

“Modificações Induzidas por Íons de Alta Energia em Filmes Finos de Organosilicones Sintetizados por PECVD”.

Rogério Valentim Gelamo

Orientador: Prof. Dr. Mário A. Bica de Moraes

Tese apresentada ao
Instituto de Física Gleb Wataghin- UNICAMP
para obtenção do grau de Doutor em Ciências

Campinas, 04 de maio de 2007

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

G28a	<p>Gelamo, Rogério Valentim Modificações induzidas por íons de alta energia em filmes finos de organosilicones sintetizados por PECVD / Rogério Valentim Gelamo. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.</p> <p>Orientador: Mário Antônio Bica de Moraes. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p>1. Filmes finos. 2. Organosilicones. 3. Polissiloxanos. 4. Polissilazanos. 5. Policarbosilanos. 6. PECVD. 7. Irradiação iônica. I. Moraes, Mário Antônio Bica de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
------	---

- **Título em inglês:** Modifications induced by high energy ions in organosilicones thin films syntesized by PECVD
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Thin films
 2. Organosilicones
 3. Polysiloxanes
 4. Polysilazanes
 5. Polycarbosilanes
 6. PECVD
 7. Ion irradiation
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Mário Antônio Bica de Moraes
Prof. Márcio Alberto Araújo Pudenzi
Prof. Francisco das Chagas Marques
Prof. Mário Ueda
Prof. José Alexandre Diniz
- **Data da defesa:** 04.05.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

Dedico esta tese à minha filha Clara.

Agradecimentos

Agradeço à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior por ter concedido a mim o apoio financeiro para a realização deste trabalho, bem como à Maria Ignês, ao Armando e à Cássia, funcionários da Comissão de Pós-graduação do IFGW, por todos os auxílios prestados durante esse período.

Ao Prof. Mário A. Bica de Moraes, pela orientação, auxílio, ensinamentos e compreensão nas várias etapas desse trabalho.

Ao Francisco Paulo M. Rouxinol e à Giovana Z. Gadioli pela paciência, convivência e auxílio no laboratório.

Ao Prof. Celso U. Davanzo e ao B. Cláudio Trasferetti pela grande ajuda nas interpretações de resultados de IRRAS.

Ao pessoal do CCS, Marcelo A. Hayashi, Prof. José A. Diniz, ao J. Godói Filho e ao Eduardo Zambotti, pela ajuda técnica e discussões referentes aos processos de fabricação de estruturas MIM, bem como pela amizade conquistada nesse período.

Agradeço também à Diretoria do CCS e ao José E. Eudócio Queiroz pelas irradiações nos filmes aqui analisados.

Agradeço ao Professor Richard Landers e à Rita G. Vinhas pelas medidas e análises de XPS.

Agradeço ao Professor Manfredo Tabacnkis e ao Dr. Marcel B. Dupret pelas medidas e análises de RBS e FRS.

Ao Professor Fernando Alvarez e ao Dr. Fernando Zagonel pelas medidas de nanoindentação.

À Professora Elidiane C. Rangel também pelas medidas de nanoindentação.

Ao Antônio C. Costa pelos auxílios nas medidas de espectroscopia no ultravioleta-visível.

Ao Professor David Comedi pelas dicas sobre as simulações com o programa SRIM.

Ao Professor Fernando Ilkawa pelas tentativas de medidas de Raman.

Agradeço à todos os professores, técnicos e amigos que colaboraram para a realização de medidas e análises aqui apresentadas e que porventura não tenham sido aqui citados.

Resumo

Filmes finos de polisiloxanos, polisilazanos e polycarbosilanos, sintetizados por Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma (PECVD), foram irradiados com os íons He^+ , Ne^+ , Ar^+ e Kr^+ , com energia de 170 keV, e fluências de 1×10^{14} , 5×10^{14} , 1×10^{15} , 5×10^{15} e 1×10^{16} íons/cm². A irradiação iônica promoveu modificações significativas na composição elementar, na estrutura química, e conseqüentemente nas propriedades físicas dos filmes.

Com o uso de espectroscopias de retro-espalhamento Rutherford (RBS) e de recuo frontal (FRS), observou-se que as razões atômicas C/Si, O/Si, N/Si e H/Si sofreram modificações. Em especial, a razão H/Si foi drasticamente diminuída, devido à perda de hidrogênio causada pela irradiação. Oxigênio foi quimicamente incorporado aos filmes, devido à recombinação das ligações pendentes, formadas durante a irradiação, com o ar ambiente. Com relação à estrutura química dos filmes, extinção e formação de novos grupos e de ligações químicas foram observadas com o uso de espectroscopias infravermelha no modo reflexão-absorção (IRRAS) e de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A densidade volumétrica dos filmes aumentou significativamente com a irradiação. As constantes ópticas, medidas através de espectroscopia ultravioleta-visível e elipsometria, foram também afetadas. Com o aumento da fluência dos íons, o coeficiente de absorção e o índice de refração aumentaram e o gap óptico diminuiu. Medidas de nanoindentação mostraram notáveis aumentos nas durezas dos filmes. Nas mais altas fluências utilizadas, a dureza chegou a valores comparáveis e até maiores que a dos aços ferramenta. Os filmes são convertidos de polímero para a fase cerâmica e a intensidade da conversão é dependente da fluência dos íons.

Observou-se ainda que, de modo geral, as modificações são fortemente dependentes das massas dos íons, já que as modificações mais significativas são obtidas com o uso de He^+ e Ne^+ . A explicação referente a esse efeito é dada em função das transferências de energia eletrônica e nuclear.

Abstract

Thin films of polysiloxanes, polysilazanes and polycarbosilanes, synthesized by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), were irradiated with 170 keV He⁺, Ne⁺, Ar⁺ and Kr⁺ ions, at 170 keV at fluences of 1x10¹⁴, 5 x10¹⁴, 1x10¹⁵, 5x10¹⁵ and 1 x10¹⁶ ions/cm⁻². The irradiation promoted significant modifications in the atomic composition, chemical structure, and consequently in the physical properties of the films.

Changes in the atomic composition were examined using Rutherford back-scattering spectroscopy (RBS) and forward recoil spectroscopy (FRS). The former was used to determine the C/Si, N/Si and O/Si atomic ratios, while the H/Si ratio was measured by the latter. As a general behavior, these ratios changed with ion irradiation and the decrease in the H/Si ratio was particularly high, as hydrogen was drastically removed by ion bombardment. Oxygen was chemically incorporated into the films due to the reactions involving dangling bonds formed during irradiation, and ambient air. Regarding the chemical structure of the films, extinction and formation of new bonding groups and chemical bonds were observed as a function of the ion fluence using infrared reflection-absorption spectroscopy (IRRAS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The volume density of the films increased significantly with irradiation. The optical constants, determined using ultraviolet-visible spectroscopy and ellipsometry, were also affected by ion irradiation. With increasing ion fluence, the absorption coefficient and refractive index increased, and the optical gap decreased. From nanoindentation measurements, remarkable increases in surface hardness were determined. For the higher fluences, the surface hardness of the films is in the range, or even higher, of that of martensitic tool steels. Thus, ion irradiation changed the relatively soft polymer film into a high density, hard, ceramic material.

It was observed that the most significant modifications occur for He⁺ and Ne⁺ ions. An explanation to this finding is offered in terms of the electronic and nuclear energy transfer functions.

CURRICULUM VITAE (RESUMIDO)

FORMAÇÃO ACADÊMICA/ TITULAÇÃO

- 2000 - 2002 Mestrado em Física.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
Título: Análise de Camadas Epitaxiais Finas Crescidas Através de CBE Utilizando Curvas de Rocking e varreduras Renninger, Ano de obtenção: 2002
Orientador: Lisandro Pavie Cardoso
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- 1996 - 2000 Graduação em Física.
Universidade Estadual de Londrina, UEL, Brasil
Título: Estudo do comportamento do gap de ligas semicondutoras da família AlGaInAs em função da temperatura
Orientador: Ivan Frederico Lupiano Dias

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

1 Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp - IFGW

2002 - 2003 Vínculo: Docência Plena - Programa de Estágio Docente, Bolsista - PED 1 , Carga horária: 4, Outras informações:
Experiência de um ano e meio em docência plena através do Programa de Estágio Docente - UNICAMP, ministrando aulas de Física Básica.

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos internacionais

1. GELAMO, R. V., LANDERS, R., ROUXINOL, F. P. M., TRASFERETTI, B. C., BICA DE MORAES, M. A., DAVANZO, C., DURRANT, S. F.
XPS Investigation of Plasma-Deposited Polysiloxane Films Irradiated with Helium Ions, Plasma Process and Polymers, V. 4, p. 482 – 488, 2007.
2. GELAMO, R. V., DURRANT, S. F., TRASFERETTI, B. C., DAVANZO, C., ROUXINOL, F. P. M., BICA DE MORAES, M. A.
Helium Ion Irradiation of Polymer Films Deposited from a TMS-Ar Plasma, Plasma Process and Polymers, V. 4, p. 489 – 496, 2007.
3. GELAMO, R. V., TRASFERETTI, B. C., DURRANT, S. F., DAVANZO, C. U., ROUXINOL, F. P., GADIOLI, G. Z., MORAES, M. A. B.
Infrared spectroscopy investigation of various plasma-deposited polymer films irradiated with 170 keV He⁺ ions. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms. , v. 249, p. 162 - 166, 2006.
4. TRASFERETTI, B. C., GELAMO, R. V., ROUXINOL, F. P., MORAES, M. A. B., DAVANZO, C. U.
Infrared Studies on films of Carbosilazane and Siloxazane Networks. Chemistry of Materials. , v. 17, p. 4685 - 4692, 2005.
5. GELAMO, R. V., MORAES, M. A. B., ROUXINOL, F. P., TRASFERETTI, B. C., DAVANZO, C. U.
Modification of Plasma-Polymerized Organosiloxane Films by Irradiation with He, Ne, Ar, and Kr Ions. Chemistry of Materials. , v. 17, p. 5789 - 5797, 2005.
6. TRASFERETTI, B. C., ROUXINOL, F. P., GELAMO, R. V., MORAES, M. A. B., FARIA, D. L. A.
Berreman Effect in Amorphous and Crystalline WO₃ Thin Films. The Journal of Physical Chemistry B. , v. 108, p. 12333 - 12338, 2004.

7. TRASFERETTI, B. C., GELAMO, R. V., ROUXINOL, F. P., MORAES, M. A. B., DAVANZO, C. U., M. C. Gonçalves
Nanocomposites of Amorphous Hydrogenated Carbon and Siloxane Networks Produced by PECVD. *Chemistry of Materials*. , v. 16, p. 567 - 569, 2004.
8. CHIARAMONTE, T., CARDOSO, L. P., GELAMO, R. V., M. Sacilotti, Y. Kihn, M. C. Marco de Lucas, M. J. Casanove, S. Bourgeois, F. Fabreguette, L. Imhoff
Structural characterization of TiO₂/TiN_xO_y (gamma-doping) heterostructures on (110) TiO₂ substrates. *Applied Surface Science*. , p. 661 - 666, 2003.
9. SANTOS, A. O., GELAMO, R. V., CARDOSO, L. P., SASAKI, J. M., MIRANDA, M. A. R., MELLO, F. E. A.
Rochelle Salt Piezoelectric Coefficients Obtained By X-Ray Multiple Diffraction. *Journal of Physics Condensed Matter*. , v. 13, p. 10497 - 10505, 2001.
10. SANTOS, A. O., GELAMO, R. V., LI, B., CARDOSO, L. P., MIRANDA, M. A. R., NOGUEIRA, M. A. M., REMÉDIOS, C. M. R., MELO, F. E. A., SASAKI, J. M., AVANCI, L. H., MORELHÃO, S. L.
Synchrotron Radiation X-ray Multiple Diffraction in the Study of KDP Phase Transition Induced by Electric Field. *Materials Research*. , v. 4, p. 43 - 46, 2001.
11. DIAS, I. F. L., DUARTE, J. L., LAURETO, E., GELAMO, R. V., MENEZES, E. A., HARMAND, J. C.
Electrical and Optical Characteristics of a Si-doped (Al)GaInAs Digital Alloy AlInAs - Distributed Bragg Mirrors on InP.. *Superlattices and Microstructures*. , v. 28, p. 29 - 33, 2000.

SUMÁRIO

página

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	REVISÃO TEÓRICA	16
2.1	Polímeros.....	16
2.2	Polimerização por Plasma	17
2.3	Irradiação Iônica.....	19
2.3.1	Processos de Interação Íon-Material	20
2.3.2	Perda de Energia por Colisões Eletrônicas	22
2.3.3	Perda de Energia em Colisões Nucleares	22
2.3.4	Alcance do Íon	25
3.	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	27
3.1	Deposição dos Filmes.....	27
3.2	Irradiação dos Filmes.....	29
3.3	Técnicas de Caracterização	30
3.3.1	Espectroscopia Infravermelha.....	30
3.3.2	Análise de Materiais por Feixes Iônicos	33
3.3.2.1	Espectroscopia de Retro-espalhamento Rutherford (RBS).....	33
3.3.2.2	Espectroscopia por Espalhamento Frontal (FRS)	35
3.3.3	Medidas de Espessura de Filmes Finos	36
3.3.4	Espectroscopia UV-Visível	37
3.3.5	Nanoindentação	39
3.3.6	Elipsometria.....	40
3.3.7	Espectroscopia de Foto-elétrons Excitados por Raios-X – (XPS)	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	POLISILOXANOS	44
4.1.1	Análise das Ligações Químicas.....	44
4.1.1.1	IRRAS	44
4.1.1.2	Espectroscopia de Fóto-elétrons Excitados por Raios-X (XPS)	50
4.1.2	Razões Atômicas	56
4.1.3	Compactação	58
4.1.4	Espectroscopia UV-Visível	60
4.1.5	Nanoindentação	63
4.2	POLISILAZANOS	64
4.2.1	Análise das Ligações Químicas.....	64
4.2.1.1	IRRAS	64
4.2.1.2	Espectroscopia de Foto-elétrons Excitados por Raios-X (XPS)	69
4.2.2	Razões Atômicas	72
4.2.3	Compactação	74
4.2.4	Espectroscopia UV-Visível	77
4.2.5	Nanoindentação	78
4.3	POLICARBOSILANOS	80
4.3.1	Análise das Ligações Químicas.....	80
4.3.2	Razões Atômicas	84
4.3.3	Compactação	86
4.3.4	Nanoindentação	88
4.3.5	Modificação da Estrutura do Filme em Função do Tempo de Exposição ao Ar Ambiente.....	89
5.	CONCLUSÕES	92
	APÊNDICE 1 - Simulações de Profundidade de Penetração, Perda de Energia pelos Íons e Taxa de Sputtering para Energia de 170 keV.	95
	APÊNDICE 2 - Equações usadas na determinação do índice de refração por elipsometria... ..	96
6.	BIBLIOGRAFIA	98

Índice de figuras

página

Figura 1: Representação ilustrativa dos efeitos causados pela interação eletrônica e nuclear entre íons energéticos e átomos de um material alvo (organossilicone).	23
Figura 2. Comportamento das contribuições eletrônica e nuclear para a perda de energia em função da velocidade do íon. *extraído de [53] pág. 11	24
Figura 3. Ilustração do processo de recombinação de radicais livres de um organossilicone, formados durante a irradiação iônica, com o vapor d' água do ar ambiente.....	25
Figura 4. Representação da projeção do íon em um sólido.	26
Figura 5. Representação ilustrativa do sistema de deposição dos filmes (PECVD).	28
Figura 6. Modos vibracionais no infravermelho. Os sinais + e – indicam que a vibração é perpendicular ao plano da página.	30
Figura 7. Representação dos movimentos dos osciladores em função da incidência da radiação. Quando a incidência é quase-normal ao filme (à esquerda), os modos TO são excitados. Caso a incidência seja oblíqua (à direita), poderão ser excitados modos LO e dependendo da espessura também os modos TO.	31
Figura 8. Estados de polarização da luz incidindo sobre uma superfície metálica.	32
Figura 9. Ilustração da geometria usada nas medidas de RBS.....	34
Figura 10. Ilustração da geometria usada nas medidas de FRS.	35
Figura 11. Esquema simplificado dos níveis de energia de uma molécula associados à absorção de radiação na região do UV e visível.	38
Figura 12. Representação esquemática de um elipsômetro.	41
Figura 13. Espectros IRRAS obtido a 10° e 70° com luz polarizada para a amostra de polisiloxano como-depositado. O sinal relativo ao espectro obtido a 10° foi multiplicado por 10 para que as bandas apresentem alturas comparáveis com as do espectro obtido a 70°. 45	
Figura 14. Espectros IRRAS obtidos a 10° em filmes de polisiloxanos, como depositado e irradiado na menor e maior fluência de íons de He ⁺ , Ne ⁺ , Ar ⁺ e Kr ⁺ . Φ é a fluência dos íons (cm ⁻²). São indicadas na figura as regiões em que ruídos de O-H e CO ₂ são detectados, que podem comprometer a definição das demais bandas de interesse do espectro.....	47
Figura 15. Espectros IRRAS obtidos com incidência rasante (70°) e luz polarizada em filmes de polisiloxanos como-depositado e irradiados com He ⁺ . Φ é a fluência dos íons (cm ⁻²). As setas largas (seguidas dos números) colocadas na parte superior representam os fatores de escalas de cada região do espectro.	49
Figura 16. Espectros IRRAS obtidos a 70° e luz p em filmes de polisiloxanos, como depositado e irradiados na menor e maior fluência de íons de Ne ⁺ , Ar ⁺ e Kr ⁺ . Φ é a fluência dos íons (cm ⁻²).	50
Figura 17. Espectro XPS (<i>wide scan</i>) do filme de polisiloxano irradiado a fluência de 1x10 ¹⁵ cm ⁻²	51
Figura 18. Espectros XPS dos foto-elétrons Si2p, C1s e O1s para os filmes de polisiloxano como-depositado e irradiado por He ⁺ a várias fluências.	52
Figura 19. Razões atômicas C/Si, O/Si e O/C versus fluência de He ⁺ para filmes de polisiloxanos obtidas por XPS.....	53
Figura 20. Perda de H (obtidos por FRS) e razões atômicas [C ⁽²⁾]/[C] e [C ⁽³⁾]/[C] em função da fluência de He ⁺ . A evolução R_H foi obtida por FRS.	54
Figura 21. Evolução das configurações [Si(-O) ^(x)]/[Si] _{total} em função da fluência de He ⁺ . ..	56
Figura 22. Razões atômicas (obtidas por RBS) versus fluência para os filmes de polisiloxanos.....	57
Figura 23. Número de átomos por cm ² de filme versus fluência de He ⁺ , Ne ⁺ , Ar ⁺ e Kr ⁺ para os polisiloxanos. As barras de erros para o Si estão contidas dentro dos respectivos símbolos e por isso não são visualizadas.....	58
Figura 24. Compactação e índice de refração versus fluência para os filmes de polisiloxanos.....	59

Figura 25. Densidade versus fluência para os filmes de polisiloxanos irradiados com He ⁺ , Ne ⁺ , Ar ⁺ e Kr ⁺	60
Figura 26. Coeficiente de absorção versus energia para filmes de polisiloxanos, irradiados a várias fluências com He ⁺ , Ne ⁺ , Ar ⁺ e Kr ⁺	62
Figura 27. Valores de dureza obtidos por nanoindentação (barras largas) e razão entre perdas de energia eletrônica e nuclear (barras estreitas) obtidas pelo programa <i>SRIM</i>	64
Figura 28. Espectros IRRAS obtido a 10° e 70° com luz polarizada para a amostra de polisilazano como-depositado. O espectro obtido a 10° na região entre 2500 e 300 cm ⁻¹ foi multiplicado por um fator 10 para que as intensidades das bandas ficassem próximas as do espectro obtido a 70°.....	65
Figura 29. Espectros IRRAS para os filmes de polisilazanos como-depositado e irradiados a várias fluências com He ⁺ . (a) Espectros obtidos com incidência normal (10°) e (b) obtidos com incidência rasante (70°) e luz com polarização <i>p</i> . Φ é a fluência dos íons (cm ⁻²). As setas largas seguidas por números representam os fatores de escala para cada região do espectro.	68
Figura 30. Espectro XPS (<i>wide scan</i>) do filme de polisilazano como-depositado.....	70
Figura 31. Espectros XPS dos elétrons Si2p, C1s, N1s e O1s para os filmes de polisilazano como-depositado e irradiado por He ⁺ com fluência de 1x10 ¹⁶ cm ⁻²	71
Figura 32. Razões atômicas (obtidas por RBS) versus fluência para os filmes de polisilazanos irradiados com He ⁺ , Ne ⁺ , Ar ⁺ e Kr ⁺ . Os cálculos dos erros são os mesmos já descritos na seção 4.1.1.2.	73
Figura 33. Número de átomos por cm ² de filme versus fluência de He ⁺ , Ne ⁺ , Ar ⁺ e Kr ⁺ para os polisilazanos. As barras de erros para o O e N estão contidas dentro dos respectivos símbolos e por isso não são visualizadas.....	74
Figura 34. Índice de refração e compactação versus fluência para os polisilazanos irradiados por He ⁺ , Ne ⁺ e Ar ⁺	75
Figura 35. Densidade versus fluência para os filmes de polisilazanos irradiados com He ⁺ , Ne ⁺ e Ar ⁺	76
Figura 36. Coeficiente de absorção versus energia para filmes de polisilazanos, irradiados a várias fluências com He ⁺ , Ne ⁺ e Ar ⁺	78
Figura 37. Dureza dos filmes de polisilazanos irradiados com He ⁺ a várias fluências.	79
Figura 38. Espectros IRRAS obtido a 10° e 70° com luz <i>p</i> polarizada para a amostra de policarbosilano como-depositado. A intensidade do espectro obtido a 10° na região entre 2500 e 300 cm ⁻¹ foi multiplicada por um fator 10 para que as bandas ficassem com intensidades próximas as do espectro obtido a 70°.....	81
Figura 39. Espectros IRRAS para os filmes de policarbosilanos como-depositado e irradiados a várias fluências de He ⁺ . Em (a) encontram-se os espectros obtidos com incidência normal (10°) e em (b) àqueles obtidos com incidência rasante (70°) e luz com polarização <i>p</i> . Φ é a fluência dos íons (cm ⁻²). As setas largas seguidas por números representam os fatores de escala para cada região do espectro.....	83
Figura 40. Razões atômicas (obtidas por RBS) versus fluência para os filmes de policarbosilanos irradiados com He ⁺ , Ne ⁺ , Ar ⁺ e Kr ⁺	85
Figura 41. Número átomos por cm ² de filme versus fluência de He ⁺ , Ne ⁺ , Ar ⁺ e Kr ⁺ para os policarbosilanos.	86
Figura 42. Compactação e índice de refração versus fluência para os policarbosilanos irradiados por He ⁺ , Ne ⁺ e Ar ⁺ , Kr ⁺	87
Figura 43. Densidade versus fluência para os filmes de policarbosilanos irradiados com He ⁺ , Ne ⁺ , Ar ⁺ e Kr ⁺	88
Figura 44. Dureza dos filmes de policarbosilanos irradiados com He ⁺ a várias fluências....	89
Figura 45. Espectros IRRAS obtidos a 70° com luz <i>p</i> polarizada na região entre 1900 e 300 cm ⁻¹ para filmes de policarbosilanos. A- espectro do filme como-depositado obtido aproximadamente um ano após a deposição, B- espectro do filme como-depositado obtido logo após a sua deposição, C- espectro do filme irradiado com He ⁺ a mais alta fluência.....	90

Índice de Tabelas

página

Tabela 1. Descrição das condições de deposição dos filmes investigados, dos gases e reagentes utilizados.....	28
Tabela 2. Atribuições de bandas no IR para o filme de polisiloxano como-depositado.	46
Tabela 3. Energia dos picos de fotoelétrons para os espectros Si2p, C1s and O1s, e razões atômicas C/Si, O/Si e O/C em função da fluência dos íons.	53
Tabela 4. Valores do gap óptico (eV) de polisiloxanos irradiados obtidos pelo método de Tauc.	62
Tabela 5. Atribuições de bandas no IR para o filme de polisilazano como-depositado.	66
Tabela 6. Razões atômicas C/Si, N/Si, O/Si e O/C obtidas por XPS, para as amostras de polisilazano como-depositada e irradiada a maior fluência de He+	70
Tabela 7. Valores do gap óptico (eV) de polisilazanos obtidos pelo método de Tauc.	77
Tabela 8. Atribuição das bandas de IR para o filme de policarbosilano como-depositado. ...	82
Tabela 9. Compilação de alguns resultados obtidos com o uso de He ⁺ com energia de 170 keV, na irradiação dos filmes finos de organosilicones sintetizados por PECVD.....	92

1. INTRODUÇÃO

Nas três últimas décadas, a técnica de bombardeamento com íons energéticos vem sendo usada para modificar a estrutura de materiais, fazer a corrosão de materiais de forma a remover determinados átomos e/ou moléculas, aumentar a quantidade de portadores de carga em semicondutores (dopagem), simular efeitos da radiação em materiais, etc.

Em polímeros, o bombardeamento iônico, também chamado de irradiação iônica, tem sido usado para aumentar a resistência destes materiais, bem como modificar certas propriedades físicas e químicas para determinadas aplicações, tais como, recobrimento de superfícies, guias ópticos, superfícies bio-compatíveis, etc. Íons energéticos interagem com os materiais alvo transferindo parte ou toda sua energia cinética principalmente por colisões eletrônicas e nucleares. O processo de colisão é dependente da energia e da massa do íon, bem como da massa dos átomos que formam o material alvo. Colisões eletrônicas promovem a formação de espécies ionizadas no material alvo enquanto que as colisões nucleares acabam por degradar o material por conta das quebras de ligações que elas promovem.

Quando polímeros são irradiados, assim como outros materiais, sofrem os efeitos da transferência de energia eletrônica e nuclear pelos íons, modificando assim suas propriedades físicas e químicas. Devido ao processo de transferência de energia por colisão eletrônica, são gerados radicais livres e moléculas ionizadas nas cadeias dos polímeros, fazendo com que a cadeia tenha seu tamanho aumentado, ramificando-se, ligando-se a outras cadeias também ionizadas. Esse aumento na ramificação gera modificações na estrutura química, remoção de átomos leves (como H, por exemplo), e aumento da densidade pela formação de estruturas mais compactas. Propriedades físicas tais como índice de refração, condutividade elétrica, absorção óptica e dureza são fortemente afetadas pela irradiação iônica. Geralmente, a consequência mais marcante é a modificação do caráter orgânico para inorgânico, que transforma o polímero em material cerâmico, gerando assim materiais com alta dureza e extremamente resistentes ao desgaste mecânico e quimicamente inertes.

Neste trabalho, três diferentes polímeros (polisiloxanos, polisilazanos e policarbosilanos), todos baseados em Si, sintetizados pela técnica de Deposição Química de

Vapor Assistida por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD*), são investigados em função da massa e da energia dos íons usados no bombardeamento. As modificações das estruturas químicas, das proporções atômicas, das densidades, das propriedades ópticas e da dureza são detalhadamente estudadas. São feitas também correlações entre resultados de simulações de perda de energia e as modificações das propriedades químicas e físicas induzidas pelos íons nos filmes. A evolução das estruturas químicas dos filmes é discutida em função dos resultados obtidos por diversas técnicas de análise. De modo geral, observa-se que as estruturas químicas dos filmes são convertidas da fase polimérica para cerâmica, com grande aumento na dureza superficial, chegando a valores próximos e até superiores aos dos aços-ferramenta. Não há até o momento relatos de obtenção de filmes de organossilicones sintetizados por *PECVD* tão rígidos quanto aos obtidos nesse trabalho.

Primeiramente, no capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura, onde são abordadas as relações existentes entre polímeros convencionais e polímeros sintetizados a plasma, suas características principais e suas aplicações. São também descritos os processos de bombardeamento e seu interesse científico tecnológico. No capítulo 3 são descritos os principais métodos de análise que foram usados neste trabalho. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos, separados por polímero analisado, cuja seqüência é: polisiloxanos, polisilazanos e por último os policarbosilanos. São também apresentadas as discussões acerca dos resultados obtidos por diferentes técnicas de análise. As conclusões referentes ao trabalho se encontram no capítulo 5.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 Polímeros

Por volta de meados de 1800, Berzelius propôs que aqueles materiais que eram constituídos de macromoléculas repetidas, sem uma ordem bem definida e com alto peso molecular fossem denominados de polímeros (“poli” – muitas e “meros” – partes). Graças aos primeiros trabalhos dos irmãos Goodyear (1839), que vulcanizaram pela primeira vez a borracha natural (*hevea brasilienses*) [1], a síntese de polímeros começou a se difundir pelo mundo [2] e essa classe de materiais passa a ser usada de forma comercial, substituindo outros tipos de materiais como vidros, metais, madeiras, etc. Hoje a utilização de polímeros (plásticos, borrachas e fibras) é difundida em diversos setores da indústria e seu uso cresce a cada ano. Polímeros são usados na indústria de alimentação, automobilística, médica, de alta tecnologia e diversos outros setores, melhorando a qualidade de produtos e diminuindo os custos de produção.

Na ciência, a pesquisa e o desenvolvimento de novos tipos de polímeros cresce constantemente. Novos materiais poliméricos são estudados [3], assim como a modificação química de materiais já conhecidos ocorre em universidades [4] e centros de pesquisa, visando aplicações ainda mais diversificadas para essa classe de materiais.

A ciência de materiais tem evoluído no sentido de obter materiais que apresentam características que são a combinação das propriedades de várias classes de materiais, ou seja, é interessante obter materiais que sejam quimicamente inertes, fáceis de serem fabricados, mecanicamente estáveis e resistentes a impactos e riscos mecânicos, porém flexíveis. É importante que tais materiais sejam resistentes à corrosão e às intempéries do ar ambiente, que tenham propriedades ópticas e elétricas controláveis durante sua fabricação e principalmente, que sejam economicamente vantajosos para a produção em larga escala. De forma resumida, pode-se dizer que um material com essas características teria uma combinação das propriedades apresentadas pelos polímeros, cerâmicas e metais

[3]. Acredita-se que polímeros baseados em Si venham a conter grande parte das características anteriormente citadas.

Os polímeros baseados em Si, são materiais que contêm sua estrutura principal (espinha dorsal – *backbone*) composta de grupos (moléculas) inorgânicos e ligados a esses, têm-se os grupos laterais orgânicos ou organometálicos [5,6,7]. De modo geral, a estrutura principal composta de grupos inorgânicos torna o material resistente ao aquecimento e a radiação, é responsável pela modulação da condutividade elétrica e pela flexibilidade mecânica. Já os grupos laterais orgânicos controlam propriedades tais como solubilidade e resistência a solventes, comportamento óptico do material, propriedades de superfície tais como hidrofobicidade e hidrofiliabilidade, adesão e compatibilidade biológica [5].

2.2 Polimerização por Plasma

O termo polimerização por plasma refere-se à formação de materiais poliméricos amorfos à partir de gases ionizados em um recipiente em vácuo [8]. Durante muito tempo, observou-se que alguns compostos orgânicos formavam depósitos sólidos em ambientes e aparatos que eram usados para gerar plasma [8]. Até então, esse processo ainda não era denominado de polimerização. Somente depois da década de 60 é que a formação de materiais em plasma de descargas luminescentes (plasmas frios) foi tratada verdadeiramente como uma forma de síntese de polímeros, em trabalhos onde o objetivo era fazer recobrimento de metais com filmes poliméricos [9,10,11,12]. Daí surgiu o nome polimerização por plasma, que pode ser obtida pela técnica de Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD*).

O mecanismo de formação do filme amorfo envolve algumas etapas que serão descritas a seguir. Em uma câmara com vácuo, dois eletrodos (geralmente circulares, horizontais e paralelos entre si) serão responsáveis por estabelecer diferença de potencial necessária para a ionização dos gases, sendo que no superior é aplicada uma radiofrequência e o inferior é aterrado, sendo que este é o local onde são colocados os substratos. Nessa câmara são introduzidos gases e demais precursores na fase vapor. Esses gases poderão ser os monômeros para formação dos filmes. Durante a deposição dos filmes, é necessária também a introdução de gases nobres que são ionizados pela radiofrequência, criando íons e elétrons que se chocam com as moléculas do monômero, gerando radicais livres e fragmentos moleculares do monômero utilizado, que podem reagir entre si, ainda na fase vapor ou quando já estão adsorvidos no substrato, gerando moléculas estáveis, ou permanecendo como radicais livres no filme já formado. Os demais íons, elétrons, radicais

livres e moléculas estáveis que não foram adsorvidas nos eletrodos, nos substratos ou nas paredes da câmara, são carregados para fora da câmara pelo sistema de vácuo.

O processo de polimerização por plasma, realizado através de *PECVD*, é um método de grande importância para o desenvolvimento de materiais, já que os polímeros obtidos por plasma têm estrutura química significativamente diferente dos polímeros convencionais. Os materiais obtidos através desse processo, não contém unidades de repetição regulares como ocorre nos polímeros convencionais [13]. Suas cadeias são dispostas aleatoriamente, com um alto grau de reticulação, por esse motivo, são também denominadas na literatura de “continuous random network” (*CRN*) [14]. Além disso, muitos radicais livres formados no filme não se recombinaem com outros radicais ou moléculas durante a deposição, porém o fazem com as moléculas de vapor d’água e oxigênio do ar quando expostas ao ambiente. Pode-se dizer ainda que o processo de *PECVD* é um método alternativo para a formação de novos tipos de materiais, não se limitando à formação de materiais orgânicos já que podem ser obtidos materiais inorgânicos com essa técnica [8], polímeros constituídos somente por Si e H, por exemplo. Além disso, as reações químicas em um ambiente de plasma são geralmente muito complexas. Em adição à grande formação de radicais livres, em uma descarga de plasma ocorrem também reações em que certos estados excitados de moléculas são induzidos. Geralmente tais estados não são obtidos por reações químicas convencionais [8]. Por mais esse motivo, o processo de *PECVD* se mostra como uma interessante alternativa para síntese de materiais [15,16,17].

Dependendo do tipo de monômero utilizado na descarga de plasma, diferentes famílias de polímeros podem ser obtidas. A denominação das famílias de polímeros é vasta na literatura e serão mencionados aqui somente aquelas que são objeto de estudo do projeto em questão. São elas os polisiloxanos, os polisilazanos e policarbosilanos. As três famílias acima citadas pertencem aos chamados organossilicones, que são aqueles polímeros a plasma, baseados em Si, que contém grupos orgânicos nas cadeias que formam o material, geralmente tais grupos orgânicos são os terminais das cadeias moleculares que compõem o monômero.

