

FILMES FINOS DEPOSITADOS EM PLASMAS DE ACETILENO, ETANO,

PROPANO E BENZENO. PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES

ANGEL FIDEL VILCHE PEÑA

Orientador: Prof. Dr. MARIO ANTÔNIO BICA DE MORAES

Esta tese corresponde à versão final da tese de doutorado defendida pelo aluno Angel Fidel Vilche Peña, aprovada pela comissão examinadora. Campinas, 27 de setembro de 1991.

Mário Bica Moraes

Tese apresentada no Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física Gleb Wataghin, da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

CAMPINAS - SÃO PAULO

AGOSTO - 1991

DEDICO ESTA TESE A MINHA ESPOSA

MARIA ANGELICA SEPULVEDA ORTIZ

E A MEUS FILHOS

ALFREDO,

DENISE

E VANESSA

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Mario António Bica de Moraes pela sua orientação, apoio e compreensão.

Ao Prof. Dr. Marco Aurelio de Paoli pela sua cooperação nas análises químicas.

Ap Prof. Dr. Carlos Alberto Ribeiro pela sua ajuda na microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Jorge Ivan Cisneros pelo apoio dado na caracterização.

À Prof. Dra. Marcia Fantini pelo apoio na programação.

Ao Prof. Dr. Roberto Lagos Monaco pela ajuda prestada na caracterização elétrica.

Ao Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho pelas facilidades prestadas na caracterização Hall.

Ao Prof. Dr. Guilherme Pontes Leal Ferreira pela ajuda prestada.

A meu colega Stenio Rocha pela apoio dado nas baixas temperaturas. A Carlos Alberto Paula Leite pela sua ajuda na microscopia eletrônica de transmissão.

Ao colega Rogerio Pinto Mota e a Carlos Salles pela sua inestimável ajuda.

A meus colegas Humberto Dias da Silva e Mauricio Pereira Cantão pelo apoio constante e "quebrar meus galhos".

A meu colega e amigo Francisco das Chagas Marques pelo seu apoio e amizade.

A meu colega e amigo Silvio Rainho Teixeira pela sua ajuda e animo.

RESUMO

Filmes isolantes de polímeros orgânicos e filmes compósitos de polímero e metal foram preparados em descargas de gases orgânicos em vácuo. Os filmes isolantes foram depositados em descargas DC e RF de acetileno, etano, propano e benzeno enquanto que os filmes compósitos foram obtidos numa descarga DC de uma mistura de acetileno e argônio. Neste caso, átomos ejetados do catodo são co-depositados com o polímero. Níquel, ouro e prata foram utilizados como material do catodo. A composição, a estrutura química, a morfologia e as propriedades ópticas e elétricas destes filmes são descritos nesta tese. A taxa de erosão dos polímeros, utilizando um plasma RF de oxigênio foi também investigada.

Dois sistemas de vácuo foram utilizados para a deposição dos filmes. Num dos sistemas, o sistema DC, a descarga luminescente foi produzida entre dois eletrodos circulares e paralelos conectados a uma fonte DC. No outro sistema, o sistema RF, a descarga foi mantida num reator tubular de vidro por meio de dois eletrodos anulares externos conectados a uma fonte RF.

Inicialmente o processo de deposição foi caracterizado nos dois sistemas através das medidas da taxa de deposição em função da pressão do gás, fluxo e potência aplicada à descarga. Diversas modificações foram feitas nos sistemas com a finalidade de otimizar as taxas de deposição.

A estrutura química do acetileno, etano, propano e benzeno polimerizados a plasma foi estudada por espectroscopia de transmissão na faixa ultravioleta - visível, foram determinadas as constantes ópticas n e k , o coeficiente de absorção e

o gap óptico de alguns dos polímeros obtidos. Calculos envolvendo estes parâmetros permitiram alguma visualização da estrutura de bandas eletrônicas destes materiais.

Observações por microscopia eletrônica de transmissão nos filmes compósitos de acetileno polimerizado a plasma com níquel, ouro e prata mostraram uma distribuição de pequenas partículas embebidas na matriz polimerica. O tamanho das partículas e a proporção do metal nestes filmes foi determinada e mostrou-se dependente dos parâmetros de deposição. O transporte de carga nos filmes foi estudado através de medições da condutividade elétrica em função da temperatura. A mobilidade de portadores, densidade e constante de Hall foram também medidas. Do espectro de transmissão ultravioleta - visível foram determinadas as constantes ópticas de um compósito. Os resultados das medidas de transmitância se ajustam muito bem aos calculos teóricos utilizando a teoria de Maxwell Garnett.

ABSTRACT

Insulating organics polymer films and conducting composite polymer-metal films were prepared in plasmas of organics gases in vacuum. The insulating films were deposited in DC and RF discharges of acetylene, ethane, propane and benzene while the composite films were obtained in DC discharges of a mixture of acetylene and argon. In this case, sputtered metal atoms from cathode were co-deposited on the polymer films. Niquel, gold and silver have been used as cathode materials. The composition, the chemical structure, the morphology and the electrical and optical properties of these films were studied and the results are presented in this thesis. The etch rate by an oxigen RF plasma was also investigated.

Two vacuum systems have been used. In one of them, the DC system, the glow discharge was produced between two circular parallel eletrodes connected to a DC power supply. In the other one, the RF system, the discharge was sustained in a glass tubular reactor by means of two external ring eletrodes capacitively connected to a RF source.

Initially, the deposition process was characterized in both systems by measurements of the rate of deposition as a function of gas pressure, gas flow and applied power to the discharge. Several improvements were made in the systems in order to achive higher deposition rates.

The chemical structure of plasma polymerized acetylene, ethane, propane and benzene were studied by infrared transmission spectroscopy. By means of ultraviolet-

visible transmission measurements, the optical constants n and k , the absorption coefficient and the optical gap of some of the polymers have been determined. Computations involving these parameters have led to some insights in the electronic band structure of these materials.

Transmission electron microscopy observations in composite films of plasma polymerized acetylene incorporated with nickel, gold and silver have shown a distributions of small metal particles imbedded in the polymer matrix. The size and proportion of metal in these films were found to depend on the deposition parameters. The charge transport in these films was studied from electrical conductivity measurements as a function of temperature. Carrier mobility, density and Hall constants were also measured. From ultraviolet-visible transmission spectra the optical constants of some of the composite films were determined. The measured transmittance data were found to be in excellent agreement with the theoretical calculations using the Maxwell Garnett theory.

INDICE

INTRODUÇÃO.....	01	
PRIMEIRA PARTE. O POLIMERO A PLASMA		
CAPÍTULO I. POLIMERIZAÇÃO A PLASMA.....	04	
1.1. - Noções Gerais.....	04	
1.2. - Mecanismos de polimerização.....	06	
1.3. - Técnicas de deposição.....	11	
1.4. - Os filmes compósitos polímero-metal.....	14	
CAPÍTULO II. MÉTODO EXPERIMENTAL I		
2.1. - Sistemas empregados na deposição.....	16	
2.2. - Pureza dos monômeros utilizados.....	21	
2.3. - Técnicas empregadas na caracterização dos filmes de polímero.....	22	
CAPÍTULO III. CRESCIMENTO E PROPRIEDADES DOS FILMES DE POLIMERO OBTIDOS POR PLASMAS DC E RF.....		24
3.1. - Taxa de deposição em função da pressão, do fluxo e da potência aplicada ao plasma.....	24	
3.2. - Propriedades dos filmes.....	31	
3.2.1. - Composição.....	31	
3.2.2. - Estrutura dos polímeros.....	32	
3.2.3. - Propriedades ópticas.....	40	
3.2.3.1. - Transmissão na região Ultravioleta - Visível.....	40	
3.2.3.2. - Constantes ópticas	42	
3.2.3.3. - Absorção Óptica.....	45	

3.3. - Comportamento mediante o ataque de plasmas reativos.....	52
--	----

CAPÍTULO IV. CONCLUSÕES SOBRE OS POLÍMEROS A PLASMA.....57

SEGUNDA PARTE. FILMES COMPÓSITOS DE ACETILENO POLI- MERIZADO COM METAIS (NIQUEL, PRATA E OURO)

CAPÍTULO V. PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DOS FILMES COMPÓSITOS.....	60
--	----

5.1. - Propriedades ópticas dos filmes homogêneos.....	60
5.2. - Os filmes compósitos.....	65
5.2.1. - Teoria de Maxwell Garnett.....	65
5.2.2. - Extensões da teoria de Maxwell Garnett.....	69
5.3. - Teorias sobre a condução elétrica nos filmes compósitos.....	73
5.3.1. - Emissão Termoiônica.....	74
5.3.2. - Efeito tunel.....	75
5.3.3. - Efeito Tunel + Teoria de percolação.....	77
5.3.4. - Efeito Tunel combinado com "Hopping".....	80

CAPÍTULO VI. MÉTODO EXPERIMENTAL II. DEPOSIÇÃO E MÉTO- DOS DE ANÁLISE DOS FILMES COMPÓSITOS.....	85
---	----

6.1. - Sistemas de Deposição dos filmes compósitos polímero-metal.....	85
6.2. - Técnicas empregadas na caracterização dos compósitos.....	86

CAPÍTULO VII. ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOS FILMES COMPÓSITOS DE ACETILENO POLIMERIZADO-NÍQUEL.....	90
7.1.- Morfologia dos filmes compósitos.....	90
7.2.- Quantidade de metal incorporado (fração de volume).....	83
7.3.- Estrutura cristalina.....	97
7.4.- Propriedades ópticas dos filmes compósitos/níquel.....	98
7.5.- Propriedades elétricas dos filmes compósitos de C_2H_2 (P) - Ni.....	105
7.5.1.- Estudo da Condutividade Elétrica em Função da Temperatura.....	105
7.5.2.- Efeito Hall.....	113

CAPÍTULO VIII. COMPÓSITOS DE ACETILENO POLIMERIZADO COM PRATA E OURO.....	117
8.1.- Compósito de acetileno polimerizado/prata.....	117
8.1.1.- Estrutura morfológica.....	118
8.1.2.- Estudo das propriedades ópticas dos compósitos de C_2H_2 (P) - Ag.....	119
8.1.3.- Estudo das propriedades elétricas dos compósitos de C_2H_2 (P) - Ag.....	120
8.2.- Compósito de acetileno polimerizado/ouro.....	123
8.2.1.- Morfologia dos filmes compósitos de C_2H_2 (P)-Au....	123
8.2.2.- Estudo das propriedades ópticas dos compósitos de C_2H_2 (P) - Au.....	125

CAPÍTULO IX. CONCLUSÕES DO TRABALHO EM COMPÓSITOS A PLASMA.	127
---	-----

BIBLIOGRAFIA.....	129
-------------------	-----

INTRODUÇÃO

Filmes finos orgânicos obtidos pelo processo de polimerização a plasma são materiais com propriedades físicas e químicas notáveis, com um número crescente de aplicações tecnológicas. Estas incluem litografia de circuitos integrados [1,2], sensores de umidade [3] e camadas anti-corrosivas [4-5]. As propriedades ópticas [6], fotocondutoras [7-10] e a condutividade elétrica [11] e iônica [12], observadas em alguns tipos de filmes de polímero depositados a plasma, sugerem aplicações futuras de grande importância. Entretanto, os processos que ocorrem numa câmara de polimerização a plasma são complexos e o seu entendimento está num nível bem menos avançado que as suas aplicações. Os mecanismos que tomam lugar na formação do filme, bem como a influência de parâmetros tais como potência e modo de excitação da descarga são motivo de investigações bastante atualizadas.

Por meio de algumas técnicas especiais, os filmes de polímero, podem ser co-depositados com metais dando origem a filmes compósitos com duas fases distintas (polímero e metal) misturadas entre si. Do ponto de vista da Ciência dos Materiais este resultado é muito importante, pois trata-se de novos materiais cujas propriedades ópticas, elétricas, mecânicas e morfológicas podem ser controladas em função da natureza e das proporções relativas dos seus componentes.

Podemos dizer que esses filmes compósitos integram uma categoria mais geral: a dos filmes descontínuos. Os filmes descontínuos mais estudados podem ser classificados em duas

categorias: os formados por ilhas (metálicas ou não) separadas entre si sobre substratos isolantes (ou condutores) e os *cermets*, formados por duas fases distintas, misturadas. Uma das fases é isolante, constituída por um dielétrico inorgânico (cerâmica) e por uma fase condutora (metal). Os filmes compósitos polímero-metal tem estrutura semelhante a dos *cermets*.

O interesse dos filmes descontínuos em geral reside nas suas propriedades ópticas e elétricas, tendo em vista um grande número de aplicações tecnológicas, entre as quais podemos destacar: "strain gauges" [13], sensores de temperatura [14], detetores de gás [15], eletródos para vidicons [16], superfícies seletivas [17-20], etc. Existem poucas aplicações e estudos sobre filmes compósitos em que a fase dielétrica é um polímero, apesar destes materiais serem potencialmente competitivos com os demais. Nos trabalhos publicados sobre estes filmes, as suas propriedades físicas, principalmente ópticas e elétricas, não são discutidas em grande profundidade.

Esta tese descreve um estudo de filmes finos de polímero, contínuos e descontínuos (com incorporação de metais) obtidos a partir de plasmas de gases orgânicos (acetileno, etano, propano e benzeno), excitados por campos elétricos contínuos e de radiofrequência.

Dois temas principais são abordados. O primeiro é dividido em duas partes: a) o crescimento dos filmes em função de vários parâmetros do processo de deposição (pressão, fluxo de gás e potência aplicada ao plasma) e b) a composição, estrutura molecular e propriedades ópticas dos filmes. O segundo

tema consta de uma pesquisa sobre a síntese de filmes compósitos de acetileno polimerizado com níquel, ouro e prata, sendo estudadas as suas propriedades morfológicas, ópticas e elétricas.

PRIMERA PARTE

CAPÍTULO I

POLIMERIZAÇÃO A PLASMA

1.1. Noções Gerais

O polímero a plasma [21] é um material sólido formado por cadeias carbônicas com diferentes configurações e comprimentos, obtido a partir de um plasma de um gás orgânico (monômero). Os filmes de polímero podem ser obtidos a partir de plasmas de praticamente qualquer composto orgânico na fase gasosa. Suas propriedades físicas e químicas dependem, não só do monômero, mas também das condições de deposição. São, de um modo geral, quimicamente estáveis e resistentes ao ataque químico de solventes, ácidos e bases fortes. Tem constante dielétrica baixa e podem ser depositados com grande uniformidade e aderência, sendo bons isolantes elétricos. A ausência de "pinholes" nos filmes, permite visualizar seus usos como camada protetora.

As técnicas de deposição são as mais variadas, pois o plasma do monômero pode ser excitado por campos elétricos contínuos ou alternados. É comum a aplicação de campos de rádio-frequência e também na faixa de micro-ondas. Os eletrodos, através dos quais o campo é aplicado, tem as formas mais diversas. A Fig. 1 exemplifica uma câmara de polimerização a plasma na configuração capacitiva. Neste tipo

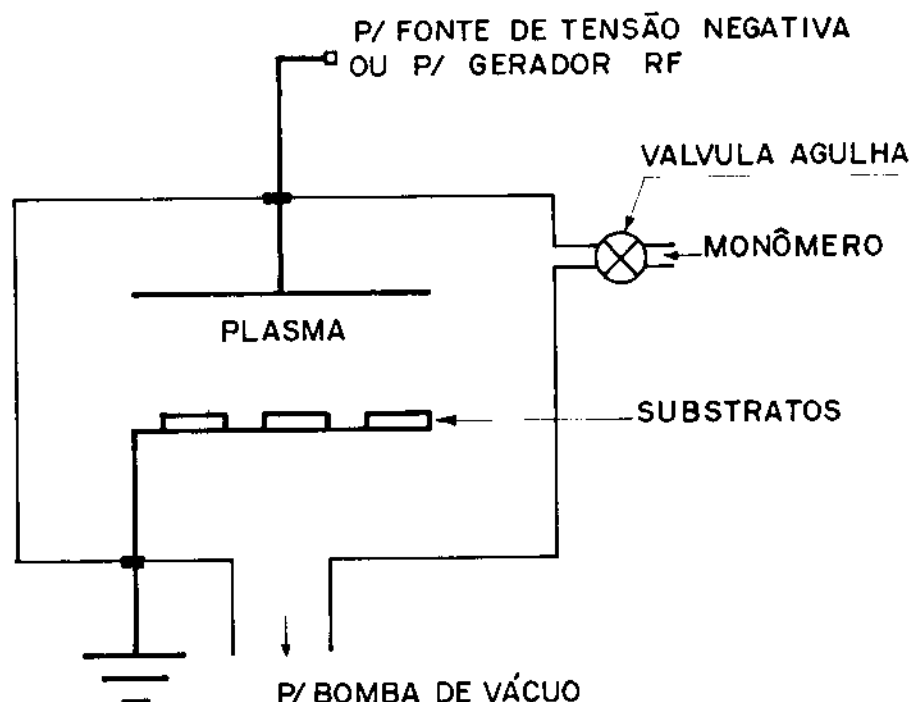


Fig. 1. Exemplo de um sistema de polimerização a plasma.

de sistema, o monômero é injetado através de uma válvula agulha até uma pressão pré-estabelecida. Para produzir a descarga no gás, uma fonte de corrente contínua (DC) ou de rádio-frequência (RF) é conectada aos eletrodos sendo que num deles encontram-se os substratos. No plasma, que se forma entre os eletrodos, as moléculas do gás orgânico são fragmentadas e de sua recombinação resulta o filme de polímero, que se deposita nas superfícies da região onde existe o plasma.

Em um mesmo sistema e com um mesmo monômero, pode-se obter polímeros com propriedades diferentes, dependendo das condições de deposição. Por isto, conforme a aplicação que se pretende dar ao filme, deverão ser escolhidos não só o

monômero, mas também a configuração do sistema e o conjunto particular de condições de deposição (pressão, fluxo do gás e potência aplicada ao plasma).

1.2. Mecanismos de polimerização.

Polimerização a plasma é um processo bastante estudado e revisto por vários investigadores [22-23]. Daremos aqui as idéias mais fundamentais sobre polimerização a plasma e discutiremos alguns aspectos que, de nosso ponto de vista, são os mais relevantes para a formação dos filmes.

Um esquema da polimerização a plasma [21] está mostrado na Fig. 2. Dois tipos de processos podem acontecer concomitantemente para dar origem ao polímero: a) polimerização induzida pelo plasma e b) polimerização no regime de plasma.

Na polimerização induzida pelo plasma (PIP) também chamada de polimerização molecular, uma sequência de formação de cadeias poliméricas (processo de propagação) é iniciada a partir de espécies reativas M^* (radicais livres, moléculas excitadas, íons) produzidas a partir do monômero. Podemos considerar a PIP como um processo de transformação da fase gasosa (monômero) para a fase sólida (polímero) que preserva os grupos funcionais. De fato, se a PIP for o mecanismo dominante no processo de polimerização, os espectros infravermelhos do monômero e do polímero tendem a ser iguais.

Na polimerização no regime de plasma (PRG) o monômero M é decomposto pelo plasma em átomos, moléculas excitadas e

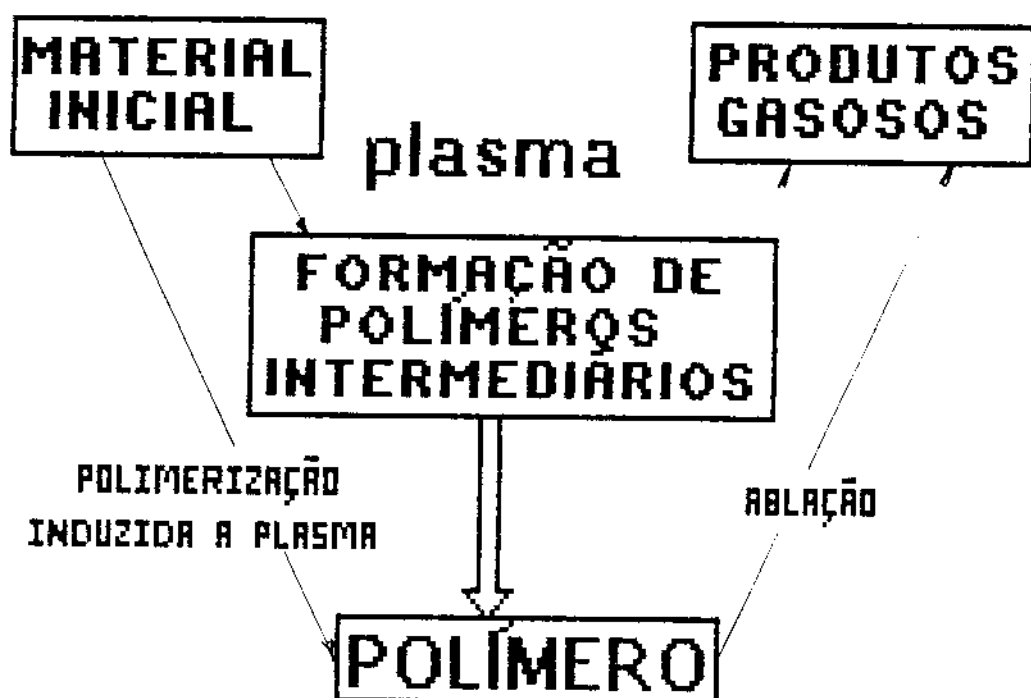


Fig. 2. Esquema da polimerização a plasma.

radicais livres que existem no estado neutro e ionizado, M^* . Estes recombina-se dando origem às novas moléculas, ou a *polímeros intermediários*, que por sua vez podem ser dissociadas pela ação do próprio plasma. Desta forma, a fragmentação e recombinação sucessiva das espécies químicas darão origem ao filme de polímero. Gases residuais, principalmente hidrogênio, são liberados com a quebra das ligações e retirados pelo sistema de vácuo. Assim, o aumento na quantidade de hidrogênio liberado indica estarmos na presença de polimerização no regime de plasma. A estrutura de um filme formado por PRG é drasticamente diferente daquela formada por PIP. A intensa fragmentação molecular na PRG pode dar origem a formação de

polímeros com estruturas desordenadas e com grupos funcionais que nada tem a ver com aqueles do monômero.

Difícilmente um filme de polímero a plasma será formado exclusivamente por PIP ou por PRG. Geralmente estes dois mecanismos contribuem. Quanto maior for a temperatura e/ou densidade de elétrons no plasma, mais significativa será a contribuição do mecanismo de PRG.

Se o monômero utilizado contém fluor ou oxigênio na forma atômica, altamente reativos com os próprios filmes, o polímero já formado no substrato pode sofrer a ação do plasma num processo de corrosão, denominado de ablação, cujo efeito é o oposto ao da deposição. Também foi já registrada a existência da ablação por hidrogênio. Podemos expressar portanto para estes casos, a taxa de deposição R ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) como sendo a diferença entre a taxa de formação do material orgânico no substrato e a taxa de ablação.

Para a formação do filme contribuem tanto a polimerização na fase gasosa (PFG) quanto a polimerização no substrato (PS). A maior ou menor contribuição de cada um desses dois canais para o crescimento do filme é ditada pelas condições de deposição (especialmente pressão do monômero).

Imagens da superfície de polímeros a plasma obtidas por microscopia eletrônica de varredura podem revelar, para um determinado esquema de deposição, a importância relativa de PFG e PS. Em alguns casos as imagens mostram uma estrutura irregular com um grande número de pequeninos calombos distribuídos na superfície do filme. Isto se deve, muito provavelmente, à formação de partículas de polímero na fase gasosa e

que posteriormente adsorvem no substrato. Em outras situações as imagens revelam uma superfície uniforme que, mesmo com grande aumento, não mostra irregularidades. Isto indica fortemente que a polimerização se dá, principalmente ou exclusivamente, na superfície do filme.

Polímeros a plasma, para os quais a PFG contribui significativamente na deposição tem, em geral, um aspecto fosco, devido ao espalhamento difuso da luz nas irregularidades da superfície, além de apresentarem baixa aderência ao substrato. O contrário ocorre para os filmes em que a PS tem um peso maior: são brilhantes e tem em geral boa aderência. Consequentemente, para um grande número de aplicações (e.g. dispositivos ópticos) filmes em que a polimerização se dá preferivelmente no substrato são mais indicados. Portanto, os mecanismos que tomam lugar na superfície do filme de polímero durante sua deposição devem ser olhados com muita atenção.

Este aspecto já foi abordado por D'Agostino et al. [24] através de um modelo que chamou de mecanismo de crescimento ativado ("activated growth model", AGMD. Neste modelo, o autor considera a interação do plasma com o filme em formação, discutindo a influência do bombardeamento contínuo de partículas da descarga sobre a superfície.

O bombardeamento de partículas energéticas (elétrons, íons positivos e negativos) e de partículas neutras (radicais livres, átomos e moléculas) excitados ou não, poderá criar sítios ativos na superfície e também provocar mudanças estruturais no filme. A seguir discutiremos esses dois efeitos.

A criação de sítios ativos na superfície ocorre

que posteriormente adsorvem no substrato. Em outras situações as imagens revelam uma superfície uniforme que, mesmo com grande aumento, não mostra irregularidades. Isto indica fortemente que a polimerização se dá, principalmente ou exclusivamente, na superfície do filme.

Polímeros a plasma, para os quais a PFG contribui significativamente na deposição tem, em geral, um aspecto fosco, devido ao espalhamento difuso da luz nas irregularidades da superfície, além de apresentarem baixa aderência ao substrato. O contrário ocorre para os filmes em que a PS tem um peso maior: são brilhantes e tem em geral boa aderência. Consequentemente, para um grande número de aplicações (e.g. dispositivos ópticos) filmes em que a polimerização se dá preferivelmente no substrato são mais indicados. Portanto, os mecanismos que tomam lugar na superfície do filme de polímero durante seu desenvolvimento devem ser olhados com muita atenção.

Este aspecto já foi abordado por D'Agostino et al. [24] através de um modelo que chamou de mecanismo de crescimento ativado ("activated growth model", AGMD). Neste modelo, o autor considera a interação do plasma com o filme em formação, discutindo a influência do bombardeamento contínuo de partículas da descarga sobre a superfície.

O bombardeamento de partículas energéticas (elétrons, íons positivos e negativos) e de partículas neutras (radicais livres, átomos e moléculas) excitados ou não, poderá criar sítios ativos na superfície e também provocar mudanças estruturais no filme. A seguir discutiremos esses dois efeitos.

A criação de sítios ativos na superfície ocorre

quando há quebra de ligações (geralmente ligações pendentes) ou através da excitação de átomos já ligados à superfície. O crescimento do filme se dá então pela reação desses sítios ativos com as espécies químicas existentes no plasma.

O efeito de clivagem de ligações por impacto de elétrons em espécies químicas, tanto na fase gasosa quanto na fase condensada, é bem conhecido [25]. Cálculos sobre a cinética deste mecanismo na superfície de filmes de polímeros que crescem num ambiente de plasma envolveriam a função distribuição de energia dos elétrons e a seção de choque para o processo de excitação da espécie química considerada, do estado ligante para o estado antiligante. O pouco conhecimento que temos dessas seções de choque faz com que, presentemente, estes cálculos não sejam possíveis. Entretanto, do ponto de vista da conservação da energia, é plausível se esperar que o impacto de elétrons do plasma na superfície do filme produza uma forte quebra de ligações. Valores típicos da energia de ligação de hidrogénio com carbono em moléculas orgânicas situam-se em torno de 4 eV, enquanto a energia cinética média de elétrons num plasma de polimerização situa-se tipicamente entre 2 e 4 eV. Há, portanto, uma fração considerável de elétrons no plasma, capazes de clivar ligações C-H.

O bombardeamento da superfície do filme pelos íons mais pesados do plasma poderá ser também responsável por uma série de efeitos que incluem "sputtering" e geração de altas temperaturas e altas pressões em regiões bem localizadas dos polímeros. Nos polímeros a plasma produzidos a partir de hidrocarbonetos, espera-se que ocorra "sputtering" preferen-

cial de hidrogênio, uma vez que a energia de ligação C-H (4 eV) é bem menor que aquela da ligação C-C (6,3 eV). Evidentemente num plasma verdadeiro (densidade de elétrons igual a densidade de íons) de baixa temperatura, a energia média dos íons é muito pequena. Entretanto, como é frequentemente o caso, se o substrato estiver num potencial de vários volts abaixo do potencial do plasma, o efeito de "sputtering" já poderá ser significativo.

Para explicar a formação das estruturas encontradas em filmes de carbono amorfo hidrogenado, alguns autores [26-27] propuseram a ocorrência de picos de temperatura e pressão no instante da colisão dos íons com a superfície. Para íons de 100 eV, os valores calculados para os picos de temperatura e pressão são ≈ 3800 K e $\approx 3 \times 10^{10}$ Pa (1.2×10^5 atm) respectivamente, num tempo de $\approx 7 \times 10^{-11}$ s. Muito embora a energia média dos íons provenientes do plasma que incidem na superfície do polímero seja, em geral, bem menor que 100 eV, essas considerações dão uma idéia de como o bombardeamento iônico pode afetar a estrutura dos filmes.

1.3. Técnicas de deposição.

Uma das maneiras mais simples de se produzir plasma é com tensão contínua (DC) através de dois eletrodos paralelos (mostrados na Fig. 1). Entretanto, as taxas de deposição dos filmes são, em geral, pequenas. Para aumentar a taxa emprega-se RF, que é o modo mais usado. A utilização de micro-ondas

(faixa de 1 a 5 GHz) é mais recente e produz altas taxas de deposição (até 25 vezes mais que o RF para a mesma potência aplicada [28]). Todos os sistemas de deposição funcionam de maneira análoga, ou seja, são evacuados até uma pressão menor que 10^{-3} Torr ou menor e por meio de uma válvula de agulha o monômero é introduzido até se atingir uma pressão pré-estabelecida, monitorada através de um medidor de vácuo, na faixa entre $\approx 5 \times 10^{-2}$ Torr e alguns Torr. Inicia-se então a descarga que forma o plasma, através do sistema de eletrodos.

Enquanto nas descargas DC e AC de baixa frequência eletrodos internos tem que ser empregados, nas descargas RF eletrodos externos podem ser usados, e, neste caso o acoplamento pode ser capacitivo (dois anéis paralelos) ou indutivo (bobina posicionada sobre uma parte do reator).

O filme de polímero se deposita em geral em toda a superfície da câmara de trabalho, mas é na região da descarga que a taxa de deposição é mais elevada.

A taxa de deposição R pode ser expressa como a massa do polímero depositada por unidade de superfície por unidade de tempo e depende de vários parâmetros, como por exemplo, natureza do monômero, potência da descarga, fluxo e pressão do monômero, fatores geométricos, etc. Descreveremos brevemente a influência destes parâmetros na deposição.

a) Potência da descarga e fluxo do monômero.

Para começar a descarga, é necessária uma potência mínima W_0 que é dependente da pressão do gás [29]. Observa-se que, se a pressão do gás é grande, também será grande a

potência mínima de sustentação. Como é de se esperar, a taxa de deposição é uma função da potência da descarga.

Um aumento no fluxo dos gases deve ser acompanhado por um aumento da potência de acordo a uma curva experimental válida para cada sistema de deposição (geometria do sistema). A potência aplicada para a polimerização depende do peso molecular e da estrutura química do monômero utilizado. Em geral, para uma série homóloga de monômeros, a potência para se ter a mesma taxa de deposição aumenta com o peso molecular.

b) Pressão do monômero.

Um efeito interessante muitas vezes observado em polimerização a plasma é descrito a seguir. O monômero é introduzido no reator de descarga à uma pressão pré-determinada. Quando a descarga elétrica é estabelecida, o polímero começa a se formar de acordo com os mecanismos mencionados anteriormente. Assim, a medida que as moléculas do monômero polimerizam, a pressão total do sistema decresce, pois, uma parte do gás que dá origem à pressão do reator é polimerizada, restando em consequência, menor quantidade de gás na câmara. Pode-se dizer que a polimerização atua de modo semelhante a uma bomba de vácuo. Assim teremos duas pressões a informar: a pressão P_0 quando não há descarga elétrica e a pressão P_g quando o reator está polimerizando [30]

Devemos ressaltar que estes parâmetros de deposição (potência aplicada, pressão e fluxo do gás) são, em geral, dependentes entre si. Além do mais, a taxa de deposição e as

propriedades dos filmes variam amplamente de um sistema de deposição para outro, mesmo quando aplicamos os mesmos parâmetros de deposição e o mesmo monômero.

1.4. Os filmes compósitos polímero-metal.

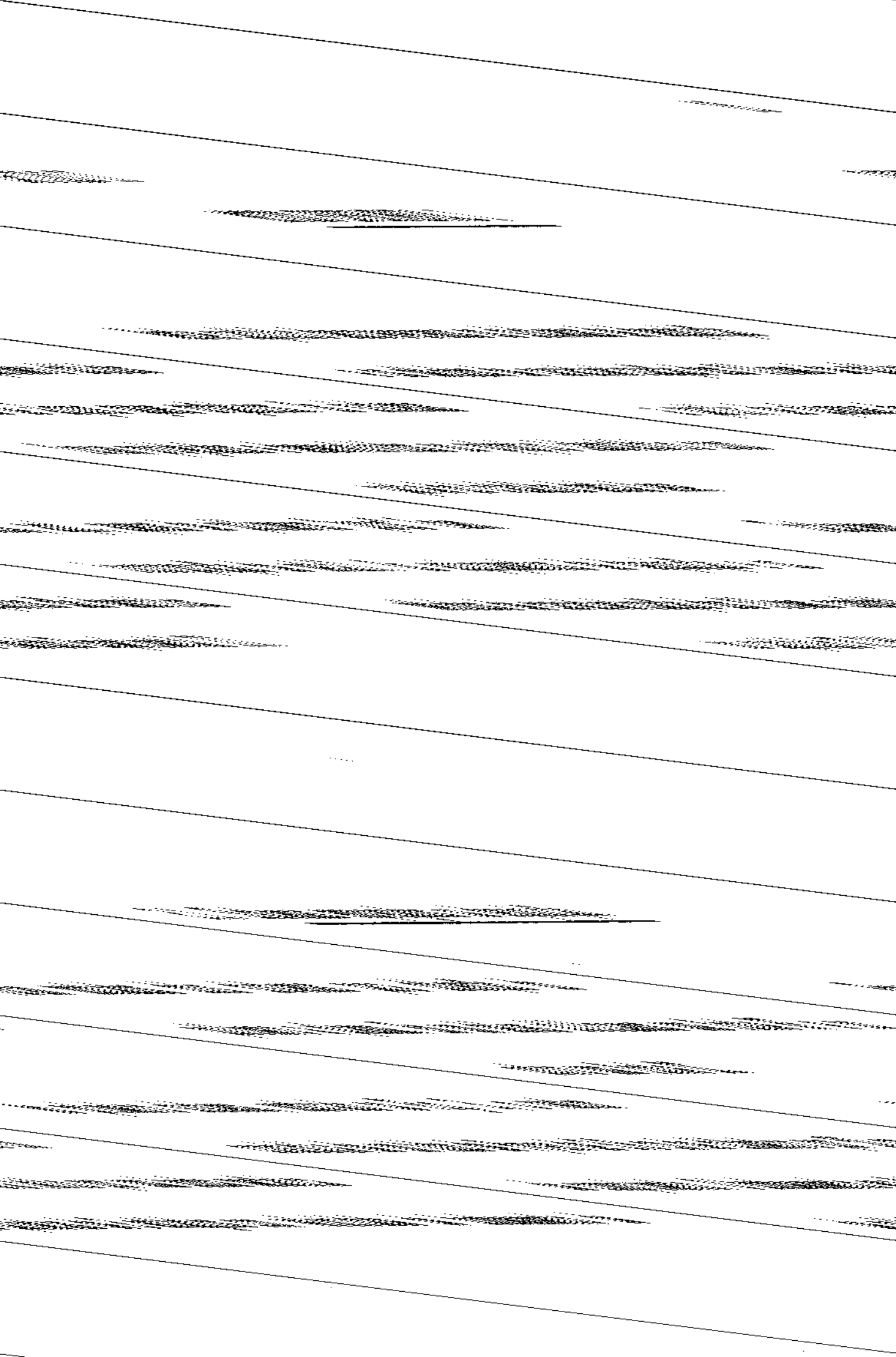
Nos sistemas de polimerização a plasma, é possível, muitas vezes, introduzir um dispositivo para depositar metais juntamente com o polímero. Disso resulta um filme compósito conforme comentado na Introdução.

