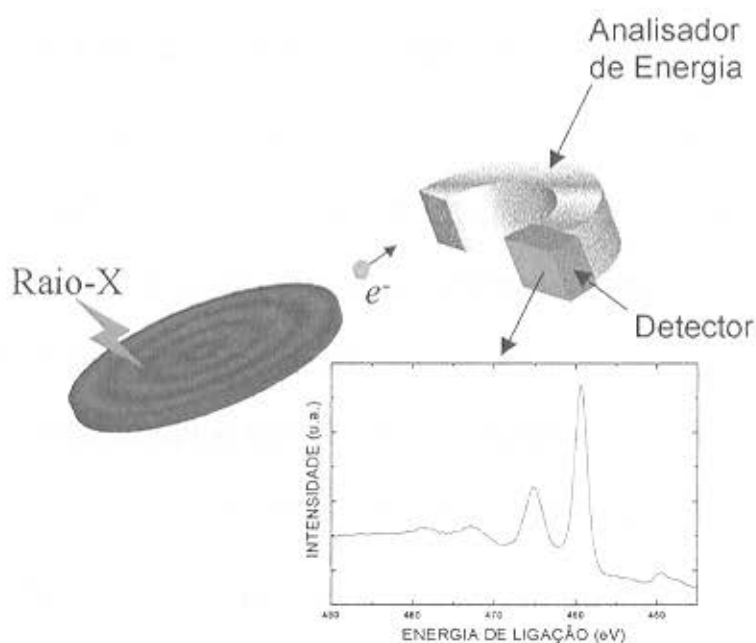
Esta técnica, também conhecida por ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) é uma das mais poderosas na caracterização de superfícies. Além de informar os elementos químicos presentes, ela possibilita também a determinação de seus estados de ligação química.

Essencialmente, em uma medida por XPS, esquematizada na Fig. 2.2, a amostra é irradiada por um feixe monoenergético de raios-X. Esta radiação é absorvida por elétrons dos níveis mais internos dos átomos que adquirem assim energias superiores às que os ligam

aos átomos. Desta forma, elétrons são emitidos pelos átomos com energia cinética  $E_k$  dada pela expressão

$$E_k = h\nu - E_b + \phi \quad 2.8$$

onde,  $h\nu$  e  $E_b$  são as energias do raio-X e de ligação do elétron, respectivamente e  $\phi$  é a função trabalho do espectrômetro. Através de um analisador de energias, a energia cinética dos elétrons é medida. Como a energia do raio-x é previamente conhecida, através da Eq. 2.8 determina-se a energia de ligação, identificando assim o nível de energia do qual o elétron foi emitido. Com isto, tendo-se em vista o fato que os níveis de energia de uma dada espécie são determinados por sua estrutura eletrônica (ou molecular), o conhecimento da energia de ligação permite que se identifique a espécie emissora do elétron.



**Figura 2.2.** Representação esquemática de uma medida por XPS. Ao serem irradiados por um feixe de raios-x, átomos da amostra emitem elétrons e a partir da medida da energia cinética destes elétrons determina-se suas energias de ligação.

Em um espectro XPS, a área sob a curva de um pico associado a um dado elemento é proporcional, entre outros parâmetros, à quantidade desta espécie presente na amostra.

Um outro aspecto extremamente importante é que a posição do máximo da curva se desloca quando diferentes elementos químicos estão ligados à espécie correspondente ao espectro. Este efeito, conhecido como deslocamento químico ou *chemical shift*, é devido a interações eletrostáticas diferentes entre as nuvens eletrônicas da espécie e dos elementos a ela ligados quando sua vizinhança química é modificada. Isto pode ser facilmente entendido se considerarmos por exemplo um elétron emitido de um orbital qualquer de um átomo de carbono. A energia de ligação deste elétron será menor se o carbono estiver ligado a um átomo de hidrogênio (284,6 eV) do que a um de oxigênio (286,7 eV). Isto acontece porque o oxigênio por ser eletronegativo, desloca a densidade eletrônica do átomo de carbono, diminuindo assim a blindagem nuclear causada pelos elétrons e aumentando suas energias de ligação.

### **2.2.2 - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IRS).**

O movimento dos átomos que constituem as moléculas resulta em rotações e vibrações moleculares. Conseqüentemente, além das transições entre níveis eletrônicos deve-se, em princípio, levar em consideração também as transições devidas às rotações e vibrações. Todavia, como as energias envolvidas nas diferentes formas de rotação são muito semelhantes (a diferença entre dois níveis rotacionais é tipicamente algo em torno de  $5 \times 10^{-5}$  eV), apenas as vibrações são geralmente consideradas.

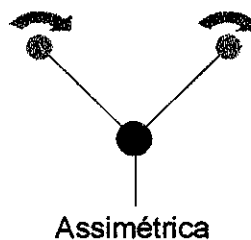
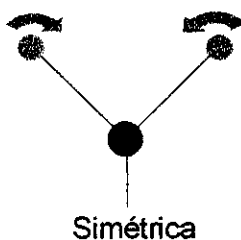
Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), conforme mostrado na Fig. 2.3. As deformações axiais, ou estiramento, são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, em alguns casos como no modo de deformação assimétrica

fora do plano, alterações do ângulo entre um plano que contém as ligações e um plano de referência.

### Deformações Axiais



### Deformações Angulares

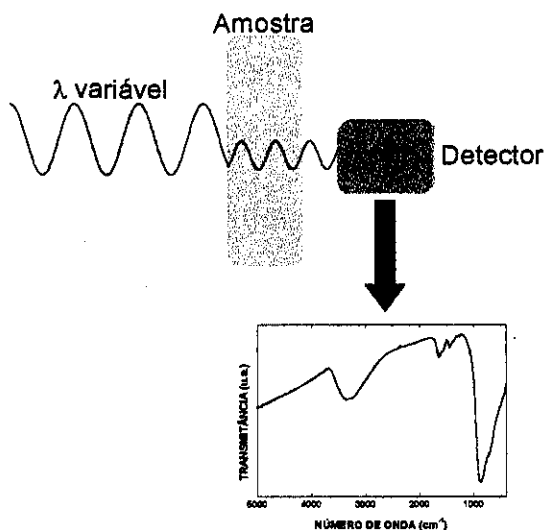


**Figura 2.3.** Modos de vibração molecular. Os sinais X e • indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente.

Quando as vibrações moleculares resultam em alterações de momento de dipolo, em consequência da variação da distribuição eletrônica ao redor das ligações, pode-se induzir transições entre os níveis vibracionais com a aplicação de campos elétricos com frequências (energias) adequadas. Quando o dipolo oscilante se encontra em fase com o campo elétrico incidente ocorre a transferência de energia da radiação para a molécula resultando em uma transição. Para um grande número de moléculas, as energias associadas aos níveis vibracionais se encontram na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

A espectroscopia IRS se baseia na medida da energia absorvida nas transições vibracionais de uma dada amostra. Isto é feito com o procedimento ilustrado na figura 2.4. Um feixe infravermelho monoenergético incide na amostra e um detector mede a intensidade

transmitida. Variando-se o comprimento de onda da radiação incidente obtém-se o espectro (curva da intensidade em função do comprimento de onda) do material. Mais uma vez, como os níveis vibracionais são determinados pela estrutura molecular, através do espectro pode-se determinar as espécies químicas presentes.



**Figura 2.4.** Representação esquemática de uma medida de IRS.

Embora a técnica descrita acima seja a mais usual, espectros infravermelho podem também ser obtidos através de um outro procedimento. Ao invés dos filmes serem depositados sobre substratos transparentes para o infravermelho, pode-se depositá-los sobre materiais refletivos (alumínio e platina polidos, por exemplo) e ao invés de se medir a intensidade transmitida, mede-se então a intensidade refletida pela amostra. Esta técnica, conhecida por IRRAS (*InfraRed Reflectance-Absorbance Spectroscopy*) apresenta algumas vantagens sobre o método convencional. Os substratos mais freqüentemente empregados nas medidas de transmitância, KBr e NaCl, são altamente higroscópicos. Com isto, muitas vezes não se consegue determinar, por exemplo, se uma dada absorção correspondente a ligações O-H é devida à presença desta espécie no filme ou no substrato. Além disto, este tipo de substrato deve ser cuidadosamente polido para evitar a queda na transmissão por

espalhamento do feixe incidente. Por outro lado, os substratos espelhados além de não apresentarem estes problemas possuem uma característica que os tornam especialmente indicados para o estudo de filmes, principalmente de filmes muito finos. Como praticamente toda a radiação que atravessa o filme é refletida de volta pelo substrato, o feixe passa duas vezes pela amostra, ou seja, ele a “enxerga” como se ela tivesse o dobro da espessura. Com isto, aumenta-se a relação sinal/ruído e as absorções ficam mais claramente definidas. Além disto, com IRRAS pode-se também determinar as constantes ópticas do material.

### **2.2.3 - Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford (RBS).**

A espectroscopia RBS, é uma técnica de análise capaz de fornecer informações quantitativas sobre a concentração dos elementos químicos presentes em uma amostra, mesmo que em quantidades bastante pequenas (por exemplo,  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>), e também o perfil de distribuição das espécies em função da profundidade no material.

Em um experimento de RBS, como ilustrado na Fig. 2.5, íons (geralmente He<sup>+</sup> ou He<sup>++</sup>) com energias cinéticas na faixa de alguns MeV incidem perpendicularmente na amostra. A caracterização dos elementos químicos presentes no material é feita a partir da medida da energia das partículas espalhadas em uma dada direção após colidirem com átomos da amostra.

Uma das equações fundamentais em RBS é

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad 2.9$$

onde  $E_0$  e  $E_1$  são as energias cinéticas da partícula antes e depois da colisão, respectivamente, e, pelas leis de conservação de energia e momento,  $K$  (o chamado *fator cinemático* da colisão) pode ser escrito como



$$K = \left\{ \frac{\left[ 1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right\} \quad 2.10$$

onde  $M_1$  é a massa da partícula incidente,  $M_2$  é a massa do átomo espalhador e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento.

Como  $E_0$ ,  $M_1$  e  $\theta$  são conhecidos, a equação 2.10 permite, com a medida da energia das partículas espalhadas, determinar a massa  $M_2$ , identificando assim a espécie com a qual o projétil colidiu.

Na verdade, a Eq. 2.10 é rigorosamente correta apenas quando a partícula medida foi espalhada por uma espécie na superfície do material (na primeira monocamada atômica) diretamente exposta ao feixe. Somente neste caso, a partícula é espalhada com energia  $KE_0$ .

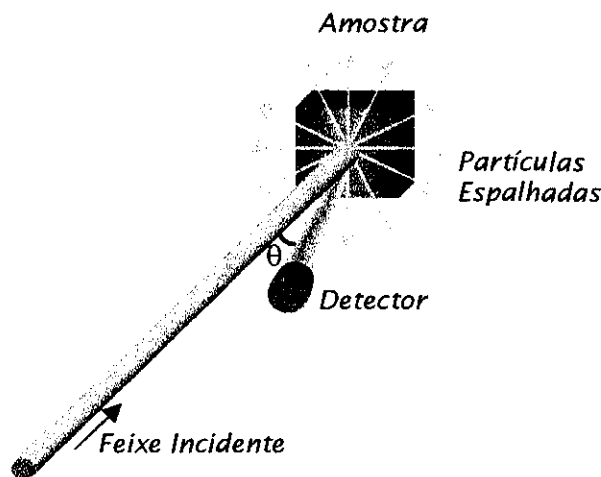


Figura 2.5. Representação de uma medida RBS.

A energia cinética das partículas que são espalhadas por espécies em camadas interiores é menor que  $KE_0$  devido a interações eletrostáticas com núcleos e nuvens eletrônicas dos átomos. Conseqüentemente, em um espectro RBS não se tem apenas um valor discreto de energia associado a cada espécie presente e sim uma faixa contínua de

valores correspondentes às diferentes profundidades dos centros espalhadores. Desta forma, pode-se também determinar o perfil de distribuição das espécies ao longo do material.

A probabilidade de um projétil sofrer uma colisão nuclear elástica com um átomo do alvo, ser retro-espalhado e detectado em um ângulo sólido diferencial  $d\Omega$  é definida como a seção de choque diferencial de espalhamento e pode ser escrita como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{1}{Nh} \right) \left[ \frac{1}{Q} \frac{dQ}{d\Omega} \right] \quad 2.11$$

onde  $N$  e  $h$  são, respectivamente, a densidade e a espessura do alvo,  $Q$  é o número total de partículas que atingem a amostra e  $dQ$  é o número de partículas retro-espalhadas que alcançam o detector.

O valor médio  $\sigma$  da seção de choque é definido como

$$\sigma(E) \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left( \frac{d\sigma(E)}{d\Omega} \right) d\Omega \quad 2.12$$

onde a seção de choque integral  $\Sigma$  dada por

$$\Sigma = \int_{\Omega} \left( \frac{d\sigma(E)}{d\Omega} \right) d\Omega \quad 2.13$$

determina o campo de coleção do detector.

O número  $A$  de partículas detectadas pode ser escrito como

$$A = \sigma(E) \Omega Q N h \quad 2.14$$

Com isto, como o número total de partículas incidentes  $Q$  e detectadas  $A$ , a seção de choque média  $\sigma$  para uma determinada espécie  $X$  e o ângulo sólido de detecção  $\Omega$  são conhecidos, pode-se determinar  $Nh$ , o número de átomos  $X$  por unidade de área da amostra.

#### 2.2.4 - Resistividade Elétrica.

A resistividade elétrica dos filmes pode ser medida pelo método das duas pontas conforme mostrado na figura 2.6. Para garantir um melhor contato elétrico entre os eletrodos e o filme, geralmente dois contatos semi-esféricos são depositados sobre o filme, conforme mostrado na figura 2.7. A aplicação de uma diferença de potencial  $V$  entre os dois eletrodos produz então uma corrente  $I$  através do volume de filme entre os contatos. Realizando a medida da corrente para uma série de valores de  $V$ , pode-se então traçar a curva  $V$  versus  $I$  e a partir do coeficiente angular da reta assim obtida determina-se, aplicando a lei de Ohm, a resistência elétrica  $R$  do filme. Assumindo que a equação

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad 2.15$$

para um fio com resistividade  $\rho$ , comprimento  $L$  e área de seção reta  $A$ , seja válida também para o caso ilustrado na Fig. 2.7, tem-se então que a resistividade de um filme com espessura  $h$  pode ser dada por

$$\rho = R \frac{dh}{L} \quad 2.16$$

Embora largamente empregada, esta equação não é rigorosamente correta para a geometria em questão. Para que a ela seja plenamente aplicável, é necessário que as linhas de campo atravessem perpendicularmente toda a porção de filme contida entre os contatos. Todavia, para o caso de filmes isolantes as linhas de campo se distribuem preferencialmente

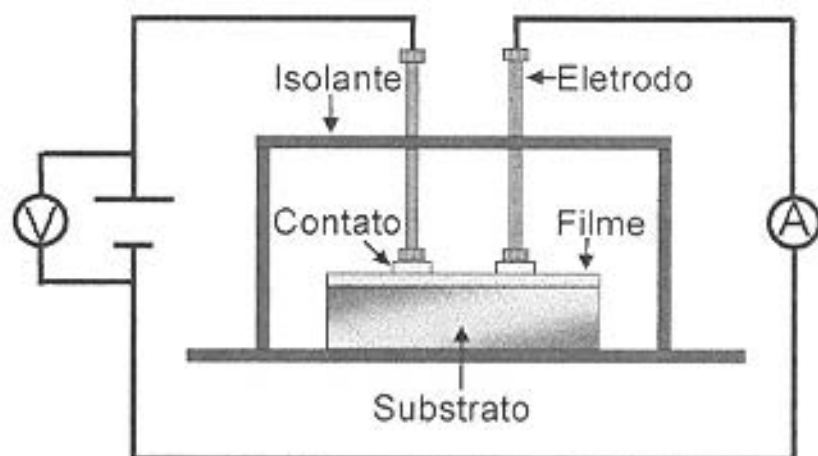


Figura 2.6. Método das duas pontas para medição de resistência elétrica.

sobre a superfície do filme entre os eletrodos. Desta maneira, a área dada pelo produto  $dh$  deveria ser corrigida por um fator que levasse em conta a penetração das linhas. Entretanto, esta penetração depende, além de fatores geométricos, da própria resistividade do material.

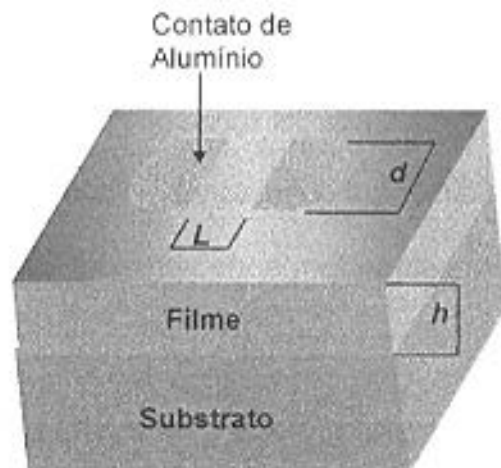
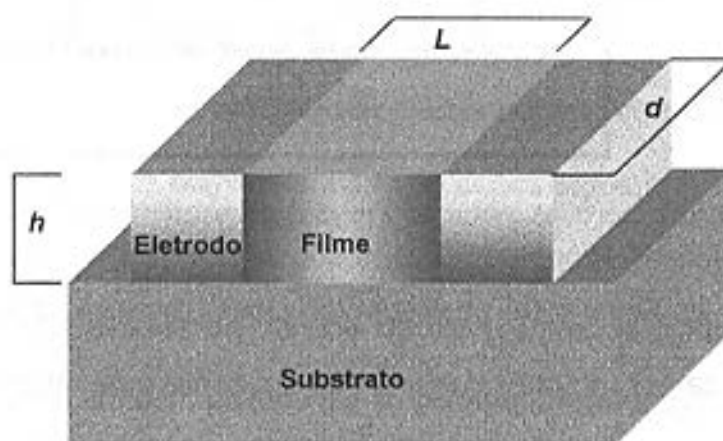


Figura 2.7. Contatos elétricos empregados nas medições de resistência elétrica dos filmes.

Uma possível solução para esta questão seria o emprego da configuração mostrada na figura 2.8. Mas, também neste caso existe um grave problema experimental. Como, de uma forma geral, deseja-se medir filmes altamente isolantes, necessita-se de valores razoavelmente elevados de tensão e que a separação entre os eletrodos seja a menor possível. Caso contrário, a corrente induzida no filme seria tão pequena que inviabilizaria sua

deteccção. Entretanto, os campos elétricos que surgem, mesmo com aplicação de pequenas diferenças de potencial, são enormes. Como ilustração, a aplicação de 5 V entre dois eletrodos separados por 0,6 mm (o valor mínimo da tensão e a separação dos contatos em nossas medidas, respectivamente) resulta em um campo elétrico de mais de 8.300V/m!



**Figura 2.8.** Construção teoricamente ideal para o posicionamento dos eletrodos na medida da resistência elétrica de filmes.

Em filmes poliméricos, o resultado da aplicação de campos elétricos muito grandes é o surgimento dos chamados *filamentos condutores de corrente*, onde átomos de carbono se alinham ao longo das linhas de campo formando verdadeiros fios. Com isto, ocorre a ruptura da rigidez dielétrica e a degradação do material.

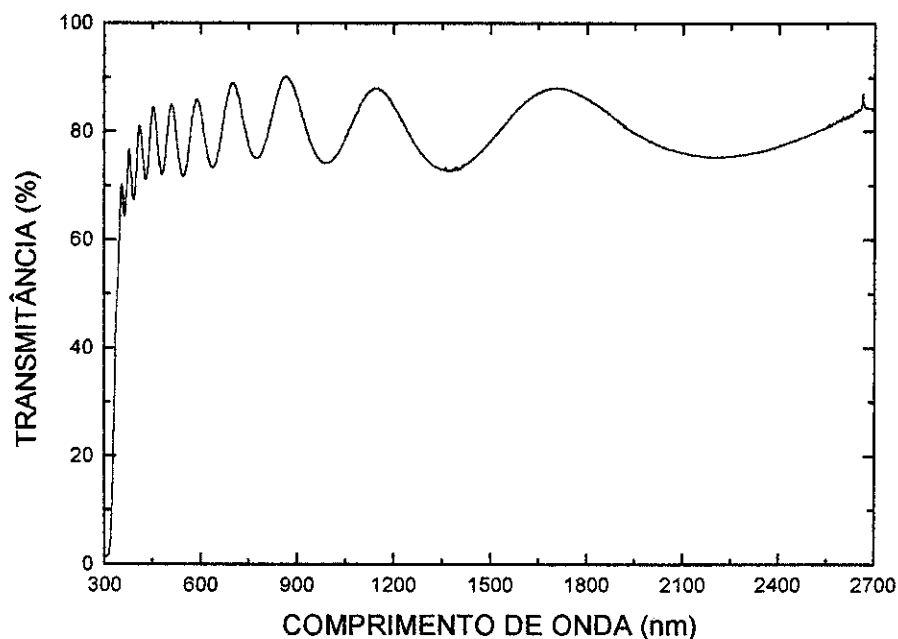
### 2.2.5 - Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-VIS).

Conforme discutido anteriormente, é possível produzir transições entre os níveis de energia de uma dada espécie química através da aplicação de campos elétricos com frequências (energia dos fótons) apropriadas. Por exemplo, radiações na região do infravermelho, usualmente entre  $200$  e  $5000\text{ cm}^{-1}$  ( $50$  e  $2\text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente), causam transições entre os níveis vibracionais. Como as diferenças das energias entre diferentes níveis eletrônicos são maiores que as observadas entre os níveis vibracionais (tipicamente, a

separação entre dois níveis vibracionais se encontra entre 0,02 e 0,6 eV (ou entre 150 e 5000  $\text{cm}^{-1}$ ) enquanto entre níveis eletrônicos a separação varia de 0,8 a 18 eV. Desta forma, para se excitar as transições eletrônicas necessita-se de radiação mais energética que o infravermelho. Isto é conseguido com o emprego de radiações na região ultravioleta-visível-infravermelho próximo (180 - 2800 nm) do espectro.

Os espectros UV-VIS são obtidos de maneira semelhante aos espectros IRS. Como as excitações induzidas estão relacionadas aos níveis eletrônicos, o espectro UV-VIS é capaz de fornecer informações sobre as propriedades ópticas do material.

Na figura 2.9, se encontra mostrado um espectro UV-VIS de um filme depositado sobre uma lâmina de vidro. As ondulações observadas são devidas à interferência entre os feixes refletidos nas interfaces ar-filme e filme-substrato. Elas ocorrem sempre que a diferença de caminho óptico, definido como o produto do índice de refração,  $n$ , pela distância

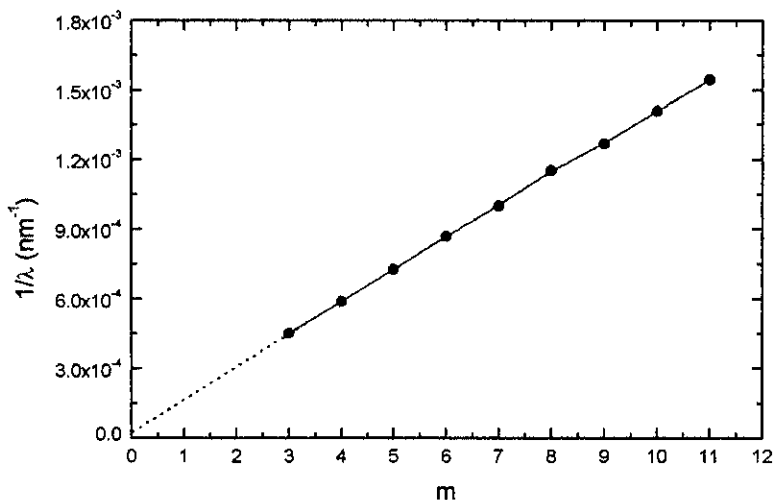


**Figura 2.9.** Espectro de transmissão no ultravioleta-visível de um filme depositado sobre vidro.  
percorrida dentro do material,  $d$ , for um múltiplo inteiro de  $\lambda/2$ , ou seja, quando

$$nd = \frac{m\lambda}{2} \quad 2.17$$

onde  $m=1,2,3\dots$  é chamado de ordem de interferência e  $\lambda$  é o comprimento de onda (no vácuo) da luz incidente.

Para a determinação de  $m$ , inicialmente determina-se os valores de  $\lambda$  nos extremos (máximos e mínimos) da região de alta transparência do espectro. Feito isto, traça-se um gráfico (Fig. 2.10) onde se plota no eixo Y valores de  $1/\lambda$  e no eixo X valores inteiros seqüenciais e arbitrários. Estes valores arbitrários são modificados até que a reta que melhor se ajuste aos pontos cruze o eixo horizontal em  $X=0$ , determinando assim, os valores de  $m$  para cada um dos extremos.



**Figura 2.10.** Gráfico empregado na determinação da ordem de interferência.

A intensidade transmitida,  $T$ , de luz incidindo normalmente em um sistema formado por um filme fino sobre um substrato espesso pode ser dada por

$$T = \frac{Ae^{\alpha h}}{Be^{2\alpha h} + Ce^{\alpha h} + D} \quad 2.18$$

onde,  $\alpha$  e  $h$  são, respectivamente, o coeficiente de absorção e a espessura do filme e as funções A, B, C e D são definidas no apêndice C.

Para a transmitância em um mínimo,  $T_{\min}$ , tem-se

$$T_{\min} = \frac{4n_s n^2}{(n^2 + n_s^2)(1 + n^2)} \quad 2.19$$

onde  $n$  e  $n_s$  são os índices de refração do filme e do substrato, respectivamente.

Assim, com o valor medido da transmitância em um mínimo e resolvendo-se esta equação pode-se então determinar o índice de refração do filme.

Para calcular  $\alpha$ , a Eq. 2.18 é rescrita como,

$$e^{\alpha h} = \frac{(A/T - C) + \sqrt{(A/T - B)^2 - 4BD}}{2B} \quad 2.20$$

Com isto, como A, B, C e D dependem fracamente de  $\alpha$ , este pode ser obtido por um processo iterativo que converge rapidamente.



## Referências.

- [2.1] J. W. Coburn and M. Chen, *J. Appl. Phys.* **51**(6), 3134 (1980).
- [2.2] G. S. Selwyn, *Optical Diagnostic Techniques for Plasma Processing*, IBM Yorktown, New York (1993).
- [2.3] R. A. Gottscho and T. A. Miller, *Pure & Appl. Chem.* **56**(2), 189 (1984).

## CAPÍTULO 3

### Métodos Experimentais.

#### 3.1 - O Sistema de Deposição.

O sistema empregado na preparação dos filmes está representado esquematicamente na Fig. 3.1. O reator consiste de uma câmara cilíndrica de aço inox com 31,5 cm de diâmetro e 23,5 cm de altura bombeado por dois sistemas de vácuo. Um deles, empregado continuamente durante as deposições, é constituído por uma bomba rotativa de palhetas com velocidade de bombeamento de  $12 \text{ m}^3/\text{h}$ . O segundo é constituído por uma bomba de difusão de  $150 \text{ l/s}$  auxiliada por uma bomba rotativa de  $8 \text{ m}^3/\text{h}$ . A pressão na câmara é medida por manômetros de membrana capacitiva (*Datametrics, 1500*) e Penning (*Edwards, CP 25-S*). O fluxo dos gases para a câmara é controlado por fluxômetros eletrônicos de alta precisão (*Datametrics, 1605*) enquanto a pressão parcial do monômero é

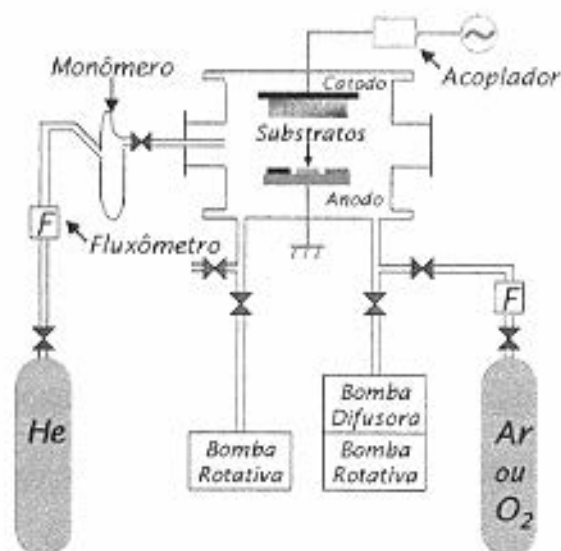
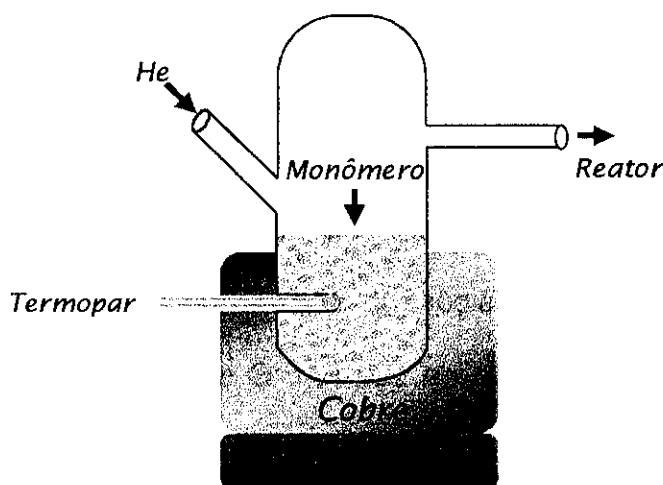


Figura 3.1. Sistema experimental empregado na deposição dos filmes.

ajustada pela sua temperatura. O monômero empregado, por ser líquido é acondicionado em uma célula de pyrex (Fig. 3.2). Ele é aquecido por um elemento resistivo e tem sua temperatura medida e controlada por um termopar, inserido em uma *coluna de Vigraux*. Este termopar é também usado como referência para um controlador de temperatura *Omega Eng* (mod. 49), que controla a corrente através do aquecedor mantendo a temperatura constante.



**Figura 3.2.** Reservatório do monômero.

Para obter uma maior estabilidade térmica, esta célula é embutida em um bloco de cobre, com cerca de 3 kg, e o conjunto é mantido em um invólucro de isopor. Durante as experiências, um fluxo de hélio era usado através da célula como um gás de arraste para garantir um fluxo maior do monômero. O eletrodo superior (catodo) é mostrado em detalhe na Fig. 3.3. Construído em aço inox, este eletrodo tem 13 cm de diâmetro, 11 de altura e é refrigerado a água. A separação entre o catodo e o anodo, um disco de cobre de 20 cm de diâmetro, é de 6 cm. O plasma é gerado pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz, 200 W), via um circuito casador de impedâncias, ao catodo. Ambos, o gerador e o acoplador, foram construídos no próprio laboratório.

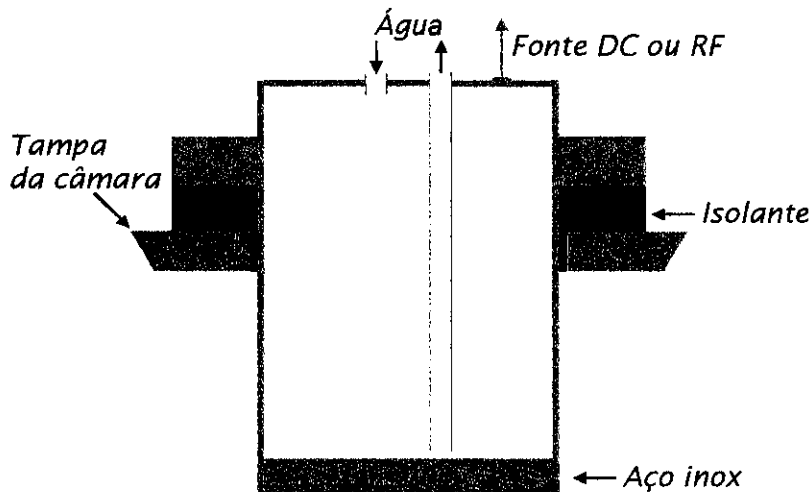


Figura 3.3 Catodo do sistema de deposição.

### 3.2 - A Preparação dos Substratos.

Diversos tipos de substratos foram empregados em função dos diferentes tipos de análises. Para espectroscopias de transmissão ultravioleta-visível, de fotoelétrons de raios-x e de absorção no infravermelho, usamos lâminas de quartzo, de alumínio e de vidro recobertas com um filme evaporado de alumínio, respectivamente. Lâminas de quartzo também foram empregadas nas medidas de resistência elétrica e dureza, enquanto para espectroscopia RBS os filmes foram depositados sobre carbono vítreo.

O procedimento de limpeza das lâminas de vidro e alumínio consistia em seis etapas. As amostras eram mergulhadas em uma solução com um detergente especial para vidros. Após 15 minutos em uma cuba ultra-sônica eram retiradas e enxaguadas em água corrente. Feito isto, elas retornavam ao ultra-som por mais 15 minutos em água destilada e a seguir eram enxaguadas individualmente também em água destilada, mergulhadas em álcool isopropílico, novamente levadas ao ultra-som e depois de 15 minutos de agitação eram secadas em uma estufa a 250°C por 20 minutos. Os substratos de carbono eram usados como recebidos.

### 3.3 - Substâncias Químicas Empregadas.

Na tabela abaixo são mostrados os fornecedores e a pureza das substâncias empregadas.

Tab. 3.1 Pureza e fornecedores das substâncias empregadas

<b><i>Substância</i></b>	<b><i>Pureza (%)</i></b>	<b><i>Fornecedor</i></b>
Tetraisopropoxititânio	99,0	Johnson Matthey
Tetraetoxititânio	99,0	Johnson Matthey
Oxigênio	99,8	White Martins
Argônio	99,998	White Martins
Hélio	99,995	White Martins

### 3.4 - O Procedimento de Deposição.

Após a remoção de filmes anteriormente depositados sobre as superfícies da câmara e dos eletrodos e após a colocação dos substratos, o reator era bombeado por uma bomba difusora até uma pressão da ordem de  $10^{-5}$  Torr. Com isto, reduzia-se a presença de contaminantes atmosféricos. Simultaneamente, a célula (já à temperatura desejada) contendo o monômero era purgada por uma bomba rotativa através de um sistema de válvulas que evitava que o vapor bombeado passasse pelo interior do reator. Desta maneira, estabilizava-se a pressão na célula ao mesmo tempo que se diminuía a contaminação por vapor d'água e outros gases do ar.

Feita a limpeza do sistema, o fluxo dos gases era ajustado e aguardava-se alguns minutos para que a pressão se estabilizasse. Logo após, o plasma era estabelecido e uma

vez transcorrido o tempo pré-determinado de deposição, a descarga era desligada, o fluxo dos gases interrompido e permitia-se a entrada de ar na câmara até que esta atingisse a pressão atmosférica. Nas experiências onde a temperatura do substrato foi variada, ajustava-se a temperatura desejada no controlador e somente trinta minutos depois da temperatura ter-se estabilizado o plasma era ligado. Após o término da deposição, o aquecimento do substrato era desligado e o reator era mantido em uma atmosfera de argônio a uma pressão de cerca de 10 mbar durante 40 minutos para que o filme voltasse à temperatura ambiente.

### **3.5 - Caracterização dos Filmes.**

#### **3.5.1 - Determinação da Espessura.**

A espessura dos filmes foi determinada por duas técnicas distintas. Em uma delas, um degrau era construído no filme cobrindo-se uma parte do substrato com uma lamínula de vidro. A altura do degrau formado após a deposição (igual à espessura do filme) era medida por um perfilômetro *Tencor* mod. *Alphastep*. Alternativamente, também obtivemos as espessuras através do espectro de transmissão no ultravioleta-visível de acordo com o procedimento discutido no capítulo 2.

#### **3.5.2 - Propriedades Ópticas.**

Os espectros UV-VIS de filmes depositados sobre lâminas de quartzo foram obtidos com um espectrofotômetro *Perkin Elmer, Lambda 9*. As análises foram feitas, segundo o procedimento descrito acima, empregando um programa desenvolvido por J. I. Cisneros e J. H. Dias da Silva.

#### **3.5.3 - Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho.**

Os espectros dos filmes, depositados sobre espelhos de alumínio, foram medidos com um espectrofotômetro Bomem *MB100*, equipado com acessório de refletância especular de

ângulo variável (*SPECAC*), polarizador de KRS5 e detector DTGS. Os espelhos foram obtidos por evaporação térmica do alumínio sobre lâminas de vidro.

#### **3.5.4 - Análises XPS.**

Um espectrômetro McPherson ESCA 36 usando a linha  $K\alpha$  do alumínio (1487 eV) foi empregado nas medidas de XPS. As análises dos espectros foram feitas a partir do ajuste de curvas gaussianas aos picos correspondentes aos diferentes elementos. O melhor ajuste foi determinado com base principalmente em argumentos físicos e não puramente matemáticos.

#### **3.5.5 - Análises RBS**

As análises RBS foram feitas no Laboratório de Análises de Materiais por Feixe Iônico (LAMFI) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. A caracterização das amostras foi feita, através do ajuste dos espectros, usando o programa RUMP.

#### **3.5.6 - Medidas de Resistividade**

A resistividade elétrica dos filmes foi medida pelo método das duas pontas. Os contatos nos filmes foram feitos cobrindo-se parte do filme com uma máscara e evaporando termicamente alumínio. A corrente no circuito foi medida por um eletrômetro (*Keithley 610*).

### **3.6 - Caracterização das Descargas.**

Os estudos actinométricos do plasma foram realizados com um espectrômetro monocromador (*Spex*) de 1 metro de distância focal, com uma grade de difração de 1200 linhas/mm com *blaze* em 500nm, acoplado a uma fotomultiplicadora (Oriel mod. 77341). A abertura das fendas do monocromador era 150  $\mu\text{m}$  e o procedimento empregado foi o mesmo seguido durante as deposições.

# CAPÍTULO 4

## Resultados e Discussão.

No início deste trabalho, foi empregado como monômero o tetraetoxititânio (TEOT). Após algumas séries de deposições constatamos algumas características que tornam este composto inadequado para polimerização a plasma. Primeiramente, sua pressão de vapor (à temperatura ambiente) é bastante baixa, necessitando ser aquecido a temperaturas superiores a 100 °C. Uma outra característica desfavorável do TEOT é que ele reage muito facilmente com oxigênio e vapor d'água atmosféricos, resultando na formação de pó (essencialmente,  $TiO_2$  com uma pequena contaminação por carbono). Isto, aliado à necessidade de temperaturas elevadas tornam seu manuseio e armazenagem bastante complicados. Entretanto, como mostrado pelos resultados discutidos a seguir, os cuidados adicionais exigidos não foram os únicos responsáveis pela inviabilidade do TEOT como precursor de formação de filmes e a sua substituição por outro alcoóxido, o tetraisopropoxititânio (TiPT).