Com relação aos tipos de polímeros a plasma (organossilicones) sintetizáveis por *PECVD*, polisiloxanos são polímeros que possuem em sua estrutura grupos Si-O-Si ligados a grupos metil (grupos terminais da cadeia), são largamente estudados pois podem ser usados como precursores para redes de SiOSi e SiOC, materiais esses que encontram aplicação principalmente na indústria de microeletrônica [18,19]. São vastos os trabalhos que estão disponíveis na literatura sobre essa família [20,21]. Podem ser sintetizados por *PECVD* usando vários monômeros diferentes tais como, hexametildissiloxano (*HMDSO*), misturas de tetrametilsilano (*TMS*) e oxigênio, viniltrimetoxissilano (*VTMOS*),

hexametildisilano (*HMDS*) com oxigênio. Por não existir uma convenção internacional na padronização da denominação desses polímeros, muitos trabalhos são encontrados na literatura denominando esses materiais por siloxanos, organosiloxanos e poliorganosiloxanos.

Outro organosilicone a plasma de interesse é o polisilazano. Trata-se de material com estrutura onde o filme resultante terá estrutura química contendo predominantemente ligações Si-N-Si na cadeia principal e grupos metil ligados a essa cadeia periféricamente. Filmes finos com essas estruturas devem combinar características dos nitretos de carbono com as dos nitretos de silício [22], devem ser precursores para filmes muito resistentes a altas temperaturas (até cerca de 1300 °C no caso da fase beta do Si₃N₄) e a riscos mecânicos e ambientes corrosivos como reação com ar atmosférico por exemplo. [23], Podem exibir uma ampla região de gap óptico (entre 2,8 e 5,0 eV) [24] e são usados como materiais dielétricos e barreiras contra difusão em dispositivos semicondutores. Essas características lhes permitem também serem usados em células solares, painéis de display, memórias ópticas e superfícies anti-refletoras [25]. Podem ser obtidos por *PECVD* usando como monômero hexametildisilazano (*HMDSN*) [26,27], além de outras misturas em que os monômeros contenham C, Si, N e H. Encontram-se na literatura outras denominações para esses polímeros tais como silazanos, organosilazanos e poliorganosilazanos.

Polycarbosilanos contém estrutura química formada por ligações Si-C-Si ao longo da cadeia molecular principal do polímero, possibilitando assim usá-los como precursores dos carbetos de silício, um material notável por suas características, tais como rigidez mecânica e alta resistência elétrica. Podem ser sintetizados por *PECVD* usando *TMS* como monômero [28,29]. Na literatura, carbosilano também é sinônimo para esse tipo de material.

2.3 Irradiação Iônica

Desde os anos 70, o emprego da técnica de irradiação iônica com partículas carregadas, aceleradas com energia desde alguns elétron-Volt (eV) até mega elétron-Volt, com o objetivo de induzir modificações nas propriedades químicas e físicas de materiais têm aumentado consideravelmente [30,31]. Esse aumento se dá em face da necessidade de obtenção de novos materiais a serem usados para recobrimento de superfícies, afim de torná-los mais resistentes ao desgaste mecânico, à altas temperaturas (superiores a 1000 °C) e à intempéries climáticas (não reagem quimicamente com compostos presentes na atmosfera), na indústria automotiva, médica e aeroespacial [32,33,34,35]. Na indústria microeletrônica, filmes finos com boas propriedades mecânicas, elétricas e resistentes ao

ataque químico são também obtidos com o uso da irradiação iônica em materiais com estrutura polimérica [32].

A irradiação iônica em polímeros, devido às modificações estruturais geradas, resulta em grandes mudanças nas propriedades físicas e químicas [35], que incluem grande aumento na dureza superficial, na resistência à abrasão e ao ataque químico.

Uma grande quantidade de trabalhos em que os efeitos da irradiação iônica em polímeros são investigados, é encontrada na literatura. Pode se dizer que a grande maioria deles é dedicada ao estudo das modificações das propriedades físicas e químicas, induzidas por esse tipo de tratamento. Alguns desses trabalhos são comentados a seguir.

Lee e colaboradores [36,37,38] têm apresentado estudos sobre modificações induzidas por irradiação usando diversos íons com energia entre 200 keV a 2 MeV em vários polímeros convencionais. Em seus trabalhos são relatadas modificações das propriedades mecânicas, com a irradiação, dando-se ênfase no grande aumento da dureza superficial dos materiais irradiados [39,40,41]. Tais modificações são relacionadas aos processos de formação de ligações cruzadas (*crosslinking*) entre as cadeias moleculares, que por sua vez são resultado das transferências de energia dos íons incidentes para o material alvo.

Pivan e colaboradores [42,43,44,45,46] fizeram estudos em polímeros, na grande maioria depositados pela técnica de sol-gel, em que o foco principal é a investigação da conversão do polímero em material cerâmico via irradiação iônica com íons de C, Au e He com energia entre 100 keV a 3 MeV. Nestes trabalhos, a formação de regiões compostas de estruturas tipo diamante, dentro da matriz cerâmica, é o fator predominante na obtenção de filmes mecanicamente estáveis, resistentes e rígidos.

Ruck *et al* [47,48] propõe a construção de estruturas de guias de onda para optoeletrônica à partir de polímeros irradiados, uma vez que a irradiação modifica consideravelmente o índice de refração de polímeros. Ruck propõe ainda que é possível melhorar a adesão de metais em polímeros após a irradiação deste com Bi^+ com energia 1,1 GeV. Satriano *et al.* [49] fizeram o crescimento e proliferação de fibroblastos sobre a superfície de PHMS (polihidroximetilsiloxano) irradiado com Ar^+ a 5 keV e mostraram a possibilidade de se usar esse tipo de estrutura como material bio-compatível no revestimento de próteses humanas.

2.3.1 Processos de Interação Íon-Material

Quando um íon, com energia cinética (E), de alguns eV (elétron-volt) até MeV, incide sobre um material, ocorrem eventos de espalhamento que envolvem interação Coulombiana

entre os íons incidentes (projétil) com os átomos e elétrons do material (alvo), que resultam na transferência de energia dos íons para o material. As colisões que ocorrem durante a passagem do íon pelo material são classificadas como segue [50]:

- 1) colisões elásticas entre os núcleos dos íons e os átomos do material alvo;
- 2) colisões inelásticas dos íons com elétrons livres ou ligados aos átomos do material alvo.

O processo de freiamento de um íon por um sólido pode portanto ser dividido em dois mecanismos, onde os íons transferem sua energia para o material alvo. Esses dois mecanismos de transferência de energia são chamados comumente de *perda de energia por colisão eletrônica* e *perda de energia por colisão nuclear*. O primeiro processo envolve a interação entre íons incidentes e elétrons ligados (ou não) ao material alvo. O segundo processo está relacionado à interação entre os íons incidentes e os núcleos dos átomos do material alvo.

O poder de freiamento (*stopping power*), entendido como a energia (dE) perdida por um íon ao atravessar uma camada (dx) de material é usado para quantificar as transferências de energia do íon para o alvo. De modo geral, o poder de freiamento é definido por [50]

$$\frac{dE}{dx} = N \int T d\sigma \quad (2.1)$$

onde $d\sigma$ é a seção de choque de colisão, T é a energia perdida pelo íon ao longo de um evento de colisão e N é a densidade de centros espalhadores no material. A seção de choque de freiamento é então obtida pela equação (2.2)

$$S = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} = \int T d\sigma \quad (2.2).$$

Considerando-se os dois processos de colisão que ocorrem nos materiais, então o poder de freiamento total é uma combinação de ambos, ou seja,

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{total} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{eletrônica} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuclear} = N(S_e + S_n) \quad (2.3)$$

em que S_e e S_n são as seções de choque de freiamento eletrônico e nuclear, respectivamente.

2.3.2 Perda de Energia por Colisões Eletrônicas

A descrição detalhada acerca dos processos de perda de energia por colisões eletrônicas, foi introduzida por J. Lindhard, M. Scharff e H. E. Schiott, cuja teoria foi denominada LSS em homenagem aos seus criadores [51]. Lindhard e colaboradores assumiram que os elétrons nos sólidos podiam ser considerados como um gás de elétrons livres, que são afetados pela carga positiva dos íons que atravessam esse gás. Devido ao potencial de interação, o íon incidente experimenta uma força de freiamento causada pelo gás de elétrons, fazendo com que o íon perca parte de sua energia cinética durante a interação com os elétrons, sem desviar de sua trajetória. Esta aproximação prevê que o freiamento eletrônico é proporcional a velocidade do íon, isto é, $S_e \propto \sqrt{E_{ion}}$.

Esse processo de interação é o responsável pela formação de espécies químicas ativas, radicais livres e elétrons livres ao longo do material irradiado. Nos polímeros, essas espécies tenderão a formar novas ligações químicas, aumentando assim as cadeias moleculares e formando ramificações pelo material (*crosslinking*), aumentando assim a estabilidade química e mecânica do material [35,36,37]. A figura 1 ilustra os efeitos aqui citados.

2.3.3 Perda de Energia em Colisões Nucleares

A perda de energia devido às interações coulombianas elásticas entre as cargas nucleares dos íons e os átomos do material alvo é a responsável por desvios na trajetória do íon e pelos deslocamentos dos átomos que compõem o material alvo em relação a suas posições originais [52]. Nesse processo de colisão, a seção de choque de Rutherford é a responsável pelo freiamento do íon [50], conforme a equação (2.4). Nesta, Z é a carga elétrica, M é massa, θ é ângulo no qual o íon é desviado dentro do material, os índices 1 e 2 referem-se, respectivamente, ao íon e ao átomo do material com o qual o íon colide e E é a energia do íon incidente.

$$S_n \approx \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4 \left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin^2 \theta \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\sin^4 \theta \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin^2 \theta \right]^{1/2}} \quad (2.4)$$

Portanto, a seção de choque de freiamento nuclear é inversamente proporcional a energia do íon, ou seja, $S_n \propto 1/E^2$, indicando que terá valores consideráveis nos casos em que íons com baixa energia (ou baixas velocidades) passem através do material. Outra dependência que decorre da equação (2.4), é que a seção de choque de freiamento nuclear é diretamente proporcional a carga elétrica do íon incidente (Z_1), ou seja, quanto menor for a carga do íon incidente, menor será a seção de choque de freiamento nuclear desse íon ao penetrar no material alvo.

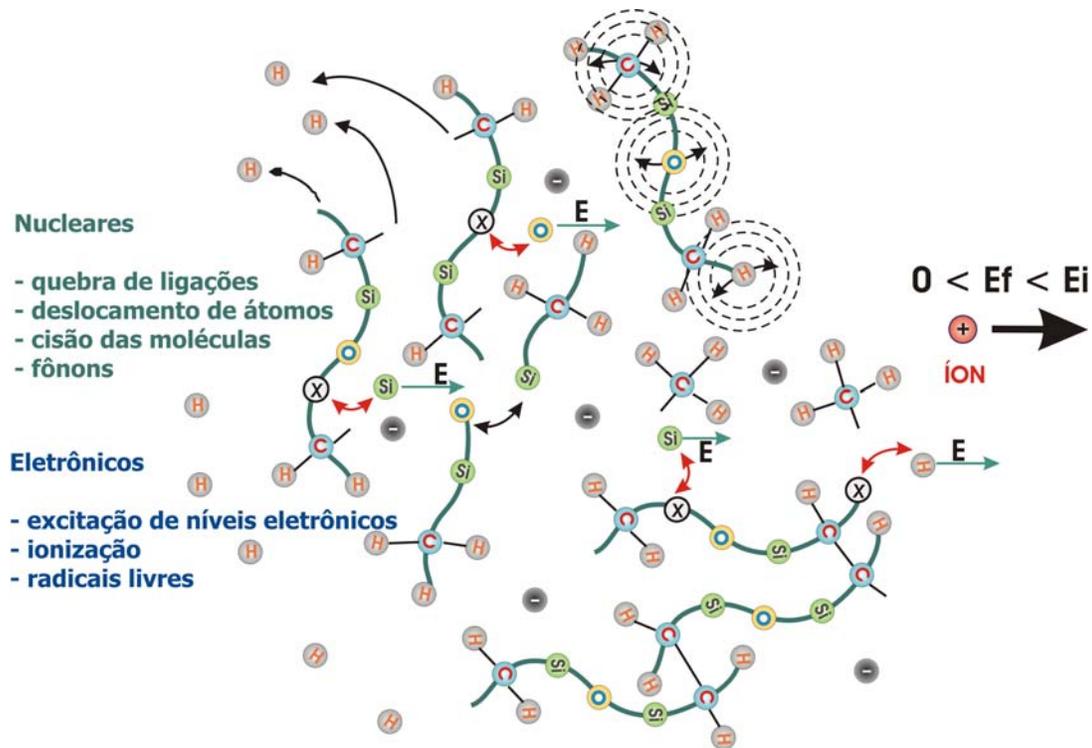


Figura 1. Representação ilustrativa dos efeitos causados pela interação eletrônica e nuclear entre íons energéticos e átomos de um material alvo (organossilicone).

As colisões nucleares são responsáveis pela formação de deslocamentos atômicos, que por sua vez levam à cisão das cadeias moleculares, contribuindo para a degradação do material [35,36], conforme esquema apresentado na figura 1.

Resumindo, os processos de transferência de energia por colisões eletrônicas são mais significativos quando a velocidade do íon incidente é relativamente alta, enquanto que as transferências de energia por colisões nucleares são consideráveis quando a velocidade do íon é baixa. A figura abaixo ilustra esquematicamente essas dependências [53].

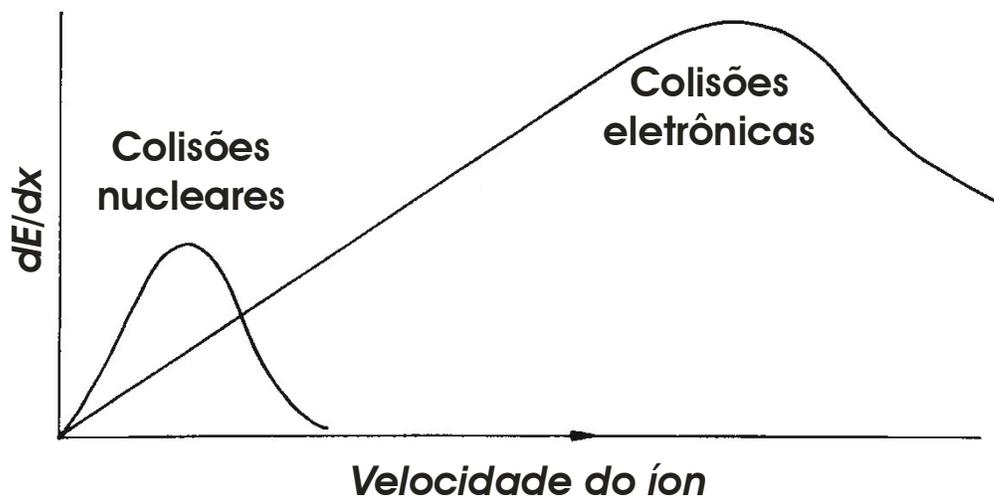


Figura 2. Comportamento das contribuições eletrônica e nuclear para a perda de energia em função da velocidade do íon. *extraído de [53] pág. 11

Além das modificações acima citadas, os íons podem promover incorporação de elementos químicos que não fazem parte da estrutura e composição dos materiais antes da irradiação. Um exemplo é a incorporação de oxigênio do ar ambiente na estrutura química de materiais submetidos à irradiação iônica. Grande quantidade de radicais livres é formada no processo de irradiação, propiciando dentro do material a recombinação de uma grande parcela dos mesmos. Porém, uma certa quantidade de radicais permanece ativa e acaba se recombinando com moléculas de oxigênio quando o material é exposto ao ar ambiente. Esse mecanismo, pode fazer com que quantidade apreciáveis desse elemento sejam detectadas em filmes finos irradiados. A figura abaixo ilustra esse mecanismo de absorção de oxigênio presente no vapor d'água do ar.

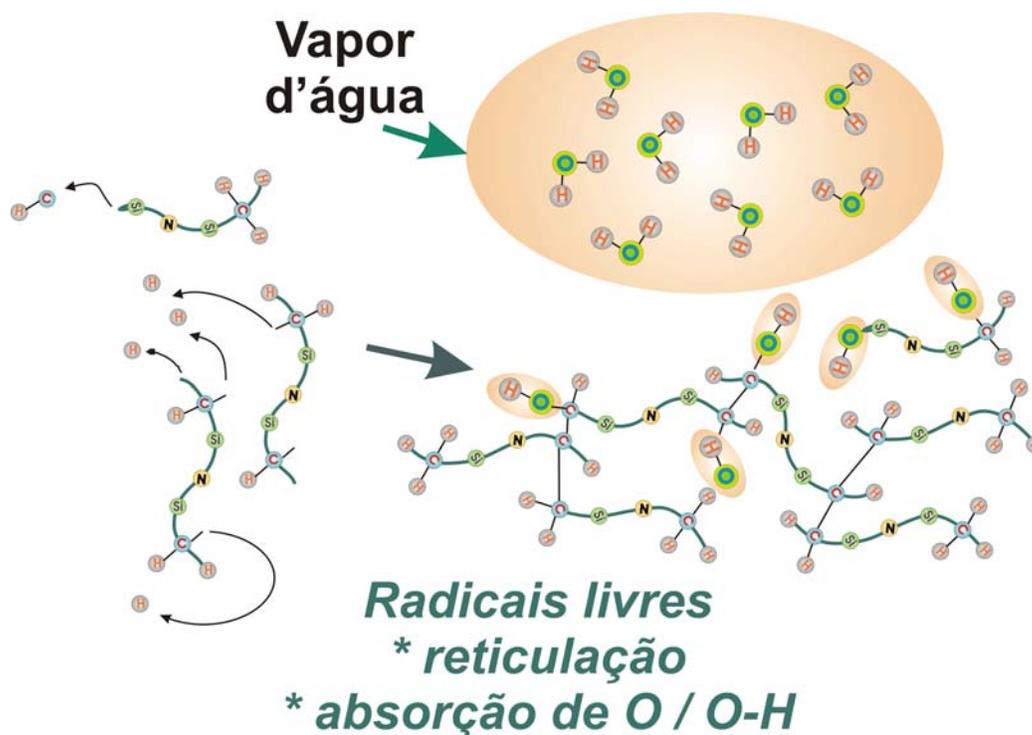


Figura 3. Ilustração do processo de recombinação de radicais livres de um organossilicone, formados durante a irradiação iônica, com o vapor d' água do ar ambiente.

2.3.4 Alcance do Íon

Como mencionado anteriormente, o processo de colisão nuclear introduz desvios nas trajetórias dos íons dentro do material, portanto a trajetória do íon no sólido pode não ser necessariamente uma trajetória reta, medida à partir da superfície do material [52]. Existem três diferentes alcances para indicar a trajetória e localização dos íons no material alvo, como é mostrado na figura 4.

Na figura abaixo, um íon incide em um sólido numa direção normal à superfície. A trajetória real do íon, considerando suas colisões, é indicada por R . O vetor que liga o ponto onde íon incide no material até o ponto onde ele pára é representado por R_t e é denominado de alcance total. A componente do alcance total, projetado na direção de incidência do íon (normal a superfície do material) é chamada de alcance projetado e simbolizado por R_p , sendo considerada a região do filme onde se localiza a maior densidade de íons implantados.

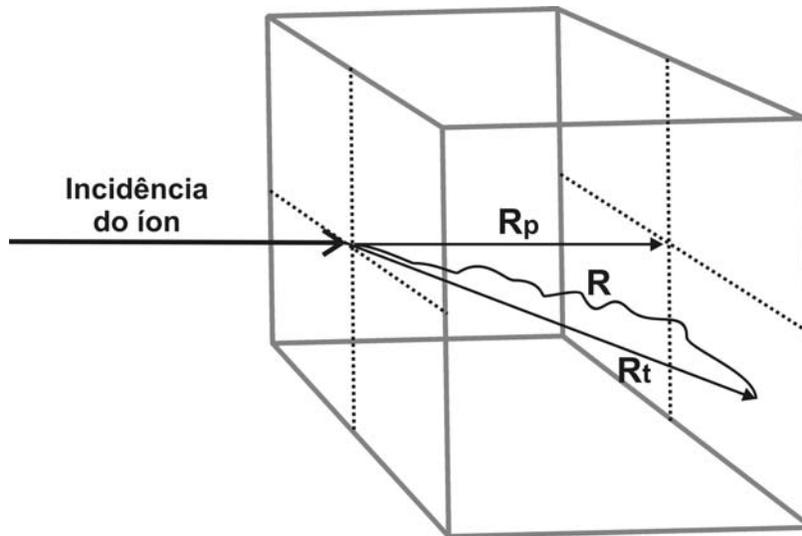


Figura 4. Representação da projeção do íon em um sólido.

O alcance total pode ser estimado usando a equação

$$R(E) = \int_0^{E_0} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{total}} \quad (2.5).$$

que é função da energia perdida pelo íon ao percorrer sua trajetória dentro do material. E_0 é a energia inicial do íon ao incidir no material. Inserindo a equação (2.3) em (2.5), chega-se a equação (2.6)

$$R(E) = \frac{1}{N} \int_0^{E_0} \frac{dE}{(S_e + S_n)} \quad (2.6).$$

Portanto, sabendo a energia inicial do íon e as seções de choque de freimento eletrônico e nuclear, pode-se obter a projeção do íon no material.

O programa *Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM)* [54] é usado com a finalidade de simular o alcance dos íons nos materiais, e também para os cálculos das energias transferidas dos íons para os átomos do material por processos eletrônicos e nucleares. Esses cálculos são de extrema importância nesse trabalho, uma vez que as modificações das diversas propriedades dos materiais irradiados, estão diretamente relacionadas com o processo de transferência de energia dos íons incidentes. A extensão, ou profundidade da camada de filme modificada está diretamente relacionada com o alcance projetado (R_p), cujos valores simulados, considerando os três materiais investigados e os quatro íons utilizados, são apresentados no Apêndice 1.

3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Deposição dos Filmes

Os filmes usados neste trabalho foram depositados em um sistema de *PECVD* que se encontra instalado no Laboratório de Processos de Plasma do IFGW/Unicamp.

O sistema de deposição, cujo esquema é mostrado na figura 5, consiste basicamente de uma câmara de vácuo cilíndrica de aço inoxidável, com 31,3 cm de diâmetro e 23,4 cm de altura, com dois eletrodos circulares (superior com 11,2 cm de diâmetro e o inferior com 20 cm) refrigerados a água. O eletrodo superior é conectado a uma fonte de radiofrequência de 40 MHz de frequência e 100 W de potência máxima. A conexão entre o eletrodo e a fonte é feita através de um circuito casador de impedância e um wattímetro direcional. O eletrodo inferior é aterrado e utilizado como porta-substratos, sendo que a distância entre este e o eletrodo superior é de 6,1 cm.

O vácuo do sistema é obtido através de uma bomba Roots com velocidade de 160 m³/h, acoplada a uma bomba rotativa de palhetas. A pressão é determinada através de um medidor Pirani que opera no intervalo de 1 a 10⁻² Pa.

A admissão dos gases na câmara é feita através de tubos de cobre que conectam os cilindros de gases aos controladores eletrônicos de fluxo. Os controladores são fluxômetros de massa eletrônicos de alta precisão, que fazem a conexão dos tubos por onde passam os gases com a câmara de vácuo e permitem fazer um bom controle do fluxo de gases utilizado nos plasmas. Para a introdução dos monômeros usados nesse trabalho (*HMDSO*, *HMDSN* e *TMS*), que são líquidos na temperatura ambiente e pressão atmosférica, utiliza-se um sistema composto de um recipiente de 10 cm³ de Pirex e uma válvula agulha, que são acoplados à câmara. Nas pressões de trabalho típicas do sistema de vácuo ($\sim 10^{-1}$ Pa), esses monômeros se encontram na fase gasosa e dessa forma são conduzidos para dentro da câmara. Os filmes foram depositados sobre diferentes substratos, sendo eles, silício, quartzo e vidro recoberto com filme espesso de alumínio, visando diferentes caracterizações a serem realizadas. Nos filmes depositados sobre silício, foram feitas medidas de espessura, dureza, *RBS* e *FRS*, *XPS* e elipsometria. Filmes depositados sobre quartzo foram usados para

medidas de espectroscopia de transmitância no UV-Visível, e vidro aluminizado foi usado para as medidas de IRRAS.

Na tabela 1 são dadas as descrições técnicas dos monômeros e gases, os fluxos de cada um deles usadas para as deposições dos filmes, bem como dos gases também utilizados nas deposições e as espessuras dos filmes sintetizados.

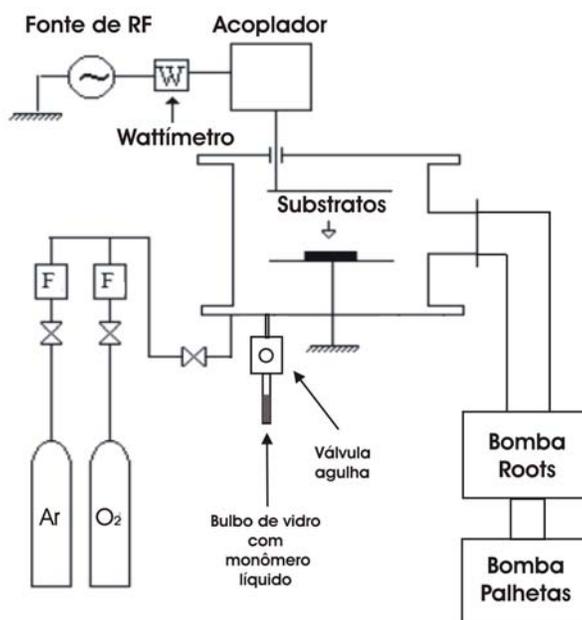


Figura 5. Representação ilustrativa do sistema de deposição dos filmes (PECVD).

Tabela 1. Descrição das condições de deposição dos filmes investigados, dos gases e reagentes utilizados.

<i>Material</i>	<i>Tempo de dep. (min.)</i>	<i>Monômero líquido e estequiometria</i>	<i>Gases</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Espessura (nm)</i>	<i>Fluxo (SCCM)</i>
<i>Polisiloxano</i>	5	HMDSO $\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{18}$		98,0	300	4,0
			Ar	99,999999		40,0
			O_2	99,999999		12,0
<i>Polisilazano</i>	12	HMDSN $\text{Si}_2\text{NC}_6\text{H}_{19}$		98,0	400-500	6,0
			Ar	99,999999		45,0
<i>Policarbosilano</i>	12	TMS $\text{SiC}_4\text{H}_{12}$		99,9	300	6,0
			Ar	99,999999		40,0

Através de um procedimento de obtenção da curva de calibração da variação de pressão na câmara de vácuo em função do tempo, foi possível converter as pressões dos monômeros usados nas deposições, medidas através de medidor de pressão instalado na câmara de deposição, para taxa de fluxo de gás (dado em SCCM), assim todos os fluxos de gases usados no plasma são apresentados em SCCM.

3.2 Irradiação dos Filmes

Os filmes aqui estudados foram irradiados no implantador Eaton modelo GA4204, instalado no Centro de Componentes Semicondutores (CCS), da Unicamp. Trata-se de um equipamento desenvolvido para a implantação de lâminas de Si (com diâmetro de 3") em indústrias de semicondutores, ou seja, produção em larga escala, com grande capacidade de processamento. Porém, este equipamento vem sendo utilizado no CCS para pesquisa básica, atendendo a vários usuários de outros laboratórios e universidades. De forma resumida, o implantador GA4204 é constituído por uma fonte de íons, um sistema de aceleração e focalização de feixe, um sistema de varredura dos íons que é responsável pela distribuição uniforme do implante na superfície do alvo, uma fonte de alta tensão e um sistema de vácuo, além disso há também um sistema que faz a separação magnética de massa dos íons, o que garante que os íons com massa diferente da escolhida não cheguem à amostra a ser irradiada. A energia de aceleração do feixe pode ser variada de alguns keV até 170 keV, para íons monoionizados.

Neste trabalho, foi utilizada energia de 170 keV na irradiação de todos os filmes e as fluências utilizadas foram de 1×10^{14} , 5×10^{14} , 1×10^{15} , 5×10^{15} e $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, com os íons He^+ , Ne^+ , Ar^+ e Kr^+ . Todos os filmes foram irradiados com baixa densidade de corrente, de modo a garantir que não ocorressem modificações nos filmes, por conta dos efeitos de elevação de temperatura. Gases nobres foram escolhidos de forma que ao término das irradiações, os íons que porventura venham a ficar na estrutura dos filmes, não reajam ou não alterem as propriedades físicas e químicas dos mesmos. Já os íons foram escolhidos visando investigar a influência da sua massa nas modificações das propriedades dos filmes.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Espectroscopia Infravermelha

A espectroscopia infravermelha é uma das mais importantes ferramentas para caracterização estrutural de filmes finos, pois além de fornecer informação com relação às ligações químicas das moléculas constituintes dos materiais, é uma técnica que dispensa cuidados especiais para sua realização, que possibilita análises rápidas das amostras sendo também não-destrutiva.

Moléculas constituintes de um material podem interagir com a radiação incidente, na região do infravermelho, somente no caso em que suas vibrações se dêem com frequências na região entre 10000 e 100 cm^{-1} [55]. A radiação quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular, em um processo que é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, pois a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. Dessa forma as linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas na região que é geralmente de maior interesse entre 4000 e 300 cm^{-1} [56].

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são detectados no IR. Os modos vibracionais possíveis são representados na figura 6, onde os símbolos (ν) , (δ) , (ω) , (γ) e (ρ) são usados na literatura para designar os modos de estiramento, de deformação, de balanço, de tesoura e de oscilação, respectivamente. S é usado para vibração simétrica e AS para antissimétrica.

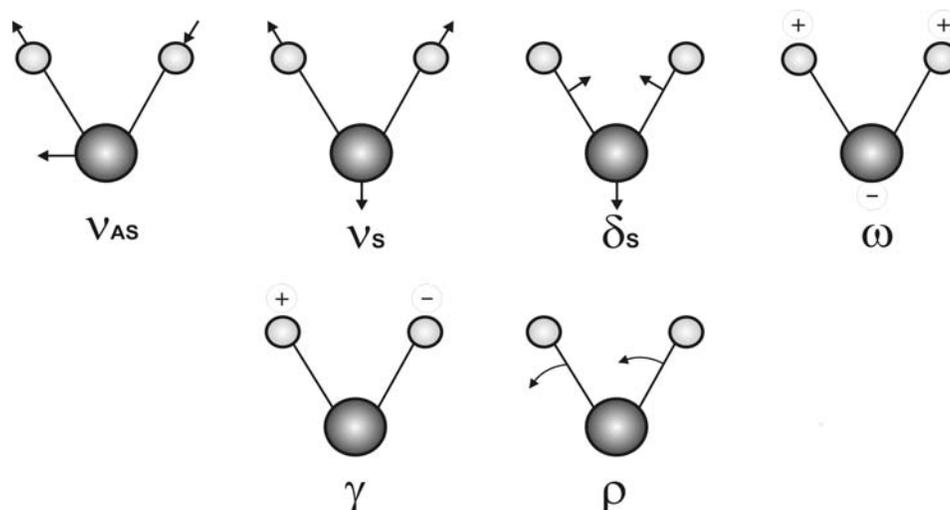


Figura 6. Modos vibracionais no infravermelho. Os sinais + e - indicam que a vibração é perpendicular ao plano da página.

Dependendo do ângulo de incidência da radiação no filme, diferentes modos de vibração poderão ser excitados. Tradicionalmente, a maneira mais utilizada para se obter espectros IR é incidir o feixe em direção normal à superfície, fazendo-o passar pela amostra e ser detectado por um detector que se encontra no lado posterior à amostra, obtendo-se assim espectros IR por transmissão. Quando essa técnica é utilizada, a componente do campo elétrico perpendicular ao vetor de onda (K), excita as vibrações (modos) paralelas à superfície do filme. Essas vibrações paralelas à superfície são chamadas de modos ópticos transversais (TO).

O uso de luz (fonte IR) com incidência não-normal sobre filmes depositados sobre substratos metálicos para detecção de feixes refletidos por amostras, foi primeiramente introduzida por Berreman [57]. Berreman verificou que além do modo TO , outro modo de vibração pode ser também detectado no IR. Se a incidência da luz for a pequenos ângulos fora da normal à superfície, os modos TO serão majoritariamente detectados. Porém, caso a incidência se dê em grandes ângulos em relação à normal a superfície (70° por exemplo), a grande componente paralela ao filme do campo elétrico será responsável pelas vibrações perpendiculares (em relação à superfície) das moléculas. Esse é o chamado modo óptico longitudinal (LO). A figura 7 representa os dois possíveis modos de vibração em filmes finos depositados sobre substratos metálicos. Dependendo de alguns fatores, como força e densidade de osciladores, os modos TO e LO , relacionados a um determinado modo de vibração, podem ser detectados em frequências diferentes. A diferença entre as frequências de uma mesma ligação química é denominada deslocamento $LO-TO$ (Δ_{LO-TO}) verificado primeiramente por Harbecke e colaboradores [58] e denominado de efeito Berreman.

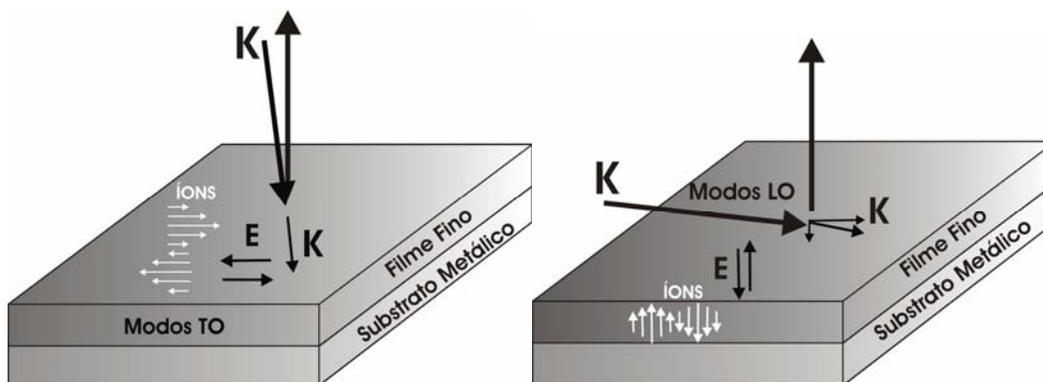


Figura 7. Representação dos movimentos dos osciladores em função da incidência da radiação. Quando a incidência é quase-normal ao filme (à esquerda), os modos TO são excitados. Caso a incidência seja oblíqua (à direita), poderão ser excitados modos LO e dependendo da espessura também os modos TO .