Existem basicamente dois procedimentos para co-depositar filmes de polímero-metal. O primeiro consiste na instalação, nas proximidades do substrato, de uma fonte de vapor de metal, como as utilizadas no processo de deposição por evaporação térmica. Assim enquanto o polímero a plasma vai-se formando no substrato, deposita-se também o metal, proveniente da fonte de vapor [31, 32].

O segundo método é uma combinação dos processos de polimerização a plasma e "sputtering". Consideremos por exemplo, o esquema da Fig. 1. Supondo que uma alta tensão DC negativa seja aplicada ao cátodo e que o plasma formado entre os eletrodos seja de uma mistura de algum monômero com argônio, ocorre então uma co-deposição no substrato: do material polimérico, proveniente do monômero, e do metal, proveniente do cátodo pelo efeito de "sputtering". O argônio é utilizado para esta tarefa, pois além de ser um gás inerte, tem uma massa grande, que favorece o intercâmbio de momentum entre o

argônio e o metal do alvo. Observa-se que as proporções relativas de metal e polímero nos filmes depende não só da razão entre argônio e monômero na descarga, mas também da voltagem do catodo, V_c . Maior quantidade de argônio na mistura produz um aumento na taxa de deposição do metal a ser incorporado no compósito, pois o aumento do rendimento do sputtering do metal depende fortemente da quantidade e energia dos íons incidentes no alvo, e esta por sua vez da voltagem do catodo V_c .

Este método tem sido utilizado na síntese de filmes compósito de polímero com silício [33].



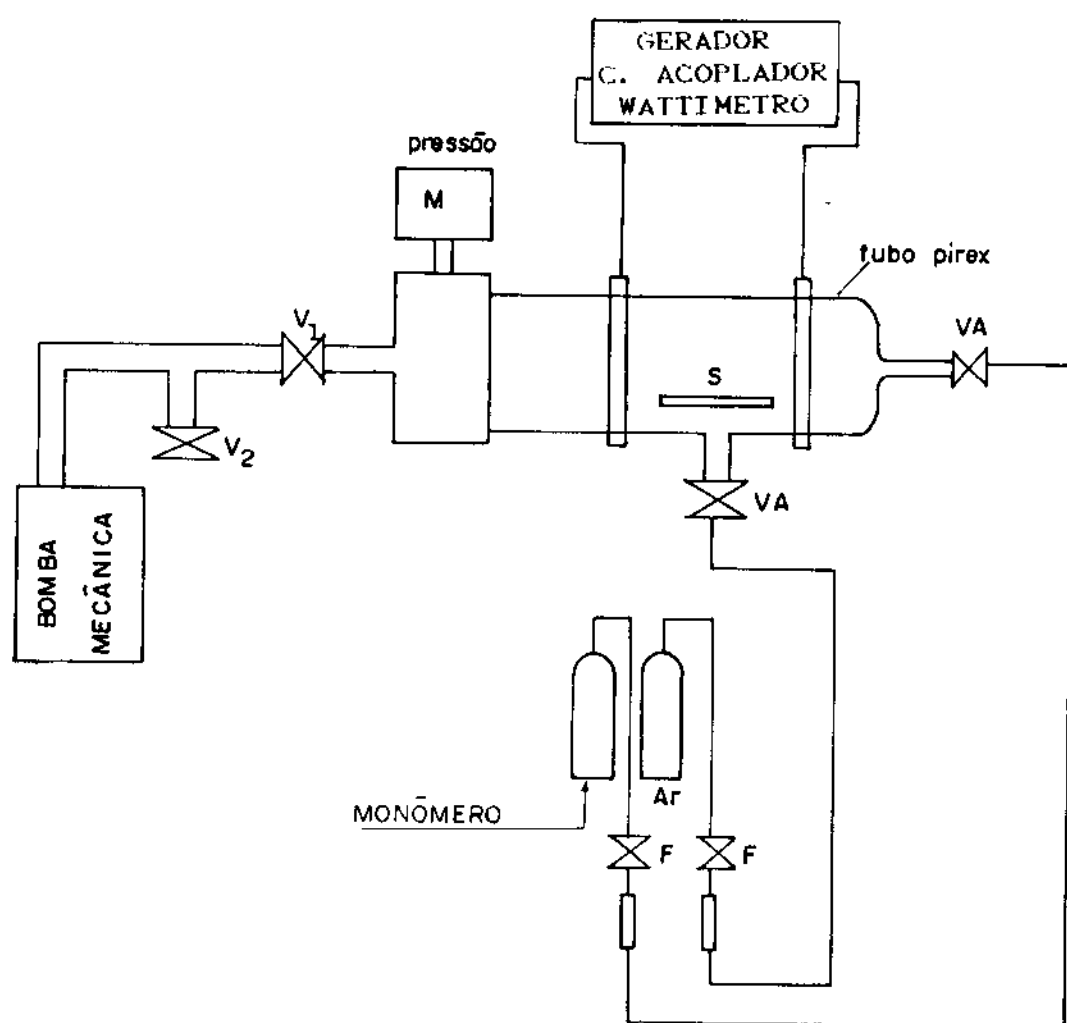


Fig. 3. Sistema RF para deposição de polímero a plasma. V_1 e V_2 são as válvulas para vácuo; V_A é uma válvula agulha; F são os fluxômetros, M é o medidor de vácuo tipo pirani e S é o substrato.

$12 \text{ m}^3/\text{h}$ através da válvula V_1 . A pressão no tubo era medida por um medidor tipo Pirani CMD.

Na parte central do tubo, dois eletrodos externos, em forma de anéis, conectados a uma fonte de RF de $\approx 80 \text{ W}$ de potência máxima e frequência de 120 MHz , através de um circuito acoplador (para minimizar a potência refletida pela descarga e um wattímetro "througline") produziam o plasma no

monômero. O substrato S era colocado no espaço entre os dois anéis. Argônio e os monômeros, C_2H_2 , C_2H_6 e C_3H_8 eram admitidos no reator através da válvula agulha, VA, sendo o seu fluxo controlado por rotâmetros F. O C_6H_6 , utilizado a partir da fase líquida, foi evaporado utilizando um dispositivo conforme mostra a Fig. 4. Este dispositivo, construído em vidro Pyrex era colocado entre a válvula V_A e o reator. Quando era evacuado, o benzeno se evaporava, sendo transferido para o reator.

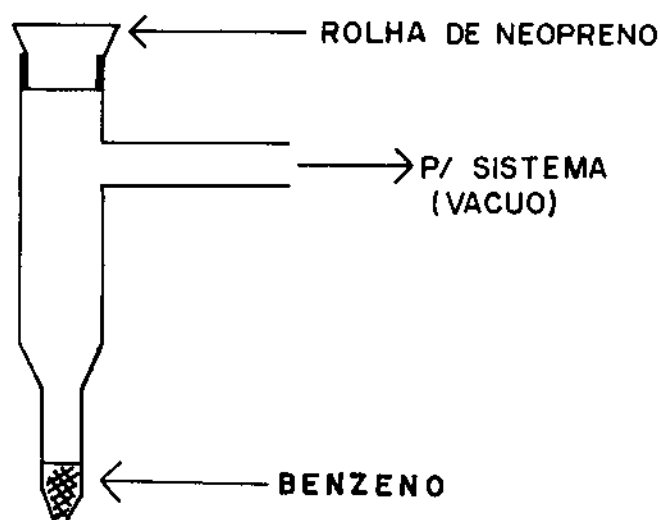


Fig. 4. Dispositivo utilizado para a evaporação do benzeno.

A quantidade de benzeno utilizada em cada deposição era de $\approx 2 \text{ cm}^3$.

O procedimento para a deposição dos filmes seguia as etapas descritas a seguir. Para se obter uma atmosfera residual livre de oxigênio e outros contaminantes, bombeava-se o sistema até uma pressão $\approx 10^{-8}$ Torr, monitorada no medidor de

pressão M. Uma vez obtido este "vácuo limpo", abria-se a seguir a válvula de agulha até um fluxo pré-determinado do monômero. A fonte RF era então ligada. A bomba mecânica evacuava o reator durante toda a deposição. Uma vez concluída a deposição, desligava-se a fonte, fechava-se a entrada do monômero e introduzia-se argônio no reator até atingir a pressão atmosférica. O argônio era utilizado com o objetivo de passivar as superfícies e minorar o efeito de absorção de água nas superfícies internas do reator quando aberto.

Este mesmo sistema de descarga RF foi também utilizado para o estudo da corrosão ("etching") dos filmes de polímero, utilizando um plasma de oxigênio, a ser descrito no próximo capítulo.

Um outro sistema que foi também utilizado para a obtenção dos polímeros a plasma é mostrado na Fig. 5. O plasma era formado pela aplicação de uma voltagem DC entre os eletrodos (catodo e porta-substrato), mostrados em maior detalhe na Fig. 6.

O alvo utilizado, feito do metal a ser depositado, consistia de um disco de 5 cm de diâmetro e 3 mm de espessura preso ao catodo. O porta-substrato era eletricamente aterrado e colocado a 6.5 cm abaixo do catodo e consistia de um disco de cobre de 10 cm de diâmetro e 5 mm de espessura e podia ser refrigerado a água. A campânula do sistema era de pirex com um diâmetro de 30 cm e volume de 28 litros. O bombeamento era feito por um conjunto de bomba mecânica e bomba de difusão (com armadilha de nitrogênio líquido) capaz de atingir pressões na faixa 10^{-6} Torr. A alimentação do plasma era feita

por uma fonte de alta tensão (0 - 4 KV negativos) e 2 kW máximos. A injeção do monômero (neste caso C_2H_2) e do argônio

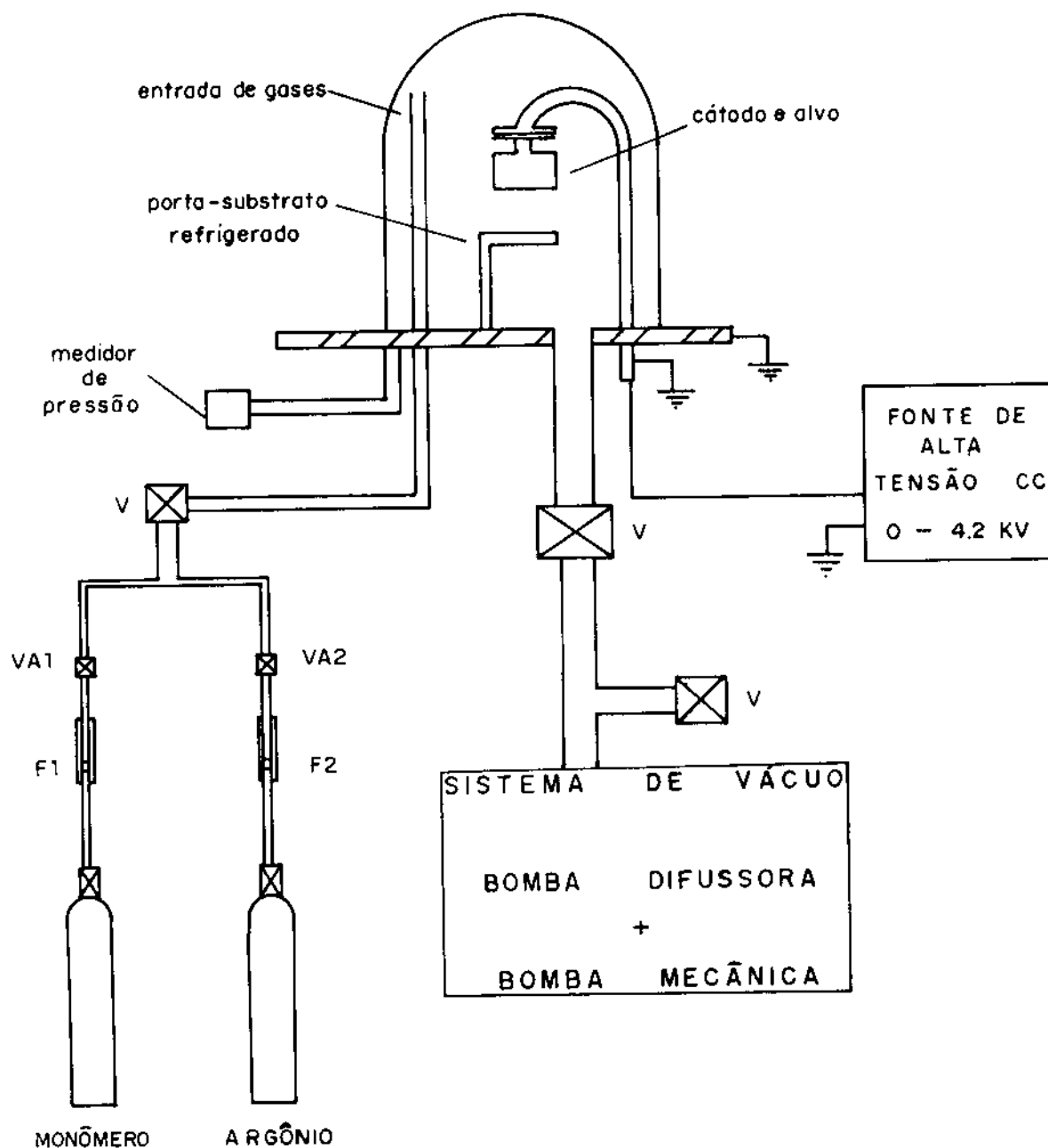


Fig. 5. Sistema DC utilizado para a síntese de polímeros. F1 e F2 são os fluxômetros, V - uma válvula de vácuo e VA1, VA2 - são válvulas agulha.

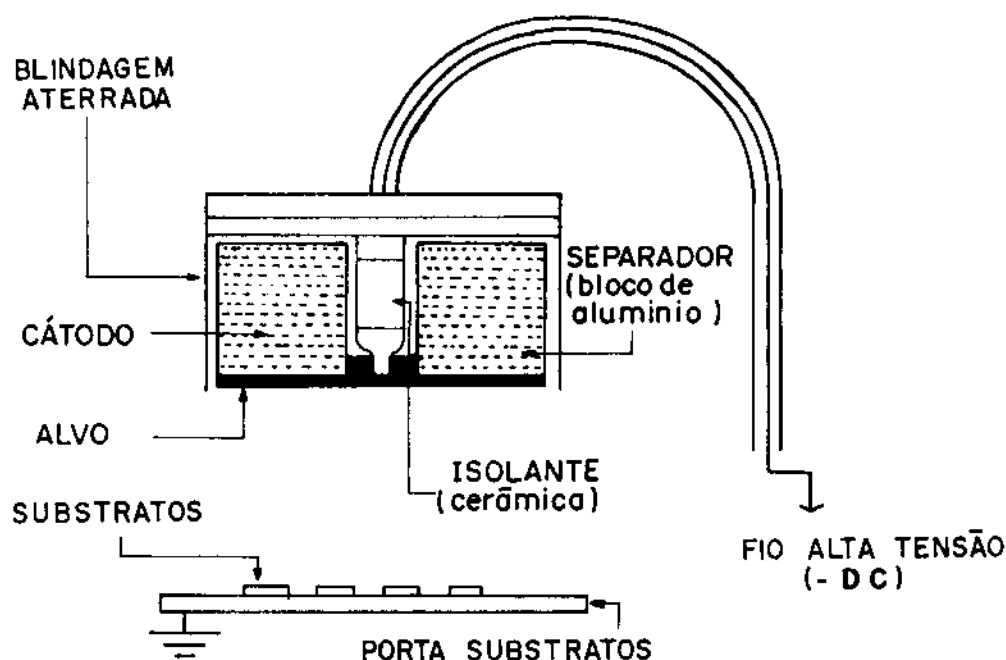


Fig. 6. Detalhe dos eletródos DC.

era feita através dos fluxômetros (F_1 e F_2) e das válvulas agulha (VA_1 e VA_2). Como no caso anterior, o argônio era utilizado na passivação das superfícies internas da câmara.

2.2. Pureza dos gases utilizados.

Para detectar as impurezas do C_2H_2 utilizado na polimerização, foi utilizada a técnica de cromatografia de gases. Neste caso o cromatógrafo utilizado foi um Varian, modelo V27, e o C_2H_2 era do tipo comercial, fornecido pela Oxigênio do Brasil.

A análise mostrou que 97.5 % do gás é C_2H_2 e os restantes 2.5 % correspondem a acetona, água e traços de oxigênio

e nitrogênio.

O C_2H_6 e o C_3H_8 empregados eram de procedência da Matheson, de pureza maior que 99.8 %. Por isto não foram realizadas análises nestes gases. O benzeno empregado era de grau PA da MERCK. O argônio empregado era do tipo U (ultrapuro) da Oxigênio do Brasil.

2.3. Técnicas empregadas na caracterização dos filmes de polímero.

Para caracterizar os filmes de polímero foram utilizadas as seguintes técnicas:

Interferometria óptica. Para determinar a espessura dos filmes. Foram usados os microscópios interferométricos Varian Mod. AScope e Zeiss modelo 15-A.

A determinação da massa dos filmes depositados foi feita com uma microbalança Mettler modelo M-200. Esta balança tem uma precisão de 5 dígitos com incerteza na sexta casa decimal.

Análise Elementar C N H (microanálise de combustão) foi empregada para determinar os conteúdos de carbono, hidrogênio e nitrogênio existentes nas amostras de polímero. O instrumento utilizado era fabricado pela Varian, Modelo EPG 2334. Para esta caracterização, o material tinha que estar na forma de pó e ter uma massa mínima de 50 μg . As amostras foram obtidas raspando-se com estilete os filmes depositados em substratos de vidro.

Espectrofotometria de transmissão na faixa ultravioleta - visível - infravermelha próxima foi utilizada para estudar o comportamento óptico dos filmes de polímero a plasma. As curvas de transmitância em função do comprimento de onda, na faixa de $0.3\ \mu\text{m}$ até $2.5\ \mu\text{m}$, foram tiradas em três equipamentos diferentes: Zeiss modelo Z21, Varian modelo V17 e Perkin Elmer Modelo Lambda 9.

O substrato utilizado para este tipo de caracterização foi o quartzo (com uma área de $1\ \text{cm}^2$), plenamente satisfatório no intervalo de comprimento de onda estudado.

As análises na faixa infravermelha foram feitas com um espectrofotometro JASCO, modelo J21, que opera na faixa $0.25 - 25\ \mu\text{m}$ ($4000 - 400\ \text{cm}^{-1}$). Substratos NaCl e KBr transparentes nesta faixa do espectro foram empregados.

Microscopia eletrônica de varredura. Foi empregada para observar a superfície dos filmes, assim como os efeitos do "etching" por plasma de oxigênio. As micrografias das superfícies foram obtidas com um Microscópio de Varredura Cambridge modelo C-27. Como os polímeros são isolantes, eram depositados sobre eles filmes finos de Au (300 a 500 Å) para propiciar a condutividade elétrica da superfície em estudo, evitando com isto a distorção das imagens.

CAPÍTULO III

CRESCIMENTO E PROPRIEDADES DOS FILMES DE POLÍMERO OBTIDOS POR
PLASMAS DC e RF

Uma vez montado os sistemas para a síntese de filmes por polimerização a plasma, investigaremos os seus comportamentos principalmente do ponto de vista da eficiência de deposição e das propriedades dos filmes resultantes. Na primeira seção deste capítulo são apresentados os resultados das medidas da taxa de deposição nos dois sistemas descritos anteriormente em função da pressão, fluxo do monômero e potência aplicada ao plasma. Nesta primeira parte, o monômero utilizado foi o C_2H_2 que apresentou altas taxas de deposição, facilitando desta forma as medidas relativas à caracterização dos sistemas. O estudo das propriedades dos filmes é descrito nas seções subsequentes.

3.1. Taxa de deposição em função da pressão, do fluxo e da potência aplicada ao plasma

Uma série de amostras de polímero a plasma foram obtidas no sistema de descarga RF para determinar a taxa de deposição em função dos parâmetros mais relevantes, a saber, fluxo do C_2H_2 e pressão de reator p_0 (medida antes de aplicar a descarga). A potência era mantida constante para cada série

de deposições. A Fig. 7 mostra os resultados da medição da taxa de polimerização em função do fluxo de C_2H_2 para uma pressão $p_0 = 10^{-1}$ Torr.

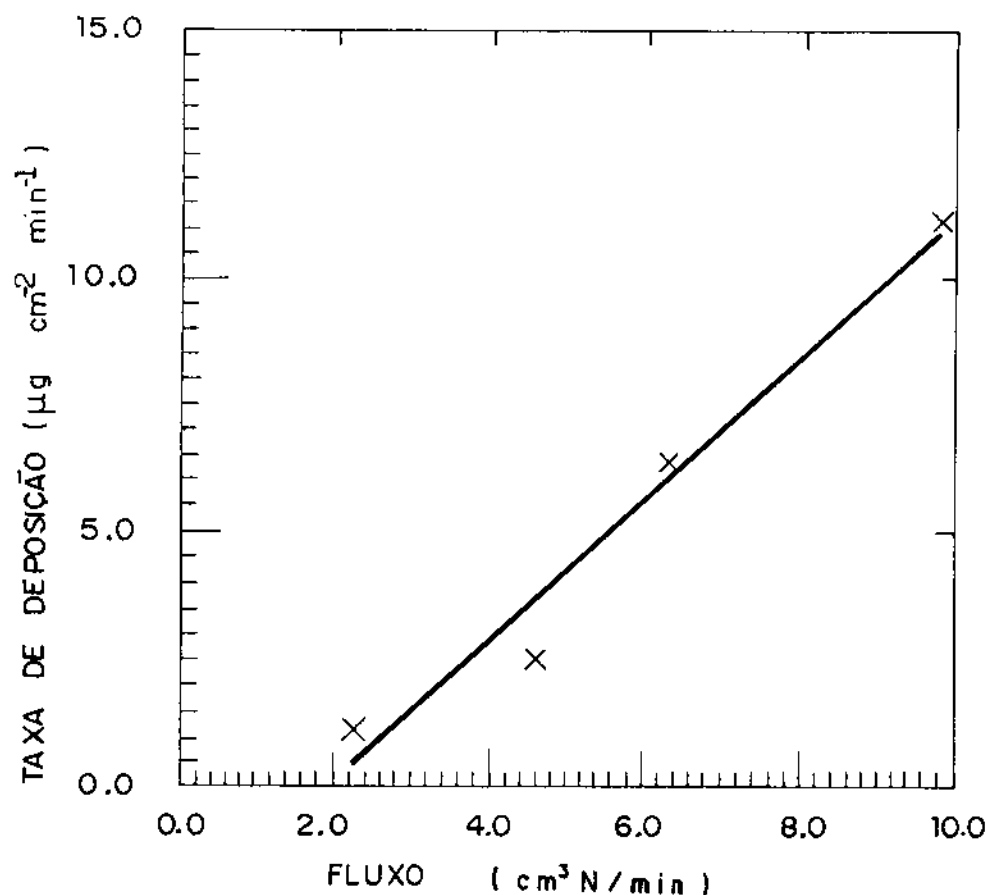


Fig. 7. Taxa de deposição em função do fluxo de C_2H_2 (em cm^3 normais por minuto) para o sistema de deposição RF, $P = 38$ W, $p_0 = 10^{-1}$ Torr.

A taxa de deposição de um polímero depende do tempo de passagem do monômero pela região da descarga e este por sua vez depende do fluxo e pressão p_0 . Quando o fluxo e a pressão são baixos, quase todas as moléculas do gás podem polimerizar, assim a taxa de deposição será controlada principalmente pelo fluxo do monômero [21]. Pelos parâmetros de deposição escolhi-

dos, o comportamento linear na taxa de deposição mostrado na figura indica estarmos nesta condição.

A Fig. 8 mostra o gráfico da taxa de deposição em função da pressão P_0 de C_2H_2 .

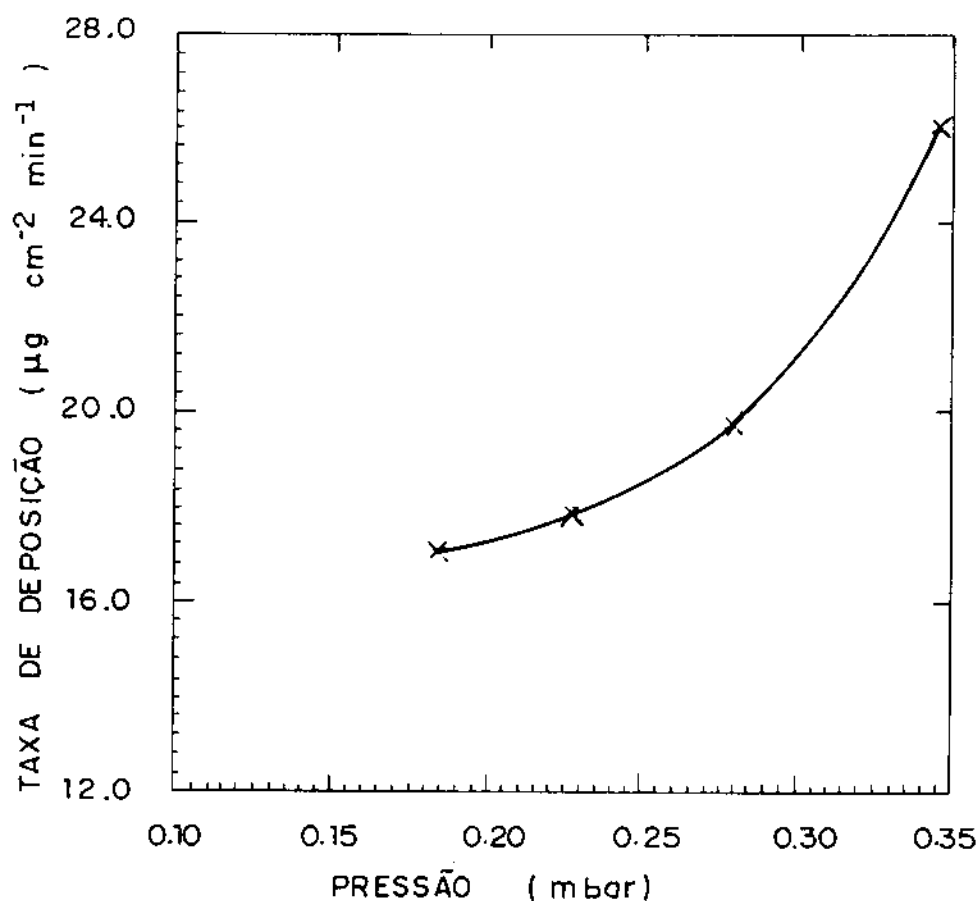


Fig. 8. Taxa de deposição em função da pressão do C_2H_2 para o sistema de deposição RF. Fluxo = $2.25 \text{ cm}^3 \text{ N/min}$, Potência = 62 W.

Como é de se esperar, maior a pressão, maior é a taxa de polimerização pois mais moléculas de C_2H_2 são disponíveis para a formação do filme. A Fig. 8 mostra a dependência da taxa de deposição com a pressão. Observou-se que a um aumento

de pressão correspondia uma maior luminosidade do plasma, indicando um aumento no processo de excitação do C_2H_2 resultando numa polimerização mais efetiva.

O mesmo estudo foi também desenvolvido no sistema de descarga DC cujos resultados estão mostrados nas Figs. 9, 10 e 11, correspondendo à taxa de deposição em função do fluxo de gás, da potência injetada e da pressão P_0 do C_2H_2 .

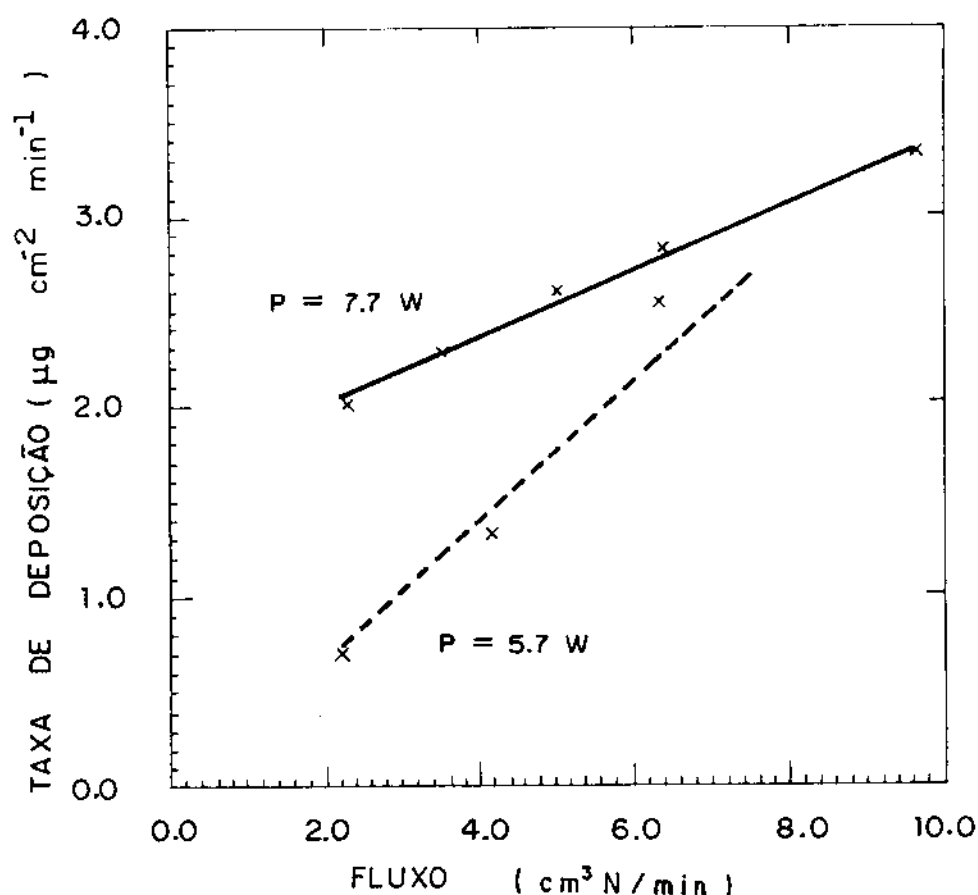


Fig. 9. Taxa de deposição do C_2H_2 polimerizado a plasma em função do fluxo de monômero no sistema plasma DC. Pressão = 0.145 mbar, $V_c = 1.6$ KV.

Pode-se explicar a linearidade entre a taxa de deposição e o fluxo do C_2H_2 da Fig. 9 de forma análoga à Fig. 7 (obtida no sistema RF).

A taxa de deposição em função da potência aplicada no sistema DC é mostrada na Fig. 10 para dois fluxos. Pode ser

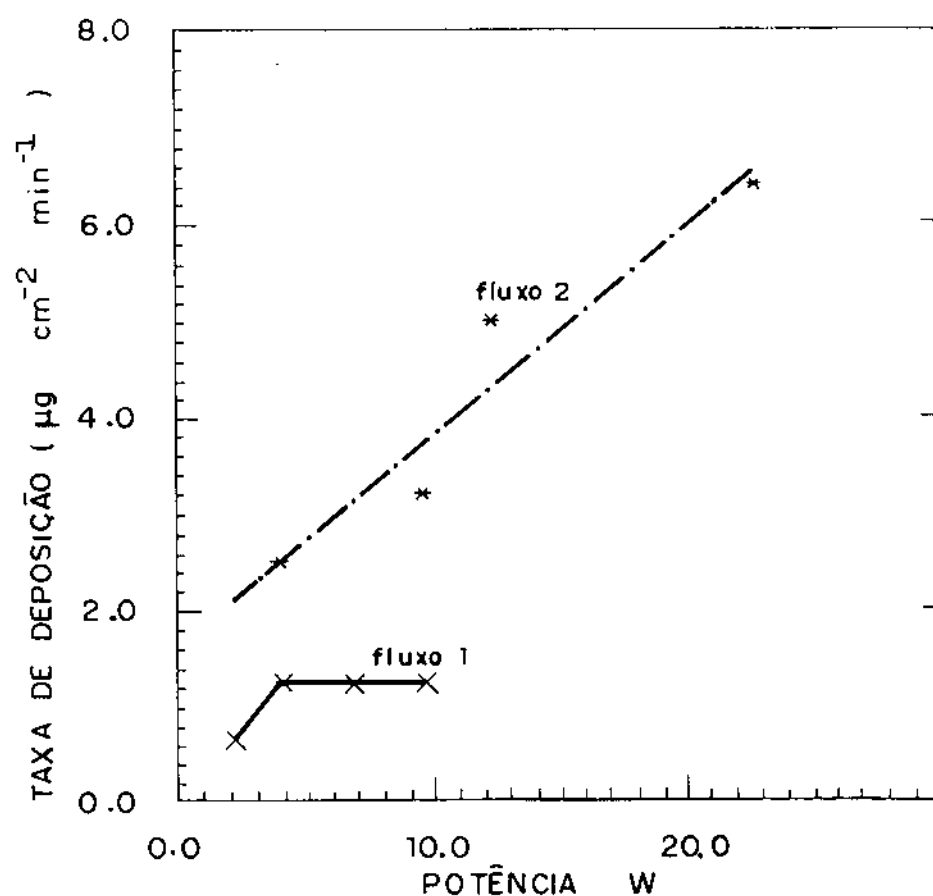


Fig. 10. Taxa de deposição do C_2H_2 polimerizado a plasma em função da potência da descarga DC para dois fluxos: fluxo 1 = $2.25 \text{ cm}^3\text{N/min}$ e fluxo 2 = $4.3 \text{ cm}^3\text{N/min}$.

notado que, quando o fluxo é pequeno, a taxa de deposição também será pequena. O aumento da potência não implicará em aumento na taxa de polimerização, pois a maioria das moléculas do monômero estão sendo polimerizadas. A saturação indicada para o fluxo 1 da Fig. 10 parece confirmar esta observação.

A taxa de deposição em função da pressão do gás é mostrada na Fig. 11. A variação da pressão do gás, foi obtida

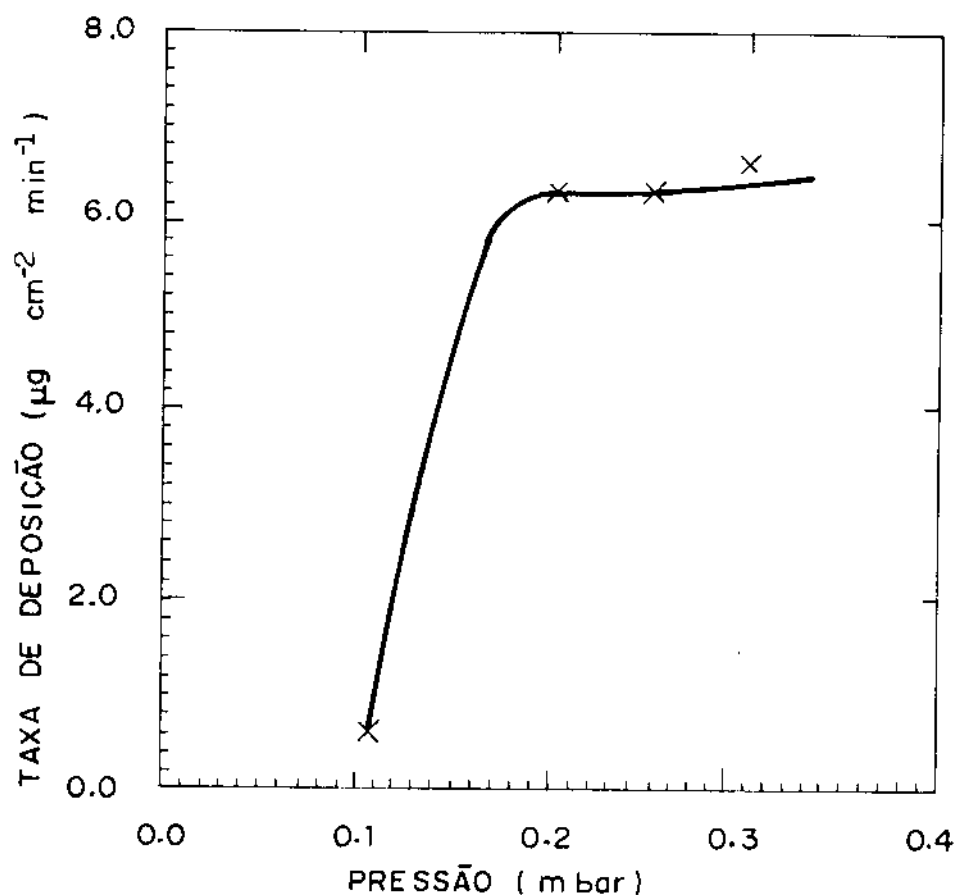


Fig. 11. Taxa de deposição do C_2H_2 polimerizado em função da pressão, parcial para o sistema DC. Fluxo = $2.25 \text{ cm}^3/\text{min}$, Potência = 22 W.

controlando-se a abertura da válvula da bomba mecânica. A taxa de deposição cresce rapidamente com a pressão e depois alcança um patamar. Este comportamento de "saturação" está provavelmente ligado ao pequeno livre caminho médio das moléculas e espécies reativas na região do patamar. Supõe-se que uma fração considerável das espécies reativas na região próxima ao substrato, e que poderiam contribuir para a formação do filme,

são arrastadas para outras regiões devido ao alto fluxo de C_2H_2 para pressões maiores que 0.2 mbar. Resultados semelhantes foram observados na polimerização do cloreto de vinila [34].