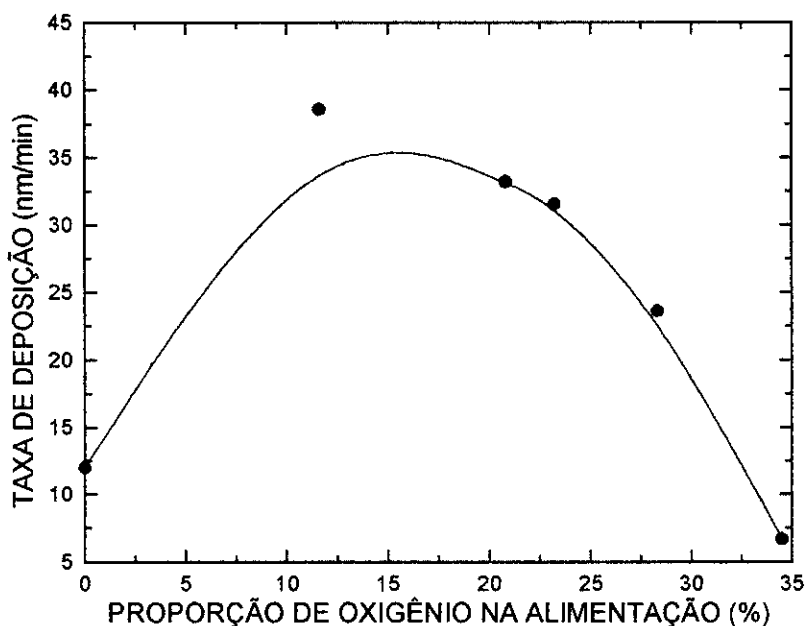
### 4.1 - Plasmas de Misturas de TEOT, He, Ar e $O_2$

#### 4.1.1 *Influência da Proporção de Oxigênio na Alimentação*

A figura 4.1 mostra o comportamento da taxa de deposição,  $R_{dep}$ , dos filmes em função da proporção de oxigênio na alimentação,  $RO_2$ . Nesta figura, pode-se observar que  $R_{dep}$  aumenta de 12 para 39 nm/min quando  $RO_2$  foi aumentado de 0 para 11,6%. Para proporções de oxigênio maiores que este último valor, verifica-se que  $R_{dep}$  decresce com o aumento de  $RO_2$  chegando a 6,7 nm/min para  $RO_2 = 34,5\%$ . Este comportamento, observado também quando  $RO_2$  foi aumentado em plasmas de misturas de tetrametilsilano,

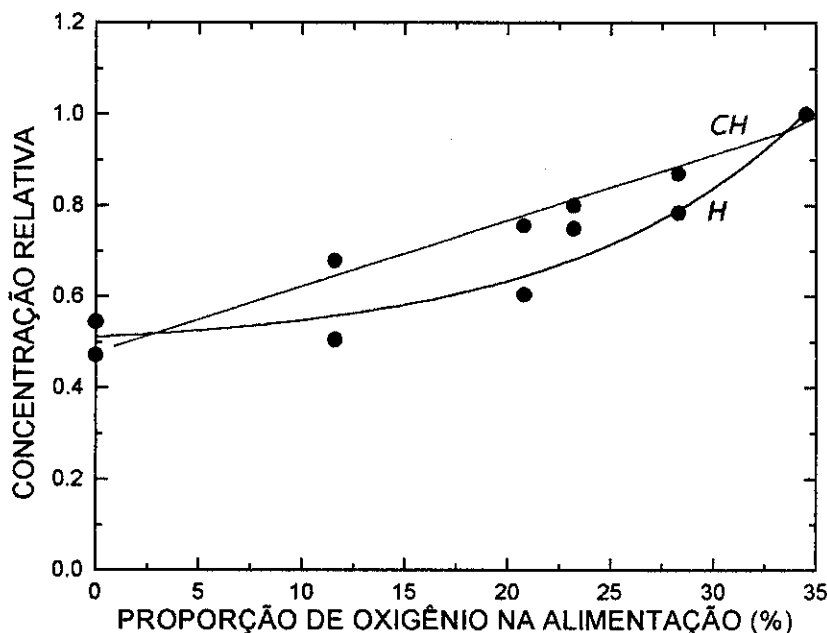


He e  $O_2$  [4.1] pode ser atribuído a dois fatores: A presença do oxigênio na descarga aumenta a produção de espécies reativas capazes de se incorporar ao filme em crescimento. Isto



**Figura 4.1.** Taxa de deposição em função de  $RO_2$ . Fluxo de Ar = 3,0 sccm; fluxo de He = 0,0 sccm; temperatura TEOT = 125°C, potência = 100 W.

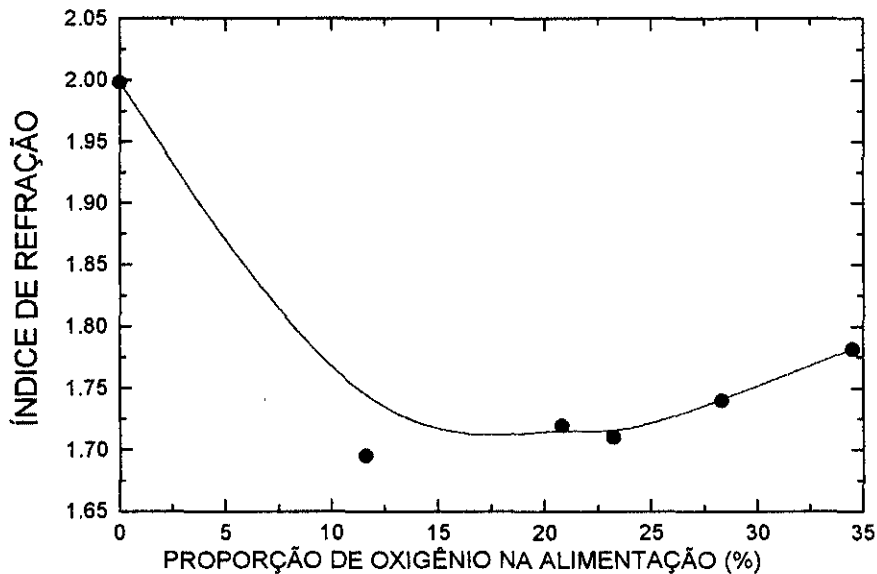
pode se verificado com a ajuda da figura 4.2 que mostra o comportamento das concentrações relativas das espécies H e CH no plasma em função da proporção de oxigênio na alimentação. O crescimento de ambas as concentrações indica que o aumento de  $RO_2$  contribui para o aumento da fragmentação do monômero e, conseqüentemente, para o crescimento de  $R_{dep}$ . Por outro lado, o aumento de  $RO_2$  provoca também o aumento da ablação do filme, que ocorre quando o oxigênio reage com átomos de carbono já depositados formando CO e  $CO_2$ , por exemplo. Assim, o comportamento observado em  $R_{dep}$  é na verdade o resultado da competição entre a ablação e a deposição. Para valores de  $RO_2$  menores que 11,6%, a contribuição do oxigênio para o aumento da taxa de deposição é superior à ablação causada por ele. Para valores maiores de  $RO_2$ , entretanto, a ablação passa a ter um efeito mais significativo e a taxa de deposição diminui.



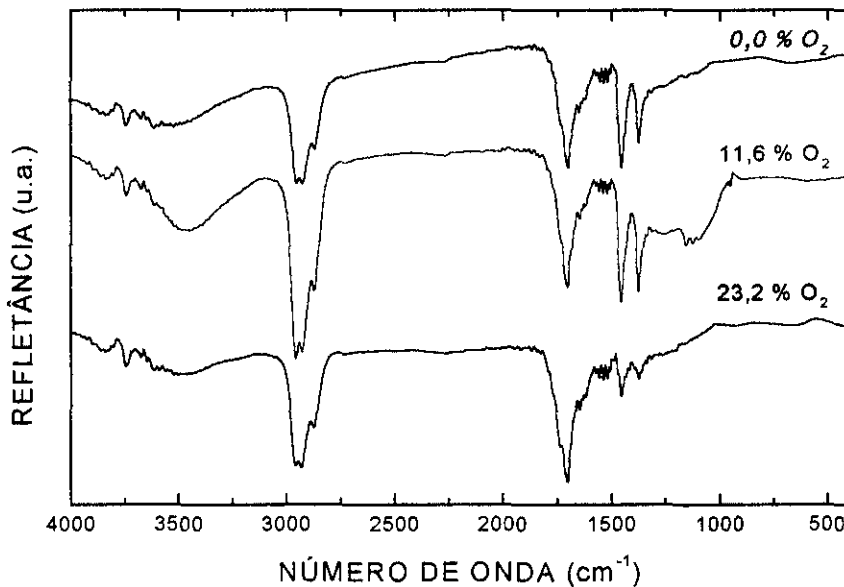
**Figura 4.2.** Concentrações relativas de H e CH em função de  $RO_2$ . Fluxos: Ar = 3,0 sccm; He = 0,0 sccm; temperatura TEOT = 125°C, potência = 100 W.

O comportamento do índice de refração,  $n$ , dos filmes em função de  $RO_2$  está mostrado na figura 4.3. Como se pode observar,  $n$  decresce de 2,0 para 1,7 com a introdução de 11,6% de  $O_2$ . Para proporções de oxigênio entre este valor e 34,5%, o índice cresce ligeiramente até 1,78 para  $RO_2 = 34,5\%$ .

Na figura 4.4, são mostrados os espectros infravermelhos de alguns filmes depositados com diferentes proporções de oxigênio na alimentação. As principais absorções observadas são atribuídas ao estiramento de ligações O-H ( $3150 - 3550 \text{ cm}^{-1}$ ), C-H ( $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ ) e C=C ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) e a deformações angulares de C-H ( $1450$  e  $1370 \text{ cm}^{-1}$ ). Entretanto, muito mais relevante que estas bandas, é a ausência de absorção entre  $500$  e  $950 \text{ cm}^{-1}$ , que é a região onde ocorre o estiramento de ligações Ti-O. Assim, a principal conclusão que se pode tirar destes espectros é que, indiferente ao valor de  $RO_2$ , os filmes são materiais poliméricos formados por carbono, oxigênio e hidrogênio.



**Figura 4.3.** Índice de refração dos filmes em função de  $RO_2$ . Fluxo de Ar = 3,0 sccm; fluxo de He = 0,0 sccm; temperatura TEOT = 125°C, potência = 100 W.



**Figura 4.4.** Espectros IRRAS de filmes depositados em diferentes  $RO_2$ . Fluxo de Ar = 3,0 sccm; fluxo de He = 0,0 sccm; temperatura TEOT = 125°C, potência = 100 W.

A confirmação da ausência de titânio nos filmes foi obtida com os resultados de XPS.

Na tabela 4.1 estão resumidos alguns resultados obtidos com a análise de três amostras depositadas em diferentes condições de polarização do substrato e proporção de oxigênio.

Nesta tabela pode ser verificado que, em qualquer uma das condições, as razões Ti/C e Ti/O

são desprezíveis. A razão Ti/C, por exemplo, é cerca de quinze vezes menor que a observada nas moléculas do monômero. Assim, ocorreu uma perda considerável da quantidade de titânio presente no vapor que entrava no reator.

**Tab. 4.1. Razões atômicas de amostras com diferentes valores de  $RO_2$  e polarização do substrato.  $F_{Ar} = 3,0$  sccm;  $F_{He} = 0,0$  sccm; Temp TEOT = 125°C, Pot. = 100 W.**

<i>Amostra</i>	<i>Ti/C</i>	<i>O/C</i>	<i>Ti/O</i>
$RO_2=0,0\%$ Bias = -200V	0,0092	0,12	0,076
$RO_2=0,0\%$ Bias = 0,0V	0,0079	0,16	0,049
$RO_2=23,2\%$ Bias = 0,0V	0,0053	0,11	0,048

Durante cerca de três anos foram realizadas deposições em mais de setenta condições diferentes, que são listadas na Tab. 4.2. Foram modificados pressão, composição, potência e frequência de excitação do plasma, tipo e temperatura do monômero, a maneira como o este era conduzido para dentro da câmara, geometria e separação dos eletrodos, além de outras alterações menores do sistema de deposição. Apesar de grande parte das amostras apresentarem boa adesão e valores razoáveis de taxa de deposição, em todas elas foi observada a mesma carência de titânio. Este problema só foi resolvido muito recentemente. A seguir, é discutido detalhadamente como isto foi feito.

Tab. 4.2. Condições das deposições realizadas.

<i>Características*</i>	<i>FHe</i>	<i>FO<sub>2</sub></i>	<i>FAr</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Bias (V)</i>	<i>Potência (W)</i>
E,6,A,40	0,0- 2,0	0,0	3,0	125	Flutuante	100
E,2,A,40	3,0-6,0	3,0-0,0	3,0	125	0	80
I,4,A,40	3,0	0,0	0,0-3,0	42	0	100
I,2,A,40	3,0	0,0	0,0	26	0-Float	100
I,3,C,40	3,0	0,0	1,0-3,0	42	0	100
I,6,C,40	3,0	0,0-3,0	0,0	50	0	100
I,6,A,40	3,0	0,0-3,0	0,0	50	0	100
I,2,A,40	0,0	0,0	1,7	22-50	0	100
I,4,A,40	0,0	0,0	2,0	50	0 - -200	100
I,4,A,40	0,0	0,5-2,0	3,0	50	-100	100
I,2,A,40	0,0	1,5	2,0	50	0-Float	100
I,2,A,40	6,0	0,0	1,0	30-48	0	100
I,3,A,40	1,0-10,0	0,0	1,0-3,0	50	0	100
I,3,A,40	5,0-1,0	0,0-2,0	0,0-1,0	50	0	100
I,3,A,13	0,0	0,0	3,0-5,0	50	0	150
I,1,C,13	0,0	0,0	5,0	50	0	150
I,5,A,13	0,0	0,0	3,0-6,0	72-25	0	150
I,5,A,13	0,0-4,0	2,0-0,0	3,0	50	0-300	150
I,3,A,13	15,0-7,5	0,0	3,0	70-50	200-100	150
I,2,A,13**	0,0	0,0-2,0	3,0	50	400	150
I,2,A,13	0,0	1,0-0,5	4,0-6,0	25	00	150

\*Na coluna "Características" são fornecidas informações quanto ao tipo de monômero utilizado (E = tetraetoxititânio; I = tetraisopropoxititânio), o número de amostras produzidas na respectiva série, onde o substrato foi colocado (A = anodo; C = catodo) e a frequência de excitação dos plasmas (40 = 40 MHz, 13 = 13,56 MHz).

\*\*Deposições realizadas com um fluxo de 2,0 sccm de nitrogênio.

## 4.2 - Uma Nova Técnica de Deposição, o PECVD Modificado.

A solução para aumentar o teor de titânio nos filmes foi obtida com o desenvolvimento de uma técnica, até onde vai nosso conhecimento, inédita de deposição. Nesta nova técnica, ilustrada na figura 4.5, que denominamos PECVD modificado (PECVDM), um terceiro eletrodo foi acrescentado ao reator descrito no capítulo anterior. Este eletrodo adicional,

usado como porta-substratos, é posicionado paralelamente ao anodo, fora da região intensa do plasma e imediatamente acima da saída para o sistema de bombeamento da câmara. O monômero, que convencionalmente é injetado entre os eletrodos, no PECVDM é lançado em uma região sobre o novo eletrodo. Assim, o fluxo do monômero se concentra preferencialmente sobre os substratos além de não ser completamente exposto ao plasma.

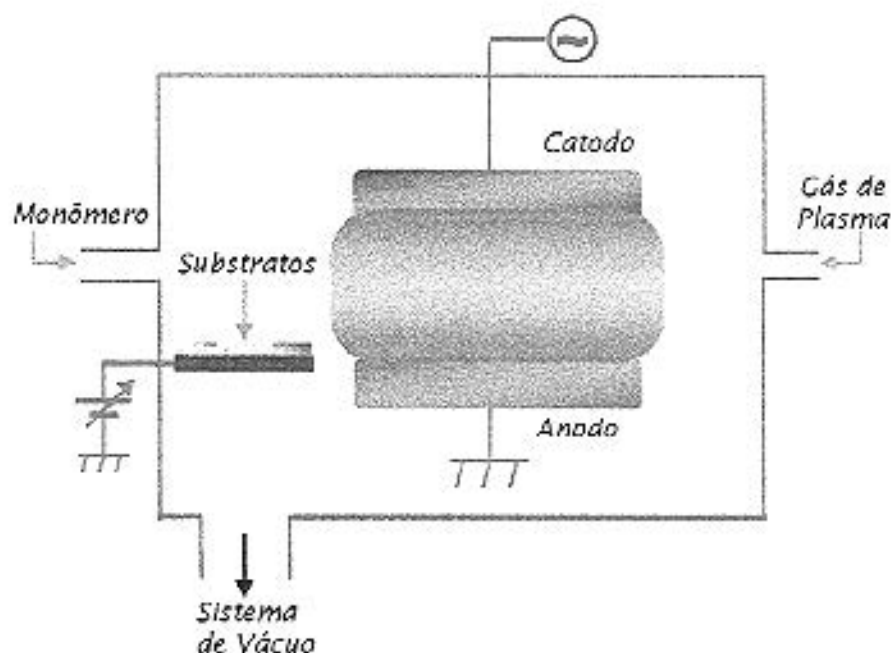
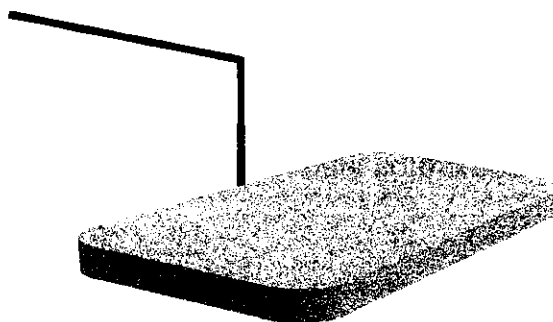


Figura 4.5. Reator diodo modificado empregado em PECVDM.

Na figura 4.6 é mostrado o novo porta-substratos. Ele é uma grade retangular de cobre (com cerca de 54 furos, de 0,5 mm de diâmetro, por  $\text{cm}^2$ ) de  $8,5 \times 3,5 \text{ cm}^2$  separado por 1,5 cm do anodo e posicionado a 6,0 cm abaixo da entrada do monômero e 5,0 cm acima do orifício de saída para o sistema de vácuo. Empregamos uma grade ao invés de uma placa para garantir um fluxo mais uniforme do monômero sobre os substratos. Este eletrodo é conectado a uma fonte de tensão contínua (capaz de polarizá-lo com tensões de até 3 kV) de polaridade reversível e pode ser aquecido até  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  por um elemento resistivo (constituído por um fio de Ni-Cr em forma de espiral embutido em um tubo de quartzo) montado em sua

face inferior. A temperatura do porta-substratos, que é definida pela tensão aplicada ao elemento resistivo, é medida por um termopar.



**Figura 4.6.** Porta-substratos empregado nas deposições por PECVD.

A Fig. 4.7 ilustra um possível mecanismo envolvido na deposição por PECVD. Um gás não polimerizável (que isoladamente não resulta na formação de filme) inerte ou reativo, o gás de *plasma*, é injetado, como usual, entre os eletrodos. Gerando-se o plasma tem-se então a produção, pelos mecanismos discutidos no capítulo 2, de uma série de fragmentos reativos. Todavia, convém ressaltar que este plasma contém predominantemente espécies formadas a partir das moléculas do gás de plasma, com muito pouca participação do vapor orgânico. Estas espécies, devido ao sentido do fluxo do gás de plasma rumo ao sistema de vácuo e também por atração elétrica (quando o porta-substratos é polarizado), são direcionadas para o eletrodo adicional. Desta forma, as espécies oriundas do plasma bombardeiam e fragmentam as moléculas do monômero próximas ou adsorvidas ao substrato. A partir deste ponto, o processo de deposição se assemelha ao convencional; a recombinação das espécies produzidas pela fragmentação do monômero reagem entre si e com espécies reativas produzidas no plasma e se depositam.

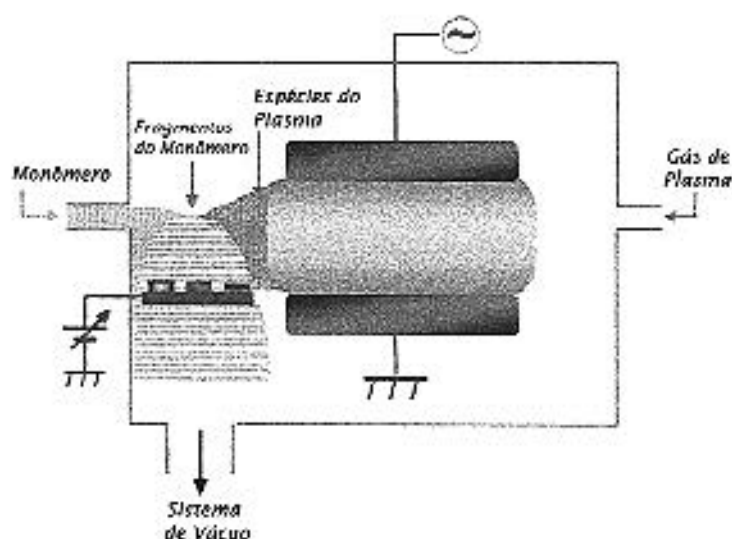


Figura 4.7. Ilustração esquemática de um possível mecanismo envolvido na polimerização por PECVD.

Algumas características diferenciam o PECVD do processo convencional de deposição:

i) Quando um objeto eletricamente isolado é imerso em um plasma ocorre a formação de uma *bainha* que o envolve blindando assim qualquer campo elétrico eventualmente aplicado a este corpo. Para compreender este fenômeno e suas implicações, consideremos por exemplo um objeto qualquer, eletricamente isolado, mergulhado em um plasma de argônio. Tal plasma é constituído basicamente por espécies neutras (átomos de Ar), elétrons e íons  $Ar^+$ . Como os elétrons têm velocidades médias muito maiores que a dos íons, imediatamente após a ignição do plasma o objeto será bombardeado quase que exclusivamente por elétrons. O resultado disto é que o corpo começa a acumular um excesso de cargas negativas. Em um dado instante, a quantidade de carga negativa atinge um valor tão elevado que os elétrons incidentes são repelidos e os íons positivos passam a ser fortemente atraídos. Este "jogo" eletrostático prossegue até que seja atingida uma situação de equilíbrio na qual o objeto é igualmente bombardeado por espécies positivas e negativas, estabelecendo com isto sua neutralidade elétrica. O aspecto relevante da



formação desta bainha é que uma vez estabelecida (o que ocorre alguns nanossegundos após o plasma ter sido ligado) ela atua como uma blindagem elétrica do substrato. No caso do PECVDM, como este se encontra afastado do plasma não existe a formação da bainha ou, ao menos, de uma bainha tão intensa. Portanto, polarizando-se o porta-substratos, o filme se depositando pode ser bombardeado mais intensamente por espécies mais energéticas, aumentando assim a fragmentação molecular.

*ii)* Controlando-se a polaridade do substrato é possível selecionar o tipo de espécie carregada que irá contribuir majoritariamente para a formação do filme. Além disto, controlando-se o valor da tensão de polarização,  $V_{bias}$ , pode-se controlar também a energia cinética com a qual o substrato é bombardeado. Considerando novamente como exemplo a situação onde o gás de plasma é o argônio, pode-se escolher entre um bombardeamento preferencial de elétrons, quando  $V_{bias}$  é positiva, ou de  $Ar^+$ , para valores negativos da tensão de polarização. Obviamente, os resultados obtidos em cada uma destas situações são consideravelmente diferentes. Se por um lado o impacto de elétrons promove principalmente a quebra de ligações químicas, por outro a colisão de íons de argônio energéticos, além de provocar modificações estruturais, pode também causar o *sputtering* do material já formado.

*iii)* Como o fluxo de monômero se concentra preferencialmente sobre o substrato, pode-se obter taxas de deposição consideravelmente maiores que as conseguidas por PECVD usual.

*iv)* Como o monômero não é totalmente exposto ao plasma, seu grau de fragmentação molecular é bastante menor que no caso convencional. Com isto, pode-se depositar filmes com estruturas mais semelhantes à do monômero empregado. Por exemplo, usando-se tetrafluoretileno é provável que se obtenha um filme mais semelhante ao teflon com o PECVDM do que com o PECVD convencional. Além disto, pode-se evitar alguns problemas

que ocorrem em consequência da alta fragmentação molecular. Na deposição por PECVD de filmes de óxido de titânio, por exemplo, uma possível explicação para as baixas quantidades de titânio encontradas pode ser a oxidação do metal (enormemente facilitada pela intensa fragmentação dos monômeros), o que resulta, como discutido no capítulo 5, na formação de um pó rico em Ti, que é em grande parte retirado do reator pelo sistema de vácuo.

Empregando então as modificações descritas acima, foram realizadas diversas experiências nas quais investigou-se as propriedades estruturais, ópticas, mecânicas e elétricas dos filmes depositados em diferentes condições de pressão no reator, temperatura e polarização dos substratos. Para tanto, foram empregados plasmas de misturas de TiPT, He e O<sub>2</sub> e TiPT, He e Ar.

### 4.3 - Plasmas de Misturas de TiPT, He e Ar.

#### 4.3.1 - *Influência da Variação da Polarização do Substrato ( $V_{bias}$ ).*

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos a partir de filmes depositados em diferentes polarizações do substrato. Os demais parâmetros, que foram mantidos constantes, neste estudo são listados na Tab. 4.3.

**Tab. 4.3. Parâmetros das deposições**

Pressão Parcial de TiPT	6 $\mu$ bar (4,0%)
Pressão Parcial de He	43 $\mu$ bar (28,9%)
Pressão Parcial de Ar	100 $\mu$ bar (67,1%)
Temperatura do Substrato	<35°C
Tempo de Deposição	60 min.
Potência	170 W

Como pode ser visto na Fig. 4.8, a temperatura do substrato,  $T_s$ , variou ao longo das deposições sem, entretanto, nunca ter ultrapassado a 35 °C.

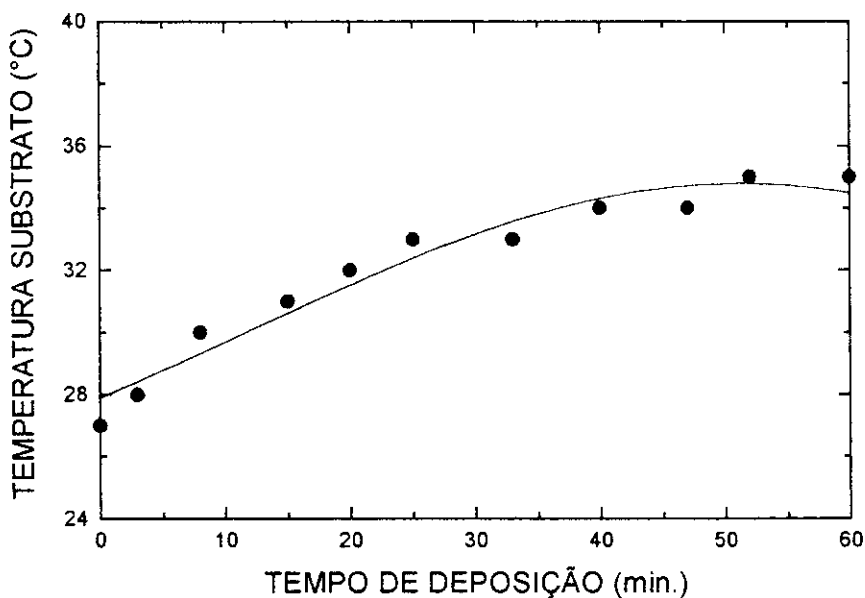


Figura 4.8. Variação média da temperatura do substrato em função do tempo de deposição.

#### 4.3.1.1 - Taxa de Deposição ( $R_{dep}$ ).

Na figura 4.9, está mostrado o comportamento da taxa de deposição dos filmes em função da polarização do substrato. O que se verifica é que à medida que a polarização foi variada de  $-600$  até  $600$  V,  $R_{dep}$  decresceu atingindo um valor mínimo de  $\sim 2,7$  nm/min para  $V_{bias} = -150$  V e a partir deste ponto cresceu chegando a  $\sim 11$  nm/min em  $600$  V. Para se entender este comportamento, deve-se lembrar que a taxa de deposição é o balanço da competição entre deposição e ablação. Para valores negativos de  $V_{bias}$ , o filme já formado no substrato é constantemente bombardeado por íons positivos, principalmente  $Ar^+$ , provocando assim seu *sputtering*. À medida que a polarização se torna mais positiva, diminui o bombardeamento iônico e aumenta o eletrônico. Com isto, em tensões mais positivas ocorre a diminuição da ablação e o aumento da fragmentação, por impacto de elétrons, de moléculas do monômero adsorvidas na superfície do filme, o que explicaria o aumento de

$R_{dep}$  com o aumento de  $V_{bias}$ . O crescimento em  $R_{dep}$  para polarizações entre  $-150$  e  $-600$  V pode ser atribuído a dois fatores. Um deles é a dependência não linear da eficiência de *sputtering* (número de átomos ejetados do alvo por íon incidente) com a tensão de polarização. O outro fator é devido à formação, para polarizações a partir de  $-200$  V, de um outro plasma ao redor do porta-substratos. Este plasma secundário pode atuar como uma fonte adicional de espécies reativas contribuindo assim para o aumento da taxa de deposição.

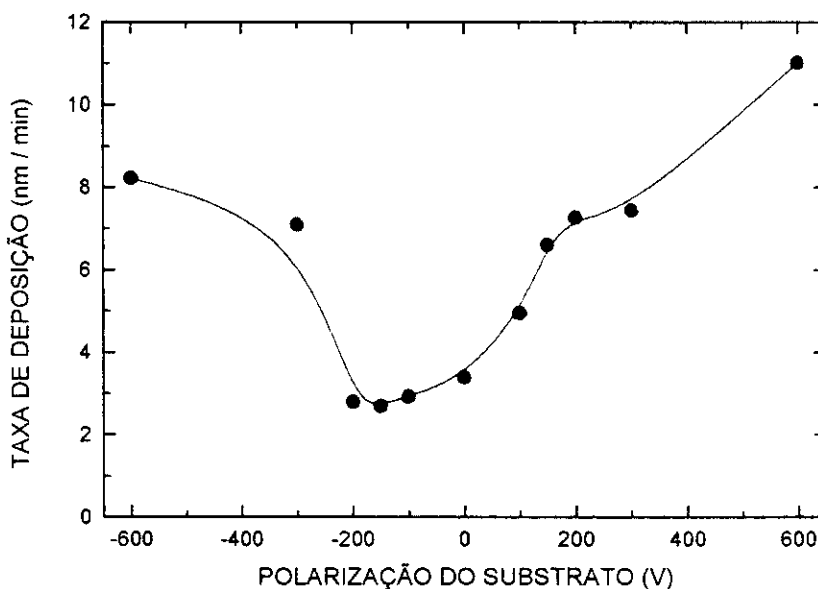


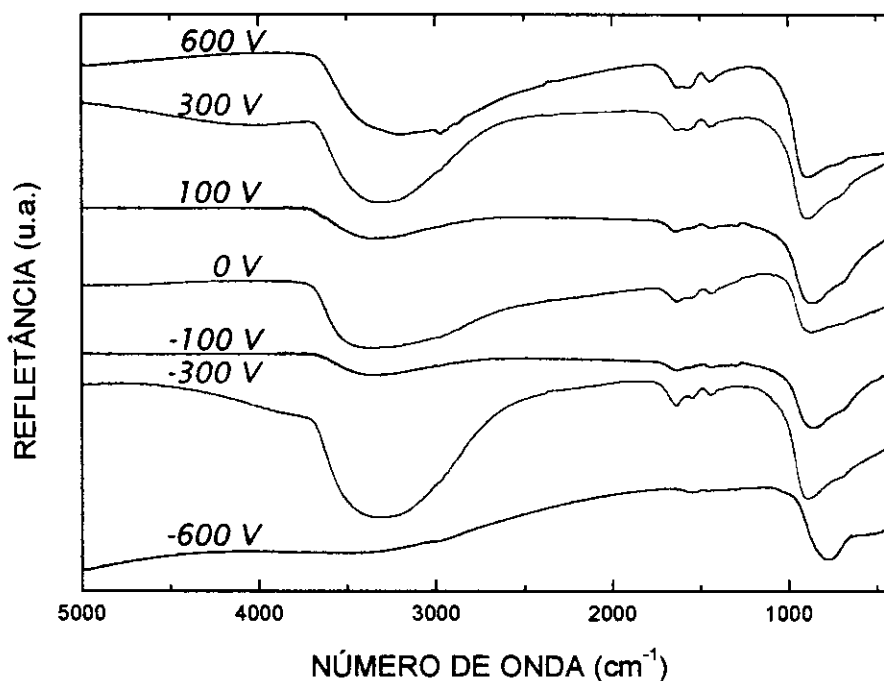
Figura 4.9. Taxa de deposição em função de  $V_{BIAS}$ .

#### 4.3.1.2 - Caracterização da Estrutura Molecular e Composição Química.

##### 4.3.1.2.1 - Espectroscopia no Infravermelho.

Os espectros IRRAS de filmes depositados com diferentes tensões de polarização do substrato são mostrados na figura 4.10. A característica de maior relevância nestes espectros é a absorção entre  $\sim 400$  e  $1000$   $\text{cm}^{-1}$ . Esta absorção é atribuída [4.1,4.2] ao estiramento de ligações Ti-O, demonstrando assim a presença de titânio nos filmes em proporções consideráveis. As absorções em  $3000-3600$   $\text{cm}^{-1}$  (estiramento de O-H) e em

1300-1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, C=C, C-O) mostram que os filmes contêm uma quantidade significativa de água e carbonatos, respectivamente. Estas estruturas também foram observadas por outros autores [4.3-4.5] sem, entretanto, nenhuma referência às suas origens. Os carbonatos são devidos ao carbono presente na própria molécula do monômero. Entretanto, como será discutido logo a seguir, temos fortes indícios de que a absorção em 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  seja devida a espécies adsorvidas na superfície do filme.



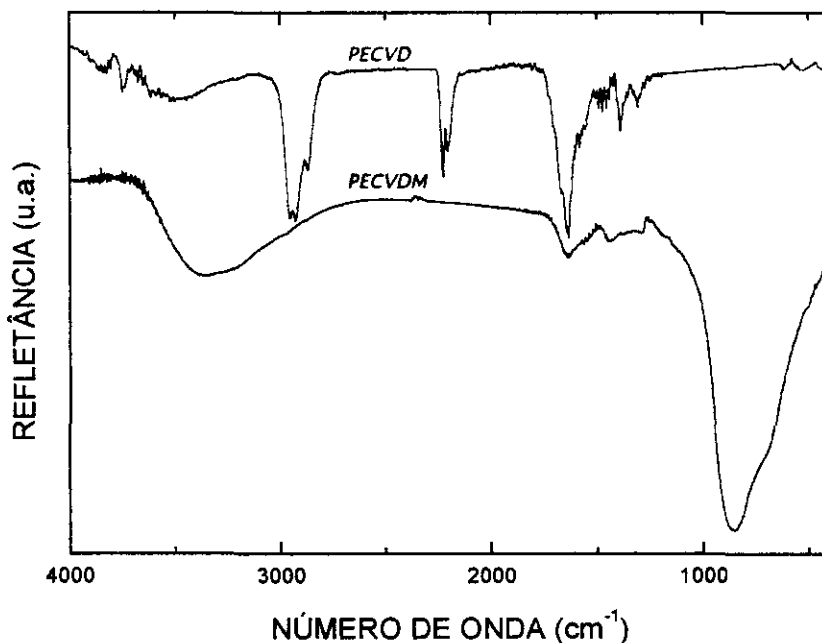
**Figura 4.10.** Espectros infravermelho de filmes depositados, sobre espelho de alumínio, em diferentes polarizações do substrato. Ângulo de incidência  $70^\circ$ , polarização  $p$ .

O alargamento da banda associada à ligação Ti-O pode ser atribuído à natureza amorfa do filme, como verificado por difração de raios-X, devido à incorporação de carbono e/ou hidroxila (OH) à estrutura do óxido [4.3].

Com exceção do filme depositado em  $V_{bias} = -600$  V, onde o intenso bombardeio por íons de argônio com energias mais elevadas causou o desaparecimento das absorções atribuídas à O-H e aos carbonatos, pode-se observar que a variação da polarização entre 600 e  $-300$  V não resultou em nenhuma grande alteração na estrutura química dos filmes.

Este resultado parece indicar que uma vez atingida a energia de ativação do processo de deposição, a estrutura formada é tão estável que independe dos efeitos adicionais causados pela variação na polarização do substrato.

Comparando-se os espectros de filmes depositados, em condições semelhantes, pelos métodos convencional (PECVD) e o desenvolvido neste trabalho (PECVDM), pode-se observar as diferenças entre as estruturas das duas amostras. Esta comparação é feita na figura 4.11. A principal conclusão que pode ser obtida com esta figura é que o filme depositado por PECVD é essencialmente um polímero formado por carbono, hidrogênio e oxigênio, enquanto o filme depositado por PECVDM é basicamente óxido de titânio com uma pequena contaminação por água e carbonatos. Além disto, um outro aspecto interessante é que, enquanto a absorção devida ao estiramento de ligações C-H ( $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ) é bastante intensa no filme depositado por PECVD, ela é desprezível no espectro do filme

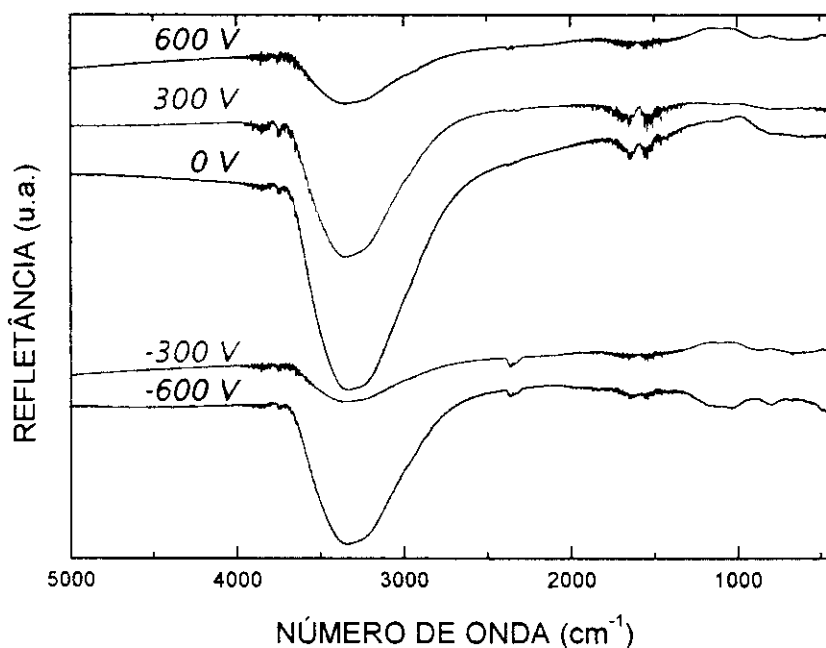


**Figura 4.11.** Comparação entre espectros depositados em condições idênticas por PECVD e PECVDM.

FAr = 5,0 sccm;  $V_{bias}$  = 200 V.

depositado por PECVDM. Esta ausência é notável uma vez que esta absorção é facilmente observada nos espectros de filmes depositados a plasma [4.6,4.7] e, além disto, em cada molécula do monômero existem 28 ligações C-H.

Alguns resultados bastante interessantes foram obtidos com a variação da polarização e do ângulo de incidência,  $\theta$ , do feixe infravermelho nos filmes. A figura 4.12 mostra os espectros IRRAS de alguns filmes depositados em diferentes valores de  $V_{bias}$ . Entretanto, diferentemente dos espectros mostrados na Fig. 4.10, que foram obtidos usando polarização  $p$  (*i.e.* com o campo elétrico oscilando em uma direção paralela ao plano de incidência, definido pelos feixes incidente e refletido), estes espectros foram obtidos com polarização  $s$  (campo elétrico perpendicular ao plano de incidência).

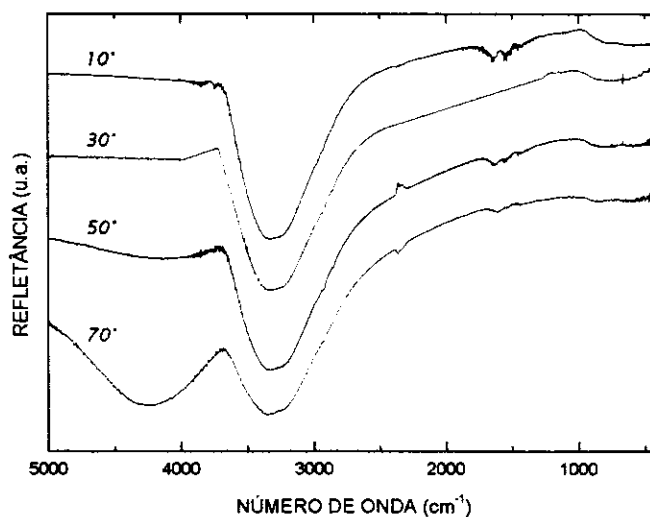


**Figura 4.12.** Espectros IRRAS de filmes depositados, sobre espelho de alumínio, em diferentes polarizações do substrato. Ângulo de incidência  $70^\circ$ , polarização  $s$ .

A principal característica observada na Fig. 4.12 é o desaparecimento da absorção em  $\sim 400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  enquanto a absorção devida a O-H permanece praticamente inalterada. Conforme demonstrado no apêndice B (Eq. B10), a refletância de um filme fino em comparação com o comprimento de onda da radiação, depositado sobre um metal é

aproximadamente 1, para todos os comprimentos de onda. Isto pode ser interpretado como uma consequência do fato da componente do campo elétrico ao longo da superfície de um metal ser nula. Entretanto, de fundamental importância para o caso em questão é que, como observamos variações na refletância usando radiação com polarização s, a camada responsável pela absorção se encontra distante do metal, ou seja, a absorção observada em torno de  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  é devida a espécies O-H na superfície (ou em camadas superficiais) do filme. Uma possível explicação para esta hidroxilação superficial é que, de uma forma geral, os filmes depositados a plasma apresentam uma grande quantidade de radicais livres mesmo depois de um grande intervalo de tempo após a deposição [4.8]. Quando os filmes são retirados do reator e expostos à atmosfera, estes radicais reagem com vapor d'água resultando assim na incorporação de grupos OH ao material [4.9].