Substratos metálicos são necessários nessa técnica para permitirem a extinção da componente do campo elétrico paralela à superfície do filme, quando a incidência da luz se dê a ângulos rasantes à superfície dos filmes (tipicamente 70°), uma vez que campos elétricos são extintos na superfície de metais. Dessa forma, caso a espessura do filme seja suficientemente pequena (algumas camadas atômicas apenas), somente as vibrações perpendiculares à superfície do filme são excitadas, ou seja, os modos LO , quando a geometria com incidência rasante é utilizada. A espessura do filme analisado é importante nessa geometria, uma vez que, dependendo do seu valor, poderão ser detectados nessa geometria os modos TO , além dos modos LO . A espessura em que inicia-se a detecção de ambos os modos de oscilação na geometria usando ângulos rasantes é chamada de espessura de Berreman [58].

Ainda com relação às medidas feitas no modo reflexão, na condição de grandes ângulos de incidência em relação a normal à superfície, após a luz ser refletida pela superfície de um metal, o campo elétrico da radiação sofre uma mudança de fase que depende do ângulo de incidência e do estado de polarização da luz, conforme ilustrado na figura 8. Quando é utilizada luz s-polarizada (componente do vetor E perpendicular ao plano de incidência) a mudança de fase é de aproximadamente 180° , fazendo com que a soma do vetor E incidente e refletido seja aproximadamente zero na superfície do filme, resultando em espectros com pequena intensidade absorvida. A outra possibilidade é fazer uso de luz p-polarizada (componente do vetor E paralelo ao plano de incidência), que resulta em uma grande intensificação do sinal absorvido, uma vez que no instante da reflexão, ocorre a soma dos vetores E , incidente e refletido na superfície do metal, sendo esse efeito fortemente dependente do ângulo de incidência [59]. Portanto a utilização de luz p-polarizada faz com que a absorção da radiação pelo filme seja intensificada, resultando em espectros com maior intensidade de absorção. Essa descrição dos estados de polarização da luz em superfícies metálicas é chamada de regras de seleção [60].

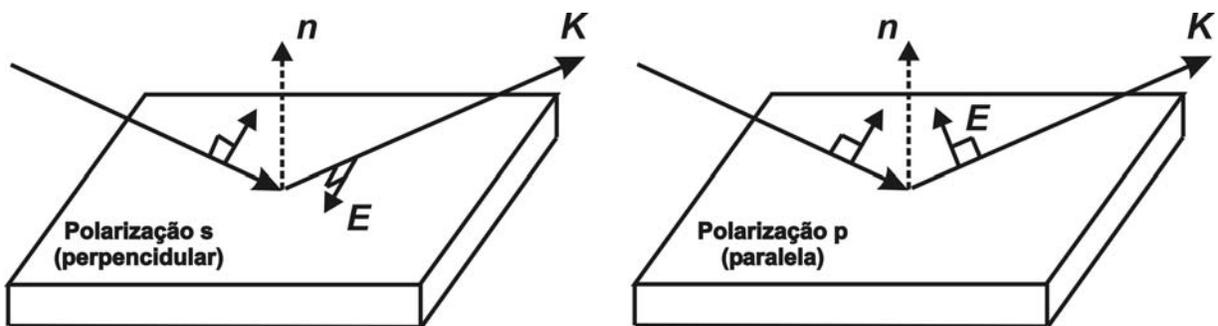


Figura 8. Estados de polarização da luz incidindo sobre uma superfície metálica.

A técnica de obtenção de espectros IR de filmes dielétricos em que estes são depositados sobre substratos metálicos refletores é conhecida por Espectroscopia Infravermelho no Modo Reflexão-Absorção (*Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy - IRRAS*), proposta primeiramente por Greenler [59] e vem sendo utilizada para caracterização estrutural de filmes finos [61,62,63,64,65,66,67,68], sendo que neste trabalho, as modificações de estruturas químicas de filmes causadas pela irradiação iônica serão amplamente investigadas por essa técnica.

As medidas de *IRRAS* foram obtidas no espectrômetro interferométrico com transformada de Fourier da marca Bomem MB-101, equipado com um detector piroelétrico de DTGS (sulfato de triglicina deuterado), instalado no laboratório de Espectroscopia Infravermelho do IQ/Unicamp. Para se obter os espectros no modo de reflexão, foi acoplado ao espectrômetro um acessório de reflexão especular externa, fabricado pela Specac, que permite a obtenção de espectros IR com ângulos entre 10° e 80°. A polarização p da luz é feita inserindo-se um polarizador no caminho óptico do feixe. O polarizador utilizado é fabricado pela Graseby/Specac e é constituído de faixas de Al de 120 nm de largura depositadas em KRS-5 (mistura eutética de brometo e iodeto de tálio). Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} , coletando-se 64 varreduras para cada medida em ar ambiente.

3.3.2 Análise de Materiais por Feixes Iônicos

Os métodos de análise *RBS* (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) e *FRS* (*Forward Recoil Spectrometry*) fazem parte de um conjunto de técnicas analíticas denominadas de métodos de análise de materiais por feixes iônicos (*IBA – Ion Beam Analysis*). Esses dois métodos têm em comum a utilização de feixes de íons (H^+ , He^+ , He^{2+}) monoenergéticos, com energia da ordem de alguns MeV, na determinação de composição elementar e perfil elementar em profundidade de filmes finos e materiais em geral. A energia da ordem de alguns MeV limita a profundidade analisada a alguns micrômetros e, por esse motivo, essas técnicas são aplicáveis à caracterização de filmes finos.

3.3.2.1 Espectroscopia de Retro-espalhamento Rutherford (RBS)

No retro-espalhamento Rutherford, partículas monoenergéticas de um feixe de íons, colidem com átomos da amostra (que designaremos simplesmente por alvo), são retro-espalhadas e identificadas através de um detector que lhes mede a energia, usando uma geometria semelhante à da figura 9.

No processo de colisão íon-alvo, energia é transferida da partícula incidente para a amostra (material alvo) e a partícula espalhada segue para o detector com energia (E_1), menor que a energia inicial (E_0). A energia transferida do íon para o material alvo, depende da razão das massas da partícula incidente e dos átomos que compõem o material alvo, além dos ângulos de incidência e da energia com que ela incide no material alvo (E_0).

No arranjo experimental da figura 9, o feixe de He^{2+} é colimado por um conjunto de fendas e direcionado sobre a amostra a ser analisada. As partículas do feixe espalhadas pela amostra são detectadas em um ângulo próximo ao de incidência, por se tratar de uma colisão frontal, sendo geralmente a 10° em relação a normal à superfície. A colisão entre as partículas do feixe e os átomos do alvo, pode ser descrita como um espalhamento clássico em campo de forças central entre duas massas puntiformes com carga positiva. Dessa forma, considerando-se que a colisão é elástica, a razão entre a energia da partícula espalhada (E_1) e sua energia inicial (E_0), pode ser calculada conforme a equação (3.1) [69] como segue

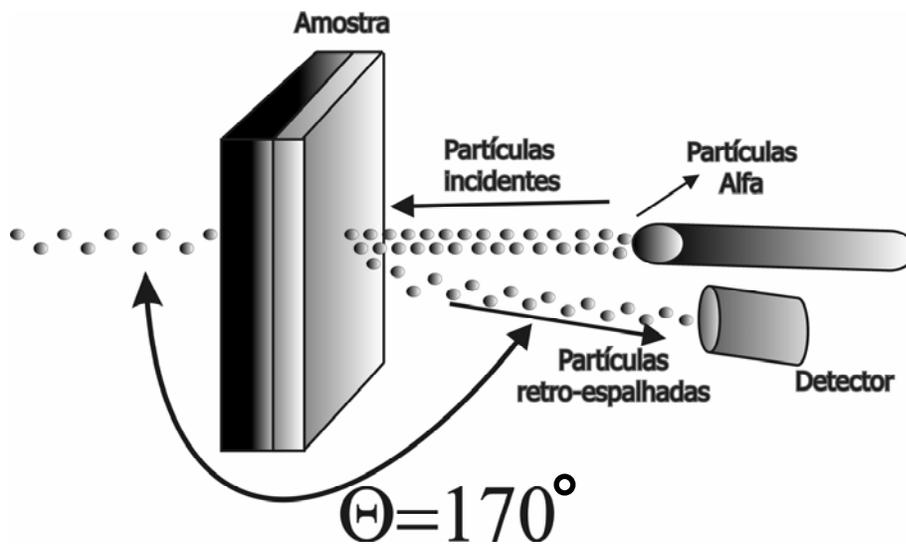


Figura 9. Ilustração da geometria usada nas medidas de RBS.

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(1 - (M_1 / M_2)^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + (M_1 / M_2) \cos \theta}{1 + (M_1 / M_2)} \right]^2 \quad (3.1).$$

Experimentalmente, conhecendo-se a massa do íon incidente (M_1), a energia do íon incidente (E_0), o ângulo de espalhamento (θ), a energia do íon espalhado (E_1), determina-se as massas dos átomos que compõem o material alvo (M_2), responsáveis pelos espalhamentos dos íons, identificando-se dessa forma os elementos químicos que compõem o material. O programa computacional *SIMNRA* [70] foi utilizado para a obtenção das concentrações atômicas dos elementos e das densidades superficiais dos filmes (número de átomos/cm²), à partir dos resultados experimentais de RBS.

3.3.2.2 Espectroscopia por Espalhamento Frontal (FRS)

Nos materiais que serão aqui estudados, o elemento químico com maior concentração é o hidrogênio. Através de *RBS* apenas átomos com massa maior que a do íon retro-espalhado é que são detectadas. Uma vez que a quantificação de H é de extrema importância na caracterização dos materiais analisados e a geometria usada em *RBS* não permite tal verificação, utilizou-se a técnica de Espectroscopia por Espalhamento Frontal (*FRS*) [71] para a quantificação desse elemento químico. Para a realização de *FRS*, algumas alterações são realizadas na geometria do sistema de detecção. De modo geral, utilizando-se o mesmo feixe de íons que é utilizado em *RBS*, e uma amostra com concentração do elemento químico a ser quantificado conhecida, pode-se detectar elementos químicos com massa menor que a do íon incidente, H nesse caso. A geometria usada em *FRS* é representada na figura 10.

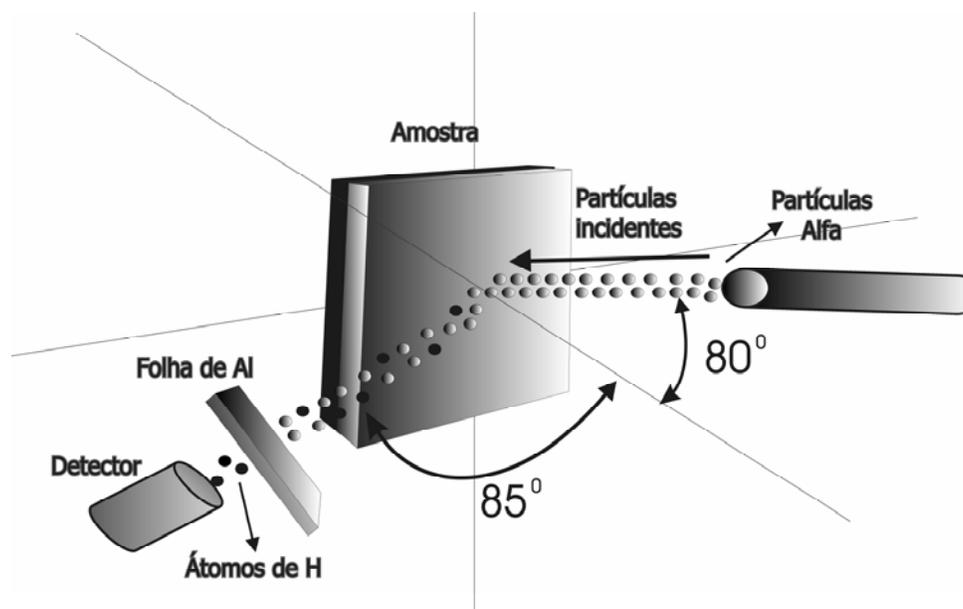


Figura 10. Ilustração da geometria usada nas medidas de FRS.

Nessa técnica utilizam-se os mesmos instrumentos usados em *RBS*, porém são alterados os ângulos de incidência do feixe de íons e do detector e uma folha atenuadora de alumínio é posicionada entre o detector e a amostra. O feixe monoenergético de He^{2+} incide na amostra e remove átomos de H. Nesse processo de colisão, átomos de H e partículas alfa são espalhados na direção do detector, sendo que as últimas são barradas pela folha absorvedora e apenas H é detectado.

A quantificação da concentração de H é obtida através da comparação do perfil de H de um material com concentração de H conhecida (padrão) com o perfil de H da amostra a ser quantificada. As medidas de *RBS* e *FRS* foram realizadas no Laboratório de Análises por Feixes Iônicos (*LAMFI*) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Uma vez que as quantidades de H presentes nos filmes são obtidas por *FRS*, é possível calcular a perda percentual de H de qualquer filme irradiado com relação ao filme como-depositado. Essa perda de H (designada por R_H) foi estimada nos filmes de polixiloxanos estudados, porém serão apresentados neste trabalho os resultados obtidos nos filmes irradiados com He^+ . R_H é então calculado pela equação abaixo

$$R_H = \left(\frac{z_i - z_f}{z_i} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

onde z_i e z_f são as concentrações de H obtidas para os filmes como-depositado e irradiado, respectivamente.

3.3.3 Medidas de Espessura de Filmes Finos

As medidas de espessura dos filmes analisados foram feitas através da medida de degraus formados nos filmes. Para isso, utilizando-se um estilete, fez-se um risco em cada um dos filmes, de modo a formar degraus que alcançavam o substrato. Vários testes foram realizados de modo a verificar se os riscos feitos nos filmes afetavam a superfície do Si (substrato), prejudicando ou não a medida da espessura dos filmes. Foram então medidas as alturas desses degraus, utilizando-se o perfilômetro modelo Dektak³, fabricado pela Veeco Metrology Group, que se encontra instalado no Laboratório de Processos de Plasma do IFGW/Unicamp. As medidas de espessura medidas com perfilômetros são rotina em laboratórios de crescimento, deposição e tratamento de filmes finos.

Com os valores de espessura medidos antes e após a irradiação, foi possível calcular a compactação (κ_i) dos filmes, usando a equação (3.3)

$$\kappa_t = \left(\frac{t_i - t_f}{t_i} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

onde t_i e t_f são as espessuras do filme como-depositado e do filme irradiado respectivamente. κ_t indica qual foi a diminuição percentual de espessura devido à irradiação com relação ao filme como-depositado. Uma vez que as densidades superficiais (obtidas por *RBS* e *FRS*) e as espessuras dos filmes são conhecidas, é possível calcular a densidade (ρ) de todos os filmes estudados através da equação (3.4), como segue

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n (n^\circ \text{ átomos} \times \text{massa atômica})}{(\text{espessura do filme} \times 6,023 \times 10^{23})} \quad (3.4)$$

onde n representa os elementos químicos presentes na amostra.

3.3.4 *Espectroscopia UV-Visível*

A região com comprimento de onda entre 200 e 800 nm do espectro eletromagnético é de interesse na espectroscopia ultravioleta-visível, chamada mais comumente de UV-Vis. A absorção molecular nessa região do espectro depende da estrutura eletrônica, já que modificações da energia eletrônica da molécula, causada pela luz com comprimento de onda no intervalo entre 200 e 800 nm, são promovidas em consequência das transições dos elétrons de valência [72]. Estas transições implicam na excitação de um elétron que se encontra em um orbital molecular ocupado para o primeiro orbital de energia superior.

A relação entre a energia absorvida em uma transição eletrônica e o comprimento de onda da radiação que produz a transição é dada por

$$\Delta E = hc / \lambda \quad (3.5)$$

onde ΔE é a energia absorvida pela molécula na transição eletrônica de um estado fundamental para um estado excitado, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda da radiação [72]. A figura 11 representa o esquema de níveis de energia de uma molécula e suas transições eletrônicas.

Em polímeros obtidos por plasma, há uma grande quantidade de estados eletrônicos responsáveis por absorção de luz entre 200 e 800 nm, gerando espectros com bandas de grande largura, sendo portanto difícil caracterizar as ligações químicas pelas bandas de absorção [72]. Como a medida de absorção no UV-Vis é feita por meio da transmissão da luz através de um substrato transparente para essa região (quartzo), a intensidade de luz transmitida através da amostra fornece informação com relação à absorção dessa radiação pelo filme através da Lei de Lambert-Beer, dada pela equação (3.6)

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (3.6)$$

onde I e I_0 são as intensidades de luz que emergem e que incidem da amostra respectivamente, t é a espessura do filme (medida) e α é o coeficiente de absorção que pode então ser calculado.

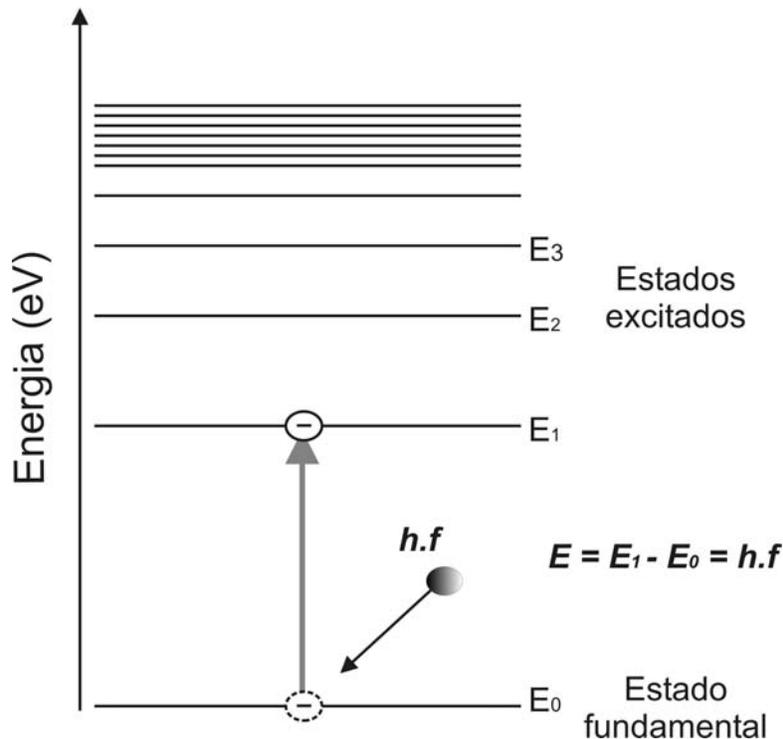


Figura 11. Esquema simplificado dos níveis de energia de uma molécula associados à absorção de radiação na região do UV e visível.

A porcentagem de luz transmitida (T) (medida pelo espectrofotômetro), é relacionada com as intensidades de luz incidente e transmitida por

$$T = \left(\frac{I}{I_0} \right) \times 100 \quad (3.7).$$

De posse dos resultados de α em função da energia dos fótons é possível calcular um dos parâmetros ópticos dos materiais amorfos, o gap óptico (E_g), que fornece informação acerca da estrutura eletrônica dos filmes [73], e que permite a comparação do valor dessa grandeza em materiais com diferentes estruturas eletrônicas. E_g pode ser definido, no caso de filmes finos, de duas maneiras diferentes. O primeiro método consiste em determinar o gap óptico no ponto onde α é igual a 10^4 (cm^{-1}) em um gráfico de E versus α , sendo esse método chamado de E_{04} [74,75]. O segundo, chamado de método de Tauc [76,77], consiste em calcular o gap óptico usando uma extrapolação da equação (3.8),

$$\alpha \cdot E = (E - E_g)^n \quad (3.8)$$

em que α é o coeficiente de absorção, E é a energia do fóton absorvido pelo filme, E_g é o gap óptico e $n = 2$ no caso de filmes amorfos, com gap indireto [72]. O procedimento para a extrapolação é feita da seguinte forma: constrói-se gráficos de $(\alpha E)^{1/2}$ (ordenada) versus E (abscissa), em seguida extrapola-se a reta que parte da região da borda de absorção (próximo ao UV), até o ponto em que $\alpha \cdot E = 0$, no eixo de E . No ponto em que a reta construída intercepta o eixo de E , têm-se o valor do gap óptico do filme. As medidas de transmitância no UV-Vis foram realizadas no Laboratório de Ensino de Óptica do IFGW/Unicamp, utilizando-se o espectrômetro fabricado pela Perkin-Elmer modelo Lambda 9, que opera entre 200 e 3200 nm.

3.3.5 Nanoindentação

O termo dureza é geralmente usado para descrever a propriedade que um determinado material tem de resistir à penetração por um outro material. Para a análise dessa propriedade em filmes finos é usada uma técnica chamada de nanoindentação, que calcula a dureza superficial (H (GPa)) a partir da aplicação de uma força (carga - P) por uma ponta de diamante com área projetada no filme conhecida (A). Dessa forma, H é dado por

$$H = P/A \quad (3.9).$$

Com essa técnica é possível aplicar vários valores de carga em função da penetração da ponta de diamante no filme, e dessa forma pode-se obter a dureza em qualquer profundidade do filme, além de ser possível excluir os efeitos da dureza do substrato sobre a medida feita no filme.

A dureza é usada nesse trabalho para auxiliar na compreensão das modificações causadas na estrutura dos filmes devido à irradiação iônica, uma vez que ela, em alguns casos, promove a formação de estruturas resistentes e duras. Os resultados de dureza deste trabalho foram obtidos no aparelho Nanotest100 que utiliza uma ponta de diamante para aplicar a força na superfície dos filmes. Este equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do IFGW/Unicamp.

3.3.6 *Elipsometria*

Elipsometria é uma técnica não-destrutiva usada para medir as constantes ópticas de filmes finos, ou seja, o índice de refração e o coeficiente de extinção, bem como a espessura de filmes finos fracos ou mediantemente absorvedores (filmes com baixo coeficiente de extinção). Baseia-se no cálculo da mudança do estado de polarização da luz refletida por um substrato (ou um sistema substrato/filme). O estado de polarização é determinado pelas amplitudes das componentes de campo elétrico, paralela (ρ_p) e perpendicular (ρ_s) em relação ao plano de incidência, da radiação refletida, e pela diferença de fase entre essas duas componentes ($\Delta_p - \Delta_s$) [78]. Na reflexão da radiação por uma superfície, a razão das duas amplitudes (ρ_p/ρ_s) e a diferença de fase entre essas componentes, são alteradas por conta da dependência das constantes ópticas do substrato (n e k), do ângulo de incidência da luz (θ), das constantes ópticas e da espessura do filme. A equação básica da elipsometria é dada por (3.10) [78]

$$(\tan \psi)e^{i\Delta} = \frac{\rho_p}{\rho_s} e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \frac{r_{12p} + r_{23p}e^{2i\beta}}{1 + r_{12p}r_{23p}e^{2i\beta}} \frac{1 + r_{12s}r_{23s}e^{2i\beta}}{r_{12s} + r_{23s}e^{2i\beta}} \quad (3.10)$$

onde as grandezas r_{xy} são os coeficientes de reflexão de Fresnel, que dependem dos índices de refração do ar, do filme, do substrato (índices 1, 2 e 3 respectivamente) e dos ângulos de incidência e de reflexão da luz. Os coeficientes de reflexão de Fresnel e a definição de β , são apresentados com mais detalhes no Apêndice 2. O cálculo da espessura do filme a partir das suas constantes ópticas é feito usando a equação abaixo [78,79]:

$$t = \frac{(180N + \beta)\lambda}{360(n_2^2 - \sin^2 \theta_1)^{1/2}} \quad (3.11)$$

com N sendo número inteiro, λ é comprimento de onda da luz incidente, n_2 é o índice de refração do filme e θ_1 é o ângulo de incidência da luz.

A figura 12 mostra um esquema típico de um elipsômetro. A luz monocromática, colimada é primeiramente polarizada linearmente pelo polarizador. Essa luz é então elipticamente polarizada pelo compensador. Após a reflexão pela amostra, a luz é transmitida através de um segundo polarizador que serve como um analisador. Finalmente a intensidade da luz é focalizada por meio de um telescópio no detector (fotomultiplicador) onde é feita a aquisição dessa grandeza. Dessa forma é possível estimar a diferença de fase (Δ), entre a luz incidente e refletida e a razão das amplitudes (ψ), que uma vez obtidas, podem ser usadas nas equações (3.10) e (3.11), de modo a fornecer o índice de refração e a espessura do filme analisado.

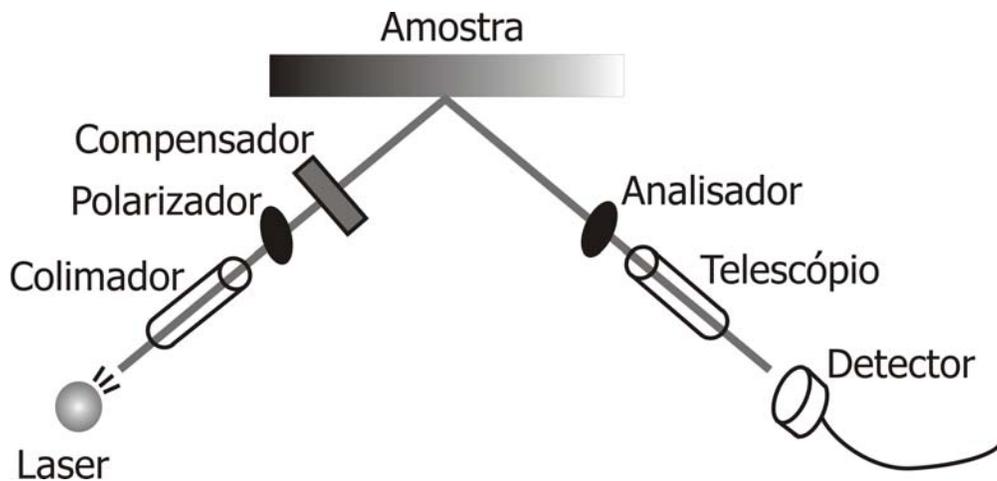


Figura 12. Representação esquemática de um elipsômetro.

O equipamento utilizado (Rudolph modelo AUTO EL) que se encontra instalado no Centro de Componentes Semicondutores, possui uma interface que já fornece os valores de Δ e ψ e através de um programa computacional fornecido pelo fabricante, é possível calcular o índice de refração do filme (n_2) e a sua espessura, conhecendo-se o comprimento de onda da luz incidente ($\lambda = 632 \text{ nm}$), os índices de refração (n_1) e (n_3), e os coeficientes de extinção (k_1) e (k_3) sendo os índices 1 e 3 referentes ao ar e substrato, respectivamente.

O índice de refração é uma grandeza que pode ser usada como um parâmetro acerca do aumento ou diminuição do número de átomos por unidade de volume através da relação de Clausius-Mossoti [80] como segue abaixo,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N\alpha \quad (3.12)$$

onde n é o índice de refração, N e α são a densidade e a polarizabilidade dos átomos, respectivamente. A relação proposta por Clausius-Mossoti indica que o índice de refração é proporcional ao número de átomos por unidade de volume do material analisado.

3.3.7 Espectroscopia de Foto-elétrons Excitados por Raios-X – (XPS)

Espectroscopia de fóto-elétrons excitados por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy - XPS*), também conhecida como espectroscopia de elétrons para análise química (*ESCA – electron spectroscopy for chemical analysis*) é uma técnica de análise de superfícies que consiste basicamente na irradiação de um sólido que se encontra em vácuo, usando um feixe de raios-X e na medida da energia cinética dos elétrons ejetados da amostra pelo efeito fotoelétrico [81].

Fótons oriundos geralmente de fontes de raios-X de Mg ou de Al, com energias de 1253,6 e 1486,6 eV, respectivamente, incidem no material a ser analisado e interagem com os átomos na região da superfície através de efeito fotoelétrico, fazendo com que elétrons sejam emitidos da amostra. Os elétrons emitidos possuem energia cinética dada pela fórmula:

$$K = h\nu - E_L - \phi_s \quad (3.13)$$

onde K é a energia cinética dos elétrons, $h\nu$ é energia dos fótons de raios-X, E_L é a energia de ligação do orbital atômico de onde foi removido o elétron e ϕ_s é a função trabalho do espectrômetro e é da ordem de 4 eV, para o equipamento utilizado nestas análises.

A energia de ligação pode ser considerada como uma energia de ionização do átomo para uma particular camada atômica. Uma vez que existe uma variedade de possíveis íons para cada tipo de átomo, então deve também existir uma variedade de elétrons emitidos com diferentes energias cinéticas. Os espectros obtidos em uma medida de *XPS* são representados pelo número de elétrons emitidos vs sua energia cinética. Conhecendo-se a priori a função trabalho do espectrômetro, a energia dos fótons de raios-X usados e

medindo-se os valores de energia cinética dos elétrons emitidos, é possível calcular a energia de ligação de tais elétrons utilizando-se a equação (3.13), caracterizando assim o elemento químico.

A profundidade de análise está relacionada ao livre caminho médio dos elétrons, que no caso de materiais poliméricos é da ordem de 40 a 100 Å e para materiais metálicos e óxidos metálicos está em torno de 5 a 25 Å. Por esse motivo XPS é considerada uma técnica de análise de superfícies [82].

As medidas de XPS foram feitas no laboratório de Física de Superfícies do DFA/IFGW/Unicamp, onde foram utilizados um espectrômetro modelo VSW 200 que opera em pressão de aproximadamente 10^{-7} Pa e uma fonte de raios-X não monocromática de Al, com energia de 1487 eV para excitação dos fotoelétrons. Para identificar os estados de ligação, os picos de XPS foram decompostos em funções Gaussianas.

Para o cálculo das razões atômicas dos elementos através de XPS [81], utilizou-se a equação (3.14):

$$\frac{X}{Y} = \left(\frac{I_X}{I_Y} \right) \left(\frac{\sigma_Y}{\sigma_X} \right) \left[\frac{(E_{XR} - E_{BY})}{(E_{XR} - E_{BX})} \right]^\alpha \quad (3.14)$$

em que X/Y é a razão atômica entre elementos X e Y na amostra, E_{XR} é a energia de excitação dos raios-X, I_x e I_y são as áreas dos picos de XPS dos elementos x e y , σ_x e σ_y são as seções de choque para a emissão do fotoelétron para os orbitais atômicos em questão dos átomos x e y e $E_{B(x \text{ e } y)}$ é a energia de ligação do elétron para tais orbitais. α depende do tipo de analisador de energia de elétron usado, e possui, para o aparelho utilizado, o valor - 0,25.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados e discutidos neste capítulo os resultados de análises feitas nos filmes de polisiloxano, polisilazano e policarbossilano em função da massa e da fluência dos íons utilizados na irradiação. Serão discutidas as modificações induzidas pelos íons na estrutura química, na composição elementar, na compactação, nas propriedades ópticas, e na dureza dos filmes.

4.1 POLISILOXANOS

4.1.1 Análise das Ligações Químicas

4.1.1.1 IRRAS

Filme como-depositado

Visando analisar a evolução das ligações químicas nos filmes, em função da fluência dos íons, utilizou-se *IRRAS*, uma vez que a região do infravermelho é rica em detalhes relacionados às moléculas que formam os filmes. A figura 13 mostra o espectro *IRRAS* do filme de polisiloxano como-depositado, usando incidência a 10° (incidência quase normal) sem polarização da luz. Também integra a figura o espectro *IRRAS* obtido a 70° (incidência oblíqua) com luz p-polarizada. A 10° somente a componente *TO* dos modos de vibração é detectada, já a 70° , são detectados os modos *LO* e não é excluída a contribuição dos modos

TO nesse espectro, devido a espessura do filme não ser muito reduzida, como já discutido na seção 3.3.1. Também por esse motivo é que se faz necessário obter os espectros nas duas geometrias (10° e 70° com luz com polarização *p*). As atribuições das bandas, detectadas nos filmes de polisiloxanos encontram-se na tabela 2, juntamente com as respectivas referências.

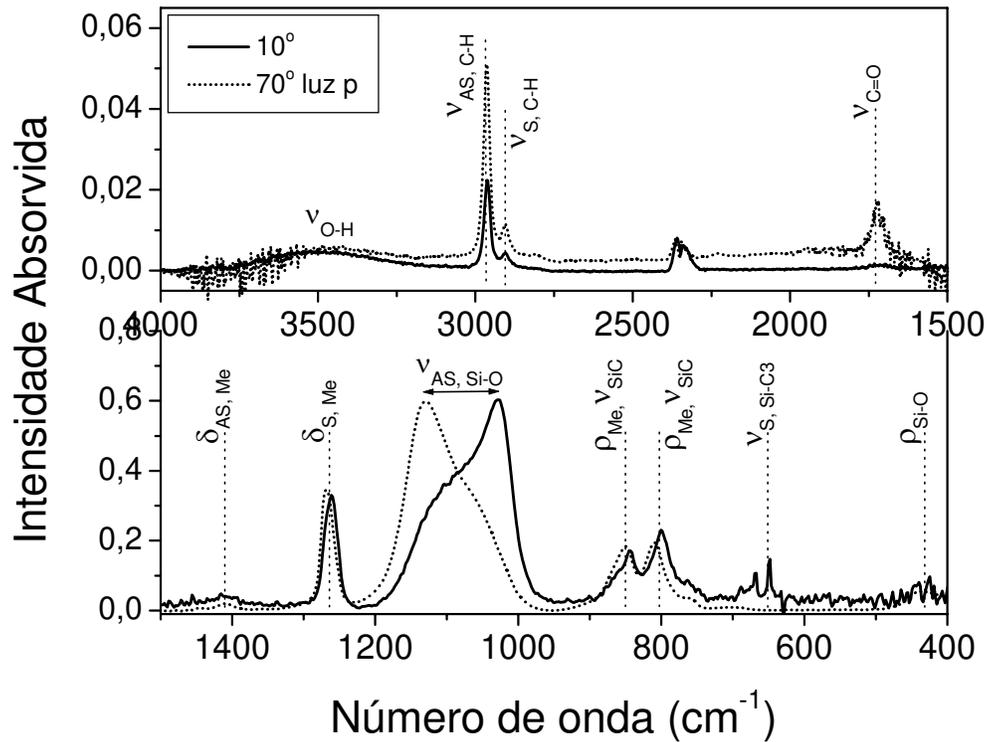


Figura 13. Espectros IRRAS obtido a 10° e 70° com luz polarizada para a amostra de polisiloxano como-depositado. O sinal relativo ao espectro obtido a 10° foi multiplicado por 10 para que as bandas apresentem alturas comparáveis com as do espectro obtido a 70° .