Estes resultados, permitem definir uma faixa de valores de pressão e fluxo do monômero onde a taxa de deposição seja maior. Devemos salientar que os resultados mostrados têm validade restrita para sistemas semelhantes, como já foi comentado no capítulo I. A polimerização de um monômero depende, entre outros fatores, da geometria do sistema e das condições experimentais. Pode ser observado que a taxa de deposição do sistema RF é maior que para o sistema DC.

No sistema RF o campo cambia de direção de acordo à frequência, aumentando o caminho dos elétrons e íons pela região do plasma, favorecendo a ionização e fragmentação do gás orgânico.

3.2. Propriedades dos Filmes

3.2.1. Composição.

As composições de alguns polímeros a plasma, obtidos no sistema de descarga RF, foram determinadas através do método de análise C H N. Duas amostras de polímero obtidas a partir de C_2H_2 e C_6H_6 foram analisadas por esta técnica e os resultados são apresentados na tabela I.

TABELA I

Material de partida	Elemento (% massa)		
	C	H	N
ACETILENO	72.44	5.98	1.87
BENZENO	76.43	6.45	2.30

Em ambos os casos, a soma não atinge 100%. Assim, devemos supor a existência de outra substância fazendo parte do polímero. De acordo com os resultados de uma cromatografia de gás realizada no C_2H_2 , os contaminantes deste monômero são: água, acetona e nitrogênio.

Supondo que a substância que falta para completar 100 % na análise química seja o oxigênio, podemos dizer que a fórmula empírica do filme de C_2H_2 polimerizado é $C_2H_{1.98}N_{0.04}O_{0.4}$ e para o benzeno polimerizado é $C_2H_2N_{0.15}O_{0.88}$.

A hipótese de que os filmes contenham oxigênio é razoável, uma vez que é normal a incorporação de água nos mesmos. Nos sistemas de vácuo, a água está presente nas paredes

internas do sistema. Esta água desorve facilmente pela ação do plasma, contribuindo para a contaminação do filme. A presença de água pode ser também explicada pelo fato dos polímeros a plasma serem materiais higroscópicos.

Por outro lado, segundo observações de Yasuda et alii [21], os polímeros recém depositados apresentam radicais livres em densidades que dependem basicamente do monômero empregado. No C_2H_2 polimerizado a plasma (que chamaremos $C_2H_2(P)$) essas densidades são particularmente elevadas [35]. É possível, portanto, que as amostras do filme estivessem contaminadas também por oxigênio do ar, que teria reagido com os radicais livres do polímero. De maneira análoga pode-se explicar a presença do nitrogênio revelada pela análise.

Para fins de comparação, a mesma análise deveria ser aplicada nos polímeros obtidos por descarga DC. Entretanto, a taxa de deposição para este equipamento é muito mais baixa, dificultando a obtenção de um filme com massa suficiente para a análise ($\geq 50 \mu g$).

3.2.2. Estrutura dos polímeros

Para estudar a estrutura dos polímeros obtidos, uma série de filmes preparados no sistema de descarga RF e DC foram crescidos sobre NaCl e KBr afim de se obter seu espectro infravermelho. As Figs. 12 e 13 mostram o espectro de transmissão infravermelha do $C_2H_2(P)$, $C_2H_6(P)$, $C_2H_8(P)$ e $C_6H_6(P)$ obtidos empregando uma descarga de RF.

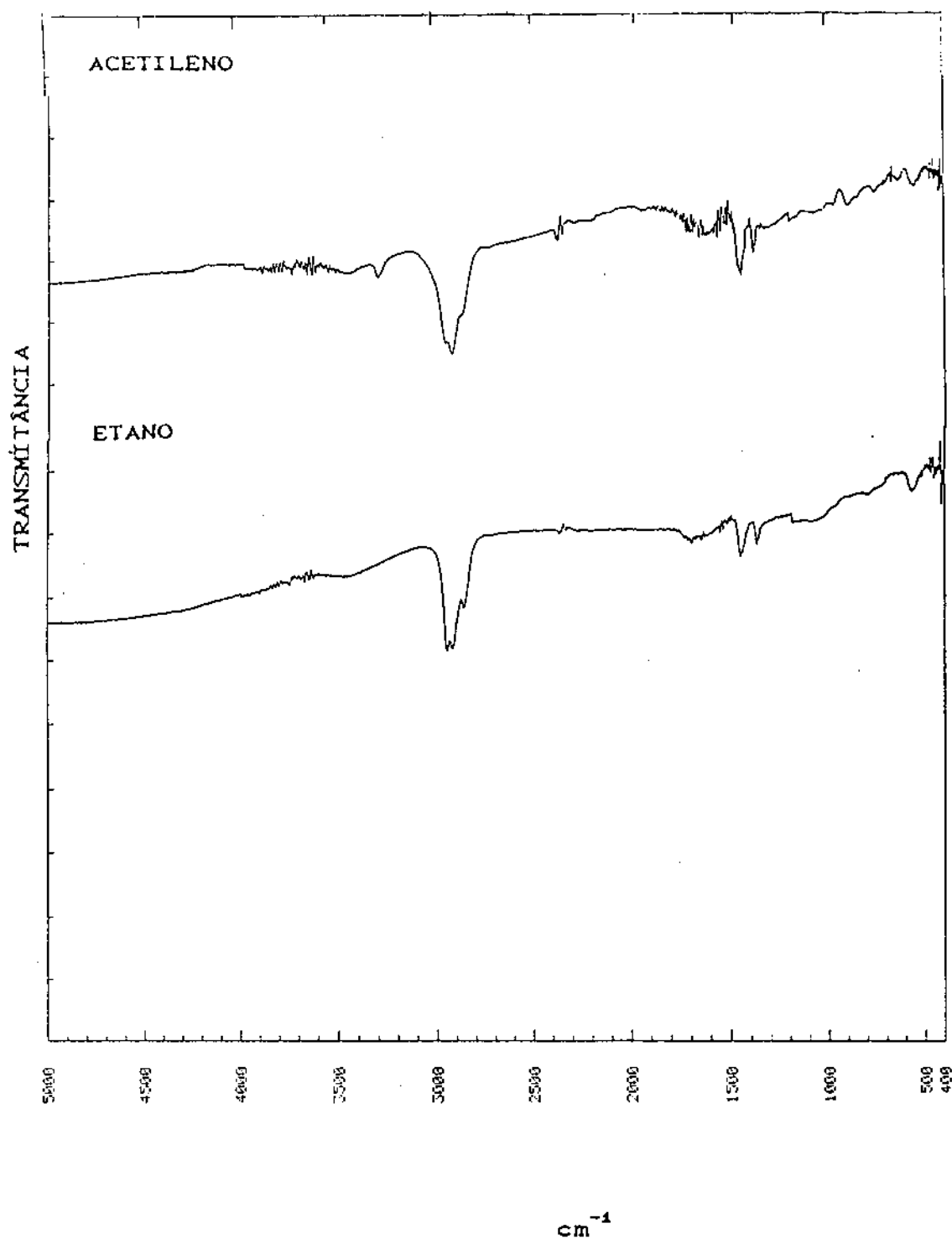


Fig. 12. Espectro Infravermelho do $C_2H_2(P)$, e do $C_2H_6(P)$, obtidos por uma descarga de 13 W numa pressão de 0.2 mbar

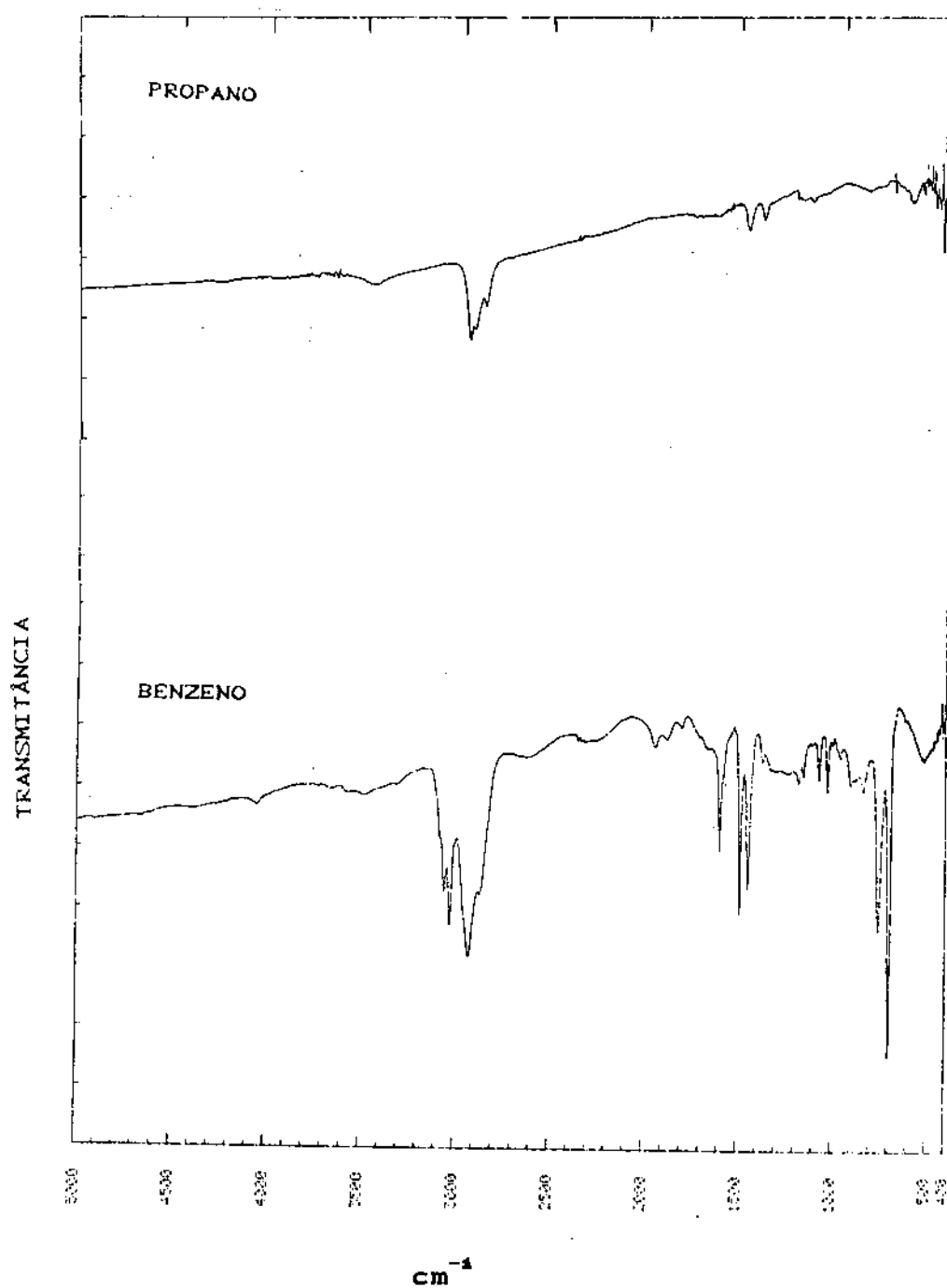


Fig. 13. Espectro Infravermelho do $C_3H_3(P)$, e do $C_6H_6(P)$, obtidos por uma descarga RF de 13 W numa pressão de 0.2 mbar

A tabela II mostra as bandas de absorção mais importantes classificadas de acordo ao seu modo de vibração [36].

TABELA II
CLASSIFICAÇÃO DAS BANDAS DE ABSORÇÃO INFRAVERMELHO PARA
 C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 e C_3H_6

C_2H_2	C_2H_4	C_3H_4	C_3H_6	Identificação
	3460 (m)	3460 (m)		Esticamento O-H (água)
3304 (m)				Esticamento C-H em $\equiv$ C-H
			3056 (i) 3024 (i)	} Esticamento C-H em =C-H (aromático)
2950 (i)	2954 (i)	2954 (i)		Esticamento C-H em CH_3
2924 (i)	2924 (i)	2926 (i)	2926 (i)	Esticamento C-H em CH_2
2870 (i)	2870 (i)	2870 (i)	2868 (m)	Esticamento C-H em CH_3
	1709(mf)	1709(mf)		Esticamento C=O
1617 (f)	1610(mf)	1610(mf)		} Esticamento C=C em =C-H (CIS)
			1599 (f) 1492	} Esticamento C=C Vibrações esqueléticas no plano em =C-H
1448 (m)	1454 (f)	1458 (f)	1450 (f)	Deformação CH em C- CH_3 bending assimétrico
1420 (m)				Deformação CH_2 no plano
1375 (m)	1376 (f)	1376 (m)	1374(mf)	- CH_3 Bending Simétrico
			1074 (m)	C=C (benzênico)
			1029 (m)	C=C (alifático)
975 (f)				Deformação CH fora do plano do $CH=CH_2$
			907 (f)	} Deformação C-H fora do plano. 1 átomo
			838 (f)	} de H livre adjacente
			755 (i)	} Deformação C-H fora do plano. 5 átomos
			699 (i)	} de H livres adjacentes

(i) intenso, (m) médio, (f) fraco e (mf) muito fraco

O esticamento C-H no grupo CH_3 (representado pelas bandas de absorção 2950 cm^{-1} e 2870 cm^{-1}) e a deformação assimétrica (1454 cm^{-1} e 1376 cm^{-1}) esta presente nos três polímeros de C_2H_2 , C_2H_6 e C_9H_8 . O esticamento C-H no grupo CH_2 (evidenciado através das bandas de absorção 2926 cm^{-1} e 2853 cm^{-1}) está parcialmente presente nestes tres polímeros pois o 2853 cm^{-1} não aparece ou pode estar superposto com o pico 2954 cm^{-1} do esticamento C-H do grupo CH_3 . O polímero de benzeno será considerado em separado, pois como é evidente da Fig. 13, apresenta particularidades que o diferenciam dos demais.

O C_2H_2 (P) apresenta uma banda de absorção em 3304 cm^{-1} que foi caracterizada como esticamento C-H no grupo $\equiv\text{C-H}$. Este grupo terminal está de acordo com o material de partida ($\text{H-C}\equiv\text{C-H}$) e é o primeiro passo para um padrão do C_2H_2 (P). Também aparece o enlace duplo do $\text{C}=\text{C}$ uma banda de absorção em 1617 cm^{-1} (esticamento da ligação dupla $\text{C}=\text{C}$).

O C_2H_6 (P) e o C_9H_8 (P) apresentam uma banda de absorção correspondente ao esticamento da ligação O-H (3640 cm^{-1}) devida à água incorporada no filme, conforme já discutido.

Todos os picos do C_9H_8 (P) coincidem em posição com os do C_2H_6 (P). Tanto C_2H_6 (P) quanto C_9H_8 (P) tem água incorporada e mostram o esticamento da ligação $\text{C}=\text{O}$ em 1709 cm^{-1} . Esta semelhança de estruturas, vai ficar em evidência nos estudos das propriedades ópticas destes polímeros, a ser mostrado logo a seguir.

No C_9H_8 (P), uma estrutura tipo aromática pode ser

bem reconhecida pela presença do esticamento da ligação C-H no grupo =C-H perto de 3030 cm^{-1} e pelas bandas de absorção na região $1600 - 1500\text{ cm}^{-1}$, da ligação C=C. Estes conjuntos de bandas de absorção estão situados em (3056 , 3024 , e 1599 cm^{-1}). Uma vez estabelecida a presença de anéis aromáticos no polímero, isto será confirmado mais uma vez, com a banda de absorção do C=C (vibração esquelética no plano) em 1492 cm^{-1} e em 1074 cm^{-1} (anel benzenico). Outro registro importante da presença de anéis aromáticos no polímero são as duas bandas de absorção em 755 cm^{-1} e 699 cm^{-1} , denominados como deformações C-H fora do plano com 5 átomos de H adjacentes e as bandas de absorção em 907 cm^{-1} e 837 cm^{-1} (deformações C-H fora do plano com 1 átomo de H livre). Os grupos CH_3 e CH_2 estão também presentes, assim como nos outros três polímeros, pelo conjunto de bandas de absorção 2926 e 2868 cm^{-1} (esticamento C-H) e 1450 e 1374 cm^{-1} (deformação assimétrica). Em 1029 cm^{-1} (alifático) e em 982 cm^{-1} (esticamento C=C no grupo =C-H, TRANS) outras estruturas aromáticas são também detetadas. A presença de oxigênio neste polímero se manifesta através da larga banda de absorção em 2628 caracterizada como esticamento O-H.

Devemos ressaltar que o espectro infravermelho do benzeno polimerizado quando comparado com o espectro do benzeno líquido, obtido na literatura[37], mantém as bandas de absorção mais importantes deste último. Além destas, o C_6H_6 (P) tem outras bandas de absorção, características dos polímeros a plasma em geral e do C_6H_6 (P) em particular.

Como pode ser observado, existem vários grupos fun-

cionais em comum em todos os polímeros estudados. As diferenças maiores estão entre o polímero a plasma do benzeno e o restante, pois existe evidência de que este mantém, de algum modo, uma parte de sua estrutura aromática. As outras diferenças estão nos conteúdos de água e oxigênio em cada polímero.

A espectroscopia de absorção infravermelha por si só não é suficiente para caracterizar completamente a estrutura química dos polímeros. Técnicas complementares, como ressonância magnética nuclear (NMR) e espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) são frequentemente utilizadas para completar a caracterização.

Observando com detalhe os espectros das Figs. 12 e 13 e a tabela II, vemos que o espectro de bandas do C_6H_6 (P) se distingue dos demais, pela presença das bandas características dos anéis benzênicos nas diferentes configurações. O espectro do C_2H_2 (P), possui uma banda característica da ligação $\equiv C-H$ que o diferencia dos demais. As posições das bandas do C_3H_8 (P) coincidem com as do C_2H_6 (P).

Outra caracterização infravermelho para o acetileno polimerizado foi publicada [38] e a número e posição dos picos não coincide totalmente com nossa caracterização. Isto parece reforçar as afirmações sobre a forte dependência entre as propriedades dos polímeros a plasma e as condições de deposição. Como dado ilustrativo, podemos informar que no mesmo sistema utilizado para a obtenção dos polímeros a plasma, com o mesmo gás acetileno e com condições de deposição diferentes, foram feitos, em outras ocasiões, o mesmo conjunto de ^{análises} polímeros a

plasma e estudados seus espectros infravermelhos. O resultado de tal caracterização mostrou o mesmo número de bandas de absorção e na mesma posição que as apresentadas nesta tese.

3.2.3. Propriedades Ópticas

Medidas das propriedades ópticas na região UV - VIS - IR podem conduzir a um melhor entendimento da estrutura e propriedades eletrônicas de filmes orgânicos. Com esta finalidade, alguns filmes foram obtidos em descargas de RF em C_2H_2 , C_2H_4 e C_2H_6 . A potência da descarga (13 W) e a pressão do gás (0.2 mbar) foram as mesmas em todas as deposições.

3.2.3.1. Transmissão na região Ultravioleta - Visível.

A transmitância dos filmes entre 53000 e 3000 cm^{-1} (0.19 a 3.3 μm) é mostrada na Fig. 14. O trecho ondulado na região de alta transmitância dos espectros é devido à interferência luminosa produzida pelo filme. As absorções em 3400 cm^{-1} (forte) e 4800 cm^{-1} (fraca) são devidas ao substrato (filme e água respectivamente). Os diferentes valores da transmitância para um mesmo número de onda são atribuídos à diferenças entre os materiais e as espessuras dos filmes.

Uma característica comum aos três materiais é sua forte absorção na região UV do espectro. O comportamento das curvas corrobora as cores apresentadas pelos filmes à luz ambiente. O filme de C_2H_2 polimerizado tem coloração marron avermelhada enquanto os demais tem cor amarelada. A alta transparência na região visível do espectro (observada principalmente para etano e propano polimerizados) combinada com a acentuada absorção para pequenos comprimentos de onda sugere

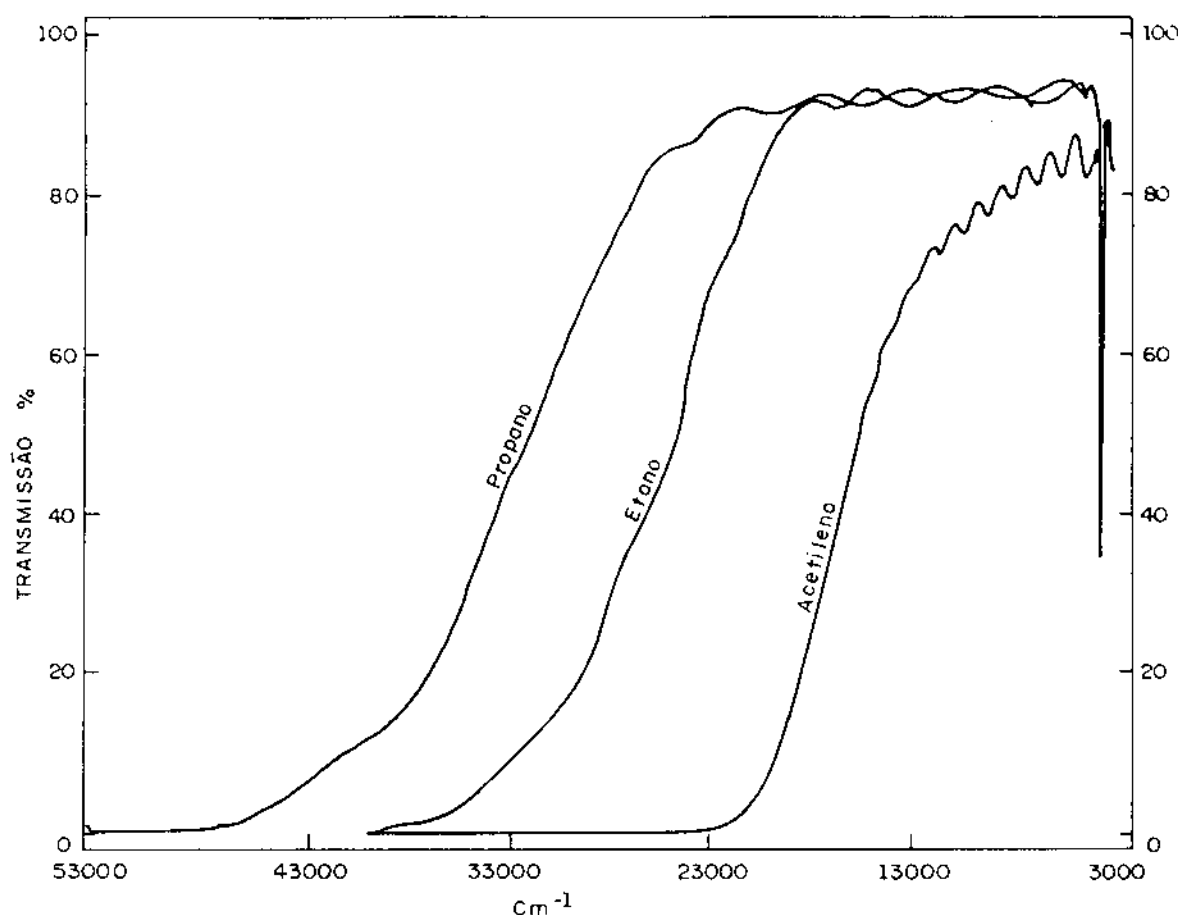


Fig. 14. Espectro de Transmissão de filmes de polímeros obtidos em descargas RF (13 W e $p = 0.2$ mbar).

possíveis aplicações desses filmes como filtros bloqueadores de radiação UV. Conforme será visto na próxima seção, acetileno polimerizado tem, para qualquer comprimento de onda entre 0.19 e 3.3 μm , um coeficiente de absorção α maior que o etano e propano polimerizado. Portanto, através de plasmas de misturas de acetileno e etano (ou propano) parece possível obter filmes com uma margem de absorção numa posição pré-determinada do espectro, conforme a proporção dos dois gases.

3.2.3.2. Constantes Ópticas

O índice de refração, n , e o coeficiente de extinção, k , foram calculados por um programa de computador [39], utilizando-se os espectros UV - Visível da Fig. 14. Para a determinação de n , as franjas de interferência dos espectros foram ampliadas, operando-se o espectrofotômetro numa escala de sensibilidade mais elevada. Uma ampliação típica é mostrada na Fig. 15 para o C_2H_2 polimerizado.

O cálculo de k foi feito para a região de forte absorção dos filmes. Os valores de transmitância, muito baixos nos comprimentos de onda menores foram então determinados utilizando os espectros de absorção, obtidos no mesmo espectrofotômetro.

As curvas de dispersão n vs E , onde E é a energia dos fótons, e as curvas de k vs E para as amostras estudadas são dadas nas Figs. 16 e 17. Estas curvas tem o comportamento normalmente esperado para polímeros a plasma [38]: n e k aumentam com o aumento da energia do fóton.

Alguns aspectos interessantes podem ser notados nas Figs. 16 e 17. Em primeiro lugar, as curvas n vs E e k vs E para $C_2H_6(P)$ e $C_3H_8(P)$ praticamente se confundem. Isto é uma forte indicação de que o material dos dois filmes é o mesmo, embora produzidos a partir de monômeros distintos. Outro aspecto relevante está nas diferenças dos índices de refração entre $C_2H_2(P)$ e os outros dois filmes. Os valores de n e k são, para qualquer valor de E , maiores em $C_2H_2(P)$.

Embora as análises por espectroscopia infravermelha

(ver seção 3.2.2) tivessem mostrado que todos os filmes tem

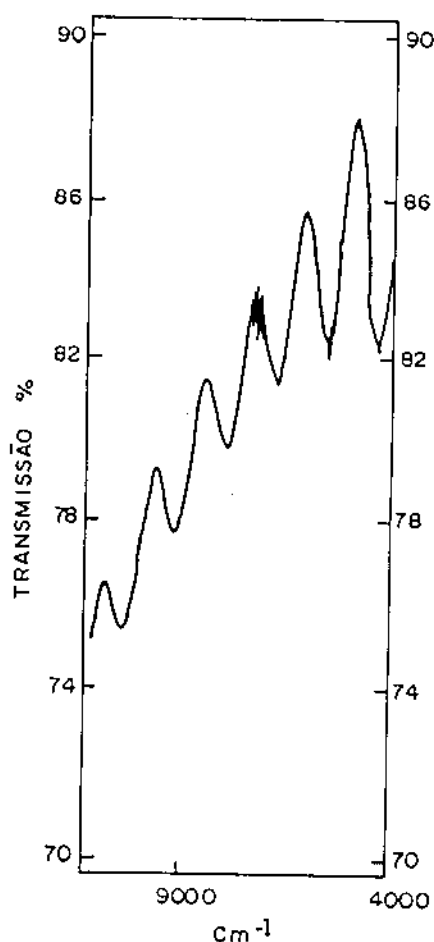


Fig. 15. Espectro de transmitância para um filme de C_2H_2 polimerizado na faixa de transmitância entre 0.7 e 0.9.

diversos grupos funcionais em comum, os dados para n e para k evidenciam as profundas diferenças estruturais entre C_2H_2 (P) e os outros dois polímeros.

Em face da diferença entre os índices de refração desses materiais, parece razoável supor que a partir de polímeros de misturas de C_2H_2 e C_2H_6 (ou C_3H_8), filmes com valores de n entre o do C_2H_2 (P) e o do C_2H_6 (P) possam ser

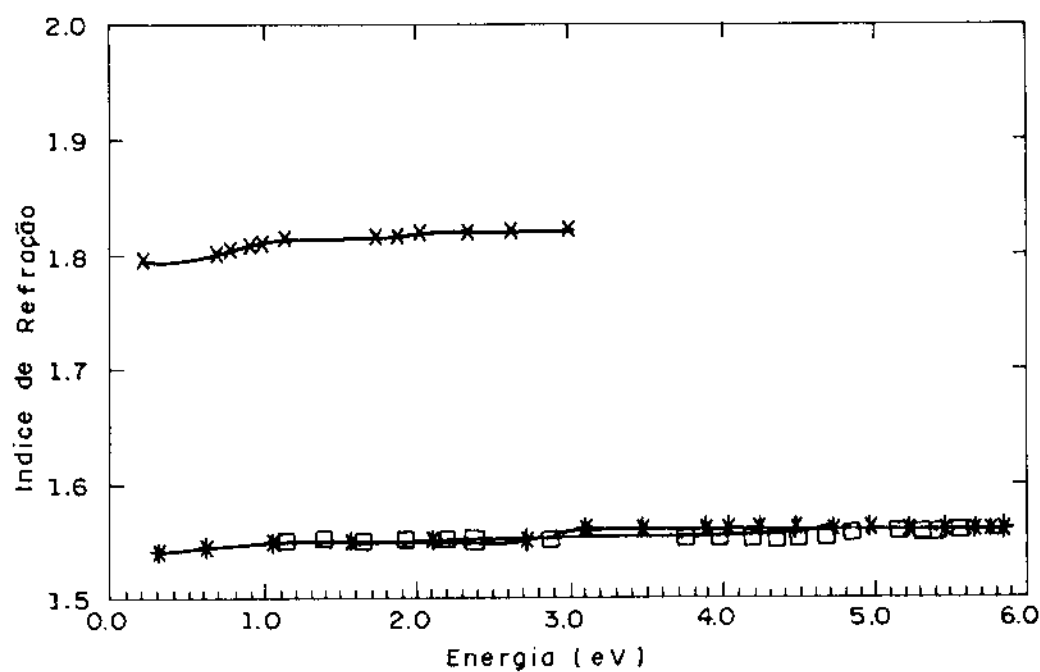


Fig. 16. Curvas de dispersão para $C_2H_2(P)$ (X), $C_2H_6(P)$ (*) e $C_3H_8(P)$ (■).

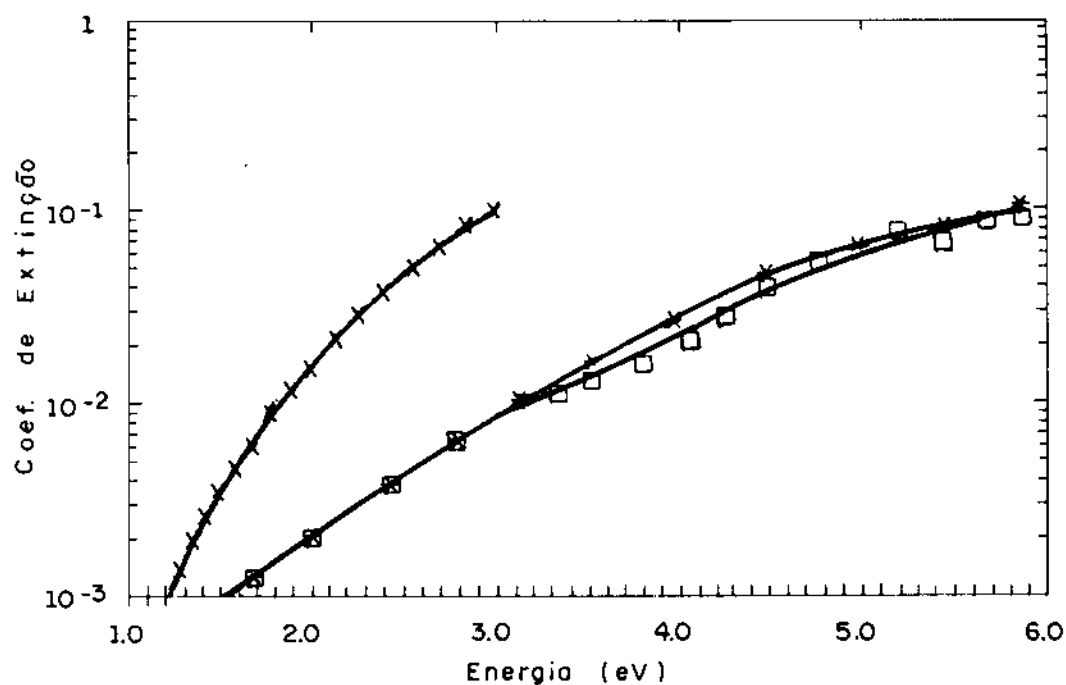


Fig. 17. Dependência do coeficiente de extinção em função da energia do fóton para os filmes de $C_2H_2(P)$ (X), $C_2H_6(P)$ (*) e $C_3H_8(P)$ (■).

obtidos. Controlando-se a proporção dos dois gases na descarga poder-se-á então obter películas com um índice de refração controlado.

3.3.3.3. Absorção Óptica

Um parâmetro muito usado para comparar ópticamente filmes amorfos é o coeficiente de absorção, definido como:

$$\alpha = \frac{4 \pi k}{\lambda} \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação e k é o coeficiente de extinção. A Fig. 18 mostra os coeficientes de absorção para C_2H_2 (P), C_2H_6 (P) e C_3H_8 (P) em função da energia do fóton. Os dados mais uma vez evidenciam a semelhança estrutural entre C_2H_6 (P) e C_3H_8 (P) bem como a diferença entre estes e C_2H_2 (P).

Observa-se na Fig. 18 que as absorções dos filmes diminuem fortemente com o aumento do comprimento de onda. Para o C_2H_2 (P) a absorção é extremadamente baixa na faixa entre $1 \mu m$ e $0.7 \mu m$ (e.g. $\alpha = 105 \text{ cm}^{-1}$ para $\lambda = 1.0 \mu m$). Os outros dois polímeros exibem absorções consideravelmente menores nesta mesma faixa, chegando a $\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$ para $\lambda = 0.8 \mu m$. A excelente transparência para os valores mais altos de λ torna nossos filmes muito promissores em aplicações como camadas anti-refletoras para a região infra-vermelha próxima.

Dischler et al [40] produziram filmes de carbono

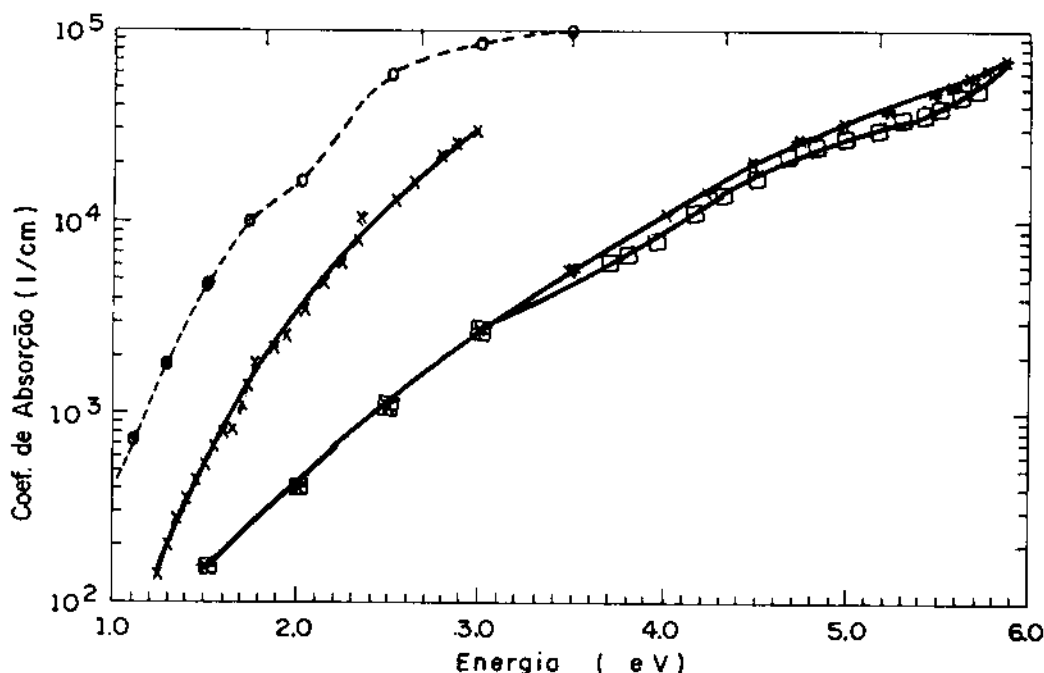


Fig. 18. Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para os filmes de $C_2H_2(P)$ (X), $C_2H_4(P)$ (*) e $C_2H_6(P)$ (■). A linha tracejada (●), representa a absorção de um filme de carbono amorfo hidrogenado [40].

amorfo hidrogenado cuja transparência para o infravermelho próximo foi dada como excelente. A curva α vs E para o filme de menor absorção por eles obtido está, em parte, representado na Fig. 18. Comparando os valores de α para nossos filmes com os respectivos valores de α para o filme de carbono amorfo hidrogenado, observamos que para qualquer valor de E os nossos filmes tem uma absorção menor.