Na figura 4.13 são mostrados os espectros, obtidos usando polarização s e diferentes ângulos de incidência. Como pode ser verificado, a variação de  $\theta$  não resulta em grandes modificações nos espectros. A banda associada à ligação Ti-O não é observada e a absorção em  $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$  praticamente não se altera. Além disto, é interessante notar o

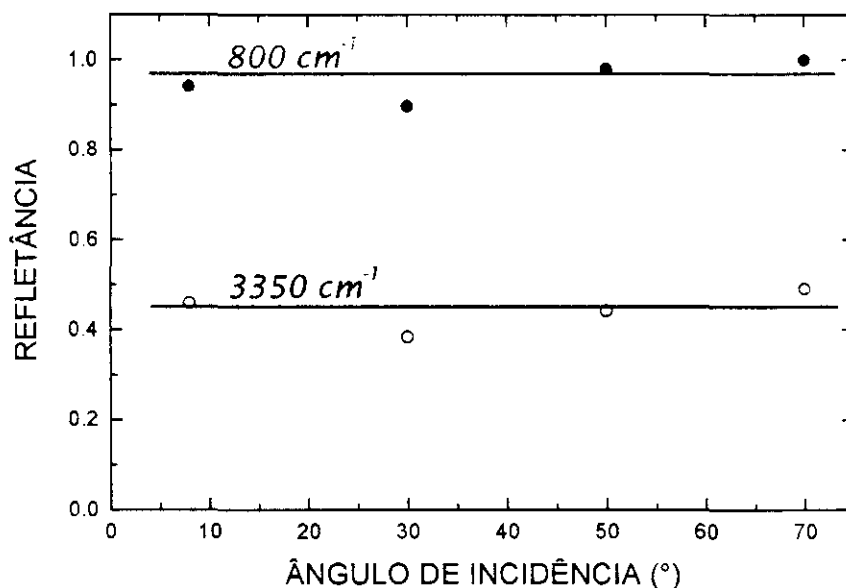


**Figura 4.13.** Espectros IRRAS, medidos com diferentes ângulos de incidência com polarização s, de um filme depositado, sobre espelho de alumínio.  $F_{Ar} = 5,0\text{ sccm}$ ;  $V_{bias} = 200\text{ V}$ .



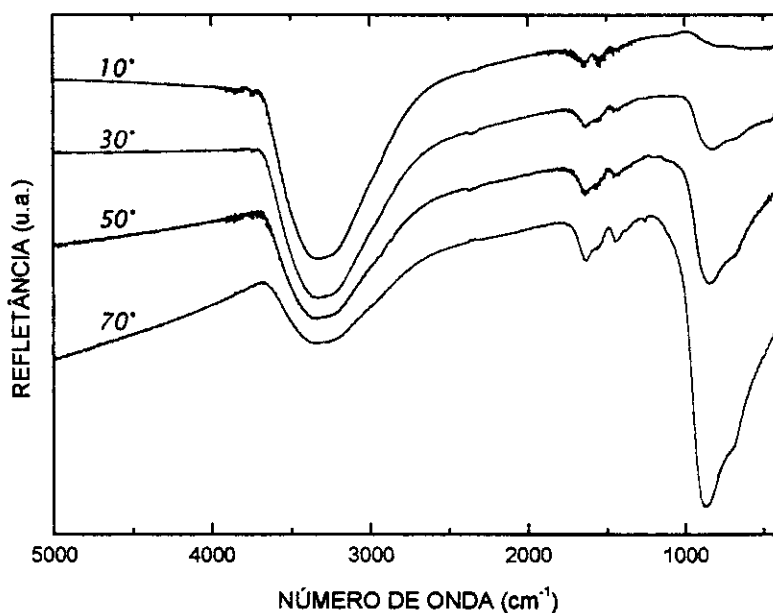
surgimento de uma banda entre  $\sim 3800 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ . Provavelmente, isto é devido à interferência entre os feixes incidente e refletido.

Na Fig. 4.14 estão resumidas as variações na refletância em  $\sim 800$  e  $3350 \text{ cm}^{-1}$  em função de  $\theta$ , para a polarização *s*. Como pode ser observado, em ambas as regiões as refletâncias praticamente não se alteram. De fato, esta constância era esperada. De acordo com a aproximação discutida no apêndice B (Eq. B10), a refletância deveria ser aproximadamente igual a 1. Isto é verdade para a banda em  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, o mesmo não acontece para a banda em  $3350 \text{ cm}^{-1}$ . Esta discrepância entre as duas regiões pode ser atribuída a dois fatores. A condição de filme muito fino em comparação com o comprimento de onda da radiação é mais bem satisfeita para  $800 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda \approx 22 d$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $d$  é a espessura do filme) do que para  $3350 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda \approx 4.6 d$ ). Além disto, a Eq. B10 foi derivada considerando-se um filme depositado sobre um substrato metálico. Desta maneira, o comportamento observado em  $3350 \text{ cm}^{-1}$  na figura abaixo pode ser mais um indicativo de que esta absorção é devida a espécies próximas à superfície do filme.

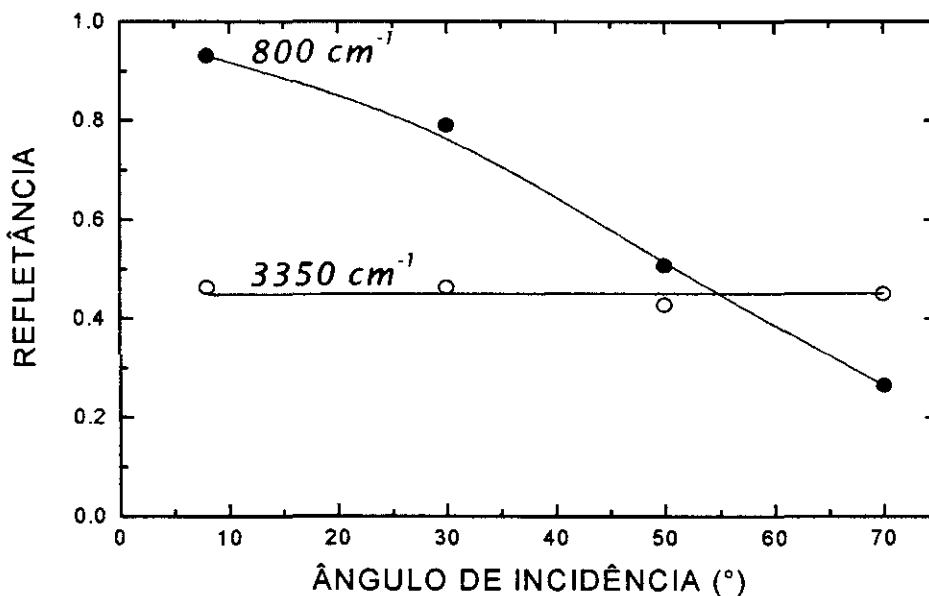


**Figura 4.14.** Refletância em função do ângulo de incidência, com polarização *s*, para as regiões em torno de  $800$  e  $3350 \text{ cm}^{-1}$  dos espectros mostrados na fig. 4.13.

Os espectros, para o mesmo filme mostrado na Fig. 4.13, medidos agora com polarização  $p$  e diferentes ângulos de incidência são apresentados na figura 4.15. O que se observa é que, à medida que  $\theta$  aumenta, a absorção em  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  aumenta fortemente enquanto a absorção em  $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$  permanece praticamente inalterada. Isto pode ser mais facilmente visto com a ajuda da figura 4.16 que resume os comportamentos das duas bandas em função da variação de  $\theta$ . Novamente, a refletância em  $3350\text{ cm}^{-1}$  se mostra independente do ângulo de incidência. Isto acontece porque, admitindo que esta absorção seja devida a espécies superficiais, com o aumento do ângulo de incidência aumenta também a área superficial irradiada. Entretanto, como a intensidade do feixe é constante, com o aumento da área ocorre a diminuição da densidade de potência e, conseqüentemente, a intensidade refletida praticamente não se altera. Por outro lado, a refletância em  $800\text{ cm}^{-1}$  apresenta um comportamento completamente distinto, decrescendo fortemente com o aumento de  $\theta$ . Este decréscimo se deve ao fato que, conforme demonstrado no apêndice B, para polarização  $p$  a refletância não é mais constante e sim depende do comprimento de onda, da espessura e da



**Figura 4.15.** Espectros IRRAS, medidos com diferentes ângulos de incidência com polarização  $p$ , de um filme depositado, sobre espelho de alumínio.  $F_{Ar} = 5,0\text{ sccm}$ ;  $V_{bias} = 200\text{ V}$ .



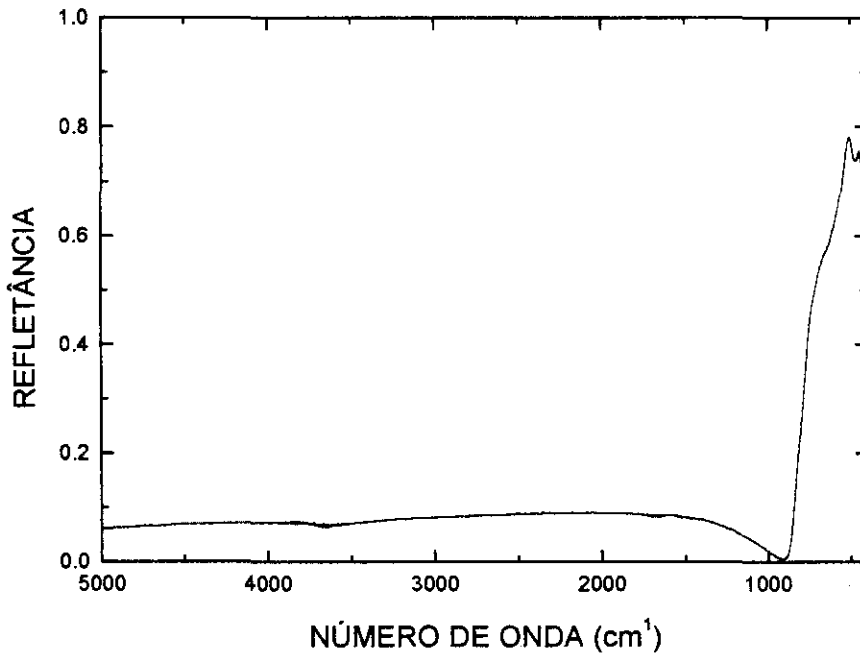
**Figura 4.16.** Refletância em função do ângulo de incidência para as regiões em torno de 800 e 3350  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros mostrados na fig. 4.15.

função dielétrica complexa do filme, do ângulo de incidência. Segundo a Eq. (B11), no apêndice B, neste caso a refletância apresenta seu valor mínimo no ponto onde a chamada *função LO* (definida como  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$ , sendo  $\epsilon(\omega)$  é a função dielétrica do filme) atinge seu valor máximo. A presença deste mínimo na refletância é conhecida por **efeito Berreman** [4.10]. Este efeito é uma ferramenta bastante útil pois possibilita a caracterização de filmes bastante finos (em alguns casos [4.11], com espessuras menores que 150 Å).

Como ficará evidente pela discussão a seguir, o efeito Berreman foi observado em nossos filmes [4.12]. Até onde vai nosso conhecimento, esta é a primeira vez que este efeito é observado em filmes amorfos de óxido de titânio.

Para que o efeito Berreman pudesse ser confirmado, era necessário que se conhecesse a função dielétrica dos filmes. Para tanto, óxido de titânio amorfo foi obtido a partir da hidrólise (aquecimento em presença de vapor d'água) em ar do tetraisopropoxititânio. Este mecanismo de hidrólise é frequentemente usado na deposição de filmes de óxido de titânio por *dip coating* [4.13] e *sol-gel* [4.14], por exemplo. Após a

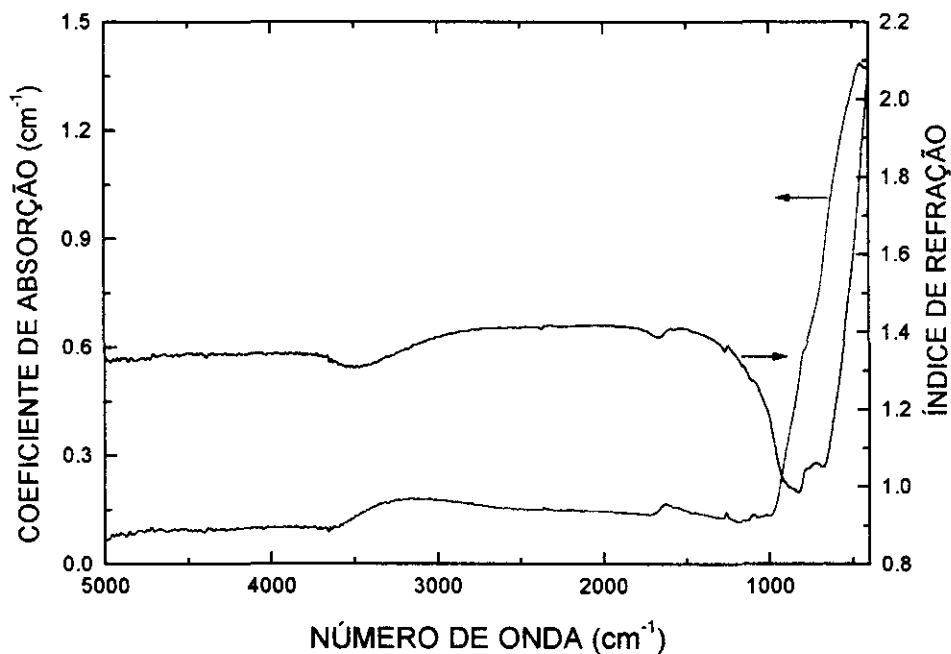
hidrólise, o óxido foi prensado formando assim uma pastilha. Na figura 4.17 está mostrado o espectro de refletância desta pastilha. A partir dele, usando as relações de Kramers-Krönig e



**Figura 4.17.** Refletância de uma pastilha de óxido de titânio amorfo obtido a partir da hidrólise do TiPT.

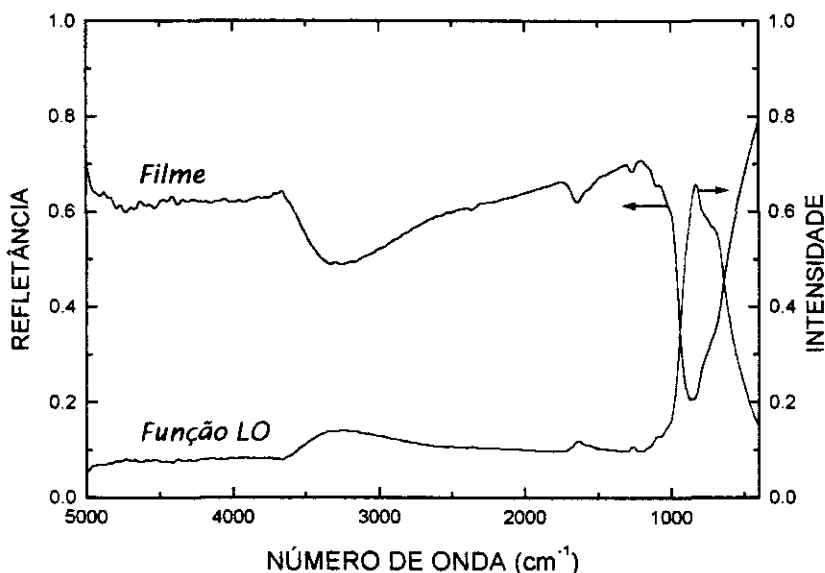
o procedimento descrito no apêndice A, determinou-se então o índice de refração e o coeficiente de absorção,  $n$  e  $k$ , respectivamente, do material em função da frequência da radiação. O resultado disto se encontra na figura 4.18.

Uma vez conhecidos  $n$  e  $k$  e empregando a Eq. (A3) foi então determinada a função dielétrica e, conseqüentemente, a função LO.



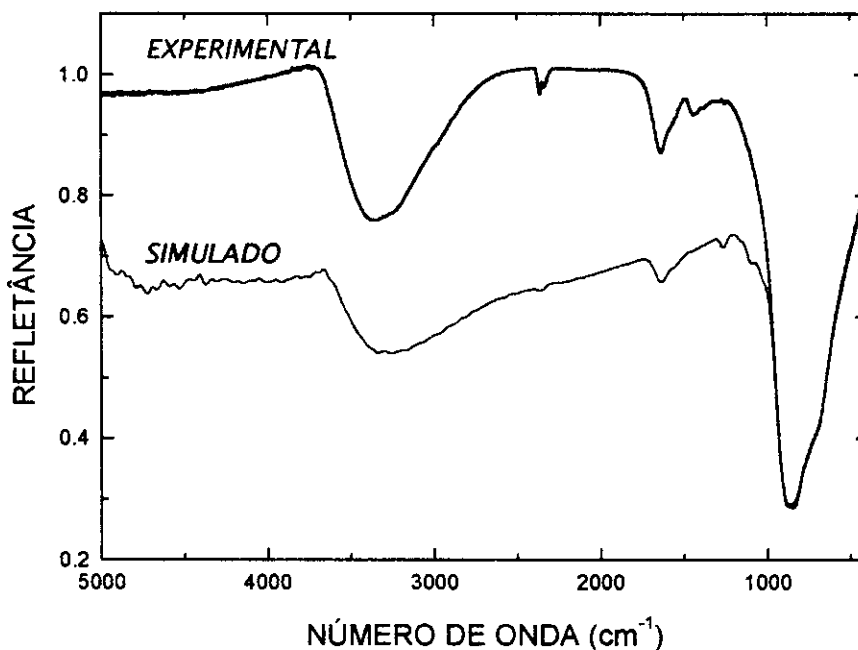
**Figura 4.18.** Índice de refração e coeficiente de absorção determinados, a partir do espectro da Fig. 4.17, usando as relações de Kramers-Krönig.

Conforme discutido acima, a refletância é mínima quando a função LO atinge seu valor máximo. Isto pode ser claramente verificado na Fig. 4.19, que mostra o espectro de um filme e a função LO determinada experimentalmente a partir do óxido de titânio. Desta maneira, a figura abaixo confirma a observação do efeito Berreman em nossas amostras.



**Figura 4.19.** Espectro de um filme ( $F_{Ar} = 5,0$  sccm,  $V_{bias} = 200$  V) e a função LO do óxido de titânio amorfo.

Uma vez conhecida a função LO, a equação que descreve o efeito Berreman (Eq. B11), permite simular o espectro de refletância de um filme em função de sua espessura ou do ângulo de incidência da radiação. A figura 4.20 mostra os espectros simulado e medido para um filme com  $0,45 \mu\text{m}$  de espessura. Como pode ser verificado, existe um excelente acordo na forma entre os espectros. Quantitativamente, existem diferenças que podem ser atribuídas ao fato da simulação ter sido realizada a partir das constantes ópticas de uma pastilha, que são certamente diferentes das constantes do filme. Comparando a região entre  $\sim 1100$  e  $5000 \text{ cm}^{-1}$  nos dois espectros pode-se verificar que a pastilha é opticamente mais densa que o filme pois a refletância, na região sem absorção, atinge valores mais altos no espectro experimental. Isto mostra que a radiação atravessa o material e atinge o substrato refletor com mais intensidade no caso do filme do que da pastilha.



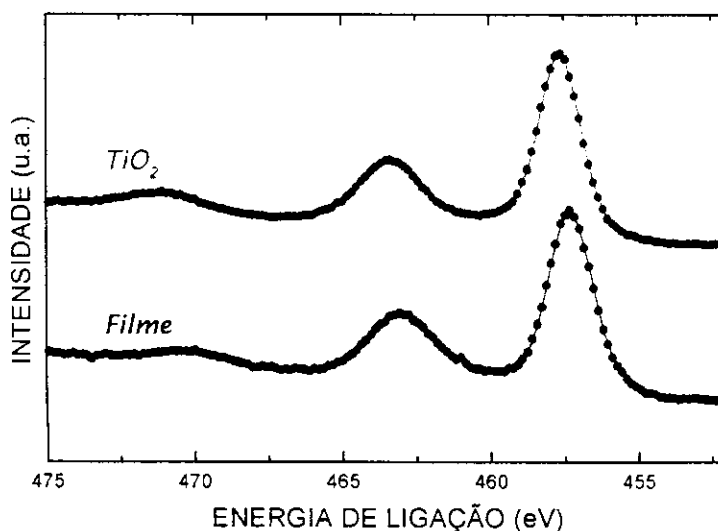
**Figura 4.20.** Espectros simulado e medido de um filme ( $F_{Ar} = 5,0 \text{ sccm}$ ,  $V_{bias} = 200 \text{ V}$ ) com  $0,45 \mu\text{m}$  de espessura.

Com a ajuda da figura 4.20 podemos então concluir que, apesar de uma pequena contaminação por carbonatos e água adsorvida (também presentes na pastilha), o filme é formado essencialmente por óxido de titânio amorfo.

Um outro aspecto interessante, relacionado à observação do efeito Berreman em nossos filmes, é que este efeito está relacionado ao modo longitudinal (Fig. B2, do apêndice B) de propagação de uma onda eletromagnética. Todavia, este modo de propagação apresenta significado físico apenas para estruturas cristalinas. Para sólidos amorfos, entretanto, seu significado é ainda incerto. Alguns autores [4.15-4.17] observaram o efeito Berreman em alguns tipos especiais de vidro. Em alguns casos, sua origem foi atribuída ao caráter parcialmente iônico de suas ligações químicas [4.18]. Como a ligação Ti-O é também parcialmente iônica, acreditamos que seja esta também a explicação para a observação do efeito em nossas amostras.

#### 4.3.1.2.2 - Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

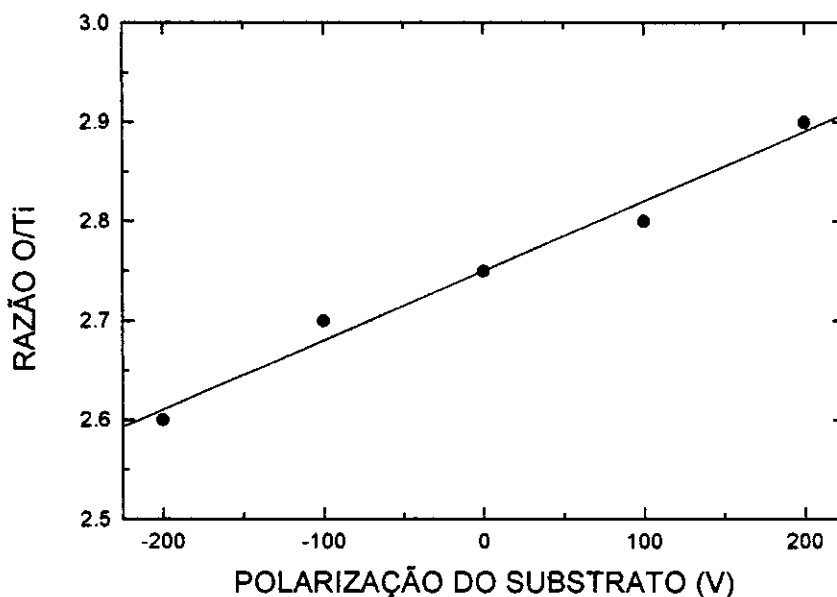
Uma outra demonstração da presença do óxido de titânio nos filmes foi dada por XPS. Isto pode ser visto na Fig. 4.21 que mostra os picos de titânio de um padrão de  $\text{TiO}_2$  e de um de nossos filmes. Como pode ser observado, os dois espectros são idênticos.



**Figura 4.21.** Espectros XPS do  $\text{TiO}_2$  e de um filme.  $F_{\text{Ar}} = 5,0$  sccm,  $V_{\text{bias}} = 200$  V.

A partir dos espectros XPS, foram determinadas as razões atômicas dos elementos químicos presentes nas amostras. Na figura 4.22 está mostrada a razão O/Ti e na figura 4.23 estão as razões O/C e Ti/C em função da tensão de polarização do substrato.

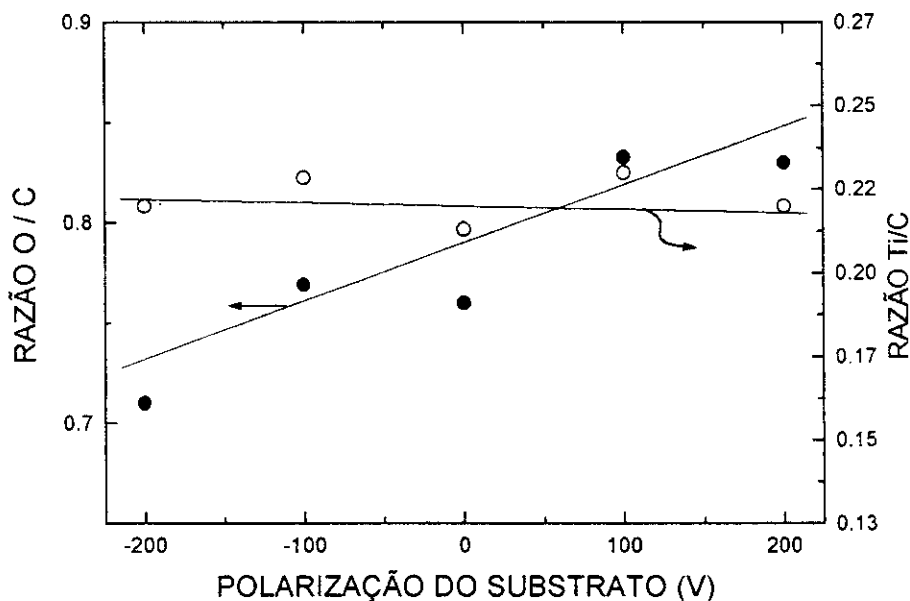
Como pode ser observado, as razões O/Ti e O/C aumentam à medida que a polarização do substrato se torna mais positiva. Como a razão Ti/C se mantém praticamente constante, constata-se que ocorre o aumento da proporção de oxigênio nos filmes quando  $V_{bias}$  se torna mais positiva. Este crescimento do teor de oxigênio nos filmes pode ser interpretado em termos do bombardeamento dos filmes por espécies energéticas do plasma.



**Figura 4.22.** Razão entre as proporções atômicas de oxigênio e titânio em função da polarização do substrato.

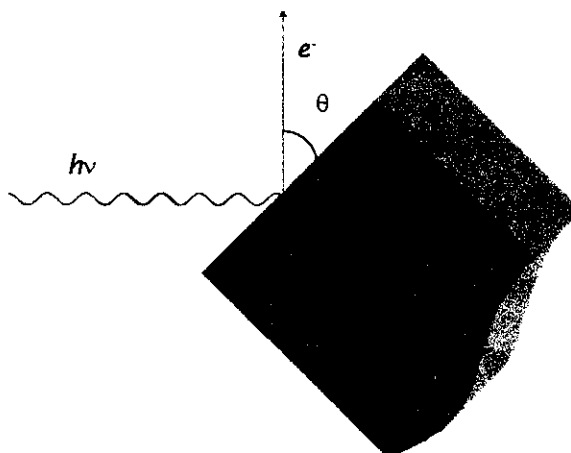
Quando a tensão de polarização se torna mais positiva, os filmes são mais intensamente bombardeados por elétrons, aumentando assim o grau de fragmentação molecular. Desta maneira, ocorre uma maior formação de radicais livres e, conseqüentemente, uma maior incorporação de água aos filmes quando eles são expostos à atmosfera.





**Figura 4.23.** Razões entre as proporções atômicas O/C e Ti/C em função da polarização do substrato.

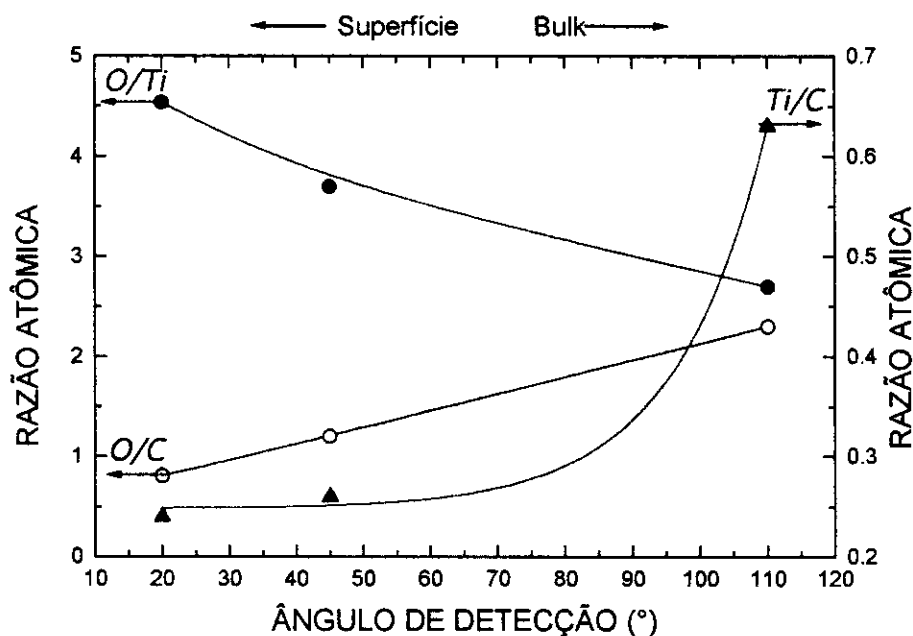
Embora XPS seja uma técnica bastante poderosa, ela é sensível apenas a espécies nas primeiras camadas atômicas da amostra. Tipicamente, para o caso de óxidos a profundidade analisável varia entre 15 e 40 Å enquanto para polímeros, ela não ultrapassa a 100 Å. Todavia, para um mesmo material e uma mesma energia, o livre caminho médio dos fotoelétrons é constante. Graças a isto, variando-se o ângulo de incidência do raio-X ou, equivalentemente, o ângulo  $\theta$  (conforme definido na Fig. 4.24) de detecção dos elétrons emitidos, pode-se analisar diferentes profundidades da amostra. Quando  $\theta$  é pequeno, a medida é mais sensível a espécies superficiais e em ângulos maiores, são detectadas as espécies mais profundas. Por exemplo, para 45° e 110°, as profundidades medidas serão, respectivamente, 2,07 e 2,74 vezes maiores que a medida com  $\theta = 20^\circ$ . Usando mais este recurso de XPS, um filme foi medido em três ângulos de detecção (20°, 45° e 110°) e assim verificamos se sua composição era uniforme ao longo da profundidade.



**Figura 4.24.** Definição do ângulo de coleta dos elétrons em uma medida XPS.

Na Fig. 4.25, estão mostrados os comportamentos das razões Ti/C, O/Ti e O/C em função de  $\theta$ . Como se observa a partir desta figura, nas camadas mais superficiais, a razão O/Ti é aproximadamente 4,6. Como o titânio é tetravalente, isto indica a existência de oxigênio não ligado ao metal e é mais um indício da adsorção de água na superfície do filme. Além disto, pode ser observado que as razões Ti/C e O/C aumentam com o aumento de  $\theta$ , demonstrando que a proporção de carbono é menor nas camadas mais profundas do filme. Se consideramos que a profundidade máxima medida seja 50 Å (para  $\theta=110^\circ$ ), então, a diferença entre as profundidades analisadas com  $\theta = 20^\circ$  e  $\theta = 110^\circ$  será de cerca de 36 Å. Entretanto, apesar de um deslocamento minúsculo com relação à superfície, verifica-se que a proporção de carbono diminui cerca de três vezes e a razão O/Ti se reduz praticamente à metade do valor medido mais próximo à superfície. A razão para este gradiente de concentração de carbono talvez seja o fato do monômero continuar fluindo, por alguns segundos (até que a válvula do seu reservatório fosse fechada), mesmo após o plasma ter sido extinguido. Nestes poucos segundos é possível que centenas de monocamadas de TiPT adsorvam ao substrato sem, entretanto, serem fragmentadas por espécies do plasma. É interessante observar que o fato das razões Ti/C e O/C serem aproximadamente três vezes

maiores que as observadas na molécula original (0,08 e 0,33, respectivamente), indica que ocorreu algum tipo de reação entre as moléculas adsorvidas na ausência do plasma e espécies (provavelmente radicais livres e outras espécies reativas com meia-vidas longas) do filme. Por outro lado, o decréscimo da razão O/Ti possivelmente é devido a uma menor densidade (ou à inexistência) de radicais livres (que funcionariam como “absorvedores” de oxigênio atmosférico) nas camadas mais internas. Isto pode ser uma consequência da exposição destas camadas ao plasma, resultando assim, na reação entre os radicais e espécies reativas da descarga.



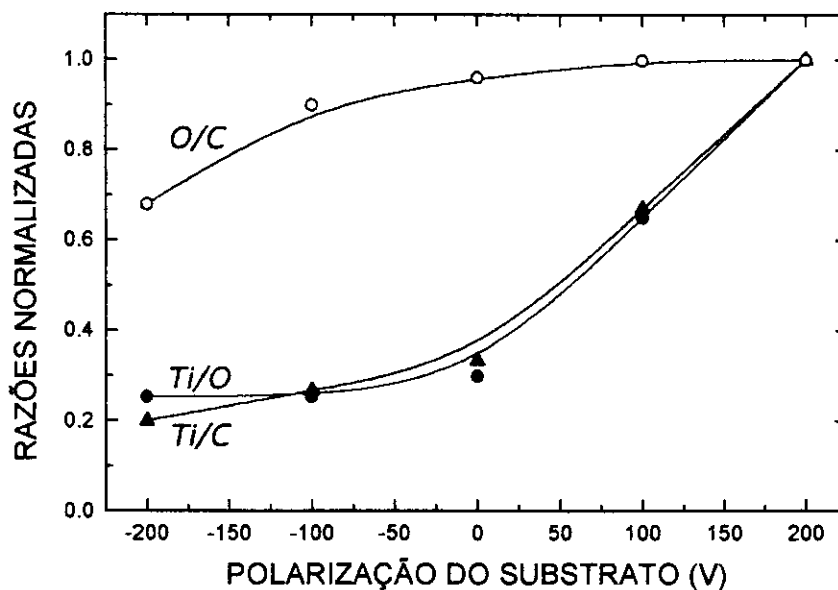
**Figura 4.25.** Variação das razões atômicas em função do ângulo de detecção dos fotoelétrons. Filme depositado com FAR = 5,0 sccm,  $V_{bias} = 200$  V.

#### 4.3.1.2.3 - Espectroscopia de Retro-espalhamento Rutherford (RBS).

Na Fig. 4.26 são mostradas as razões Ti/O, Ti/C e O/C nos filmes em função da polarização do substrato. Devido a problemas de instabilidade do feixe quando estas amostras foram medidas, são apresentadas razões normalizadas e não absolutas.

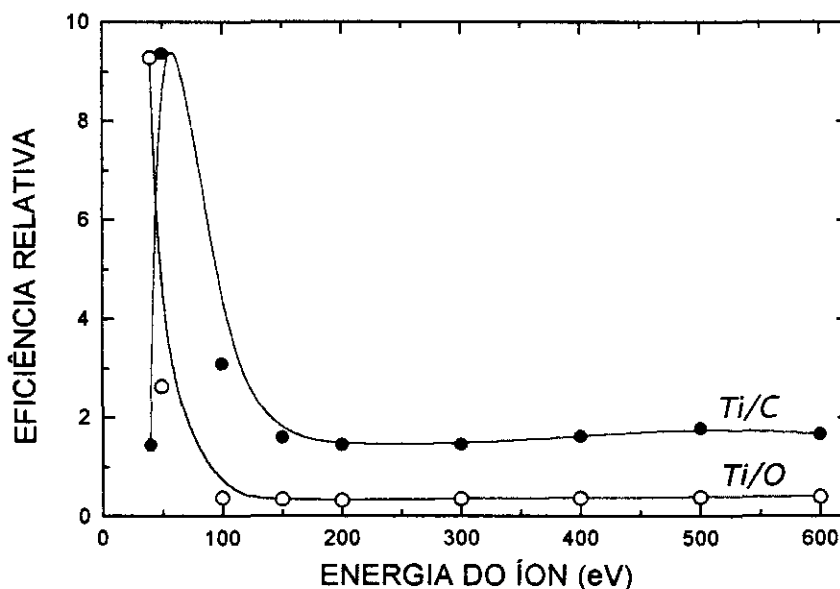
Nesta figura, pode-se observar que as três razões aumentam à medida que  $V_{bias}$  se

torna mais positiva. Uma possível justificativa para estes crescimentos seria a diminuição da proporção de carbono e o aumento do teor de titânio. Isto pode ser devido a dois fatores: a) à medida que a polarização se torna mais positiva, o filme é bombardeado mais intensamente por elétrons resultando em uma maior fragmentação molecular (ou em uma maior fração de moléculas fragmentadas). Desta maneira, como, entre todas as ligações químicas presentes no monômero, a Ti-O é a mais estável, ela permaneceria no filme enquanto outras como C-H e C-O seriam mais facilmente rompidas formando, eventualmente, produtos voláteis (H, CO e CO<sub>2</sub>, por exemplo). b) Uma segunda explicação seria o *sputtering* causado pelo impacto de íons de argônio. Como a eficiência do *sputtering* depende, entre outras coisas, da massa do átomo alvo, diferentes elementos serão removidos com diferentes eficiências. Isto pode ser claramente observado na Fig. 4.27, que mostra as razões entre as eficiências de *sputtering* para titânio, carbono e oxigênio. Estas eficiências foram determinadas usando o programa TRIM (*TRansport of Ions in Matter*) [4.19] e considerando a incidência normal de íons de argônio em um filme com 0,5 µm de espessura e com composição média entre as observadas em diferentes amostras.



**Figura 4.26.** Razões atômicas normalizadas determinadas por RBS em função da polarização do substrato.

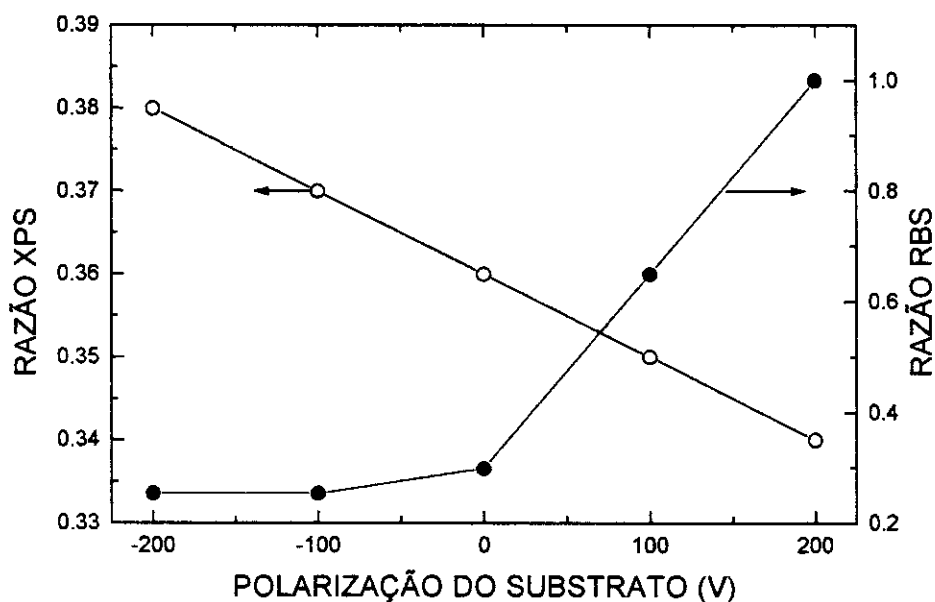
Em função da complexidade deste tipo de cálculo e das considerações que foram feitas, os valores numéricos não são muito precisos. Entretanto, estas curvas são interessantes porque mostram que, em um dado intervalo de energia (na figura, entre 40 e 150 eV), ocorre uma remoção intensa do titânio. Esta remoção preferencial de titânio não ocorre quando os filmes depositados em polarizações positivas pois o impacto de elétrons não causa o *sputtering* do material.



**Figura 4.27.** Razões entre as eficiências de *sputtering* para titânio carbono e oxigênio em função da energia dos íons incidentes.

Neste ponto, é interessante compararmos alguns resultados obtidos por XPS e RBS. Na figura 4.28 são comparadas as razões Ti/O obtidas pelas duas técnicas. Como pode ser observado, estas razões apresentam comportamentos opostos com relação a  $V_{bias}$ . Enquanto a razão determinada por XPS diminui cerca de 10% (de 0,38 para 0,34), a razão obtida por RBS aumenta cerca de três vezes quando  $V_{bias}$  variou de  $-200$  até  $200$  V. A explicação para esta discrepância é imediata. Como RBS é uma técnica "volumétrica", as razões médias que ela fornece dependem apenas fracamente da superfície do material. Assim, a Fig. 4.28 é mais um forte indício da presença de água adsorvida no filme. Como esta água se concentra

na superfície, sua quantidade praticamente determina a proporção de oxigênio medida por XPS mas tem muito pouca influência sobre os espectros RBS. Finalmente, é importante notar que, embora as tendências na Fig. 4.28 sejam opostas, combinadas elas reforçam as suposições feitas anteriormente para explicar o aumento da proporção de titânio com o aumento de  $V_{bias}$  e da adsorção de vapor d'água na superfície do filme. Apenas lembrando, o comportamento das duas razões abaixo se deve ao aumento da fragmentação do monômero à medida que a polarização se torna mais positiva e ao *sputtering* que, em valores negativos de  $V_{bias}$ , remove preferencialmente o titânio do filme. Com o monômero mais fragmentado, aumentam as taxas de reações entre carbono e oxigênio que podem resultar na formação de produtos voláteis (aumentando assim a proporção de titânio) e também a taxa de recombinação de radicais no filme (o que reduz a adsorção d'água).