Observa-se que existe considerável deslocamento *LO-TO* ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) na banda referente ao estiramento antissimétrico da ligação Si-O-Si, compatível com os resultados relatados por Trasferetti *et al.* [83,84] que detectaram deslocamentos entre 51 e 139 cm^{-1} , em filmes de polisiloxanos sintetizados a partir de plasmas de *HMDSO* e *TMS* e misturados com Oxigênio. Kirk [85] relata a detecção de um deslocamento *LO-TO* de cerca de 185 cm^{-1} para a banda relacionada ao estiramento antissimétrico da ligação Si-O-Si na sílica vítrea. Esse deslocamento está relacionado à densidade e força dos osciladores [86], e portanto ao número de osciladores por unidade de volume e a sua configuração na formação da estrutura molecular do material. Na figura 13, em que são sobrepostos os espectros obtidos a 10° e 70° , é ilustrada outra diferença entre os espectros de uma mesma amostra. O

espectro obtido a 10° foi multiplicado por uma fator 10, de modo que as intensidades das bandas de absorção ficassem o mais próximo possível daquelas que são detectadas no espectro obtido a 70°.

Com o uso de incidência oblíqua e polarização p, não foram detectados os ruídos característicos de O-H, na região de 4000 a 3600 cm⁻¹, 2000 e 1300 cm⁻¹ e 700 a 300cm⁻¹, bem como de CO₂ entre 2400 e 2300 cm⁻¹, comuns em medidas de IR com incidência quase-normal obtidas com exposição ao ar ambiente, que encontram-se destacados na figura 14. Utilizando-se incidência oblíqua, obtém-se razão sinal/ruído muito maiores que no espectro obtido a 10°. Além disso, bandas tais como a do modo de oscilação da ligação Si-O, em torno de 430 cm⁻¹, e a banda relacionada ao estiramento Si-H em 2170 cm⁻¹, são somente detectadas na geometria de incidência rasante, nos filmes aqui analisados.

Além das bandas acima mencionadas, diversas outras, relacionadas ao acoplamento de Si com grupos metil, são observadas e suas atribuições encontram-se na tabela 2. A evolução das modificações nas estruturas químicas induzidas pela irradiação iônica foi acompanhada por *IRRAS* e são discutidas abaixo.

Tabela 2. Atribuições de bandas no IR para o filme de polisiloxano como-depositado.

Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuição	Ref.
10°	70°		
~ 3430	~ 3530	$\nu_{\text{O-H}}$	87
2962	2962	$\nu_{\text{AS,C-H}}$ em Si-Me _x	88,89
2905	2905	$\nu_{\text{S,C-H}}$ em Si-Me _x	88,89
-	2170	$\nu_{\text{Si-H}}$	90
1708	1708	$\nu_{\text{C=O}}$	91
1408	1408	$\delta_{\text{AS,Me}}$ em Si-Me _x	88,92
1260	1266	$\delta_{\text{S,Me}}$ em Si-Me _x	88,92
1028	1129	$\nu_{\text{AS,SiO}}$ em Si-O-Si	88,89
841	849	$\rho_{\text{Me}, \nu_{\text{SiC}}}$ em Si-Me ₃	88,89
797	806	$\rho_{\text{Me}, \nu_{\text{SiC}}}$ em Si-Me ₂	88,89
683	684	$\nu_{\text{S,Si-C3}}$	93
-	430	$\rho_{\text{Si-O}}$ em Si-O-Si	65,84

Os símbolos ν , δ e ρ referem-se aos modos de estiramento, de deformação e de oscilação, respectivamente. As letras S e AS referem-se à vibrações simétricas e antissimétricas.

Filmes irradiados

Com relação às amostras irradiadas, os espectros obtidos com incidência oblíqua, por conta da alta razão sinal/ruído, apresentam melhor definição das bandas, que possibilitaram

a detecção de bandas não observadas a 10° . Na figura 14 são apresentados os espectros obtidos com incidência a 10° para os filmes como-depositado, irradiados com a menor fluência $\Phi = 1 \times 10^{14}$ íons/cm² e irradiados com a maior fluência $\Phi = 1 \times 10^{16}$ íons/cm² usando He⁺, Ne⁺, Ar⁺ e Kr⁺. Os ruídos característicos de CO₂ em 2200 e H₂O nas regiões entre 4000-3500, 2000-1300 e entre 700-300 cm⁻¹ comprometem por demais as definições das bandas no espectro, prejudicando um pouco a caracterização da estrutura. Isso não ocorre com os espectros obtidos a 70° com luz p-polarizada, mostrados na figura 15. As discussões a seguir serão feitas considerando-se os espectros obtidos com incidência a 70° com luz p-polarizada.

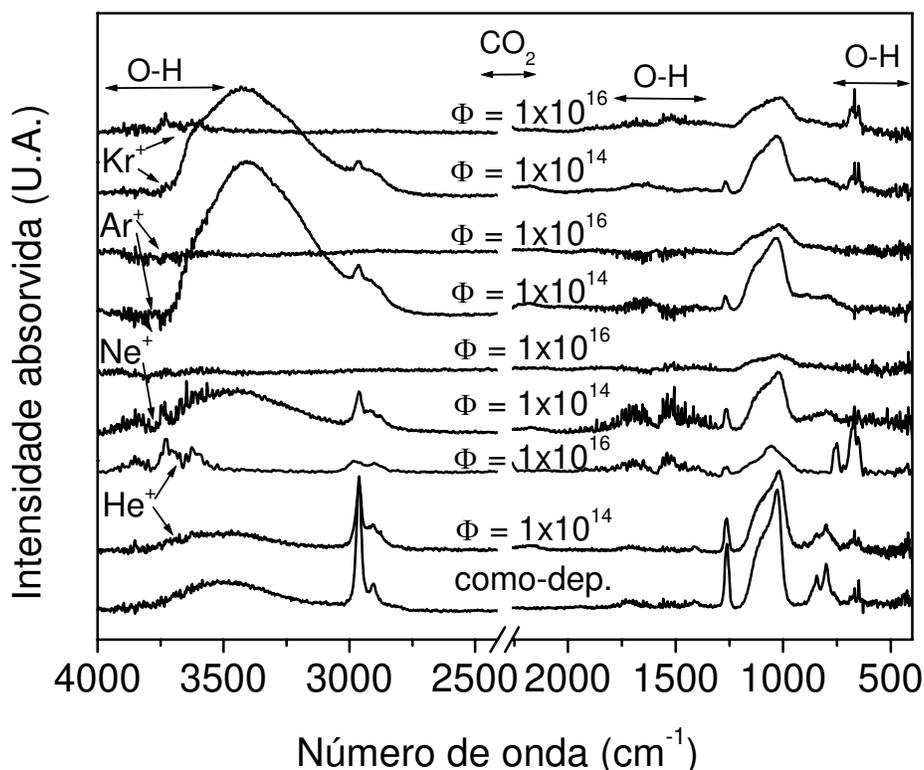


Figura 14. Espectros IRRAS obtidos a 10° em filmes de polisiloxanos, como depositado e irradiado na menor e maior fluência de íons de He⁺, Ne⁺, Ar⁺ e Kr⁺. Φ é a fluência dos íons (cm⁻²). São indicadas na figura as regiões em que ruídos de O-H e CO₂ são detectados, que podem comprometer a definição das demais bandas de interesse do espectro.

Na figura 15 são mostrados os espectros IRRAS obtidos a 70° com luz p-polarizada de filmes polisiloxanos irradiados nas várias fluências usando He⁺. Com o uso desse íon, modificações estruturais surgem nos filmes por conta da irradiação iônica. Com o aumento da fluência dos íons, verificou-se o deslocamento da banda referente ao estiramento antissimétrico (referente ao modo LO) da ligação Si-O-Si, de 1129 para 1150 cm⁻¹,

indicando o aumento na oxidação do filme, resultando em uma certa mineralização do mesmo. Observa-se porém, que os filmes não são completamente convertidos em sílica vítrea, uma vez que nesse caso a banda em questão seria esperada em 1257 cm^{-1} [62]. Comportamento similar é observado através do deslocamento da banda atribuída ao modo de oscilação do Si-O ($\rho_{\text{Si-O-LO}}$), que teve um deslocamento de 430 para 480 cm^{-1} , no filme irradiado com a maior fluência de He^+ . Mais uma vez no caso da sílica vítrea essa banda é esperada em torno de 505 cm^{-1} [61].

Vários outros grupos sofrem influência da irradiação, sendo que os mais afetados são aqueles formados por ligações contendo H, sejam eles, C-H ($2962, 2905, 1266, 849, 806\text{ cm}^{-1}$) e Si-H (2170 cm^{-1}), que foram fortemente reduzidas com o aumento da fluência dos íons, sendo no caso do He^+ praticamente extintas. Devido à predominância de colisões eletrônicas dos íons com os elétrons dos átomos que formam o material, muitas ligações químicas são quebradas, principalmente as ligações envolvendo H, como por exemplo as ligações C-H, que estão presentes em grande quantidade no filme como-depositado. Após a quebra da ligação, H acaba se recombinando com outro átomo de H formando uma molécula H_2 volátil que por fim se difunde para fora do filme, fenômeno já relatado por Venkatesan [94] e Srivastava [95]. Essas ligações químicas quebradas geram espécies químicas ativas (radicais livres) que acabam se recombinando com outros elementos dentro do filme, como por exemplo Si, C e O, fazendo com que novos grupos venham a ser detectados, como por exemplo Si- CH_2 -Si (em 1357 cm^{-1}), Si-OH (ombro próximo a 3530 cm^{-1}), esse último grupo pode surgir da recombinação de radicais livres do filme com o ar ambiente. Estes dois últimos grupos aumentam em fluências intermediárias e são extintas à mais alta fluência. Uma banda em 1890 cm^{-1} , provavelmente relacionada à formação de uma estrutura de carbono embebida na matriz de SiCOH, surge a baixas fluências e tem sua intensidade aumentada em função do aumento da fluência dos íons. Essa última banda teve sua atribuição baseada em cálculos teóricos usando ab-initio [96] que indicam um pico de IR devido a uma cadeia do tipo C_n , onde n é um número inteiro e maior que 10. Não havia até então relatos na literatura sobre a detecção experimental dessa banda. São ainda detectadas duas outras bandas, uma delas em 1620 cm^{-1} relacionada com a vibração da molécula C=C [97] e a outra em 1550 cm^{-1} , que pode ser atribuída a um tipo de composto de grafeno estruturado [98], ou alguma estrutura grafitica desordenada [99,100].

Com o uso de He^+ , observou-se ainda que o filme foi provavelmente modificado estruturalmente por toda sua extensão, como pode ser comparado através das figuras 14 e 15, fato também reforçado por simulações feitas com o programa *SRIM*, que se encontram no Apêndice 1, uma vez que o alcance projetado para os íons He^+ , no polisiloxano, é de

1590 nm, sendo a espessura dos filmes como-depositados de cerca de 400 nm, menor portanto que o alcance projetado dos íons de He^+ .

Com o uso dos demais íons, observa-se que bandas relacionadas à vibração de grupos Si-CH_3 (806 e 849, 1266 e 1408 cm^{-1}) e CH_3 (2905 e 2962 cm^{-1}), não são completamente extintas nos filme irradiados por Ne^+ , Ar^+ e Kr^+ (figura 16), ao contrário do que se observa nos filmes irradiados com He^+ .

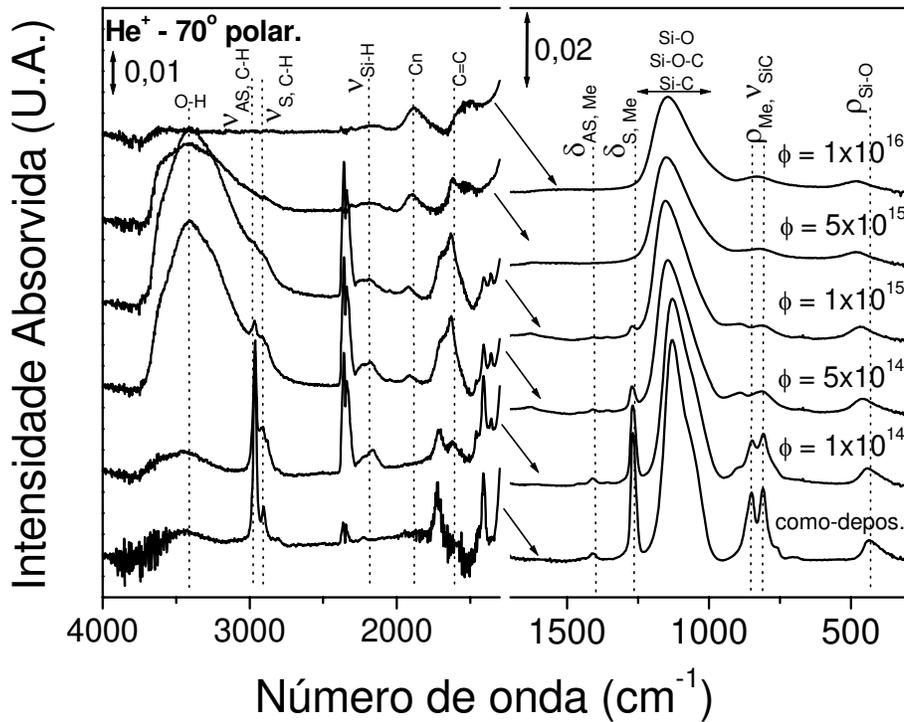


Figura 15. Espectros IRRAS obtidos com incidência rasante (70°) e luz polarizada em filmes de polisiloxanos como-depositado e irradiados com He^+ . ϕ é a fluência dos íons (cm^{-2}). As setas largas (seguidas dos números) colocadas na parte superior representam os fatores de escalas de cada região do espectro.

A evolução das transformações em função da fluência do íon indica o surgimento de bandas não existente no filme como-depositado, nos filmes irradiados a fluências intermediárias, sendo elas Si-OH (3450 cm^{-1}), vibração das cadeias de carbono $-\text{C}_n$ (1890 cm^{-1}), vibração em $\text{C}=\text{C}$ (1620 cm^{-1}) e estruturas tipo grafeno ou grafíticas desordenadas (1550 cm^{-1}), já observadas nos filmes irradiados por He^+ . Portanto, a formação de radicais livres no processo de irradiação, induz modificações significativas nas estruturas químicas dos filmes de polisiloxanos, uma vez que tais radicais são os precursores de novas ligações, e portanto de novas estruturas químicas nos filmes.

A estrutura dos polisiloxanos evolui com o aumento da fluência para um material cerâmico, com aumento do estado de amorfização e cadeias moleculares reticuladas, constituindo uma provável estrutura formada por ligações Si-O-Si e outras tais como C=C, Si-O-C e Si-C-Si, quando irradiados por He⁺, enquanto que para os outros íons, alguns resquícios de ligações contendo H ainda são encontrados.

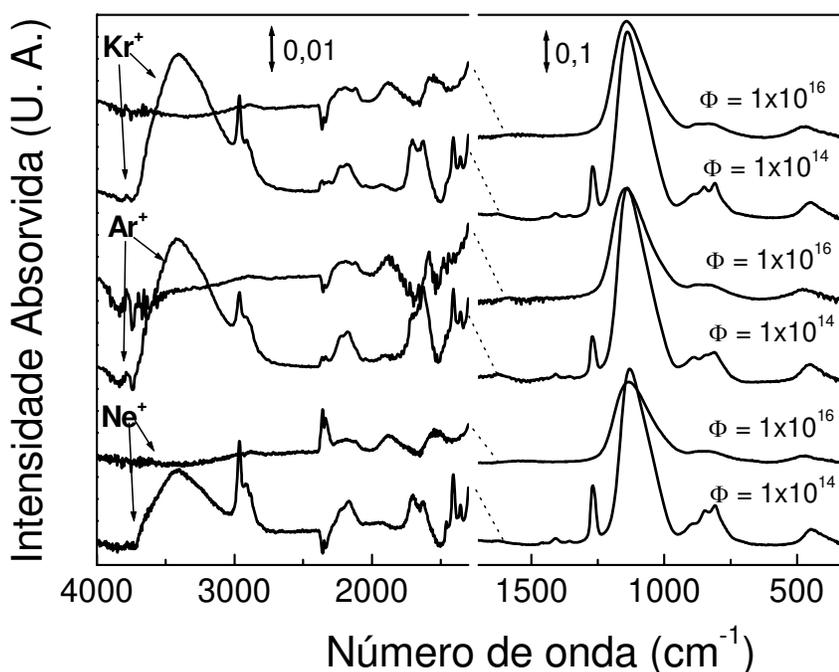


Figura 16. Espectros IRRAS obtidos a 70° e luz p em filmes de polisiloxanos, como depositado e irradiados na menor e maior fluência de íons de Ne⁺, Ar⁺ e Kr⁺. Φ é a fluência dos íons (cm⁻²). As setas largas (seguidas dos números) colocadas na parte superior representam os fatores de escalas de cada região do espectro.

4.1.1.2 Espectroscopia de Fóto-elétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Visando a investigação das transformações ocorridas nas ligações químicas nas superfícies dos filmes de polisiloxanos foi utilizada a técnica de XPS. Foram analisados por essa técnica os filmes irradiados com He⁺, usando fluências de 1x10¹⁴, 1x10¹⁵ e 1x10¹⁶cm⁻², bem como do filme como-depositado.

Uma maneira de se identificar os elementos químicos que compõem um determinado material é fazer uma varredura de XPS em uma larga região do espectro, o chamado *wide scan*, que é apresentado na figura 17 com as respectivas identificações dos elementos

químicos do filme como-depositado, bem como o correspondente nível eletrônico do fotoelétron emitido.

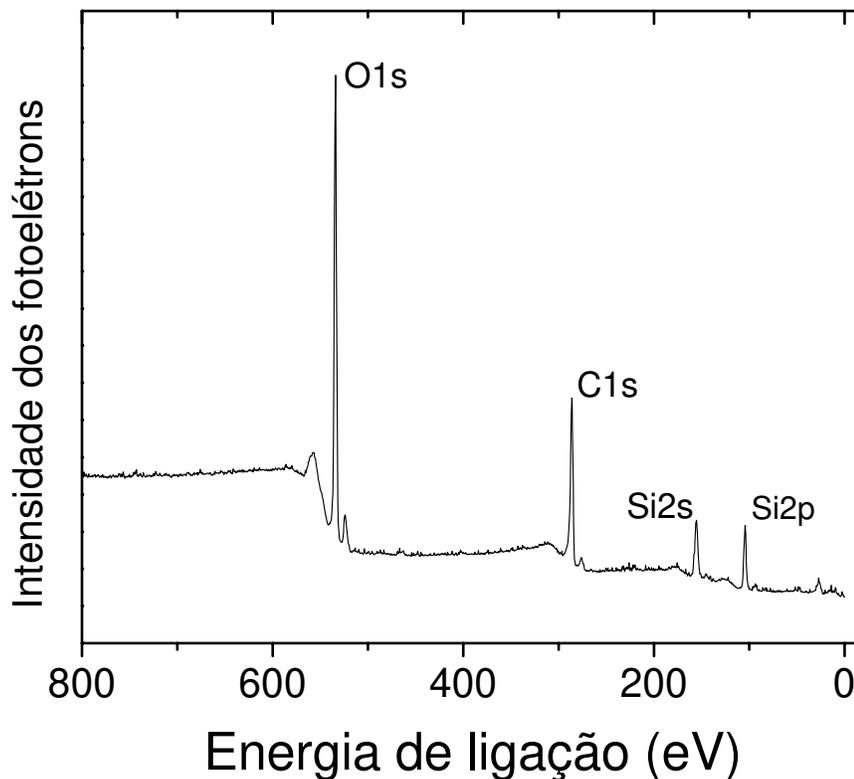


Figura 17. Espectro XPS (*wide scan*) do filme de polisiloxano irradiado a fluência de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Na figura 18 são apresentados os espectros de XPS para Si2p, C1s e O1s para as amostras analisadas. Os estados O1s de todas as amostras, apresentam picos que são ajustados por uma Gaussiana apenas, enquanto que a maioria dos espectros do C1s e do Si2p são ajustados por mais que uma Gaussiana. Na tabela 3 são indicadas as energias dos picos medidos e as razões atômicas de (O/Si), (C/Si) e (O/C) calculadas pela equação (3.14).

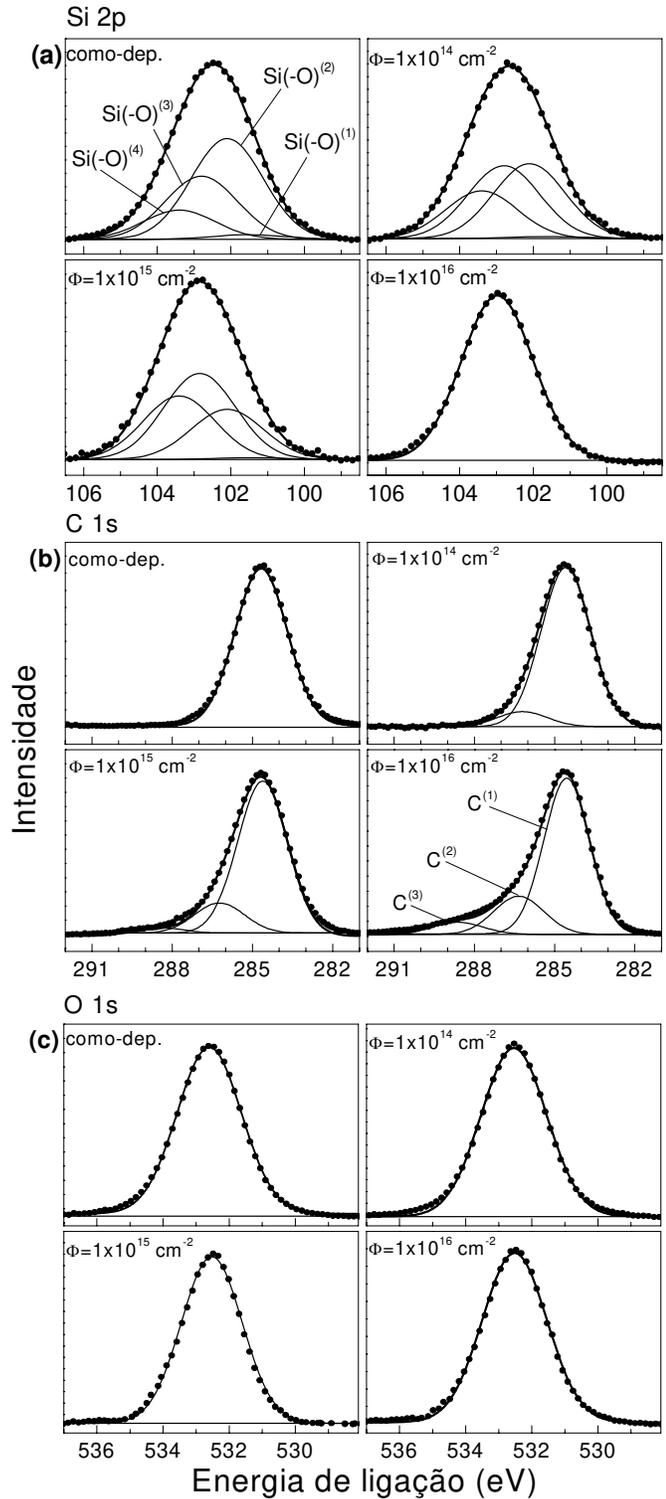


Figura 18. Espectros XPS dos foto-elétrons Si2p, C1s e O1s para os filmes de polisiloxano como-depositado e irradiado por He⁺ a várias fluências.

As razões atômicas obtidas pelos resultados de *XPS*, são também apresentadas na figura 19 em função da fluência dos íons utilizados. Interessante notar o comportamento da razão *C/Si*, um aumento de aproximadamente 3 vezes em relação ao filme como-depositado, que pode estar associado à maior taxa de sputtering do Si em relação ao C, efeito este que ocorre na superfície dos filmes em virtude do bombardeamento dos íons.

Tabela 3. Energia dos picos de fotoelétrons para os espectros Si2p, C1s and O1s, e razões atômicas C/Si, O/Si e O/C em função da fluência dos íons.

Fluência (cm ⁻²)	Si2p (eV)	C1s (eV)	O1s (eV)	C/ Si	O/ Si	O/ C
0	102.5	284.6	532.6	1.23	1.00	0.820
1 x 10 ¹⁴	102.7	284.6	532.5	1.45	1.19	0.824
1 x 10 ¹⁵	102.8	284.6	532.7	1.78	1.58	0.890
1 x 10 ¹⁶	102.9	284.6	532.5	3.79	1.87	0.493

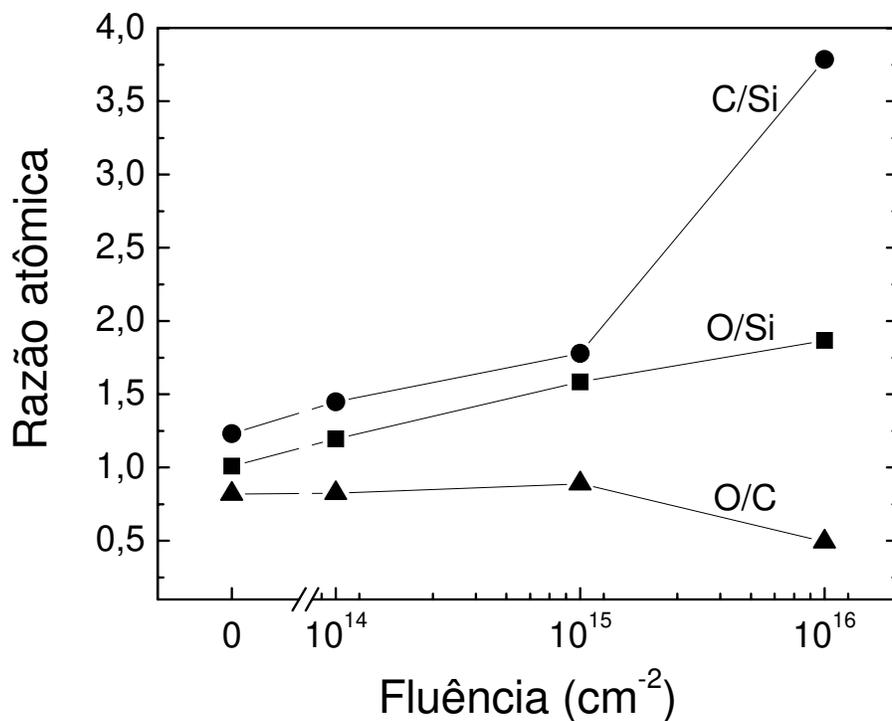


Figura 19. Razões atômicas C/Si, O/Si e O/C versus fluência de He⁺ para filmes de polisiloxanos obtidas por XPS.

No Apêndice 1 encontra-se o resultado de simulação de taxa de sputtering do filme de polisiloxano (usando o programa *SRIM*) considerando todos os quatro íons utilizados com energia de 170 keV. A razão *O/Si* tem um pequeno aumento devido à incorporação de O após irradiação, efeito já discutido na seção 4.1.1.1.

Com relação ao pico C_{1s} , que será rotulado de $[C^{(1)}]$ e é formado pelos átomos de carbono ligados entre si (284,6 eV), sua decomposição se dá através de dois outros picos no filmes irradiados, sejam eles $[C^{(2)}]$ e $[C^{(3)}]$, atribuídos às estruturas $-C-O-$ (286,4 eV) e a $-C-O-O-$ (288,5 eV) [81] respectivamente. Utilizando-se novamente a equação (3.14), fez-se os cálculos das razões $[C^{(x)}]/[C]$, onde $x=1, 2$ e 3 e $[C]$ é a densidade total de átomos de carbono, sendo a evolução dessas estruturas em função da fluência dos íons de He^+ , apresentada na figura 20. Nessa figura também são apresentados os resultados de perda de H (R_H) obtida através da equação (3.2) para os filmes irradiados com He^+ .

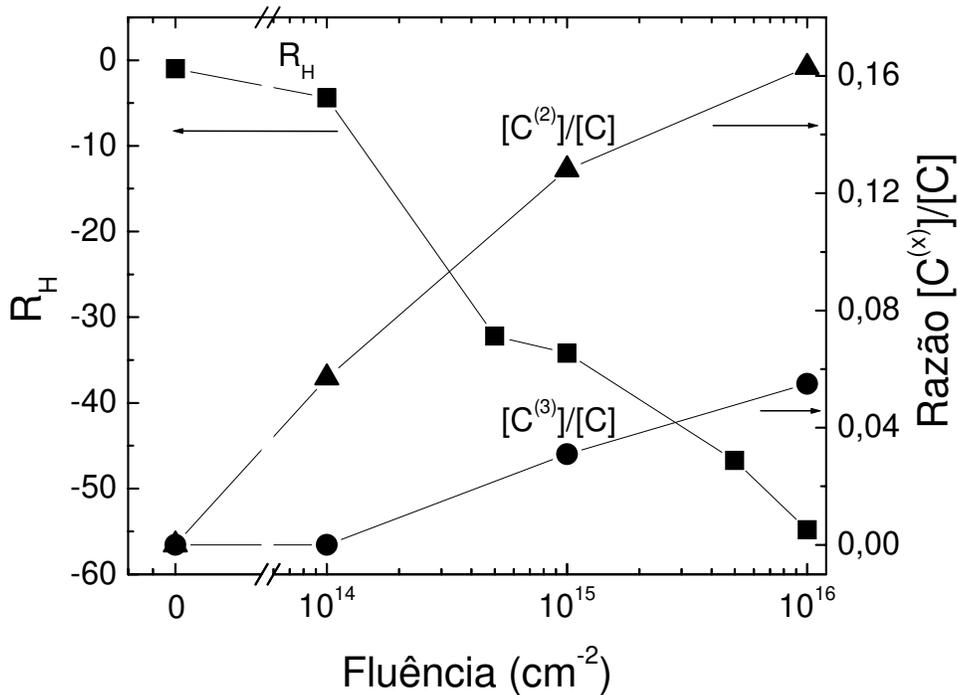


Figura 20. Perda de H (obtidos por FRS) e razões atômicas $[C^{(2)}]/[C]$ e $[C^{(3)}]/[C]$ em função da fluência de He^+ . A evolução R_H foi obtida por FRS.

Através da evolução das estruturas $[C^{(x)}]/[C]$, observa-se o aumento de ligações C-O nos filmes em função do aumento da fluência. Considerando-se a perda de H medida por FRS, uma correlação entre a quebra de ligações C-H, com conseqüente perda de H, conforme indicado na figura 20 e a formação de ligações C-O pode ser estabelecida. Portanto, o aumento na oxidação de átomos de C deve estar relacionada à perda de H, nos

filmes de polisiloxanos, uma vez que a sua remoção gera a formação de espécies químicas ativas (radicais livres) que irão se recombinar com outras espécies formadas no próprio filme e com o vapor de água e oxigênio existentes na atmosfera, após a retirada dos filmes da câmara de irradiação, aumentando a concentração de ligações C-O e C-O-O nos filmes. Essa indicação pode ser de grande ajuda na análise de filmes com estruturas parecidas com a dos polisiloxanos, uma vez que medidas de *FRS* não podem ser feitas corriqueiramente e necessitam de alguns cuidados e procedimentos especiais.

Com relação aos picos Si_{2p}, o centro das gaussianas que os ajustam, encontra-se com energias entre 102,5 e 102,9 eV, abaixo portanto do valor esperado para o SiO₂ (103,6 eV) [81], indicando que há menos que 4 átomos de O ligados a cada átomo de Si, ou seja, o Si não está totalmente oxidado. Para ajustar os picos de Si, foi utilizado um procedimento proposto por Alexander *et al.* [101] no estudo de filmes depositados por *PECVD* usando misturas de *HMDSO* e O₂. Neste trabalho de Alexander *et al.*, foi proposto que o Si pode estar ligado a O e a estruturas orgânicas tais como -CH₂-CH₂-, -CH=CH₂-, -CH₃ e -CH₂-O-, que serão denominadas de estruturas *R*, com energias de ligação ligeiramente diferentes umas das outras.

As quatro configurações de ligação para o Si e suas respectivas energias de ligação propostas por Alexander *et al.* [101] são:

[Si(-O)⁽¹⁾] – Si ligado a 1 O e a 3 estruturas R; energia de ligação = 101,5 eV;

[Si(-O)⁽²⁾] – Si ligado a 2 O e a 2 estruturas R; energia de ligação = 102,1 eV;

[Si(-O)⁽³⁾] – Si ligado a 3 O e a 1 estrutura R; energia de ligação = 102,8 eV;

[Si(-O)⁽⁴⁾] – Si ligado a 4 O; energia de ligação = 103,4 eV.

Na figura 21 é apresentada a evolução da razão entre as densidades das configurações [Si(-O)^(x)] (onde x = 1,...,4) e a densidade de [Si]_{total}, em função da fluência. Durante a irradiação, muitas das ligações Si-C e Si-O são quebradas e o monitoramento do pico Si_{2p} auxilia na análise de tais modificações.

O filme como-depositado possui uma grande densidade de configurações [Si(-O)⁽²⁾], em comparação com os outros três. Com o aumento da fluência dos íons, ligações nos estados [Si(-O)⁽³⁾] e [Si(-O)⁽⁴⁾] aumentam, devido à formação de radicais livres pelos íons e conseqüente incorporação de O do ar ambiente. Para a fluência de 1x10¹⁵ cm⁻², a densidade de configurações [Si(-O)⁽⁴⁾] atinge seu valor máximo. A estrutura evolui no sentido de que na mais alta fluência, apenas a estrutura [Si(-O)⁽³⁾] pode ser usada para ajustar o pico Si_{2p}, ou seja, o Si não é totalmente oxidado nessa fluência. Uma vez que a desordem estrutural aumenta com a fluência, átomos de Si ligam-se não apenas a O, mas também a outros C que estavam primeiramente, e em grande parte, ligados a H, fazendo com que Si não fique

completamente oxidado, como pode ser observado na evolução da configuração $[\text{Si}(-\text{O})^{(3)}]$ na figura 21.

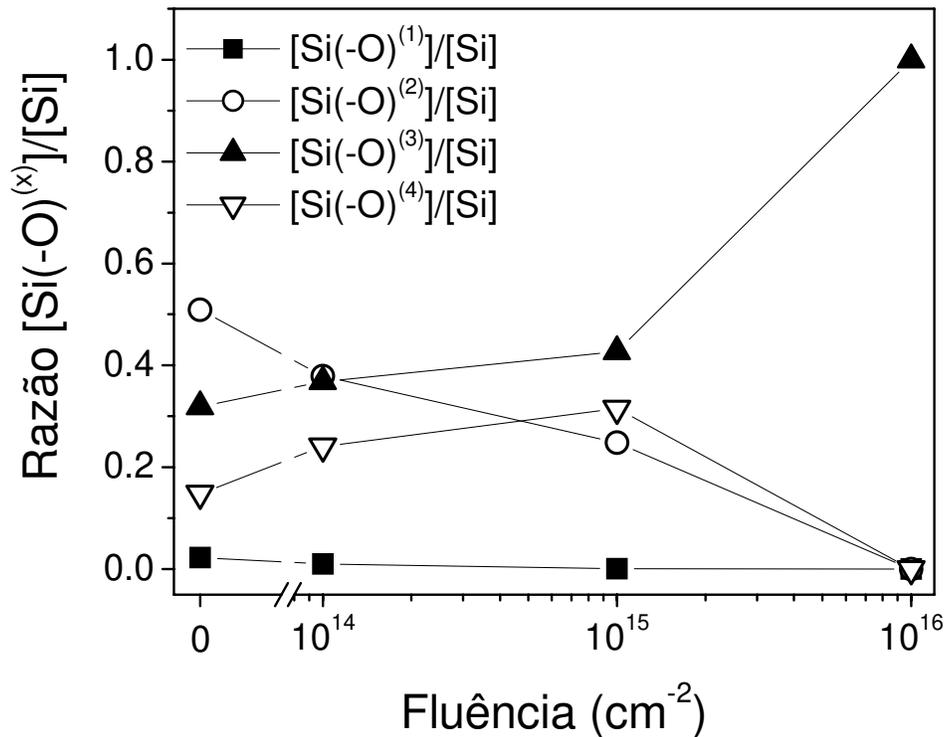


Figura 21. Evolução das configurações $[\text{Si}(-\text{O})^{(x)}]/[\text{Si}]_{\text{total}}$ em função da fluência de He^+ .