A absorção de um filme pode também ser descrita em termos da constante dielétrica complexa [28]:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \quad (2)$$

onde $\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3)$

$$\epsilon_2 = 2 n k \quad (4)$$

As propriedades ópticas do carbono amorfo hidrogenado são frequentemente estudadas [38, 40 - 44], como nos semicondutores amorfos, segundo o modelo de excitação de um elétron [45]. Como os nossos filmes são em realidade filmes de carbono amorfo hidrogenado, com alto teor de hidrogênio, iremos aplicar neles o mesmo modelo.

A parte imaginária da constante dielétrica, ϵ_2 , no modelo de excitação de um elétron, é um parâmetro óptico de grande importância, pois relaciona as propriedades ópticas com a estrutura eletrônica das bandas.

A contribuição eletrônica para ϵ_2 é proporcional à soma de todas as transições ópticas entre estados ocupados na banda de valência e estados não ocupados na banda de condução. ϵ_2 pode então ser expresso em termos da convolução da densidade de estados de valência e de condução, separados entre si pela energia $\hbar\omega$:

$$\omega^2 \epsilon_2(\omega) = A \int_0^{\hbar\omega} g_c(E) g_v(E - \hbar\omega) d\omega \quad (5)$$

onde ω é a frequência, A é uma constante e $g_c(E)$ e $g_v(E - \hbar\omega)$ são as densidades de estados na banda de condução e de valência respectivamente.

Os gráficos de ϵ_2 vs E para os filmes de C_2H_2 (P), C_2H_6 (P) e C_8H_8 (P) são dados na Fig. 19. Os valores de ϵ_2 foram calculados pela equação (4) usando os gráficos das Figs. 16 e 17. Também são mostrados na Fig. 19 as curvas de $\epsilon_2(E)$

para grafite cristalino, obtida por Taft e Phillips [46], e para um filme de carbono amorfo hidrogenado com baixo teor de hidrogênio, obtida por Smith [44]. Observa-se que o comportamento de ϵ_2 com E de nossos filmes se aproxima muito mais daquele do filme de carbono amorfo hidrogenado. Isto é devido, muito provavelmente, à falta de "long range order" dos filmes de polímero, a semelhança dos filmes de carbono amorfo hidrogenado.

Conforme observado por outros investigadores [38,43-44], os gráficos de $\epsilon_2(E)$, para filmes de carbono amorfo hidrogenado, apresentam máximos tão mais pronunciados quanto menor o conteúdo de hidrogênio no filme. O valor máximo de ϵ_2 , $\epsilon_{2\text{ max}}$, diminui com o conteúdo de hidrogênio. Para altos conteúdos de hidrogênio, o máximo desaparece e as curvas de $\epsilon_2(E)$ tendem a ter a forma daquelas dos polímeros.

A Fig. 20 mostra a dependência de $E\epsilon^{1/2}$ vs E para os três polímeros. Nenhum dos conjuntos de dados experimentais para os três filmes pôde ser ajustado por uma linha reta. Isto contrasta com o comportamento frequentemente observado nos semicondutores amorfos [47] e em carbono amorfo hidrogenado [38, 42-44,48] para os quais $E\epsilon^{1/2}$ depende linearmente de E, de acordo ao modelo de Tauc [49]. Neste modelo, a densidade de estados, tanto na banda de valência quanto na banda de condução, depende da raiz quadrada da energia E. Isso leva, de acordo com a equação (5), à seguinte expressão:

$$\omega \epsilon_2^{1/2} = B (E_0 - E) \quad (6)$$

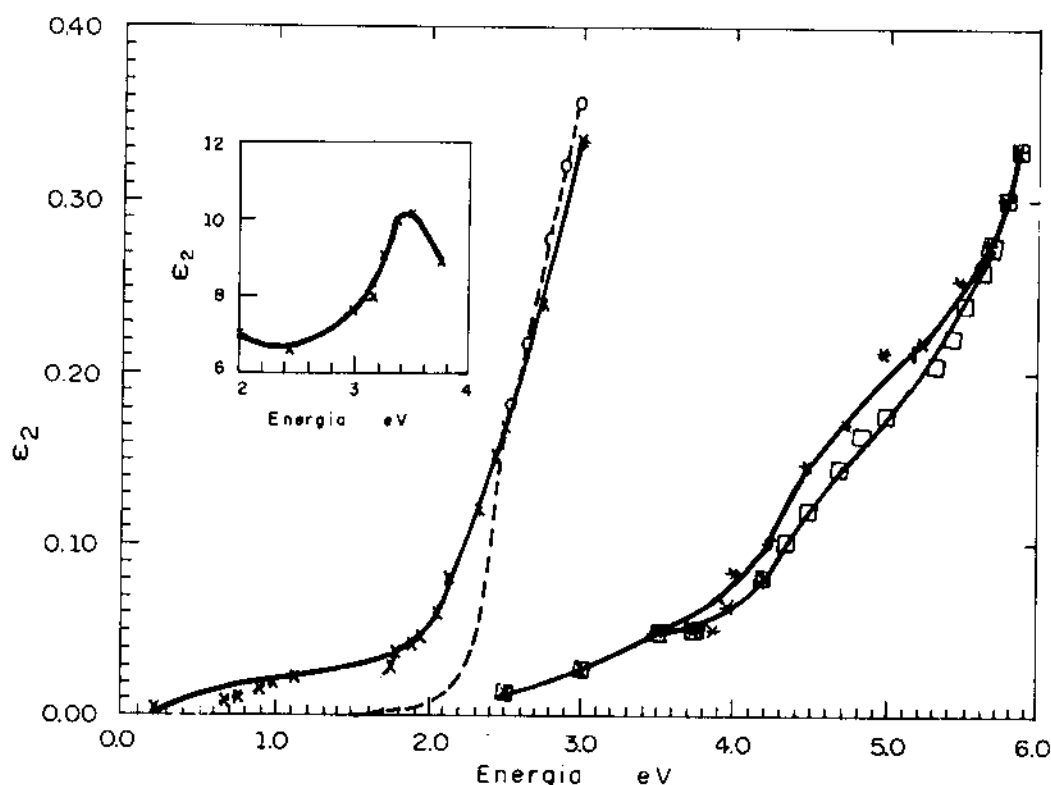


Fig. 19. Parte imaginária da constante dielétrica em função da energia do fóton para os filmes de $C_2H_2(P)$ (x), $C_2H_4(P)$ (*) e $C_2H_6(P)$ (■). As linhas tracejada corresponde ao carbono amorfo hidrogenado [44] e em destaque o grafite cristalino [38].

sendo $E = \hbar\omega$, B e E_0 constantes. Quando o modelo de Tauc se aplica, definimos o parâmetro E_0 como sendo o gap óptico do material. E_0 é um parâmetro útil para caracterizar a absorção óptica. Como o modelo de Tauc não se aplica a nossos materiais ($E\epsilon^{1/2}$ não é linear com E) precisamos de outro parâmetro para caracterizar a absorção. Adotaremos como gap óptico o valor da energia do fóton, E_{04} , que corresponde à absorção $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Este procedimento foi anteriormente adotado por Freeman e Paul [50] para a caracterização da absorção de fil-

mes de silício amorfo hidrogenado. Os valores de E_{04} são dados na tabela III.

Em silício amorfo [47] e em carbono amorfo [40] observa-se que o gap óptico aumenta com o aumento do conteúdo de hidrogênio quimicamente ligado no material. Admite-se que o

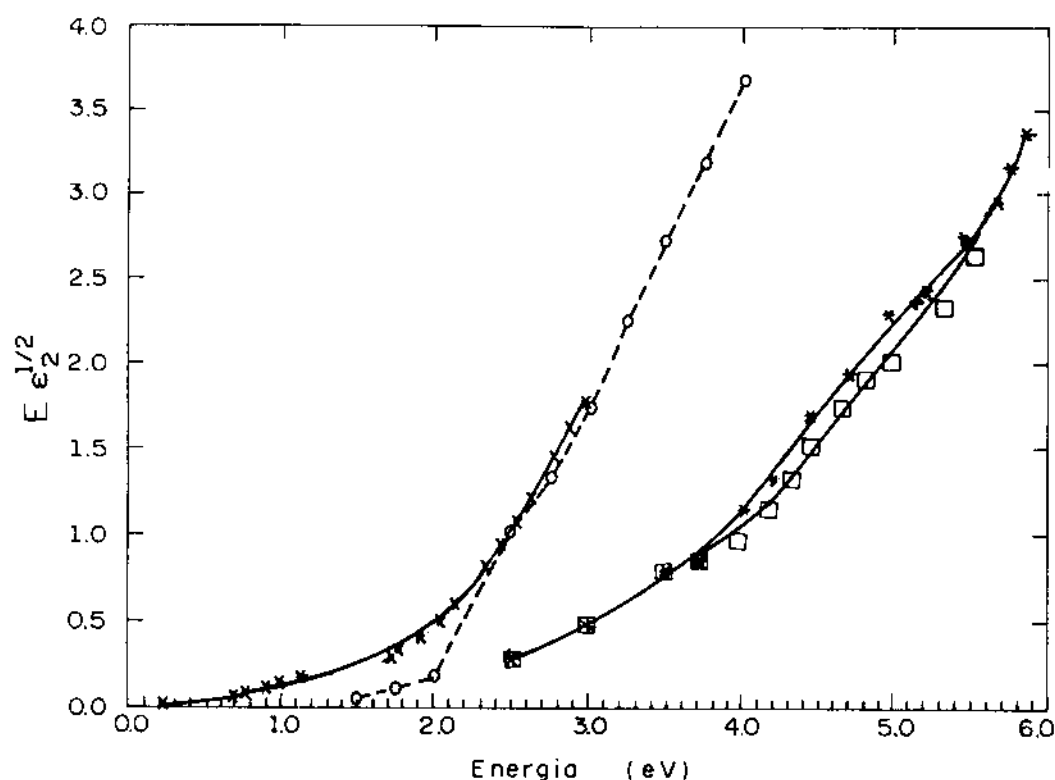


Fig. 20. $E\epsilon^2^{1/2}$ em função da energia do fóton para os filmes de $C_2H_2(P)(\times)$, $C_2H_6(P)(*)$ e $C_2H_8(P)(\blacksquare)$. A linha tracejada corresponde a um filme de carbono amorfo hidrogenado [44].

hidrogênio passive as ligações pendentes diminuindo assim a densidade de estados no gap. Este efeito poderia em princípio justificar a diferença dos valores do gap óptico entre $C_2H_2(P)$ e os outros dois polímeros. Entretanto, tem-se observado que diferenças em conteúdo de hidrogênio num mesmo mate-

rial, seja este polimerico [51] ou carbono amorfo [38], não induzem diferenças tão marcantes no índice de refração como

Tabela III
Valores do gap óptico

Material	$E_{0.4}$ (eV)
Acetileno (P)	2.3
Etano (P)	4.0
Propano (P)	4.1

aquelas observadas entre C_2H_2 (P) e os outros dois materiais. Portanto a grande diferença entre os gaps ópticos sugere fortemente a existência de estruturas polimericas distintas.

3.3. Comportamento mediante o ataque de reagentes químicos e plasmas reativos.

Para testar a resistência ao ataque químico, amostras dos polímeros obtidos a partir de C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 e C_6H_6 foram mergulhadas por mais de 72 horas em ácidos fortes (sulfúrico e clorídrico). Após o teste, as amostras foram examinadas e não exibiam nenhum sinal de desgaste ou corrosão.

Outro teste foi o ataque por plasmas de ar e de oxigênio, tanto DC quanto RF, observando-se erosão nas amostras em ambos os casos, sendo que por RF o ataque era mais intenso.

Em face destes resultados, fizemos um estudo da viabilidade de aplicação desses polímeros como possíveis "resists" para circuitos integrados e outros dispositivos miniaturizados. Os testes consistiram em

a) determinar as taxas de erosão (medidas em $\mu g/cm^2 \text{ min}$) para os quatro polímeros em função de alguns parâmetros da descarga e, b) observar o efeito da erosão por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Foi empregado o sistema de RF (Fig. 3) com plasma de oxigênio sendo que as amostras eram colocadas entre os eletrodos e perpendicularmente à entrada do gás.

A Fig. 21 mostra a velocidade de erosão, V_d , em função da potência aplicada ao plasma de oxigênio de um filme de C_2H_2 polimerizado por uma descarga RF (potência da descarga $\approx 27 \text{ W}$ numa pressão de C_2H_2 de 0.1 Torr), utilizando um fluxo de $4.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ de oxigênio numa pressão de 0.15 Torr.

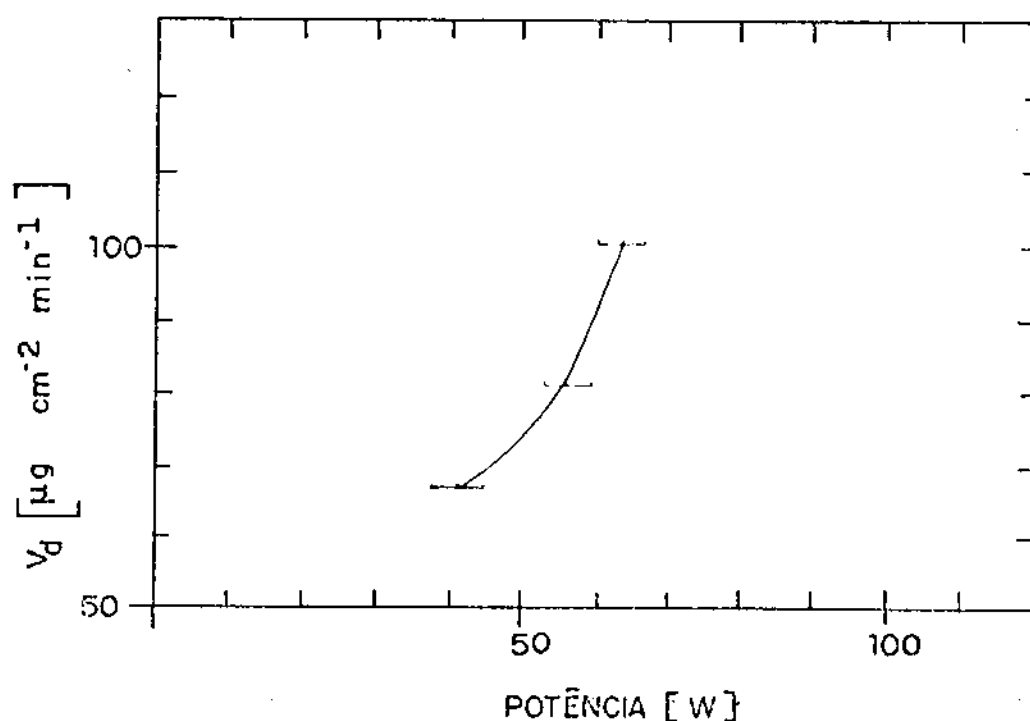


Fig. 21. Velocidade de decapagem em função da potência injetada para o polímero a plasma de C_2H_2 .

Observa-se que V_d , no intervalo de potência estudado, varia linearmente com a potência, chegando a $\approx 105 \mu\text{g/cm}^2 \text{ min}$ para a potência de 65 W. Num processo de erosão de polímeros por plasma de oxigênio admite-se que o oxigênio atômico, quimicamente muito ativo, produzido no plasma, reaja com o carbono e o hidrogênio do polímero, formando CO , CO_2 e H_2O . Evidentemente, quanto maior a potência, maior a concentração de oxigênio atômico no plasma, o que resulta numa maior taxa de erosão.

A taxa de erosão em função da pressão de oxigênio para um filme de C_2H_2 obtido por RF é dada pelo gráfico da Fig. 22. V_d cresce com a pressão, chegando a $\approx 200 \mu\text{g/cm}^2 \text{ min}$ para uma pressão de $\approx 0.2 \text{ Torr}$. No intervalo de pressão em que

foram feitas as medidas, o comportamento da curva sugere que o aumento de pressão aumenta a concentração de oxigênio reativo no plasma.

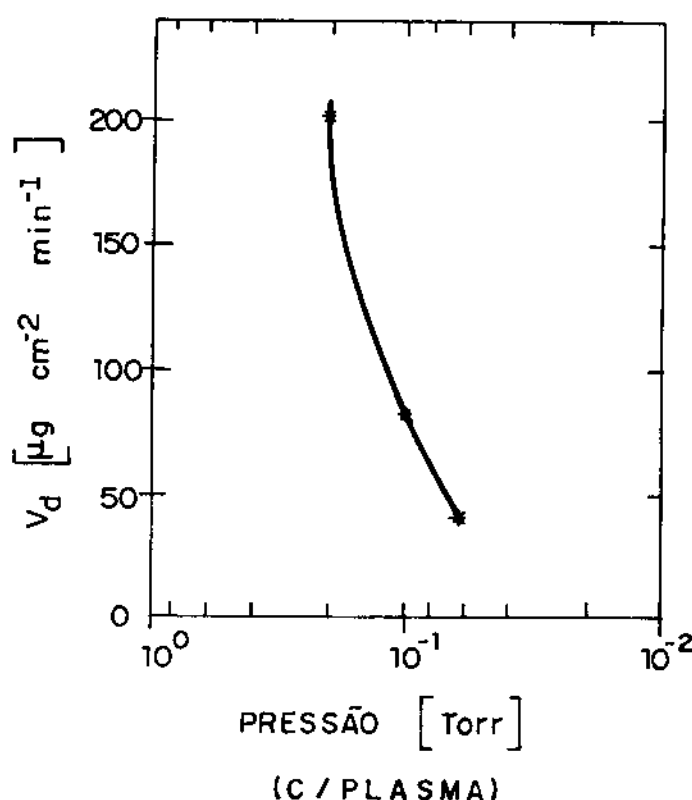


Fig. 22. Velocidade de decapagem em função da pressão de oxigênio para o polímero a plasma de C_2H_2 . $P = 62 \text{ W}$

As taxas de erosão em função do fluxo de oxigênio para C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_8 e C_6H_6 polimerizados por RF estão mostradas nos gráficos da Fig. 23. No intervalo de fluxo estudado todas as taxas situam-se entre 50 e 180 $\mu\text{g/cm}^2 \text{ min}$. A taxa de erosão do etano polimerizado até $\approx 11 \text{ cm}^3 \text{ N/min}$ predomina sobre as demais. Para fluxos $\geq 11 \text{ cm}^3 \text{ N/min}$ a taxa de erosão do benzeno polimerizado é a maior. Entre todos os polímeros, benzeno polimerizado é o que apresenta a maior variação de V_d com o fluxo. As diferenças de V_d de um polímero para outro para um

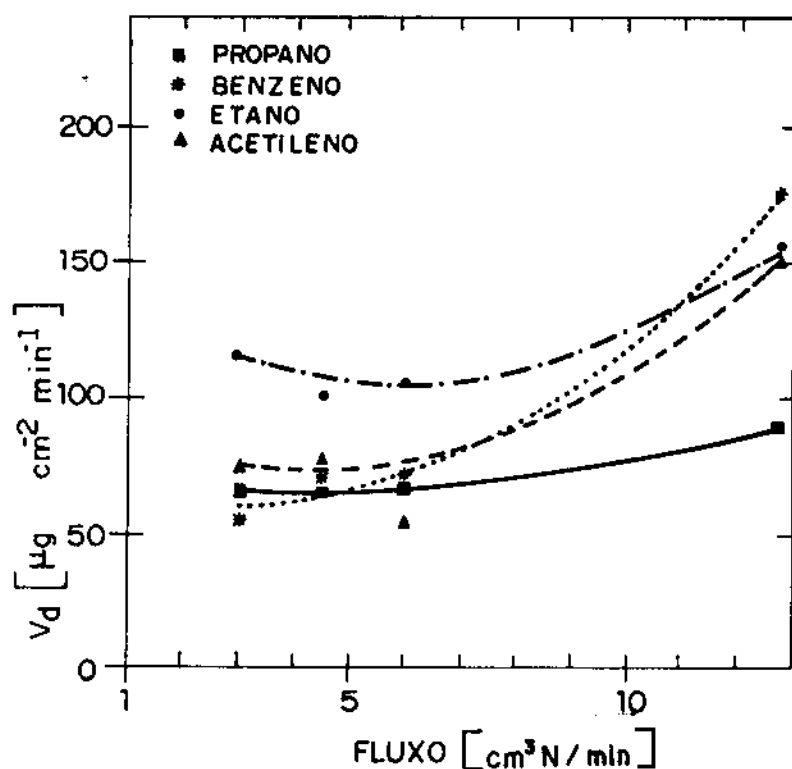


Fig. 23. Velocidade de decapagem em função do fluxo de oxigênio, para os vários polímeros estudados. $P = 39 \text{ W}$.

mesmo fluxo de oxigênio são explicadas por diferenças nas suas estruturas moleculares. É de se esperar que o grau de reticulação, seja diferente de um polímero para outro, o que, pelo menos em parte, explica as diferenças em V_d .

A Fig. 24 mostra uma micrografia de um filme de acetileno polimerizado por RF após o ataque pelos plasmas de oxigênio. Antes do ataque é depositado por evaporação térmica, um filme de alumínio sobre parte do filme de polímero, de modo a atuar como uma máscara para o processo de erosão. Da microgra-



Fig. 24. Fotografia obtida pelo microscópio de varredura em amostras de polímero decapadas pelo plasma de oxigênio.

fia da Fig. 24 podemos concluir que:

a) o plasma de oxigênio provoca a remoção completa do filme de polímero não protegido pelo filme de alumínio.

b) o filme de alumínio atua como uma eficiente máscara de proteção.

Nas fotos podemos também observar que debaixo das bordas da máscara existe também uma certa remoção de polímero, efeito que pode ser explicado pela baixa direcionalidade de incidência do oxigênio atômico que promove a erosão.

CAPITULO IV

CONCLUSÕES SOBRE OS POLÍMEROS A PLASMA

Utilizando o método de deposição por plasma, vários monômeros (acetileno, etano, propano e benzeno) foram utilizados para a obtenção de filmes finos de polímero. Dois sistemas de deposição foram utilizados, empregando plasmas DC e RF. Estes sistemas foram desenvolvidos e montados no próprio laboratório para este propósito. Para o sistema RF foram levantadas as curvas da taxa de deposição em função da pressão e fluxo do C_2H_2 . Para o sistema DC, além dessas duas curvas, foi levantada também o gráfico da taxa de deposição em função da potência da descarga.

A curva taxa de deposição em função da pressão do C_2H_2 no sistema DC apresentou uma "saturação", para pressões acima de 0.2 mbar, não acontecendo o mesmo com o sistema RF.

Em geral, para as condições utilizadas, a taxa de deposição de sistema RF é maior que para o sistema DC.

A estrutura química dos polímeros foi estudada por espectrofotometria infravermelha de transmissão. Foram identificadas algumas bandas características de cada polímero. C_6H_6 (P) e C_2H_2 (P) têm várias bandas de absorção facilmente identificáveis. O C_3H_8 (P) tem algumas bandas nas mesmas posições que as do C_2H_6 (P).

Foram estudadas as propriedades ópticas através de medidas da transmitância na região UV-VIS-IV para os filmes de C_2H_2 (P), C_2H_6 (P) e C_3H_8 (P). Todos absorvem no UV e suas

bordas de absorção diferem de um polímero para o outro. Existe também uma grande semelhança na forma das curvas de transmissão do etano e propano polimerizados, que vem ao encontro dos resultados da medição da transmitância na faixa infra-vermelho (400 cm^{-1} - 5.000 cm^{-1}). As constantes ópticas foram também determinadas. Para o C_2H_2 (P) foi encontrado um índice de refração em torno a 1.8 e para o etano e propano um valor em torno de 1.56. Nos três casos, pequenas variações desse valor foram registradas nas faixas estudadas.

Foi estudada também a absorção óptica de cada polímero, usando a parte imaginária da constante dielétrica, ϵ_2 . Os resultados são comparados com os obtidos com outros autores em grafite cristalino e em carbono amorfo hidrogenado. Podemos dizer que nossos polímeros têm absorções mais baixas que o $\alpha\text{-C:H}$ para a mesma energia do foton. Esta comparação sugeriu que o C_2H_2 (P) é muito parecido com o $\alpha\text{-C:H}$, com conteúdos de hidrogênio semelhantes.

Nestes polímeros não é possível aplicar o modelo de Tauc para a determinação do gap óptico. Determinamos o gap óptico pelo critério adotado por Freeman e Paul obtendo-se para o C_2H_2 (P) 1.8 eV e para C_2H_6 (P) e C_3H_8 (P) ≈ 4.1 eV.

Uma característica interessante destes polímeros é sua grande resistência a ataques químicos de ácidos e bases fortes.

Os quatro tipos de polímero utilizados foram submetidos a plasmas RF de oxigênio, sendo medidas as taxas de erosão em função da potência aplicada, pressão e fluxo do monômero.

Para o acetileno a taxas de erosão chegaram a 200 ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$). Um estudo comparativo mostrou que as taxas de erosão nos quatro polímeros são comparáveis e oscilam entre 60 e 170 ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$). Ficou evidente a viabilidade do procedimento de polimerização a plasma dos monômeros estudados para a produção de "resists" de alta definição para micro-eletrônica.

SEGUNDA PARTE. FILMES COMPÓSITOS DE ACETILENO POLIMERIZADO
COM METAIS (NIQUEL, PRATA E OURO).

CAPÍTULO V

PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DOS FILMES COMPÓSITOS

Uma categoria de filmes descontínuos é constituída pelos compósitos metal - isolante, onde as partículas metálicas estão suspensas numa matriz dielétrica, geralmente um óxido, como o SiO_2 .

Antecipamos que nossos filmes compósitos são constituídos por uma distribuição de ilhas metálicas imersas numa matriz de polímero a plasma. As dimensões, a forma e a densidade volumétrica das ilhas dependem da proporção entre o polímero e o metal no filme; podem ser formadas por um aglomerado de poucos átomos ou até maiores que a espessura do filme.

Neste capítulo trataremos das teorias mais importantes sobre as propriedades ópticas e elétricas dos filmes descontínuos. Começaremos com um estudo das propriedades ópticas de filmes finos homogêneos (formados por um só material) com estrutura contínua, cujos resultados serão extendidos através das teorias desenvolvidas, para os filmes compósitos.

5.1. Propriedades Ópticas dos filmes homogêneos.

Uma das relações mais conhecidas nos estudos das pro-

priedades ópticas de filmes homogêneos contínuos é a equação (7) onde a transmitância T é uma função do comprimento de onda λ , do índice de refração n_1 , do coeficiente de extinção k_1 e da espessura d do filme [52]:

(7)

$$T = \frac{n_1}{n_2} \frac{[(1+g_1)^2 + h_1^2][(1+g_2)^2 + h_2^2]}{e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + C \cos 2\gamma_1 + D \sin 2\gamma_1}$$

onde

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$h_1 = \frac{2 n_0 k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2 - k_2^2}{(n_0 + n_1)^2 + (k_1 + k_2)^2}$$

$$h_2 = \frac{2(n_1 k_2 - n_2 k_1)}{(n_0 + n_1)^2 + (k_1 + k_2)^2}$$

$$\alpha_1 = \frac{2\pi k_1 d}{\lambda}$$

$$\gamma_1 = \frac{2\pi n_1 d}{\lambda}$$

$$A = 2(g_1 g_2 + h_1 h_2)$$

$$B = 2(g_1 h_2 - g_2 h_1)$$

$$C = 2(g_1 g_2 - h_1 h_2)$$

$$D = 2(g_1 h_2 + g_2 h_1)$$

sendo n_2 e k_2 as constantes ópticas do substrato e n_0 o índice de refração do meio: ar ou vácuo.

Mostraremos a seguir, as técnicas mais utilizadas para a determinação destas constantes.

TÉCNICA 1. A curva de transmitância de um filme homogêneo pode ser dividida em três regiões (mostradas na Fig. 25 para um filme de nitreto de silício amorfo):

a) região transparente ou de absorção fraca, onde

predominam os picos formados pelas interferências múltiplas devido ao filme

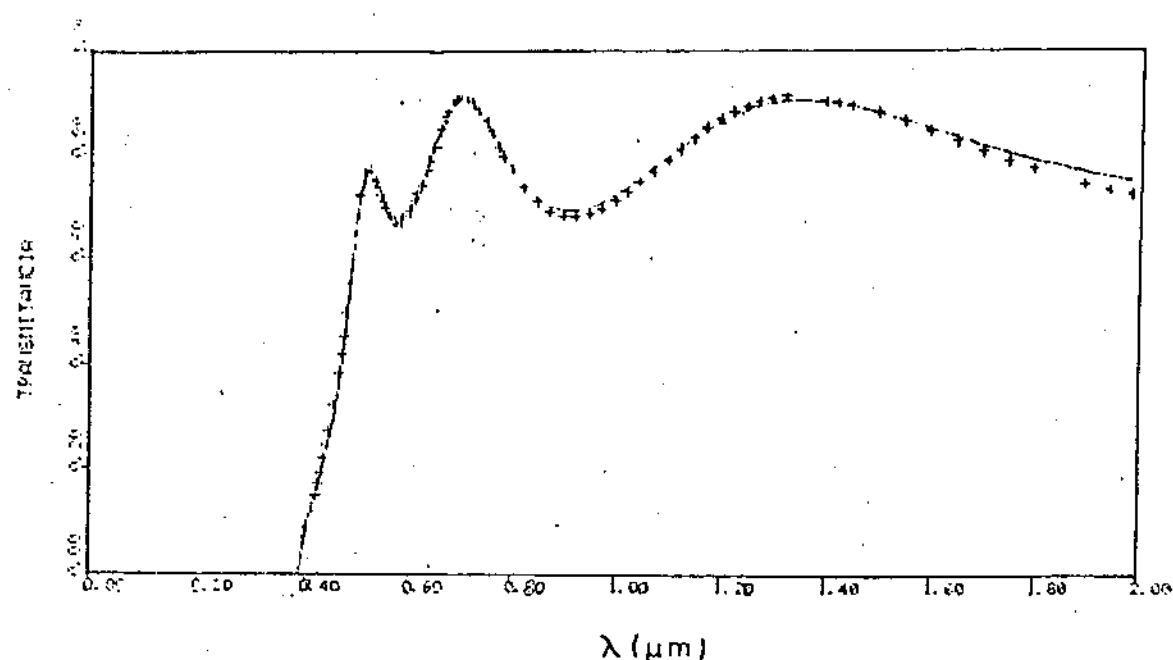


Fig. 25. Curva de transmitância típica de um filme homogêneo, para um filme amorfo de nitreto de silício.

- b) região absorvente, onde a transmitância cai rapidamente para valores baixos (próximos de zero) (região II).
- c) região intermediária, situada entre as duas anteriormente definidas (região III)

Existem diversos algoritmos de cálculo [53-54] que permitem, a partir dos valores de transmitância nas regiões I, II e III, conhecer as constantes ópticas do filme, $n_1(\lambda)$ e $k_1(\lambda)$ em toda a faixa estudada. A validade destes resultados pode ser verificada confrontando os valores de transmitância óptica obtidos através da relação (7) com os valores experi-

mentais.

TÉCNICA 2. Através de algoritmos mais complicados, usados em programas de computação, podem ser determinadas rapidamente as constantes ópticas de um filme de um único material homogêneo, partindo dos valores de transmitância em função do comprimento de onda e das posições no espectro dos picos de interferência, num processo de aproximações sucessivas [55]. A comparação gráfica entre os valores experimentais e calculados é a mais comumente utilizada para checar os resultados obtidos.

TÉCNICA 3. Dependendo dos materiais e da estrutura do filme, a curva de transmitância pode não apresentar os picos de interferência mostrados na Fig. 25, de tal forma que os métodos descritos não podem ser aplicados. Para estes casos um método mais geral deve ser empregado. Por exemplo, exprimir as constantes ópticas n e k em termos da constante dielétrica complexa $\epsilon(\lambda)$. O índice de refração complexo $m(\lambda)$ está relacionado com a constante dielétrica complexa $\epsilon(\lambda)$, pela seguinte expressão:

$$m(\lambda) = \sqrt{\epsilon(\lambda)}$$

$$m(\lambda) = n(\lambda) + i k(\lambda)$$

A constante dielétrica por sua vez sempre pode ser separada numa parte real e noutra imaginária :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \quad (8)$$

para simplificar a leitura, omitiremos a função de λ , escrevendo $\epsilon(\lambda) = \epsilon$, $n(\lambda) = n$, etc

Sustituindo m nesta última expressão, obtemos ϵ_1 e ϵ_2 em termos de n e k :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (9a)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (9b)$$

n e k podem ser explicitados em função de ϵ_1 e ϵ_2 a partir das eqs. (9a) e (9b):

$$n = \left[\frac{\epsilon_1 + \left[\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 \right]^{1/2}}{2} \right]^{1/2} \quad (10)$$

$$k = \frac{\epsilon_2}{2} \times \left[\frac{\epsilon_1 + \left[\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 \right]^{1/2}}{2} \right]^{-1/2} \quad (11)$$

En resumo: se num filme conhecemos a constante dielétrica complexa ϵ , podemos usar as relações (10) e (11) para determinar suas constantes ópticas n e k características. Comparando os valores experimentais da transmitância óptica com os valores calculados através da relação (7) (para isto é necessário conhecer também a espessura d do filme), podemos dizer se as constantes ópticas obtidas por este método são corretas.

5.2. Os filmes compósitos.

Os filmes compósitos são formados por duas (ou mais) fases de modo que a densidade do filme não é uniforme, e no caso dele conter partículas metálicas, estas produzem um espalhamento da luz incidente. As curvas de transmitância obtidas para este tipo de filme não têm picos de interferência, impedindo o uso das técnicas 1 e 2 já descritas. A técnica 3 (utilização da constante dielétrica do compósito) não pode ser utilizada pois a constante dielétrica complexa é (como seria de se esperar) diferente daquela de cada um dos componentes.

Mesmo que para um filme descontínuo a constante dielétrica possa ser determinada, este valor será diferente num outro filme com as mesmas substâncias constituintes, pois as proporções relativas de cada fase determinam a constante dielétrica do compósito.

A teoria de Maxwell Garnett, que será discutida logo abaixo, permite determinar a constante dielétrica dos filmes de duas fases, em função das constantes dielétricas de cada uma e da proporção das mesmas. Uma vez conhecidas as constantes elétricas do compósito podemos, através da técnica 3 descrita anteriormente, encontrar as constantes ópticas.

5.2.1. Teoria de Maxwell Garnett

Foi no início do século que J.C. Maxwell Garnett [56] desenvolveu a primeira teoria (TMG) para tratar de filmes

compósitos.

Pode-se mostrar que, se uma esfera homogênea de raio a e constante dielétrica ϵ_M , é colocada num meio de constante dielétrica ϵ_I em presença de um campo E_0 que a polariza, o momento de dipolo é dado por:

$$p = \alpha E_0 \quad (12)$$

onde $\alpha = \epsilon_I \frac{\epsilon_M - \epsilon_I}{\epsilon_M + 2\epsilon_I} a^3$ é a polarizabilidade da esfera.

A derivação da TMG supõe uma coleção de N esferas metálicas por unidade de volume do compósito, de raio a e constante dielétrica ϵ_M colocadas num meio de constante dielétrica ϵ_I . Quando o compósito é submetido a um campo elétrico E (proveniente da luz incidente), este polariza as partículas metálicas provocando uma polarização P que vai contribuir para o deslocamento elétrico D :

$$D = \epsilon_I E + 4 \pi P \quad (13)$$

onde ϵ_I é a constante dielétrica do meio isolante, $P = Np$ e p é o momento de dipolo induzido na esfera metálica.