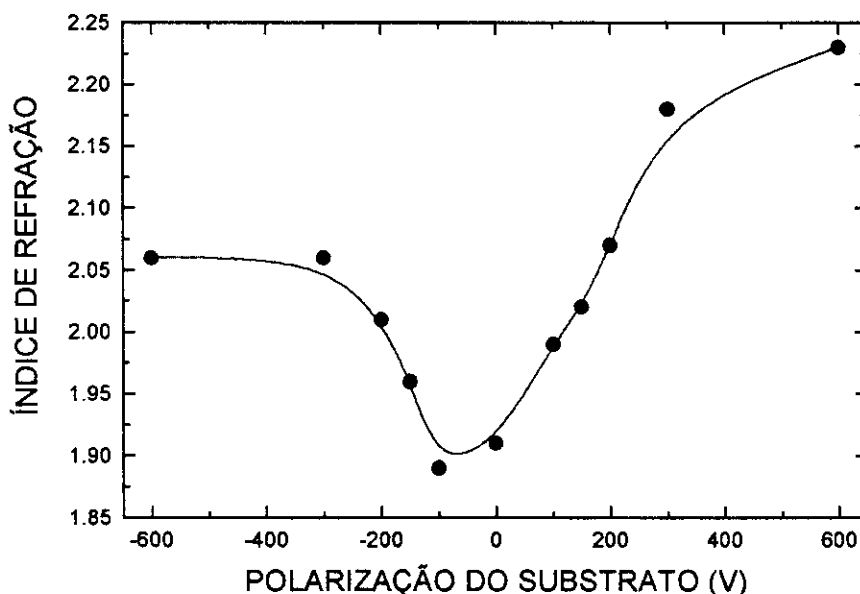
**Figura 4.28.** Comparação entre as razões Ti/O determinadas por XPS e RBS para diferentes tensões de polarização do substrato.

### 4.3.1.3 - Propriedades Ópticas.

#### 4.3.1.3.1 - Índice de Refração.

A variação do índice de refração,  $n$ , dos filmes em função da polarização do substrato é mostrada na figura 4.29 para o comprimento de onda de 360 nm (3,5 eV).

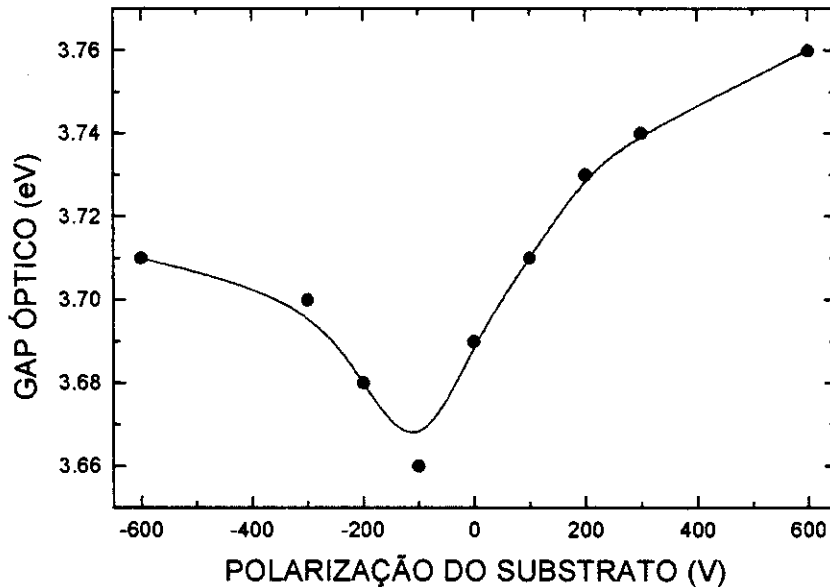
Como pode ser verificado na figura,  $n$  se mantém constante e igual a 2,06 para polarizações entre  $-600$  e  $-300$  V. A partir deste último valor de  $V_{bias}$ , o índice decresce atingindo seu valor mínimo (1,89) em  $-100$  V. Para polarizações entre  $-100$  e  $600$  V,  $n$  cresce continuamente chegando a 2,23 em  $V_{bias} = 600$  V. A queda observada entre  $-300$  e  $-100$  V pode ser atribuída ao *sputtering* preferencial do titânio, conforme discutido anteriormente. Da mesma forma, o crescimento de  $n$  para polarizações positivas é consequência da maior proporção de titânio nestes filmes, como verificado por XPS e RBS.



**Figura 4.29.** Índice de refração dos filmes em função da polarização do substrato.

A figura 4.30 mostra o comportamento do gap óptico,  $E_{04}$ , definido como a energia da radiação para a qual o coeficiente de absorção é  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [4.20], em função de  $V_{bias}$ . Como pode ser observado, a variação de  $E_{04}$  com  $V_{bias}$  é idêntico ao observado no índice de

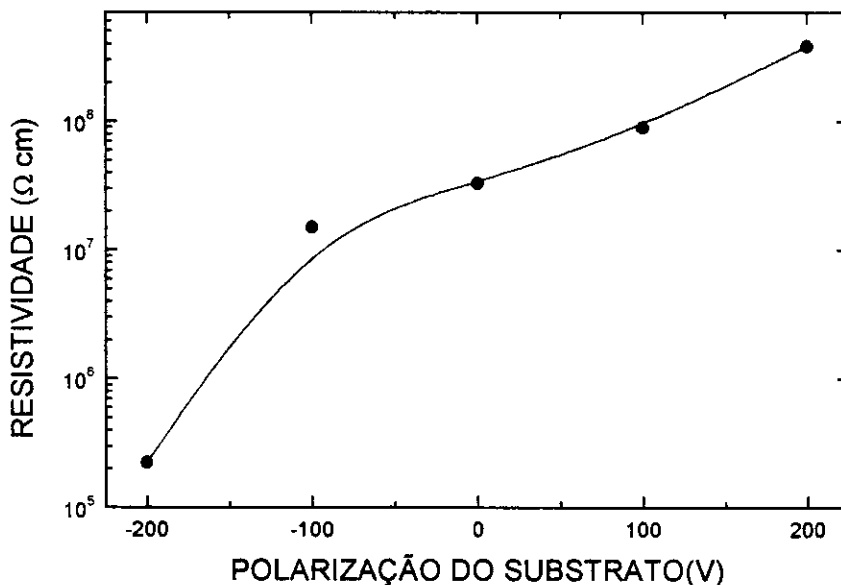
refração. Mais uma vez, a variação observada pode ser atribuída à variação da proporção de titânio nas amostras. Para qualquer polarização, o valor de  $E_{04}$  obtido é consideravelmente maior que valores citados na literatura. Meng *et al.* [4.21], por exemplo, obtiveram valores entre 3,3 e 3,4 eV para filmes depositados por *magnetron sputtering*. Zhang *et al.* [4.22] e Xu *et al.* [4.23] usando *spray pirólise* obtiveram 3,3 e 3,4 eV, respectivamente. Esta maior transparência de nossas amostras talvez seja um indicativo de que tenhamos produzido filmes mais uniformes (ou menos rugosos) pois superfícies mais regulares espalham menos luz e, conseqüentemente, são mais transparentes.



**Figura 4.30.** Gap óptico dos filmes em função da polarização do substrato.

A figura 4.31 mostra a resistividade elétrica,  $\rho$ , dos filmes depositados em diferentes polarizações do substrato. Observa-se que quando  $V_{bias}$  foi variada entre  $-200$  e  $200$  V,  $\rho$  aumentou mais de três ordens de grandeza, variando de  $2,5 \times 10^5$  até  $3,9 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ . Este crescimento está de acordo com o comportamento observado para o gap óptico dos filmes neste intervalo de  $V_{bias}$ .





**Figura 4.31.** Resistividade elétrica dos filmes em função da polarização do substrato.

A variação da dureza Vickers dos filmes,  $H_v$ , em função de  $V_{bias}$  é mostrada na Fig. 4.32. Pelo gráfico observa-se que os filmes depositados em polarizações mais positivas são mais duros, chegando a cerca de 7,2 GPa para  $V_{bias} = 200$  V. Este endurecimento pode estar associado à maior proporção de titânio, conferindo ao filme um caráter mais de óxido do que de polímero. Para que se possa avaliar quão duros são estes filmes, tipicamente a dureza de filmes depositados a plasma varia entre 0,1 e 1,5 GPa [4.24], do aço inox entre 2 e 3 GPa e do aço ferramenta (martensítico) entre 5 e 12 GPa [4.25].

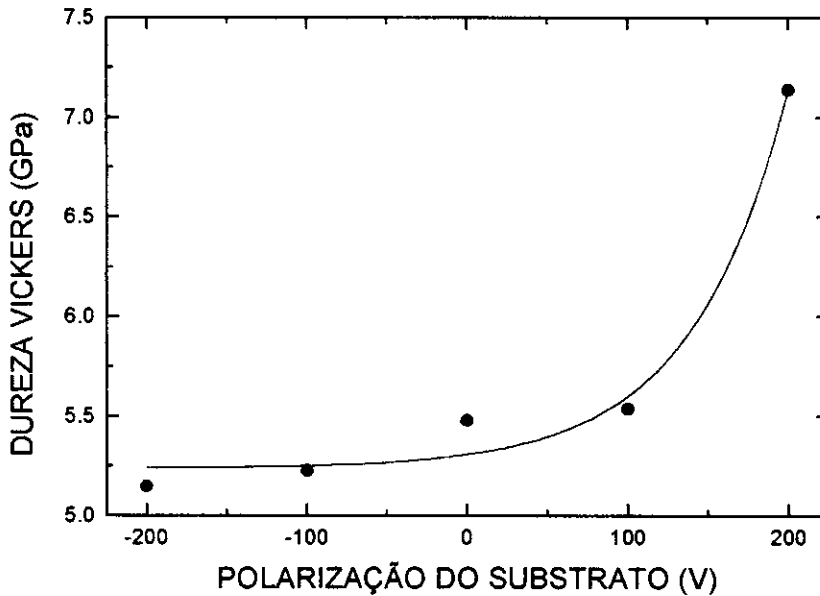


Figura 4.32. Dureza dos filmes em função da polarização do substrato.

#### 4.3.2 - Influência da Variação da Temperatura do Substrato

A seguir serão apresentados os resultados obtidos a partir de filmes depositados em diferentes temperaturas do substrato. Os demais parâmetros, que foram mantidos constantes, nas diferentes deposições são listados na Tab. 4.4.

Tab. 4.4. Parâmetros constantes das deposições

Pressão Parcial de TiPT	6 $\mu$ bar (4,0%)
Pressão Parcial de He	43 $\mu$ bar (28,9%)
Pressão Parcial de Ar	100 $\mu$ bar (67,1%)
Polarização do Substrato	200 V
Tempo de Deposição	60 min.
Potência	170 W

### 4.3.2.1 - Taxa de Deposição.

A figura 4.33 mostra a taxa de deposição em função da temperatura do substrato,  $T_s$ . Como pode ser visto,  $R_{dep}$  aumentou cerca de cinco vezes quando a temperatura foi variada entre 35° e 290°C. Este comportamento pode ser interpretado com base em dois fatos. Temperaturas maiores do substrato contribuem para uma maior fragmentação do monômero e, também, aumentam a reatividade das espécies já depositadas.

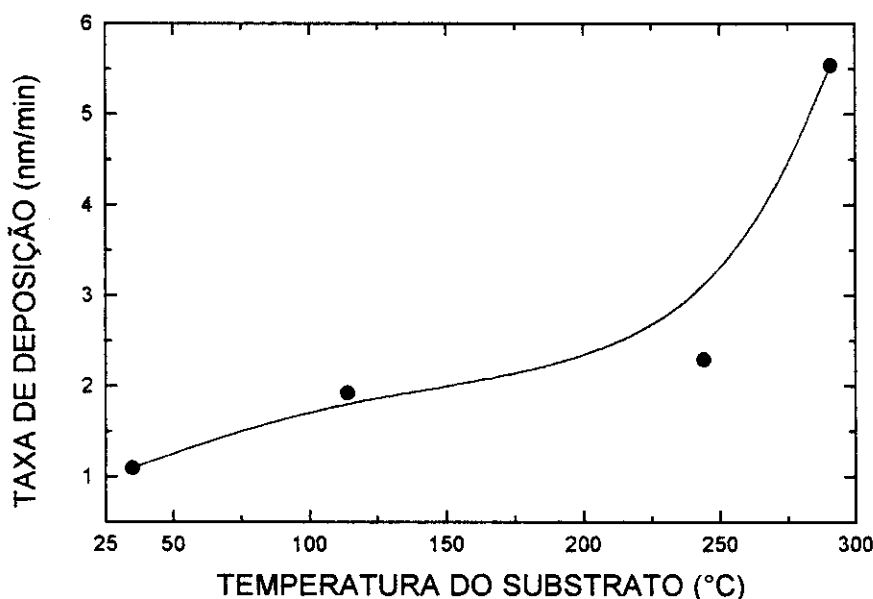
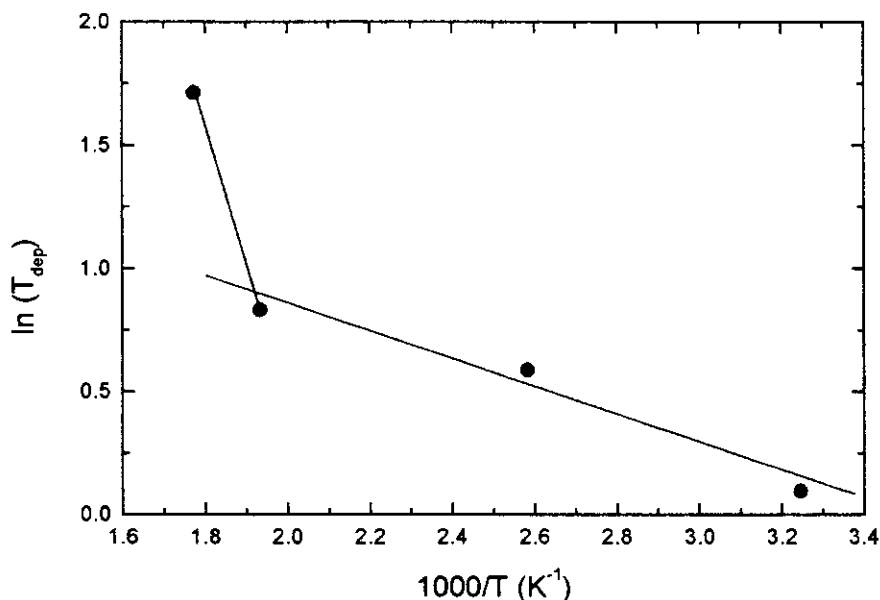


Figura 4.33. Taxa de deposição em função da temperatura do substrato.

Um resultado interessante surge quando se traça um *plot de Arrhenius* [4.26-4.28] da taxa de deposição em função de  $T_s$ . Isto é mostrado na Fig. 4.34. Como pode ser observado, o resultado obtido indica dois regimes de deposição. Um para temperaturas próximas à 300°C, com energia de ativação de 55 kJ/mol, e outro para temperaturas entre a ambiente e ~250°C, com energia de ativação de 5,6 kJ/mol. Este último valor é cerca de quatro vezes menor que o verificado na deposição de filmes de óxido de titânio pelo método CVD (*Chemical Vapor Deposition*) convencional [4.29]. Williams e Hess [4.30], usando plasmas de  $TiCl_4$  e oxigênio, reportaram ter obtido energias cerca de seis vezes menor que as verificadas

por CVD. O valor menor de energia de ativação, devido ao efeito do plasma, é o que permite a obtenção de taxas de deposição significativas, mesmo em temperaturas do substrato reduzidas.



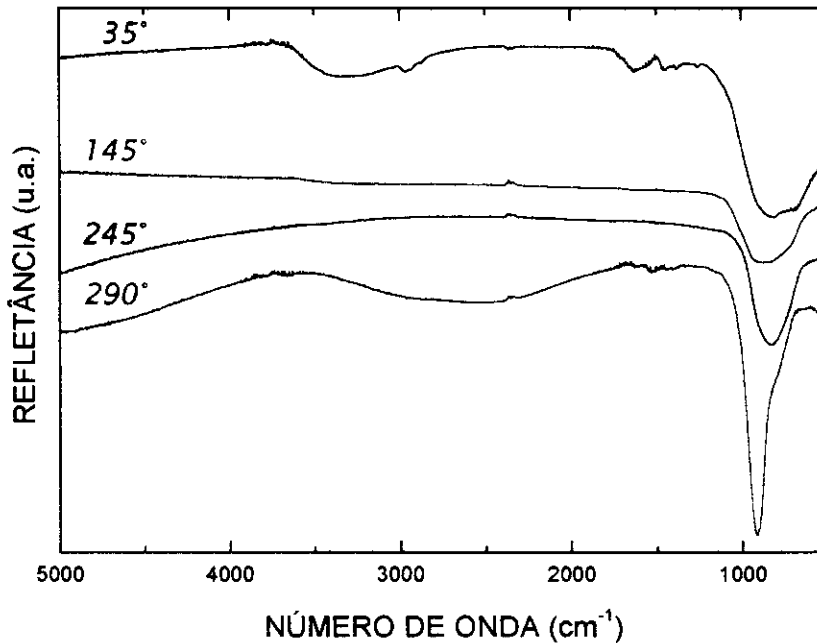
**Figura 4.34.** Plot de Arrhenius da taxa de deposição.

#### **4.3.2.2 - Caracterização da Estrutura Molecular e Composição Química.**

##### **4.3.2.2.1 - Espectroscopia no Infravermelho.**

Os espectros IRRAS dos filmes depositados com diferentes temperaturas do substrato são mostrados na Fig. 4.35. As principais absorções observadas são as mesmas presentes nos espectros dos filmes depositados em diferentes valores de  $V_{\text{bias}}$ , conforme discutido na seção 4.3.1.2.1. Entretanto, dois aspectos são particularmente importantes. Um deles, é o desaparecimento da absorção devida à ligação O-H. Este fato é mais uma confirmação para a hipótese desta absorção ser devida a água adsorvida. Nestes filmes, o vapor d'água residual na câmara não pode adsorver sobre os filmes porque estes estão a temperaturas muito maiores que a de ebulição da água (neste caso, muito menor que 100 °C pois a pressão no reator é muito menor que a atmosférica). Com isto, a pressão de vapor da água

eventualmente adsorvida durante a deposição seria muito alta. Além disto, com temperaturas elevadas a mobilidade das espécies depositadas é grande, o que aumenta a taxa de recombinação entre estas espécies. Com isto, a densidade de radicais livres pós plasma (os principais responsáveis pela absorção d'água) é intensamente reduzida.



**Figura 4.35.** Espectros IRRAS de filmes depositados com diferentes temperaturas do substrato. Ângulo de incidência  $70^\circ$ , polarização  $p$ .

Um outro aspecto interessante é o estreitamento da banda em  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento Ti-O) à medida que  $T_s$  aumenta. Este estreitamento, que se deve à mudança do ambiente químico no qual a ligação se encontra, pode ser atribuído à redução da contaminação, por carbono e água, do filme [4.3] ou à diminuição do caráter amorfo do material. É interessante notar que com IRRAS pode-se observar diferenças estruturais mesmo entre os filmes depositados com temperaturas de  $35^\circ$  e  $145^\circ\text{C}$ . Por outro lado, segundo os resultados obtidos com difração de raios-X, mostrados na Fig. 4.36, os filmes depositados com temperaturas menores que  $290^\circ\text{C}$  não apresentam nenhuma diferença estrutural. São todos o mesmo material amorfo. Na Fig. 4.36, o pico em  $38,64^\circ$  é devido ao alumínio do substrato

enquanto o pico em  $25,54^\circ$  é atribuído a anatase [4.31]. A obtenção de anatase com temperaturas em torno de  $300^\circ\text{C}$  é algo interessante. Lee *et al.* [4.3] reportaram que mesmo os filmes depositados a  $400^\circ\text{C}$  eram amorfos. Kagami *et al.* [4.32] relataram que esta forma cristalina só foi observada, em filmes depositados por RPACVD (*Remote Plasma Assisted CVD*), após tratamentos com temperaturas superiores a  $500^\circ\text{C}$  e com duração superior a 15 minutos. Kim *et al.* [4.33] só obtiveram anatase em filmes tratados, por RTA (*Rapid Thermal Annealing*), a mais de  $600^\circ\text{C}$ .

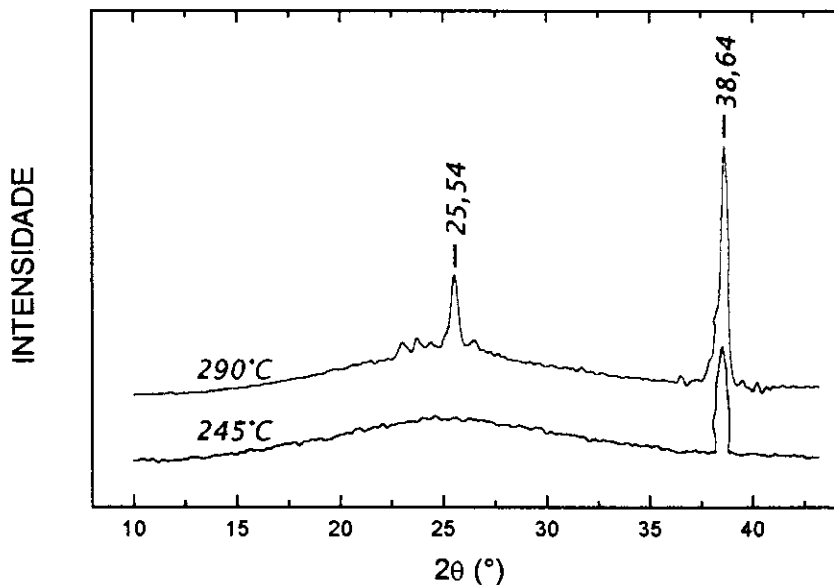


Figura 4.36. Espectros de difração de raios-X de filmes depositados com  $T_s$  igual a  $290^\circ$  e  $245^\circ\text{C}$ .

Estes resultados demonstram uma característica notável de IRRAS, que é sua sensibilidade a estruturas com ordens de mais curto alcance que as detectáveis por XRD.

Na Fig. 4.37 estão mostradas as variações das razões atômicas normalizadas, determinadas por RBS, em função da variação da temperatura do substrato. Como pode ser verificado, as razões Ti/C e Ti/O praticamente não se alteram para temperaturas menores que  $250^\circ\text{C}$ . por outro lado, observa-se um decréscimo na razão O/C quando a temperatura foi variada entre  $35^\circ$  e  $250^\circ\text{C}$ . Esta queda, combinada com o desaparecimento da banda O-H

nos espectros IRRAS, sugerem a diminuição da proporção de oxigênio nos filmes depositados neste intervalo de temperatura. Esta diminuição pode ser atribuída a uma menor adsorção de água.

Outro fato interessante na Fig. 4.37 é o crescimento abrupto das três razões quando  $T_s$  aumentou de 250° para 290°C. Este comportamento pode ser devido à diminuição das proporções de carbono e, em menor intensidade, de oxigênio. Com o aumento da temperatura, aumenta a taxa de reação das espécies químicas. Com isto, pode aumentar enormemente, por exemplo, a taxa de formação espécies voláteis que deixam o filme em direção à fase gasosa (o plasma). Além deste mecanismo de perda de carbono e oxigênio, acima de um dado valor crítico de temperatura (no nosso caso, entre 250° e 290°C) inicia-se a cristalização do óxido (que se transforma em  $TiO_2$ ). Desta maneira, deixam de existir defeitos na estrutura do material, que funcionariam como "ancoradouros" para espécies contendo carbono.

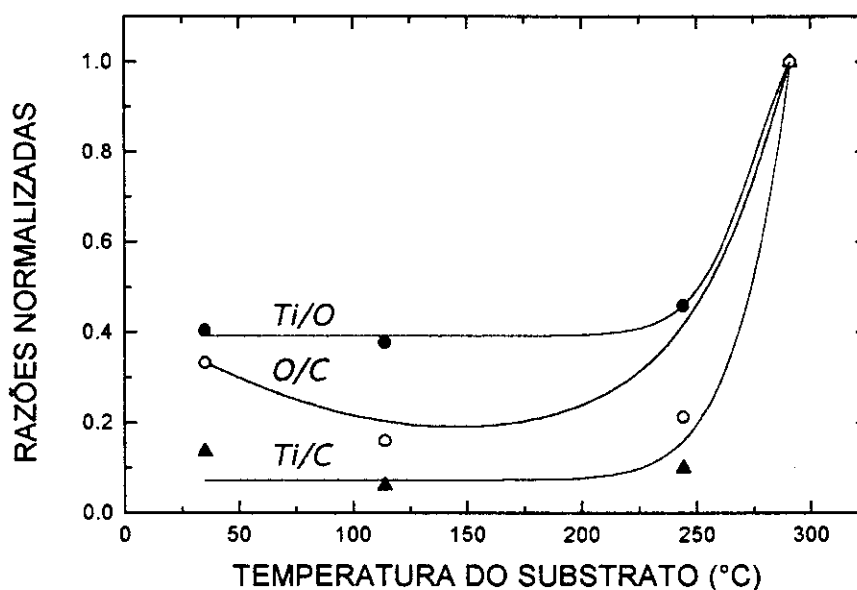
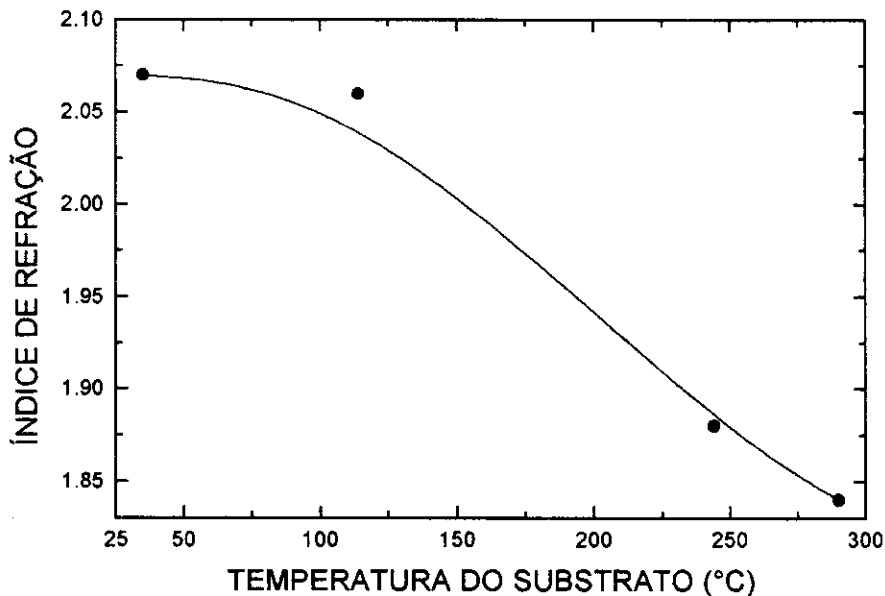


Figura 4.37. Razões atômicas determinadas por RBS para filmes depositados em diferentes  $T_s$ .

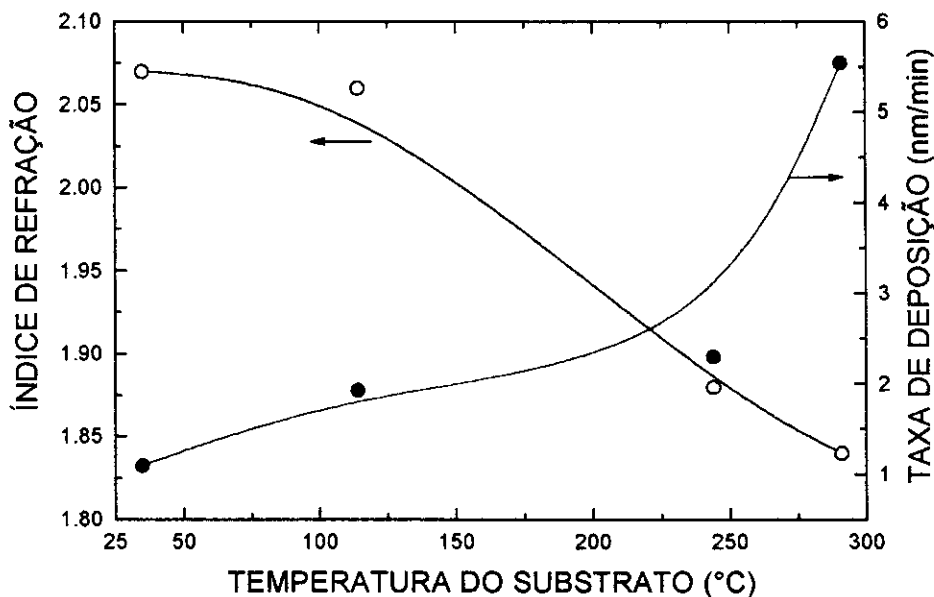
A variação do índice de refração em função de  $T_s$  está mostrada na figura 4.38. Como pode ser observado, quando  $T_s$  aumentou de 35° para 290°C,  $n$  caiu de 2,07 para 1,84.



**Figura 4.38.** Índice de refração dos filmes em função de  $T_s$ .

A comparação entre os comportamentos da taxa de deposição e do índice de refração em função de  $T_s$  é feita na Fig. 4.39. Como pode ser visto, as duas grandezas apresentam comportamentos inversos. Isto é compatível com uma possível diminuição da densidade dos filmes com o aumento da temperatura do substrato.





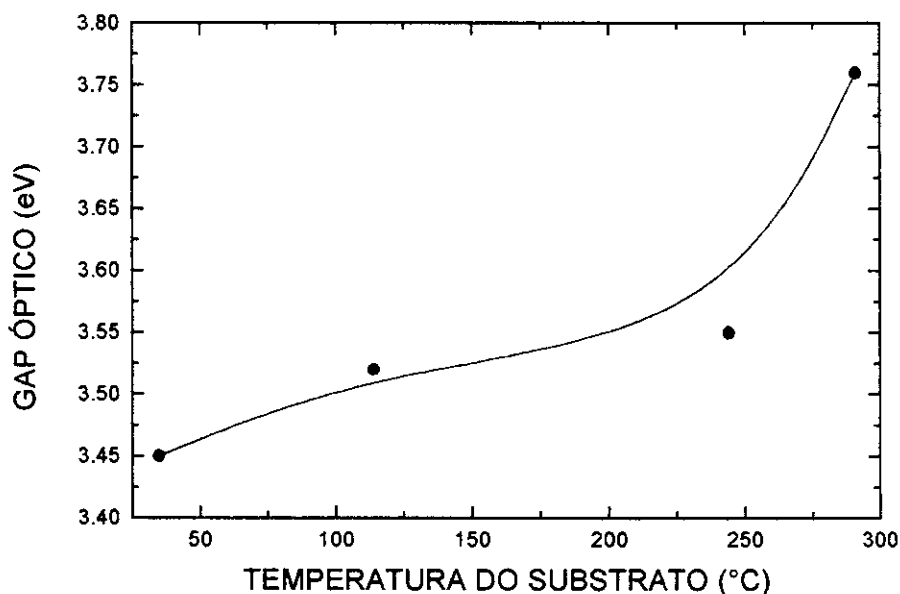
**Figura 4.39.** Comparação entre o índice de refração e a taxa de deposição dos filmes em função de  $T_s$ .

A figura 4.40 mostra o gap óptico dos filmes em função de  $T_s$ . Observa-se nesta figura que  $E_{04}$  cresce com o aumento de  $T_s$ . Este aumento na transparência dos filmes pode ser atribuído a dois fatores: a redução na proporção de carbono (que faz com que o filme se torne mais semelhante ao óxido) e também, com a maior mobilidade das espécies adsorvidas, os filmes depositados em temperaturas maiores são mais uniformes. Esta maior uniformidade reduz a intensidade de luz espalhada por defeitos (grãos, por exemplo) na superfície do filme, aumentando assim sua transparência.

Se admitirmos que os defeitos sejam muito menores que o comprimento de onda,  $\lambda$ , da radiação incidente, o espalhamento pelo filme pode ser considerado do tipo *Rayleigh*. Neste caso, o coeficiente de extinção,  $k$ , do material pode ser escrito como [4.34],

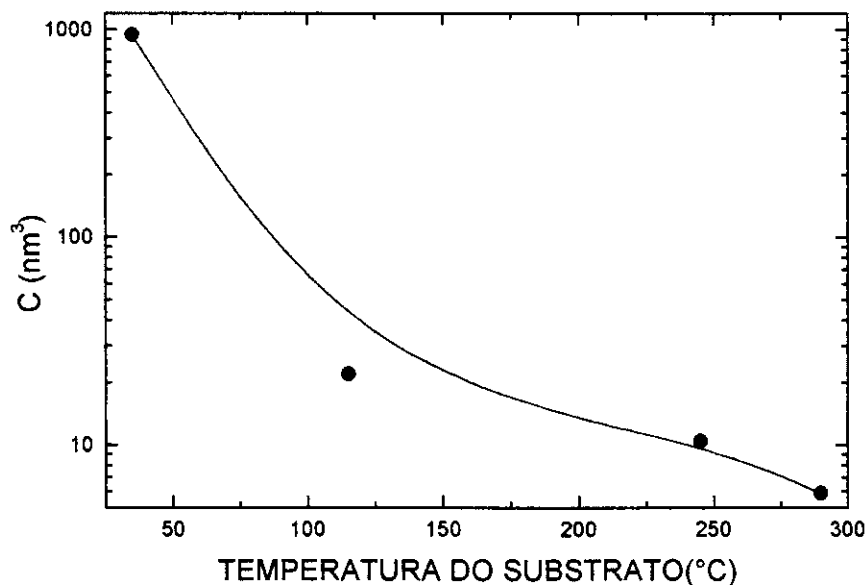
$$k = \frac{C}{4\pi\lambda^3} \quad (4.1)$$

onde  $C$  é um parâmetro proporcional à concentração de centros espalhadores.



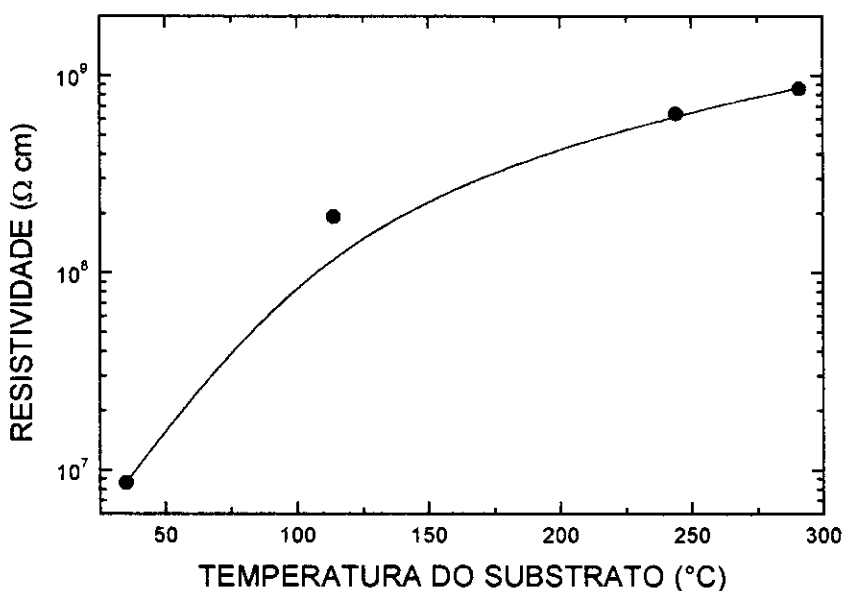
**Figura 4.40.** Gap óptico em função da temperatura do substrato.

Ajustando-se a curva descrita pela Eq. 4.1 às curvas experimentais do coeficiente de extinção em função de  $\lambda$ , pode-se então determinar o parâmetro C. Isto foi feito e o resultado se encontra mostrado na figura 4.41. Com a ajuda desta figura verifica-se que com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da densidade de centros espalhadores ou, equivalentemente, os filmes se tornam mais uniformes.



**Figura 4.41.** Parâmetro C em função da temperatura do substrato.

Na figura 4.42 podemos observar a influência da variação de  $T_s$  sobre a resistividade elétrica a temperatura ambiente dos filmes. Como se pode ver, a resistividade aumenta com o aumento de  $T_s$ . Uma variação de cerca de  $250^\circ\text{C}$ , resultou em um aumento de cerca de duas ordens de grandeza na resistividade. Ela variou de  $7,9 \times 10^6$  para  $8,6 \times 10^8 \Omega\text{cm}$  quando  $T_s$  variou de  $35^\circ$  até  $290^\circ\text{C}$ . A principal razão para este aumento da resistividade pode ser a redução da proporção de carbono nos filmes, conforme discutido anteriormente.



**Figura 4.42.** Resistividade elétrica a temperatura ambiente de filmes depositados em diferentes temperaturas do substrato.

## 4.4 - Plasmas de Misturas de TiPT, He e O<sub>2</sub>.

### 4.4.1 - Influência da Variação da Tensão de Polarização do Substrato

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos com filmes depositados em plasmas de oxigênio, com diferentes tensões de polarização do substrato. Os demais parâmetros da descarga, que foram mantidos constantes, são listados na Tab. 4.5.

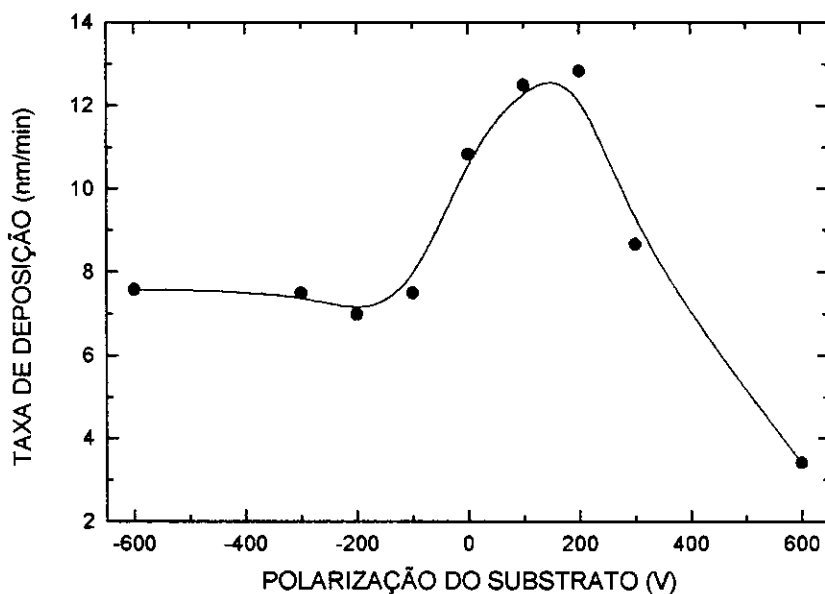
**Tab. 4.5. Parâmetros constantes nas deposições.**

Pressão Parcial de TiPT	6 $\mu$ bar (4,5%)
Pressão Parcial de He	43 $\mu$ bar (32,1%)
Pressão Parcial de O <sub>2</sub>	85 $\mu$ bar (63,4%)
Temperatura do Substrato	<35°C
Tempo de Deposição	60 min.
Potência	170 W

#### 4.4.1.1 - Taxa de Deposição.

A taxa de deposição em função da tensão de polarização para os filmes depositados em plasmas de oxigênio é mostrada na Fig. 4.43. Observa-se que  $R_{dep}$  é praticamente constante e igual a  $\sim 7,5$  nm/min para  $V_{bias}$  no intervalo entre  $-600$  e  $-100$  V. À medida que a polarização se torna positiva,  $R_{dep}$  cresce atingindo um valor máximo de cerca de 13 nm/min para  $V_{bias} = 200$  V. Para polarizações maiores que este último valor, a taxa de deposição diminui atingindo seu valor mínimo ( $\sim 3,5$  nm/min) em 600V.