4.1.2 Razões Atômicas

As razões atômicas dos filmes foram obtidas com o programa *SIMNRA* [70] à partir dos resultados de *RBS* e *FRS* e são apresentadas na figura 22. Os erros indicados pelas barras, foram calculados através de propagação de erros nas medidas de *RBS* e *FRS*, onde a margem de erro na obtenção das concentrações atômicas é de aproximadamente 10%.

Os espalhamentos nos pontos são devido a dois fatores, a pequena espessura dos filmes e a baixa seção de choque de espalhamento dos elementos C, O e Si para os íons utilizados no feixe de análise (He^{2+}) [69]. Alguns comportamentos são similares para todos os íons em função do aumento da fluência. A razão H/Si é significativamente alterada, é a razão atômica que teve a maior redução devido a grande dehidrogenação dos filmes, efeito corrente em polímeros irradiados [94,95,102] em que moléculas voláteis compostas por H_2

são formadas e eliminadas dos filmes. Essa perda de H chegou a 58% no filme irradiado na maior fluência de Ne⁺, resultado compatível com o deduzido do trabalho de Pivin *et al.* [102] na irradiação de polisiloxanos e policarbosilanos sintetizados por sol-gel à partir de SR350 e SR355 com íons He (200keV), C (500keV) e Au (3MeV) a fluências entre 10¹³ e 5X10¹⁶cm⁻².

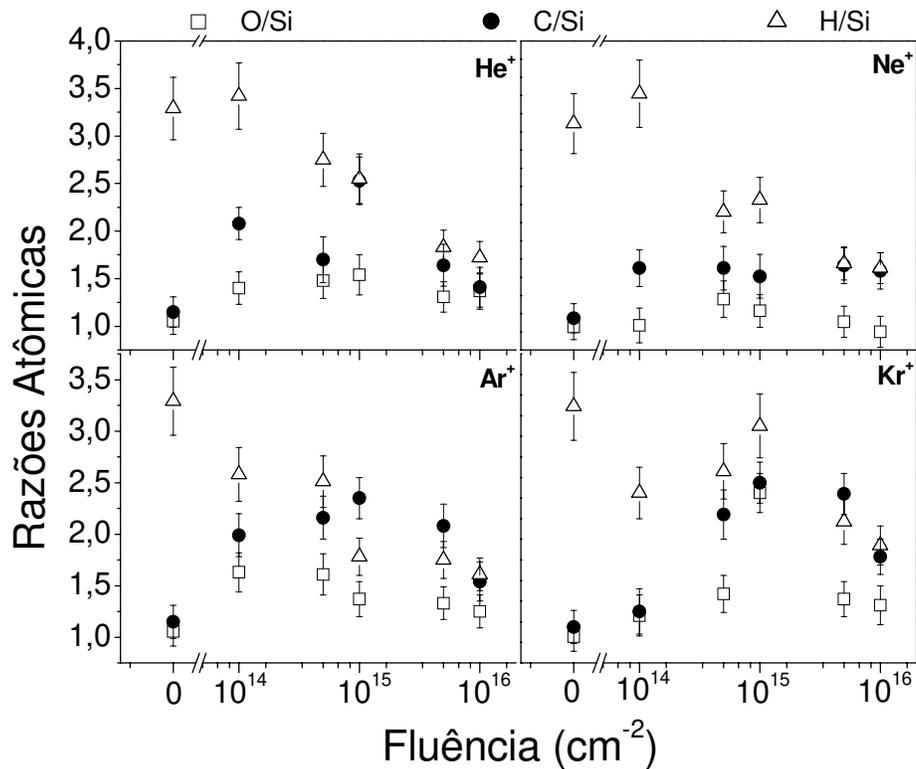


Figura 22. Razões atômicas (obtidas por *RBS*) versus fluência para os filmes de polisiloxanos.

A razão O/Si aumenta para fluências intermediárias e depois retorna aos valores próximos dos iniciais, devido a incorporação de oxigênio do ambiente nos processos pós-deposição e pós-irradiação, uma vez que nesses casos, radicais livres e espécies ionizadas são formadas. Essa incorporação é acompanhada também nos espectros *IRRAS* obtidos, como pode ser observado pelo grande aumento na intensidade da larga banda devido a ligação O-H (~3450 cm⁻¹, nas figuras 14, 15 e 16). Já a proporção C/Si aumenta com a fluência para os quatro íons, efeito contrário ao relatado por Venkatesan *et al.* [94] no estudo de polímeros de organosilicones, compostos por C, Si e H, sintetizados por processos químicos convencionais e irradiados por Ar⁺ com energia de 2 MeV.

Os resultados de número de átomos por unidade de área de filme são apresentados na figura 23. Observa-se não ocorre mudança significativa nas quantidades de Si, C e O dos

filmes de polisiloxanos em função da massa e da fluência dos íons, sendo as ligeiras flutuações dos valores contidas dentro das margens de erros. Com relação ao H, grande variação é observada, conforme já discutido na discussão das razões atômicas. Vale lembrar que o monômero utilizado (*HMDSO*) apresenta a proporção (H:C:Si:O) de (18:6:2:1), indicando que a proporção de H nos filmes é muito maior que a dos demais elementos.

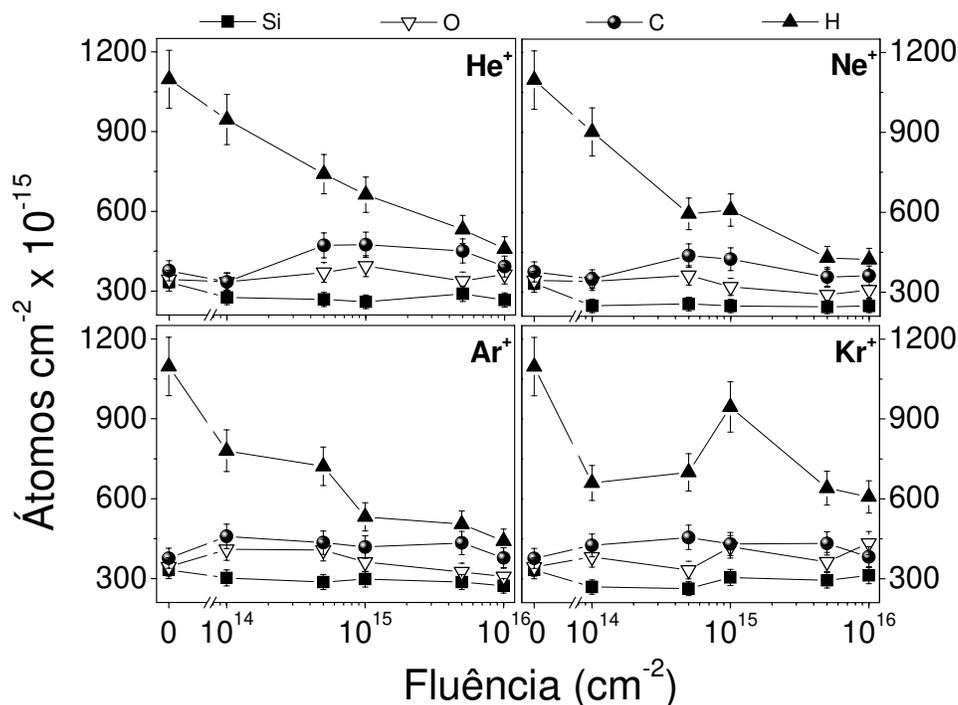


Figura 23. Número de átomos por cm^2 de filme versus fluência de He^+ , Ne^+ , Ar^+ e Kr^+ para os polisiloxanos. As barras de erros para o Si estão contidas dentro dos respectivos símbolos e por isso não são visualizadas.

4.1.3 Compactação

A compactação de polímeros baseados em Si, foi calculada utilizando-se a equação (3.3), e está relacionada a duas outras grandezas, o índice de refração e a densidade dos filmes. Na figura 24 são apresentados os resultados de compactação e índice de refração, ambos em função da fluência para os quatro íons utilizados. As barras de erros foram calculadas através de propagação de erros nas várias medidas de espessura feitas em cada amostra. Nos filmes de polisiloxanos, a compactação apresenta valores entre 40 e 50% na maior fluência, para todos os íons. Esse efeito ocorre por conta do aumento da densidade (ρ) dos filmes (calculada através da equação (3.4)), uma vez que no filme como-depositado,

$\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$ e chegou a $2,31 \text{ g/cm}^3$ no filme irradiado com Ne^+ na maior fluência, como pode ser observado na figura 25. Observa-se também que não há um comportamento dependente das massas dos íons para a densidade.

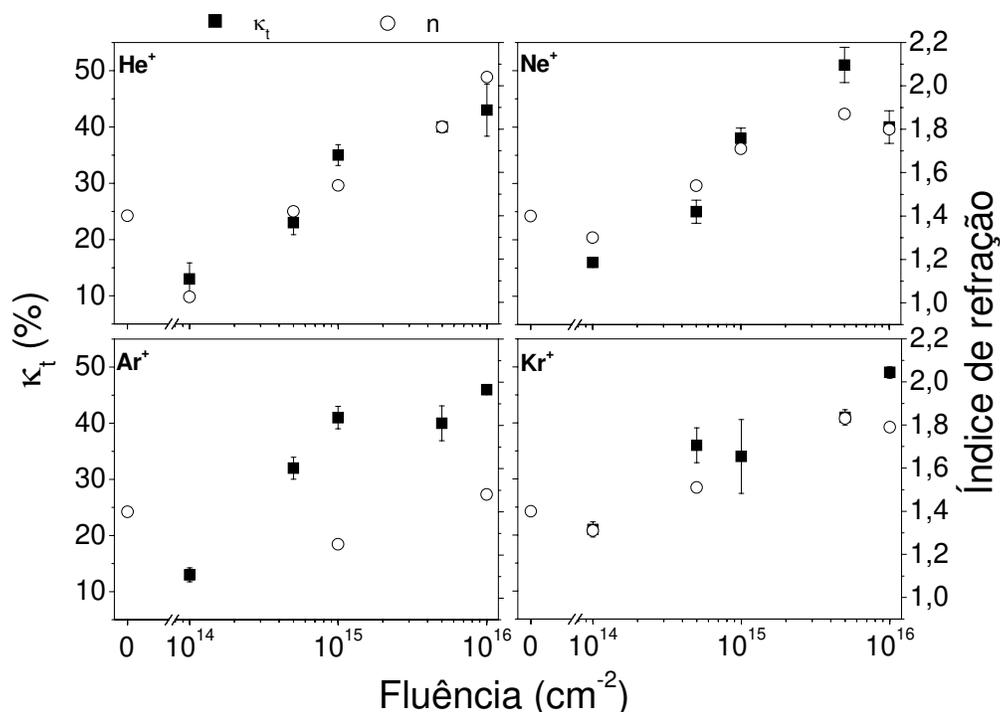


Figura 24. Compactação e índice de refração versus fluência para os filmes de polisiloxanos.

O aumento do índice de refração também está associado ao aumento do número de moléculas por unidade de volume, via relação de Clausius-Mossoti (equação (3.12)). Em todos os filmes irradiados houve aumento dessa grandeza. Observa-se que as variações nos valores de índice de refração e κ_t são mais expressivas usando He^+ . A provável razão desse efeito está no fato desse íon causar as maiores modificações nos filmes, tanto pela maior profundidade de penetração, quanto pela alta razão $(dE/dx)_e/(dE/dx)_n$, que acarreta a formação de uma grande quantidade de radicais livres e baixo número de cisão de cadeias, fato já observado por Lee e colaboradores no estudo de kapton irradiado com He^+ , B^+ e Si^+ a 200 keV, e também no estudo de poliestireno e Mylar irradiados com He^+ a 200, 1000 e 2000 keV [103].

Rück *et al.* [104] relatam a obtenção de índices de refração entre 1,57 e 1,63 em filmes sintetizados por *spin coated* usando *BCB* (“*divinyl-siloxane-bis-benzocyclobutene*”), formados por Si, O, C e H e irradiados com H^+ a 230 keV e fluências indo de 1×10^{14} a $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Também para comparação, vidros de oxycarbeto de silício tem índice de refração por volta de 1,58 [105].

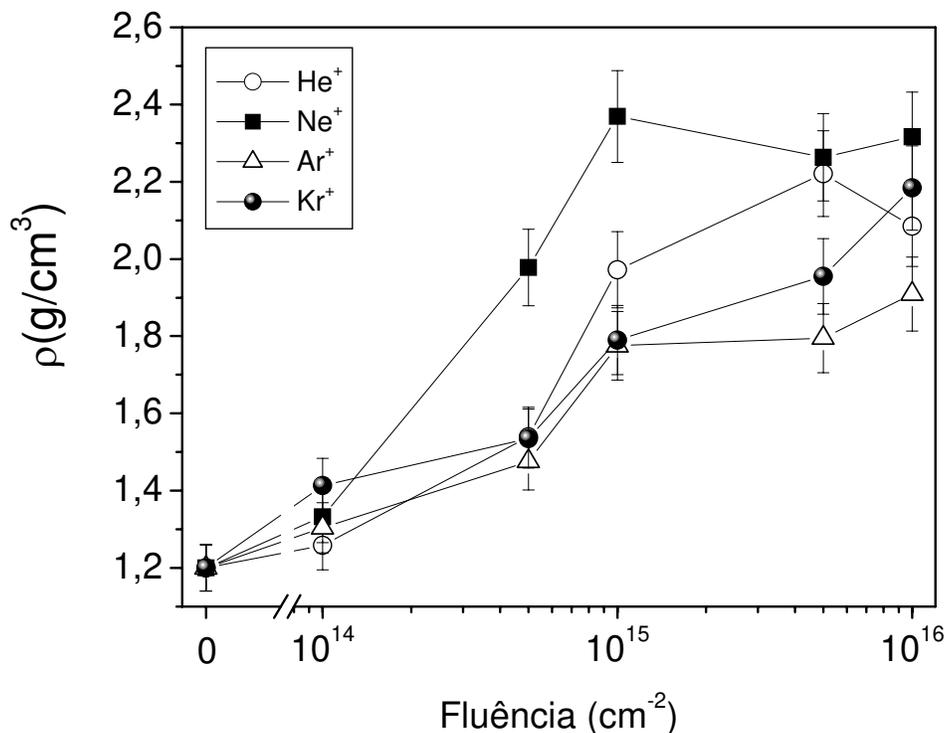


Figura 25. Densidade versus fluência para os filmes de polisiloxanos irradiados com He⁺, Ne⁺, Ar⁺ e Kr⁺.

4.1.4 Espectroscopia UV-Visível

Através dos resultados de transmitância na região do UV-Visível, foi possível obter os coeficientes de absorção (α) dos filmes como-depositados e irradiados com fluências de 1×10^{15} e 1×10^{16} cm⁻², com todos os íons utilizados, conforme é mostrado na figura 26. A irradiação promove o aumento do coeficiente de absorção dos filmes, com o aumento da fluência dos íons, além disso, os filmes passam de transparentes para uma cor marrom-amarelada, indicando também absorção de luz na região visível do espectro. Devido à irradiação, a estrutura de bandas do material é modificada, fazendo com que as energias entre os estados fundamentais e excitados presentes nas moléculas do material diminuam, induzindo assim a absorção de luz em energias menores, nesse caso, na região do UV e parte da região visível do espectro.

Com os resultados de gap óptico, obtidos pelo método de Tauc [76,77], que são apresentados na tabela 4, observa-se a diminuição do gap óptico dos polisiloxanos em função da fluência dos íons. De modo geral, o gap óptico nos filmes analisados, diminui

devido ao aumento do número de defeitos, da formação de fases cerâmicas SiOC:H e também devido à formação de ligações C=C, observadas claramente nos espectros *IRRAS*.

Para auxiliar na interpretação do comportamento do gap óptico dos filmes aqui analisados, utilizar-se-á a teoria dos orbitais moleculares. Essa teoria prediz que, somas e subtrações das funções de onda, correspondentes aos orbitais atômicos que se superpõem, são efetuadas de modo a construir a estrutura dos orbitais de uma molécula formada pelos átomos cujas funções de onda serão somadas e/ou subtraídas [106]. Quando se somam as funções de onda, o orbital molecular resultante apresenta uma distribuição de elétrons que se concentra entre os núcleos dos átomos, de modo a conservá-los unidos, formando uma molécula estável. Tal orbital é denominado de *ligante* [107]. Já no caso em que as funções de onda são subtraídas, a distribuição de elétrons apresenta um máximo fora da região entre os núcleos. Dessa forma, estes elétrons tenderão a repelir-se, desestabilizando a molécula. Este é o chamado orbital *antiligante* [107], simbolizados por (*).

A ligação C=C apresenta, na sobreposição dos orbitais atômicos de cada átomo de C, o chamado orbital híbrido sp^2 . Nesta configuração, o orbital *s* se sobrepõem aos orbitais p_x e p_y , no eixo internuclear da molécula, formando as ligações σ . Já os dois elétrons do orbital p_z não hibridizado, aproximam-se lateralmente, podendo interagir pelo acoplamento de seus spins, formando a ligação π [107]. Por conta da maior separação entre os elétrons que interagem para a formação das ligações π , decorre que estas ligações possuem menor energia de ligação que as σ .

Na ligação C=C, ocorrem 2 ligações π , que se apresentam como sendo o mais alto orbital molecular ocupado na molécula. Para a promoção de um elétron para o mais baixo orbital molecular desocupado, o orbital *antiligante* π^* , é necessária uma energia de aproximadamente -0,8 eV, pertencente à faixa de comprimentos de onda típicos da espectroscopia na região do UV-Vis. A formação e conseqüente aumento de estruturas com ligações C=C sp^2 , contribui para a diminuição do gap óptico, como já mencionado anteriormente, fazendo com que elétrons de orbitais π , migrem para orbitais π^* , fazendo com que o coeficiente de absorção aumente.

A maior diminuição do gap (filme com maior coeficiente de absorção), se deu no filme irradiado com $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ usando He^+ , provavelmente pelo maior poder de penetração e maior formação de ligações cruzadas que esse íon promove em relação aos outros íons utilizados, conseqüência da perda de H, quebra de ligações e grande formação de radicais livres nos filmes, devido ao alto valor da razão $(dE/dx)_e / (dE/dx)_n$ obtida com este íon. Para efeito de comparação o gap óptico do SiO_2 policristalino é 8 eV, de filmes do tipo $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ são encontrados valores diversos, 2,0-2,3 eV [108], 3,4-3,8 eV [109], 1,65-2,6 [110]. Essas diferenças nos valores do gap óptico de materiais SiCOH são devido às diferentes

concentrações dos constituintes dos filmes, aos diferentes monômeros utilizados e também às diferentes condições de deposição dos mesmos. O carbeto de silício apresenta gap óptico em torno de 3 eV [111]. Temos também que o gap óptico de filmes do tipo grafite é da ordem de -0,04 eV, de carbono amorfo 0,4 a 1,5 eV e de carbono amorfo hidrogenado com predominância de ligações sp^2 -0,8 a 1,7 eV [97].

Tabela 4. Valores do gap óptico (eV) de polisiloxanos irradiados obtidos pelo método de Tauc.

Fluência (cm^{-2})	Gap óptico (eV)			
	He ⁺	Ne ⁺	Ar ⁺	Kr ⁺
0	5,12	5,12	5,12	5,12
1×10^{15}	2,76	2,34	2,59	2,35
1×10^{16}	1,65	2,17	1,97	2,19

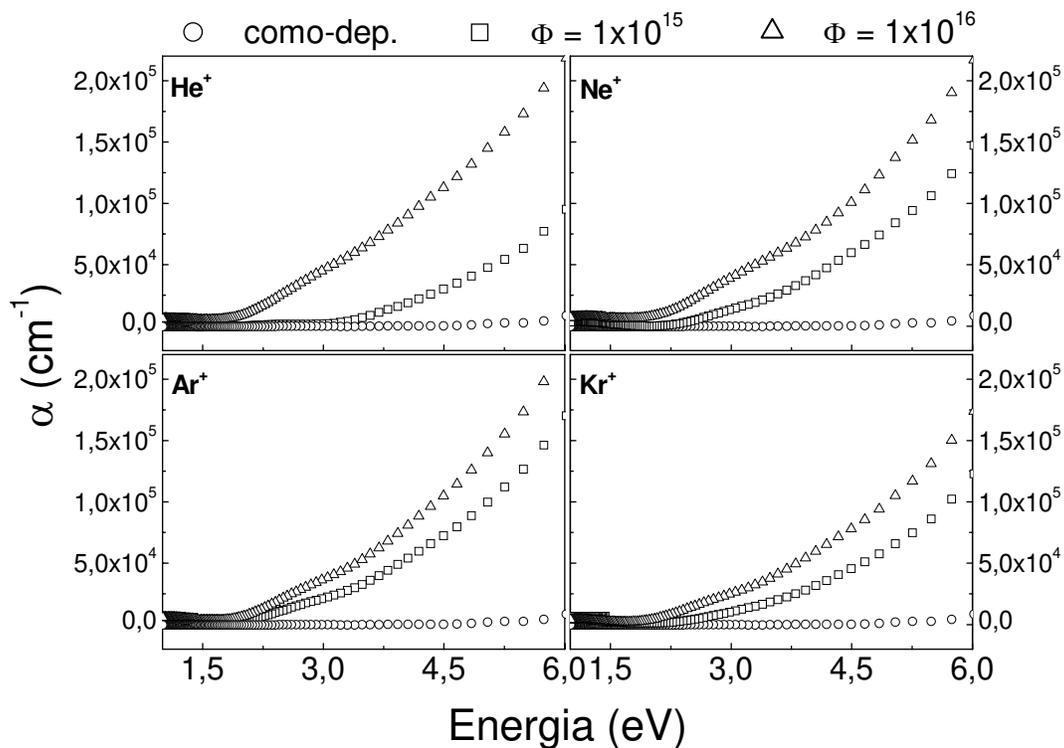


Figura 26. Coeficiente de absorção versus energia para filmes de polisiloxanos, irradiados a várias fluências com He⁺, Ne⁺, Ar⁺ e Kr⁺.

4.1.5 Nanoindentação

Análises usando nanoindentação foram feitas na amostra como-depositada de polisiloxano, visando encontrar as melhores condições para as análises das demais amostras. Verificou-se primeiramente que o substrato de Si exerce influência nas medidas de dureza dos filmes a partir de 440 nm de profundidade do indentador. Além disso, observou-se que essa amostra apresenta um comportamento de deformação plástica em profundidades em torno de 180 nm. Finalmente, dadas as configurações do equipamento e as curvas de carga vs. profundidade, estabeleceu-se que à profundidade de 100 nm têm-se os resultados mais confiáveis de dureza do filme.

As medidas de dureza, foram feitas apenas nas amostras como-depositada, e irradiadas à maior fluência por todos os íons utilizados, sendo seus valores são apresentados na figura 27. Observa-se um comportamento interessante da dureza nos filmes irradiados, uma vez que essa grandeza aumenta com a diminuição da massa do íon utilizado. Dois fatores contribuem para esse efeito: a profundidade de penetração e a razão das áreas de $(dE/dx)_e/(dE/dx)_n$ calculadas da superfície até a espessura de 100 nm, para cada íon. Esses dados encontram-se no Apêndice 1 e indicam que a profundidade de penetração diminui com a massa do íon, sendo que para Ar^+ e Kr^+ , os filmes não tiveram toda sua espessura penetrada por esses íons, fazendo com que, possivelmente, algumas camadas de filme próximas ao substrato não tenham sido modificadas, permanecendo com estrutura muito parecida com a do filme como-depositado. O mesmo efeito não deve ter ocorrido com os filmes irradiados com He^+ e Ne^+ , pois pelas simulações usando *SRIM* os íons penetraram por toda a extensão dos filmes, modificando-os por completo.

O segundo fator para o aumento da dureza inversamente proporcional à massa do íon, vem do fato que colisões nucleares causam quebra de ligações químicas e conseqüente degradação dos filmes, enquanto que colisões eletrônicas geram radicais livres e reticulação. As barras em cinza claro, na figura 27, representam a razão entre o valor médio de transferência de energia por colisões eletrônicas e nucleares e à partir desses resultados pode-se afirmar que, como Ar^+ e Kr^+ apresentam os maiores valores de transferência de energia por colisões nucleares, é razoável que haja maior degradação nos filmes irradiados por esses íons. Já Ne^+ , apresenta baixa transferência de energia por processos nucleares e He^+ apresenta valores insignificantes para essa grandeza. Logo, nos filmes irradiados por He^+ não ocorre degradação, apenas formação de radicais livres e elétrons excitados, contribuindo fortemente para a formação de ligações cruzadas e grandes valores de dureza, gerando a maior razão $(dE/dx)_e/(dE/dx)_n$ na figura 27.

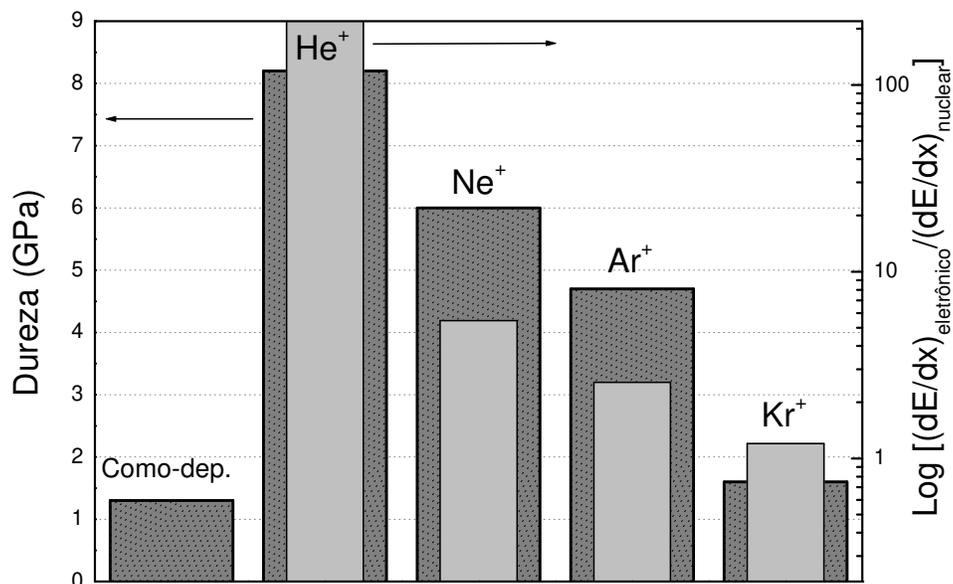


Figura 27. Valores de dureza obtidos por nanoindentação (barras largas) e razão entre perdas de energia eletrônica e nuclear (barras estreitas) obtidas pelo programa *SRIM*.

4.2 POLISILAZANOS

Tendo em vista que os resultados mais significativos com relação às modificações induzidas nos filmes estudados são causadas por He⁺, a discussão terá ênfase nas observações relacionadas com esse íon. Alguns resultados obtidos com os demais íons, serão também comentados.

4.2.1 Análise das Ligações Químicas

4.2.1.1 IRRAS

Filme como-depositado

Na figura 28 são apresentados os espectros *IRRAS* obtidos a 10° sem polarização e a 70° com luz p-polarizada, para o filme de polisilazano como-depositado. Para que as

intensidades das bandas, obtidas nas duas condições fossem com alturas próximas, foi necessário multiplicar o espectro obtido a 10° por um fator 10, na região entre 2500 e 300 cm^{-1} .

Na figura 28, observa-se que não há deslocamentos *LO-TO* consideráveis entre as bandas, como ocorreu no caso dos polisiloxanos, o único deslocamento detectável refere-se ao estiramento antissimétrico do grupo Si-NH-Si em 910 cm^{-1} (10°) e 934 cm^{-1} (70°) que apresenta um deslocamento de 24 cm^{-1} . As atribuições das bandas dos espectros do filme como-depositado encontram-se na tabela 5, juntamente com as referências utilizadas nas atribuições.

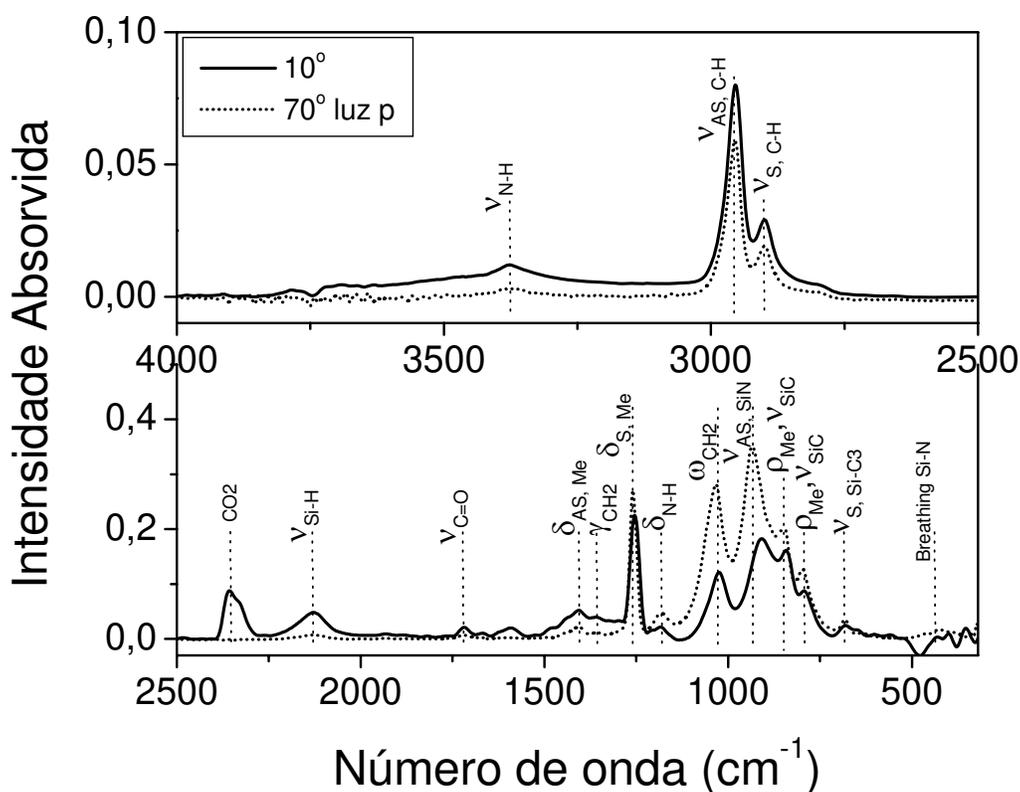


Figura 28. Espectros IRRAS obtido a 10° e 70° com luz polarizada para a amostra de polisilazano como-depositado. O espectro obtido a 10° na região entre 2500 e 300 cm^{-1} foi multiplicado por um fator 10 para que as intensidades das bandas fossem próximas as do espectro obtido a 70° .

Ainda com relação aos espectros apresentados na figura 28, observa-se que o espectro do filme como-depositado obtido a 70° com luz p-polarizada, é composto por bandas relacionadas às vibrações de grupos contendo O, N e Si ligados a H em 3530 , 3375 e 2128 cm^{-1} respectivamente, bem como a vários grupos relacionados às vibrações C-H

presentes nos grupos metil e ligados a Si em 2953, 2900, 1405, 1257, 844 e 797 cm^{-1} . Devido à fragmentação de grupos metil, duas bandas relacionadas ao acoplamento do Si com CH_2 são detectadas em 1357 e 1029 cm^{-1} . Duas bandas são atribuídas a vibração de Si-N em 925 e 430 cm^{-1} e não é descartada a hipótese de incorporação de O na estrutura dos filmes, uma vez que o grupo relacionado a oscilação do grupo Si-O pode estar também presente em 430 cm^{-1} , bem como a vibração da ligação O-H em 3530 cm^{-1} . Essas duas últimas hipóteses serão discutidas mais adiante.

Tabela 5. Atribuições de bandas no IR para o filme de polisilazano como-depositado.

Número de onda (cm^{-1})		Atribuição	Ref.
10°	70°		
~ 3430	~ 3530	$\nu_{\text{O-H}}$	87
3375	3375	$\nu_{\text{N-H}}$	88,89
2953	2953	$\nu_{\text{AS,C-H}}$ em Si-Me _x	88,89
2900	2900	$\nu_{\text{S,C-H}}$ em Si-Me _x	88,89
2123	2128	$\nu_{\text{Si-H}}$	90
1718	1718	$\nu_{\text{C=O}}$	91
1405	1405	$\delta_{\text{AS,Me}}$ em Si-Me _x	88,92
1357	1357	γ_{CH_2} em Si-CH ₂ -Si	112
1252	1257	$\delta_{\text{S,Me}}$ em Si-Me _x	88,92
1182	1182	$\delta_{\text{N-H}}$	93
1022	1029	ω_{CH_2} em Si-CH ₂ -Si	112
905	925	$\nu_{\text{AS,SiN}}$ em Si-NH-Si	93
833	844	$\rho_{\text{Me}}, \nu_{\text{SiC}}$ em Si-Me ₃	88,89
787	797	$\rho_{\text{Me}}, \nu_{\text{SiC}}$ em Si-Me ₂	88,89
680	682	$\nu_{\text{S,Si-C}_3}$	93
-	430	“breathing” Si-N	113
-	420	$\rho_{\text{Si-O}}$ em Si-O-Si	65,84

Os símbolos ν , δ , γ , ω e ρ referem-se aos modos de estiramento, de deformação, de tesoura, de balanço e de oscilação, respectivamente. As letras S e AS referem-se à vibrações simétricas e antissimétricas.