Por analogia com a fórmula de Lorentz-Lorenz [57].

$$E_0 = E + \frac{4 \pi P}{3 \epsilon_I} \quad (14)$$

pode-se escrever o campo local E_0 em função da polarização das

partículas metálicas:

$$E_o = E + \frac{4 \pi}{3 \epsilon_I} \alpha E_o \quad (15)$$

com

$$\alpha = \epsilon_I \frac{\epsilon_M - \epsilon_I}{\epsilon_M + 2 \epsilon_I} a^3 N$$

A expressão para o campo local pode então ser escrita como:

$$E_o = \frac{E}{1 - \frac{4 \pi \alpha}{3 \epsilon_I}} \quad (16)$$

substituindo (16) em (13), a polarização da esfera fica:

$$p = \alpha \frac{E}{1 - \frac{4 \pi \alpha}{3 \epsilon_I}}$$

e a expressão do deslocamento (12) pode ser re-escrita como:

$$D = \epsilon_c E = \epsilon_I E + \frac{4 \pi \alpha}{1 - \frac{4 \pi \alpha}{3 \epsilon_I}} E \quad (17)$$

sendo ϵ_c a constante dielétrica do composto. Substituindo em (17) a expressão da polarizabilidade teremos

$$\epsilon_c = \frac{4 \pi \frac{\epsilon_M - \epsilon_I}{\epsilon_M + 2 \epsilon_I} a^3 N}{1 - \frac{4 \pi}{3} \frac{\epsilon_M - \epsilon_I}{\epsilon_M + 2 \epsilon_I} a^3 N} \quad (18)$$

O produto $4 \pi a^3 N/3$ é a razão f entre o volume ocupado pelo metal e o volume do compósito. Então a expressão (18) pode ser re-escrita como:

$$\frac{\epsilon_c - \epsilon_I}{\epsilon_c + 2 \epsilon_I} = f \frac{\epsilon_M - \epsilon_I}{\epsilon_M + 2 \epsilon_I} \quad (19)$$

que é a forma conhecida como equação de Maxwell Garnett.

Para um meio compósito, sua constante dielétrica ϵ_c será determinada pela equação (19) se conhecermos a constante dielétrica do metal (ϵ_M), do isolante (ϵ_I) e a fração de volume f ocupada pelo metal. Da substituição de ϵ_M , ϵ_I e f na equação (19) resulta num número complexo $\epsilon_c = \epsilon_1 + i \epsilon_2$.

As constantes ópticas do compósito podem então ser obtidas através das relações (10) e (11). De posse destas, da espessura do filme e das constantes ópticas do substrato, a transmitância óptica para cada valor de comprimento de onda é determinada utilizando a expressão (7). A seguir poderemos comparar a transmitância calculada e experimental. O resultado desta comparação indicará o grau de confiabilidade das constantes ópticas calculadas e do modelo utilizado.

5.2.2. Extensões da Teoria de Maxwell Garnett.

Na teoria de Maxwell Garnett consideram-se as partículas esféricas e isoladas umas das outras. Em muitos compósitos ou filmes descontínuos, as partículas não têm necessariamente este formato. Estas diferenças afetam a polarizabilidade α das moléculas com uma conseqüente alteração no campo de depolarização e, por tabela, do campo local. Mostraremos a seguir algumas extensões da teoria de Maxwell Garnett sugeridas por alguns autores, para considerar estas e outras particularidades.

a) Forma das partículas [58]. Na teoria de Maxwell Garnett, a expressão da constante dielétrica do filme compósito (19) pode ser re-escrita como:

$$\epsilon_c = \epsilon_I \frac{\left(1 + \frac{2}{3} f \beta\right)}{\left(1 - \frac{1}{3} f \beta\right)} \quad (20)$$

onde

$$\beta = \frac{\epsilon_M - \epsilon_I}{\epsilon_I + \frac{1}{3} (\epsilon_M - \epsilon_I)} \quad (21)$$

Um dos exemplos mais gerais de forma de partícula é a elipsóide, pois nesta categoria podem ser considerados os discos, cilindros e esferas como formas limites. Se as componentes do vetor polarização $\vec{P}$ são P_x , P_y e P_z referidos aos eixos principais da elipsóide, então as componentes do campo de de-

polarização $\vec{E}_1$ são:

$$E_{1x} = - \frac{L_x P_x}{\epsilon_0} \quad E_{1y} = - \frac{L_y P_y}{\epsilon_0} \quad E_{1z} = - \frac{L_z P_z}{\epsilon_0} \quad (22)$$

onde os L_x , L_y , L_z são chamados fatores de depolarização, cujos valores dependem dos raios dos eixos principais da elipsóide, satisfazendo a condição: $L_x + L_y + L_z = 1$. Por exemplo, para esferas isoladas, os valores destes fatores são [59]: $L_x = L_y = L_z = \frac{1}{3}$. Um outro fator q diz respeito à orientação dos elipsóides. Por exemplo, para elipsóides orientados ao acaso, $q = 1/3$ [59]. Assim a expressão geral para o fator β para elipsóides colocados em qualquer orientação (diferentes valores de q) pode ser escrita como:

$$\beta = q \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon_M - \epsilon_I}{\epsilon_I + L_i (\epsilon_M - \epsilon_I)} \quad (23)$$

onde, para o caso de esferas, $L_x = L_y = L_z = \frac{1}{3}$ e $q = 1$ a expressão (23) coincide com a expressão (21)

b) Tamanho das partículas. - A constante dielétrica de um metal ϵ depende do livre caminho médio dos elétrons (teoria dos elétrons livres de Drude) [60] e portanto do tamanho das partículas. Nos filmes compósitos, as partículas metálicas tem uma distribuição de tamanhos que pode ser representada por um histograma, onde cada coluna j (correspondente a um diâmetro

de partícula) terá sua própria constante dielétrica ϵ_M^j .

Com isto, o fator β pode ser escrito de uma forma mais geral:

$$\beta_j^{MO} = q \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon_M - \epsilon_I}{\epsilon_I + L_i (\epsilon_M^j - \epsilon_I)} \quad (24)$$

onde o super índice j indica a j -ésima coluna do histograma de distribuição de tamanhos.

Se a distribuição de tamanhos das partículas for do tipo log-normal, o conjunto de valores ϵ_M^j poderá ser substituído por um único valor de constante dielétrica ϵ^{MO} onde a distribuição de tamanhos fica representada pelo valor médio do tamanho, $\bar{x}$, e seu desvio padrão σ [61].

c) Estados de agregação. - Quando as partículas metálicas presentes no filme estão em contato, ou a distância de separação é muito pequena, acontece uma interação tipo dipolo - dipolo, que não pode ser desprezada. Esta interação pode ser introduzida na expressão da depolarização através de um conjunto de "fatores de depolarização efetivos" L_i^* ($i = 1, 2, 3$ correspondentes aos 3 eixos coordenados) produzindo um fator β proporcional à polarizibilidade da partícula [62-63]:

$$\beta_j = \frac{1}{a} \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon_M - \epsilon_I}{\epsilon_I + L_i^{j*} (\epsilon_M^j - \epsilon_I)} \quad (25)$$

Assim, cada conjunto "j" de partículas agregadas em alguma configuração particular (esferas simples, duplas, etc) presen-

tes no compósito numa razão " p_j ", terá seu próprio fator de depolarização L_j^{j*} . De modo que para este tipo de compósito, o fator β_j^* , proporcional à polarização efetiva, pode ser expresso como:

$$\beta_j^* = p_j \beta_j \quad (26)$$

A título de exemplo, a constante dielétrica efetiva do compósito para três tipos de agregações de partículas ($j = 1, 2, 3$) fica:

$$\epsilon_c = \epsilon_m \frac{(1 + \frac{2}{3} \sum_1^3 f \beta_j^*)}{(1 - \frac{1}{3} \sum_1^3 f \beta_j^*)} \quad (27)$$

Estes fatores de polarização efetivos foram calculados para diferentes configurações de partículas (esferas simples, cadeias de duas ou mais esferas, etc) por Clippe et al [64]

5.3. Teorias sobre o transporte de carga em filmes descontínuos

O tipo de filme compósito que iremos considerar é formado por uma dispersão de pequenas partículas metálicas espalhadas num material dielétrico. Certos efeitos que normalmente não acontecem nos filmes contínuos, ocorrem nos filmes compósitos devido a existência dessas partículas.

No que se refere ao transporte de carga, um importante efeito vem da quantização dos níveis de energia típico de partículas pequenas. Convém lembrar que o espaçamento destes níveis é inversamente proporcional ao número de átomos presentes na partícula.

Nas partículas pequenas, a distância entre níveis sucessivos de energia pode ser da ordem de 10^{-4} eV que corresponde à energia kT com $T = 1K$. Por exemplo, utilizando o modelo do elétron livre, o espaçamento entre níveis de energia para um cubo de sódio com aresta de 100 Å contém $\approx 10^4$ átomos, dando um espaçamento dos níveis de $\approx 1.5 \times 10^{-4}$ eV [65].

O caminho livre médio dos elétrons depende da temperatura. Para um metal situa-se tipicamente entre 4.5×10^{-4} cm à 300 K e 2.5 cm à 4.2 K. A isso equivalem frequências de colisão entre $2.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ e $4.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Nos filmes descontínuos dielétrico-metal existe transporte de carga mesmo quando as partículas da fase metal não estão em contato umas com as outras. O assunto é bastante controvertido e várias teorias tentam explicar os processos de condução nestes filmes. Faremos aqui um breve resumo das teorias mais importantes.

5.3.1. Emissão Termoiônica.

De acordo com esta teoria, num meio isolante em que existem partículas metálicas separadas entre si, a condutividade σ é dada por [66]:

$$\sigma = \frac{B q T d}{k} \exp \left[- \frac{\phi - \gamma q^2 / d}{kT} \right] \quad (28)$$

sendo

B = constante que depende do filme.

q = carga do elétron.

d = distância média entre as partículas metálicas.

k = constante de Boltzmann e

ϕ = função trabalho do metal.

γ = função que leva em consideração a redução da função trabalho, pelas cargas imagens do elétron que migra de uma ilha para outra. $\gamma = 1 - \sum \frac{1}{n(2n+1)(4n+1)}$

T = temperatura absoluta.

O meio isolante atua como um "gap" para um elétron que é transportado de uma partícula para outra, sendo que a ejeção do elétron por parte da partícula metálica é supostamente devido ao efeito termoiônico. Como a parte exponencial na eq. (28) é dominante, o comportamento de σ com T é aproximadamente exponencial.

A condutividade elétrica depende fortemente da distância d . Assim, em dois compósitos do mesmo material mas com diferentes distâncias médias d entre as partículas, devemos ter uma condutividade maior naquele onde d é menor. Existem evidências de que a função trabalho é menor para partículas pequenas [67]

5.3.2. Efeito Túnel

O aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura permite postular a existência de uma energia de ativação ξ que permite a transferência de carga de uma partícula metálica neutra para outra também neutra. Esta energia de ativação, de origem eletrostática, sugerida por Gorter [68] e Darmais [69] é $\xi = \frac{1}{4\pi\epsilon} q^2/r$, onde q é a carga do elétron, r é o diâmetro da partícula e ϵ é a constante dielétrica do meio.

Somente elétrons excitados para estados sobre o nível de Fermi, seriam capazes de "tunelar" para outra partícula. Assim, neste processo ativado termicamente, teremos um número de equilíbrio de partículas carregadas através de energia térmica injetada no filme.

No modelo do efeito túnel, Neugebauer e Webb [70] partindo da energia de ativação ξ , obtida através de um processo ativado termicamente, sugerem uma distribuição de partículas carregadas (elétrons) movendo-se aleatoriamente dentro do filme descontínuo. O número n de partículas carregadas devido aos elétrons terem saído delas é:

$$n = N e^{-\xi/kT} \quad (29)$$

onde, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura em graus K. No modelo de Neugebauer e Webb, supõe-se que não há interação entre partículas carregadas, ou em outras palavras,

assumindo que o número n de partículas carregadas é muito menor que o número total de partículas do filme.

Quando um campo elétrico é aplicado (por exemplo, quando medimos a condutividade), os níveis de Fermi das partículas são deslocados, aumentando a probabilidade de transição dos elétrons entre as partículas no sentido do campo e diminuindo-a no sentido contrário. Com isto a condutividade pode ser expressa como:

$$\sigma = \frac{A \sqrt{2 m \varphi}}{h^2 d} \exp \left[- \frac{4 \pi d}{h} \sqrt{2 m \varphi} \right] B \exp \left[- \frac{\xi}{kT} \right] \quad (30)$$

onde A e B são constantes, φ é a altura da barreira de potencial entre as partículas, m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, d é a distância entre as ilhas, ε é a constante dielétrica do meio isolante. De acordo com esta teoria, a condutividade elétrica depende exponencialmente da temperatura com um fator $1/T$. Este resultado foi confirmado nas medições de Neugebauer e Webb, em filmes descontínuos de níquel sobre substratos de SiO_2 , na faixa de temperatura (300 - 77 K).

M. N. Nifontoff [71] fez um estudo comparativo das condutividades elétricas a serem obtidas empregando os dois mecanismos já descritos. Seus resultados mostram que o efeito termoiônico é o mecanismo de transporte mais importante quando se trata de filmes com partículas metálicas pequenas (por exemplo, < 10 Å para prata) e distantes entre si, e a medição for feita em temperaturas altas. Fora destas condições, o mecanismo de condução predominante é o efeito túnel.

5.3.3. Efeito túnel + Teoria de Percolação.

Abeles et al. [72] representam o compósito como uma série de partículas rodeadas de outras partículas. Em primeira aproximação, cada partícula está rodeada por um número grande de partículas formando um condutor esférico com diâmetro interno $d + 2s$, onde d é o diâmetro da partícula (também com formato esférico) e s é a distância entre a partícula interna e a externa. Com esta representação, a energia de ativação eletrostática E_s necessária para tirar um elétron da partícula interna até uma das partículas que formam o condutor esférico externo é:

$$E_s = \frac{q^2 s}{\epsilon d \left(\frac{d}{2} + s \right)} \quad (31)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do isolante. Quando um elétron sai da partícula, cria-se uma carga positiva, de modo que a energia total $E_c^0 = 2 E_s$, empregada para a criação do par partícula carregada-elétron é:

$$E_c^0 = \frac{q^2}{K d}$$

onde K é a constante dielétrica efetiva do meio, teremos

$$K = \epsilon \left(1 + \left(\frac{d}{2s} \right) \right)$$

Empregando a lei de ação das massas conclue-se que a densidade

de portadores é proporcional a $\exp(-E_c^0/2kT)$ (onde o valor da energia é a metade do valor obtido por Neugebauer).

Nos filmes compósitos, segundo Abeles, o quociente entre o tamanho medio das partículas metálicas d e a distância entre elas s é uma constante.

Se o quociente s/d é constante, independente do compósito, então o produto $(s \times E_c^0)$ é também uma constante. Portanto o transporte de carga dentro dos compósitos vai acontecer entre partículas onde a energia de ativação seja a mais baixa, logo, se dará pelas partículas maiores. Podem-se desta forma definir os caminhos pelos quais as cargas vão se movimentar, chamados de caminhos de percolação. Fazendo uma estimativa da densidade de caminhos de percolação, Abeles pôde obter uma expressão para a condutividade elétrica em função da temperatura:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- 2\sqrt{C/kT} \right] \quad (33)$$

onde a constante $C = \pi s E_c^0$ é parte da probabilidade de túnelamento, com $\pi = [2 m \phi/\hbar^2]^{1/2}$, m é a massa do elétron, ϕ é a altura da barreira efetiva, $\hbar$ é a constante de Planck/ 2π e σ_0 é uma constante independente da temperatura. A condutividade elétrica varia exponencialmente com a temperatura na forma $(T^{-1/2})$. A teoria de Abeles [72] foi aplicada com sucesso nos filmes compósitos de níquel e platina em SiO_2 na faixa de temperatura entre a ambiente e 77 K.

Dois problemas têm surgido na aplicação desta teoria:

- a) a não linearidade em baixas temperaturas (abaixo de 77 K) e
- b) alguns autores mostraram que o quociente (distância)/(diâmetro) não é constante como esta teoria propõe [73].

A expressão da energia de ativação ξ , tem sido outra fonte de discrepâncias entre os vários autores por duas causas: a constante dielétrica do meio e a geometria das partículas.

A constante dielétrica "efetiva" presente na expressão da energia de ativação eletrostática, pode ser determinada através de medições em alta ou baixa frequência. Por exemplo, quando temos um filme descontínuo no vácuo, geralmente a constante dielétrica efetiva utilizada corresponde à média entre o vácuo e o substrato, medida em baixa frequência. No caso da amostra ser um composto, valores da constante dielétrica medidos em alta frequência parecem ser os mais apropriados para processos onde o efeito túnel está presente.

O formato das partículas afeta a energia de ativação, se a carga vai "pular" de uma ilha para outra, ela pode se deslocar da borda de uma partícula para a borda da outra partícula, definindo uma energia de ativação. Se os elétrons "pulam" entre dois pontos quaisquer das duas partículas, a energia de ativação será diferente conforme a posição dos pontos de tunelamento. Também será diferente a dependência entre a condutividade elétrica e a temperatura.

A energia de ativação eletrostática pode ser expressa levando em consideração outros parâmetros. Por exemplo, Swanson et al. [74], empregando um modelo de capacitância en-

tre esferas metálicas mostra que a energia de ativação deve ser:

$$\xi = \frac{q^2}{4\pi K} \frac{1}{r} \left\{ 1 + \frac{1}{r} + \left(\frac{r}{s}\right)^2 + \left(\frac{r}{s}\right)^3 + \left(\frac{r}{s}\right)^4 + \dots \right\}^{-1} \quad (34)$$

onde considera os efeitos das cargas imagens.

5.3.4. Efeito túnel combinado com "Hopping"

Hill e Coutts [75], propõem um filme descontínuo formado por partículas com raios médios entre dois limites, r_1 e r_2 . Supõe também a existência de apenas três distribuições de tamanhos de partículas, $f(r) = \text{Cte}$, $f(r) = 1/r^2$ e $f(r) = 1/r$. Para um par de partículas de raio r e distância R entre elas (distância entre os centros das partículas), duas energias coulombianas podem ser definidas de acordo com a definição de Gortier e Darmois [68-69] como: $E_1 = e^2(\epsilon\epsilon_0 r)^{-1}$ e $E_2 = e^2(\epsilon\epsilon_0 R)^{-1}$. A energia E_1 se estenderá entre r_1 e r_2 , assumindo os valores E_b e E_c respectivamente. A energia E_2 para partículas finitas assume o valor $E_2 = E_c/2$.

A energia requerida para tirar um elétron de uma partícula, inicialmente neutra, para a outra partícula neutra, será $E_* = E_1 - E_2$. Devido à grande diversidade de tamanhos de partículas é possível definir uma função distribuição de energias $g(E_*)$.

O efeito túnel é o mecanismo de transporte de carga entre as partículas. Em analogia com a teoria de Abeles,

também se considera a distância s entre as partículas, o principal parâmetro do efeito de tunelamento. Como esta distância está relacionada com a energia de carregamento E_c , pode-se definir também uma distribuição de distância entre partículas $g(s)$.

Hill e Coutts estudaram as distribuições $g(E_c)$ e $g(s)$ em 2 e 3 dimensões, assim como sua parametrização em termos das energias de carregamento. Como resultado deste trabalho, várias formas de distribuição são sugeridas, em termos dos tamanhos das partículas e a dimensionalidade do sistema em estudo.

A transferência de carga entre as partículas deve-se à condução via "hopping" através de sítios distribuídos espacial e energeticamente no meio dielétrico. A probabilidade de "hopping", γ_{ij} entre a partícula i e j , pode ser escrita como [76]:

$$\gamma_{ij} = \exp - \left[\frac{E_c}{kT} + 2 \alpha s \right] \quad (35)$$

onde α é a distância para o decaimento exponencial das funções de onda do elétron, s é a distância entre dois sítios vizinhos, T é a temperatura em graus Kelvin e k é a constante de Boltzmann.

Para existir condução entre ilhas, deverá existir um número mínimo de vizinhos N_c , definido pela teoria de percolação como [77]:

$$N_c = \frac{D}{D-1} \quad (36)$$

onde D é o número de dimensões do filme. Assim, não haverá condução a menos que $N \geq N_c$.

Em termos da energia e espaçamento entre as partículas, a probabilidade crítica de hopping h_c , pode ser definida pela seguinte condição:

$$\exp\left\{-\left[\frac{E_s}{kT} + 2\alpha s\right]\right\} \geq \exp(-h_c) \quad (37)$$

Com estas definições e utilizando a teoria de percolação pode-se definir o número de partículas disponíveis para um elétron deixar uma partícula de referência como:

$$N = \int g(s) \int g(E_s) ds dE \quad (38)$$

A Fig. 26 mostra um diagrama de s vs E_s de acordo com a expressão (38) com a condição (37).

Podem-se reconhecer duas regiões de interesse:

- uma região retangular entre E_u e E_v e as ordenadas $s = 0$ e $s = (h_c - E_v/kT) (2\alpha)^{-1}$;
- uma região triangular para valores maiores de s até $s = (h_c - E_u/kT) (2\alpha)^{-1}$ válida em baixas e altas temperaturas.

A integração de (38) na área retangular conduz a $h_c \approx 1/T$, é dizer, um processo de condução ativada. Do diagra-

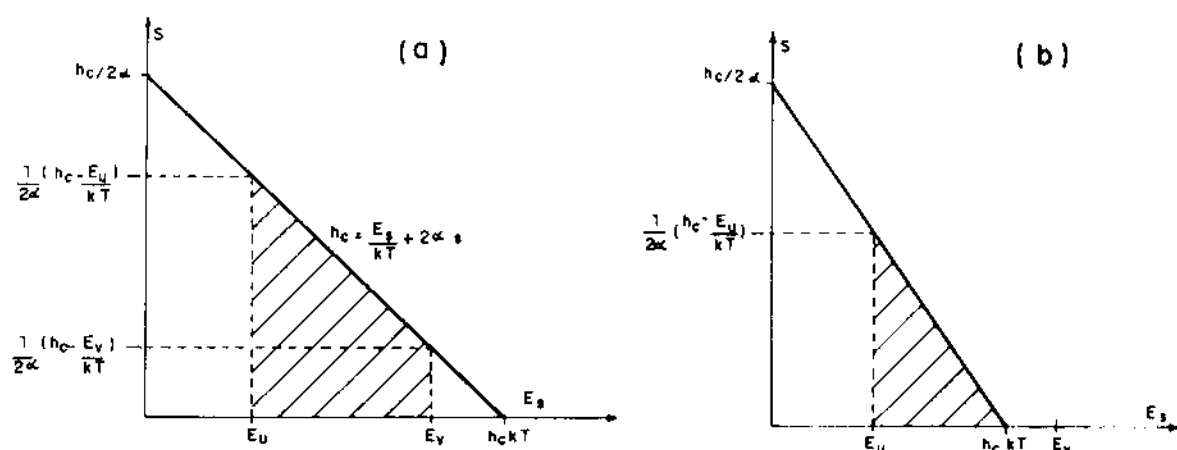


Fig. 26. Representação esquemática das faixas de validade da relação (38) para os casos: a) alta temperatura e b) baixa temperatura.

ma da Fig. 26 pode-se apreciar que este processo será dominante se as temperaturas forem altas ou E_u levemente menor que E_v . Para que esta última condição ($E_u \approx E_v$) se cumpra, a estrutura do composto deve ser muito regular.

A integral na região triangular (Fig. 26 a e b) conduz a $h_c \approx 1/T^{1/2}$ ou a $h_c \approx 1/T^{1/3}$, este último se aplica somente em baixas temperaturas.

De acordo com a teoria de percolação, o Conjunto de Partículas não conduzirá a corrente elétrica, a menos que o número de caminhos disponíveis para cada partícula seja maior que um valor crítico mínimo.

De acordo com este modelo, espera-se que:

- a) em baixas temperaturas o logaritmo da condutividade elétrica seja proporcional a $T^{-1/3}$;
- b) em temperaturas altas (por exemplo, acima de 77 K) espera-

se uma condutividade elétrica proporcional a T^{-1} . Mesmo em baixas temperaturas (alguns poucos graus Kelvin) este comportamento pode ser esperado, desde que o compósito apresente uma distribuição regular de tamanhos de partículas e distâncias entre estas. Este último resultado pode servir para controlar a homogeneidade dos filmes que estão sendo produzidos.

c) Entre estes dois comportamentos, espera-se um comportamento do logaritmo da condutividade proporcional a $T^{-1/2}$ coincidindo com a teoria de Abeles.

Temos até aqui apresentado algumas teorias que descrevem bem alguns resultados experimentais da medida da condutividade em função da temperatura. Muitos são os comportamentos de σ com T observados experimentalmente e também muitas são as teorias desenvolvidas para explicar tais comportamentos.

CAPÍTULO VI

MÉTODO EXPERIMENTAL II:

DEPOSIÇÃO E MÉTODOS DE ANÁLISE DOS FILMES COMPÓSITOS

Este capítulo é dedicado à descrição da montagem experimental utilizada para a obtenção dos filmes compósitos de acetileno polimerizado a plasma com incorporação de níquel, ouro e prata. São também descritas as diferentes técnicas de caracterização utilizadas para estudar a morfologia e as propriedades ópticas e elétricas destes compósitos.

6.1. Sistemas de Deposição dos filmes compósitos polímero-metal.

Emprega-se o mesmo sistema DC (Fig. 5) descrito anteriormente. Apenas o método de deposição é agora diferente. Usa-se uma mistura de argônio e C_2H_2 e um alvo constituído pelo metal que se pretende incorporar ao filme (ver Fig. 6). Conforme explicado anteriormente, quando um plasma da mistura desses gases é estabelecido entre os eletrodos, ocorre a deposição de um filme compósito no substrato proveniente da co-deposição de polímero e do metal.

A taxa de deposição dos filmes com esse sistema depende não só da potência aplicada ao plasma e pressão total como também das proporções de C_2H_2 e argônio.

Testes com diferentes fluxos relativos de C_2H_2/Ar mostraram que para uma mesma potência injetada no plasma, quanto maior o fluxo relativo de C_2H_2 , menor a quantidade de metal incorporado. Conforme visto anteriormente, um maior fluxo de C_2H_2 produz um aumento na taxa de deposição do polímero. Por outro lado, um aumento na pressão total diminui o livre caminho médio dos átomos de níquel no plasma, aumentando a sua difusão para regiões mais afastadas do substrato e consequentemente diminuindo a taxa de deposição deste metal.

Em resumo, no método de co-deposição do polímero e do metal, podemos controlar a quantidade de metal incorporado no compósito mudando a potência injetada (o que modifica o rendimento do sputtering) ou mudando a relação dos fluxos de argônio- C_2H_2 que formam o plasma.

6.2. Técnicas empregadas na caracterização dos compósitos.

Os filmes foram caracterizados através das técnicas descritas abaixo:

Espectroscopia de transmitância óptica, nas faixas ultravioleta, visível, e infravermelha (próxima e longínqua), foi empregada para a caracterização óptica dos polímeros a plasma. Os equipamentos foram descritos no capítulo II. Três substratos foram utilizados: quartzo para as medidas na faixa UV, NaCl ou KBr para a faixa infravermelha, vidro comum e quartzo para a faixa visível e infravermelha próxima e ultravioleta respectivamente.

Microscopia eletrônica de Transmissão. Foi utilizada para determinar a microestrutura dos filmes compósitos. Empregando-se microscópio eletrônico Zeiss. Foram usadas telas de microscopia eletrônica (200 mesh). Sobre as telas era colocado um filme de parlódio (camada plástica que serve como suporte) e sobre o mesmo um filme de carbono muito fino, para melhorar o suporte mecânico do filme a ser depositado e permitir condutividade elétrica, diminuindo distorções na imagem. As micrografias obtidas também foram utilizadas para que pudéssemos determinar a proporção do metal dos compósitos através do método das linhas [78].

Difração de elétrons. Utilizada para determinar a estrutura cristalográfica dos filmes. Foi empregado o mesmo microscópio de Transmissão Zeiss e as mesmas telas de 200 mesh com os filmes de parlódio e carbono.

Difração de raios X. Utilizada para estudar a estrutura cristalográfica dos filmes do metal do compósito. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku R23.

Medidas de condutividade elétrica em função da temperatura foram realizadas com um criostato Perrin 22 modelo C1A, mostrado na Fig. 27. Este aparelho possibilita medidas na faixa de temperatura entre 4.2 K e 300 K. O método empregado foi o das quatro pontas (van der Paw [79]) para o qual foram depositados sobre a amostra, 4 contatos de alumínio em forma de disco de 2 mm de diâmetro dispostos nos vértices de um quadrado de 4mm de lado. A conexão entre estes contatos e o equipamento de medição dava-se por meio de fios de ouro. Estes eram colados ao contato de alumínio com uma resina condutora de

prata.

Medidas de Efeito Hall foram também realizadas no mesmo criostato e na mesma faixa de temperatura e com o mesmo equipamento utilizado para as medidas de resistividade elétrica aplicando um campo magnético fixo de 5 kGauss. Os contatos elétricos nas amostras foram feitos da mesma forma que para as medidas de condutividade elétrica.

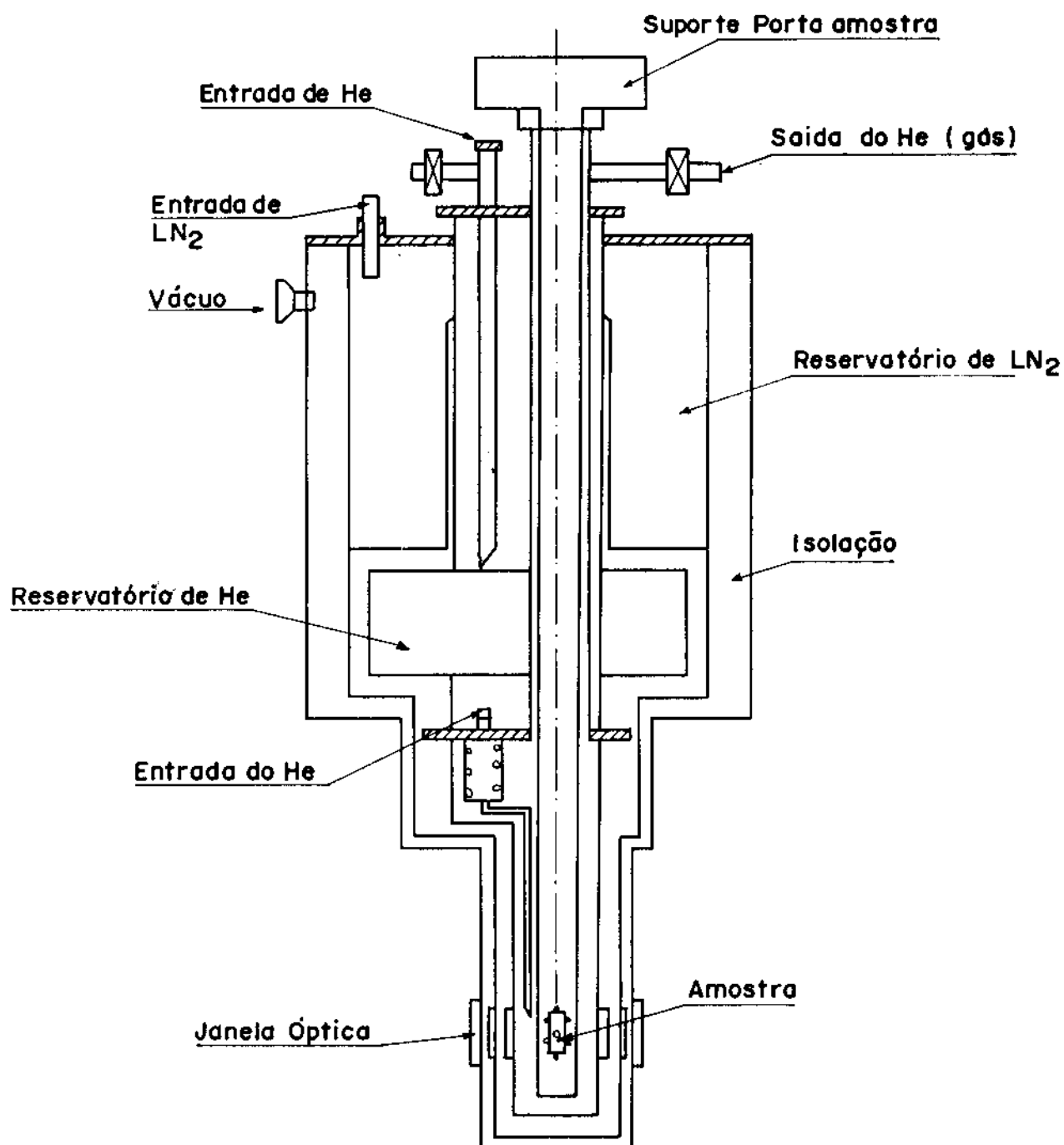


Fig. 27. Criostato empregado para as medições de resistividade elétrica em função da temperatura na faixa entre 4.2 K e 300 K.

CAPITULO VII

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOS FILMES COMPÓSITOS DE ACETILENO

POLIMERIZADO-NÍQUEL

7.1. Morfologia dos Filmes Compósitos

Nos filmes compósitos comumente estudados (obtidos por co-deposição de metal e de um dielétrico inorgânico) o metal acha-se distribuído na forma de partículas metálicas de diferentes tamanhos e formatos dependendo das condições de deposição. Distribuições de tamanhos de partículas nesses filmes são frequentemente estudadas. Resta saber se nos compósitos de C_2H_2 polimerizado a plasma estas características são mantidas.

Para efetuar este estudo, uma série de compósitos de C_2H_2 polimerizado a plasma/níquel (que a partir de agora serão indicados como C_2H_2 (P)-Ni) foram obtidos no sistema de descarga DC mostrado na Fig. 5, onde o alvo empregado era constituído por uma placa deste metal.

Os resultados das observações da microscopia eletrônica de transmissão (MET) em alguns compósitos de C_2H_2 (P)-Ni estão apresentados na Fig. 28.

A estrutura dos filmes fica em evidência: partículas ou ilhas metálicas (regiões escuras) imersas numa matriz dielétrica de C_2H_2 polimerizado (regiões claras).

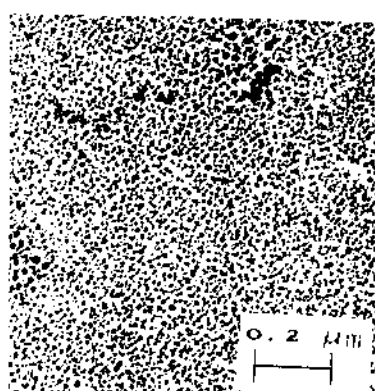
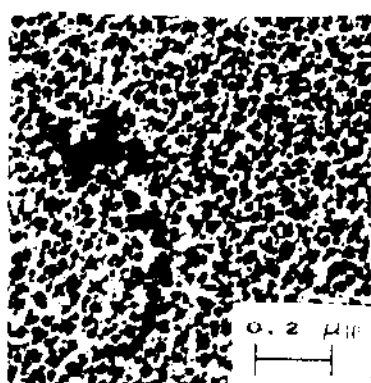
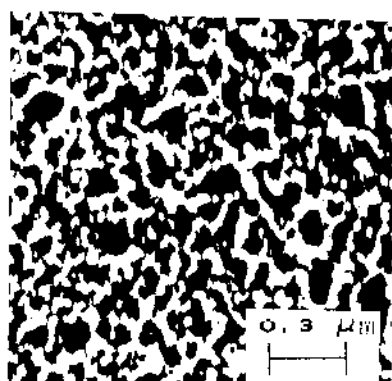
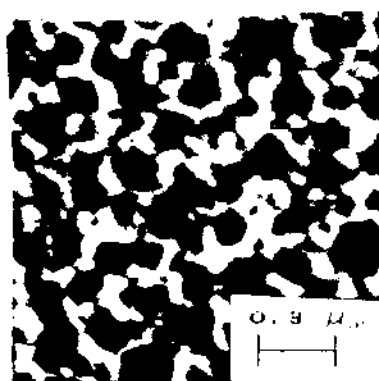
a) $P = 134 \text{ W}$,b) $P = 213 \text{ W}$ a) $P = 235 \text{ W}$ b) $P = 288 \text{ W}$

Fig. 28. Micrografias para diferentes amostras de composto de C_2H_2 (P)-Ni, obtidas em diferentes potências. Pressão de argônio = 0.12 mbar e pressão de $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2 = 0.14$ mbar.

O aumento do tamanho da partícula metálica com a potência injetada, pode ser explicado através do aumento no rendimento do processo de sputtering com a potência, ou seja, aumento do número de átomos de níquel ejetados por unidade de tempo.

Pela forma do histograma de distribuição de tamanho das partículas de um filme composto, pode-se inferir o mecanismo de crescimento das partículas metálicas [80]. Quando o mecanismo de crescimento das partículas metálicas é a

coalescência, o histograma de distribuição de tamanhos apresenta um pico estreito, centrado em tamanhos menores com um decaimento suave na faixa de tamanhos maiores. Nesta faixa, pequenos picos também podem ser encontrados. Quando o crescimento das partículas não é a coalescência, então o histograma de distribuição de tamanhos de partículas começa aumentando suavemente passa por um máximo e depois decai rapidamente.