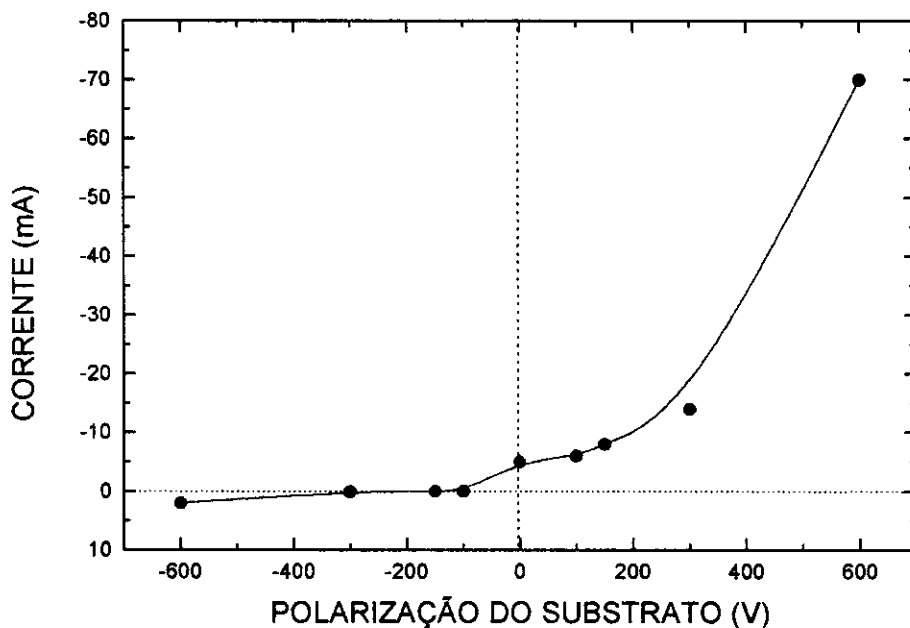
A constância em  $R_{dep}$ , para polarizações negativas, pode ser explicado em termos da corrente (neste caso devida principalmente a íons positivos) do plasma para a terra, através do porta-substratos,  $I_s$ .



**Figura 4.43.** Taxa de deposição em função de  $V_{bias}$ .

Como pode ser visto na figura 4.44, que mostra  $I_s$  em função de  $V_{bias}$ , para polarizações negativas a corrente varia muito pouco com a tensão de polarização. Por outro lado,  $I_s$  aumenta rapidamente com  $V_{bias}$  quando esta é positiva. Este comportamento diferente da corrente para tensões positivas e negativas se deve à diferença entre as massas das diferentes espécies responsáveis pela corrente. Como os íons positivos são muito mais pesados que os elétrons, a corrente iônica é muito menor que a eletrônica. A pequena variação observada com a modificação da tensão na região com  $V_{bias} < 0$  se deve a uma tendência de saturação da corrente, devido à blindagem do potencial aplicado, provocada pelos íons que colidiram com o substrato.

Desta maneira, a fragmentação do monômero é pequena e praticamente independente da polarização nas situações onde  $V_{bias}$  é negativo. Além disto, o filme já formado é bombardeado por íons  $O^+$  que podem provocar ablação (por *etching*) do material depositado.



**Figura 4.44.** Corrente através do porta-substratos em função da tensão de polarização.

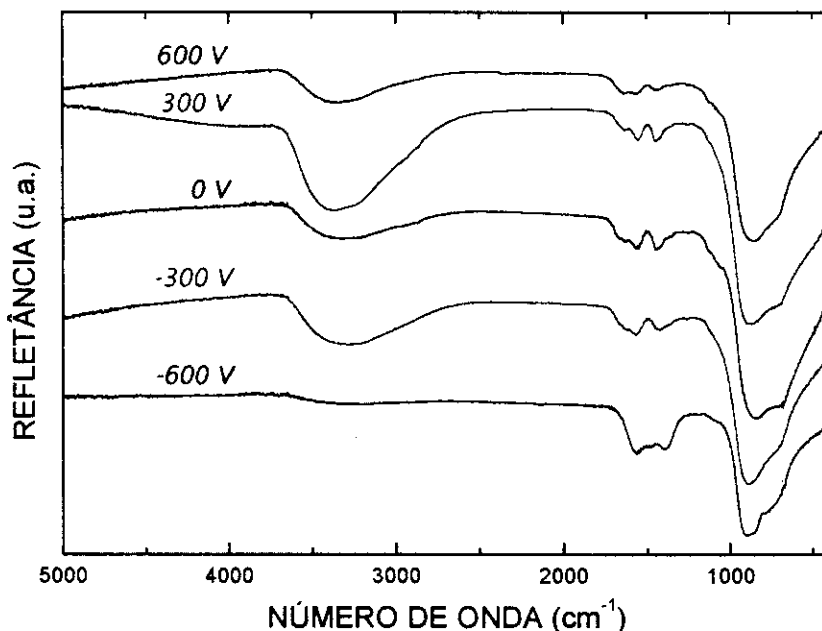
Por outro lado, quando a polarização se torna mais positiva, o monômero é mais fragmentado pelo impacto de elétrons e com isto a taxa de deposição aumenta. Entretanto, em valores elevados de  $V_{bias}$  o impacto de íons negativos, que são abundantes em plasmas de oxigênio, passa a ser significativo. Portanto, a queda em  $R_{dep}$  para valores de  $V_{bias}$  acima de 200 V pode ser atribuída à ablação causada pelos íons negativos.

#### **4.4.1.2 - Caracterização da Estrutura Molecular e Composição Química.**

##### **4.4.1.2.1 - Espectroscopia no Infravermelho.**

Os espectros IRRAS de filmes depositados em diferentes  $V_{bias}$  são mostrados na figura 4.45. A exemplo do que foi observado com plasmas de argônio, a variação de  $V_{bias}$  não causa nenhuma variação sistemática na estrutura dos filmes. Entretanto, o espectro do filme depositado com polarização de  $-600$  V apresenta algumas características peculiares se comparado aos espectros dos demais filmes. Uma primeira diferença é a ausência da absorção O-H. Além disto, algo ainda mais notável é a absorção em  $\sim 820$   $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento de Ti-O em O-Ti-O, que se torna bastante pronunciada. Estas duas

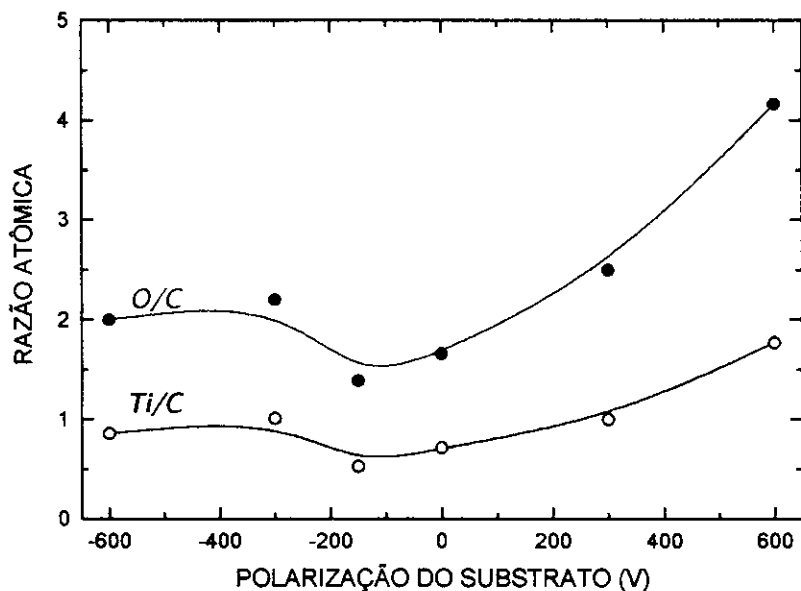
características associadas parecem indicar a presença em grande proporção do  $\text{TiO}_2$  no filme depositado em  $-600$  V. Uma possível explicação para a formação desta espécie estequiométrica seria o intenso impacto de íons  $\text{O}^+$ , o que teria dois efeitos principais: a recombinação com átomos de carbono (com eventual remoção deste do filme) e a reação mais intensa com o titânio.



**Figura 4.45.** Espectros IRRAS de filmes depositados em diferentes polarizações do substrato. Ângulo de incidência  $70^\circ$ , polarização  $p$ .

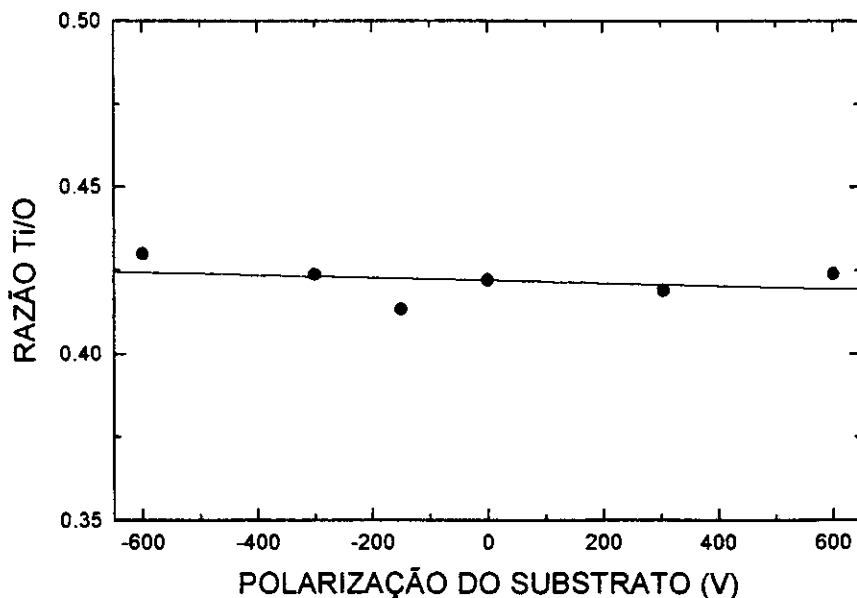
#### 4.4.1.2.2 - Espectroscopia de Retro-Espalhamento (RBS).

A figura 4.46 mostra as razões O/C e Ti/C determinadas através dos espectros RBS de filmes depositados em diferentes  $V_{bias}$ . Como pode ser visto, para  $V_{bias} > 0$  ambas as razões aumentam indicando a diminuição da proporção de carbono no filme. Isto pode ser devido ao aumento da fragmentação do monômero, o que facilitaria a liberação de espécies voláteis.



**Figura 4.46.** Razões O/C e Ti/C determinadas por RBS em função da polarização do substrato.

A figura 4.47 mostra o comportamento da razão Ti/O. Com isto, pode-se constatar que esta razão se mantém em torno de  $\sim 0,42$  independentemente do valor de  $V_{bias}$ . Esta constância é, possivelmente, devida à estabilidade da ligação Ti-O. Desta forma, esta ligação resistiria melhor ao bombardeamento dos íons e elétrons do que outras ligações, mais “frágeis”, envolvendo carbono que seriam mais intensamente rompidas.

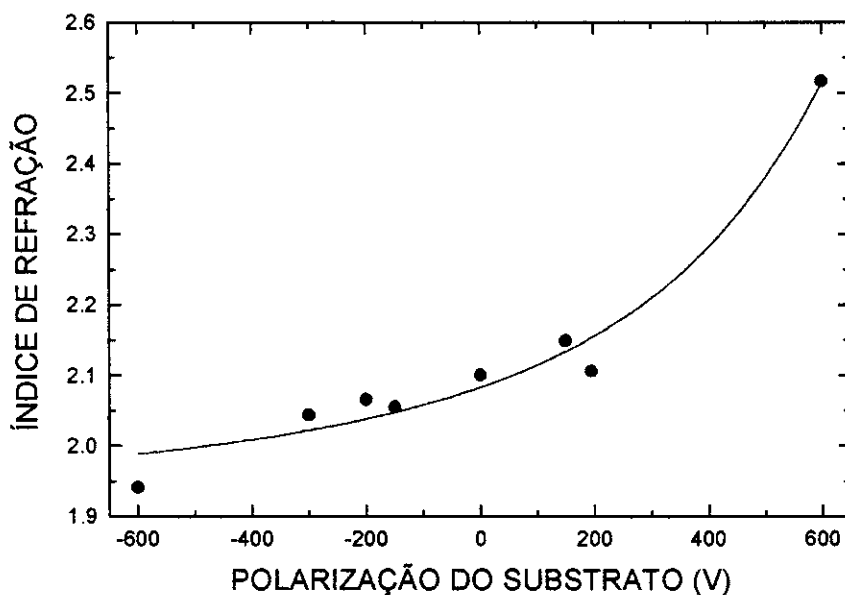


**Figura 4.47.** Razão Ti/O determinada por RBS em função da polarização do substrato.



#### 4.4.1.3 - Propriedades Ópticas.

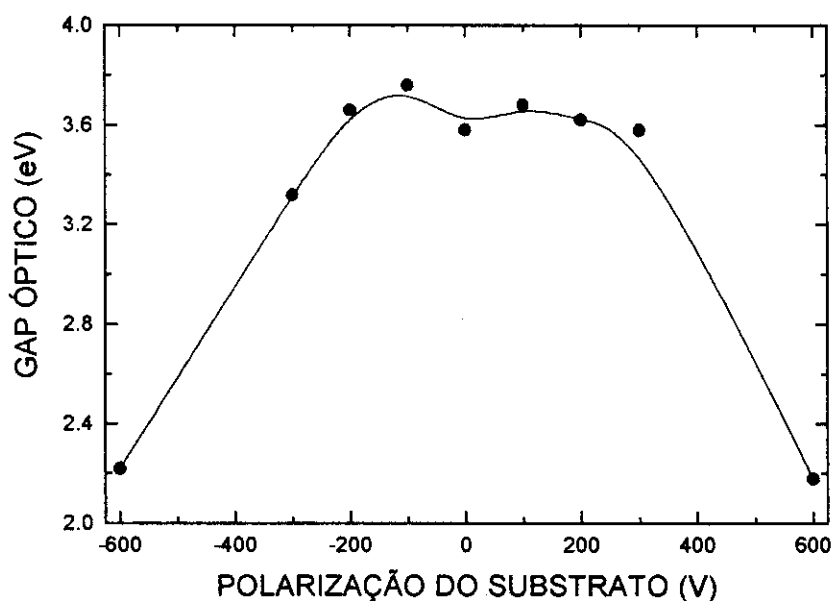
A curva do índice de refração em função da tensão de polarização do substrato é mostrada na figura 4.48. O crescimento em  $n$  de 1,95 para 2,52 quando  $V_{bias}$  variou de  $-600$  até  $600$  V pode ser atribuído à redução da proporção de carbono nos filmes. A exemplo do observado com plasmas de argônio, o valor mais alto de  $n$  também foi obtido para  $V_{bias} = 600$  V. Entretanto, a substituição do argônio pelo oxigênio resultou em um aumento de cerca de 15% no valor máximo do índice de refração.



**Figura 4.48.** Índice de refração em função de  $V_{bias}$ .

Na figura 4.49, é mostrado o comportamento do gap óptico em função de  $V_{bias}$ . Conforme a tensão de polarização foi variada de  $-600$  até  $600$  V,  $E_{04}$  aumentou de  $\sim 2,2$  eV em  $-600$  V até  $\sim 3,6$  eV em  $-200$  V. A partir deste ponto,  $E_{04}$  se mantém praticamente constante até  $300$  V e então cai abruptamente para  $\sim 2,2$  em  $600$  V. Este comportamento pode ser devido a dois fatores. É possível que o impacto de espécies mais energéticas, o que ocorre para valores elevados de  $V_{bias}$ , resulte na formação de defeitos na estrutura do filme, reduzindo assim sua transparência. Além disto, a intensa fragmentação causada pelo impacto destas espécies mais energéticas, associada ao excesso de oxigênio fornecido pelo

plasma, pode favorecer a formação de TiO e outros óxidos, que são sabidamente escuros [4.32].



**Figura 4.49.** Gap óptico dos filmes em função de  $V_{bias}$ .

A Fig. 4.50 mostra o comportamento da resistividade elétrica dos filmes em função da tensão de polarização do substrato. A exemplo do observado com  $E_{O4}$ , a resistividade é aproximadamente constante ( $\sim 1,2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ ) para polarizações entre  $-200$  e  $200$  V e aumenta quase duas ordens de grandeza ( $8,9 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ ) para  $V_{bias} = \pm 600$  V. Mais uma vez, este comportamento pode ser atribuído ao impacto de espécies com altas energias. Embora, em um primeiro instante, possa parecer que o efeito do bombardeamento seja independente da polaridade de  $V_{bias}$ , deve-se lembrar que o filme em crescimento é bombardeado por espécies completamente distintas em cada um dos casos. Considerando inicialmente as tensões entre  $-200$  e  $-600$  V, o crescimento de  $\rho$  pode ser devido à produção de defeitos causada pelo impacto de íons pesados. Por outro lado, em polarizações positivas, o impacto de elétrons energéticos pode provocar a redução do metal oxidado, conforme foi observado, por exemplo, na polimerização a plasma do acetilacetato de cobre [4.35]. Esta redução do metal dá origem à formação de microscópicos aglomerados metálicos que podem se

precipitar produzindo uma estrutura composta por minúsculas ilhas metálicas isoladas entre si. Desta forma, tem-se a formação de um material com alta resistividade.

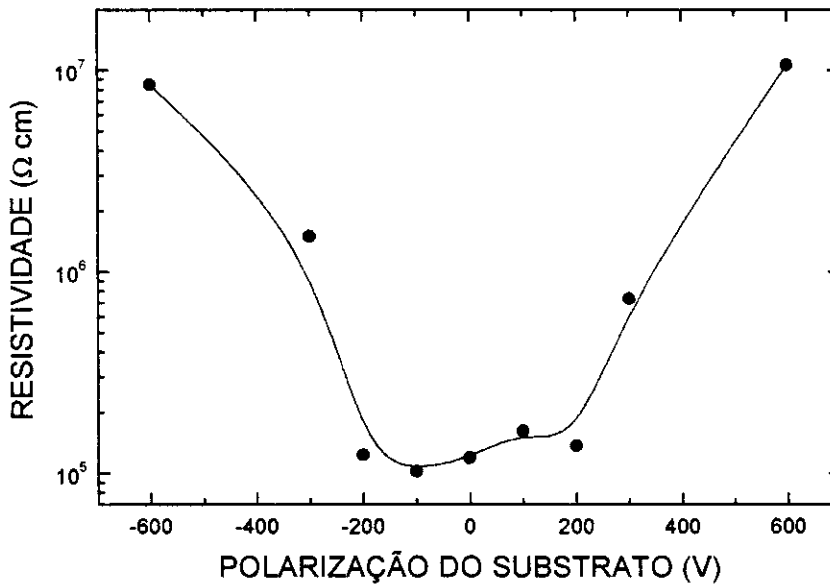
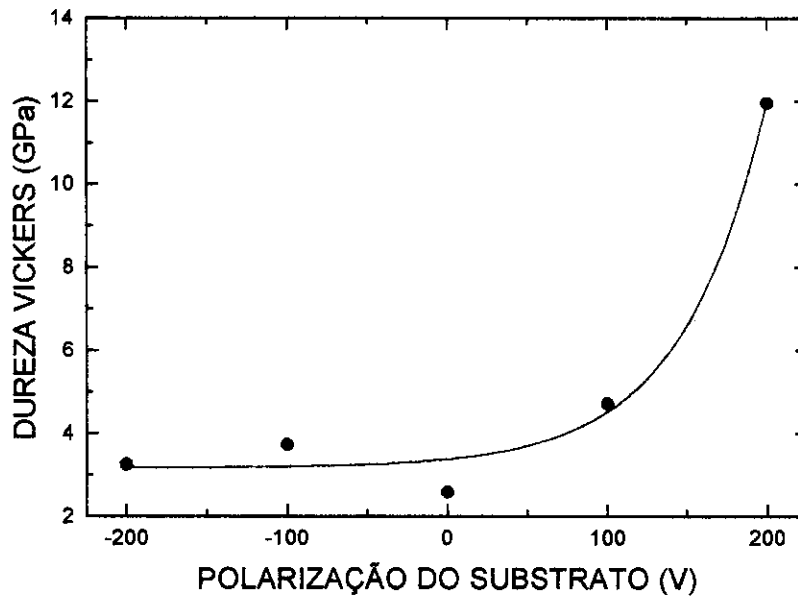


Figura 4.50. Resistividade elétrica em função de  $V_{bias}$ .

O comportamento da dureza dos filmes em função de  $V_{bias}$  é mostrado na Fig. 4.51. Como pode ser visto, quando  $V_{bias}$  variou de -200 até 200 V,  $H_v$  aumentou de  $\sim 3$  para  $\sim 12$  GPa. Este crescimento pode ser atribuído à formação de uma estrutura mais próxima a de um óxido à medida que  $V_{bias}$  aumenta na região entre 0 e 600 V. É interessante observar que o valor máximo da dureza neste caso, é cerca de 75% maior que o obtido em plasmas de argônio. Este aumento em  $H_v$ , quando o argônio foi substituído pelo oxigênio, pode ser atribuído a uma maior proporção de óxido nos filmes depositados em plasmas com abundância de oxigênio.



**Figura 4.51.** Dureza Vickers dos filmes em função de  $V_{bias}$ .

#### **4.4.2 - Influência da Variação da Proporção de Oxigênio na Alimentação ( $RO_2$ ).**

Filmes também foram depositados em plasmas com diferentes proporções de oxigênio na alimentação. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos. Os demais parâmetros da descarga, que foram mantidos constantes, são listados na Tab. 4.6.

**Tab. 4.6. Parâmetros constantes nas deposições.**

Pressão Parcial de TiPT	6 $\mu$ bar
Pressão Parcial de He	43 $\mu$ bar
Temperatura do Substrato	<35°C
Polarização do Substrato	200 V
Tempo de Deposição	60 min.
Potência	170 W

#### 4.4.2.1 - Taxa de Deposição.

A taxa de deposição em função da proporção de oxigênio é mostrada na Fig. 4.52. Como pode ser observado,  $R_{dep}$  cresce com o aumento de  $RO_2$ , atinge um máximo de cerca de 21 nm/min para ~63% de  $O_2$  e depois cai rapidamente com o aumento de  $RO_2$ . A interpretação para este comportamento é a mesma discutida para o resultado mostrado na Fig. 4.1. Relembrando, a introdução de oxigênio na descarga tem dois efeitos opostos, mas que podem ocorrer simultaneamente. Espécies reativas, produzidas a partir da dissociação do  $O_2$ , podem se combinar quimicamente com espécies do plasma ou da superfície do filme e se depositar, contribuindo assim para o crescimento da taxa de deposição. Por outro lado, as reações entre o oxigênio e espécies já depositadas podem resultar na formação de produtos gasosos e, neste caso, o oxigênio contribui negativamente para  $R_{dep}$ . Assim, segundo o resultado abaixo, proporções de até ~63% de oxigênio na descarga contribuem para a produção de espécies que se incorporam ao filme. Em valores maiores de  $RO_2$ , entretanto, o efeito da ablação, provocada principalmente pela remoção de carbono, se torna superior ao da incorporação de espécies ao filme e, conseqüentemente, a taxa de deposição diminui.

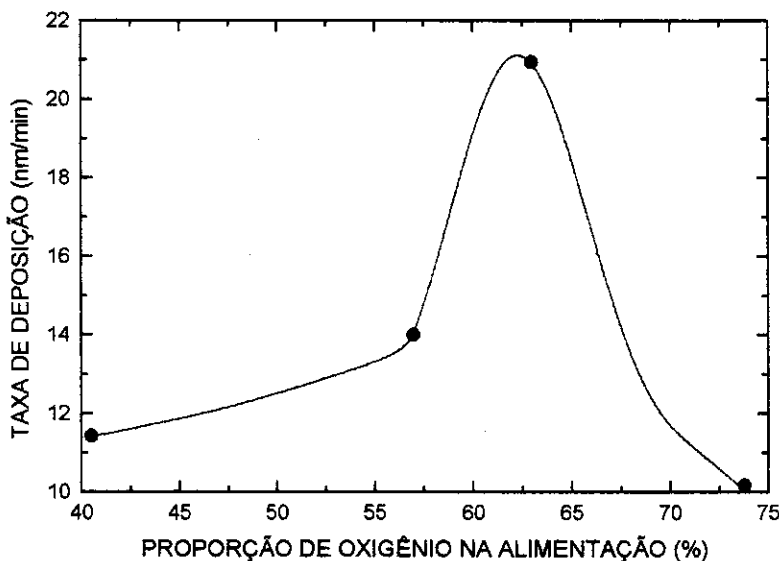
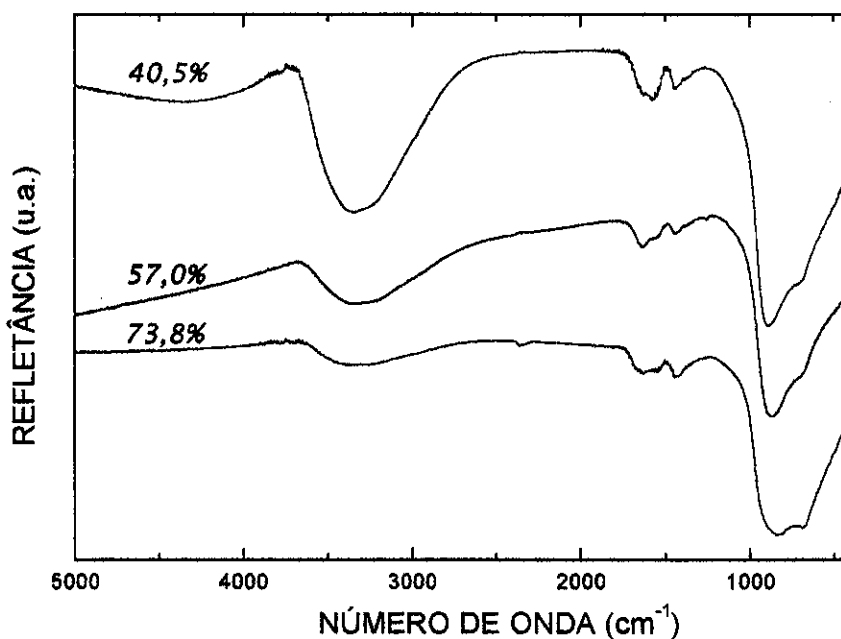


Figura 4.52. Taxa de deposição em função da proporção de oxigênio na alimentação.

#### **4.4.2.2 - Caracterização da Estrutura Molecular.**

##### **4.4.2.2.1 - Espectroscopia no Infravermelho.**

Os espectros IRRAS de filmes depositados em plasmas com diferentes proporções de oxigênio na alimentação são mostrados na Fig. 4.53. As absorções presentes são as mesmas verificadas anteriormente. Estiramento O-H em  $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$ , carbonatos em  $\sim 1800 - 1400\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento Ti-O em  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ . Como pode ser verificado, à medida que  $RO_2$  aumenta, a absorção em  $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$  diminui, a banda em  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  se torna mais larga e ocorre uma pequena diminuição das absorções devidas aos carbonatos. Estas observações podem ser atribuídas a um mesmo fator. Com o crescimento de  $RO_2$ , aumenta a abundância de oxigênio no plasma. Isto faz com que aumentem as taxas das reações entre oxigênio e espécies já depositadas. O aumento das reações envolvendo oxigênio tem pelo menos dois efeitos imediatos: a diminuição da densidade de radicais livres no filme e o aumento da formação de produtos gasosos contendo carbono. A diminuição da quantidade de radicais livres seria o responsável pela diminuição da banda O-H (resultante da adsorção pós plasma de vapor d'água) e a formação de produtos gasosos responderia pela remoção do carbono e, conseqüentemente, pela diminuição dos carbonatos no filme. Equivalentemente, o alargamento da banda em  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a uma maior proporção de ligações O-Ti-O, cuja formação é facilitada pelo excesso de oxigênio.



**Figura 4.53.** Espectros IRRAS de filmes depositados com diferentes proporções de oxigênio na alimentação.

#### 4.4.2.2.2 - Espectroscopia XPS.

Na figura 4.54 são mostradas as razões Ti/C e Ti/O, determinadas por XPS, em função de  $RO_2$ . Verifica-se que ambas as razões aumentam com o aumento de  $RO_2$ . Este resultado indica que o aumento da pressão parcial de oxigênio na descarga faz com que aumente a proporção de titânio no filme. A justificativa para isto, é de certa forma a mesma empregada anteriormente para explicar os comportamentos da taxa de deposição e dos espectros IRRAS. Com o aumento das taxas de reações entre o oxigênio do plasma e a superfície do filme, aumenta também a ablação do material depositado. Equivalentemente, podemos dizer que com o aumento da abundância de oxigênio aumenta a formação de espécies voláteis como, por exemplo CO e  $CO_2$ , resultando em menores proporções de carbono e, segundo a Fig. 4.54, de oxigênio no filme.

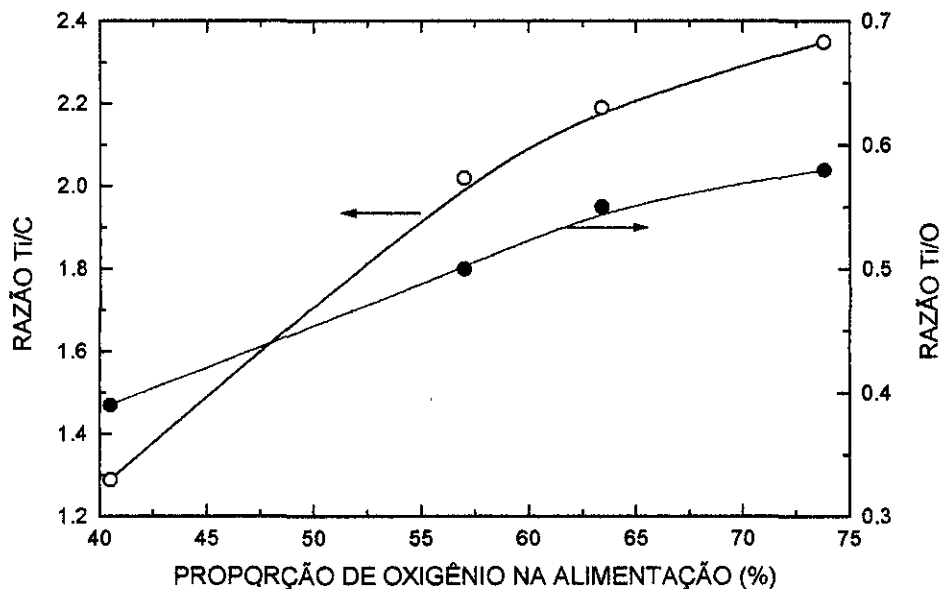
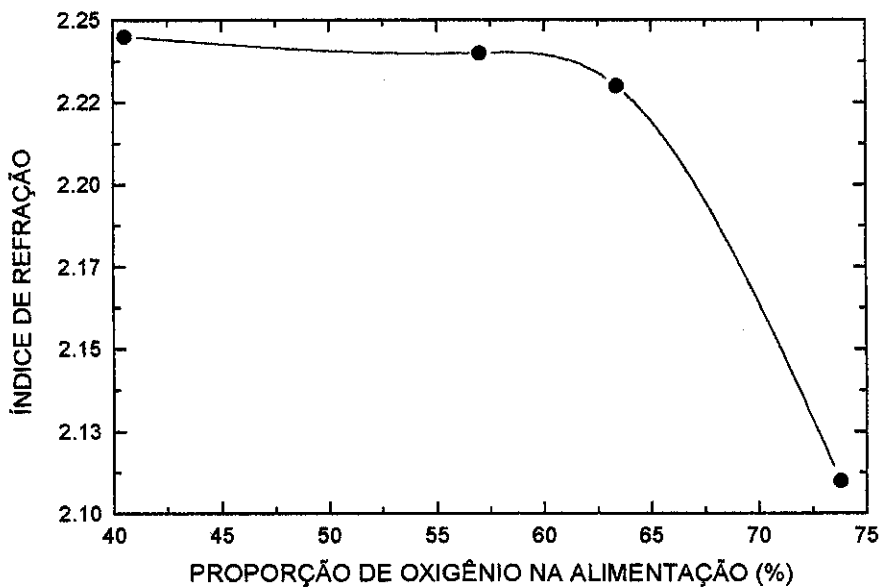


Figura 4.54. Razões atômicas Ti/C e Ti/O determinadas por XPS em função de  $RO_2$ .

#### 4.4.2.3 - Propriedades Ópticas.

O índice de refração dos filmes depositados com diferentes proporções de oxigênio na alimentação é mostrado na Fig. 4.55. Observa-se nesta figura que  $n$  diminui lentamente de  $\sim 2,25$  para  $\sim 2,23$  quando  $RO_2$  varia de 40% até cerca de 58%. A partir deste valor, o índice de refração cai rapidamente chegando a  $\sim 2,1$  para 74% de oxigênio. Comportamento semelhante a este foi observado por Durrant *et al.* [4.36] em filmes depositados em plasmas de misturas de  $C_2H_2-O_2-Ar$ . Através de microscopia eletrônica de varredura (SEM), Meng *et al.* [4.37] observaram que a estrutura de filmes de óxido de titânio, depositados por *magnetron sputtering*, se torna menos densa e mais porosa com o aumento da pressão parcial de oxigênio. Ainda segundo estes autores, os filmes depositados em baixas pressões parciais de oxigênio apresentam uma estrutura mais compacta, enquanto aqueles depositados em pressões mais altas são formados em grande parte por estruturas colunares.

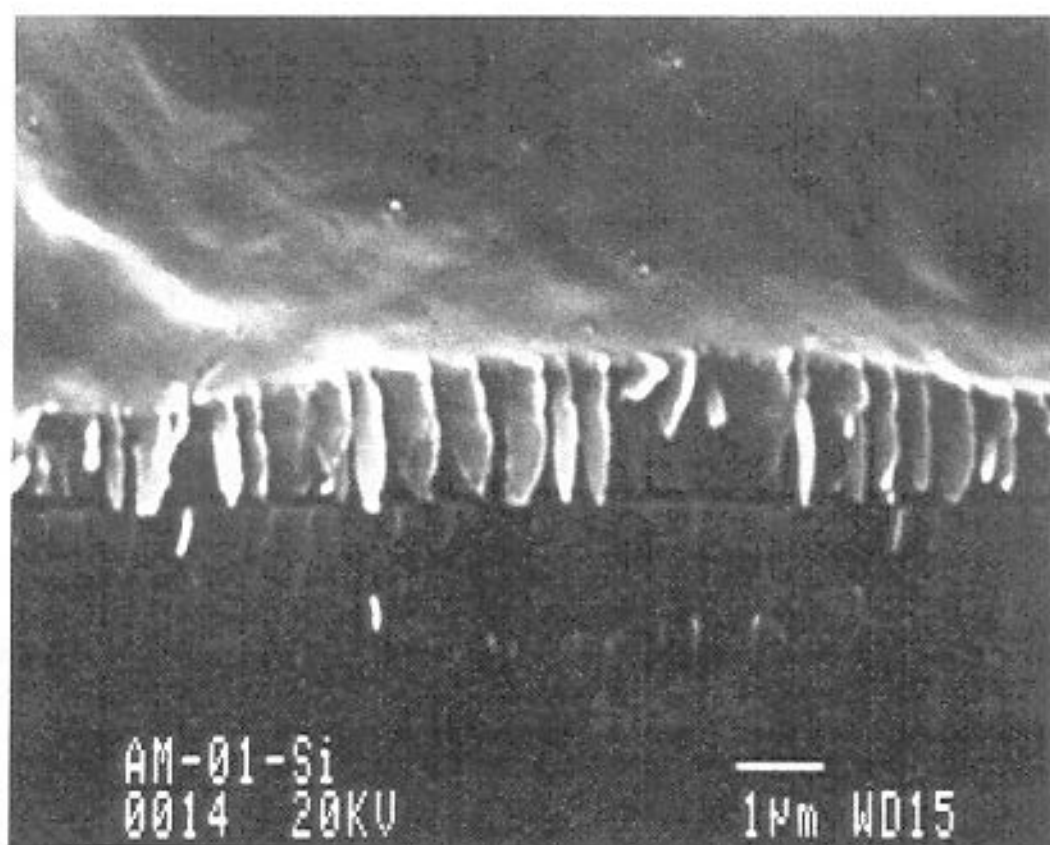




**Figura 4.55.** Índice de refração dos filmes depositados em diferentes valores de  $RO_2$ .

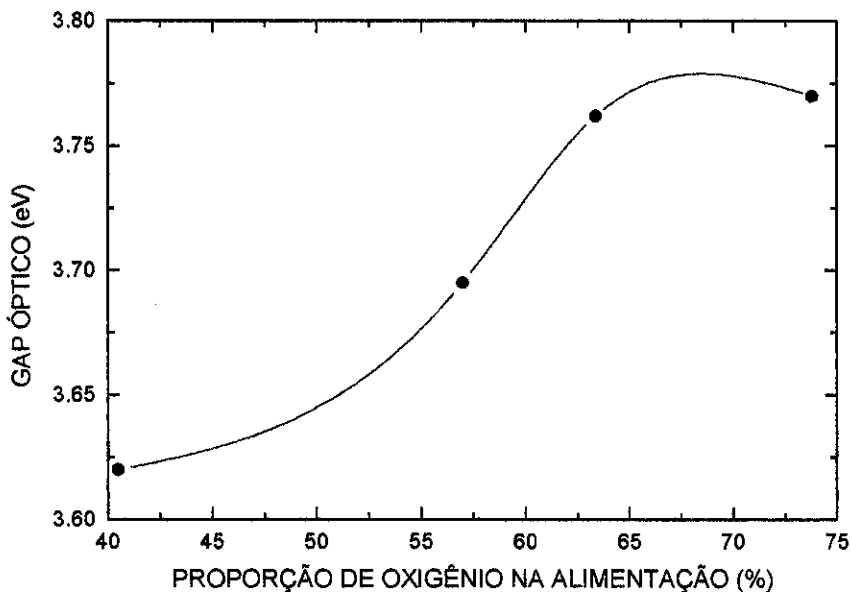
De fato, como pode ser visto na Fig. 4.56, a estrutura de um filme, depositado sobre silício, apresenta uma grande quantidade de colunas verticais. Desta maneira, uma possível explicação para a queda do índice de refração com o aumento de  $RO_2$ , seria a diminuição da densidade dos filmes. A queda mais brusca para valores de  $RO_2$  maiores que  $\sim 58\%$  pode ser atribuída a um aumento acentuado na incorporação de oxigênio ao filme. Este fato é compatível com o alargamento da banda de absorção em  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ , observado no espectro IRRAS do filme depositado com 73,8% de  $O_2$ , discutido anteriormente.

Na figura 4.57 é mostrado o gap óptico dos filmes em função de  $RO_2$ . Como pode ser verificado,  $E_{04}$  aumenta de  $\sim 3,62$  para  $\sim 3,77$  quando  $RO_2$  varia de 40% até  $\sim 74\%$ . Este comportamento do gap pode ser explicado admitindo-se que o filme varie de uma estrutura mais compacta para uma mais colunar à medida que  $RO_2$  aumenta. Os filmes depositados em baixas proporções de oxigênio seriam constituídos por uma mistura de estruturas densas e porosas, com predominância das estruturas mais densas. Neste caso, os filmes seriam irregulares e apresentariam considerável espalhamento de luz e, conseqüentemente, queda



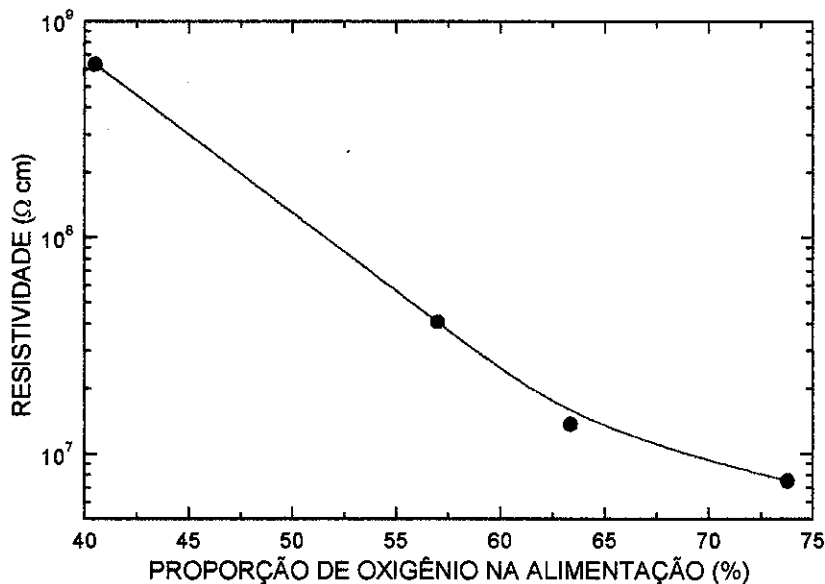
**Figura 4.56.** Foto obtida por SEM de um filme depositado sobre silício e posteriormente clivado. Condições de deposição: Plasma 4,5% TIPT + 32,1% He + 73,8% O<sub>2</sub>.  $V_{bias} = 200$  V

na sua transmitância. Com o aumento da proporção de O<sub>2</sub>, a estrutura porosa começa a prevalecer sobre a densa. É interessante comentar aqui que de uma forma geral, os óxidos do titânio apresentam um grande número de vacâncias em sua estrutura. No TiO, por exemplo, 15% dos sítios de titânio e oxigênio são vagos [4. 38]. Desta forma, parte da luz pode passar através dos vórtices sem sofrer espalhamento, contribuindo assim para o aumento da transmissão (transparência) dos filmes.