Filmes irradiados

Na figura 29 são apresentados os espectros *IRRAS* dos polisilazanos irradiados com He^+ , bem como do filme como-depositado. Há que se observar o ganho na definição das bandas quando a geometria *IRRAS* com incidência rasante é utilizada, resultado do aumento

da razão sinal/ruído nessa geometria. Na figura 29(a) encontram-se os espectros *IRRAS* obtidos com incidência a 10° com relação à normal ao filmes, enquanto que na figura 29(b) os espectros foram obtidos com ângulo de 70° utilizando luz p-polarizada.

A irradiação por He^+ promove modificações na estrutura química dos filmes conforme será discutido a seguir, a partir dos espectros obtidos com incidência rasante e luz p-polarizada. O filme como-depositado apresenta alguns indícios com relação à incorporação de O, com a detecção da banda atribuída ao C=O em 1718 cm^{-1} e por uma eventual contribuição do modo de oscilação do Si-O em 430 cm^{-1} que juntamente com o modo “*breathing*” da estrutura SiN_3 , em que N se liga a três átomos de Si, é esperado nessa região [113], sendo que tais bandas são detectadas apenas com o uso de incidência rasante (70°). Esta última banda é detectada em filmes de nitreto de silício policristalino e amorfa [114].

Com o aumento da fluência ocorre a formação de radicais livres e de outras espécies ionizadas, formadas em grande parte pela perda de hidrogênio no processo de irradiação, que contribuem para a formação de ligações cruzadas (reticulação), aumentando a desordem dos filmes e diminuindo a definição das bandas na região entre 1300 e 700 cm^{-1} . Nessa região pode haver a contribuição de diversas bandas tais como, SiN em 934 cm^{-1} , SiO em torno de 1100 cm^{-1} , SiOC que é esperada em torno de 1100 cm^{-1} [115] e SiC que é esperada entre 800 e 900 cm^{-1} [116].

Detecta-se forte incorporação de O, já que ocorre a intensificação da banda em 3530 cm^{-1} , que é relacionada ao estiramento O-H bem como um aumento na intensidade da banda atribuída ao C=O em 1718 cm^{-1} . A estrutura evolui com formação de estruturas de C ligadas entre si, uma vez que uma banda devido a vibração da ligação C=C é detectada em 1620 cm^{-1} , uma outra banda em 1890 é atribuída a cadeias de C_n onde $n > 10$ [96,117], assim como a banda em 1550 cm^{-1} associada a estruturas de grafenos ou grafite desordenado, já citadas.

Observa-se também a diminuição, e, em alguns casos, a extinção das bandas relacionadas a H. É o caso das bandas atribuídas ao estiramento simétrico e antissimétrico da ligação C-H em 2953 e 2900 cm^{-1} , da banda devido à vibração do Si-H em 2132 cm^{-1} , da banda relacionada ao modo tesoura do Si- CH_2 -Si em 1357 cm^{-1} e das bandas atribuídas ao modo de oscilação dos grupos metil em 844 e 797 cm^{-1} . Esse efeito da quebra das ligações contendo H é um efeito comum em filmes sujeitos a irradiação iônica [117,118], sendo um dos principais responsáveis pela formação de novas ligações químicas nos filmes.

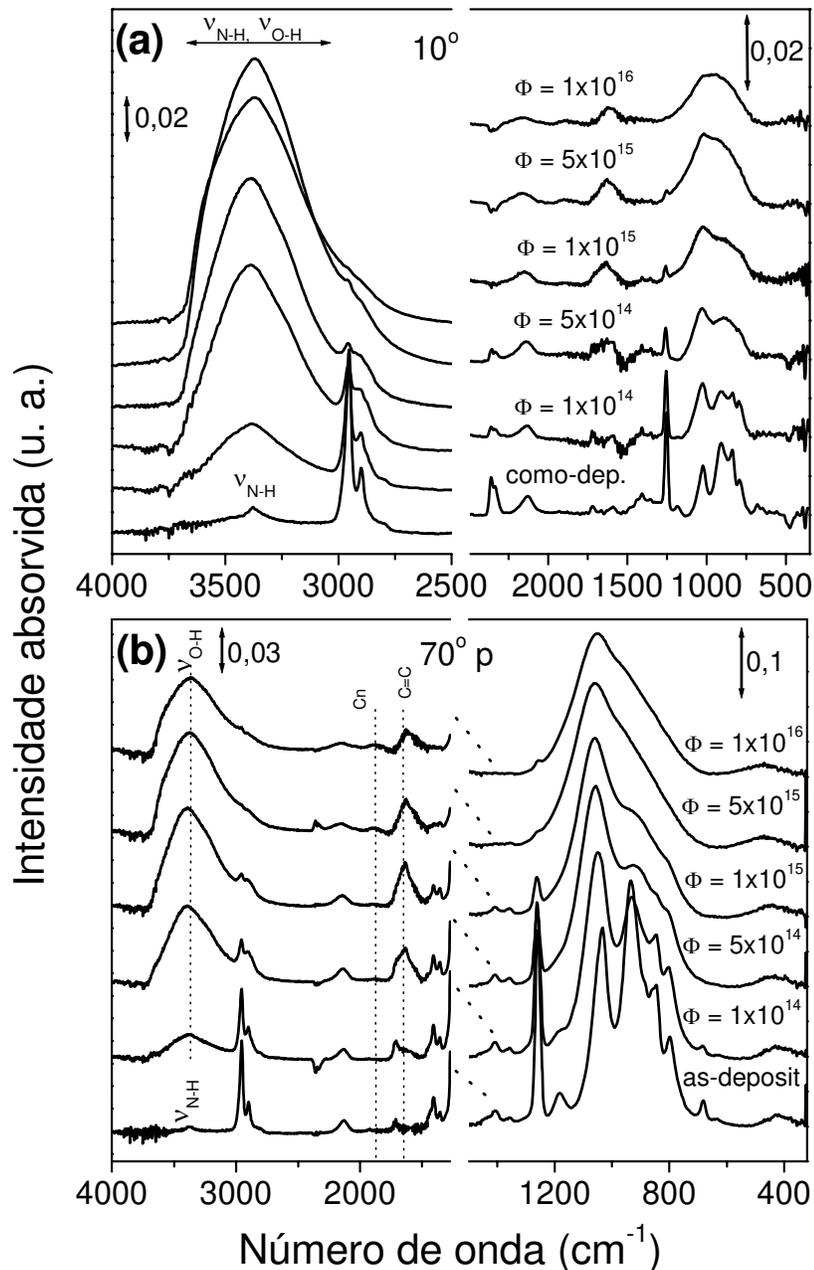


Figura 29. Espectros IRRAS para os filmes de polisilazanos como-depositado e irradiados a várias fluências com He^+ . (a) Espectros obtidos com incidência normal (10°) e (b) obtidos com incidência rasante (70°) e luz com polarização p . Φ é a fluência dos íons (cm^{-2}). As setas largas seguidas por números representam os fatores de escala para cada região do espectro.

Portanto, os filmes de polisilazano evoluem para uma estrutura ramificada e desordenada contendo grupos SiN, SiNO, SiC e SiNC e SiNCO, onde a detecção exata de

bandas relativas a cada uma das ligações acima fica dificultada pela grande superposição de absorções existente na região entre 1300 e 700 cm^{-1} . Com relação aos filmes irradiados com os demais íons, observa-se que grupos relacionados às vibrações C-H presentes nos grupos metil e ligados a Si em 2953, 2900, 1257 cm^{-1} , e o estiramento do grupo Si-H em 2128 cm^{-1} não foram totalmente suprimidos nas maiores fluências ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), como ocorreu com os filmes irradiados com He^+ , indicando que os filmes irradiados com tais íons (Ne^+ , Ar^+ e Kr^+), não são completamente modificados, provavelmente pelo menor alcance destes íons, em relação ao He^+ . Além disso, um ombro, com certa definição, persiste nestes filmes na região de 860 cm^{-1} , que reforçam o fato de não completa extinção de grupos tais como Si-NH-Si (em 925 cm^{-1}) e Si-Me (em 844 cm^{-1}).

4.2.1.2 Espectroscopia de Foto-elétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Como já mencionado anteriormente, XPS foi usado para analisar as ligações químicas na superfície das amostras de polisilazano como-depositada e a irradiada com He^+ à fluência $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

É apresentada na figura 30 a varredura XPS de *wide scan* e as respectivas identificações dos elementos químicos para o filme de polisilazano como-depositado, com o correspondente nível eletrônico do foto-elétron emitido. Observa-se a presença dos elementos químicos constituintes do monômero de HMDSN utilizado na deposição, e do oxigênio, incorporado mesmo no filme como-depositado, por reações entre radicais livres formados durante a deposição e o ar ambiente.

Na figura 31 são apresentados os espectros de XPS para Si2p, C1s, N1s e O1s para as amostras analisadas. Na tabela 06 são indicadas as energias dos picos medidos e as razões atômicas de O/Si, C/Si e O/C calculadas pela equação (3.14). Os comentários acerca destes resultados seguem abaixo.

Com relação ao pico referente ao Si2p, este encontra-se no filme como-depositado no estado de ligação com energia de 101,9 eV, característico de ligações Si-N. Com o aumento da fluência dos íons usados na irradiação há oxidação do átomos de Si localizados na superfície e o pico Si2p se desloca para 102,9 eV, efeito típico de aumento da oxidação de Si, por conta da recombinação dos radicais livres formados durante a irradiação com o ar atmosférico. A largura à meia altura do pico Si2p da amostra irradiada aumenta, devido ao aumento na diversidade de ligações químicas, em torno do Si. O pico de C1s indica uma gaussiana adicional na amostra irradiada em aproximadamente 286,8 eV, devido ao

aparecimento de ligações C-O, formadas pelo mecanismo de incorporação de oxigênio já discutido anteriormente.

Tabela 6. Razões atômicas C/Si, N/Si, O/Si e O/C obtidas por XPS, para as amostras de polisilazano como-depositada e irradiada a maior fluência de He+.

Fluência (cm ⁻²)	C/ Si	N/ Si	O/ Si	O/ C
0	1,37	0,31	0,51	0,69
1 x 10 ¹⁶	2,28	0,1	0,71	1,61

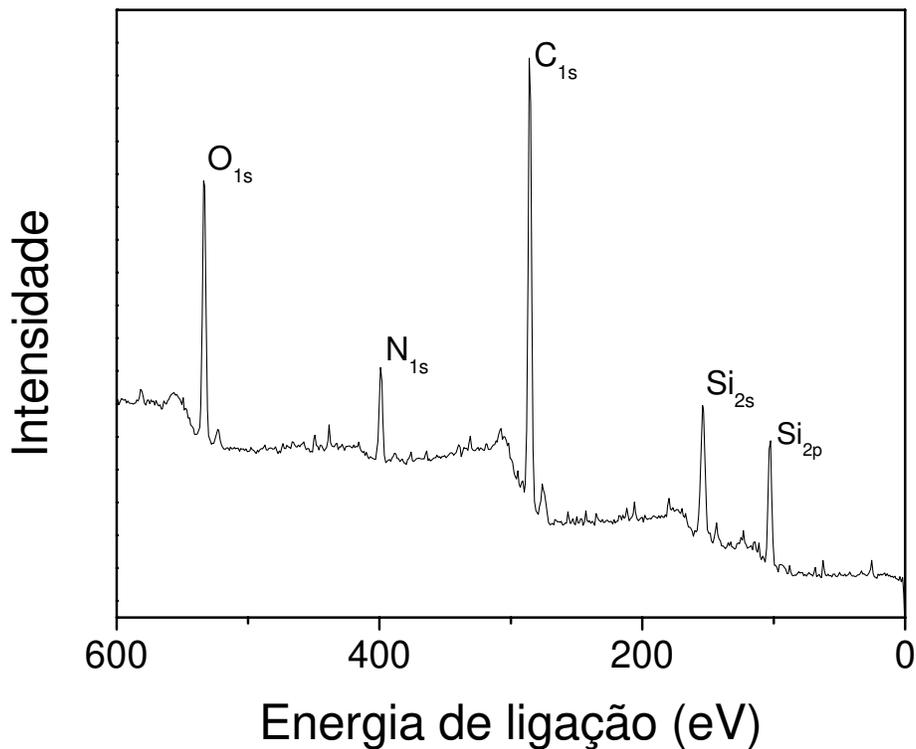


Figura 30. Espectro XPS (*wide scan*) do filme de polisilazano como-depositado.

Os picos de N1s referentes às amostras analisadas indicam a presença de 3 picos atribuídos às ligações N-Si (398,0 eV) [119], N-O (400,0 eV) [120] e N-C (402,3 eV) [121] respectivamente. Observa-se na figura 31 que as contribuições devido às ligações N-O e N-C, são maiores na amostra irradiada com He⁺ à fluência de 1x10¹⁶ cm⁻². A irradiação iônica faz com que parte das ligações Si-N sejam quebradas, fazendo com que Si e N, isoladamente, liguem-se a outros elementos químicos presentes no filme ou do próprio ar

ambiente. Por esse motivo, novas ligações envolvendo N são satisfeitas, aumentando as densidades de ligações N-C e N-O, em detrimento da ligação Si-N.

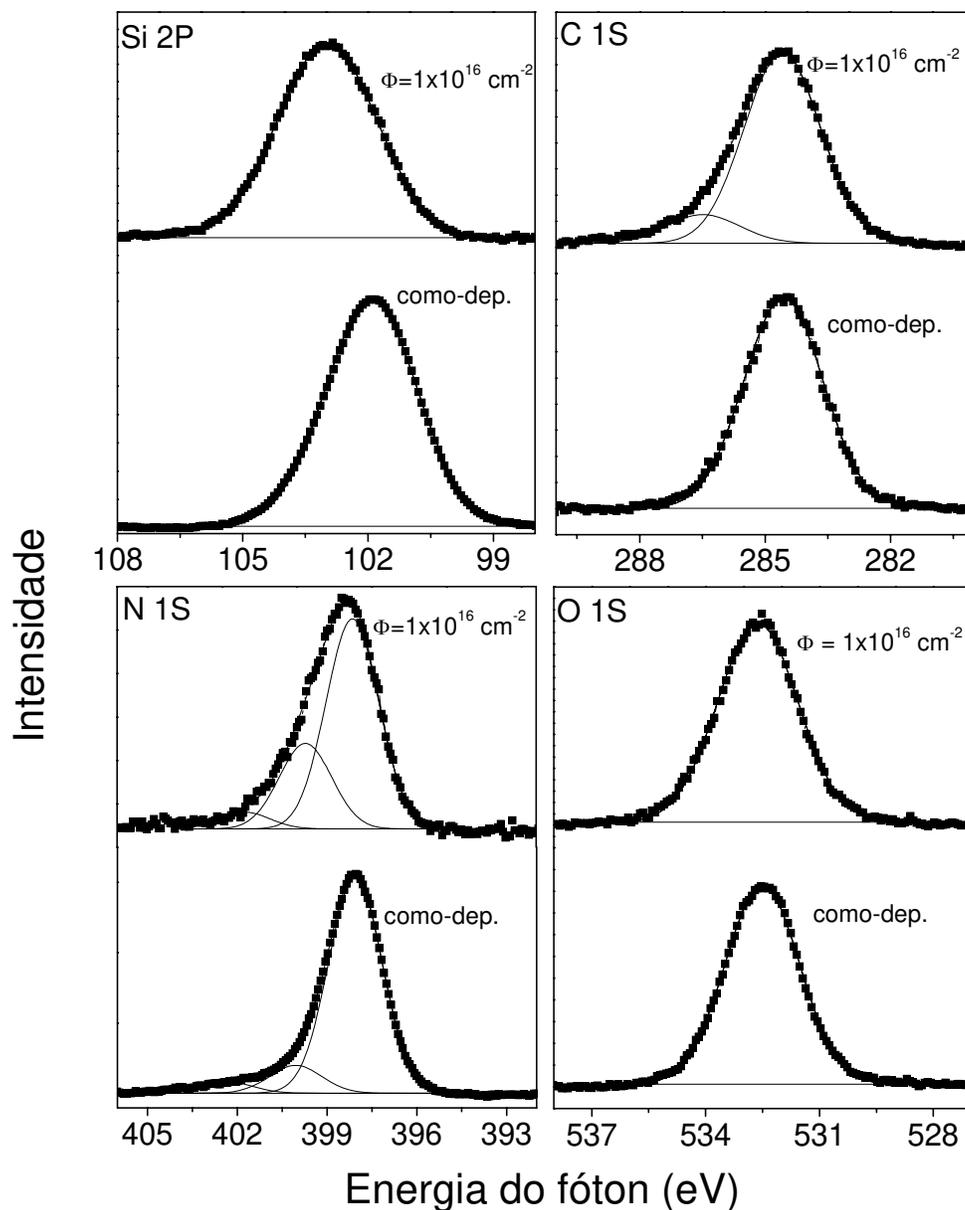


Figura 31. Espectros XPS dos elétrons Si2p, C1s, N1s e O1s para os filmes de polisilazano como-depositado e irradiado por He⁺ com fluência de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Com relação ao pico de O, observa-se que nas duas amostras, o estado de ligação é O-C, em que o pico XPS do estado O1s encontra-se centrado em 532,5 eV. Com o aumento da fluência ocorre aumento da intensidade dos picos relacionados a O, compatível com

incorporação de oxigênio por meio de reações com os radicais livres formados no processo de irradiação.

Quanto às larguras à meia altura dos estados O1s e Si2p, observa-se que as mesmas apresentaram um certo aumento. Isto se deve à grande diversificação de ambientes químicos em torno do oxigênio e silício, devido à alta desordem estrutural induzida pela irradiação. A diversidade de ambientes químicos aqui citada, está relacionada com o aumento das densidades de diferentes ligações envolvendo um determinado elemento químico.

Como exemplo disso, cita-se aqui o Si, que apresenta, para o estado 2P, possivelmente diferentes estados de oxidação, não apenas um, para o filme irradiado na mais alta fluência de He⁺, efeito que acaba gerando um aumento na largura à meia altura para o estado de ligação 2P desse elemento.

4.2.2 Razões Atômicas

São apresentadas na figura 32 as razões atômicas dos filmes de polisilazanos irradiados com He⁺, Ne⁺, Ar⁺ e Kr⁺, obtidas através de simulações (usando o programa *SINMRA*) de resultados de *RBS*. Os procedimentos aqui adotados são os mesmos descritos na seção 4.1.2.

Os resultados mostrados na figura 32, indicam que não há grandes variações nas razões atômicas dos elementos químicos, exceto nas razões C/Si dos filmes irradiados nas mais altas fluências com Kr⁺. Há um pequeno aumento na quantidade de O nos filmes irradiados a fluências intermediárias e diminuição nos filmes irradiados a maiores fluências, para todos os íons utilizados.

Ainda com relação ao O, pelo cálculo da razão O/N, conclui-se que há maior quantidade desse elemento químico que N, o que não era esperado uma vez que esse elemento não foi utilizado na mistura dos gases no processo de deposição. Quantidades não desprezíveis de O são também relatadas por Wrobel *et al.* [122] em filmes depositados por *PECVD* usando *HMDSN*. A incorporação de oxigênio se dá pelos mesmos mecanismos já descritos anteriormente.

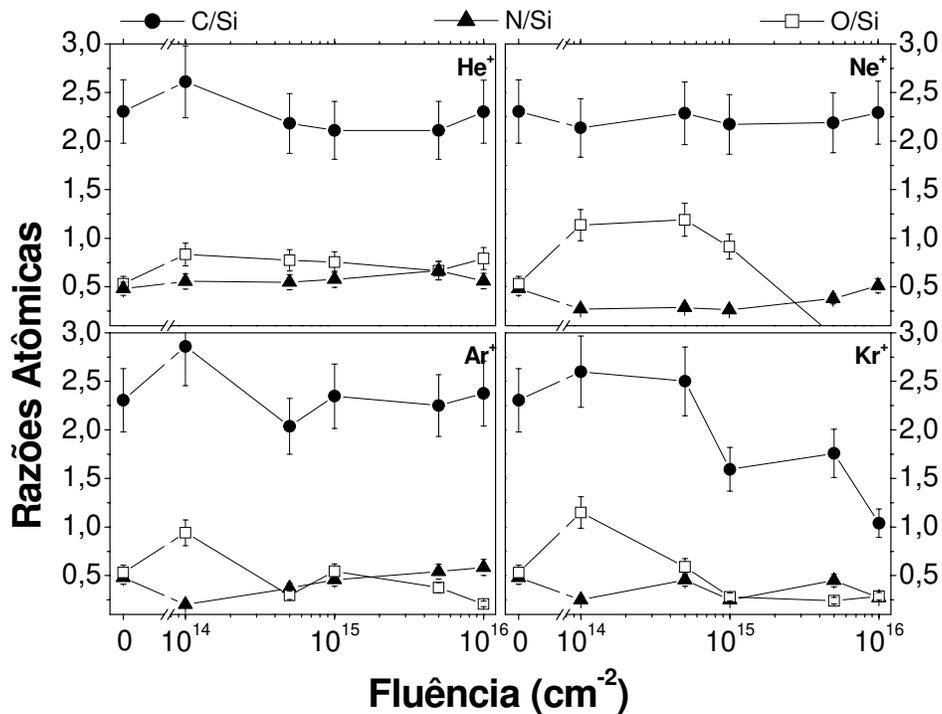


Figura 32. Razões atômicas (obtidas por RBS) versus fluência para os filmes de polisilazanos irradiados com He⁺, Ne⁺, Ar⁺ e Kr⁺. Os cálculos dos erros são os mesmos já descritos na seção 4.1.1.2.

Ainda com relação aos dados obtidos por *RBS*, foram quantificados os números de átomos por cm² de filme, cujos resultados são apresentados na figura 33. Este resultado mostra que há algumas variações no número de átomos por unidade de área de filme.

De modo geral, a estequiometria de Si, de C, e N, nos polisilazanos, apresenta pouca variação, exceto pela incorporação de O em determinadas fluências e provável perda de H (estimada pelos resultados de *IRRAS*). Os aumentos (ou diminuições) nas quantidades de C são também acompanhadas pelos aumentos (diminuições) nas quantidades de Si e N, indicando que a estequiometria desses elementos químicos se mantém constante.

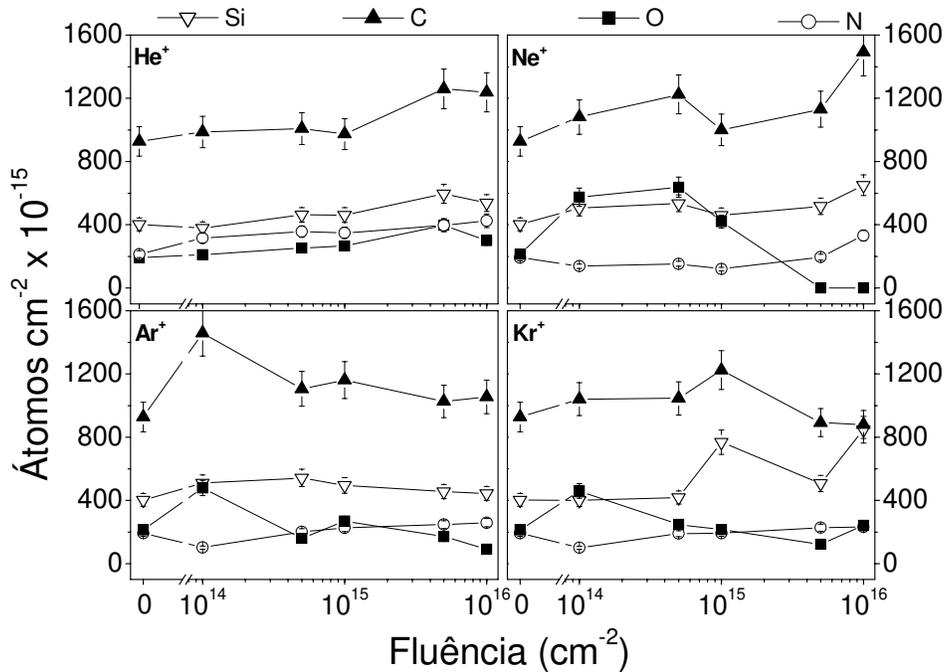


Figura 33. Número de átomos por cm^2 de filme versus fluência de He^+ , Ne^+ , Ar^+ e Kr^+ para os polisilazanos. As barras de erros para o O e N estão contidas dentro dos respectivos símbolos e por isso não são visualizadas.

4.2.3 Compactação

A compactação dos filmes, apresentada na figura 34, obtida através da equação (3.3), indica que independente da massa do íon, chega a aproximadamente 45%, nas mais altas fluências utilizadas. Tal compactação é acompanhada pelo aumento do índice de refração dos filmes, também presente na figura 34, que varia de 1,58 no filme como-depositado, a 2,22 no filme irradiado com a maior fluência de He^+ . O Si_3N_4 policristalino, apresenta índice de refração em torno de 2,0, enquanto que filmes de SiNC com diferentes proporções de C, depositados por *MWCVD* (“*Microwave Chemical Vapor Deposition*”) variam de 2,0 a 2,17 [123]. Já o índice de refração de filmes de polisilazanos sintetizados por *PECVD* utilizando *HMDSN* como monômero varia de 1,49 [124] até 1,55 [125]. Portanto, os valores de n obtidos são compatíveis com os valores relatados em outros trabalhos, uma vez que se apresentam dentro do intervalo estabelecido para filmes de polisilazanos que fica entre 1,5 e 2,2.

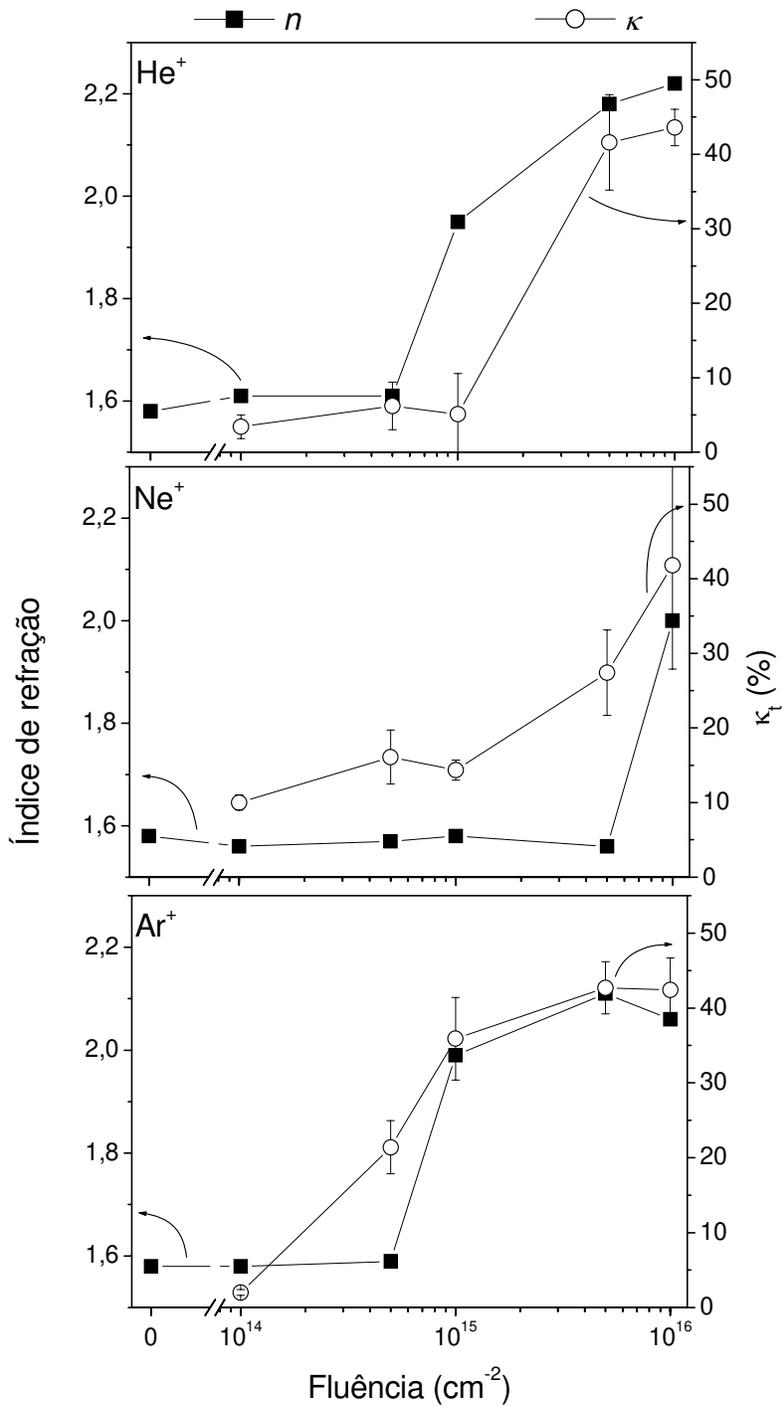


Figura 34. Índice de refração e compactação versus fluência para os polisilazanos irradiados por He⁺, Ne⁺ e Ar⁺.

Não foram obtidos resultados de índice de refração em filmes irradiados com Kr⁺, uma vez que a superfície dos mesmos ficou completamente degradada após a irradiação,

apresentando trincas por toda sua extensão, comprometendo seu uso em medidas de transmissão e reflexão de luz. Esse efeito ocorreu à partir da fluência de $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Uma vez que houve compactação de aproximadamente 45% dos filmes irradiados às maiores fluências e que não houve redução considerável do número de átomos por unidade de área de filme, como pode ser observado na figura 33, então pode-se afirmar que os filmes apresentaram aumento na sua densidade volumétrica. Desconsiderando-se o H e levando-se em conta a estimativa de número de átomos por cm^2 de filme, obtida por *RBS* e as espessuras dos filmes após a irradiação, as densidades dos filmes de polisilazanos puderam ser calculadas e são apresentadas na figura 35.

Os filmes irradiados com He^+ apresentam um maior aumento na densidade em relação aos filmes irradiados com outros íons, resultado da maior razão $(dE/dx)_e/(dE/dx)_n$, que acarreta pequena quebra de ligações por parte deste íon, formando apenas radicais livres e ligações cruzadas nos filmes, efeito já comentado.

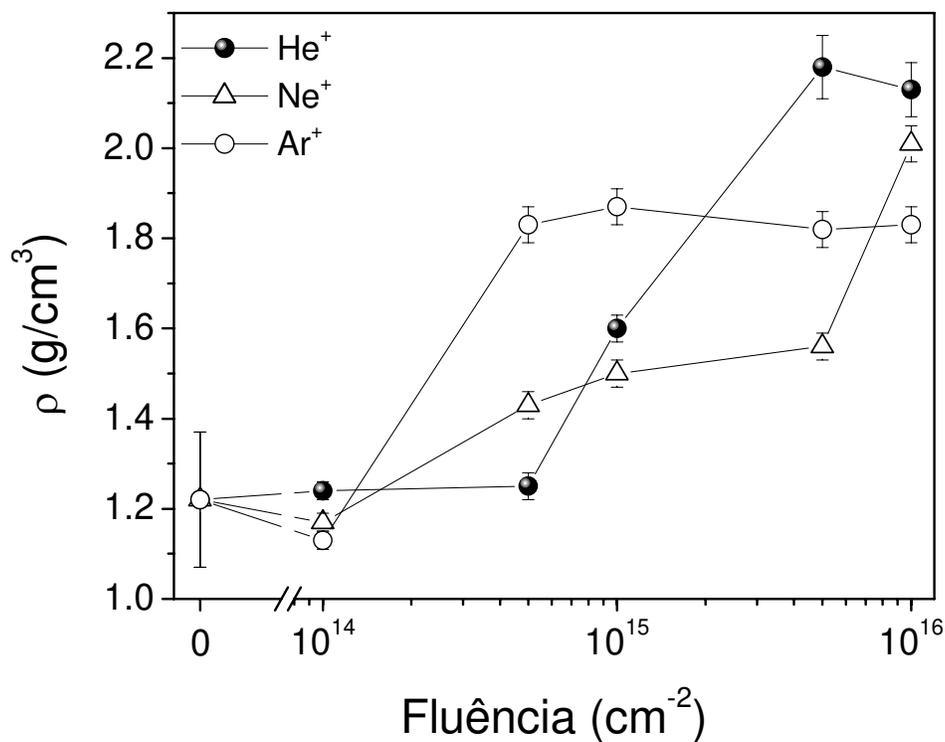


Figura 35. Densidade versus fluência para os filmes de polisilazanos irradiados com He^+ , Ne^+ e Ar^+ .

4.2.4 Espectroscopia UV-Visível

Na figura 36 são apresentados os coeficientes de absorção em função da energia dos fótons para os filmes como-depositados e irradiados com fluências de $\Phi = 1 \times 10^{15}$ e 1×10^{16} cm^{-2} , para os três íons utilizados. Observa-se que o coeficiente de absorção aumenta com a fluência usada na irradiação, através do mecanismo já discutido no primeiro parágrafo da seção 4.1.4, além disso, não é observada uma variação sistemática com relação à espécie de íon utilizado, uma vez que na figura 30, o eixo do coeficiente de absorção encontra-se na mesma escala para os três íons. O gap óptico foi calculado usando método de Tauc já descrito no capítulo 3.

Na tabela 7 encontram-se valores do gap óptico obtidos para os filmes de polisilazanos. Para efeito de comparação, o gap óptico do Si_3N_4 é aproximadamente 5,0 eV [126], enquanto que do SiC está em torno de 3 eV [127]. Filmes de $\text{SiC}_x\text{N}_{1-x}$ depositados por pulverização catódica, apresentam gap óptico entre 1,5 e 2,1 eV [127] e no caso de pó de ligas de SiCN ricas em N, o gap pode variar entre 3,4 e até 4,5 eV [128]. Essas diferenças em E_g são devidas às diferentes técnicas de preparação e diferentes concentrações dos seus constituintes.

Os filmes de polisilazanos, tornam-se mais absorvedores à medida que a fluência de íons aumenta, como consequência do aumento da compactação (e densidade), do aumento da desordem estrutural, da formação de estruturas de SiCN:H e também pela formação de ligações C=C que reduzem o gap óptico do material.

Tabela 7. Valores do gap óptico (eV) de polisilazanos obtidos pelo método de Tauc.