Como pode ser observado nas micrografias da Fig. 28, as partículas metálicas têm uma diversidade de tamanhos. Fazendo um levantamento no número de partículas em função do tamanho das mesmas, foi possível obter o histograma de distribuição de tamanhos mostrado na Fig. 29. De acordo com a mesma referência [80] podemos dizer que o mecanismo de formação da ilha metálica em nossos compósitos de $C_2H_2(P)-Ni$ é a coalescência.

Histogramas que revelam um processo de coalescência foram também obtidos por outros autores com outros metais, empregando as técnicas de "co-sputtering" ("sputtering" do metal e do dielétrico simultaneamente) de ouro e SiO_2 [81] e evaporação de cromo sobre KBr numa atmosfera residual de oxigênio [82].

Através do histograma podemos calcular o tamanho médio das partículas nesse conjunto de condições experimentais. Obtendo-se vários histogramas em várias condições experimentais poderemos traçar as curvas de calibração de tamanho médio dos grãos em função dos parâmetros de deposição. Estas curvas teriam também utilidade quando desejássemos obter filmes com um tamanho médio pré-determinado de grão.

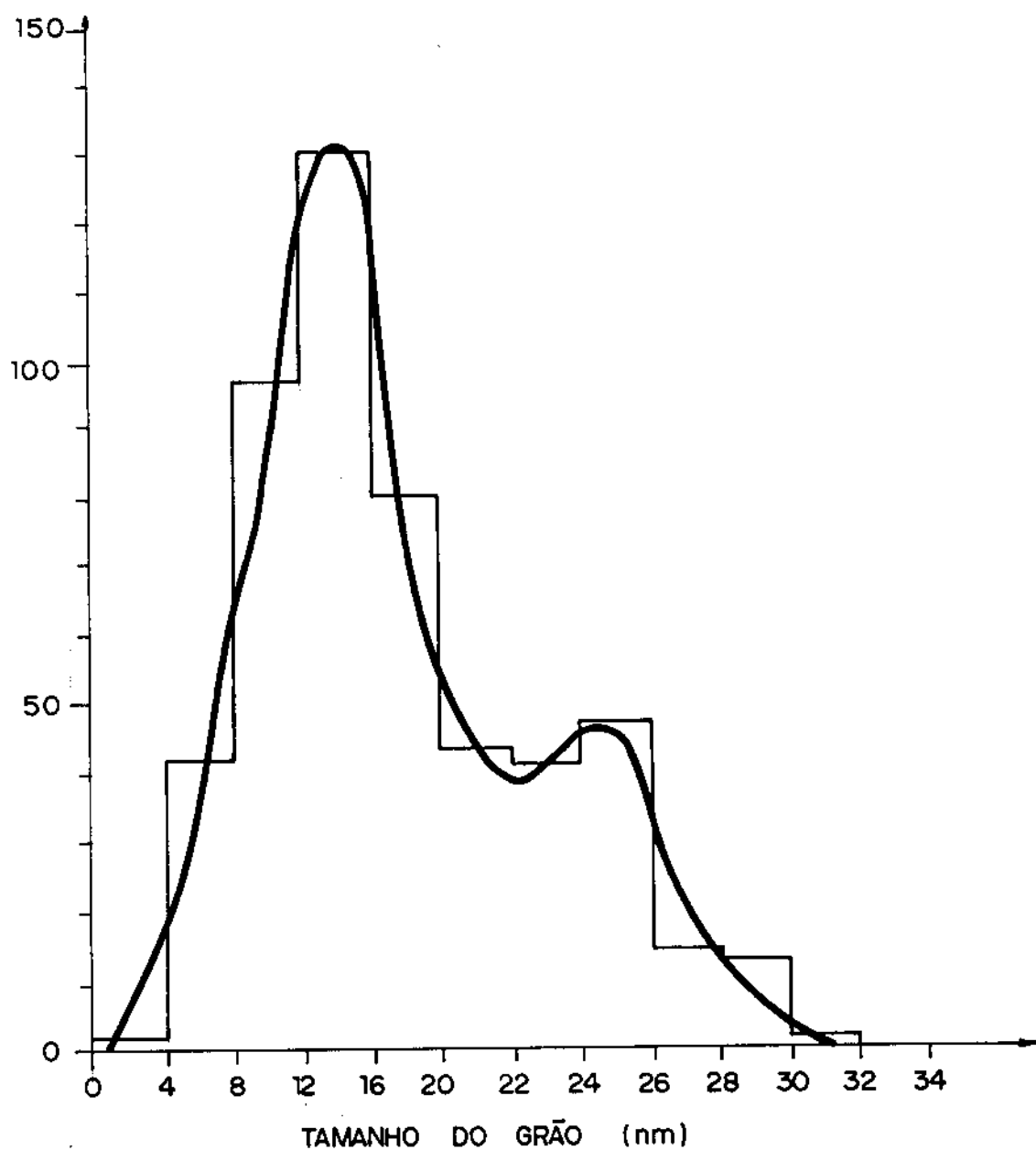


Fig. 29. Histograma da distribuição de tamanho das partículas num filme de composto de C_2H_2 (P)-Ni. (P = 144 W, fluxo $Ar/C_2H_2 = 54$)

7.2. Quantidade de metal incorporado.

Como parte do estudo dos compostos de C_2H_2 (P)-Ni

foi obtida uma série de 4 amostras com diferentes potências aplicadas mantendo a razão de fluxos $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2 = 54$ e a pressão (sem plasma) constante em 0.14 mbar, obtendo-se diferentes taxas de crescimento, como está mostrado na Fig. 30.

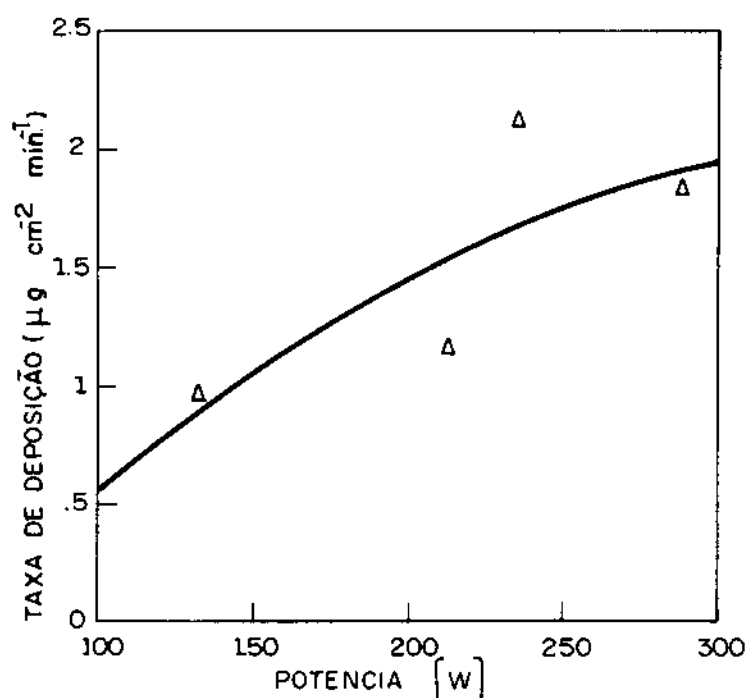


Fig. 30. Taxa de deposição dos compostos de C_2H_2 (P)-Ni em função da potência. Pressão de argônio = 0.12 mbar e pressão de $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2 = 0.14$ mbar.

A fração de volume f do metal nos filmes (razão entre o volume do metal e do filme) foi determinada utilizando o método das linhas [78] nas micrografias obtidas por MET. Na Fig. 31 são mostrados os resultados para três compostos de C_2H_2 (P)-Ni. O comportamento da curva está em concordância com o aumento da taxa de deposição de níquel com a potência.

A incorporação de metal no composto depende da taxa de "sputtering" (número de átomos ejetados do alvo por segun-

do) e da área efetiva do alvo ao impacto dos íons de argônio.

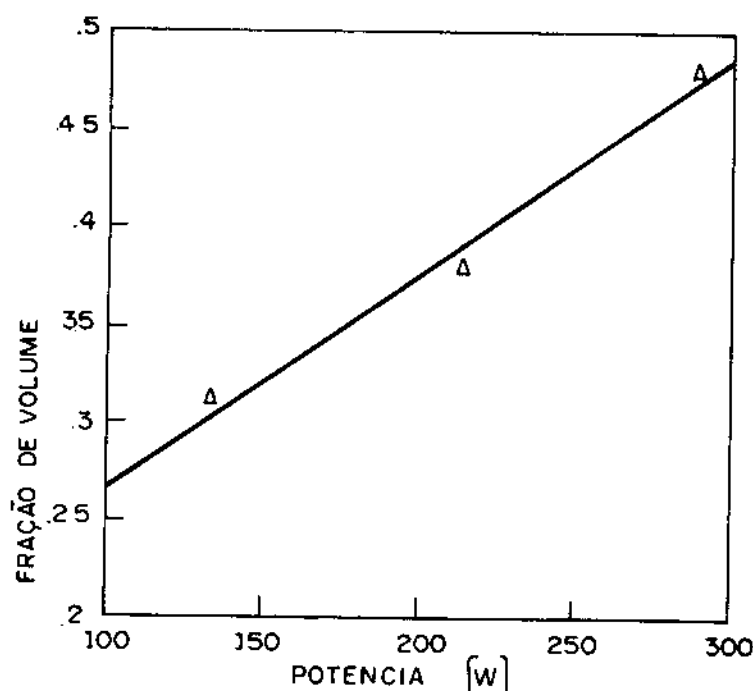


Fig. 31. Fração de volume em compósitos de C_2H_2 (P)-Ni, obtidos com uma Pressão de argônio = 0,12 mbar e pressão de Ar + C_2H_2 = 0,14 mbar.

Os primeiros testes para obtenção de compósitos mostraram a formação de um filme de carbono muito aderente ao cátodo, formado pelo processo de "cracking" dos radicais ionizados positivos (que contém carbono) quando colidem com o cátodo.

A presença deste filme de carbono limita o processo de "sputtering" do material do alvo, mas não impede a formação do polímero. Assim sendo, após vários minutos de deposição, a razão entre as taxas de deposição de metal e polímero muda.

Através dos histogramas de tamanhos de partículas em várias amostras crescidas com o alvo "contaminado" com carbono em intervalos de minuto a minuto obtivemos os tamanhos médios

das partículas em função dos tempos de deposição, conforme mostra o gráfico da Fig. 32. Do gráfico podemos concluir que,

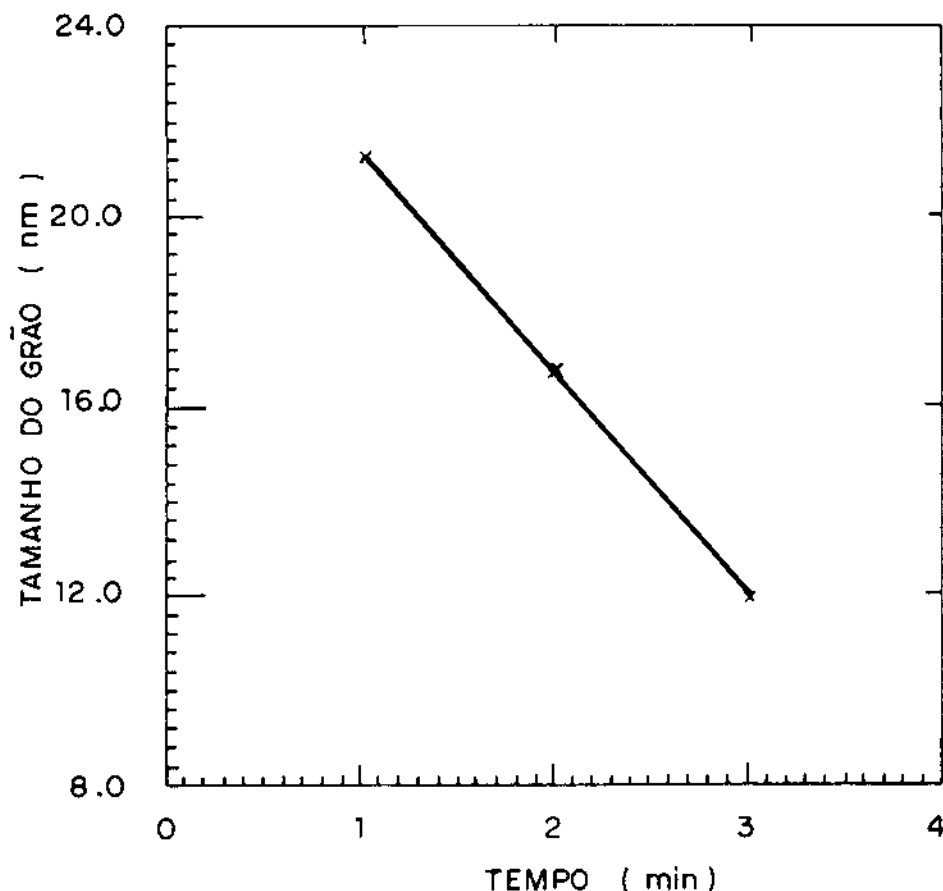


Fig. 32. Tamanho de grão de níquel em função do tempo de deposição. Potência = 226 W, Pressão Ar = 0.12 mbar, Pressão $C_2H_2 + Ar = 0.14$ mbar.

para as condições mostradas, o tamanho médio das partículas diminui drasticamente com o tempo. Em outras condições de crescimento as taxas de decaimento serão diferentes. Por exemplo: para potências altas (acima de 250 W), o decaimento é mais rápido que o da Fig. 32. Isto significa que o aumento da taxa de sputtering não é suficiente para compensar a deposição de carbono no alvo. Aparentemente o gráfico da Fig. 32 indicaria que em tempos longos (superiores a ≈ 6 minutos nestas condições de deposição) não teríamos saída de metal do alvo.

7.3. Estrutura cristalina.

Empregando a técnica de campo escuro no microscópio eletrônico de transmissão, a estrutura cristalina das partículas metálicas foi estudada através de difração de elétrons do feixe do microscópio. Os resultados estão mostrados na Fig. 33.

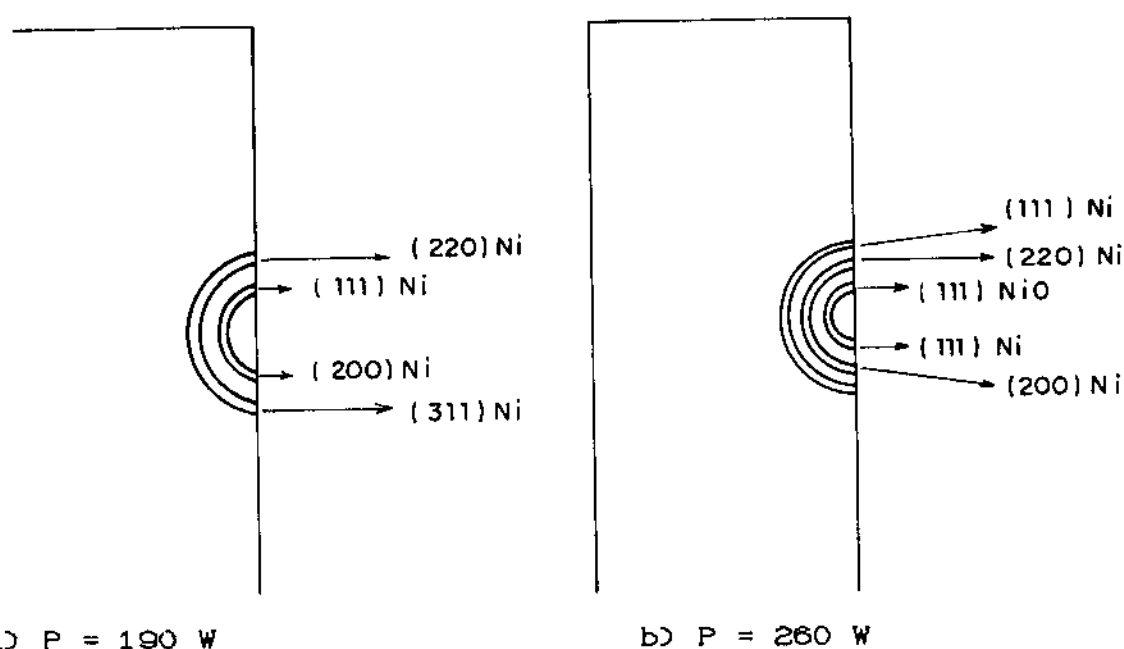


Fig. 33. Anéis de difração de elétrons para amostras de composto de C_2H_2 (P)-Ni, obtidos com uma Pressão de argônio = 0.12 mbar e pressão de $Ar + C_2H_2 = 0.14$ mbar

Usando o método descrito por Murr [83] foram identificados os planos cristalinos. Puderam ser identificados dois conjuntos de anéis; um conjunto de anéis correspondente ao níquel puro e um segundo conjunto correspondente ao NiO. Este último estava presente somente na amostra crescida em alta potência injetada (Fig. 33 b).

A presença do NiO na amostra crescida com maior

potência pode ser explicada através da liberação, pelo plasma, da água adsorvida nas superfícies internas da câmara de deposição. Esta água, uma vez liberada, decompõe-se no plasma gerando o oxigênio atômico altamente reativo que viria a se combinar com o níquel, resultando no óxido.

Foi constatado também um aumento no parâmetro de rede a em torno de 6%, tanto para o níquel quanto para o NiO. Este resultado difere do aumento do parâmetro de rede relatado (10 %) para o compósito $\text{SiO}_2\text{-Ni}$ obtido através de "co-sputtering" [84]. Uma aumento do parâmetro de rede com a diminuição do tamanho do grão é previsto pela termodinâmica de pequenas partículas [85]. A variação do parâmetro de rede Δa em função da energia de superfície da partícula, E , é dada pela equação.

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{4}{3} \frac{E}{K d}$$

onde a_0 é o parâmetro de rede do material em "bulk" e K o módulo de Young.

Outros autores [72] não encontraram tais diferenças nos parâmetros de rede das ilhas metálicas, devido talvez ao método utilizado para a obtenção do compósito.

7.4. Propriedades Ópticas dos compósitos de C_2H_2 (P)-Ni.

Como já foi mostrado [38], as constantes ópticas do C_2H_2 (P) dependem do sistema de deposição utilizado para sua

obtenção. Uma vez que os nossos filmes compósitos são obtidos em descarga DC, antes de discutirmos as propriedades ópticas devemos determinar as constantes ópticas do C_2H_2 (P). Para isto utilizamos um espectro de transmitância de um filme obtido em condições semelhantes àquelas para obtenção do filme compósito mas sem argônio na descarga. Na determinação de n e k empregamos o mesmo método anteriormente utilizado (ver seção 3.2.3) e os resultados são mostrados nas Figs. 34 e 35.

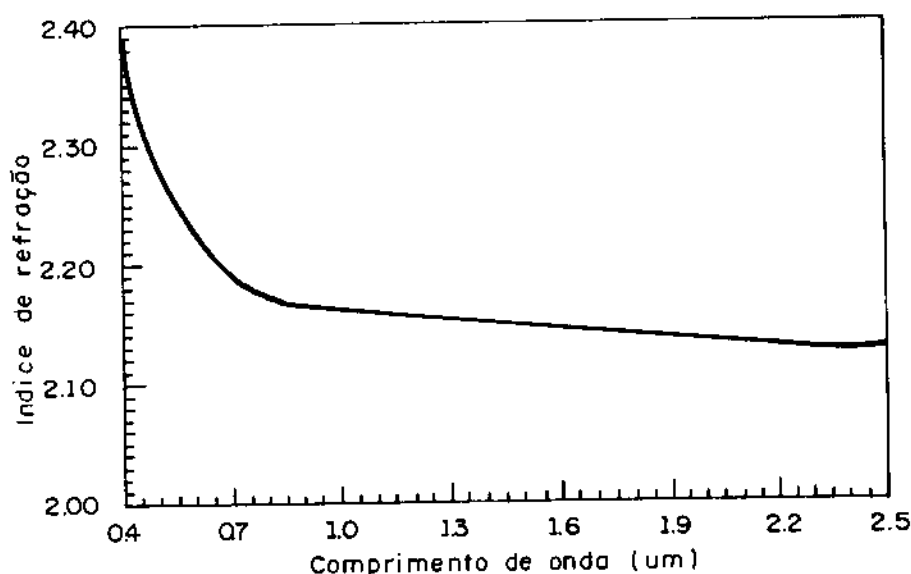


Fig. 34. Índice de refração em função do comprimento de onda de um filme de C_2H_2 (P) obtida no sistema de descarga DC.

A Fig. 36 mostra a transmitância em função do comprimento de onda para um filme compósito de C_2H_2 (P)-Ni, obtido aplicando uma potência de 266 W a um plasma de argônio/ C_2H_2 (pressão de argônio de 0.12 mbar e $Ar + C_2H_2 = 0.14$ mbar). Um filme fino de níquel puro obtido no mesmo sistema (pressão de $Ar = 0.12$ mbar e $P = 266$ W) foi também

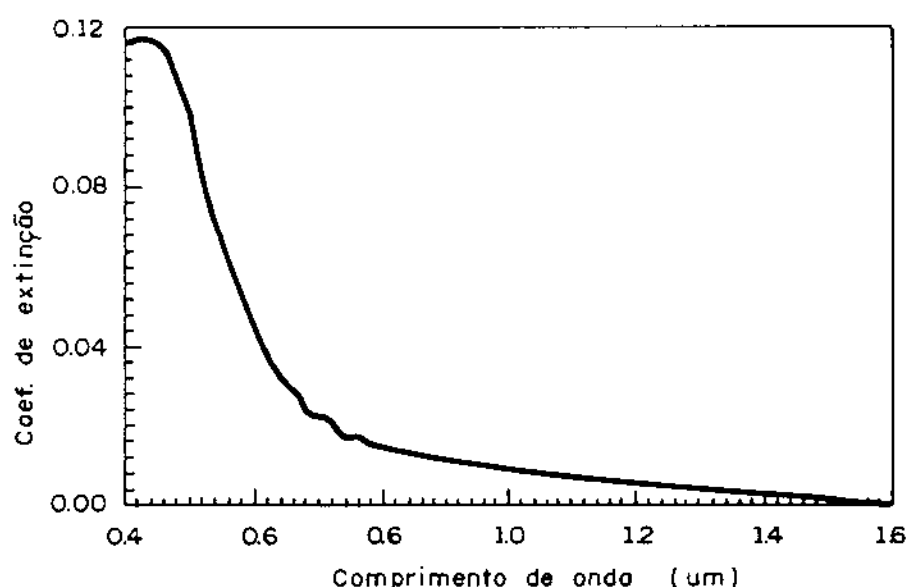


Fig. 35. Coeficiente de extinção em função do comprimento de onda para uma amostra obtida no sistema de descarga DC.

caracterizado para fins de comparação.

A teoria de Maxwell Garnett (e suas extensões) foi aplicada aos nossos filmes através de um programa de computação por nós desenvolvido. Como foi explicado anteriormente, esta teoria permite determinar a constante dielétrica complexa de um material composto a partir das constantes dielétricas de cada componente e das suas proporções relativas no filme. A partir do conhecimento da constante dielétrica do composto podemos determinar sua transmitância.

Resumidamente o programa consta das seguintes etapas:

- 1) Para cada comprimento de onda, entrar com os dados das constantes ópticas do substrato, do metal e do dielétrico.
- 2) Através das relações (9a), (9b) e (8) (ver seção 5.1) o programa determina as constantes dielétricas ϵ_M e ϵ_I do

metal e do dielétrico, respectivamente;

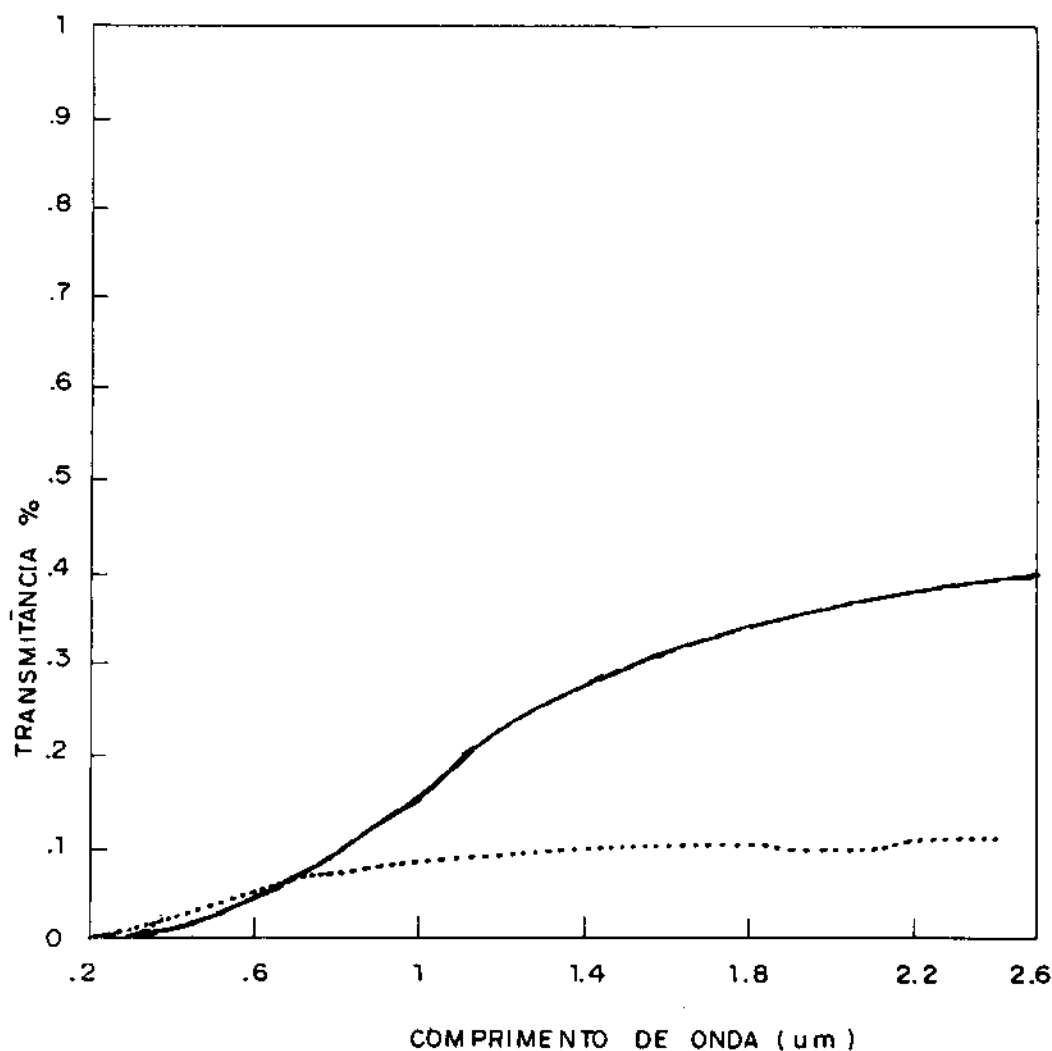


Fig. 36. Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para um filme composto de C_2H_2 (P)-Ni (linha contínua) e para um filme de níquel (linha pontilhada) obtido numa pressão de 0.12 mbar ($P = 266$ W).

- 3) No caso de algumas partículas estarem conectadas, escolher os valores das três componentes de L (L_x , L_y e L_z) para cada configuração (esferas isoladas, esferas juntas, três esferas juntas, etc). Estes valores (obtidos na literatura

[58]) estão num arquivo que pode ser acessado pelo programa ($L_x=L_y=L_z=1/3$ para esferas).

- 4) Uma vez calculados ϵ_M e ϵ_1 e tendo os valores das componentes de L , é calculado o factor β_j (proporcional à polarizabilidade) pela equação (25).
- 5) Entrar com os valores de p_1 , p_2 e p_3 que representam a proporção de esferas isoladas, duplas e triplas, respectivamente, e calcular os valores de β_j^* pela equação (26).
- 6) Entrar com a fração de volume f e calcular a constante dielétrica do compósito através da equação (27).
- 7) A partir das relações (8), (10) e (11) o programa determina as constantes ópticas do compósito;
- 8) Utilizando a relação (7), as constantes ópticas do compósito e do substrato, e a espessura d do filme o programa determina o valor da transmitância óptica do compósito para cada comprimento de onda estudado.

Colocando em gráfico os valores de transmitância junto aos obtidos experimentalmente, podemos testar a validade das relações utilizadas assim como das premissas que as originaram.

Na Fig. 37 mostra-se a comparação entre os cálculos de T por nosso programa de computação e os valores experimentais para o filme compósito, mostrado na Fig. 36.

Como não tínhamos muitos dos valores das constantes ópticas para o metal, foi necessário fazer uma interpolação para muitas faixas de comprimento de onda, o que resultou nas pequenas diferenças entre a curva teórica e experimental. Mes-

mo assim, podemos observar na Fig. 37 a boa concordância entre a teoria e os resultados experimentais.

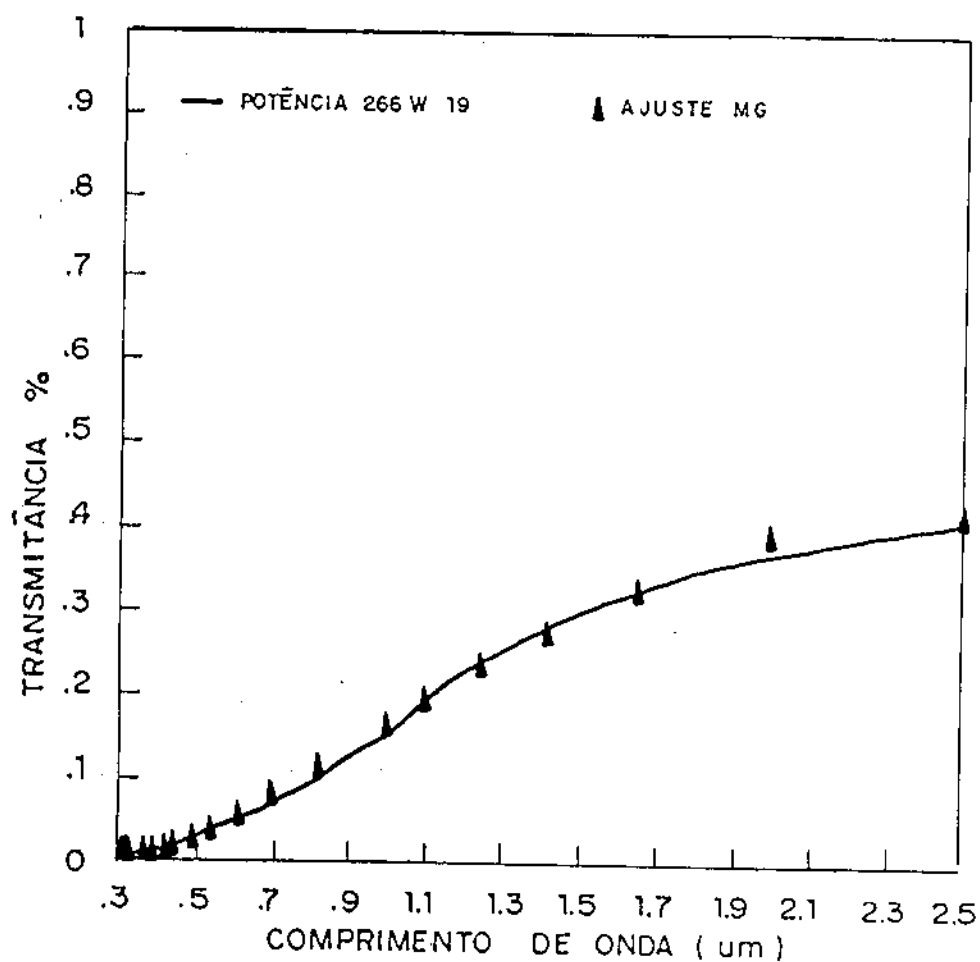


Fig. 37. Comparação entre o cálculo de transmitância por M-G (^) e a curva experimental (linha contínua).

Tendo em vista que os valores da transmitância calculados pela teoria (onde assumimos que as partículas são esferas isoladas, $p_1=1$, $p_2=0$ e $p_3=0$) coincidem com os valores experimentais podemos dizer que nossos compósitos são formados

por esferas metálicas isoladas imersas na matriz dielétrica.

Outro resultado de interesse pode ser visto nas posições da região de absorção, entre $0.85\ \mu\text{m}$ até $0.45\ \mu\text{m}$, coincidindo com a absorção do C_2H_2 polimerizado a plasma mostrada na Fig. 14 do capítulo III. Aparentemente, a presença do C_2H_2 polimerizado determina a faixa onde começa a absorção forte. Nossos filmes compostos absorvem fortemente o ultravioleta.

Os bons resultados da aplicação da TMG em nossos compostos, nos permitem utilizar estes resultados para completar sua caracterização óptica. Dos resultados da TMG podemos obter as constantes ópticas (n e k) em função do comprimento de onda. A Fig. 38 mostra as constantes ópticas em função do comprimento de onda, obtidas através das eqs. (10) e (11)

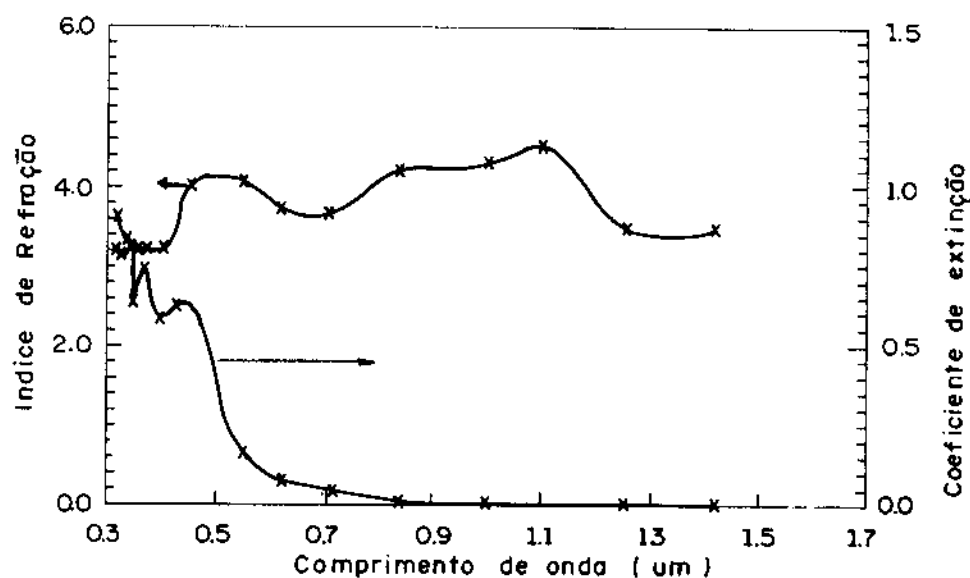


Fig. 38. Constantes ópticas de um composto de C_2H_2 (P)-Ni.

Notamos que os valores de n são altos na faixa UV-visível se comparados com os correspondentes ao Ni puro (≈ 0.4 para $\lambda = 0.4 \mu\text{m}$ até $2 \text{ em } 1 \mu\text{m}$). O contrário ocorre com o índice k , onde os valores para o níquel puro vão desde ≈ 1.7 até 2 , para a mesma faixa de comprimentos de onda.

7.5. Propriedades elétricas dos filmes compostos de

C_2H_2 (PD)-Ni.

7.5.1. Estudo da Condutividade Elétrica em Função da Temperatura

Como já foi mencionado, as propriedades elétricas dos compostos são importantes tendo em vista suas múltiplas aplicações. A medida da condutividade elétrica em função da temperatura é uma das observações relevantes na caracterização elétrica, pois permite estudar os mecanismos de condução existentes no material.

Das observações morfológicas concluímos que nossos compostos são semelhantes aos compostos inorgânicos. Pretendemos verificar agora até que ponto o comportamento elétrico dos compostos inorgânicos continua valendo para os nossos.

Para estudar o comportamento da condutividade elétrica com a temperatura, duas amostras foram preparadas e caracterizadas no equipamento mostrado na Fig. 27 do capítulo VI. Foram feitas medidas de condutividade no intervalo entre temperatura ambiente e aproximadamente 4.2 K , cujos resultados estão apresentados nas Figs. 39 e 40.