**Figura 4.57.** Gap óptico dos filmes depositados em diferentes valores de  $RO_2$ .

O gráfico da resistividade elétrica em função de  $RO_2$  é mostrado na Fig. 4.58. A variação da proporção de oxigênio na alimentação provoca a redução de  $\rho$ . A resistividade cai de  $\sim 6,4 \times 10^8$  para  $\sim 7,5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$  quando  $RO_2$  é aumentado de 40% para 73,8%. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da proporção de sub-óxidos de titânio (como, por exemplo,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_4O_7$  e  $Ti_5O_9$ ) no filme. Estes sub-óxidos formam-se mais facilmente em ambientes ricos em oxigênio e são sabidamente condutores [4.32], em contraste com os óxidos dos metais mais pesados da família 3d, como ferro, cobalto e níquel, que são em geral isolantes.



**Figura 4.58.** Resistividade elétrica dos filmes depositados em diferentes valores de  $RO_2$ .

Um resultado bastante interessante surge quando se compara as Figs. 4.57 e 4.58. Com isto, verifica-se que a dependência da condutividade elétrica com  $RO_2$  é oposta à observada no gap óptico. É geralmente esperado que com o aumento do gap os materiais se tornem mais isolantes. Portanto, em um primeiro instante, este resultado poderia sugerir algum erro nas medidas ou na produção das amostras. Entretanto, este fato vem a corroborar com a atribuição do aumento do gap ao aumento da porosidade. Assim, embora o material depositado seja mais condutor, o filme é mais transparente por ser menos denso.

Na Fig. 4.59 pode ser visto o gráfico da dureza dos filmes em função da proporção de  $O_2$  na alimentação. Observa-se que a dureza que inicialmente era  $\sim 3,1$  GPa para 40% de  $O_2$  cresce atingindo um máximo ( $\sim 12,4$  GPa) em  $RO_2 \approx 64\%$  e depois cai, chegando a  $\sim 6,7$  GPa para cerca de 74% de  $O_2$  na alimentação. Este comportamento pode ser explicado com base em dois fatos. Com o aumento de  $RO_2$  aumenta a proporção de óxido no filme, aumentando assim sua dureza. Por outro lado, conforme discutido acima, os filmes depositados em descargas com mais oxigênio são menos densos e mais porosos (consequentemente, mais moles). Desta maneira, o comportamento de  $Hv$  é portanto o resultado dos efeitos causados

por estes dois fatores. Para proporções de oxigênio entre 40% e 64% o efeito do aumento da proporção de óxido é superior ao da diminuição da densidade e aumento da porosidade. Para valores de  $RO_2$  maiores, entretanto, a “fragilização” estrutural causada pelo crescimento da porosidade se torna mais importante e a dureza do material diminui.

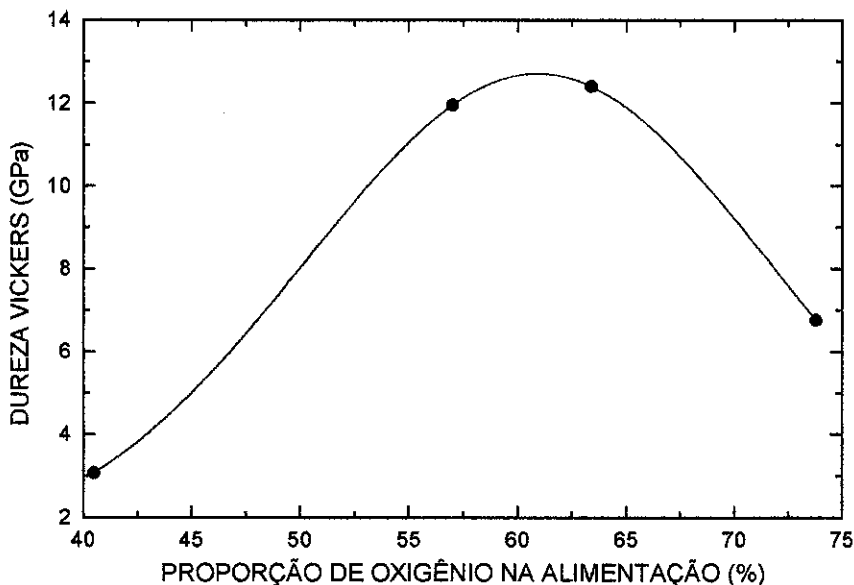


Figura 4.59. Dureza dos filmes em função da proporção de oxigênio na alimentação.

## 4.5 - Aplicação.

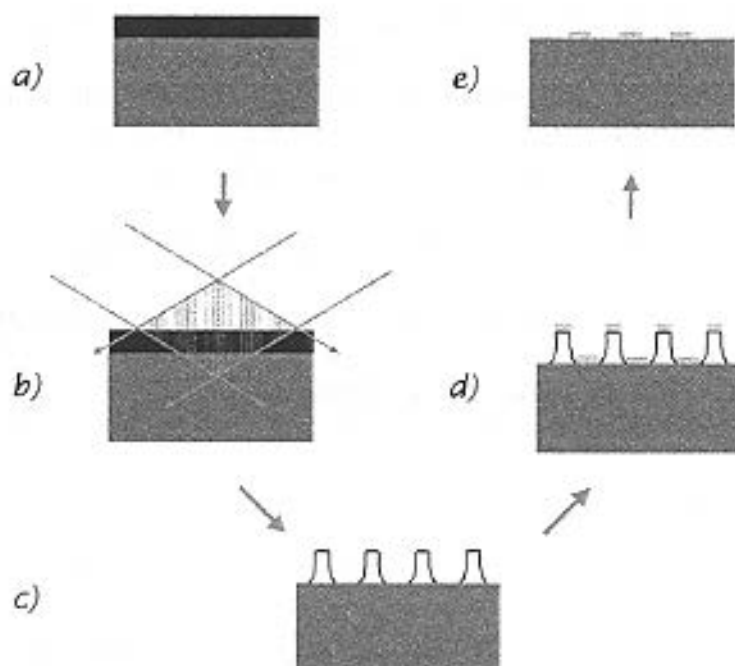
### Fabricação de Canais Dielétricos Submicrométricos [4.39].

Os filmes produzidos neste trabalho despertaram o interesse da Prof. Lucila Cescato, do Laboratório de Óptica do DFESCM / IFGW. Segundo ela, a alta transparência e os valores elevados do índice de refração os tornam particularmente interessantes na fabricação de redes de difração holográficas.

O processo de construção destas redes, conhecido como *Lift Off* [4.40], é composto por cinco etapas, esquematizadas na Fig. 4.60. *a)* Inicialmente, uma resina fotosensível (fotoresiste) é depositada sobre um substrato. *b)* A seguir, o conjunto substrato-resina é exposto a um padrão de interferência holográfico. Basicamente, a montagem óptica usada

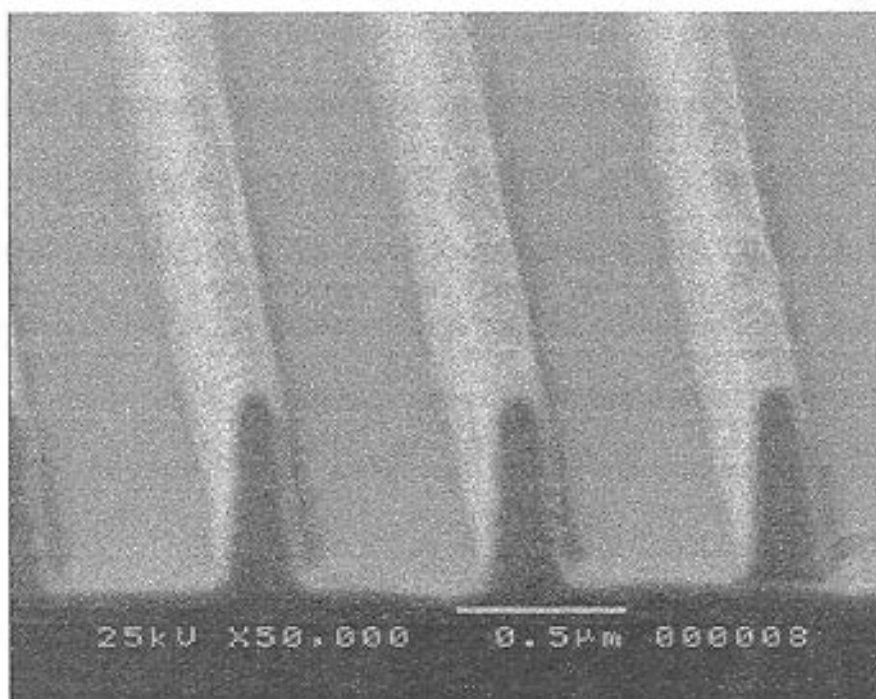
para este fim consiste de um feixe de laser dividido em duas partes que, após percorrerem caminhos ópticos diferentes, são novamente combinados resultando no padrão que é gravado sobre o fotoresiste. *c)* Quando a resina gravada é imersa em determinados produtos químicos (reveladores), as regiões não iluminadas (nos mínimos de interferência) são removidas dando origem a uma estrutura formada por barras paralelas (com perfis que dependem da fluência do laser e do tempo de exposição). *d)* Esta estrutura é então recoberta com um filme que, idealmente, se deposita apenas sobre o fundo (o próprio substrato) e os topos da estrutura (e não sobre suas paredes laterais). *e)* Finalmente, a estrutura é imersa em um solvente que removerá a resina (e o filme que se depositou sobre ela) deixando intacto o filme que se depositou diretamente sobre o substrato.

Na figura 4.61 pode ser vista uma foto obtida por microscopia eletrônica de varredura de uma estrutura gravada por um laser de Ar ( $\lambda = 458 \text{ nm}$ ) em um fotoresiste (AZ 1518)



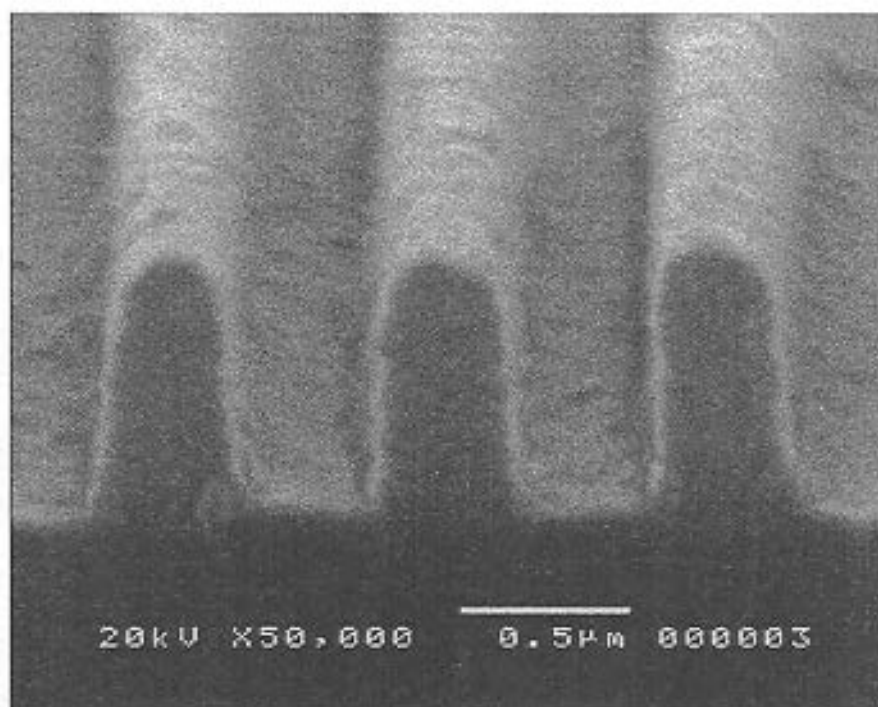
**Figura 4.60.** Representação esquemática do processo de fabricação de redes de difração holográficas. *a)* O substrato é recoberto por uma resina fotosensível e, *b)* exposto a uma montagem holográfica. *c)* Após a revelação, as porções de resina não iluminadas são removidas dando origem a uma estrutura de barras paralelas, que, *d)*, são posteriormente recobertas com um filme fino. *e)* A remoção da resina com um solvente, produz uma nova estrutura de barras formada agora pelo filme.

depositado por *spin coating* sobre lâminas de quartzo. A estrutura observada é formada por cerca de 1500 linhas por milímetro.



**Figura 4.61.** Estrutura gravada holograficamente sobre uma resina fotosensível depositada sobre quartzo.

Na figura 4.62 é mostrada uma foto da estrutura apresentada na Fig. 4.61, após ter sido recoberta com um filme depositado em um plasma de TiPT-He-O<sub>2</sub>. Como pode ser verificado, o filme recobriu toda a superfície da estrutura. Como o livre caminho médio das espécies do plasma é pequeno, não existe uma direção preferencial para a deposição. Isto torna a polimerização a plasma uma técnica extraordinariamente interessante quando se deseja recobrir com um filme superfícies irregulares.



**Figura 4.62.** Estrutura mostrada na Fig. 4.61 recoberta por um filme. Condições da deposição:  $F_{He} = 3,0 \text{ sccm}$ ;  $F_{O_2} = 5,0 \text{ sccm}$ ;  $V_{bias} = 200 \text{ V}$ ,  $T_s = 35^\circ\text{C}$ , Espessura  $\approx 100 \text{ nm}$ .

Em situações onde o filme se deposita sobre toda a estrutura, como o ilustrado na Fig. 4.62, normalmente existem duas possibilidades após a imersão no solvente da resina: a completa destruição da estrutura ou o fotoresiste não é removido, permanecendo sob o filme. Entre estas duas possibilidades, a primeira é a mais provável para filmes finos. Entretanto, no nosso caso, verificamos que a resina foi completamente removida e a estrutura se manteve intacta. Todavia, como pode ser visto na figura 4.63, para nossa surpresa ao invés de barras, obtivemos uma estrutura formada por túneis submicrométricos auto-sustentáveis. Estes túneis apresentam secções triangulares de aproximadamente  $200 \text{ nm}$  na base e  $500 \text{ nm}$  de altura, formando um conjunto com um período de  $830 \text{ nm}$ . É importante observar que esta estrutura não foi obtida em várias outras experiências como, por exemplo, com filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados por PECVD convencional [4.41]. Provavelmente, a rigidez mecânica do  $\text{TiO}_x$  seja responsável pela estabilidade dos microtubos evitando que eles colapsassem após a remoção do fotoresiste. Além disto, os filmes devem apresentar



baixos níveis de tensão interna pois não se observa nenhuma deformação significativa nas paredes dos tubos.

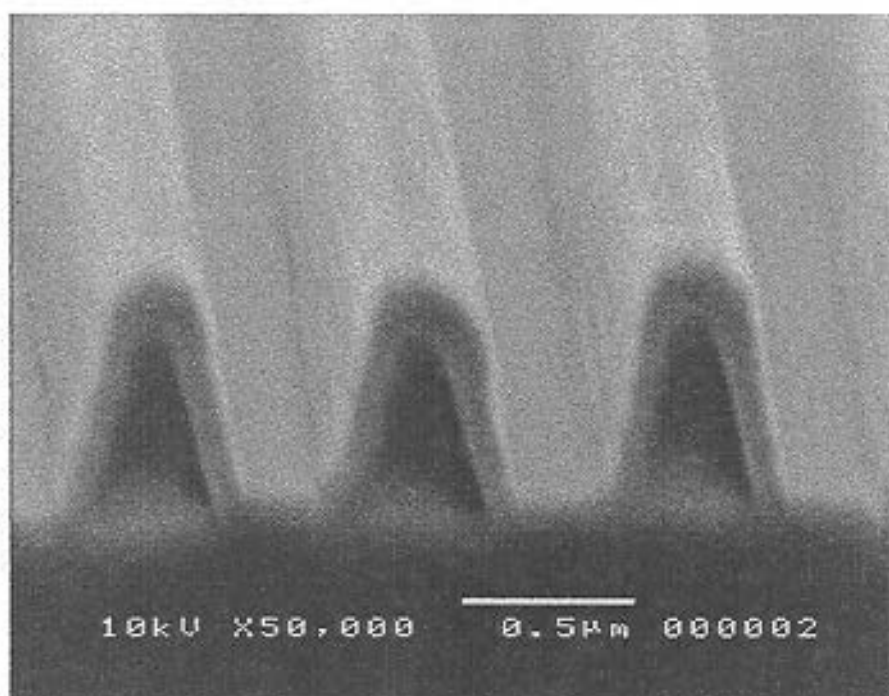


Figura 4.63. Estrutura obtida após a remoção do fotoresiste na situação mostrada na Fig. 4.62.

Uma vantagem de se empregar nossos filmes neste tipo de situação é que, como demonstrado acima, a modificação dos parâmetros da deposição influenciam a composição, a estrutura molecular e as propriedades físicas do material depositado. Com isto, é possível se adequar propriedades físicas das estruturas a uma determinada aplicação. Em particular, estes túneis podem vir a ser úteis como guias de onda para neutrons e raios-X [4.42, 4.43].

Com o intuito de verificar a influência dos parâmetros de deposição sobre a formação dos tubos, foram depositados filmes em outras quatro condições diferentes. Estas condições são listadas na Tab. 4.7 e as fotos SEM dos túneis produzidos são mostradas na Fig. 4.64.

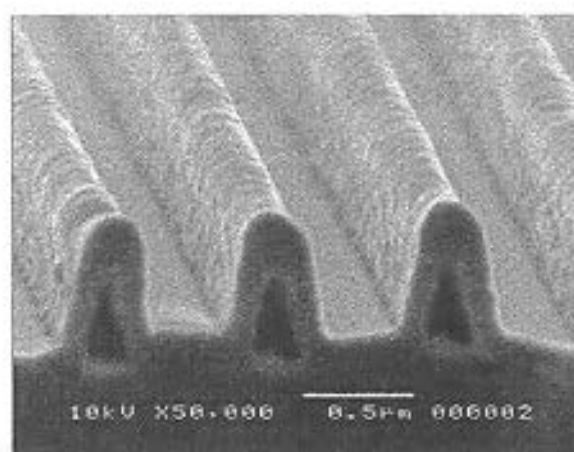
**Tab. 4.7. Parâmetros das deposições. Em todas as deposições,  $T_s = 35^\circ\text{C}$ ;  $F_{\text{He}}=3,0$ ; pot. =170W.**

<b>Amostra</b>	<b>F<sub>Ar</sub>(sccm)</b>	<b>F<sub>O<sub>2</sub></sub>(sccm)</b>	<b>V<sub>bias</sub>(V)</b>	<b>Tempo de Deposição</b>	<b>Espessura (nm)<sup>*</sup></b>
A	5	0	+200	15	180
B	5	0	-100	30	210
C	0	3	+200	20	230
D	0	5	+200	20	300

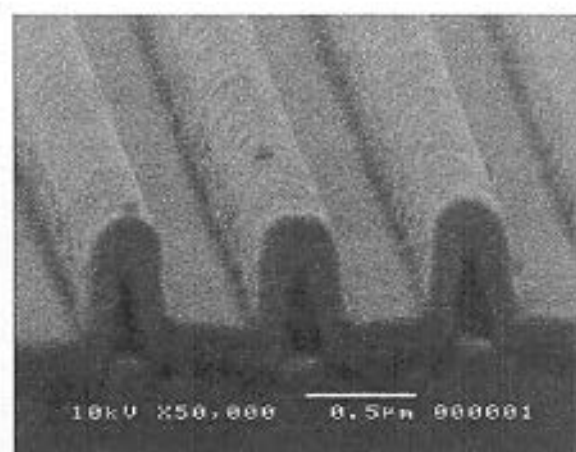
<sup>\*</sup>Determinada a partir das imagens SEM.

Os melhores resultados foram obtidos com espessuras entre 100 e 200 nm, como pode ser verificado nas Figs. 4.63 e 4.64 (a) e ( b). Entretanto, mesmo para filmes mais espessos que 300 nm, as estruturas são homogêneas e se repetem sobre todo o substrato (neste caso, lâminas de 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup>). Outro aspecto interessante, é que a tensão de polarização do substrato parece não ter qualquer efeito sobre a estabilidade da estrutura. Isto é um resultado importante porque como visto anteriormente,  $V_{bias}$  influencia fortemente as propriedades dos filmes.

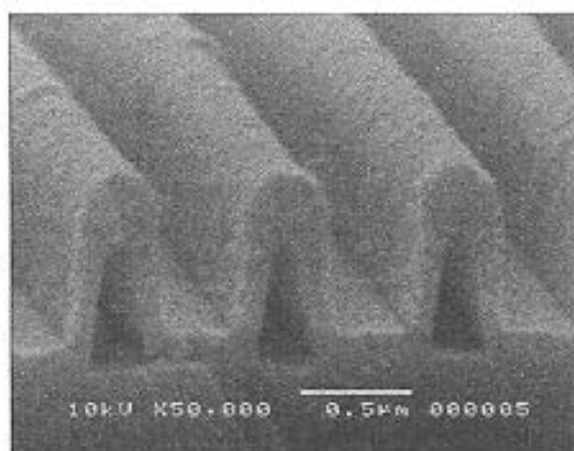
Os resultados apresentados aqui mostram que estruturas de diferentes tamanhos e formas podem ser produzidos por este processo. Dimensões menores podem ser obtidas aumentando o ângulo entre as duas partes do feixe, usando comprimentos de onda menores ou usando litografia por feixe de elétrons (EBL). O uso de EBL permite também a gravação de estruturas bi-dimensionais de formas arbitrárias, o que não é possível por holografia.



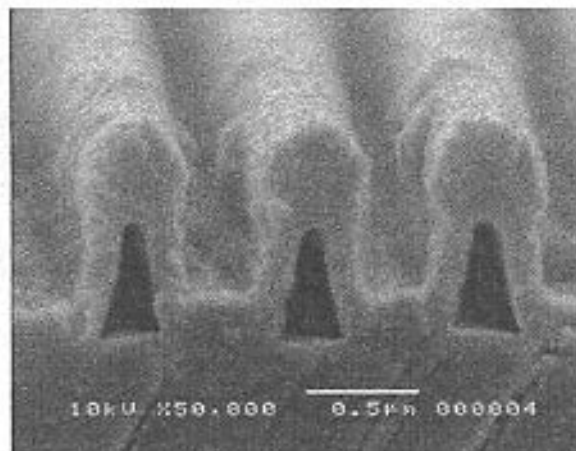
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.64. Estruturas obtidas com filmes depositados nas condições descritas na Tab. 4.7.

## Referências.

- [4.1] M. L. Calzada and L. Del Olmo, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 413 (1990).
- [4.2] T. Kamada, M. Kitagawa, M. Shibuya and T. Hirao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**(12B), 3594 (1991).
- [4.3] W. G. Lee, S. I. Woo, J. C. Ki, S. H. Choi and K. H. Oh, *Thin Solid Films*, **237**, 105 (1994).
- [4.4] C. J. Kang, J. S. Chun and W. J. Lee, *Thin Solid Films*, **189**, 161 (1990)
- [4.5] J. Patscheder and S. Veprek, *Plasma Chem. Plasma Process.* **12**, 129 (1992).
- [4.6] N. C. da Cruz, S. F. Durrant and M. A. Bica de Moraes, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.* **36**, 1873 (1998).
- [4.7] S. F. Durrant, S. G. Castro, J. I. Cisneros, N. C. da Cruz and M. A. Bica de Moraes, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**(1), 118 (1996).
- [4.8] S. Morita, T. Mizutami and M. Ieda, *JPN. J. Appl. Phys.* **10**, 1275 (1971).
- [4.9] M. Wróbel, G. Czeremuskin, H. Szymanowski and J. Kowalski, *Plasma Chem. Plasma Process.* **10** (2), 277 (1990).
- [4.10] D. W. Berreman. *Phys. Rev.* **132**, 1599 (1963).
- [4.11] A. Bichri, J. Lafait, H. Welsch and M. Abd-Lefdil, *J. Phys. : Condens. Matter*, **9**, 6523 (1997).
- [4.12] B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, N. C. da Cruz and M. A. Bica de Moraes, *Appl. Spectrosc.*, submetido.
- [4.13] N. Özer, *Thin Solid Films*, **214**, 17 (1992).

- [4.14] W. Xu, S. Zhu and X. Fu, *Appl. Surf. Sci.* **136**, 194 (1998).
- [4.15] F. L. Galeener and G. Lucovsky, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1474 (1976).
- [4.16] F. L. Galeener and J. C. Mikkelsen Jr., *Solid State Commun.* **30**, 505 (1979).
- [4.17] F. L. Galeener, G. Lucovsky and R. H. Geils, *Phys. Rev. B* **19**, 4251 (1979).
- [4.18] R. M. Almeida, *Phys. Rev. B* **45**, 161 (1992).
- [4.19] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, N. Y., (1985).
- [4.20] E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev. B*, **20**, 716 (1979).
- [4.21] L. J. Meng and M. P. Santos, *Thin Solid Films*, **226**, 22 (1993).
- [4.22] S. Zhang, Y. F. Zhu and D. E. Bridie, *Thin Solid Films*, **213**, 265 (1992).
- [4.23] W. W. Xu, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *Mater. Res. Bull.* **25**, 1385 (1990).
- [4.24] E. C. Rangel, Tese de Doutorado IFGW (1999).
- [4.25] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland, F22 (1975).
- [4.26] R. N. Ghoshtagore, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 529 (1970).
- [4.27] R. N. Ghoshtagore and A. J. Noreika, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1310 (1970).
- [4.28] M. Yokozawa, H. Iwasa and I. Teramoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **7**, 96 (1968).
- [4.29] K. Kamata, K. Maruyama, S. Amano and H. Fukazawa, *J. Mater. Sci. Lett.* **9**, 316 (1990).
- [4.30] L. M. Williams and D. W. Hess, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**(4), 1810 (1983).
- [4.31] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data (1986).
- [4.32] Y. Kagami, T. Yamauchi and Y. Osada, *J. Appl. Phys.* **68**(2), 610 (1990).

- [4.33] J. W. Kim, D. O. Kim and Y. B. Hanh, *Korean J. Chem. Eng.* **15**(2), 217 (1998).
- [4.34] H. C. van der Hulst, "*Light Scattering by Small Particles*", Willey, New York, pg. 83 (1981).
- [4.35] Y. Osada, K. Yamada and I. Yoshisawa, *Thin Solid Films*, **151**, 71 (1987).
- [4.36] S. F. Durrant, S. G. Castro, J. I. Cisneros, N. C. da Cruz and M. A. Bica de Moraes, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**(1), 118 (1996).
- [4.37] L. J. Meng and M. P. Santos, *Appl. Surf. Sci.* **68**, 319 (1993).
- [4.38] J. Perrin, B. Despax, V. Hanchett and E. Kay, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 46 (1986).
- [4.39] L. L. Soares, L. Cescato, N. C. da Cruz and M. A. Bica de Moraes, *J. Vac. Sci. Technol. B*, submetido.
- [4.40] D. J. Elliott, *Integrated Circuit Fabrication Technology*, McGraw-Hill, New York (1982).
- [4.41] L. Cescato, L. L. Soares, E. L. Rigon, M. A. R. Alves and E. S. Braga, *Micromachine Technology for Diffractive and Holographic Optics. SPIE Proceeding*, **3879**, 214 (1999).
- [4.42] P. Engström, S. Larsson and A. Rindby, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **302**, 547 (1991).
- [4.43] Y. M. Tsipenyuk, *Radiation Physics and Chemistry*, **51**, 429 (1998).
- [4.44] E.B. Kley, L. C. Wittig, M. Cumme, U. D. Zeitener, P. Dannberg, *Micromachine Technology for Diffractive and Holographic Optics. SPIE Proceeding*, **3879**, 20 (1999).

# CAPÍTULO 5

## Formação de Partículas em Plasmas.

### 5.1 – Introdução.

O estudo da formação de partículas em plasmas é bastante recente. Ele tem despertado grande interesse desde que particulados foram observados pela primeira vez durante os processos de *etching* [5.1], deposição [5.2] e *sputtering* [5.3, 5.4] em sistemas empregados na indústria microeletrônica. Com componentes cada vez menores e filmes cada vez mais finos, estas partículas se tornaram um problema grave pois elas podem se depositar comprometendo a qualidade e o desempenho dos dispositivos produzidos. Por outro lado, de um ponto de vista positivo, a incorporação de partículas nanométricas a um filme altera completamente suas propriedades físicas e estruturais. Isto pode ser de grande interesse para a produção de novos materiais [5.5,5.6].

Uma grande diferença entre partículas em um plasma e em outros ambientes é que nos plasmas elas adquirem uma quantidade significativa de cargas negativas (devido à maior mobilidade dos elétrons com relação aos íons) [5.7]. Sob a influência de campos elétricos do plasma, estas partículas eletrizadas permanecem em suspensão na descarga podendo crescer [5.8] e se deslocar de sua posição de origem [5.3]. Estes dois efeitos tornam ainda mais difícil o controle da contaminação. Além disto, as partículas suspensas são também sujeitas a gradientes térmicos e de pressão [5.9], fluxo de gases, não uniformidades dos campos elétricos e podem exercer uma influência localizada nas propriedades físicas e químicas dos plasmas [5.4]. Desta forma, partículas em plasmas são muito mais que uma simples fonte de contaminação. Elas afetam propriedades intrínsecas dos filmes e em grande quantidade no plasma elas degradam a qualidade e a reprodutibilidade dos processos de

produção que envolvem plasmas. Por isto, é importante que se compreenda a natureza, distribuição e sensibilidade aos diferentes tipos forças das partículas em um ambiente de plasma e assim poder eliminá-las (quando indesejáveis) ou produzi-las de forma controlada.

Neste trabalho, empregando um procedimento experimental idêntico ao usado nas deposições (seção 3.4), foi investigada a formação de partículas em plasmas de misturas de TiPT-He-Ar. Após uma cuidadosa consulta ao banco de dados SCI (*Science Citation Index*), constatamos que quase a totalidade dos trabalhos publicados nesta área se dedicaram ao estudo de plasmas contendo silício, principalmente os gerados usando silana ( $\text{SiH}_4$ ). Em alguns outros poucos trabalhos, investigou-se o crescimento de partículas de carbono injetadas em plasmas de argônio ou metano [5.10-5.14]. Desta forma, o estudo da formação de partículas em plasmas de compostos contendo titânio é inédito. Como ficará evidente pela discussão que se segue, estes plasmas apresentam algumas peculiaridades que os tornam particularmente interessantes para este tipo estudo.

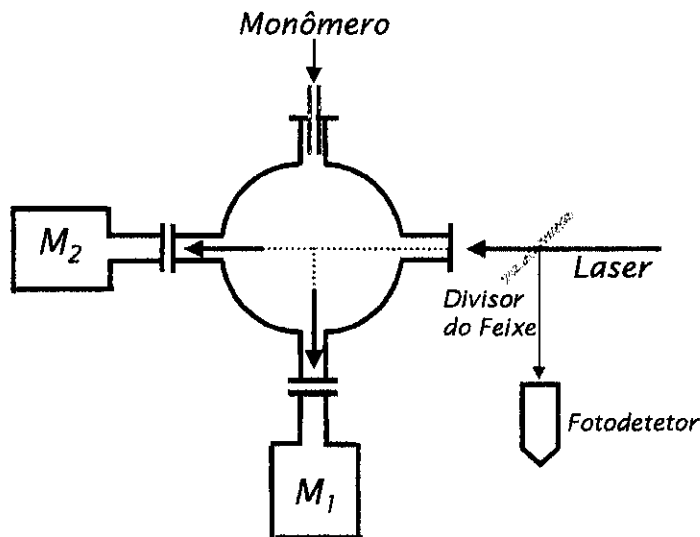
## **5.2 – Métodos e Técnicas Experimentais.**

### **5.2.1 – O sistema Experimental.**

O sistema empregado foi o mesmo descrito detalhadamente no Cap. 3, acrescido de um laser de Ar (*Spectra Physics 2017*,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ , 150 mW) e de um segundo espectrômetro monocromador (Oriel) acoplado a uma fotomultiplicadora (Oriel mod. 77341). O laser e os dois monocromadores eram dispostos conforme mostrado na figura 5.1. Em algumas experiências foram variados a separação entre os eletrodos e o diâmetro do anodo. Isto foi feito empregando um conjunto de discos e cilindros de alumínio com diversos diâmetros e alturas. Para modificar a separação, substituía-se o cilindro ou então dois ou mais deles eram empilhados. A variação do diâmetro do anodo era feita substituindo-se o



disco sobre o cilindro (ou no topo da pilha de cilindros) por um com o diâmetro desejado. Para evitar que eventuais flutuações na intensidade emitida pelo laser interferissem nos resultados, parte do feixe era desviada por uma lâmina de vidro para um fotodetector (*Spectra*) conectado a um dos canais do registrador gráfico (*Hewlett Packard*) que registrava a intensidade espalhada (ou transmitida através do plasma, em alguns casos) do laser. Esta intensidade era medida pela fotomultiplicadora e amplificada por um eletrômetro (*Keithley*, 610 CR). O laser era montado sobre uma mesa com ajuste hidráulico de altura (*Zeloso*). Para determinar sua posição com relação ao catodo, foi montado um circuito baseado em um resistor variável (potenciômetro) cujo eixo era acoplado mecanicamente ao movimento da mesa. Uma vez realizado um procedimento simples de calibração, a distância do feixe ao catodo era conhecida através da medida da corrente no circuito. Nas experiências em que se determinou o perfil de distribuição espacial das partículas, a mesa com o laser era levantada até que este incidisse na superfície do catodo (distância 0). Feitos os ajustes necessários, permitia-se que a mesa descresse e media-se simultaneamente a intensidade espalhada e a corrente no circuito que fornecia a posição do laser. Para as análises, as intensidades medidas eram então divididas pelo sinal do fotodetector. As imagens do plasma foram gravadas em VHS por uma câmera CCD (*Panasonic*, PV950-A) e posteriormente digitalizadas via uma placa de captura de imagens. Para obter uma maior intensidade de luz para o imageamento do plasma, um conjunto de espelhos planos era disposto de maneira a refletir de volta para o plasma a luz que deixaria o reator através das janelas (sistema multipasso). O tamanho e a morfologia e a composição química de partículas depositadas sobre substratos foram investigados por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microanálise eletrônica (EPMA), respectivamente, com um microscópio JEOL.



**Figura 5.1.** Vista de topo do sistema empregado no estudo da formação de partículas.  $M_1$  e  $M_2$  são espectrômetros monocromadores destinados a medidas de emissões ópticas de espécies no plasma e das intensidades de laser espalhada ( $M_1$ ) ou transmitida através do plasma ( $M_2$ ).

## 5.2.2 – Técnicas de Análise.

### 5.2.2.1 - Espalhamento de Laser (LLS).

Tipicamente, em uma medida de LLS um feixe de laser incide no plasma e mede-se a intensidade de luz espalhada pelas partículas,  $I_s$ . Como esta intensidade é uma função complexa do tamanho, densidade e índice de refração complexo das partículas [5.15], é comum usar  $I_s$  como uma medida da quantidade de partículas [5.16,5.17].

Medindo-se a variação de  $I_s$  (ou da intensidade transmitida através do plasma) pode-se determinar o instante no qual inicia-se a formação da nuvem de partículas e sua evolução temporal. Além disto, variando-se a posição do feixe do laser com relação aos eletrodos, pode-se também avaliar o perfil de distribuição espacial das partículas.

### **5.2.2.2 - Espectroscopia de Emissão Óptica Actinométrica (EEOA).**

Conforme discutido no Cap. 2, a variação da intensidade emitida por uma espécie, cuja concentração no estado fundamental no plasma é mantida constante, é devida à variação na eficiência de excitação do plasma. Isto por sua vez está relacionado à variação da densidade ou da energia médias dos elétrons da descarga (ou em ambos). Assim, combinando-se EEOA e LLS, podemos inferir sobre a influência do surgimento das partículas nas características do plasma. Neste trabalho, isto foi feito (até onde vai nosso conhecimento, pela primeira vez) empregando a montagem representada na Fig. 5.1. O monocromador posicionado perpendicularmente ao feixe media a intensidade emitida pelo argônio (em 430 nm) enquanto o segundo monocromador, posicionado formalmente ao feixe media a intensidade de laser transmitida através do plasma.

### **5.2.2.3 - Sonda de Langmuir.**

A espectroscopia óptica actinométrica é uma técnica interessante para o estudo de plasmas porque é não intrusiva e mede em tempo real. Entretanto, ela fornece apenas informações qualitativas relacionadas ao produto da densidade pela energia (ou temperatura) médias dos elétrons da descarga. Desta forma, não se sabe o que realmente aconteceu no plasma. Para remover esta ambigüidade, empregamos uma sonda de Langmuir [5.18]. Basicamente, esta sonda consiste de um pequeno eletrodo metálico, geralmente um fio de tungstênio, inserido no plasma. Este eletrodo é conectado a uma fonte de tensão capaz de polarizá-lo com tensões positivas e negativas. A corrente (eletrônica ou iônica, dependendo da tensão de polarização) coletada pela sonda possibilita a determinação independente da temperatura e da densidade dos elétrons da descarga [5.19].

#### **5.2.2.4 Microscopia e Microanálise Eletrônicas (SEM e EPMA).**

As partículas se mantêm em suspensão no plasma devido ao equilíbrio de várias forças de natureza elétrica, gravitacional e viscosa [5.9]. Quando a descarga é desligada, desaparece a força eletrostática e as partículas em parte caem sobre o substrato e em parte são removidas pelo sistema de vácuo. O tamanho e a forma das partículas coletadas em substratos posicionados sobre o anodo foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, enquanto microanálise eletrônica foi empregada na investigação de suas composições químicas.

Em uma medida por EPMA, um feixe de elétrons é acelerado, em direção à amostra, por campos elétricos na faixa de algumas dezenas de quilovolts. Ao interagir com o alvo, estes elétrons são desacelerados emitindo fótons de raios-X. Como a interação dos elétrons com um dado material (e, conseqüentemente, a emissão do raio-X) é determinada pela estrutura eletrônica de seus elementos químicos, a medida da energia dos fótons emitidos fornece as espécies químicas presentes. Além disto, a intensidade emitida em uma dada energia é uma função da quantidade do elemento associado à emissão. Desta forma, um espectro EPMA fornece informações sobre os elementos presentes na amostra e suas proporções relativas.

### **5.3 – Resultados e Discussões.**

Experimentalmente, é necessário que as partículas atinjam um certo tamanho para que a luz espalhada por elas possa ser medida. (Este tamanho crítico depende, obviamente, da sensibilidade do detetor mas, tipicamente, o limite de detectabilidade são tamanhos em torno de  $0,1\lambda$  sendo  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser.) Desta forma, definimos o tempo

para iniciar a formação das partículas,  $T_{for}$ , como o intervalo de tempo entre a ignição do plasma e o instante em que se observava a variação de  $I_s$ .

Na verdade, o tempo de formação deveria ser definido com relação ao instante em que se iniciava o espalhamento. Entretanto, mesmo na ausência de plasma existe uma intensidade de luz resultante do espalhamento do laser pelos eletrodos, janelas e paredes do reator. Isto pode ser claramente visto na figura 5.2, que mostra uma fotografia do interior da câmara visto da janela perpendicular ao feixe. Nesta figura também se encontram indicados as posições de entrada do monômero (misturado ao hélio) e do argônio. Como pode ser observado, praticamente todo o interior do reator é iluminado pelo laser (luz verde)

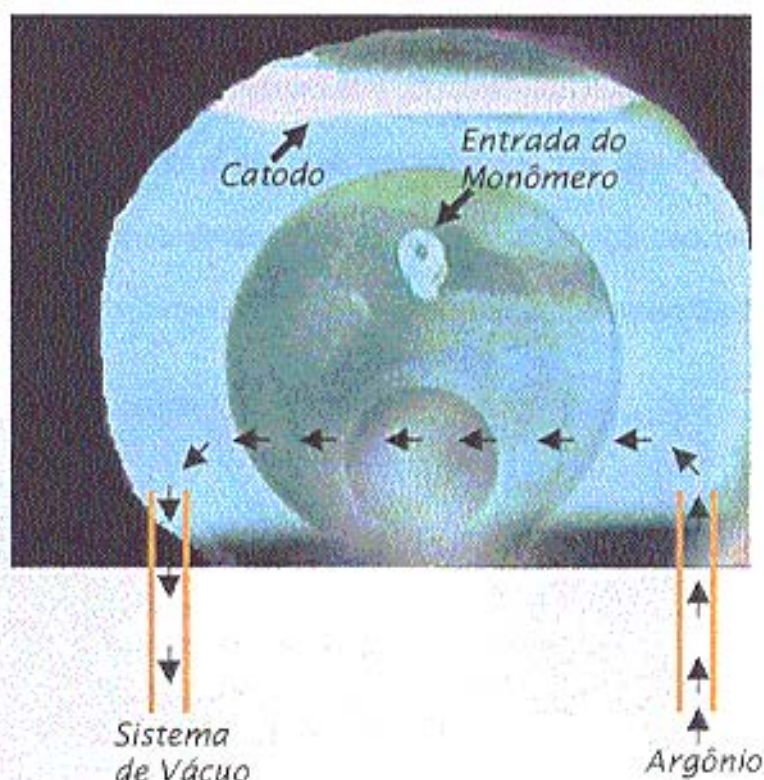


Figura 5.2. Fotografia do interior da câmara na ausência de plasma.