Fluência (cm^{-2})	Gap óptico (eV)		
	He ⁺	Ne ⁺	Ar ⁺
0	3,67	3,67	3,67
1×10^{15}	3,60	3,44	3,33
1×10^{16}	3,20	2,10	1,71

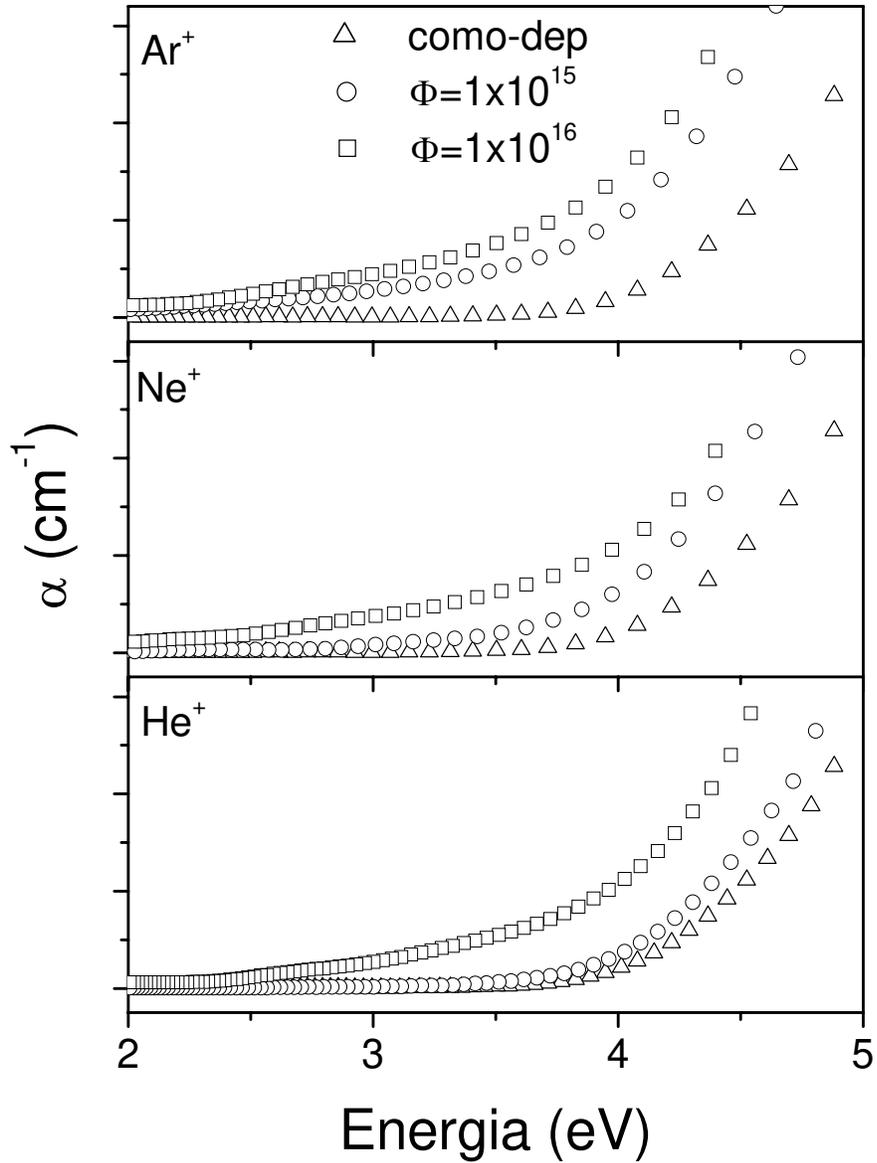


Figura 36. Coeficiente de absorção versus energia para filmes de polisilazanos, irradiados a várias fluências com He⁺, Ne⁺ e Ar⁺.

4.2.5 Nanoindentação

As amostras como-depositada e irradiada com fluências de 1×10^{15} e 1×10^{16} cm⁻² por He⁺, foram analisadas usando a técnica de nanoindentação, cujos resultados são ilustrados na figura 37.

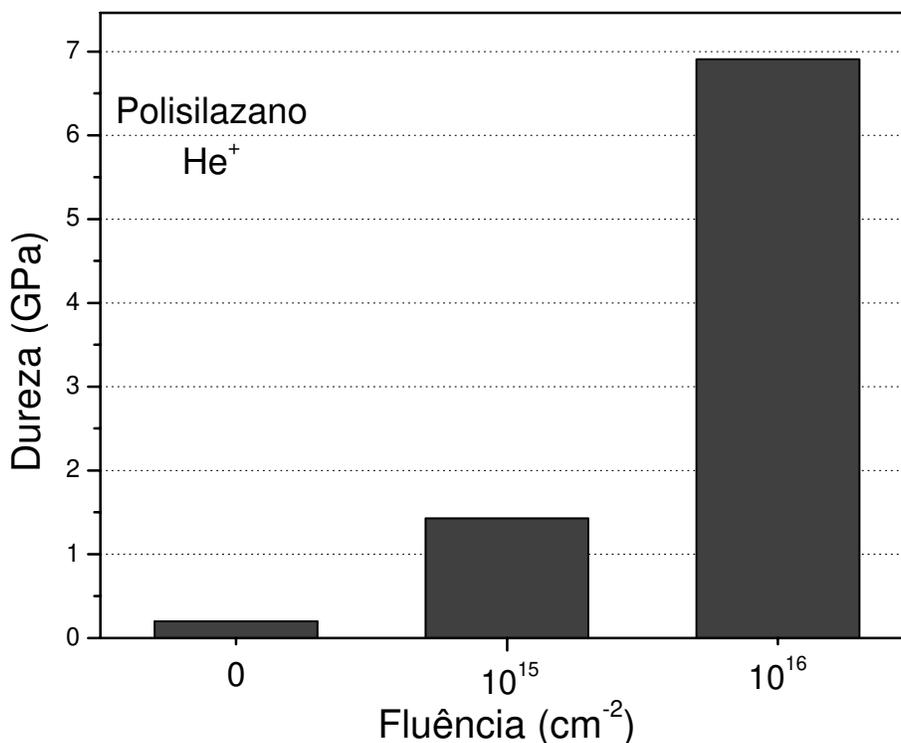


Figura 37. Dureza dos filmes de polisilazanos irradiados com He⁺ a várias fluências.

Os motivos para analisar apenas os filmes irradiados com He⁺ foram os resultados já obtidos com os polisiloxanos, uma vez que foi observado que a dureza dos filmes depende da massa do íon utilizado, para uma dada energia cinética dos mesmos. Quanto menor a massa, menor é a quebra das cadeias moleculares do filme e maior é a reticulação das ligações químicas, provocada pela grande formação de radicais livres durante a irradiação, resultando em materiais com maior dureza e mais compactos.

O filme de polisilazano como-depositado possui dureza de 0,2 GPa, já no filme irradiado a $\Phi = 1 \times 10^{15}$, o valor de dureza obtido foi de 1,43 GPa e na maior fluência utilizada, a dureza chegou a 6,91 GPa, um aumento considerável, cerca de 35 vezes em relação ao filme como-depositado, indicando a formação de estruturas densas e compactas com comprimento de ligações químicas pequenos, característicos de estruturas altamente coesas.

4.3 POLICARBOSILANOS

Os filmes de policarbosilanos, completam o leque de materiais investigados nesse trabalho. Devido a problemas técnicos no aparelho utilizado para irradiar os filmes, os filmes depositados sobre quartzo não foram irradiados e por esse motivo as propriedades ópticas obtidas à partir de medidas de transmitância no UV-Vis não serão abordadas. Serão apresentados gráficos ilustrando os resultados obtidos utilizando-se He⁺ e comentados os resultados relativos aos filmes irradiados com os demais íons. Será apresentada também a análise da evolução da estrutura química do filme de policarbosilano em função do tempo, obtida à partir de medidas de *IRRAS*.

4.3.1 Análise das Ligações Químicas

Filme como-depositado

A figura 38 exibe os espectros *IRRAS* obtidos com incidência a 10° e a 70° com luz p-polarizada do filme de policarbosilano como-depositado. Visando uma melhor comparação do espectro obtido a 10° na figura 38, fez-se necessário multiplicar a intensidade do espectro obtido nessa condição por um fator 10 na região entre 2500 e 400 cm⁻¹, fazendo com que as intensidades das bandas nas duas condições ficassem próximas. Observa-se que não há deslocamentos *LO-TO* significativos nos espectros, uma vez que não há diferença nas posições dos picos de IR obtidos nas duas condições utilizadas. Na tabela 8 são apresentadas as atribuições das bandas de IR obtidas através de *IRRAS*, bem como as referências utilizadas em tais atribuições.

Ainda considerando a figura 38, observa-se que o filme de policarbosilano é composto de bandas relacionadas à vibração da ligação O-H em torno de 3430 cm⁻¹ de pequena intensidade. Bandas relacionadas a vibração C-H encontram-se em 2956, 2898, 1408, 1352, 1252, 1052, 850 e 804 cm⁻¹, todas visíveis em ambos os espectros. São detectadas ainda, no espectro obtido a 70°, bandas relacionadas à vibração das ligações Si-H em 2108 cm⁻¹, C=O em 1712 cm⁻¹ e de oscilação da ligação Si-O em 420 cm⁻¹.

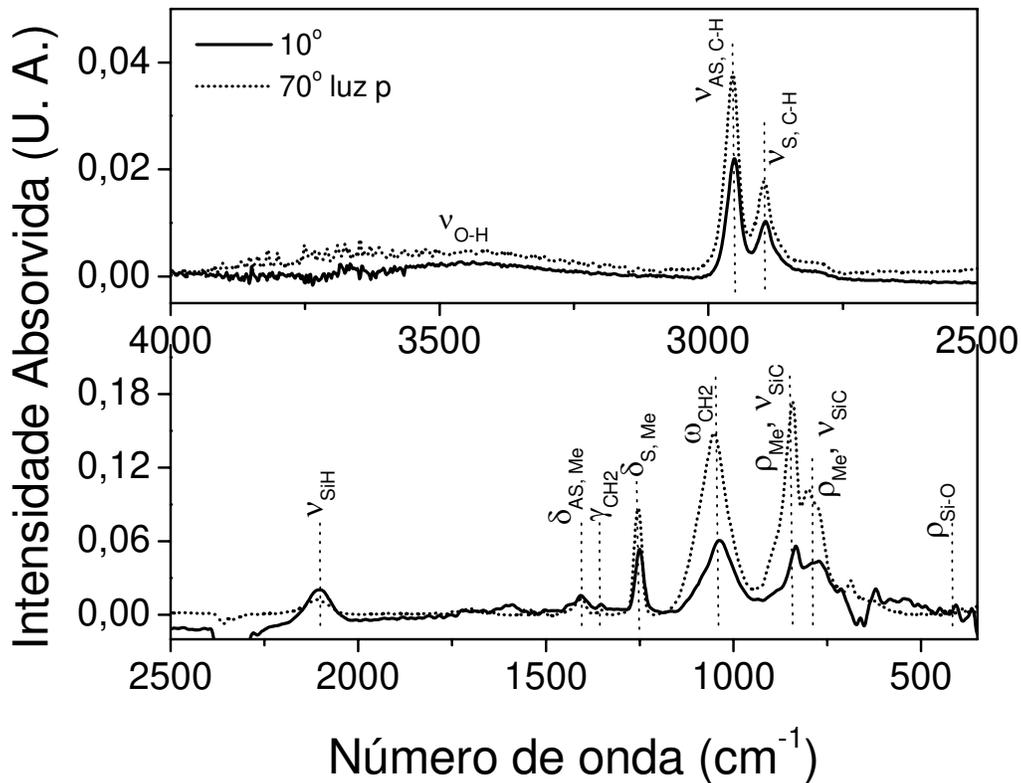


Figura 38. Espectros IRRAS obtido a 10° e 70° com luz p polarizada para a amostra de polycarbosilano como-depositado. A intensidade do espectro obtido a 10° na região entre 2500 e 300 cm⁻¹ foi multiplicada por um fator 10 para que as bandas ficassem com intensidades próximas as do espectro obtido a 70°.

Assim como ocorre com os polisilazanos, pode-se observar que não são observados deslocamentos *LO-TO* consideráveis para as diversas bandas. As diferenças entre os espectros obtidos com incidência quase normal (10°) e com incidência oblíqua (70°), ficam por conta da melhor definição das bandas quando incidência oblíqua e luz polarizada são utilizadas, intensificando-se o sinal de IR detectado.

Tabela 8. Atribuição das bandas de IR para o filme de policarbossilano como-depositado.

Número de onda (cm^{-1})		Atribuição	Ref.
10°	70°		
~ 3430	~ 3430	$\nu_{\text{O-H}}$	87
2953	2956	$\nu_{\text{AS,C-H}}$ em Si-Me_x	88,89
2896	2898	$\nu_{\text{S,C-H}}$ em Si-Me_x	88,89
2104	2108	$\nu_{\text{Si-H}}$	90
-	1712	$\nu_{\text{C=O}}$	91
1408	1408	$\delta_{\text{AS,Me}}$ em Si-Me_x	88,92
1345	1352	γ_{CH_2} em $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$	112
1249	1252	$\delta_{\text{S,Me}}$ em Si-Me_x	88,91
1037	1052	ω_{CH_2} em $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$	112
833	850	$\rho_{\text{Me}, \nu_{\text{SiC}}}$ em Si-Me_3	88,89
768	804	$\rho_{\text{Me}, \nu_{\text{SiC}}}$ em Si-Me_2	88,89
685	689	$\nu_{\text{S,Si-C}_3}$	93
-	420	$\rho_{\text{Si-O}}$ em Si-O-Si	65,84

Os símbolos ν , δ , γ , ω e ρ referem-se aos modos de estiramento, de deformação, de tesoura, de balanço e de oscilação, respectivamente. As letras S e AS referem-se à vibrações simétricas e antissimétricas.

Filmes irradiados

Serão apresentados em seguida os espectros *IRRAS* obtidos a 10° e 70° (figuras 39(a) e (b)) dos filmes irradiados com He^+ , por ser esse íon o que promove as mais significativas modificações, em relação aos outros íons utilizados (Ne^+ , Ar^+ e Kr^+). As discussões serão feitas com relação ao espectro obtido a 70° com luz polarizada.

Como já mencionado anteriormente, o uso de He^+ promoveu maiores modificações nas bandas de IR, uma vez que bandas tais como devido a vibração Si-H em 2108 cm^{-1} e C-H em 1252 cm^{-1} são praticamente extintas, o que não ocorre nos espectros dos filmes irradiados com outros íons, em que tais bandas são observadas com uma intensidade um pouco maior. Isso indica que a quebra das ligações contendo H é maior com a utilização de He^+ . Com relação exclusivamente aos espectros dos filmes irradiados com He^+ , observa-se a grande incorporação de O-H através da banda em 3430 cm^{-1} e da banda relacionada ao modo de oscilação da ligação Si-O em 420 cm^{-1} , lembrando que O não foi utilizado em nenhuma das etapas do processo de deposição e irradiação, sendo incorporado no processo de interação dos radicais livres formados durante a deposição e irradiação com o oxigênio do ambiente, conforme já discutido anteriormente.

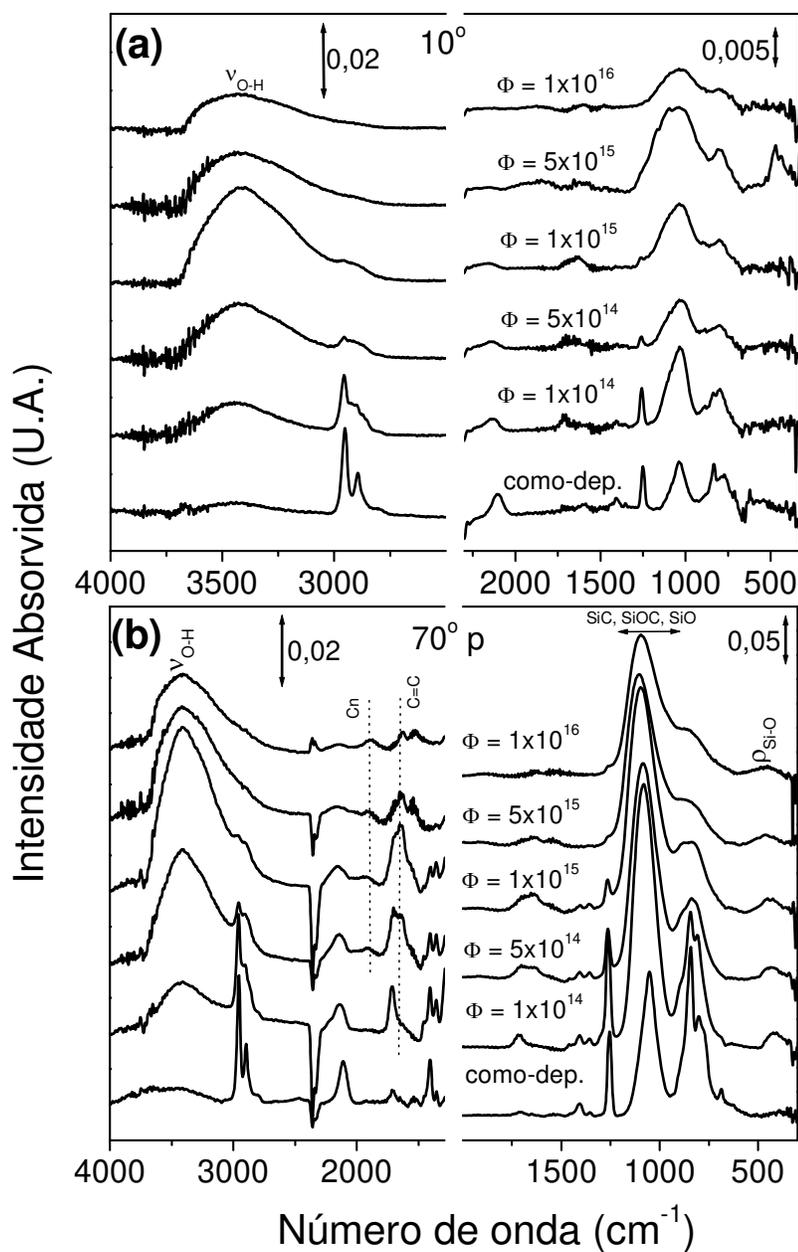


Figura 39. Espectros IRRAS para os filmes de polycarbosilanos como-depositado e irradiados a várias fluências de He⁺. Em (a) encontram-se os espectros obtidos com incidência normal (10°) e em (b) àqueles obtidos com incidência rasante (70°) e luz com polarização ρ . Φ é a fluência dos íons (cm⁻²). As setas largas seguidas por números representam os fatores de escala para cada região do espectro.

Nos filmes irradiados com os demais íons, observa-se o aumento da banda atribuída ao estiramento O-H (em 3430 cm⁻¹) até fluências intermediárias (1x10¹⁵ cm⁻²), diminui em 5x10¹⁵ cm⁻² e é extinta na mais alta fluência (1x10¹⁶ cm⁻²). Dessa forma o oxigênio

incorporado pode se recombinar com radicais dentro do filme, formando ligações tais como, Si-C-O e Si-O, que contribuem para a formação do largo pico em torno de 1080 e 430 cm^{-1} , respectivamente.

Todas as demais bandas relacionadas à vibração de grupos contendo H são drasticamente reduzidas, mas não se pode afirmar que são completamente extintas, nem mesmo à mais alta fluência. Ocorre a formação de um ambiente químico repleto de diferentes ligações químicas envolvendo Si, C, O e H na região entre 900 e 1200 cm^{-1} , uma vez que as bandas bem-definidas dão lugar a uma larga banda nessa região, sem definição. Novos grupos químicos surgem, fazendo com que novas bandas ativas no IR sejam detectadas, como é o caso da banda atribuída a vibração da ligação C=C em 1620 cm^{-1} , da banda atribuída à provável formação de grafeno ou grafite desordenado (em 1550 cm^{-1}) e da banda atribuída às formações de cadeias de carbono C_n ligados a Si em 1890 cm^{-1} , já mencionadas e observadas nos polisiloxanos e polisilazanos. Grande parte de tais informações são somente possíveis com o uso de incidência oblíqua, já que várias destas bandas não são detectadas nos espectros obtidos com incidência quase-normal, como pode ser observado nas figuras 39(a) e (b).

4.3.2 Razões Atômicas

São apresentadas na figura 40 as razões atômicas dos filmes de polycarbosilanos irradiados com He^+ , Ne^+ , Ar^+ e Kr^+ , obtidas através das simulações dos dados de *RBS*.

Com relação às razões atômicas entre os elementos químicos que compõem as amostras, C e Si, não há mudança significativa, porém O é incorporado no filme como-depositado e também após a irradiação. Para Ne^+ , Ar^+ e Kr^+ , observa-se que a quantidade de O aumenta gradativamente até atingir um valor máximo e depois, para as fluências mais altas, diminui. Esse comportamento é exceção para o He^+ , uma vez que O aumenta monotonicamente até a mais alta fluência. A observação direta do número de átomos por cm^2 de filme é apresentada na figura 41, sendo o erro na determinação da composição elementar de 10%, conforme já mencionado na seção 4.1.2.

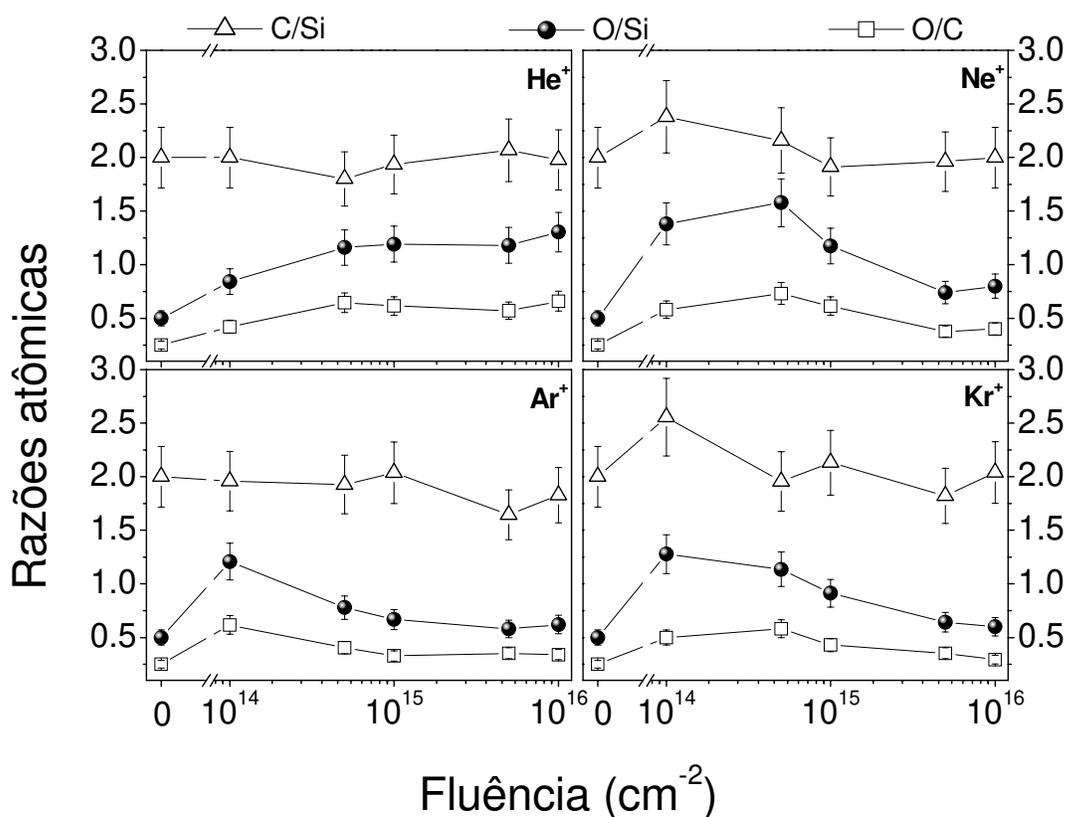


Figura 40. Razões atômicas (obtidas por RBS) versus fluência para os filmes de policarbosilanos irradiados com He⁺, Ne⁺, Ar⁺ e Kr⁺.

O filme como-depositado apresenta maior densidade de átomos de C e Si, pois trata-se de um filme com o dobro da espessura daqueles submetidos a irradiação, como pode ser observado na figura 41, porém, como foi depositado nas mesmas condições (exceto pelo tempo de deposição que foi maior) dos demais filmes, possui as mesmas características (razões atômicas) dos filmes que posteriormente foram irradiados. A variação mais significativa com relação ao número de átomos/cm² é a do O. Como mencionado acima, há incorporação desse elemento até fluências intermediárias. Com o aumento da densidade dos filmes, a difusão do O se torna menor e sua incorporação é dificultada, fato que não é observado nos filmes irradiados por He⁺, que devido ao pequeno número de eventos de quebra de ligações provocado por esse íon, faz com que praticamente apenas radicais livres sejam formados, com pouca degradação do material, o que contribui para a incorporação de O da atmosfera e difusão do mesmo ao longo do filme.

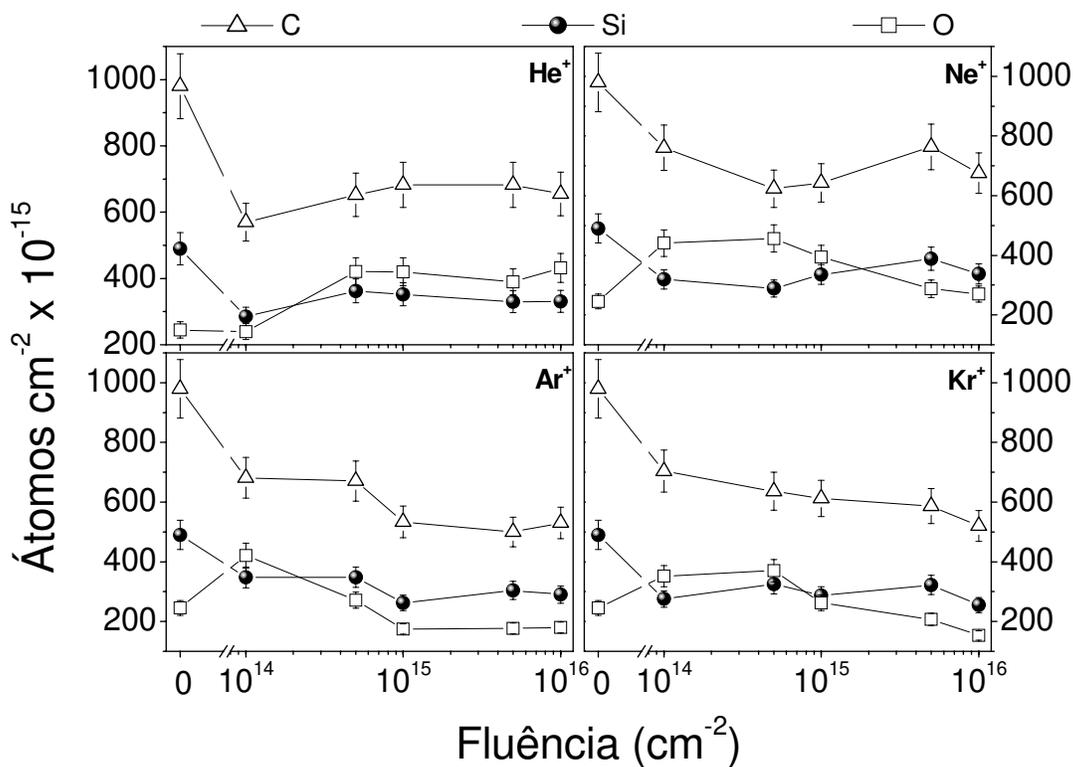


Figura 41. Número átomos por cm^2 de filme versus fluência de He^+ , Ne^+ , Ar^+ e Kr^+ para os policarbosilanos.

4.3.3 Compactação

A compactação dos filmes de policarbosilanos, calculada através da equação (3.3) e o índice de refração são mostrados na figura 42, em função da fluência e da espécie dos íons. A compactação dos filmes pode ser verificada também pelo aumento do índice de refração, uma vez que a equação de Claussios-Mossoti indica a direta proporcionalidade entre o índice de refração e o número de osciladores por unidade de área do material, conforme já discutido. Nos filmes em questão, não é observada uma relação clara de aumento da compactação e/ou índice de refração com a massa dos íons utilizados, conforme mostrado na figura 42, porém os aumentos nas duas grandezas são significativos para todos os íons utilizados.

O índice de refração tem seu maior aumento no filme irradiado com He^+ (2,5) à maior fluência. Nessa fluência, para Ar^+ e Kr^+ , o índice sobe para 1,93 e 2,03 respectivamente, porém quando irradiado com Ne^+ atinge o menor valor para tal fluência

entre todos os íons utilizados (1,63). Para efeitos de comparação, o carbeto de silício possui $n=2,6$ [129] enquanto que filmes amorfos de $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ com várias concentrações de C apresentam n entre 2,0 e 2,3 [130].

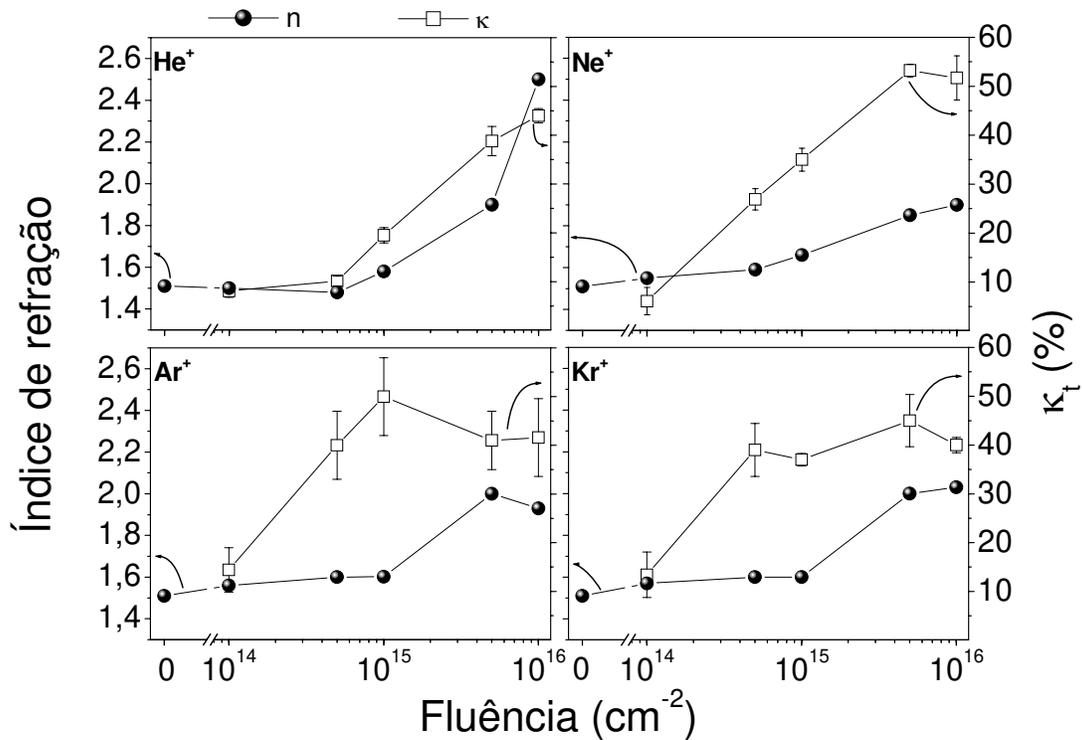


Figura 42. Compactação e índice de refração versus fluência para os polycarbosilanos irradiados por He⁺, Ne⁺ e Ar⁺, Kr⁺.

A compactação (κ_t) segue uma tendência parecida em todos os filmes, sendo que o maior valor para essa grandeza foi obtido no filme irradiado a maior fluência por Ne⁺ ($\approx 52\%$). Para os demais íons, considerando apenas a maior fluência, os valores são muito próximos e se encontram entre 40 e 44%.

A densidade dos filmes (ρ) foi calculada usando as concentrações e número de átomos por unidade de área, e usando os valores de espessura dos filmes e através da equação (3.4). Desconsiderou-se as quantidades de H presentes nos filmes, o que não acrescenta variações consideráveis nesta estimativa. De um modo geral, os filmes apresentam grande aumento na densidade, cerca de 160% no caso do filme irradiado à maior fluência de He⁺, sem uma dependência clara com relação à massa do íon utilizado.

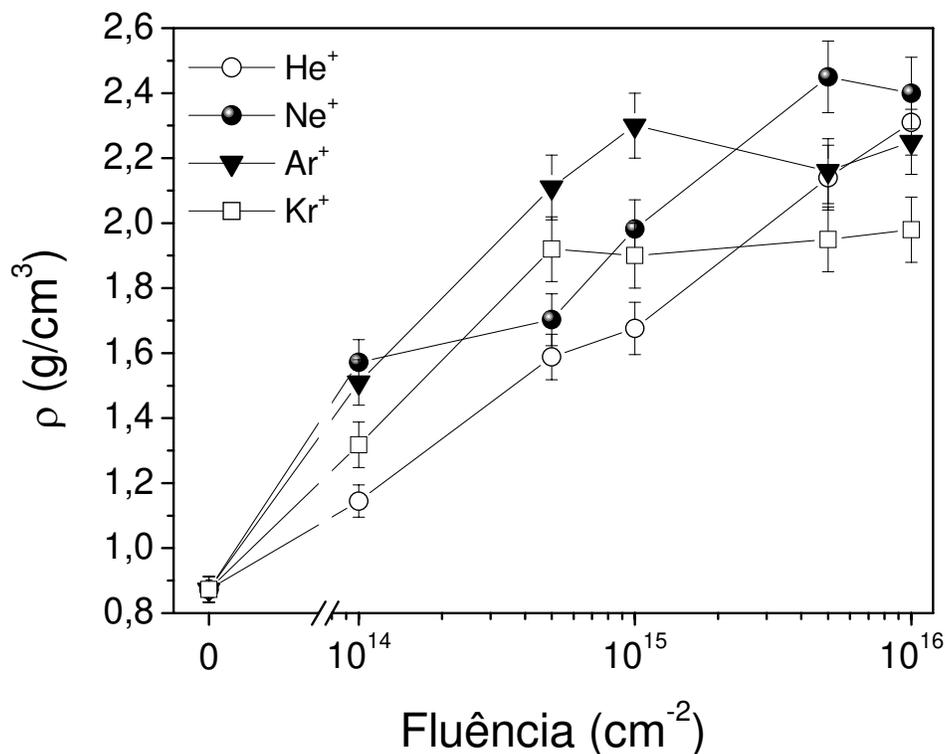


Figura 43. Densidade versus fluência para os filmes de polycarbosilanos irradiados com He⁺, Ne⁺, Ar⁺ e Kr⁺.

4.3.4 Nanoindentação

Medidas de nanoindentação foram realizadas nos filmes de polisilazanos irradiados com He⁺ a fluências de 1×10^{15} e 1×10^{16} cm⁻², bem como no filme como-depositado. As medidas foram feitas em 100 nm de profundidade do filme, garantindo que a dureza do substrato de Si não interfira na medida. Os valores obtidos encontram-se na figura 44.

Verifica-se o grande aumento no valor da dureza com o aumento da fluência de He⁺, uma vez que a dureza vai de 1,2 no filme como-depositado, para 12,7 no filme irradiado a maior fluência. Filmes de carbeto de silício amorfos sintetizados por *PECVD*, ablação por laser e por pulverização catódica apresentam dureza entre 15 e 30 GPa [131], enquanto que a fase beta do Si₃C₄ policristalino apresenta dureza de 40 GPa [132]. Estes resultados evidenciam o forte rearranjo da estrutura molecular da rede de SiCH com a irradiação, como previsto nas análises de *IRRAS*, e consistente com o grande empacotamento da estrutura, conforme discutido na seção anterior.