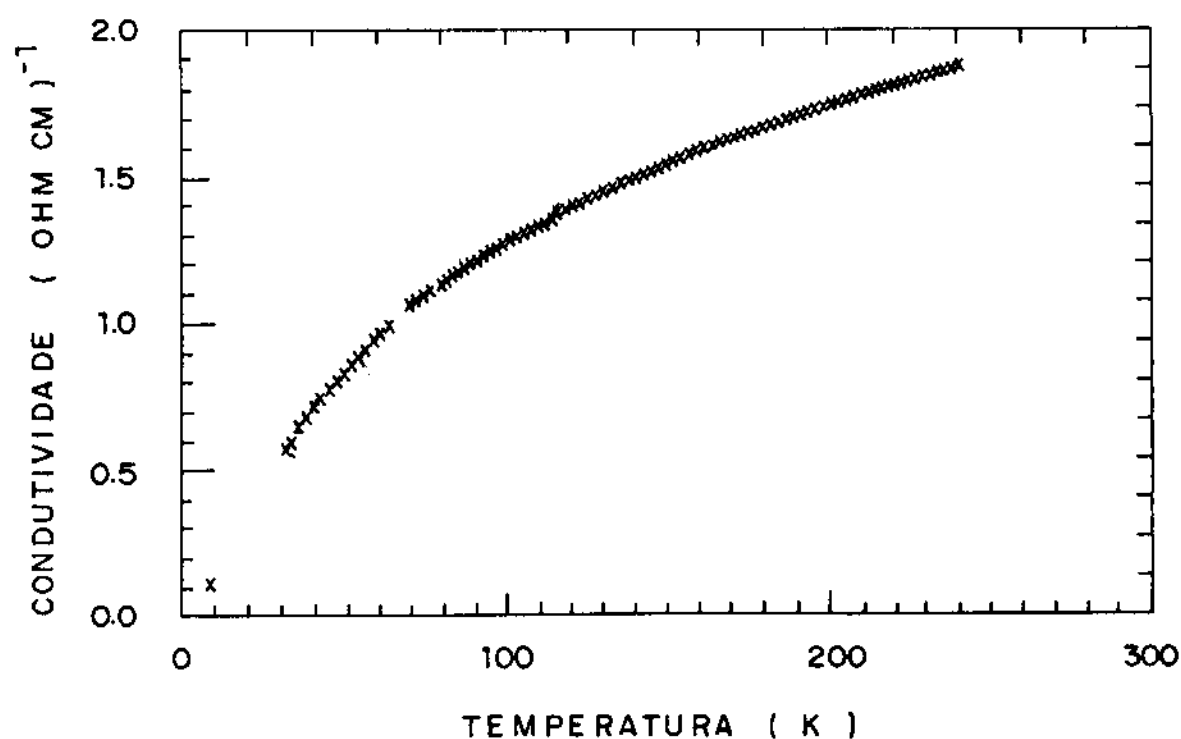


Fig. 39. Condutividade elétrica em função da temperatura para um composto de $\text{CH}_2(\text{P})\text{-Ni}$ obtido com potência injetada $P = 213 \text{ W}$ e com uma Pressão de argônio = 0.12 mbar e pressão de $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2 = 0.15 \text{ mbar}$

Estes gráficos mostram que:

- a) existem diferenças marcantes entre as condutividades das duas amostras para cada valor de temperatura.
- b) ambos os compostos apresentam um coeficiente de temperatura negativo (NTC) ou a resistividade aumenta com a diminuição da temperatura;
- c) o comportamento da condutividade com a temperatura não é linear.

Os resultados anteriormente obtidos sobre a morfologia dos compostos (seção 7.1) mostram que compostos crescidos com potências mais baixas têm grãos menores e mais espaçados. Espera-se, portanto, que a condutividade elétrica

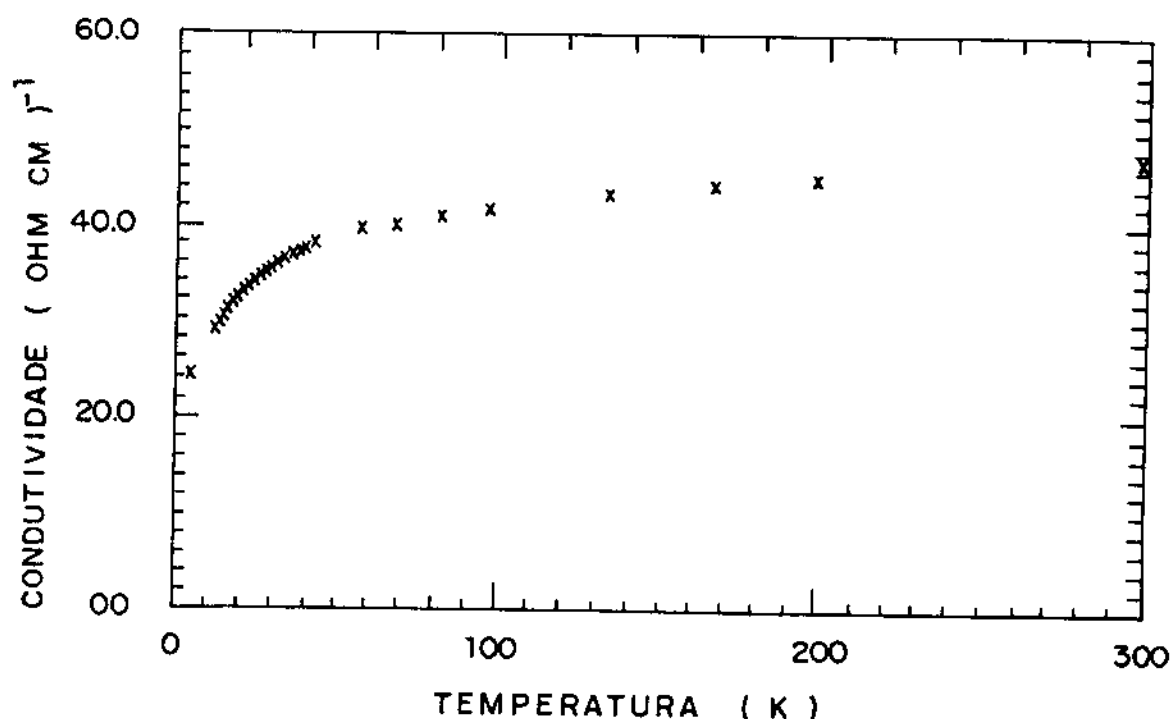


Fig. 40. Condutividade elétrica em função da temperatura para um compósito de CH (P)-Ni obtido com Potência injetada $P = 288 \text{ W}$ com uma Pressão de argônio = 0.12 mbar e pressão de $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2 = 0.15 \text{ mbar}$.

seja menor nestes últimos. De fato, isto é verificado em nossas medidas.

Nos compósitos, as partículas metálicas estão separadas entre si pelo dielétrico, de modo que a condução via efeito túnel, sugerido por Neugebauer e Webb [70], pode ser uma boa explicação para o transporte de carga nos compósitos. Se o "efeito túnel" fosse o mecanismo de transporte de carga entre as ilhas metálicas, então o gráfico $\ln \sigma$ vs T^{-1} deveria fornecer uma reta no intervalo de temperatura medida.

Os gráficos de $\ln \sigma$ vs T^{-1} estão mostrados na Fig. 41 para as duas amostras. Como pode ser observado, a dependência do $\ln \sigma$ não é linear com o inverso da temperatura na faixa estudada, porém numa pequena parte do intervalo de me-

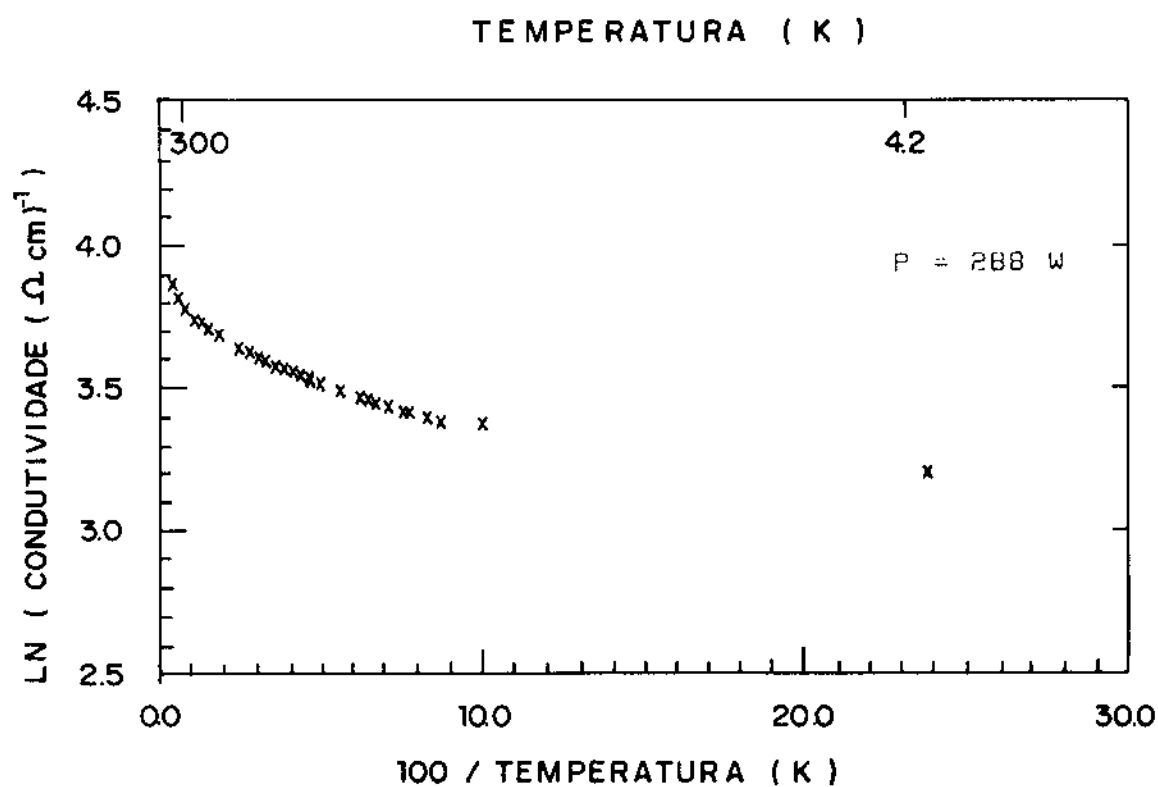
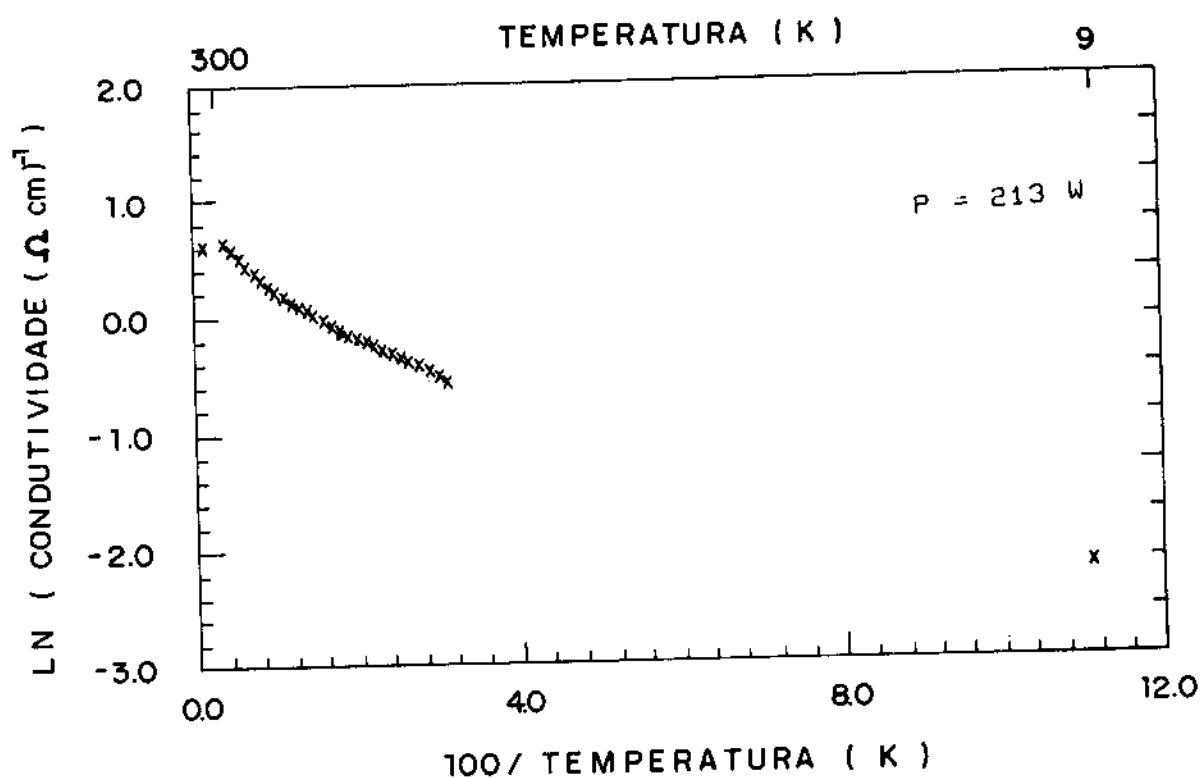


Fig. 41. Condutividade elétrica em função de T^{-1} sugerido pela teoria do efeito túnel, para os mesmos filmes das Figs. 39 e 40.

dida comporta-se linearmente. Isto pode sugerir que nesta faixa restrita o mecanismo de condução seja o efeito túnel e que nas outras faixas, outros mecanismos possam ser considerados.

O modelo de efeito túnel de Neugebauer e Webb tem sido aplicado para alguns filmes descontínuos de ouro sobre NaCl [86], em filmes compósitos de ouro/ SiO_2 com bons resultados [87].

Na busca do mecanismo de condução para nossos compósitos também foi aplicada a teoria de Abeles [72] (efeito túnel + teoria Percolação, discutida no Cap. V). Se o modelo de Abeles fosse utilizável para nossos compósitos, então o gráfico $\ln \sigma$ vs $T^{-1/2}$ deveria fornecer uma reta no intervalo de medida. Os resultados estão mostrados na Fig. 42.

Conforme mostra a Fig. 42a para o filme obtido com 213 W, os valores experimentais podem ser ajustados, de forma muito aceitável, por uma reta o que indica que o seu comportamento pode ser descrito pela teoria de Abeles. Entretanto o mesmo não pode ser afirmado para o filme preparado com $P = 288$ W (Fig. 42 b). Um trecho linear é observado apenas no intervalo definido aproximadamente entre 30 K e 200 K. Logo a teoria de Abeles não se aplica para $T < 30$ K e $T > 200$ K para este último filme.

Devemos entretanto lembrar que a teoria de Abeles está baseada na hipótese de que a razão (distância entre partículas/tamanho das partículas) é constante para um mesmo filme. Na seção 7.1 deste capítulo ficou claro que existe uma distribuição de tamanhos de partículas para cada compósito e existem trabalhos em filmes inorgânicos que mostram que esta

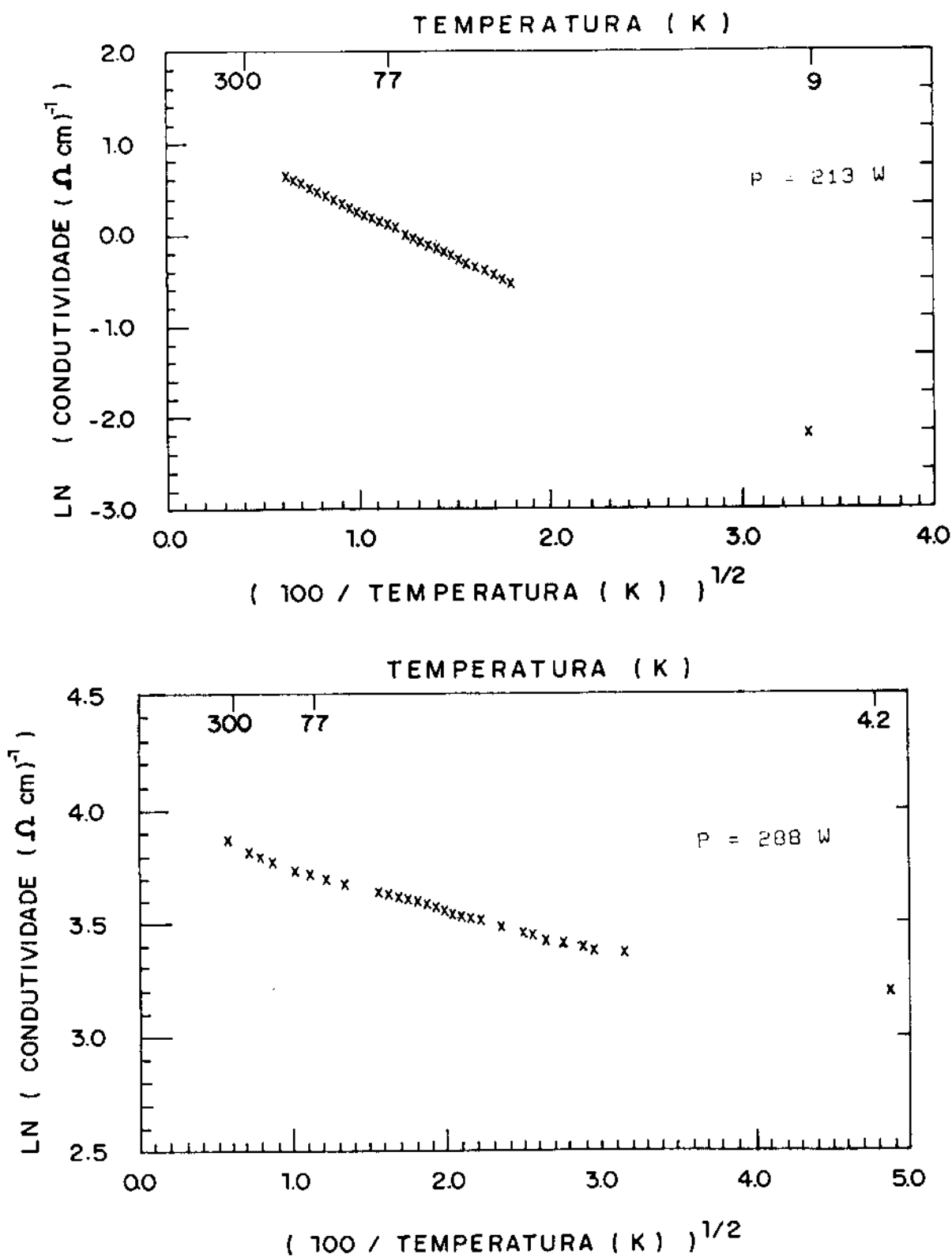


Fig. 42. Condutividade elétrica em função de $T^{-1/2}$ sugerido pela teoria por Abeles (efeito tunel e T. de percolação), para os mesmos filmes das Figs. 39 e 40.

razão não é constante [73]. A teoria de Hill e Coutts leva em consideração conforme discutido anteriormente, a distribuição de tamanhos das partículas. Para testar esta teoria levantaremos os gráficos $\ln \sigma$ vs $T^{1/3}$ para as duas amostras estudadas. Os resultados estão mostrados na Fig. 43.

Vemos nestes gráficos que o modelo de Hill e Coutts não se aplica a nossos filmes com maior sucesso que o de Abeles, pois a dependência linear para o filme de 213 W é agora reduzida às temperaturas mais baixas. Para o filme de 288 W a dependência linear é deslocada para a região entre 10 K e 60 K, tal como a teoria de Hill e Coutts sugere.

Os nossos resultados sugerem fortemente que o processo de condução nos filmes é um processo de efeito tunel combinado com "hopping". Entretanto, parece que uma teoria única capaz de descrever a condutividade nas duas amostras não está disponível atualmente. Certamente o comportamento de σ com T para o filme de 213 W é compatível com o modelo de Abeles. Para a amostra crescida em 288 W, a linearidade obtida nas diferentes faixas de temperatura mostradas nas Figs. 41, 42 e 43 através da aplicação das diferentes funções da temperatura, nos indicam que a teoria de Hill e Coutts é a mais apropriada para explicar os mecanismos da condutividade elétrica.

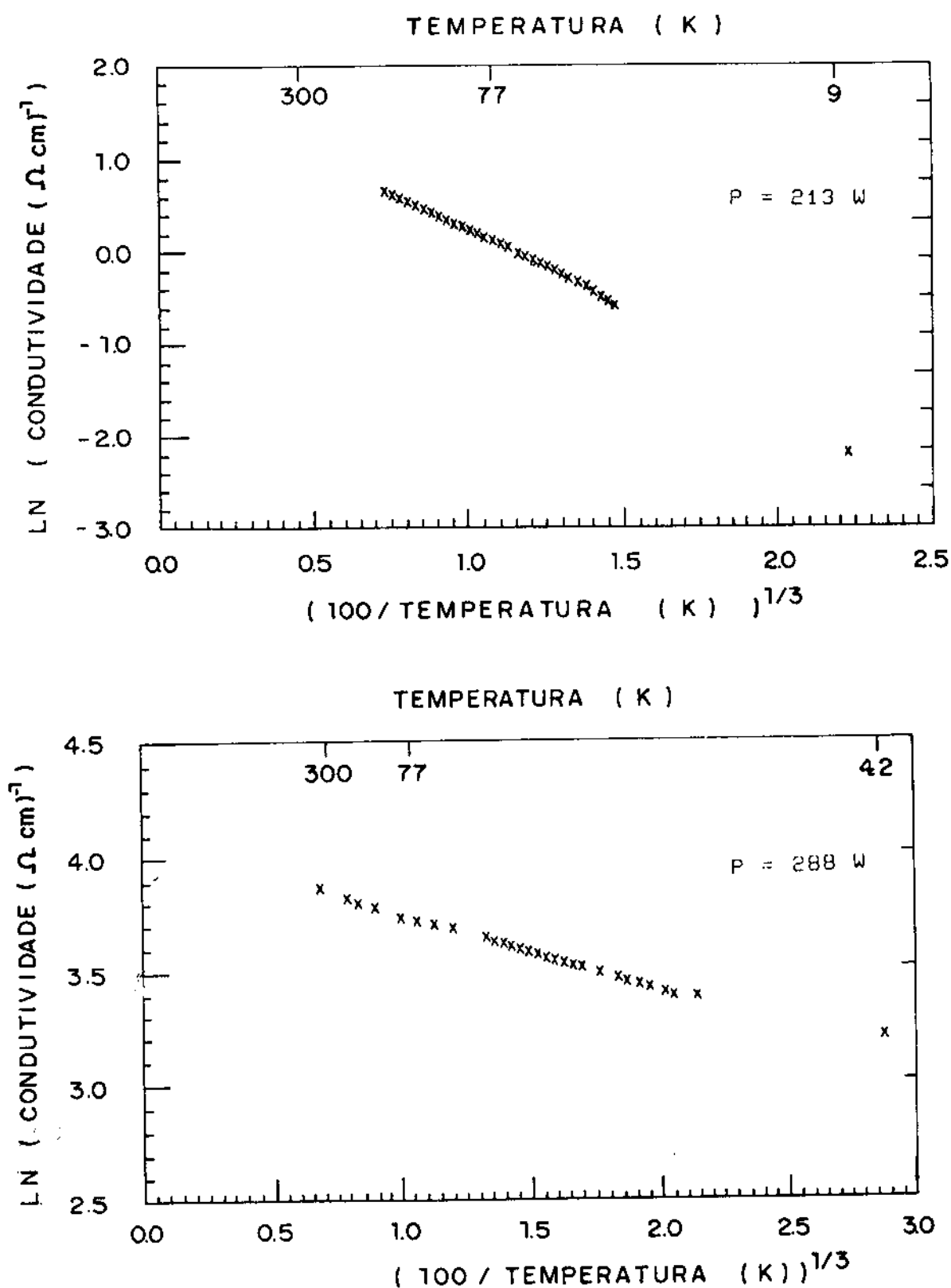


Fig. 43. Condutividade elétrica em função de $T^{-1/3}$ sugerido por Hill e Coutts na teoria do efeito túnel + teoria de Percolação + Hopping, para os filmes compostos das Figs. 39 e 40.

7.5.2. Efeito Hall

Nas Figs. 44, 45 e 46 estão mostrados respectivamente os resultados da constante de Hall, mobilidade e densidade de portadores em função da temperatura num compósito de C_2H_2 (P)-Ni obtido com uma potência de 288 W e a uma pressão de argônio = 0.12 mbar e pressão de Ar + C_2H_2 = 0.15 mbar. Para cada temperatura foram feitas 4 medidas. As primeiras duas, utilizando o campo numa direção (campo direto, B^+), e as outras duas na direção contrária (campo inverso, B^-). Em cada medida mudava-se as posições dos contatos em 90° de modo a anular os efeitos da assimetria dos contatos. A tomada de dados, seleção e rotação dos contatos era feita por um sistema de relés controlados por um microcomputador.

Em relação às medidas de efeito Hall em nossos compósitos podemos afirmar que:

- a) Todos os compósitos estudados apresentam efeito Hall. O efeito Hall foi também observado em filmes descontínuos de ouro [88], platina [89] e alumínio [90], assim como em filmes compósitos de W- Al_2O_3 [91-92]. Não existe informação sobre efeito Hall em compósitos de polímero-metal.
- b) Os portadores de carga elétrica são elétrons (indicado através do sinal negativo da voltagem de Hall);
- c) Os valores da mobilidade é mais baixa que a correspondente ao metal puro. Para o níquel puro o número de portadores $n = 9 \times 10^{22}$ e a mobilidade $\mu = 2.234$ ($cm^2/\Omega \cdot C$)
- d) Em baixas temperaturas, entre 4.2 K e 20 K, acontecem grandes flutuações na voltagem de Hall. Estas variações sugerem

a existência de um mecanismo diferente de condução nessa

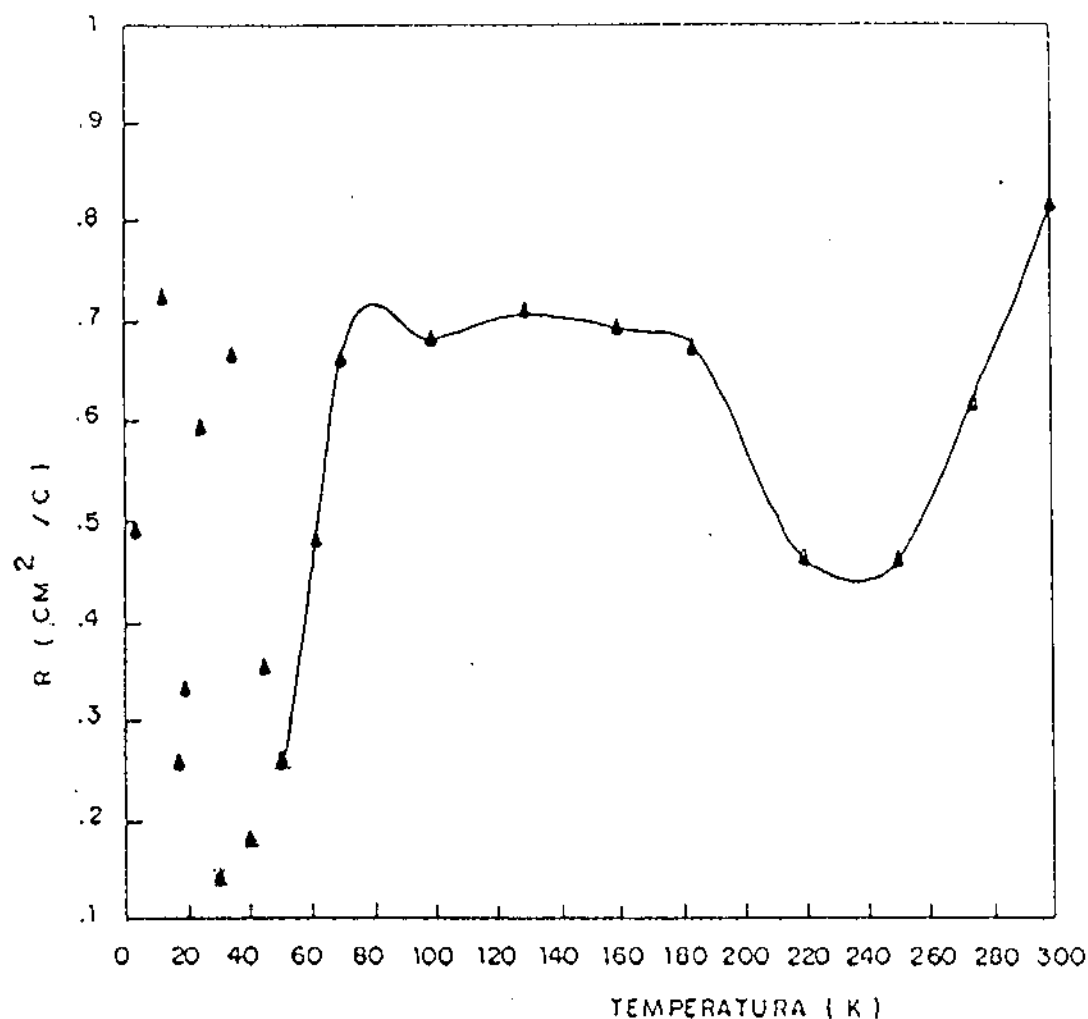


Fig. 44. Dependência da constante de Hall para amostra de composto de C_2H_2 (P)-Ni.

faixa; quando a temperatura aumenta, as flutuações diminuem.

No composto de C_2H_2 (P)/Ag foi também medido o efeito Hall em baixa temperatura e a temperatura ambiente, e oscilações na voltagem de Hall foram também detetadas. Na literatura citada nesta seção, estas oscilações não são descritas, pelo que podemos supor ser este um efeito típico dos compostos orgânicos e poderão ser motivo de futuros estudos.

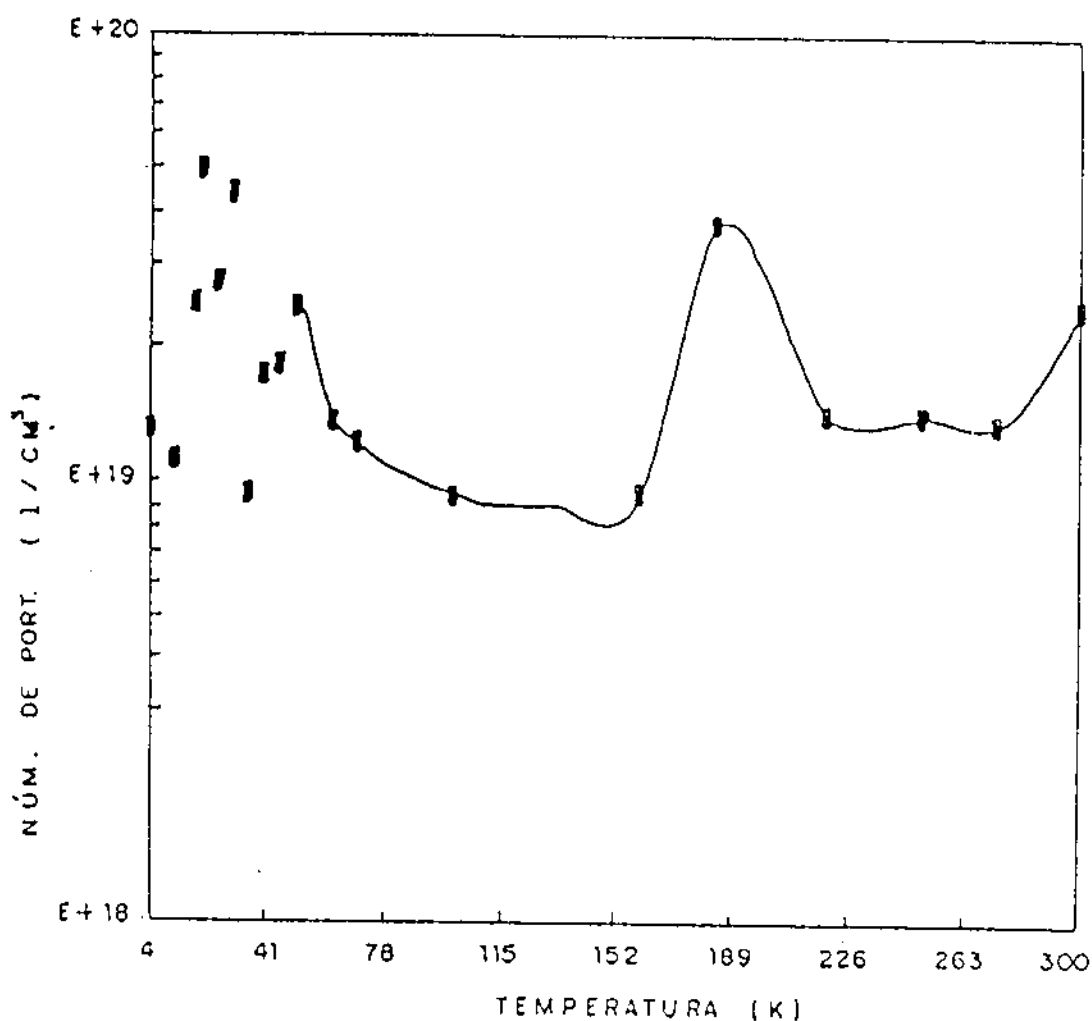


Fig. 45. Número de portadores em função de T obtidos pelo efeito Hall para amostra de composto de C_2H_2 (P)-Ni.

Nos estudos do efeito Hall, a teoria de percolação é normalmente usada [93-95] para interpretar os resultados em compostos inorgânicos na região próxima à região de transição metal/dielétrico. Entretanto, o número de amostras que preparamos não era suficiente para investigações mais detalhadas.

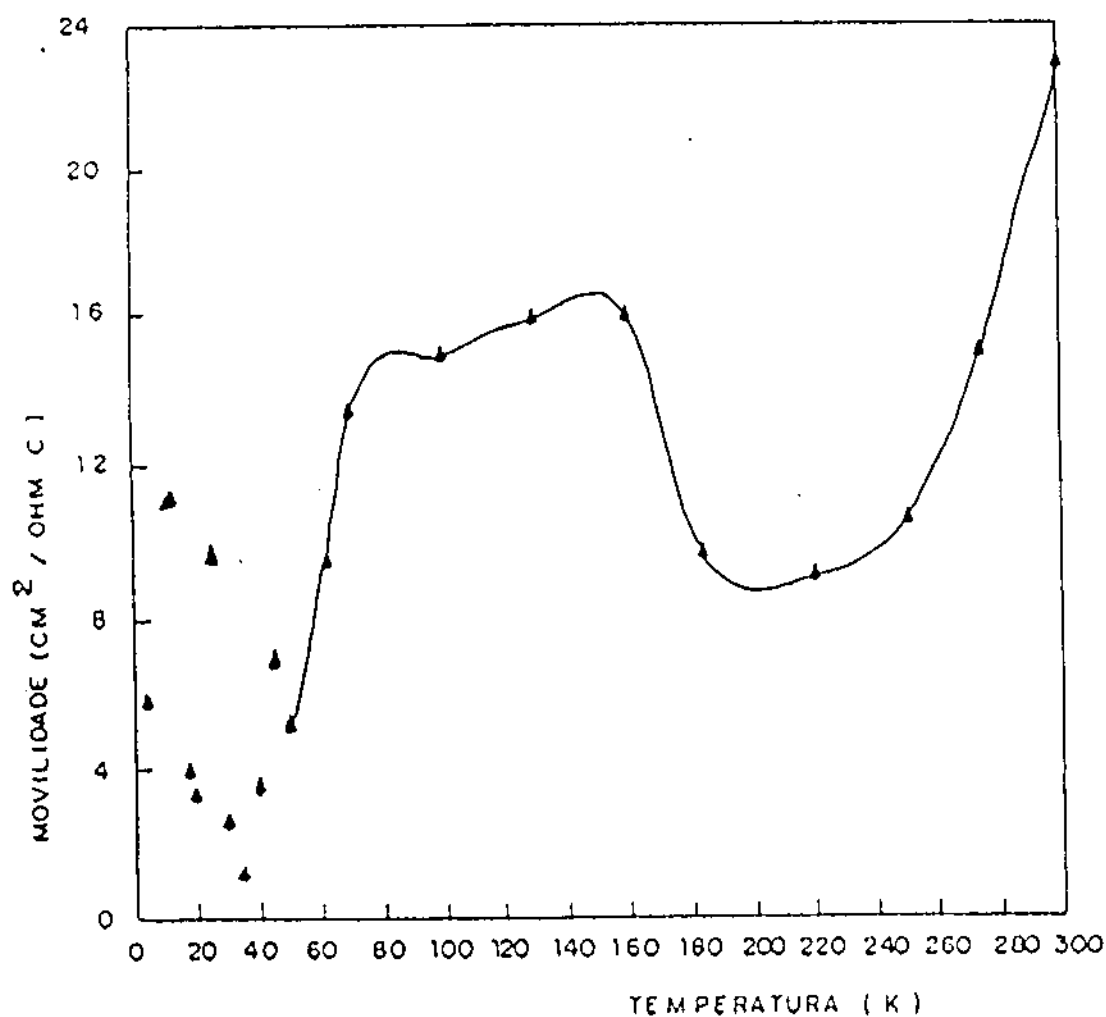


Fig. 46. Mobilidade dos portadores em função de T obtida através do efeito Hall para amostra no composto de $C_2H_2(CP)_2-Ni$.