Na figura 5.3, é mostrada a mesma situação descrita na Fig. 5.2 entretanto agora com um plasma de He-Ar. Como pode ser verificado, a luz do plasma se sobrepõe à do laser e com isto na ausência de partículas apenas a luz (violeta) emitida pelo plasma é observada.





Figura 5.3. Fotografia do interior da câmara com o laser e um plasma de He-Ar.

Finalmente, na figura 5.4 pode ser observado o aspecto de uma nuvem de partículas em suspensão na descarga. Com isto, pode ser verificado que, apesar da luz espalhada pelo próprio reator e da emitida pelo plasma, as partículas são facilmente observadas. Convém comentar que as regiões com diferentes intensidades no centro da imagem são, na verdade, um artefato devido ao sistema multipasso.

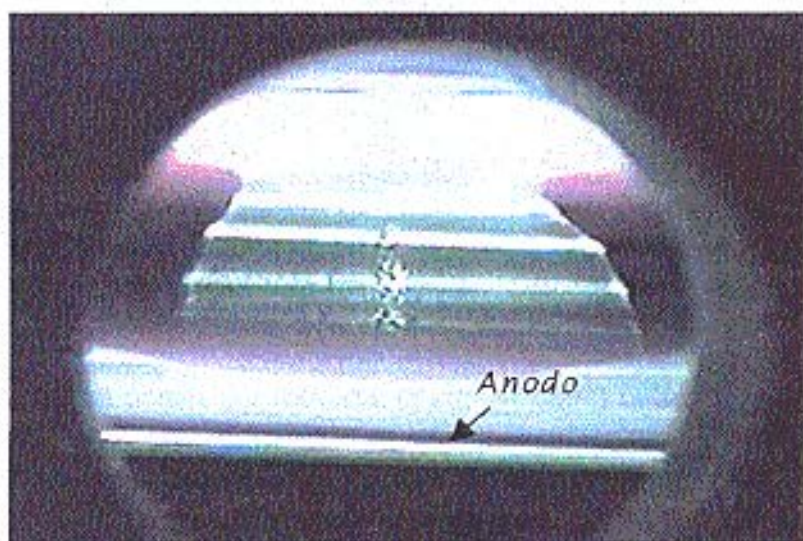
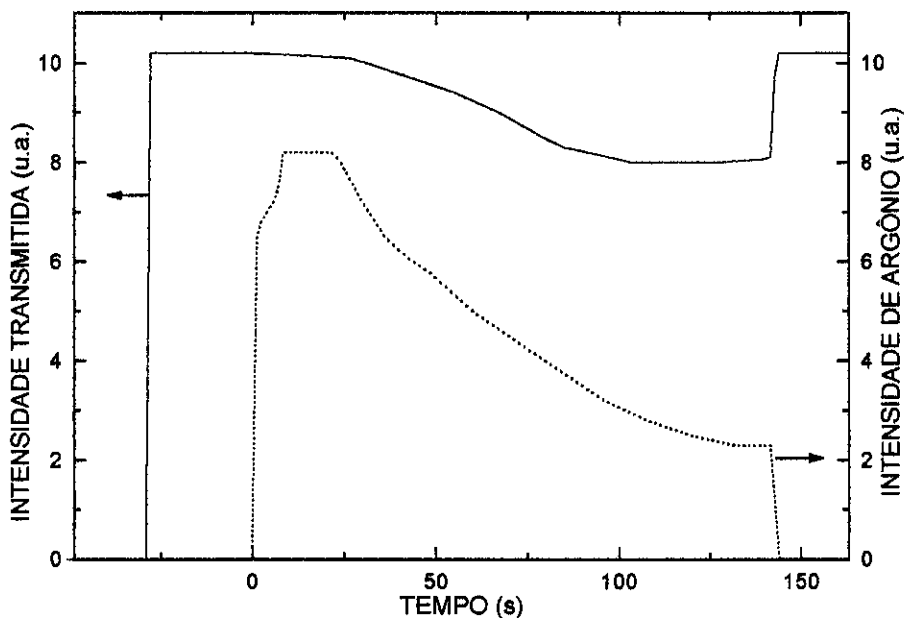


Figura 5.4. Fotografia de uma nuvem de partículas em suspensão no plasma. Condições:  $F_{He} = 3,0$  sccm,  $F_{Ar} = 3,0$  sccm, separação dos eletrodos = 60 mm.

### **5.3.1 – Influência da Formação de Partículas sobre as Características do Plasma.**

#### **5.3.1.1 – Espectroscopia de Emissão Óptica Actinométrica e LLS.**

Empregando a montagem ilustrada na Fig. 5.1, com o monocromador  $M_1$  sintonizado para medir a linha de emissão do argônio (usado como actinômetro) em 430 nm, foram medidas simultaneamente as intensidades transmitida do laser,  $I_{Lt}$  e de emitida pelo actinômetro,  $I_A$ . A figura 5.5 mostra o resultado obtido. Como pode ser visto, na ausência de plasma ( $t < 0$ ), a intensidade do laser (linha cheia) se mantém constante. Quando a descarga é ligada ( $t = 0$ ) surge a emissão do argônio (linha pontilhada) e mais uma vez não se observa nenhuma alteração no sinal do laser. Entretanto, cerca de 20 segundos após a descarga ter sido ligada,  $I_A$  começa a decrescer, o mesmo acontecendo com  $I_{Lt}$  poucos segundos depois. A interpretação para este resultado é imediata. O início da queda na transmissão do laser indica que o surgimento das partículas, que funcionariam como anteparos entre a fonte de luz e o detetor. Por outro lado, conforme discutido na seção 2.1.1, a queda da intensidade de emissão do argônio significa a diminuição da eficiência de excitação do plasma. Desta forma, combinando as quedas nas duas intensidades, podemos então dizer que o surgimento das partículas provoca a diminuição da densidade e/ou temperatura médias dos elétrons do plasma.



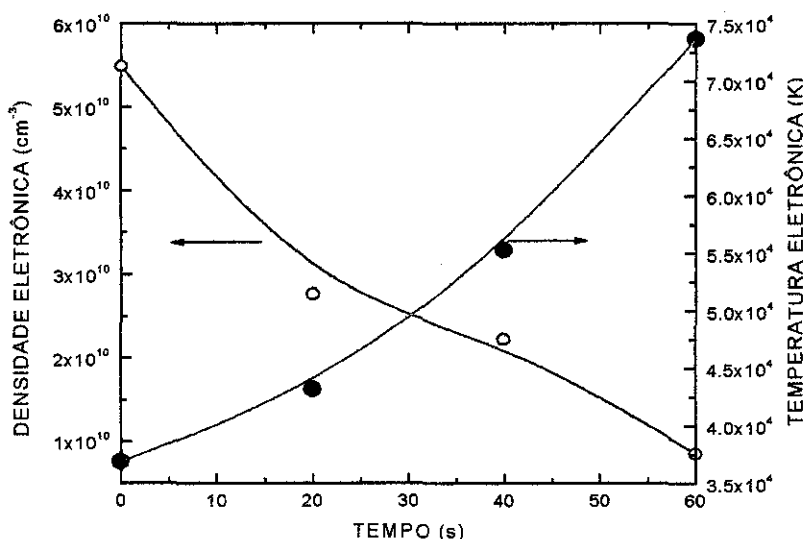
**Figura 5.5.** intensidade de emissão do argônio e intensidade do laser transmitida em função do tempo após a ignição do plasma. Condições: Pot. = 100 W, FHe = 3,0 sccm; FAr = 3,0 sccm, separação dos eletrodos = 14 mm.

### 5.3.1.2 – Sonda de Langmuir.

Para determinar inequivocamente o que de fato acontecia com o aparecimento das partículas, foi empregada uma sonda de Langmuir. Os resultados obtidos com a determinação da temperatura,  $T_e$ , e densidade,  $\rho_e$ , eletrônicas em função do tempo,  $t$ , após a ignição do plasma (em  $t=0$ ) são mostrados na figura 5.6. Devido à contaminação da ponta da sonda, os valores apresentados são maiores que os usualmente obtidos com plasmas em condições semelhantes [5.20]. Mesmo assim, com esta figura podemos observar que, cerca de 20 segundos após o plasma ter sido ligado (quando se verificou o início da formação de partículas),  $\rho_e$  caiu para aproximadamente 50% do seu valor inicial. À medida que  $t$  aumenta, a densidade cai continuamente e com 60 segundos, ela era apenas ~15% do valor medido em  $t=0$ . Por outro lado, a temperatura eletrônica apresenta um comportamento oposto ao de  $\rho_e$ . À medida que o tempo passa,  $T_e$  cresce continuamente chegando, em  $t=60$  s, a praticamente duas vezes seu valor inicial.



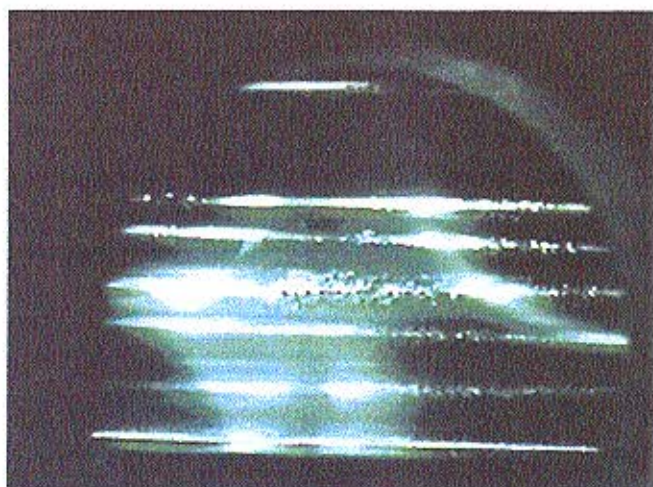
Com estes resultados, podemos concluir que a formação de partículas provoca a diminuição da densidade de elétrons no plasma. Uma explicação para isto, é a “captura” dos elétrons que colidiram com as partículas. (Como veremos mais em detalhes posteriormente, o carregamento elétrico é um dos principais mecanismos envolvidos no crescimento das partículas.). O aumento na temperatura média dos elétrons pode ser interpretada como uma reação do plasma à diminuição de  $\rho_e$ . Desta maneira, a densidade de impactos se manteria constante, garantindo assim a neutralidade elétrica do plasma.



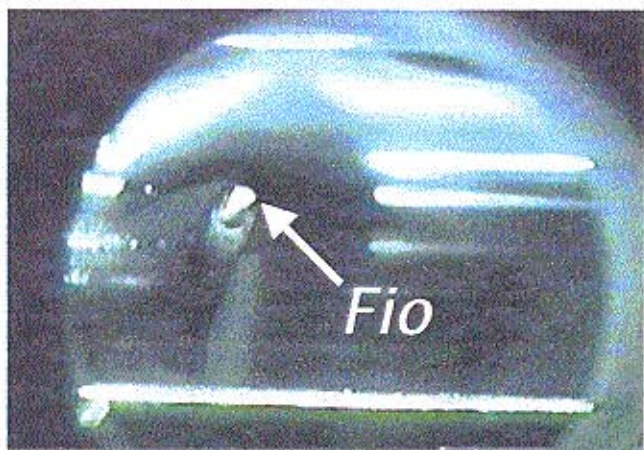
**Figura 5.6.** Densidade e temperaturas eletrônicas determinadas com uma sonda de Langmuir em função do tempo após a ignição do plasma. Condições: Pot. = 100 W, FHe = 3,0 sccm; FAr = 3,0 sccm, separação dos eletrodos = 14 mm.

Para demonstrar o carregamento negativo das partículas, um fio metálico conectado a uma fonte de tensão foi introduzido no plasma. Tanto a fonte de tensão quanto o gerador de rf, usado na geração do plasma, eram controlados por um circuito comutador comandado por um microcomputador. Desta maneira, simultaneamente à extinção do plasma aplicava-se um tensão elétrica ao fio. Para evitar efeitos devidos ao fluxo dos gases ou ao bombeamento da câmara, estes eram interrompidos dois minutos antes do plasma ser desligado. O resultado desta experiência se encontra mostrado na figura 5.7. Na ausência de polarização, Fig. 5.7a, observa-se que quando o plasma é desligado as partículas caem em direção ao anodo.

Entretanto, quando o fio é polarizado negativamente, Fig. 5.7b, verifica-se que as partículas se afastam dele. Por outro lado, com tensões positivas, Fig. 5.7c, não se observa esta repulsão. Desta maneira, demonstramos que a nuvem de partículas possui carga predominantemente negativa.



(a)



(b)



(c)

**Figura 5.7.** Imagens obtidas alguns instantes após o plasma ter sido desligado. Um fio metálico foi introduzido no plasma e polarizado com diferentes tensões. (a) sem polarização. (b) – 300V. (c) 300V.

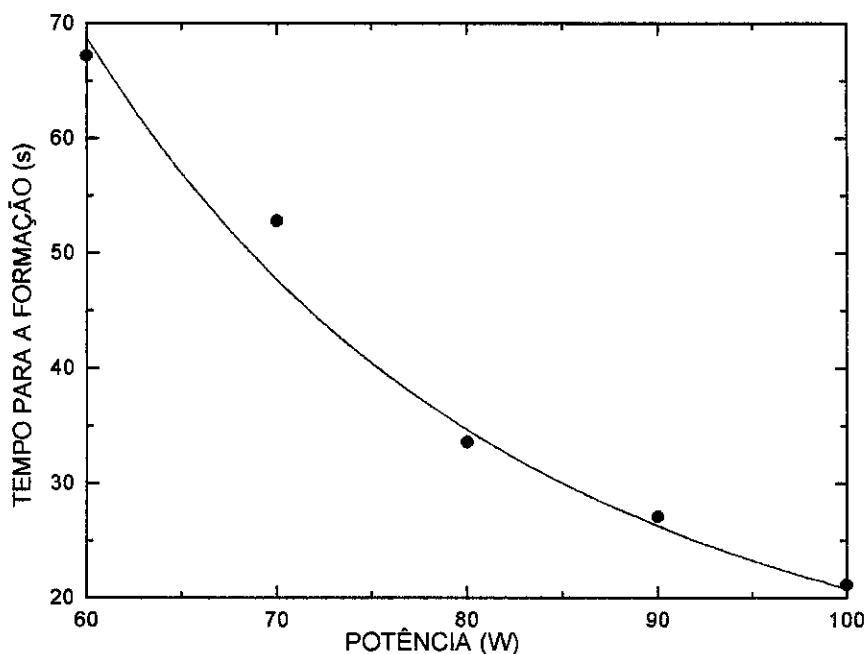
### **5.3.2 – Influência dos Parâmetros da Descarga sobre a Formação de Partículas.**

#### **5.3.2.1 – Influência da Potência do Plasma.**

Na figura 5.8 pode ser observada a variação do tempo  $T_{for}$  transcorrido entre a ignição do plasma e o início da observação (por LLS) das partículas em função da potência aplicada ao plasma. Como pode ser visto, o aumento da potência faz com que  $T_{for}$  diminua rapidamente. Enquanto com 60 W são necessários ~70 s para que se observe o início da formação da nuvem de partículas, para 100 W isto acontece com cerca de 22 segundos de plasma. Um dos mecanismos mais adotados para explicar o crescimento de partículas em plasmas contendo silício, é a aglutinação (ou coalescência) de partículas eletrizadas [5.1-5.9]. Como será mostrado mais adiante, temos fortes indícios de que esta coalescência também ocorre nos nossos plasmas. Assim, esta diminuição no tempo de formação (que também pode ser interpretado como uma aumento na taxa de crescimento das partículas) pode ser devida principalmente a dois motivos:

a) Com o aumento da potência, aumentam as intensidades dos campos elétricos responsáveis pelo aprisionamento das partículas no plasma. Isto dificultaria sua retirada do reator pelo sistema de vácuo e, conseqüentemente, facilitaria seu crescimento.

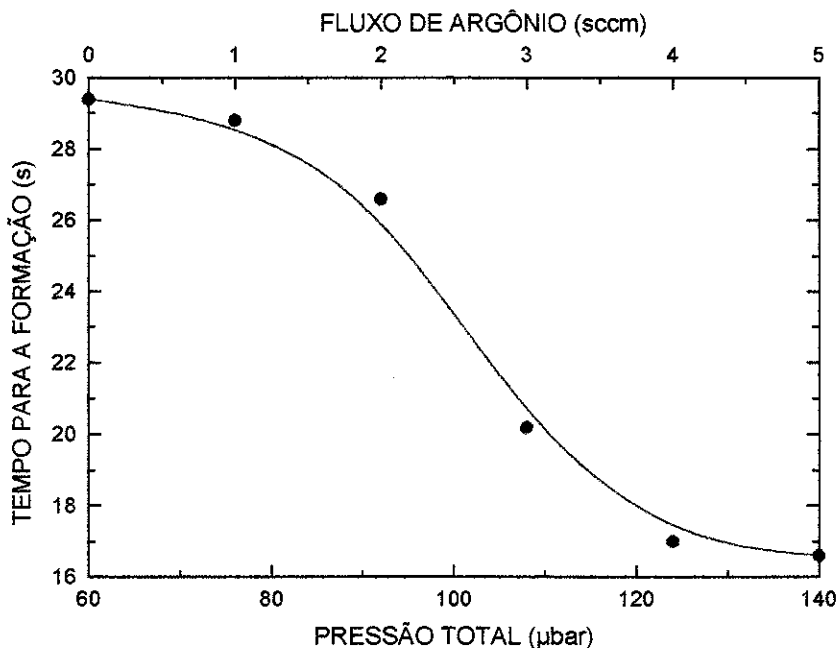
b) Com potências maiores, aumenta-se a função distribuição de energia dos elétrons (EEDF). Isto significa o aumento da densidade e/ou energia médias dos elétrons do plasma. Admitindo o crescimento pela coalescência de partículas eletrizadas, o aumento da EEDF resultaria na diminuição de  $T_{for}$  porque facilitaria tanto o carregamento das partículas pela captura de elétrons quanto sua ionização por emissão de elétrons secundários.



**Figura 5.8.** Influência da potência aplicada ao plasma sobre  $T_{for}$ . Condições: FHe = 3,0 sccm; FAr = 3,0 sccm, separação dos eletrodos = 60 mm; diâmetro do anodo = 200 mm.

### 5.3.2.2 – Influência da Pressão no Reator.

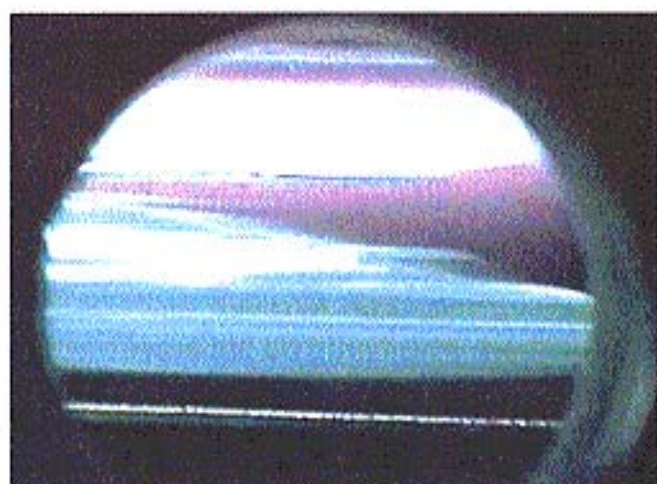
A dependência de  $T_{for}$  com a pressão do reator pode ser vista na figura 5.9. O aumento da pressão foi conseguido, aumentando-se o fluxo de argônio (indicado na parte superior da figura). Como pode ser observado, o aumento da pressão também reduz  $T_{for}$ . Quando a pressão foi aumentada de 60 para 140  $\mu$ bar,  $T_{for}$  caiu de ~30 para pouco mais de 16 segundos. Esta queda pode ser atribuída à diminuição do livre caminho médio das partículas e também ao aumento da densidade de impacto dos elétrons, dois fatores que favorecem a coalescência das partículas.



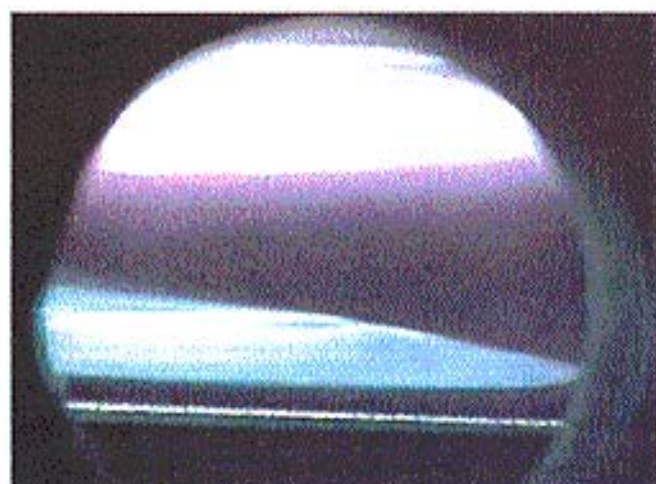
**Figura 5.9.** Influência do aumento da pressão no reator sobre  $T_{for}$ . Condições: FHe = 3,0 sccm; Pot. = 100 W, separação dos eletrodos = 60 mm; diâmetro do anodo = 200 mm.

Na figura 5.10, podem ser vistas algumas imagens obtidas de plasmas com diferentes fluxos de argônio. Como pode ser observado, o aumento do fluxo de argônio, que se desloca da direita para a esquerda como esquematizado na Fig. 5.2, deforma a nuvem. O aumento no arraste das partículas provocado pela maior quantidade de gás, faz com que elas se concentrem principalmente no lado oposto ao da entrada do argônio. Com isto, ocorre também uma compressão da nuvem, o que resulta na diminuição do livre caminho médio das partículas e favorece seu crescimento.





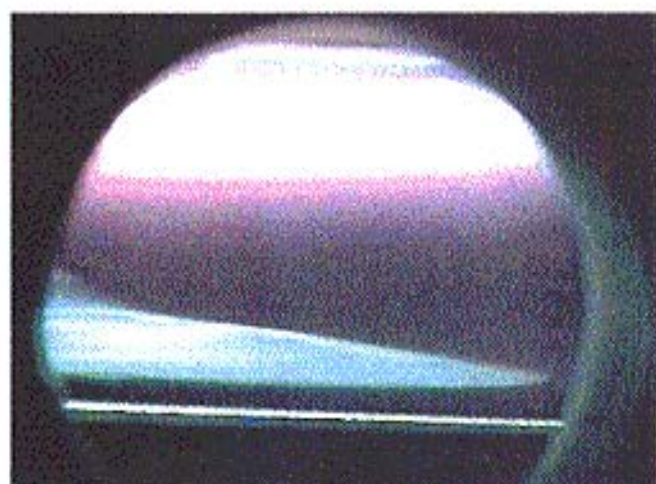
(a)



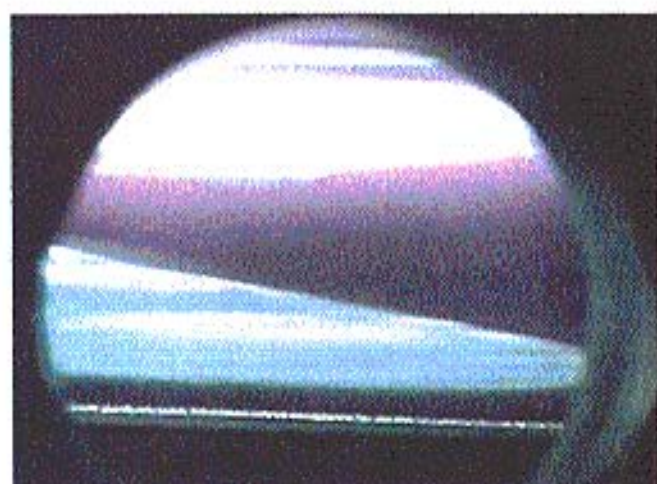
(d)



(b)



(e)

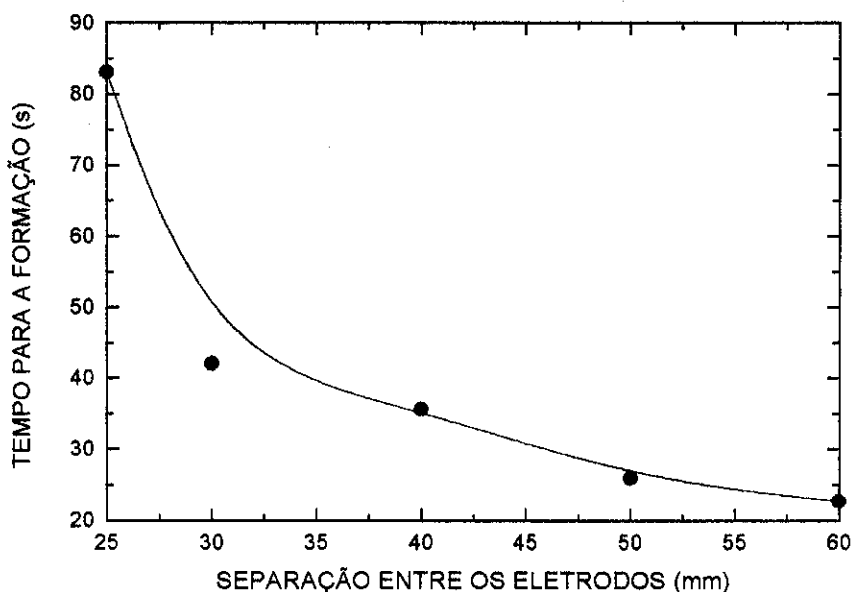


(c)

**Figura 5.10.** Imagens obtidas de plasmas com diferentes fluxos de argônio. Condições:  $F_{He} = 3.0$  sccm; Pot. = 100 W, separação dos eletrodos = 60 mm; diâmetro do anodo = 200 mm. (a)  $F_{Ar} = 1.0$  sccm; (b)  $F_{Ar} = 2.0$  sccm; (c)  $F_{Ar} = 3.0$  sccm; (d)  $F_{Ar} = 4.0$  sccm e (e)  $F_{Ar} = 5.0$  sccm.

### 5.3.2.3 – Influência do Tamanho do Anodo e da Separação dos Eletrodos.

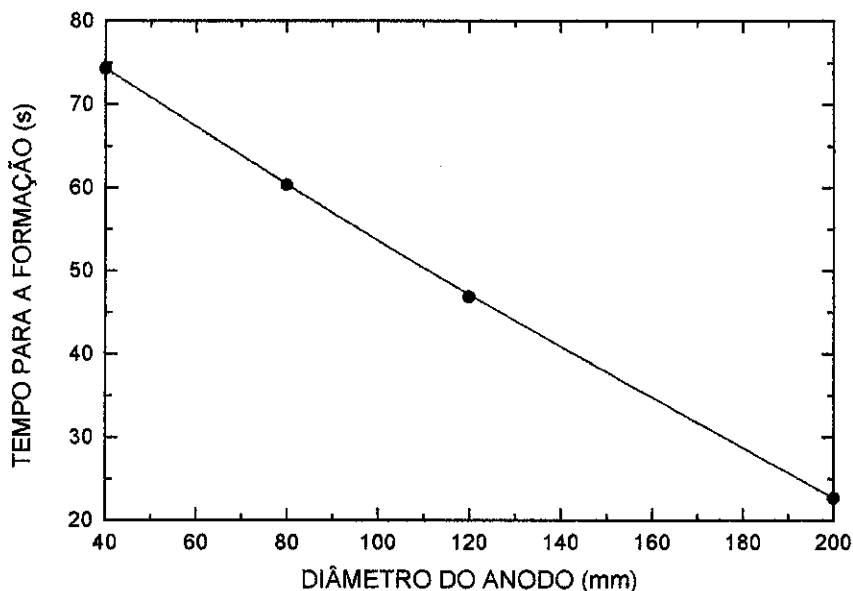
Na figura 5.11, pode ser vista a influência da separação  $S$  entre os eletrodos sobre  $T_{for}$ . Observa-se que o aumento da separação provoca a queda de  $T_{for}$ . Quando  $S$  foi variado de 25 para 60 milímetros, o tempo de formação caiu de ~85 para cerca de 20 s. Este comportamento de  $T_{for}$  pode ser atribuído ao fato que, com o aumento da separação entre os eletrodos, aumenta também a energia cinética das espécies do plasma [5.21]. Com isto, cresce o grau de fragmentação molecular e, conseqüentemente, a taxa de produção das espécies formadoras de partículas (possivelmente TiO e TiO<sub>2</sub>). Desta forma, o aumento de  $S$  favorece o crescimento das partículas.



**Figura 5.11.** Influência do aumento da separação entre os eletrodos sobre  $T_{for}$ . Condições: FHe = 3,0 sccm; FAr = 3,0 sccm; Pot. = 100 W, diâmetro do anodo = 200 mm.

Da mesma forma, como pode ser visto na figura 5.12, o aumento do diâmetro do anodo resulta na diminuição de  $T_{for}$ . Uma possível explicação para este fato é que, com o aumento do anodo, aumenta também o volume de plasma e com isto, diminuem as chances de partículas “escaparem” da descarga rumo ao sistema de vácuo.





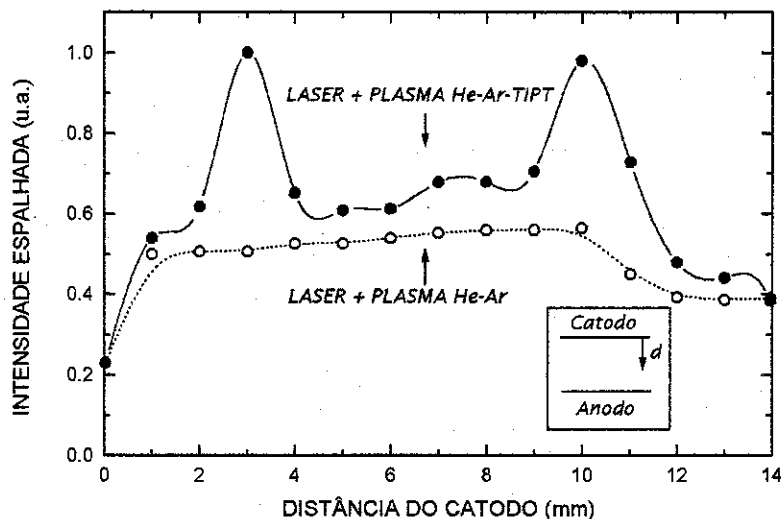
**Figura 5.12.** Influência do aumento do diâmetro do anodo sobre  $T_{for}$ . Condições: FHe = 3,0 sccm; Pot. = 100 W, separação dos eletrodos = 60 mm.

### 5.3.3 – Distribuição Espacial das Partículas.

Variando-se a altura  $d$  do laser com relação ao catodo, determinou-se o perfil de distribuição espacial das partículas. O resultado disto pode ser visto na figura 5.13. A curva pontilhada foi obtida medindo-se a intensidade espalhada com um plasma de hélio e argônio (sem partículas). O sinal medido neste caso, é proveniente de duas fontes. Uma delas, como discutido acima, é o espalhamento do laser pelas janelas e superfícies do reator. Além disto, embora tenhamos usado um monocromador como filtro, parte da luz emitida pelo plasma é detectada pela fotomultiplicadora. Entretanto, para os propósitos desta experiência, esta luz de fundo é irrelevante. Como pode ser observado com a curva contínua, obtida ~130 segundos após a ignição de um plasma de hélio, argônio e TiPT, a intensidade medida em todas as posições entre 1 e 13 mm de distância do catodo aumentou. Além disto, observa-se o surgimento de dois máximos de intensidade em  $d = 3$  e  $d \approx 10$  mm. Tanto o aumento da intensidade quanto o aparecimento dos máximos são atribuídos à presença de partículas no plasma. Com isto, às intensidades medidas com o plasma de He e Ar, soma-se a intensidade

do laser espalhada pelas partículas. A existência dos máximos de espalhamento pode ser explicada em termos da bainha formada ao redor dos eletrodos. Como discutido anteriormente, esta bainha atua como uma blindagem elétrica. A maior parte da diferença de potencial aplicada aos eletrodos para a geração do plasma é confinada ao interior da bainha. Desta maneira, a fronteira entre o plasma e a bainha é uma região de grande descontinuidade do campo elétrico. Esta descontinuidade atrai as partículas carregadas e resulta em uma maior concentração nestas regiões.

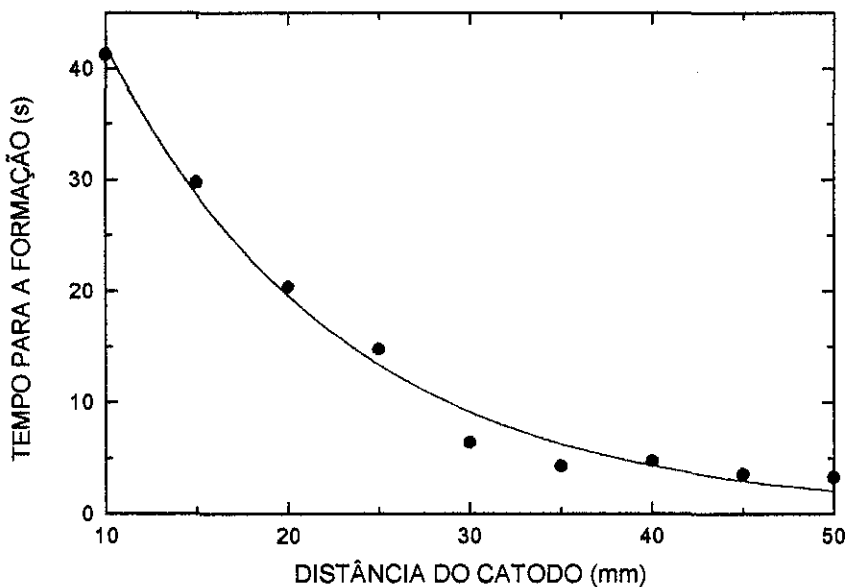
O aumento generalizado (em todas as posições) da intensidade espalhada com a formação de partículas mostra, como também pode ser observado, por exemplo, na Fig. 5.4, que a nuvem ocupa todo o espaço compreendido entre os eletrodos. Este resultado difere consideravelmente dos obtidos por outros autores [5.16,5.22-5.24] segundo os quais, as partículas formadas em plasmas contendo silício são aprisionadas próximo ao catodo. Esta diferença na distribuição das partículas é um indicativo da existência de diferentes processos de formação das partículas nos nossos plasmas. Em plasmas de silana, o surgimento das



**Figura 5.13.** Perfil de distribuição espacial das partículas. A distância com relação ao catodo é medida como mostrada no detalhe no canto inferior direito da figura. Condições: FHe = 3,0 sccm; FAr = 3,0 sccm, separação dos eletrodos = 14 mm, diâmetro do anodo = 200 mm, pot. = 100 W.

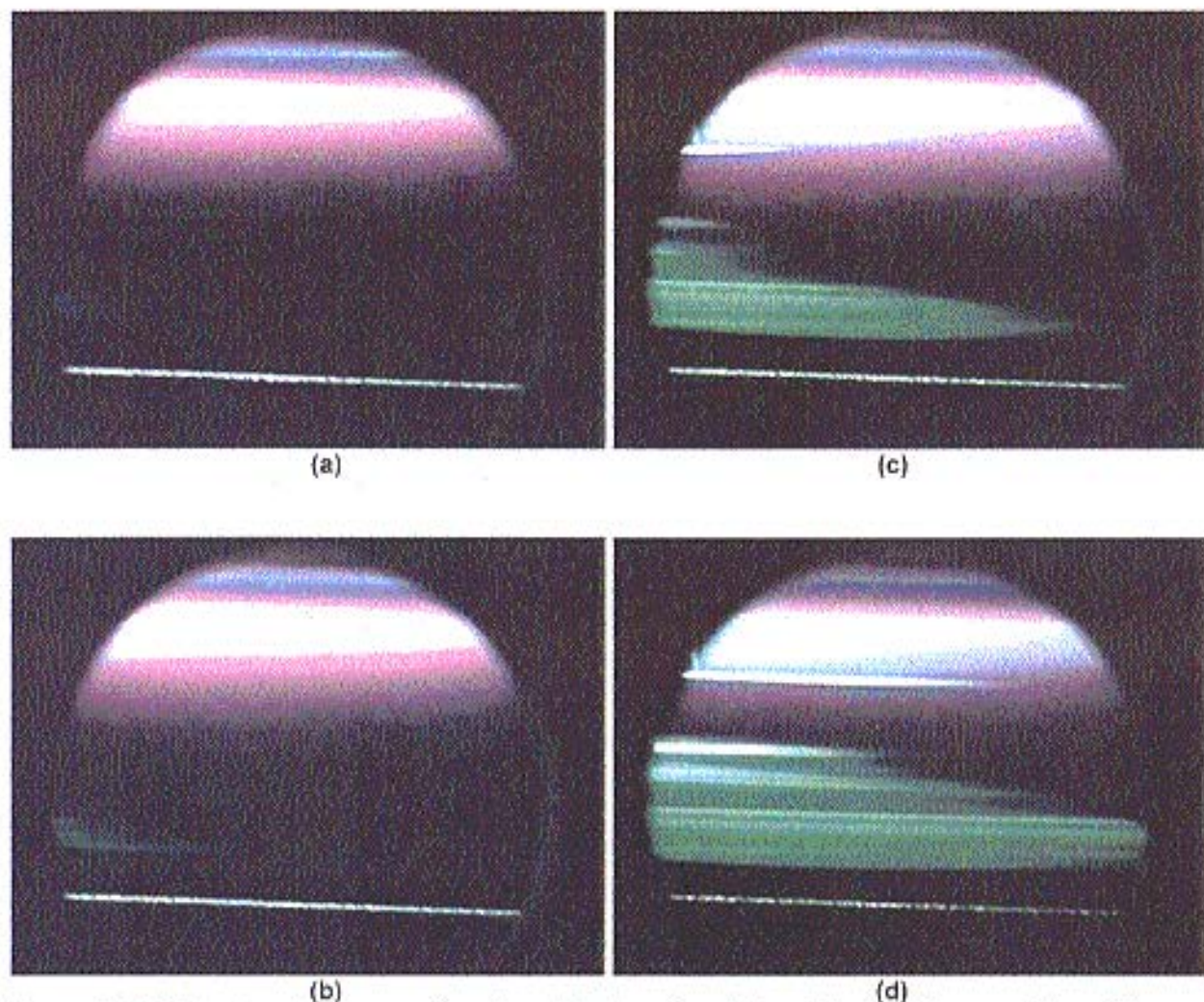
partículas é atribuído a espécies de curto tempo de vida, como por exemplo  $\text{SiH}_n$  ( $n = 0 \sim 2$ ) [5.15,5.16], formadas próximo ao catodo. No nosso caso, entretanto, como as partículas se espalham por todo o plasma, podemos dizer que sua origem não está obrigatoriamente vinculada a estas espécies de vida curta. Assim, um possível mecanismo de formação das partículas seria a formação de óxido de titânio (uma espécie altamente estável) a partir da fragmentação das moléculas de TiPT pelo impacto de elétrons do plasma.

Na figura 5.14, está mostrado o tempo necessário para se observar partículas em diferentes posições com relação ao catodo. Como pode ser verificado, as partículas se formam mais rapidamente à medida que nos aproximamos do anodo (ou nos afastamos do catodo).



**Figura 5.13.** Tempo de formação das partículas em diferentes posições com relação ao catodo. Condições: FHe = 3,0 sccm; FAr = 3,0 sccm, separação dos eletrodos = 60 mm, diâmetro do anodo 200 mm, pot. 100 W.

A formação das partículas inicialmente próximo ao anodo e posteriormente no restante do plasma, pode ser observada também na figura 5.14 que mostra uma seqüência de fotos obtidas a partir de um mesmo plasma em diferentes instantes.