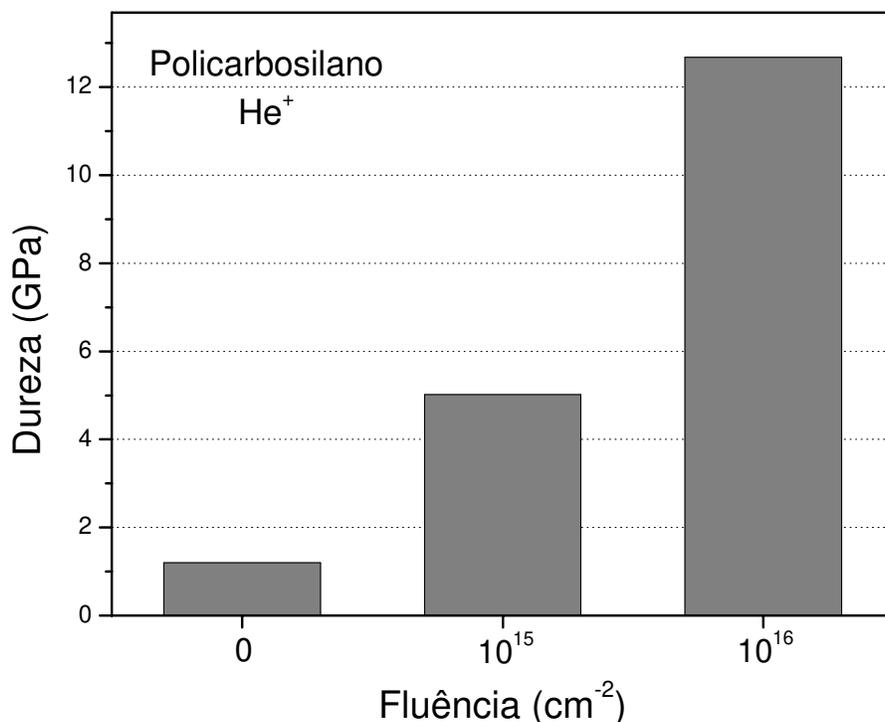


Figura 44. Dureza dos filmes de polycarbosilanos irradiados com He⁺ a várias fluências.

4.3.5 ***Modificação da Estrutura do Filme em Função do Tempo de Exposição ao Ar Ambiente***

Os espectros *IRRAS* dos filmes de polycarbosilanos irradiados apresentam uma larga banda centrada na região de 1095 cm⁻¹, que indica uma provável superposição de bandas referentes a Si-CH₂-Si (1050 cm⁻¹), Si-O-C (~1100 cm⁻¹) e Si-O-Si (~1030 cm⁻¹). Visando verificar o efeito de incorporação de oxigênio nas estruturas dos polycarbosilanos, foram obtidos novos espectros *IRRAS* em filmes antigos de polycarbosilanos, que são apresentados na figura 45. Nesta figura encontram-se os espectros *IRRAS* do filme como-depositado, sintetizado a aproximadamente um ano antes da nova medida (espectro A). Encontram-se também o espectro do filme de polycarbosilano como-depositado, cujo espectro foi obtido logo após sua deposição (espectro B), bem como do filme irradiado a maior fluência de He⁺, cujo espectro foi obtido logo após a irradiação (espectro C).

Observa-se, nos espectros A e C que ocorre um alargamento do pico localizado em 1090 cm⁻¹. No espectro B, aparece em 1050 cm⁻¹ uma banda bem definida, atribuída ao

estiramento Si-CH₂-Si, conforme já mencionado na descrição da estrutura química do filme como-depositado de policarbossilano (seção 4.3.1). Observa-se portanto, que os espectros A e C apresentam um deslocamento dessa banda de aproximadamente 40 cm⁻¹, em relação ao filme cujo espectro *IRRAS* foi obtido logo após a sua deposição, bem como um alargamento da mesma. Esse deslocamento mostra que há uma evolução da estrutura química do filme em função do tempo, com incorporação de oxigênio. É provável que o oxigênio tenha sido incorporado de forma a gerar ligações Si-O-C, Si-O-CH₂-Si, Si-O-Si na estrutura que inicialmente era formada por ligações Si-CH₂-Si. Observa-se também uma forte intensificação do pico atribuído ao modo de oscilação Si-O-Si (430 cm⁻¹) nos espectros A e C. Comparando-se os filmes como-depositados (espectros A e B), observa-se que não há modificação nas ligações relacionadas a H (ver tabela 8), ou seja, as ligações relacionadas aos grupos metil permanecem inalteradas.

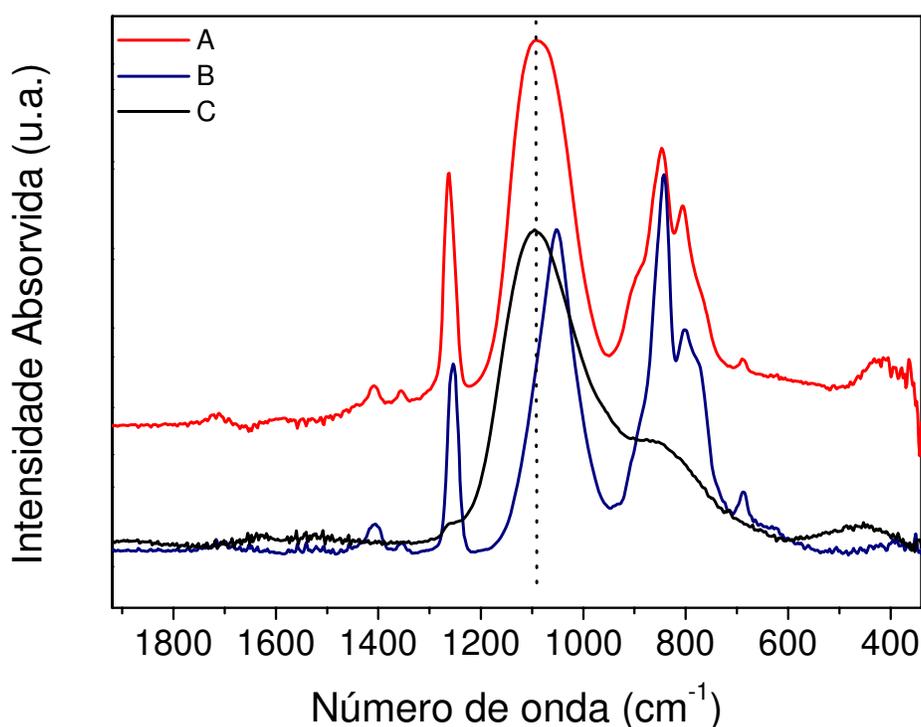


Figura 45. Espectros *IRRAS* obtidos a 70° com luz p polarizada na região entre 1900 e 300 cm⁻¹ para filmes de policarbossilanos. A- espectro do filme como-depositado obtido aproximadamente um ano após a deposição, B- espectro do filme como-depositado obtido logo após a sua deposição, C- espectro do filme irradiado com He⁺ a mais alta fluência.

Essas alterações nos espectros *IRRAS* indicam que no processo de “envelhecimento” do filme como-depositado de policarbossilano, as ligações pendentes formadas no processo de deposição permanecem ativas por meses, e vão sendo satisfeitas em função do tempo,

pelo oxigênio e vapor d' água proveniente do ar ambiente, que se difundem através do filme. Dessa forma, o filme de policarbosilano como-depositado (envelhecido) evolui para uma estrutura do tipo oxicarbeto de silício hidrogenado, uma vez que a larga banda em torno de 1090 cm^{-1} , surge no seu espectro da mesma forma como ocorre no filme irradiado com He^+ a $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$.

Foram realizadas medidas de dureza através de nanoindentação no filme como-depositado (envelhecido), e a dureza medida à profundidade de 100 nm foi de 1,2 GPa, o mesmo valor obtido para o filme recém-depositado. Esses resultados indicam que ocorrem certas mudanças nas ligações químicas dos filmes, em função do tempo, sendo que estas modificações não alteram as propriedades mecânicas do filme, como a compactação, por exemplo, fazendo com que a dureza superficial permaneça inalterada.

5. CONCLUSÕES

Três diferentes filmes finos de organossilicones, polisiloxanos, polisilazanos e policarbossilanos, sintetizados por plasma e submetidas à irradiação utilizando He⁺, Ne⁺, Ar⁺ e Kr⁺, com energia de 170 keV a várias fluências, tiveram suas propriedades físicas e químicas investigadas. As colisões dos íons incidentes com as estruturas dos filmes aqui investigados, geraram quebras de ligações químicas, formação de radicais livres que se recombinam, bem como a absorção de oxigênio do ar ambiente, originando reticulação das cadeias moleculares, que por fim geraram as modificações das propriedades físicas e químicas investigadas.

Na tabela 9 é apresentada uma compilação dos principais resultados obtidos com o uso de He⁺, a várias fluências.

Tabela 9. Compilação de alguns resultados obtidos com o uso de He⁺ com energia de 170 keV, na irradiação dos filmes finos de organossilicones sintetizados por PECVD.

Polímero	Fluência (cm ⁻²)	Perda de H (%)	Compactação (%)	Índice de refração	Dureza (GPa)
Polisiloxano	0	-	-	1,40	1,3
	1x10 ¹⁵	34,2	35,0	1,54	-
	1x10 ¹⁶	54,8	43,0	2,04	8,2
Polisilazano	0	-	-	1,58	0,2
	1x10 ¹⁵	-	5,1	1,95	1,4
	1x10 ¹⁶	-	43,6	2,22	6,9
Policarbossilano	0	-	-	1,51	1,2
	1x10 ¹⁵	-	19,5	1,58	5,0
	1x10 ¹⁶	-	44,0	2,50	12,6

Observou-se que as maiores modificações ocorrem com o uso de He⁺, uma vez que ele contribui fracamente para a cisão de ligações das moléculas, originada através de colisões nucleares entre íons e átomos que compõem os materiais. Além disso, He⁺ promove grande

número de radicais livres nos filmes, que por sua vez promoveram reticulação das cadeias moleculares, alterando consideravelmente as propriedades físicas e químicas dos filmes.

Os resultados obtidos indicam que a estrutura dos filmes investigados evoluiu de polímeros com certo grau de desordem, para materiais ainda mais desordenados, com grande quantidade de defeitos, característica de materiais cerâmicos. Ocorre uma grande diversificação nas ligações químicas nos filmes irradiados, uma vez que as bandas bem definidas deram lugar a largas bandas sem definição em toda a região do infravermelho analisada. Diversidade de ligações químicas também foram evidenciadas com o uso de XPS, onde os ambientes químicos relacionados a C, Si, O e N foram investigados. Os organossilicones evoluíram, com a irradiação, para estruturas cerâmicas de SiO, SiC e SiOC, SiN, SiNC e SiNCO, pouco hidrogenadas. Os carbosilanos, por apresentarem grande quantidade de ligações Si-C-Si no filme como-depositado, apresentam estrutura química muito próxima do carbetto de silício, material reconhecidamente rígido (dureza de 40 GPa). A presença de oxigênio na estrutura dos carbosilanos, devido à incorporação desse elemento pela recombinação de radicais livres com o ar ambiente, induz novas ligações com outros elementos químicos, fazendo com que a estrutura não seja somente composta por ligações Si-C, impedindo que a dureza alcançasse valores ainda maiores que os obtidos na maior fluência de He⁺ (12,6 GPa).

Os polisiloxanos e polisilazanos, não apresentam predominância de ligações Si-C, possuem estruturas iniciais diferentes dos carbosilanos, com presença de grande quantidade de oxigênio (polisiloxanos) e nitrogênio e oxigênio (polisilazanos), estruturas que possuem rigidez menor que a dos carbetos de silício.

Ainda com relação aos grandes aumentos que ocorreram na dureza dos três materiais, como pode ser observado na tabela 9, todos alcançam dureza comparável, e no caso do policarbosilano, até superior a dos aços-ferramenta (5-12 GPa), quando irradiados com a maior fluência de He⁺. Uma correlação deste aumento de dureza superficial com a razão $(dE/dx)_{\text{eletrônico}}/(dE/dx)_{\text{nuclear}}$ é proposta neste trabalho. Observou-se que quanto maior for essa razão, maior será a dureza do filme, indicando que os processos de colisão nuclear e eletrônica são extremamente relevantes na modificação de propriedades dos filmes estudados. Processos de colisão nuclear são os responsáveis pela degradação dos materiais, enquanto que os processos de colisão eletrônica são os responsáveis pela formação de radicais livres e reticulação das cadeias moleculares. Portanto, na região de energia e fluência aqui estudada, para obter-se estruturas com valores apreciáveis de dureza superficial (acima de 5 GPa) é importante usar íons que transfiram taxas muito maiores de energia por colisão eletrônica, em comparação à energia transferida por colisão nuclear, sendo He⁺ e Ne⁺ os íons que promovem esse desejado efeito.

O H é drasticamente removido dos filmes durante a irradiação iônica. Esse efeito foi quantificado por *FRS* nos polisiloxanos, e nos demais filmes as extinções de grupos contendo H foram detectadas por medidas de espectroscopia infravermelho.

A compactação e a densidade dos filmes aumentam fortemente com a fluência dos íons utilizados, uma vez que os volumes destes diminuem, além disso, observou-se que ocorrem poucas perdas de elementos químicos mais pesados que H. O aumento da densidade contribuiu também para o aumento do índice de refração dos filmes, embora a composição dos mesmos tenha sido ligeiramente alterada, o aumento dessa grandeza é fortemente dependente do aumento do número de moléculas por unidade de volume.

O coeficiente de absorção aumenta com a fluência dos íons, devido à formação de defeitos nos filmes, estruturas tais como SiOC, SiC, SiN, SiNC, SiOCN, bem como de ligações C=C que absorvem luz na região do UV.

Por fim, o uso de *IRRAS* com incidência a 70° e luz polarizada no estudo de filmes finos irradiados, se mostrou de grande utilidade na análise das estruturas químicas destes materiais, evidenciando detalhes importantes com relação à evolução das estruturas químicas dos filmes, não observadas com o uso de incidência a 10°, sendo que uma banda ($\sim 1890 \text{ cm}^{-1}$), não detectada experimentalmente até então foi observada nos filmes de organossilicones irradiados.

APÊNDICE 1 - Simulações de Profundidade de Penetração, Perda de Energia pelos Íons e Taxa de Sputtering para Energia de 170 keV.

As simulações de profundidade de penetração dos íons e perdas de energia eletrônica e nuclear foram realizadas no programa *SRIM*. Como parâmetros de entrada no programa, foram utilizados a estequiometria e densidade obtidas através de RBS e FRS. A energia média transferida pelos íons, cuja unidade é (eV/nm/íon), foi obtida calculando-se a área do gráfico (dE/dx) (nuclear e eletrônico), que vai desde a superfície até a espessura de 100 nm, espessura na qual as análises de nanoindentação foram realizadas. Em seguida dividiu-se a área dos picos pela espessura considerada (100 nm) e os resultados seguem na tabela abaixo. Os parâmetros usados na simulação foram as concentrações e densidades dos respectivos filmes como-depositados, bem como a energia de deslocamento dos átomos (20 eV), e as energias de ligação dos átomos na rede do polímero (3 eV para todos os elementos), considerando os filmes como-depositados como compostos orgânicos, conforme sugerido por Lee [38] e pelo manual do programa *SRIM*. Foram também atribuídos valores para a energia de ligação dos átomos com a superfície do filme, sendo eles, 4,70 eV para Si, 7,40 eV para C e 2,0 eV para O, N e H.

Ion	POLISILOXANO			POLISILAZANO			POLICARBOSILANO		
	$(dE/dx)_e$	$(dE/dx)_n$	Rp (nm)	$(dE/dx)_e$	$(dE/dx)_n$	Rp (nm)	$(dE/dx)_e$	$(dE/dx)_n$	Rp (nm)
He ⁺	122	0,45	1590	147	13,8	1361	142	19,2	1405
Ne ⁺	182	33,2	600	209	25,5	504	219	326	519
Ar ⁺	311	121	500	397	84	266	377	114	300
Kr ⁺	452	378	370	593	315	158	549	338	200

Abaixo seguem as simulações de taxa de sputtering, realizadas no programa *SRIM*, para átomos de Si, C, O e H de um filme de polisiloxano irradiado com He⁺ a 170 keV. Os parâmetros usados nessa simulação são os mesmos acima mencionados.

Ion	Taxa de Sputtering (átomo/ íon)			
	Si	C	O	H
He ⁺	0,0016	0,0005	0,0021	0,0064
Ne ⁺	0,0721	0,0589	0,1218	0,3382
Ar ⁺	0,1671	0,1097	0,2884	0,7922
Kr ⁺	0,3054	0,3285	0,6293	1,8700

APÊNDICE 2 - Equações usadas na determinação do índice de refração por elipsometria

A técnica de elipsometria discutida na seção 3.3.8, utiliza-se da equação principal abaixo

$$(\tan \psi) e^{i\Delta} = \frac{\rho_p}{\rho_s} e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \frac{r_{12p} + r_{23p} e^{2i\beta}}{1 + r_{12p} r_{23p} e^{2i\beta}} \frac{1 + r_{12s} r_{23s} e^{2i\beta}}{r_{12s} + r_{23s} e^{2i\beta}},$$

onde os coeficientes de reflexão de Fresnel r_{xy} são dados por:

$$r_{12s} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}$$

$$r_{12p} = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1}$$

$$r_{23s} = \rho_{23s} e^{i\phi_{23}} = \frac{n_2 \cos \theta_2 - (u_3 - iv_3)}{n_2 \cos \theta_2 + (u_3 - iv_3)}$$

$$r_{23p} = \frac{(n_3 - ik_3)^2 \cos \theta_2 - n_2 (u_3 - iv_3)}{(n_3 - ik_3)^2 \cos \theta_2 + n_2 (u_3 - iv_3)}$$

Os índices s e p são usados para representar as direções de reflexão do campo elétrico perpendicular e paralelo à superfície do material refletor, respectivamente. Os índices 1, 2 e 3 representam os meios atravessados pela luz, ou seja, ar, filme e substrato respectivamente. r_{12} é a refletividade na interface ar-filme, r_{23} é refletividade na interface filme-substrato. Temos ainda, que

$$\rho_{23} = \left(\left(\frac{(n_2 \cos \theta_2 - u_3)^2 + v_3^2}{(n_2 \cos \theta_2 + u_3)^2 + v_3^2} \right) \right)^{1/2}$$

$$\tan \varphi_{23} = \frac{-2n_2 v_3 \cos \theta_2}{u_3^2 + v_3^2 - n_2^2 \cos^2 \theta_2}$$

sendo φ_{23} a mudança de fase na interface filme-substrato. Os demais coeficientes são:

$$2u_3 = w + (w^2 + 4n_3^2 k_3^2)^{1/2}$$

$$2v_3 = w - (w^2 + 4n_3^2 k_3^2)^{1/2}$$

$$w = n_3^2 k_3^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1$$

$$\beta = 2\pi t_{n_2} \frac{\cos \theta_2}{\lambda}$$

onde t_{n_2} é a espessura do filme a ser analisado.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] E. B. Mano, L. C. Mendes, *Introdução a Polímeros*, 2a Ed., Edgard Blücher, São Paulo **1999**.
- [2] S. V. Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros*, Artliber, São Paulo **2002**.
- [3] H. R. Allcock, *Advanced Materials*. **1994**, 6, 106.
- [4] E. H. Lee, G. R. Rao, L. K. Mansur, *Trends in Polymer Science* **1996**, 4, 229.
- [5] H. R. Allcock, *Heteroatom Ring Systems and Polymers*, Academic Press, New York **1967**.
- [6] J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ **1992**.
- [7] M. Zeldin, K. J. Wynne, H. R. Allcock, *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS Symp. Ser., Vol. 360, American Chemical Society, Washington, DC **1988**.
- [8] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press Inc., Florida **1985**.
- [9] J. Goodman, *J. Polym. Sci.* **1960**, 44, 551.
- [10] G. J. Arguette, *U. S. Patent 3061458* **1962**.
- [11] J. H. Coleman, *U. S. Patent 3068510* **1962**.
- [12] M. Stuart, *Nature* **1963**, 199, 59.
- [13] H. Biederman, Y. Osada, *Plasma Polymerization Processes*, Elsevier, Amsterdam **1992**.
- [14] B. E. Warren, *J. Appl. Phys.* **1937**, 8, 645.
- [15] R. F. Banddour, R. S. Timmins, *The Application of Plasma to Chemical Processing*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts **1967**.
- [16] F. K. McTaggart, *Plasma Chemistry in Electrical Discharges*, Am. Elsevier, New York **1967**.
- [17] J. H. Hollahan, A. T. Bells, *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, Wiley, New York **1974**.
- [18] S. M. Han, E. S. Aydil, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 2172.
- [19] Laura Peters, Semiconductor International, may, 2001.
- [20] F. P. Price, S. G. Martin, J. P. Bianchi, *Journal of Polymer Science* **1956**, 22, 41.
- [21] F. P. Price, J. P. Bianchi, *J. Pol. Sci.* **1955**, 15, 355.
- [22] T. P. Smirnova, A. M. Badalian, L. V. Yakovkina, V. V. Kaichev, *Thin Solid Films* **2003**, 429, 144.
- [23] G.Z. Cao, R. Metselaar, *Chemistry of Materials* **1991**, 3, 242.
- [24] K. B. Sundaram, J. Alizadeh, *Thin Solid Films* **2000**, 370, 151.
- [25] S. Miyagawa, Y. Ato, Y. Miyagawa, *J. Appl. Phys.* **1982**, 53, 8697.
- [26] V. S. Nguyen, J. Underhill, S. Fridman, P. Pan, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 1925.

-
- [27] R. V. Gelamo, B. C. Trasferetti, S. F. Durrant, C. U. Davanzo, F. P. Rouxinol, G. Z. Gadioli, M. A. Bica de Moraes, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2006**, 249, 162.
- [28] N. C. Cruz, S. F. Durrant, M. A. B. Moraes, *J. Pol. Sci. Part B Pol. Phys.* **1998**, 36, 1873.
- [29] R. Szeto, D. W. Hess, *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 903.
- [30] O. Auciello and R. Kelly, *Ion Bombardment Modification of Surfaces*, Elsevier, New York **1984**.
- [31] W. A. Grant, R. P. M. Procter and J. L. Whitton, *J. Mater. Sci. Eng.* **1987**, 90.
- [32] P. Mazzoldi and G. W. Arnold, *Ion Beam Modification of Insulators*, Elsevier, New York **1987**.
- [33] E. Reichmanis and J. H. O'Donnell, *The Effects of Radiation on High-Technology Polymers*, ACS Symp. Series, American Chemical Society, Washington, DC **1989**.
- [34] F. A. Smidt, E. Gelerinter and N. Spielberg, *Ions Implantation for Materials Processing*, Noyes Data Corp., New Jersey **1983**.
- [35] E. H. Lee, G. R. Rao, M. B. Lewis and L. K. Mansur, *Nucl. Instrum. Meth. B* **1993**, 74, 326.
- [36] E. H. Lee, Y. Lee, W. C. Oliver and L. K. Mansur, *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 377.
- [37] G. R. Rao and E. H. Lee, *J. Mater. Soc.* **1996**, 11, 2667.
- [38] E. H. Lee, *Nucl. Instrum. Meth. B* **1999**, 151, 29.
- [39] E. H. Lee, Y. Lee, W. C. Oliver and L. K. Mansur, *J. Mater. Res* **1993**, 8.
- [40] E. H. Lee, G. G. Rao, M. B. Lewis, L. K. Mansur, *J. Mater. Res.* **1994**, 9.
- [41] G. R. Rao, E. H. Lee, *J. Mater. Res.* **1996**, 11.
- [42] J. C. Pivin and P. Colombo, *Nucl. Instrum. Meth. B* **1996**, 120, 265.
- [43] J. C. Pivin and P. Colombo, *J. Mat. Sci* **1997**, 32, 6175.
- [44] J. C. Pivin, P. Colombo, M. Sendova-Vassileva, J. Salomon, G. Sagon, A. Quaranta, *Nucl. Instrum. Meth. B* **1998**, 141, 652.
- [45] J. C. Pivin, P. Colombo and G. D. Sorarù, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 713.
- [46] E. Z. Kurmaev, A. Moewes, J. C. Pivin, M. Bach, K. Endo, T. Ida, S. Shimada, M. Neumann, S. N. Shamin, D. L. Ederer and M. Iwami, *J. Mat. Sci.* **2002**, 37, 3789.
- [47] D. M. Ruck, J. Schulz and N. Deusch, *Nucl. Instrum. Meth. B* **1997**, 131, 149.
- [48] D. M. Ruck, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2000**, 166-167, 602.
- [49] C. Satriano, E. Conte, G. Marletta, *Langmuir* **2001**, 17, 2243.
- [50] M. S. Dresselhaus, R. Kalish, *Ion Implantation in diamond, Graphite and Related Materials*, Ed. H. K. V. Lotsch, Springer Series in Materials Science 22, Springer-Verlag, Berlin **1992**.
- [51] J. Lindhard, M. Scharff e H. E. Schiott, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **1963**, 14, 33.

-
- [52] J. F. Ziegler, *Íon Implantation – Science and Technology*, 2nd Edition, Academic Press, Inc, New York **1988**.
- [53] G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson, J. Stephen, *Ion Implantation, Defects in Crystalline Solids Series*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam **1973**.
- [54] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, J. P. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, **1985**.
- [55] C. Kittel, *Introduction of Solid State Physics*, 7th Ed., John Wiley & Sons, New York **1996**.
- [56] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, cap. 3, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro **2006**.
- [57] D. W. Berreman, *Phys. Rev.* **1963**, 130, 2193.
- [58] B. Harbecke, B. Heinz, P. Grosse, *Appl. Phys.* **1985**, A38, 262.
- [59] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 310.
- [60] W. G. Golden, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Vol. 4, Ed. J. R. Ferraro, Academic Press **1985**.
- [61] R. V. Gelamo, S. F. Durrant, B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, F. P. M. Rouxinol, M. A. BICA DE MORAES, *Plasma Proc. Pol.* **2007**, 4, 489.
- [62] Trasferetti B. C., Davanzo C. U., *Appl. Spectrosc.* **2000**, 54, 502.
- [63] B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, N. C. Da Cruz, M. A. B. Moraes, *Appl. Spectrosc.* **2000**, 54, 687.
- [64] B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, R. A. Zoppi, *Electroc. Commun.* **2002**, 4, 301.
- [65] B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, M. A. B. Moraes, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 10699.
- [66] B. C. Trasferetti, R. V. Gelamo, F. P. Rouxinol, M. A. B. Moraes, M. C. Gonçalves, C. U. Davanzo, *Chem. Matt.* **2004**, 16, 567.
- [67] B. C. Trasferetti, F. P. Rouxinol, R. V. Gelamo, M. A. B. Moraes, C. U. Davanzo, D. L. A. Faria, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12333.
- [68] B. C. Trasferetti, R. V. Gelamo, F. P. Rouxinol, M. A. B. Moraes, C. U. Davanzo, *Chem. Matt.* **2005**, 17, 4685.
- [69] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press **1978**.
- [70] M. Mayer, *SIMNRA User's Guide*, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany **1997**.
- [71] J.E.E. Baglin, , A.J. Kellock, , M.A. Crockett, A.H. Shih, *Nucl. Instr. Meth. B* **1992**, 64, 469.

-
- [72] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, cap. 7, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro **2006**.
- [73] J. Tyczkowski, E. Odrobina, P. Kazimierski, *Thin Solid Films* **1992**, 209, 250.
- [74] E. C Freeman, W. Paul, *Phys. Rev. B* **1979**, 20, 716.
- [75] S. F. Durrant, S. G. Castro, J. I. Cisneros, N. C. da Cruz, M. A. Bica de Moraes, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, 14, 118.
- [76] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Cap. 4, Plenum Press, London **1974**.
- [77] J. Tauc, *Optical Properties of Solids*, Cap. 5, Ed. S. Nudelman and S. S. Mitra, Plenum Press, New York **1969**.
- [78] W. A. Pliskin, S. J. Zanin, *Handbook of Thin Film Technology*, Cap. 11, Ed. Leon I., Maissel and Reinhard G., McGraw-Hill Book Company, New York **1970**.
- [79] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Butterworth Scientific Publications, London **1955**.
- [80] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7^a Edição, cap. 13, John Wiley & Sons, New York **1996**.
- [81] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of XPS*, publicado por Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Minnesota **1979**.
- [82] W. M. Riggs, M. J. Parker, *Methods and Phenomena Series*, Vol. 1, Ed. por S. P. Wolsky, A.W. Czanderna, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam **1975**.
- [83] B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, M. A. B. Moraes, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 10699.
- [84] B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, M. A. B. Moraes, *Macromolecules* **2004**, 37, 459.
- [85] C. T. Kirk, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 1255.
- [86] L. H. Jones, B. I. Swanson, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95.
- [87] W. A. Pliskin, *J. Vac. Sci. Technol.* **1977**, 14, 1064.
- [88] D. R. Anderson, *Analysis of Silicones*, Ed. A. L. Smith, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- [89] L. Smith, D. R. Anderson, *Appl. Spectrosc.* **1984**, 38, 822.
- [90] G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 1, 227.
- [91] L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London **1975**.
- [92] C. Rau, W. Kulisch, *Thin Solid Films* **1994**, 28, 249.
- [93] H. Fleischer, D. C. McKean, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 727.
- [94] T. Venkatesan, T. Wolf, D. Allara, B. J. Wilkens, G. N. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* **1983**, 43, 934.
- [95] S. K. Srisvastava, D. K. Avasthi, J. C. Pivin, *Nucl. Instr. Meth. B* **2002**, 191, 718.

-
- [96] A. van Orden, R. Saykally, *J Chem. Rev.* **1998**, 98, 2313.
- [97] J. Robertson, *Prog. Solid State Chem.* **1991**, 21, 199.
- [98] E. Fuente, J. A. Menendez, M. A. Diez, D. Suarez, M. A. Montes-Moran, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6350.
- [99] K. K. Mani, R. Ramani, *Phys. Status Solidi* **1974**, 61, 659.
- [100] R. J. Nemanich, G. Lucovsky, S. A. Solin, *Solid State Commun.* **1977**, 23, 117.
- [101] M. R. Alexander, R. D. Short, F. R. Jones, W. Michaeli, C. J. Blomfield, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 137, 179.
- [102] J.C. Pivin, P. J. Colombo, *Mater. Sci.* **1997**, 32, 6163.
- [103] E. H. Lee, G. R. Rao, M. B. Lewis, L. K. Mansur, *J. Mater. Res.* **1994**, 9, 1043.
- [104] D. M. Ruck, J. Schulz, N. Deusch, *Nucl. Instr. Meth. B* **1997**, 131, 149.
- [105] G. M. Renlund, S. Prochazka, R. H. Doremus, *Mat. Res. Soc.* **1991**, 6, 2723.
- [106] J. E. Brady, G. E. Humiston, *Química Geral*, Cap. 17, Livros Técnicos e Científicos Editora, São Paulo **1980**.
- [107] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Cap. 14, Oxford University Press, Oxford **1995**.
- [108] T Fujii, M. Yoshimoto, T. Fuyuki, H. Matsunani, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, 200, 577.
- [109] C. W. Chen, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, W. F. Su, *Diamond and Rel. Mat.* **2005**, 14, 1010.
- [110] R. S. Sussmann, R. Ogden, *Philos. Magaz. B* **1981**, 44, 137.
- [111] B. Doucey, M. Cuniot, R. Moudni, F. Ténéga, J. E. Bourée, D. Imhoff, M. Rommeluère, J. Dixmier, *J. Mat. Sci.* **2002**, 37, 2737.
- [112] S. Sugahara, T. Kadoya, K. Usami, T. Hattori, M. Matsumura, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, F120.
- [113] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chão, J. E. Tyler, W. Czubytyj, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 3234.
- [114] G. Lucovsky, *Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors*, V. 22, Ed. F. Yonezawa, Springer Series in Solid State Sciences, Berlin **1981**.
- [115] D. M. Wolfe, B. J. Hinds, F. Wang, G. Lucovski, B. L. Ward, M. Xu, R. J. Nemanich, D. M. Maher, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, 17, 2170.
- [116] D.R. Anderson, *Analysis of Silicones*, Ed. A. L. Smith, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- [117] R. V. Gelamo, M. A. Bica de Moraes, B. C. Trasferetti, F. P. Rouxinol, C. U. Davanzo, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5789.
- [118] J. C. Pivan, P. Colombo, *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 6163.
- [119] G.M. Ingo, N. Zacchetti, *High Temp. Sci.* **1990**, 28, 137.

-
- [120] K. Merrit, M. Millard, R.S. Wortman, S.A. Brown, *Biomat. Med. Dev. Art. Org.* **1983**, 11, 115.
- [121] H. Schmiers, J. Friebel, P. Streubel, R. Hesse, R. Kopsel, *Carbon* **1999**, 37, 1965.
- [122] A. M. Wrobel, M. R. Wertheimer, *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Cap. 3, Academic Press, INC, San Diego **1990**.
- [123] C. W. Chen, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, W. F. Su, *Diamond and Relat. Mat.* **2005**, 14, 1010.
- [124] A. M. Wrobel, M. R. Wertheimer, J. Dib, H. P. Schreiber, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1980**, 14, 321.
- [125] B.C. Trasferetti, R.V. Gelamo, F.P.M. Rouxinol, C.U. Davanzo, M. A. B. Moraes, *Chem. Mat.* **2005**, 17, 4685.
- [126] D. Schalch, A. Scharmann, R. Wolfart, *Thin Solid Films* **1987**, 155, 301.
- [127] B. Doucey, M. Cuniot, R. Moudni, F. Ténégal, J. E. Bourée, D. Imhoff, M. Rommeluère, J. Dixmier, *J. Mat. Sci.* **2002**, 37, 2737.
- [128] Z. D. Dohcevic-Mitrovic, A. Milutinovic, D. Popovic, D. Vasiljevic-Radovic, Z. V. Popovic, *Appl. Phys. A* **2006**, 84, 197.
- [129] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press Handbook Series, San Diego **1985**.
- [130] T. Fuji, M. Yoshimoto, K. T. Fuyu, H. Matsunami, *J. Non-Cryst. Solid* **1996**, 200, 577.
- [131] M. A. Elkhakani, M. Chaker, A. Jean, S. Boily, J. C. Kieffer, M. E. Ohern, M. F. Ravet, F. Rousseaux, *J. Mater. Res.* **1994**, 9, 96.
- [132] J. C Pivan, P. Colombo, *J. Mat. Sci.* **1997**, 32, 6175.