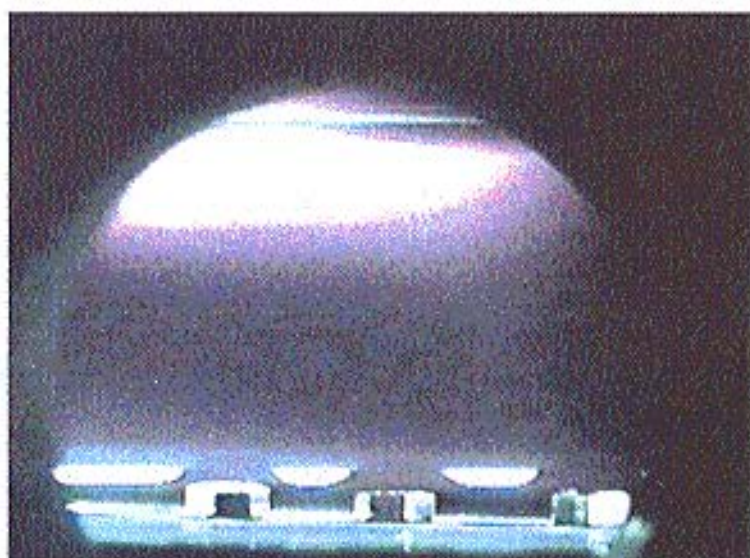
**Figura 5.14.** Fotos do plasma em diferentes instantes. Condições:  $F_{He} = 3,0$  sccm;  $F_{Ar} = 3,0$  sccm, separação dos eletrodos = 60 mm, diâmetro do anodo 200 mm, pot. 100 W. (a) 21 s após a ignição; (b) 23 s; (c) 35 s e (d) 40 s.

Uma possível explicação para as partículas surgirem próximo ao anodo e posteriormente se espalhar pelo plasma, é, como discutido na seção 5.3.2, a compressão da nuvem pelo fluxo de argônio. Com isto, a diminuição do livre caminho médio facilita a coalescência e o crescimento das partículas. Entretanto, à medida que as partículas crescem, aumenta também a quantidade de carga elétrica que elas acumulam. Desta forma, a expansão da nuvem seria devida à repulsão eletrostática entre as partículas.

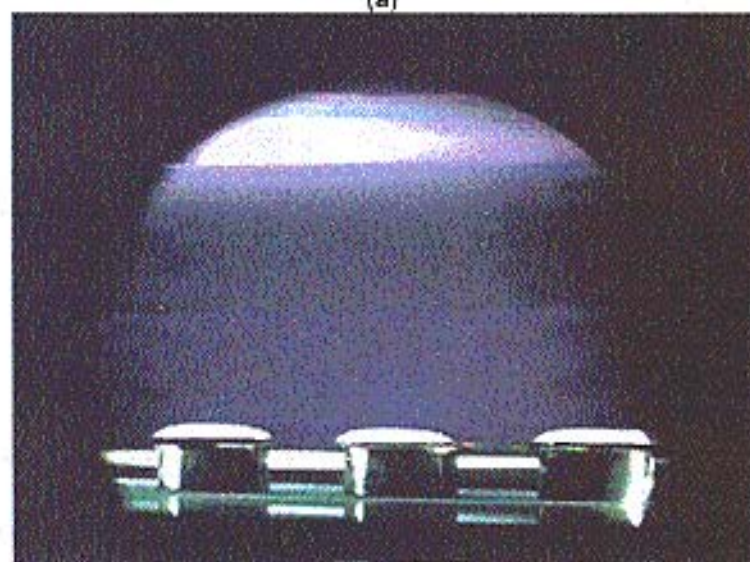
Como foi possível observar pelas imagens mostradas neste trabalho, a distribuição das partículas no plasma é bastante sensível aos mais diversos fatores (como o fluxo dos



gases, potência, etc.). O próprio crescimento das partículas afeta sua distribuição. Uma última ilustração da complexidade envolvida na distribuição das partículas pode ser vista na figura 5.15. Esta figura mostra fotos do plasma em duas situações distintas. Três porcas, em um caso metálicas (Fig. 5.15a) e no outro plásticas (Fig. 5.15b), foram colocadas sobre o anodo. Como pode ser observado, no primeiro caso as partículas se distribuíram principalmente entre as porcas e, no outro caso, sobre as porcas plásticas.



(a)



(b)

**Figura 5.15.** Fotos do plasma em duas circunstâncias. Em (a), três porcas metálicas foram colocadas sobre o anodo. Em (b), as porcas metálicas foram substituídas por porcas plásticas. Condições:  $F_{He} = 3,0$  sccm;  $F_{Ar} = 3,0$  sccm, separação dos eletrodos = 60 mm, diâmetro do anodo 200 mm, pot. 100 W.

De acordo com o discutido anteriormente, a fronteira entre a bainha e o plasma exerce uma grande atração sobre as partículas. Assim, as porcas metálicas funcionariam como um prolongamento do anodo e o comportamento observado poderia ser atribuído à "deformação" da bainha causada pela presença das porcas. Por outro lado, o bombardeio das porcas plásticas por espécies do plasma resulta em seu carregamento elétrico e isto pode atrair as partículas, respondendo assim pela distribuição observada na figura.

#### 5.3.4 – Tamanho, Morfologia e Composição Química das Partículas.

Como pode ser observado, por exemplo, na figura 5.16, quando o plasma é desligado grande parte das partículas caem sobre o eletrodo. Assim, colocando-se substratos sobre o anodo, partículas foram coletadas e posteriormente analisadas por SEM e EPMA.

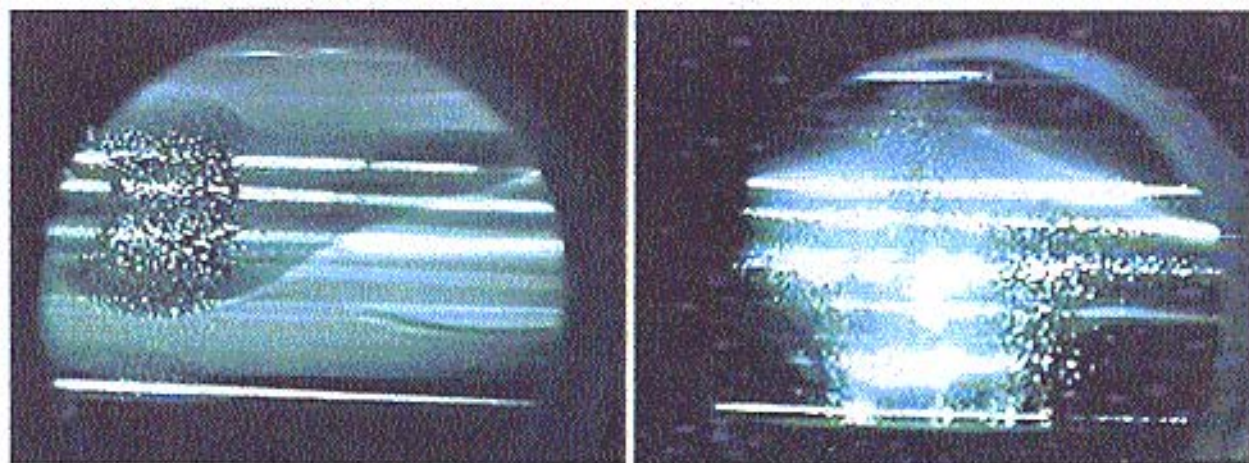


Figura 5.16. Fotos mostrando partículas caindo sobre o anodo. Condições: FHe = 3,0 sccm; FAr = 3,0 sccm, separação dos eletrodos = 60 mm, diâmetro do anodo 200 mm, pot. 100 W.

Na figura 5.17 que mostra uma foto obtida por SEM de um filme, pode-se observar a presença de partículas aproximadamente esféricas com cerca de 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro circundadas por dezenas de outras partículas menores que se espalham por toda a superfície. Para que se tenha uma idéia da velocidade de crescimento destas partículas, basta notar que para obter um filme com 10  $\mu\text{m}$  de espessura, seriam necessárias mais de



seis horas de deposição. No entanto, as partículas mostradas na figura foram coletadas após 15 minutos de plasma.

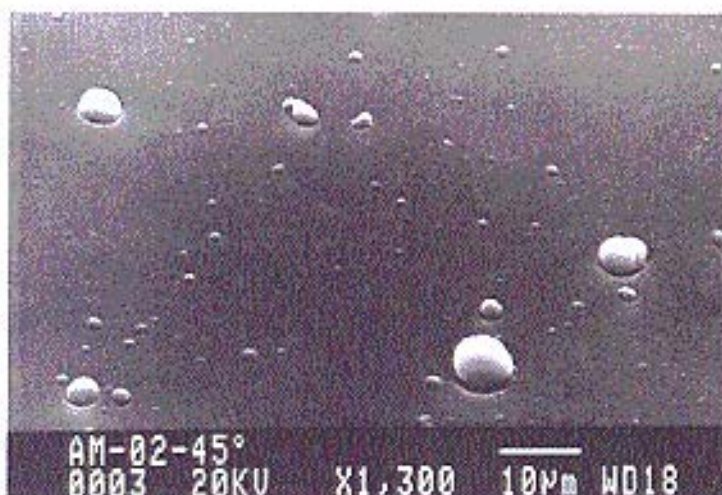


Figura 5.17. Foto SEM de partículas coletadas sobre um substrato. Condições da coleta: FHe = 3,0 sccm; FAr = 3,0 sccm, separação dos eletrodos = 60 mm, diâmetro do anodo 200 mm, pot. 100 W.

Com a figura 5.18, que foi obtida com um aumento maior de uma região da mesma amostra mostrada na Fig. 5.17, pode-se perceber como a presença de partículas pode ser prejudicial à qualidade do filme. Como pode ser observado, ao redor da partícula maior existe uma região onde o filme não se depositou. Possivelmente, a partícula se depositou nos primeiros instantes de plasma e atuou como um obstáculo para as espécies que viriam posteriormente a se depositar sobre o substrato.

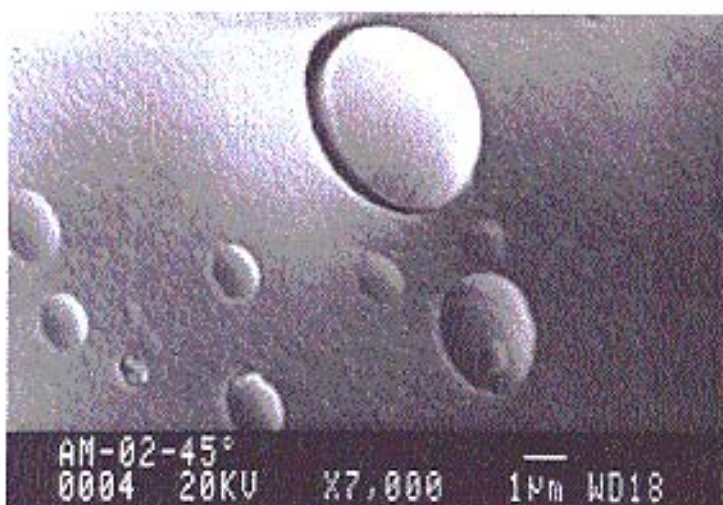
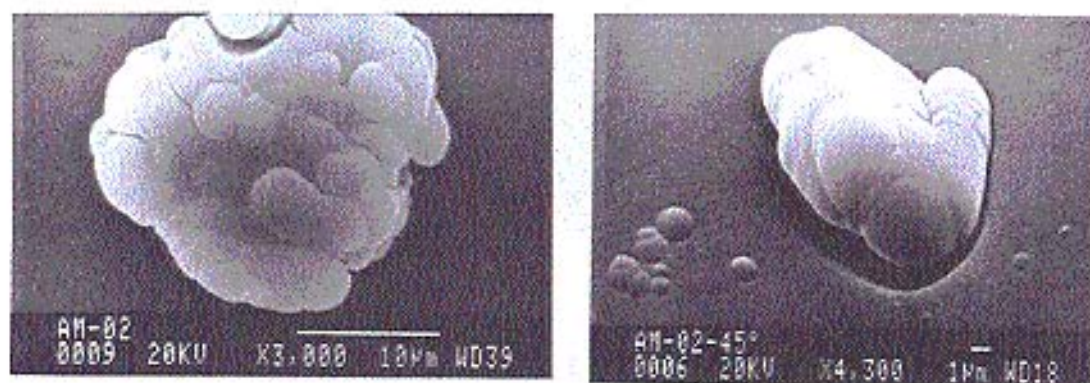


Figura 5.18. Foto SEM de partículas coletadas sobre um substrato. Condições da coleta: FHe = 3,0 sccm; FAr = 3,0 sccm, separação dos eletrodos = 60 mm, diâmetro do anodo 200 mm, pot. 100 W.

Com as imagens mostradas na figura 5.19, fica evidente que crescimento das partículas ocorre principalmente pela coalescência de partículas menores. Em todas as fotos mostradas nesta figura, podemos claramente observar que as partículas maiores são formadas por outras partículas menores, com diâmetros de  $\sim 1\mu\text{m}$ . Uma análise mais criteriosa destas partículas menores, sugere que também elas são formadas por outras partículas ainda menores com diâmetros em torno de algumas centenas de nanômetros.



**Figura 5.19.** Fotos SEM mostrando a coalescência de partículas. Condições da coleta: FHe = 3,0 sccm; FAr = 3,0 sccm, separação dos eletrodos = 60 mm, diâmetro do anodo 200 mm, pot. 100 W; duração do plasma = 15 min.

Empregando microanálise eletrônica, foram obtidas as composições químicas em duas regiões distintas de várias amostras. Uma região, denominada filme, onde não se observava a presença de partículas e outra, chamada partícula, era escolhida sobre partículas maiores que  $\sim 10\mu\text{m}$ . Os valores médios obtidos para as razões Ti/C e O/C estão resumidos na tabela 5.1. Como pode ser verificado, o elemento mais abundante nas duas regiões é o carbono, o que está de acordo com a composição observada nos filmes depositados por PECVD convencional, mostrado na seção 4.1.1 do Cap. 4. Entretanto, muito mais interessante que isto, é a constatação de que a razão Ti/C nas partículas cerca de 16 vezes maior que no filme. Isto sugere uma possível explicação para a carência de titânio nos filmes depositados por PECVD. A intensa fragmentação molecular que ocorre quando o monômero é exposto diretamente ao plasma favorece enormemente a reação entre o titânio



e o oxigênio no plasma formando o óxido de titânio. Uma outra possibilidade para a formação do óxido, é a liberação (causada principalmente pelo impacto de elétrons do plasma) de átomos de carbono e hidrogênio das moléculas de TiPT. Uma vez formados, os pequenos grãos de óxido agiriam como sementes para a produção, por coalescência, das partículas maiores.

Tab. 5.1 Razões Ti/C e O/C determinadas por EPMA

REGIÃO	Ti/C	O/C
FILME	0,01	0,03
PARTÍCULA	0,16	0,42

- [5.1] G. S. Selwyn, J. Singh and R. S. Bennett, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**(4), 2758 (1989).
- [5.2] K.G. Spears, T. J. Robinson and R. M. Roth, *IEEE. Trans. Plasma Sci.* **14**, 179 (1986).
- [5.3] G. S. Selwyn, J. S. Mckillop, K. L. Haller and R. J. Wu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 1726 (1990).
- [5.4] G. M. Jellum and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **67**, 6490 (1990).
- [5.5] P. Ho, R. S. Buss and R. E. Loehman, *J. Mater. Res.* **4**, 973 (1989).
- [5.6] H. Anderson, T. T. Kodas and D. M. Smith, *Cerm. Bull.* **68**, 996 (1989).
- [5.7] J. J. Wu and R. J. Miller, *J. Appl. Phys.* **67**, 1051 (1990).
- [5.8] J. T. Verdeyen, J. Beberman and L. Overzet, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 1851 (1990).
- [5.9] G. M. Jellum, J. E. Daugherty and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **69**, 6923 (1991).
- [5.10] K. Tachibana and Y. Hayashi, *Aust. J. Phys.* **48**, 409 (1995).
- [5.11] Y. Hayashi and K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **33**(7B), 4208 (1994).
- [5.12] Y. Hayashi and K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **33**(3B), L476 (1994).
- [5.13] K. Tachibana, Y. Hayashi, T. Okuno and T. Tatsuta, *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, 314 (1994).
- [5.14] C. K. Yeon, J. H. Kim and K. W. Whang, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**(3), 927 (1995).
- [5.15] M. Mie, *Ann. Hysik*, **25**, 377 (1908).
- [5.16] Y. Watanabe and M. Shiratani, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **32**(6B), 3074 (1993).
- [5.17] H. C. van der Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (Dover, New York, 1981) p.114.
- [5.18] A. A. Shatas, Y. Z. Hu and E. A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**(5), 3119 (1992).
- [5.19] S. Yamaguchi, G. Sawa and M. Ieda, *J. Appl. Phys.* **48**(6), 2363 (1977).
- [5.20] E. P. Szuszczewics and J. Holmes, *J. Appl. Phys.* **46**(12), 5134 (1975).
- [5.21] C. Sar, M. Valentin and B. Ai, *J. Appl. Polym. Sci.* **24**, 503 (1979).
- [5.22] Y. Watanabe, M. Shiratani, T. Fukuzawa, H. Kawasaki, Y. Ueda, S. Singh and H. Ohkura, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**(3), 995 (1996)

[5.23] H. Kawasaki, T. Fukuzawa, H. Tsuruoka, T. Yoshioka, M. Shiratani and Y. Watanabe, *Jpn. J. appl. Phys. Part 1*, **33**(7B), 4198 (1994).

[5.24] R. N. Carlile, S. Geha, J. F. O'Hanlon and J. C. Stewart, *Appl. Phys. Lett.* **59**(10), 1167 (1991).

## Conclusões.

### Deposição de Filmes.

As tentativas de depositar filmes de  $TiO_x$  usando PECVD, que é um procedimento largamente empregado na produção dos mais diferentes tipos de filmes, resultaram na formação de amostras extremamente pobres em titânio. Análises por XPS, por exemplo, mostraram que as razões Ti/C e Ti/O nestes filmes eram tipicamente algo em torno de 0,0075 e 0,055, respectivamente.

O problema da ausência de titânio nos filmes foi solucionado com o desenvolvimento de uma nova técnica de deposição, que denominamos de PECVDM (PECVD Modificado). Neste novo procedimento, os filmes são depositados fora da região intensa do plasma sobre um terceiro eletrodo adicionado ao reator.

Empregando então o inédito PECVDM, foram investigadas as propriedades estruturais, ópticas, elétricas e mecânicas de filmes produzidos a partir de plasmas de misturas de TiPT-He-Ar e TiPT-He-O<sub>2</sub>, em diferentes condições de pressão no reator e temperatura e polarização do substrato. Alguns dos principais resultados obtidos são resumidos a seguir:

#### ***Quanto à taxa de deposição:***

A taxa de deposição se mostrou bastante dependente dos parâmetros da deposição. Entre as condições investigadas, o maior valor de  $R_{dep}$  obtido foi ~21 nm/min para descargas compostas por 4,5% TiPT, 32,1% de He e 63,4% de O<sub>2</sub> com  $V_{bias} = 200$  V e  $T_s = 35^\circ\text{C}$ .

### **Quanto à Estrutura e Composição Química:**

Observou-se que, embora a proporção de titânio nos filmes seja pelo menos três ordens de grandeza maior que as obtidas pelo método convencional, carbono oriundo do monômero é o principal contaminante das amostras. Entretanto, a proporção deste contaminante variou conforme foram modificados os parâmetros da descarga. As amostras produzidas em plasmas de 4% de TiPT, 22% de He e 74% de O<sub>2</sub> com  $V_{bias} = 200$  V e  $T_s = 35^\circ\text{C}$  foram as que apresentaram a menor proporção de carbono.

Variando-se o ângulo de coleção dos fotoelétrons nas medidas XPS, verificamos que existe um gradiente de concentração de carbono nos filmes. Para a amostra depositada com 4,5% de TiPT, 30,5% de He e 65,0% de Ar com  $V_{bias} = 200$  V e  $T_s = 35^\circ\text{C}$ , por exemplo, demonstramos que a uma profundidade de  $\sim 50$  Å, a proporção de carbono é três vezes menor (e a razão Ti/O duas vezes maior) que a  $\sim 20$  Å de profundidade.

A razão atômica Ti/O foi a grandeza que menos variou com a modificação dos parâmetros. Ela se manteve praticamente constante e igual a  $\sim 0,45$  em quase todas as experiências.

Através dos espectros IRRAS obtidos com diferentes ângulos de incidência e polarizações da radiação infravermelha, verificamos que parte do oxigênio detectado por XPS e RBS é devido a espécies OH provenientes de vapor d'água atmosférico adsorvido na superfície do filme. Além disto, observamos a presença do efeito Berreman em praticamente todas as amostras. Usando este efeito e as constantes ópticas do óxido de titânio amorfo foi demonstrado através de simulações dos espectros que os filmes são formados em grande parte por óxido de titânio amorfo.

### **Quanto às Propriedades Ópticas, Elétricas e Mecânicas:**

Foi verificado que através da modificação dos parâmetros da descarga pode-se ajustar os valores do índice de refração, do gap óptico, da resistividade elétrica e da dureza dos filmes. Por exemplo, quando a tensão de polarização do substrato foi variada entre -600 e 600 V, em plasmas de 4% de TiPT, 22% de He e 74% de O<sub>2</sub>, o índice de refração variou entre 1,95 e 2,52 enquanto a dureza cresceu de 3 para 12 GPa. (Este último valor da dureza é comparável aos valores observados em aços ferramenta ). Da mesma forma, a variação de  $V_{bias}$  entre -200 e 200 V em plasmas com 4,5% de TiPT, 30,5% de He e 65,0% de Ar resultou no aumento da resistividade elétrica de  $2,5 \times 10^5$  para  $\sim 4 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ .

A rigidez mecânica dos filmes ficou evidente também quando tentamos produzir redes de difração holográficas. Neste caso, ao invés de linhas horizontais e paralelas, obtivemos túneis com secções triangulares de aproximadamente 200nm na base e 500 nm de altura, formando um conjunto com um período de 830 nm.

### **Formação de Partículas no Plasmas.**

Empregando técnicas como espalhamento de laser, espectroscopia de emissão óptica actinométrica e sonda de Langmuir, verificamos que o surgimento das partículas provoca a diminuição da eficiência de excitação e da densidade eletrônica do plasma.

Com uma experiência na qual um fio metálico foi introduzido no plasma e após a extinção da descarga era polarizado com tensões negativas e positivas, verificamos que para tensões negativas, a nuvem é repelida pela ponta do fio. Com isto, constatamos que as partículas são negativamente carregadas.

Foi também demonstrado que a variação dos parâmetros do plasma (potência, pressão, separação dos eletrodos e diâmetro do anodo) influenciam fortemente o tempo necessário para o surgimento das partículas.

A verificação de que nos plasmas empregados neste trabalho as partículas se distribuem por todo o volume do plasma, em contradição com o observado em plasmas contendo silício, nos quais as partículas se mantêm ao redor do catodo, foi interpretada como um indício de um mecanismo diferente de formação das partículas. Ao invés de envolver espécies de curto tempo de vida, nos plasmas com titânio possivelmente as partículas surjam devido à oxidação do metal, que é favorecida pela fragmentação do monômero.

Através de imagens obtidas por SEM de partículas coletadas sobre substratos, observamos a presença de partículas aproximadamente esféricas com diâmetros, em alguns casos, maiores que 10  $\mu\text{m}$ . Com isto, constatamos que as partículas crescem a uma velocidade mais de 30 vezes maior que o filmes. Além disto, foi também mostrado como a presença de partículas pode comprometer a qualidade dos filmes.

Análises por EPMA mostraram que a proporção de titânio nas partículas é quase 20 vezes maior que nos filmes depositados nas mesmas condições.

Desta forma, uma possível explicação para a carência de titânio nos filmes depositados por PECVD é a oxidação do titânio formando partículas que são em grande parte removidas pelo sistema de vácuo.

## APÊNDICE A

### Refletância e Relações Kramers-Krönig.

As medidas ópticas que fornecem mais informações sobre as propriedades eletrônicas de um material são as medidas da intensidade refletida de luz incidindo normalmente em sua superfície. A *refletividade*  $r(\omega)$  de um material é uma função complexa definida como a razão entre as amplitudes dos campos elétricos refletido ( $E_{ref}$ ) e incidente ( $E_{inc}$ ), ou seja,

$$r(\omega) \equiv \frac{E_{ref}}{E_{inc}} \equiv \rho(\omega) e^{i\theta(\omega)} \quad (\text{A1})$$

onde  $\omega = 2\pi\nu$  é a frequência angular da radiação e  $r(\omega)$  foi escrito em termos de sua amplitude  $\rho(\omega)$  e a diferença de fase  $\theta(\omega)$  após a reflexão [A1].

Para o caso de incidência normal, o índice de refração  $n(\omega)$  e o coeficiente de extinção  $k(\omega)$  do material são relacionados à refletividade através da expressão [A2]

$$r(\omega) = \frac{n(\omega) + ik(\omega) - 1}{n(\omega) + ik(\omega) + 1} \quad (\text{A2})$$

Convém lembrar que, por definição,  $n(\omega)$  e  $k(\omega)$  estão relacionados à função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$  por

$$\sqrt{\varepsilon(\omega)} \equiv n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{A3})$$

e, escrevendo-se  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ , tem-se desta forma

$$\varepsilon'(\omega) = n^2 - k^2; \quad \varepsilon''(\omega) = 2nk \quad (\text{A4})$$



Uma grandeza que pode ser medida experimentalmente é a refletância  $R(\omega)$ , definida com a razão entre as intensidades refletida e incidente, ou seja,

$$R(\omega) = \frac{E_{ref}^* E_{ref}}{E_{inc}^* E_{inc}} = r^* r = \rho^2 \quad (A5)$$

onde  $E^*$  é o complexo conjugado de  $E$ .

Desta maneira, a eq. (A5) fornece  $\rho(\omega)$ . Todavia, para que se possa determinar as constantes ópticas  $n$  e  $k$  empregando a eq. (A2), necessita-se ainda da fase  $\theta(\omega)$ , que é dificilmente medida. Entretanto, esta fase pode ser calculada se  $R(\omega)$  for conhecido para todas as frequências. Isto é feito através das chamadas *relações de Kramers-Krönig* [A3]. Estas relações permitem que a parte real da resposta de um sistema linear passivo seja encontrada desde que a sua parte imaginária seja conhecida e vice-versa. Ou seja, considerando que a função resposta do sistema possa ser escrita como  $\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega)$ , tem-se então que

$$\alpha' = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{s \alpha''(s)}{s^2 - \omega^2} ds \quad (A6)$$

e

$$\alpha'' = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\alpha'(s)}{s^2 - \omega^2} ds \quad (A7)$$

onde  $P$  é a chamada parte principal da integral de Cauchy [A4] e  $s$  é uma variável de integração.

Rescrevendo a expressão (A1) como,

$$\ln r(\omega) = \ln R^{1/2}(\omega) + i\theta(\omega) \quad (\text{A8})$$

e usando a eq. (A5) tem-se,

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(s)}{s^2 - \omega^2} ds \quad (\text{A9})$$

que, integrado por partes fornece,

$$\theta(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{s+\omega}{s-\omega} \right| \frac{d \ln R(s)}{ds} ds \quad (\text{A10})$$

Na prática, está integral é resolvida numericamente. É interessante notar que as regiões espectrais onde a refletância é constante não contribuem para a integral. Além disto, regiões onde  $s \gg \omega$  ou  $s \ll \omega$  podem ser desprezadas pois, nestes casos,  $\ln |(s+\omega)/(s-\omega)|$  é muito pequeno.

Uma vez conhecidos  $R(\omega)$  e  $\theta(\omega)$  pode-se então usando (A2) determinar  $n(\omega)$  e  $k(\omega)$ .

## Referências

- [A1] K. Yamamoto and A. Masui, *Appl. Spectrosc.* **49**(5), 639 (1995).
- [A2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, New York, pag. 291 (1986).
- [A3] K. Yamamoto and H. Ishida, *Vib. Spectrosc.* **8**, 1 (1994).
- [A4] G. B. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, New York, (1970).

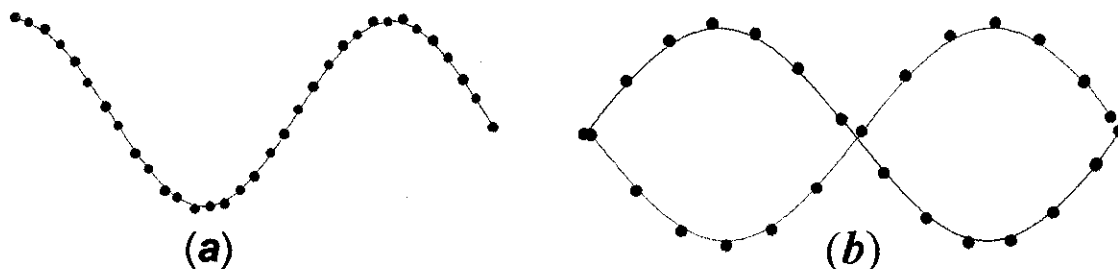
## APÊNDICE B

### Modos TO e LO e Efeito Berreman.

Em cristais com dois átomos por célula unitária, dois tipos de vibrações moleculares podem ocorrer; os chamados modos acústicos e ópticos.

Nos modos acústicos (Fig. B1a), ocorrem vibrações coletivas de baixa frequência dos átomos ( e seus centros de massa) de forma idêntica, por exemplo, a uma corda vibrante.

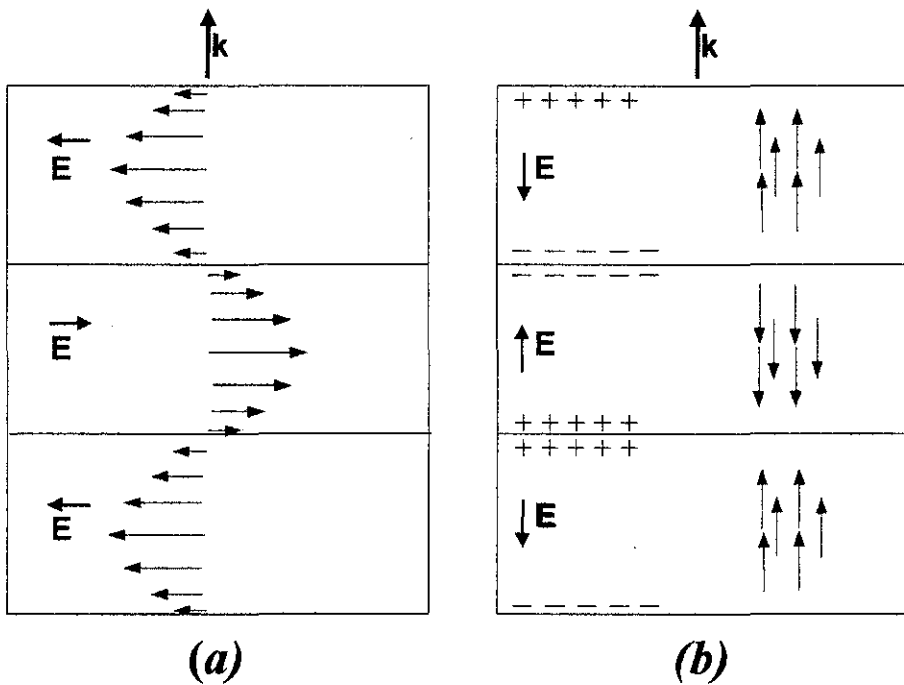
Por outro lado, nos modos ópticos os átomos vibram em direções opostas mantendo fixos os centros de massa (Fig. B1b).



**Figura B1.** Modos de vibração em cristais. (a) modo acústico. (b) modo óptico.

Quando as espécies oscilantes possuem cargas opostas, um movimento do tipo mostrado na Fig. B1(b) pode ser excitado pelo campo elétrico de uma onda luminosa (e daí vem o nome modo óptico). Quando as oscilações ocorrem em direções perpendiculares à de propagação (a direção do vetor  $\mathbf{K}$ ) do campo (Fig. B2a), os modos são ditos transversais (TO) e as vibrações ao longo da direção de propagação do campo (Fig. B2b) são chamadas longitudinais (LO).

Como os modos acústicos fogem ao objetivo deste trabalho, apenas os modos TO e LO serão considerados.



**Figura B2.** Modos ópticos. (a) transversal (TO) e (b) longitudinal (LO).

A resposta de um dado material à aplicação de um campo elétrico pode ser descrita por sua constante dielétrica complexa  $\varepsilon$ . Para qualquer transição que inclua os modos vibracionais, a dependência de  $\varepsilon$  com a frequência  $\omega$  do campo incidente pode ser dada pela relação [B1],

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left( \frac{\omega^2 - \omega_L^2}{\omega^2 - \omega_T^2 + i\gamma\omega} \right) \quad (\text{B1})$$

onde  $\varepsilon_{\infty}$  é a constante dielétrica para  $\omega = \infty$ ,  $\gamma$  é a constante de amortecimento do oscilador e  $\omega_L$  e  $\omega_T$  são as frequências dos modos LO e TO, respectivamente. Quando se está interessado apenas na região do infravermelho, as transições eletrônicas podem ser ignoradas usando o valor da constante dielétrica em uma frequência onde não ocorrem absorções entre transições eletrônicas e vibracionais ao invés de  $\varepsilon_{\infty}$  em (B1). Desta maneira,  $\varepsilon_{\infty}$  é o valor aparente de  $\varepsilon_{\infty}$  na região visível ao invés de  $\varepsilon$  em uma frequência infinita.

Na prática, a constante de amortecimento para os materiais reais, é geralmente muito pequena se comparada a  $\omega$ . Desta forma, de acordo com (B1), os modos LO e TO estão intimamente ligados aos zeros e pólos da função dielétrica, respectivamente. De fato,  $\omega_T$  e  $\omega_L$  são os valores máximos das funções TO e LO,  $F_{TO}$  e  $F_{LO}$ , respectivamente, definidas como [B2]:

$$F_{TO} = \text{Im}(\varepsilon) \quad F_{LO} = \text{Im}(-1/\varepsilon) \quad (\text{B2})$$

Considerando-se que

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{E}} e^{-i(\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r})} \quad \text{e} \quad \mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (\text{B3})$$

sejam soluções da equação [B3]

$$\frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \mathbf{E} \quad (\text{B4})$$

que descreve uma onda eletromagnética de comprimento de onda  $\lambda$  se propagando na direção  $\mathbf{u}$ , em um meio isotrópico não magnético, com amplitude vetorial constante  $\hat{\mathbf{E}}$  e vetor

de onda  $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{u}$ , obtém-se a chamada relação de dispersão

$$\varepsilon \omega^2 = c^2 \mathbf{K}^2 \quad (\text{B5})$$

A equação acima implica em uma importante situação quando se considera frequências tais que  $\omega_L < \omega < \omega_T$ . Neste intervalo, segundo (B1),  $\varepsilon$  é negativo e, portanto, a refletividade de um dielétrico é alta não existindo a propagação da radiação através do material [B4].

Esta situação se modifica para o caso de filmes finos se comparados com o comprimento de onda da radiação incidente. Para compreender melhor isto, consideremos as equações [B5] que descrevem as amplitudes refletidas para radiação com polarizações normal e paralela ao plano de incidência,  $r_s$  e  $r_p$ , respectivamente, incidindo em um ângulo  $\theta$  com a normal (Fig. B3), na ausência de amortecimento,

$$r_s = \frac{\cos(\delta J)(1 - J_b / \cos \theta) - i \operatorname{sen}(\delta J)(J_b / J - J / \cos \theta)}{\cos(\delta J)(1 + J_b / \cos \theta) - i \operatorname{sen}(\delta J)(J_b / J + J / \cos \theta)} \quad (\text{B6})$$

$$r_p = \frac{\cos(\delta J)(1 - J_b / \varepsilon_b \cos \theta) - i \operatorname{sen}(\delta J)(\varepsilon J_b / J \varepsilon_b - J / \varepsilon \cos \theta)}{\cos(\delta J)(1 + J_b / \varepsilon_b \cos \theta) - i \operatorname{sen}(\delta J)(\varepsilon J_b / J \varepsilon_b + J / \varepsilon \cos \theta)} \quad (\text{B7})$$

onde,  $\delta/2\pi$  é a espessura do filme medida em unidades de comprimento de onda no vácuo da radiação incidente,  $J = (\varepsilon \operatorname{sen}^2 \theta)^{1/2}$ ,  $J_b = (\varepsilon_b \operatorname{sen}^2 \theta)^{1/2}$  e  $\varepsilon$  e  $\varepsilon_b$  são as funções dielétricas do filme e do substrato, respectivamente.

Quando o filme é muito fino, em comparação com o comprimento de onda da radiação incidente, surgem duas situações bastante interessantes.

Se o substrato é um dielétrico não absorvedor, com  $\varepsilon_b \geq 1$ , as refletâncias  $R_s$  e  $R_p$ , para as duas polarizações podem ser aproximadas em primeira ordem por,

$$R_s = r_s r_s^* \approx \left[ \frac{J_b - \cos \theta}{J_b + \cos \theta} \right]^2 \left[ 1 + 4\delta \operatorname{Im}(\varepsilon) \left( \frac{\cos \theta}{\varepsilon_b - 1} \right) \right] \quad (\text{B8})$$

$$R_p = r_p r_p^* \approx \left[ \frac{J_b - \varepsilon_b \cos \theta}{J_b + \varepsilon_b \cos \theta} \right]^2 \left\{ 1 + 4\delta \left( \frac{\cos \theta}{\varepsilon_b - 1} \right) \left[ \operatorname{Im}(\varepsilon) J_b^2 - \operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) \operatorname{sen}^2 \theta \right] \right\} \quad (\text{B9})$$

Assim, de acordo com (B8) e (B9), a reflexão apresenta singularidades nos valores máximos de  $\operatorname{Im}(\varepsilon)$  e  $\operatorname{Im}(-1/\varepsilon)$  – as funções TO e LO, definidas em (B2). Observa-se um valor

máximo na refletância para  $\omega = \omega_T$  e um mínimo em  $\omega = \omega_L$ . A consequência imediata da existência deste mínimo de reflexão é que neste caso tem-se então a propagação da radiação através do filme, contrariando a situação descrita pelas eqs. (B1) e (B5). Este efeito é conhecido como *Efeito Berreman* e é uma ferramenta poderosa na caracterização de materiais através de espectroscopia de reflexão no infravermelho (IRRAS).

Por outro lado, quando o substrato é um metal bom condutor ( $\epsilon_b$  muito grande), as refletividades podem ser aproximadas por,

$$R_s \approx 1.0 \quad (\text{B10})$$

$$R_p \approx 1 - 4\delta \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon} \right) \frac{\operatorname{sen}^2 \theta}{\operatorname{cos} \theta} \quad (\text{B11})$$

Consequentemente, os modos transversais não podem ser excitados em um filme muito fino sobre um metal e os picos de absorção aparecem apenas nas frequências dos modos longitudinais para a componente com polarização  $p$  da radiação com um ângulo de incidência diferente de zero.



## Referências.

- [B1] F. Wooten, *Dispersion Relations and Sum Rules, Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, cap. 6 (1972).
- [B2] K. Yamamoto and H. Ishida, *Vib Spectrosc.* **8**, 1 (1994).
- [B3] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York, (1962).
- [B4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, pag 287-294 (1996).
- [B5] D. W. Berreman, *Phys. Rev.* **130**, 2193 (1963).

## APÊNDICE C

### Definição das Funções Usadas nos Cálculos dos Espectros UV-Visível.

$$A = 16n_s(1-\rho_s)(n^2 + k^2)U$$

$$B = st - \rho_s(sv)U^2$$

$$C = 2(4n_s k^2 - ZY)\cos \phi + 4k^2(Z + n_s Y)\sin \phi - \rho_s U^2 [4k(Z - n_s Y)$$

$$X\sin \phi - 2(ZY + 4n_s k^2)\cos \phi]$$

$$D = uv - \rho_s(tu)U^2$$

Nestas expressões,  $n$  e  $n_s$  são, respectivamente, os índices de refração do filme e do substrato e  $k$  é o coeficiente de extinção do filme. Além isto, as outras variáveis são definidas como,

$$\rho_s = [(1 - n_s) / (1 + n_s)]^2 ; \phi = 4\pi n h / \lambda ; U = e^{-\alpha_s d}$$

$$s = (1 + n)^2 + k^2 ; t = (n + n_s)^2 + k^2 ; u = (1 - n)^2 + k^2$$

$$v = (n - n_s)^2 + k^2 ; Y = n^2 + k^2 - 1 ; Z = n^2 + k^2 - n_s^2$$

sendo  $\alpha_s$  e  $d$  o coeficiente de absorção e a espessura do substrato, respectivamente.

Fazendo  $\alpha = 0$  para a região de alta transparência do filme e combinando-se as Eqs.

2.17 e 2.18, tem-se

$$T = \frac{8n^2 n_s}{(n_s^2 - n^2)(n^2 - 1)\cos(m\pi) + n^4 + 3n^2(1 + n_s^2) + n_s^2} \quad (C1)$$

Nas situações onde  $n_s > n$ , tem-se que  $m$  é ímpar para os mínimos e par para os máximos. Com isto, para a transmitância em um mínimo a Eq. (C1) se reduz a

$$T_{\min} = \frac{4n_s n^2}{(n^2 + n_s^2)(1 + n^2)} \quad (\text{C2})$$