CAPÍTULO VIII

COMPÓSITOS DE ACETILENO POLIMERIZADO COM PRATA E OURO

Neste capítulo relatamos um estudo dos filmes finos compostos de prata e ouro obtidos pelo método da co-deposição de acetileno polimerizado e do metal.

8.1. Compósito de acetileno polimerizado-prata.

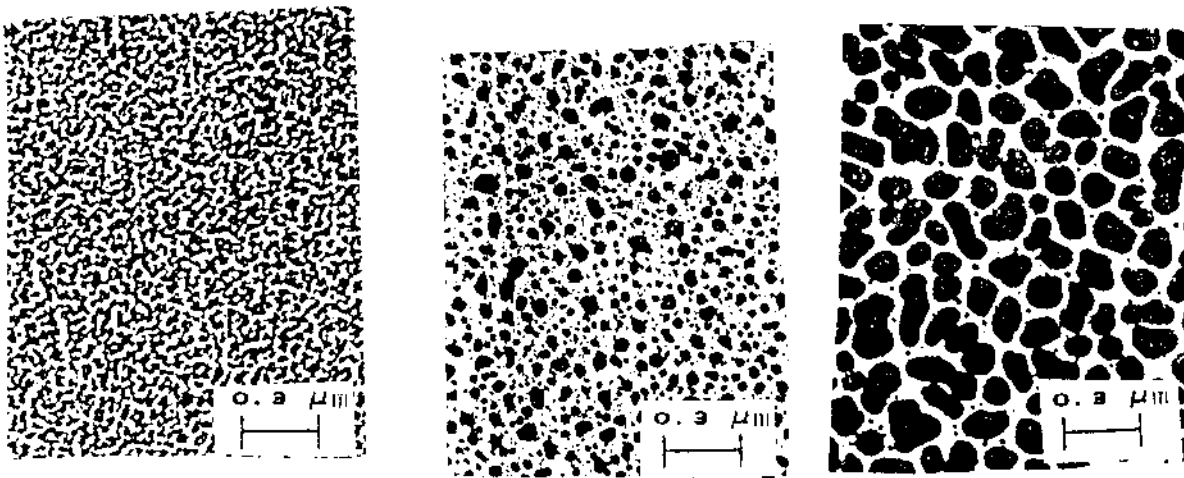
Uma vez desenvolvido o método de obtenção de $C_2H_2(P)-Ni$, procuramos aplicá-lo em outros metais com propriedades ópticas e elétricas distintas das do níquel. A prata foi escolhida por ter algumas propriedades ópticas de interesse e alto rendimento para "sputtering", tipicamente cerca de 3 vezes maior que o níquel, para as voltagens de cátodo utilizadas neste tipo de deposição.

Tendo em vista possíveis aplicações ou características de interesse nestes compostos, uma série de filmes de $C_2H_2(P)-Ag$ foram obtidos no mesmo sistema e pela mesma técnica utilizada para a obtenção de $C_2H_2(P)-Ni$.

O estudo das propriedades morfológicas, ópticas e elétricas desses compostos é apresentado a seguir.

8.1.1. Morfologia dos filmes compostos de C_2H_2 (P)-Ag

Uma série de filmes C_2H_2 (P)-Ag foi obtida por co-deposição no sistema da Fig. 5. Para determinar a morfologia dos filmes foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias obtidas são mostradas na Fig. 47. Os resultados indicam um alto conteúdo



Potência = 11 W

Potência = 17 W

Potência = 34 W

Fig. 47. Micrografias de compostos de C_2H_2 (P)-Ag, obtidos com uma pressão de Ar de 0.12 mbar e uma pressão de $(Ar + C_2H_2) = .14$ mbar.

de prata em todas as amostras, fato esperado pelo alto rendimento para sputtering apresentado pela prata.

Para a amostra crescida em mais alta potência o formato das ilhas deixa de ser esférico. Outros autores [98] obtiveram compostos de SiO_2 -Ag por "co-sputtering" com estruturas idênticas, quando o volume de metal incorporado é significativo, comparado ao volume do dielétrico.

8.1.2. Estudo das propriedades ópticas dos compostos de C_2H_2 (CP)-Ag.

Logo depois de preparados, os compostos de prata tinham cor azul. Esta cor entretanto se modificava drasticamente após algumas horas de exposição ao ar passando a uma cor preta. Os espectros de transmitância de algumas amostras após várias horas de exposição ao ar estão mostrados na Fig. 48. A baixa transmitância dos filmes no espectro visível é notória (menor que 1 %).

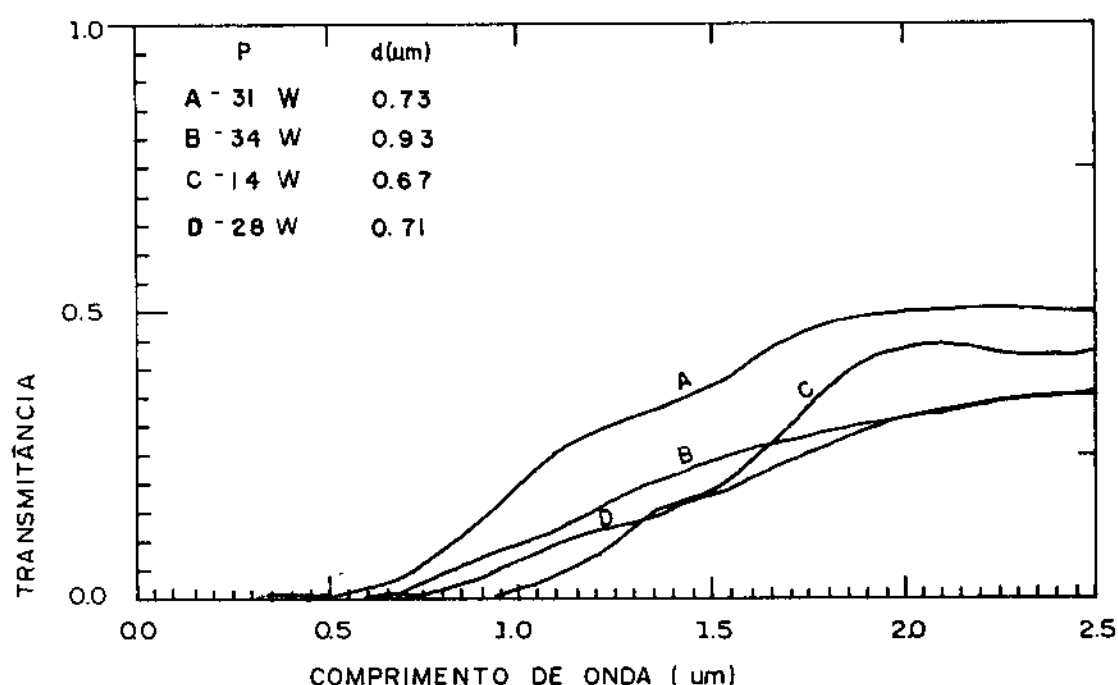


Fig. 48. Transmitância em função do comprimento de onda para compostos de prata, obtidos numa pressão de Ar de 0.12 mbar e uma pressão de $(Ar + C_2H_2) = .14$ mbar com diferentes potências e espessuras indicadas na figura.

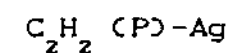
Interpretamos este efeito como sendo devido à oxidação gradual da prata pelo oxigênio do ar ambiente. A ca-

mada de óxido em torno dos grãos de prata aumenta com o tempo e, como o óxido de prata tem cor preta (Ag_2O_2) ou marron (AgO), a transmitância diminui.

Como podemos observar na Fig. 48, os filmes absorvem fortemente em parte ou em todo o espectro visível (dependendo da potência aplicada ao plasma) e são mais transparentes na região infra-vermelha próxima.

Quanto maior é a potência aplicada ao plasma, maior é a quantidade de metal incorporada ao compósito.

8.1.3. Estudo das propriedades elétricas dos compósitos de



Para caracterizar eletricamente os compósitos de C_2H_2 (P)-Ag, serão discutidos e comentados os resultados das medições da condutividade elétrica em função da temperatura na faixa 4.2 K a 300 K. O gráfico da condutividade elétrica em função da temperatura para um compósito de C_2H_2 (P)-Ag está mostrado na Fig. 49

Como podemos ver na Fig. 49, o compósito de C_2H_2 (P)-Ag não apresenta um comportamento ativado termicamente como os até agora estudados. Ao contrário, a condutividade diminui com a temperatura. Para explicar este resultado devemos nos referir primeiramente à classificação elétrica dos compósitos em relação à quantidade de metal incorporado. Nos compósitos, a condutividade elétrica depende da quantidade de metal incorporado. Quando o volume relativo de metal é baixo,

então a condutividade elétrica é baixa e o coeficiente de temperatura é negativo (regime dielétrico). A partir de uma certa quantidade de metal incorporado, a condutividade é alta e o coeficiente de temperatura passa a ser positivo (regime metálico). O comportamento de σ com T da Fig. 49 indica portanto regime metálico.

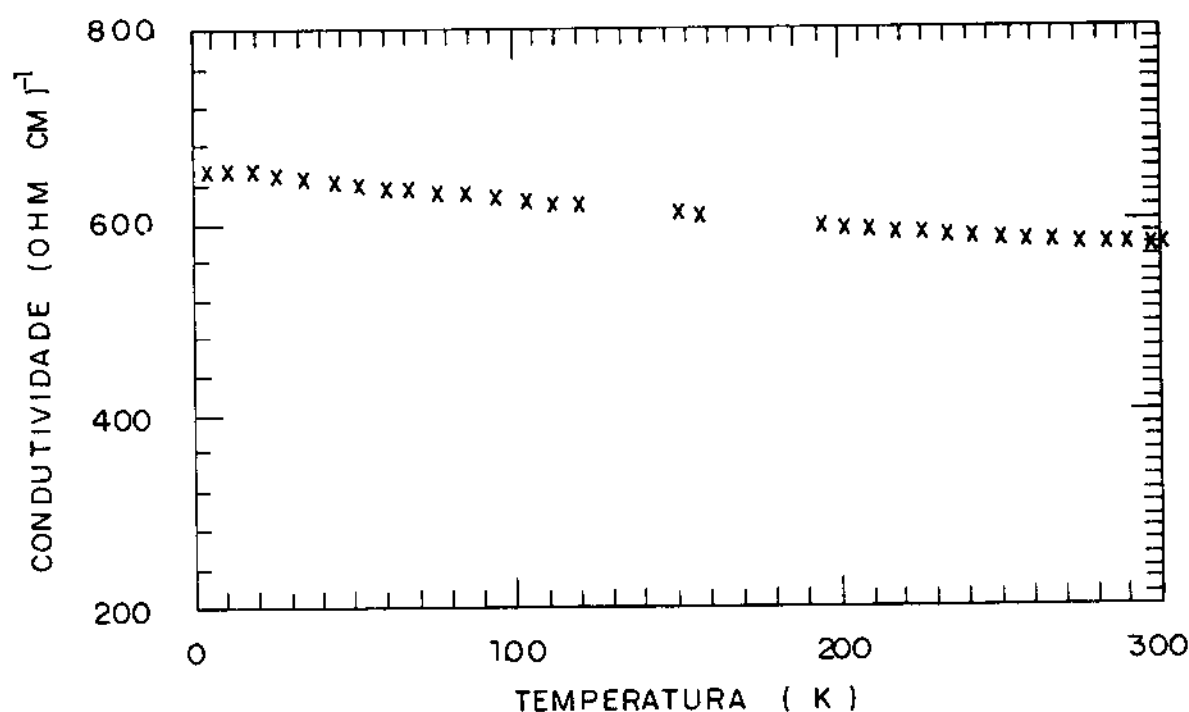


Fig. 49. Condutividade elétrica em função da temperatura para o composto C_2H_2 (PD)-Ag obtidos com uma pressão de Ar de 0.12 mbar e uma pressão de $(Ar + C_2H_2) = 0.14$ mbar e uma potência de 40 W.

Na Fig. 49 podemos apreciar a pouca variação da condutividade elétrica em função da temperatura. Para se ter uma ideia, podemos dizer que na prata pura, a condutividade elétrica varia $\approx 10^{+6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ numa faixa de temperatura que

vai desde temperatura ambiente até $T = 20\text{ K}$ [97] enquanto que para essa mesma faixa a nosso composto varia somente $\approx 70\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$. O gráfico σ vs T (Fig. 49) é aproximadamente linear em intervalos relativamente grandes de temperatura e o coeficiente de temperatura médio em toda a faixa das medidas foi calculado: $1.6 \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; um valor pequeno se comparado ao da prata pura ($3.8 \times 10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). A condutividade do composto é portanto muito mais estável termicamente do que o da prata pura em relação à temperatura.

Os valores da condutividade elétrica do composto da Fig. 49 também estão muito abaixo daquele da prata pura. Por exemplo, para $T = 273\text{ K}$ a condutividade da prata pura é $6.8 \times 10^5\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$ enquanto que para nosso composto é $580\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$.

A alta estabilidade térmica do composto de prata, aliada a sua moderada resistividade, pode ser bem aproveitada na construção de resistores e "strain gauges".

Os problemas causados pela oxidação da prata, ainda que possam eventualmente produzir resultados interessantes, impedem um adequado estudo óptico. Por outro lado, os compostos de prata obtidos apresentam também uma camada de óxido de espessura desconhecida. Estes dois fatos dificultam um estudo mais aprofundado das propriedades ópticas e elétricas como fizemos com os compostos de níquel.

8.2. Compósito de acetileno polimerizado/ouro.

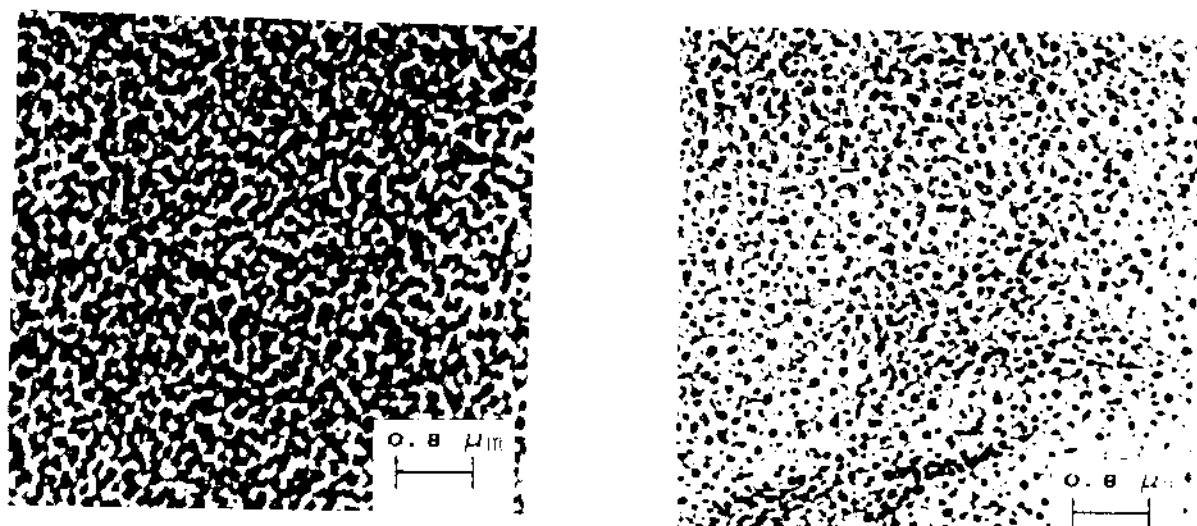
Compósitos de C_2H_2 (P)-Au foram também obtidos no mesmo sistema mostrado na Fig. 5 utilizando a mesma técnica de deposição aplicada anteriormente. Foram estudadas a morfologia e as propriedades ópticas deste compósito.

8.2.1. Morfologia dos filmes compósitos de C_2H_2 (P)-Au.

Para estudar a morfologia, utilizamos mais uma vez a técnica de MET em amostras crescidas em diferentes condições experimentais. Da análise das micrografias obtidas, é possível conhecer a morfologia dos compósitos de C_2H_2 (P)-Au.

Na Fig. 50, estão mostradas as micrografias correspondentes a uma série de compósitos de C_2H_2 (P)-Au obtidos aplicando diferentes potência ao plasma.

Um exame detalhado das fotografias revela três tonalidades: preto, cinza e branco, sendo que esta última está presente ao redor do preto. Pela experiência obtida através dos compósitos-Ni podemos dizer que a cor preta corresponde às ilhas de ouro (onde os elétrons do feixe são fortemente absorvidos), a cor branca corresponde ao polímero de acetileno, já que a absorção de elétrons é muito baixa, e a cor cinza não tem até agora uma explicação muito clara. Entretanto, pelas referências bibliográficas [98-99] de compósitos-Au obtidos



P = 30 W

P = 11 W

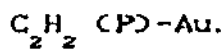
Fig. 30. Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão dos filmes compostos de C_2H_2 (P)-Au, obtidos com uma pressão de Ar de 0.12 mbar e uma pressão de (Ar + C_2H_2) = 0.14 mbar.

por outros métodos, podemos dizer que esta cor cinza das micrografias corresponde a uma estrutura de partículas de ouro de dimensões reduzidas (possivelmente < 15 Å) presentes na matriz isolante.

Se considerarmos uma distribuição de tamanhos de partículas, podemos dizer que para as partículas grandes, os compostos de C_2H_2 (P)-Au e os compostos de C_2H_2 (P)-Ni são semelhantes. A diferença básica reside na distribuição de pequeníssimas partículas de ouro espalhadas entre as partículas maiores, surgidas talvez pelo grande rendimento para "sputtering" do ouro se comparado com o níquel.

Uma análise por MET em campo escuro seria adequada para investigar melhor o assunto.

8.2.2. Estudo das propriedades ópticas dos compósitos de



As propriedades ópticas foram estudadas através da medição de transmitância em função do comprimento de onda na faixa $0.3 \mu m - 2.5 \mu m$. Os espectros de transmitância para todas as amostras estudadas estão representadas na Fig. 51. As curvas de transmitância mostram duas características de interesse, a) em $0.52 \mu m$ existe um pico de transmitância que é também característico do ouro, e, b) na faixa 0.55 até $0.6 \mu m$, para os filmes compósitos, existe uma banda de absorção que depende das condições de deposição. Note-se que esta banda está ausente do espectro do filme de ouro puro.

Para poder explicar o aparecimento da banda de absorção, teremos que recorrer novamente à teoria de Maxwell Garnett. De acordo com a literatura [96], uma banda de absorção, também chamada de "anomalia dielétrica" surge quando por alguma combinação entre as quantidades de metal e isolante, a constante dielétrica do compósito tende ao infinito. Isto de acordo com a teoria de Maxwell Garnett, acontece quando a constante dielétrica do metal ϵ_M obedece a seguinte condição:

$$\epsilon_M = -\epsilon_I \left(\frac{1}{L_m(1-f)} - 1 \right) \quad (22)$$

onde os L_m são os fatores de depolarização das partículas metálicas e ϵ_I é a constante dielétrica do meio isolante.

Quando a potência injetada diminui, diminui também a

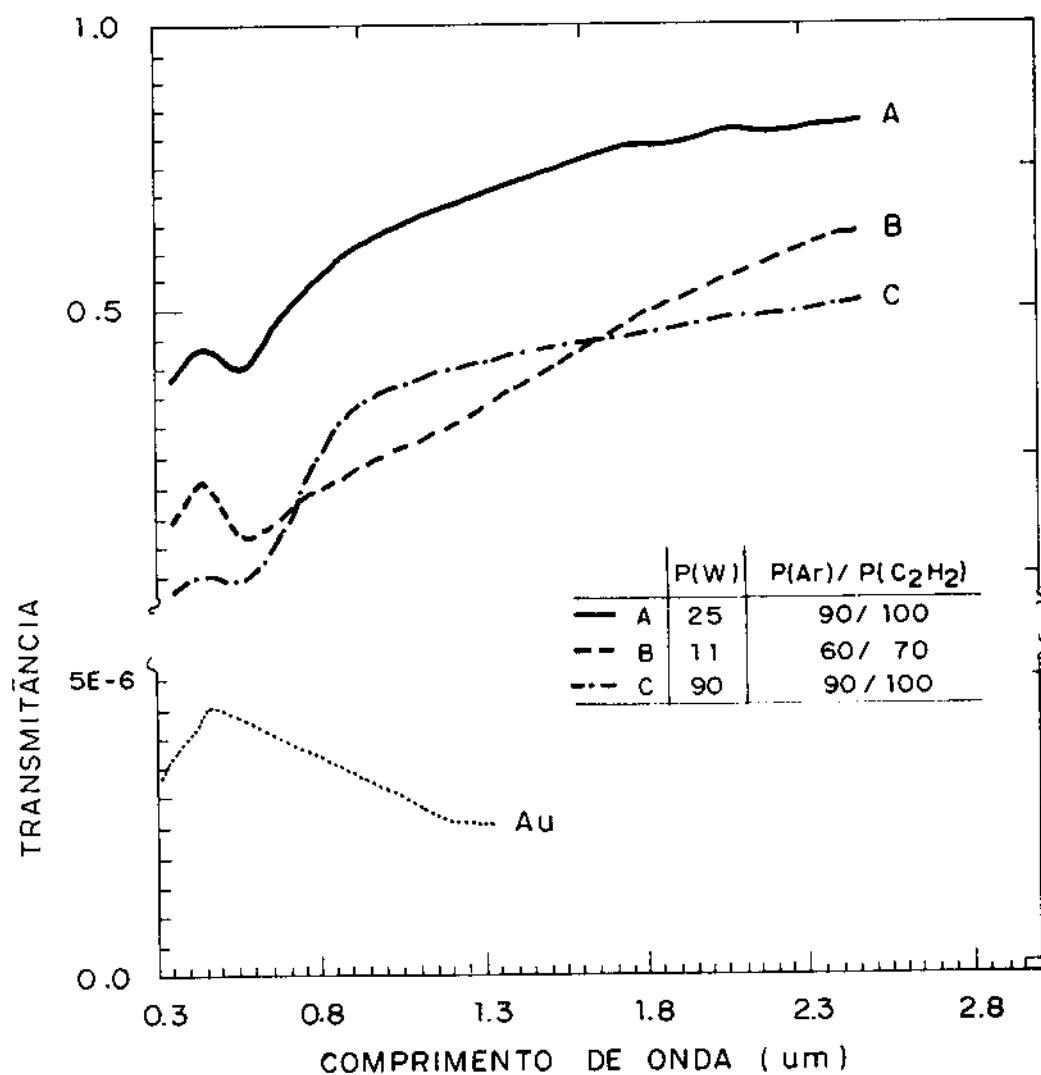


Fig. 51. Espectros de transmissão dos compostos de $C_2H_2(P)-Au$. Para fins de comparação, a curva correspondente ao ouro puro é também mostrada.

fração de volume f do ouro incorporado ao composto, alterando-se a condição de singularidade dada pela equação (22). Muda-se desta forma a posição da banda de absorção, para comprimentos de onda menores. As curvas de transmitância mostradas na Fig. 51 confirmam esta previsão.

CAPÍTULO IX

CONCLUSÕES DO TRABALHO EM COMPOSTOS A PLASMA

Foi desenvolvida, uma técnica para a obtenção de compostos de C_2H_2 (P) com incorporação de níquel, prata e ouro; foram estudadas também algumas de suas propriedades físicas.

A morfologia das partículas metálicas no composto de C_2H_2 (P)/Ni, estudada através de microscopia eletrônica de transmissão, mostrou ilhas de níquel de formato esférico imersas na matriz polimérica. O tamanho destas ilhas depende das condições de deposição, variando desde aproximadamente 12 nm, para amostras crescidas em baixa potência (134 W), até 30 nm para amostras crescidas em altas potências (290 W). Nessas últimas, de acordo com estudos de difração de elétrons, o parâmetro de rede do níquel incorporado teve um aumento de 8 % em relação ao níquel em "bulk".

As propriedades ópticas dos filmes de C_2H_2 (P)-Ni foram estudadas em termos da teoria de Maxwell Garnett. Encontramos uma boa concordância entre os valores experimentais da transmitância e os calculados segundo o modelo de MG. Ainda segundo o modelo de MG foram determinadas as constantes ópticas n e k do composto.

O estudo da condutividade elétrica em função da temperatura mostrou que o transporte de carga nestes compostos é um processo ativado termicamente.

Para o composto obtido em 213 W, o modelo de Abeles foi aplicado com sucesso. Este resultado é compatível com a maior homogeneidade no tamanho das partículas obtidas para

este filme; resultando num quociente (tamanho da partícula/distância entre elas) constante; uma das premissas da teoria de Abeles.

Para a amostra obtida em 288 W, o modelo de Hill e Coutts (processo de efeito tunel combinado com "hopping") é o que mais se ajusta a nossos resultados experimentais.

Entre os compósitos de $C_2H_2(P)-Ag$ obtidos, aquele obtido na potência mais alta (34 W) apresentou partículas grandes e de formato não esférico. Devido à oxidação da prata, os valores da transmitância na faixa visível são próximos de zero.

A medição da condutividade elétrica em função da temperatura, num compósito de $C_2H_2(P)-Ag$ com grande quantidade de metal incorporado, mostrou uma condutividade elétrica não ativada termicamente, com comportamento linear em função da temperatura e com coeficiente de temperatura muito baixo e positivo. Esta linearidade pode ser bem aproveitada em alguns dispositivos como por exemplo "strain gauges".

O estudo da morfologia dos compósitos de $C_2H_2(P)/Au$, mostraram que o filme era formado por três fases: uma constituída por partículas esféricas de ouro, a outra fase formada pelo isolante em volta desta partícula e uma fase com finíssimas partículas metálicas.

As propriedades ópticas deste compósito mostram um fenômeno conhecido como "anomalia dielétrica" em comprimentos de onda que variam entre 5000 e 5500 Å dependendo das condições de deposição. Esta anomalia foi também interpretada pela teoria de MG.

BIBLIOGRAFIA

- 01.- M. H. Hori, H. Yamada, T. Yoneda, S. Morita and S. Hattori, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, 134, 707 (1987).
- 02.- M. Yamada, J. Tamano, K. Yoneda, S. Morita and S. Hattori, Jap. J. of Applied Physics, 21, 768 (1982).
- 03.- N. Inagaki, K. Suzuki and K. Negugaki, J. of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 21, 353 (1983).
- 04.- F. G. Yamagishi, D. D. Granger, A. E. Shultz and L. J. Miller, Thin Solids Films, 84, 427 (1981).
- 05.- J. R. Hollagan, T. Wydeven and C. C. Johnson, Applied Optics, 13, 1844 (1974).
- 06.- P.K. Tien, G. Smolinski and R.J. Martin, Applied Optics, Vol. 11, 637 (1972).
- 07.- J. Guastavino, H. Carchano and A. Bui, Thin solids Films, 27, 223 (1975).
- 08.- A. Bradley and John P. Holmes, J. Electrochem. Soc., Vol. 110, 543 (1963).
- 09.- N. Inagaki and M. Mitsuuchi, J. of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 22, 301 (1984).
- 10.- G. Mc Gibbon, A. J. Rostron and A. Sharples, J. Oj. Polymer Science, Part A-2, 9, 569 (1971).
- 11.- Y. Osada and K. Yamada, Thin Solids Films, 151, 71 (1987).
- 12.- Z. Ogumi, Y. Uchimoto and Z. Takeara, J. Electrochem. Soc., 137, 29 (1990).
- 13.- M. R. Newmann and W. G. Sutton, J. Vac. Sci. Technol., 8,

- 710 (1969).
- 14.- E. J. Hsieh and R. Y. Shimoda, Solid-State Electron., 12, 493 (1969).
 - 15.- L. L. Kazmerski and D. M. Racine, J. Appl. Phys., 46, 791 (1975).
 - 16.- G. R. Wronski, B. Abeles and A. Rose, Phys. Rev. Lett., 27, 19 (1975).
 - 17.- J. I. Gittleman, B. Abeles, P. Zanzucchi and Y. Arie, Thin Solids Films, 45, 9 (1977).
 - 18.- L. Martinu, Solar Energy Materials, 15, 21 (1987).
 - 19.- J. L. Gittleman, E. K. Sichel and Y. Arie, Solar Energy Mats., 1, 93 (1979).
 - 20.- H. G. Craighead, R. Bartynski, R. A. Buhrman, L. Wojcik and J. Slevers, Solar Energy Materials, 1, 105 (1979).
 - 21.- H. Yasuda, J. of Pol. Sci.: Macromolecular Reviews, 16, 199 (1981).
 - 22.- M. Shen, Ed. Plasma Chemistry of Polimers, Dekker, N.Y., 1976.
 - 23.- M. Millard in Techniques and Applications of Plasma Chemistry, Ed. J. R. Hollahan and A. T. Bell, John Wiley, N.Y. 1974
 - 24.- R. d'Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico and R. d'Ettola, J. Appl. Phys., 54, 1284 (1983).
 - 25.- T. E. Madey and J. T. Tate, J. Vac. Technol., 8, 825 (1971).
 - 26.- C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H. J. Erler, H. J. Hinneberg, S. Close, W. Nowick and G. Riese, Thin Solids Films, 72, 19 (1985).

- 27.- Y. Namba and T. Mori, J. Vac. Sci. and Technol., A 3, 319 (1985)
- 28.- I. Nagai, A. Ishitani and K. Huroda, J. Appl. Phys., 67, 2890 (1990).
- 29.- M. Duval and A. Theoret, J. Appl. Polym. Sci., 17, 527 (1973).
- 30.- H. Yasuda and T. Hirotsu, J. Polym. Sci. Polym. Chem Ed. 16, 229 (1978).
- 31.- L. Kepinski, W. Romanowski and S. Szymanski, Thin Solids Films, 81, 225 (1981).
- 32.- T. G. Anderson and S. H. Norrman, Vacuum, 27, 329 (1977).
- 33.- M. J. Vasile and G. Smolinsky, J. Electrochem. Soc., 119, 451 (1972).
- 34.- A. R. Westwood, Eur. Polym. J., 7, 363 (1971).
- 35.- H. Yasuda and T. Hirotsu, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 16, 229 (1978).
- 36.- Infrared Spectroscopy, M. Auram and G.H. Matescu, Wilwey Interscience, Ed. Technica, Bucarest, 1966.
- 37.- Identificação Espectrogramétrica de Compostos Orgânicos, 3ª Ed., R. Silverstein, G. Clayton bassler e T. C. Morril, Ed. Guanabara.
- 38.- D. R. McKenzie, R. C. McPhedran, N. Savvides and L. C. Botten, Philos. Mag. B, 341 (1983).
- 39.- J. I. Cisneros and J.H. Dias da Silva, a ser publicado.
- 40.- B. Dishler, A. Bubenzer and P. Koidi, Appl. Phys. Lett. 42, 636 (1983).
- 41.- D. A. Anderson, Philos. Mag., 1, 17 (1977).
- 42.- K. Ebihara, T. Ikegami, T. Matsumoto, H. Noshimoto and S. Maeda, J. Appl. Phys., 66, 4996 (1989).

- 43.- N. Savvides and W. Window, J. Vac. Sci. Technol., A3, 2386 (1985).
- 44.- F. N. Smith, J. Appl. Phys., 55, 764 (1984).
- 45.- C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, Ed. Guanabara 2.
- 46.- F. A. Taft e H. R. Philips, Phys. Rev., A 138 197 (1965).
- 47.- D. E. Carlson and C. R. Wronski, in Topics in Applied Physics - Amorphous Semiconductors, editado por M. H. Brodsky (Springer Verlag, Berlin, 1979) 36, p. 287
- 48.- F. Jansen, M. Mackonkin, S. Kaplan e S. Hark, J. Vac. Sci. Technol., A3, 605 (1985).
- 49.- J. Tauc, Optical Properties of Solids, ed. by F. Abeles (North Holland, Amsterdam, 1972), Cap. 5.
- 50.- E. Freeman and W. Paul, Phys. Rev., B 20, 716 (1979).
- 51.- R. P. Motta, J. I. Cisneros, H. D. da Silva, M. P. Cantão e M. A. Bica de Moraes, a ser publicado
- 52.- O. Heavens in "Optical Properties of Thin Films", Dover Publications, NY (1965).
- 53.- J. C. Manifacier, J. Gaslot and J. P. Fillard, Journal of Physics E: Scientific Instruments 9, 1002 (1976).
- 54.- J. I. Cisneros e H. D. da Silva, a ser publicado.
- 55.- X. Ying, A. Feldman and E. N. Farabaugh, J. Appl. Phys., 67, 2056 (1990).
- 56.- J. C. Maxwell Garnett, Philos. Trans. R. Soc. Lond., 205, 237 (1906).
- 57.- C. J. F. Böttcher, theory of Electric Polarization, Elsevier Sci. Pub. Co., Vol 1, 1973, p. 74.
- 58.- C.G. Granqvist and O. Hunderi, Phys. Rev., B 18, 2897,

1978.

- 59.- L. D. Landau e E. M. Lifshitz, in *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon press, N.Y., 1960) sec. 4.
- 60.- C.G. Granqvist and O. Hunderi, *Phys. Rev.*, B 16, 3513, 1977.
- 61.- C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, *Sol. St. Com.* 18, 123 (1976).
- 62.- A. Messan, *Le journal de Physique*, 33, 371 (1972).
- 63.- J. Vigler, *Physica*, 64, 63, 1973.
- 64.- P. Clippe, R. Evrard and A. A. Lucas, *Phys. Rev. B* 14, 1715 (1976).
- 65.- R. Kubo, *J. of Phys. Soc. of Japan*, 17, 975 (1962).
- 66.- J. Frenkel, *Journal of Physics*, 9, 489 (1945).
- 67.- K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, Mc Graw Hill, N Y, 1969), p. 191.
- 68.- J. C. Gorter, *Physica*, 17, 777 (1951).
- 69.- E. Darmon, *Le Journal de Physique et Le Radium*, 17, 210 (1956).
- 70.- C. A. Neugebauer and M. B. Webb, *J. Appl. Phys.*, 33, (1962).
- 71.- M. N. Nifontoff, *Compt. Rendu.*, 237, 24 (1953).
- 72.- B. Abeles, P. Sheng, D. M. Coutts and Y. Arie, *Adv. Phys.*, 24, 407 (1975).
- 73.- K. D. Leraver, *J. Phys. C*, 10, 249 (1977).
- 74.- J. G. Swanson, D. S. Campbell and J. C. Anderson, *Thin Solids Films*, 1, 325 (1967-1968).
- 75.- R. M. Hill and T. J. Coutts, *Thin Solids Films*, 42, 201 (1977).

- 76.- V. Ambegaokar and B. I. Halperin, Physical Review B 4, 2612 (1971).
- 77.- V. A. Vyssotsky, S. B. Gordon, H. L. Frisch and J. M. Hammersley, Phys. Rev, 123, 1566 (1961).
- 78.- Materials Science and Engineering Series, De Hoff and Rhines Eds. Quantitative Microscopy, Mac Graw Hill Book Co. (1968).
- 79.- L. J. van der Pauw, Philips res. Rep., 13, 1-9 (1958).
- 80.- C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, J. of Catalysis, 42, 477 (1976).
- 81.- N. C. Miller, J. of Appl. Phys., 41, no. 4, 1850 (1970).
- 82.- C. G. Granqvist and A. Niklason, A. Appl. Phys., 49, 3512 (1978).
- 83.- L. E. Murr in "Electron Optical Application in Materials Science", Mc Graw Hill Book Company, N. Y. (1970).
- 84.- M. S. Abrahams, C. J. Buiochi, M. Rayl and P. J. Wojtowicz, J. Appl. Phys., 43, 2537 (1972).
- 85.- K. L. Chopra, Thin film Phenomena, Mac Graw Hill, N.Y., 1969.
- 86.- D. S. Herman and T. N. Rhodin, S. of Appl. Phys., 37, 1594 (1966).
- 87.- J. K. Pollard, R. L. Bell and G. G. Bloodworth, J. of Vac. Sci. and Technol., 6, 702 (1969).
- 88.- A. S. Darevsky, I. B. Gulaev, A. S. Venedeyev and A. G. Zhdan, Thin Solids Films, 147, 67 L47-L48 (1980).
- 89.- B. T. Boiko, L. S. Palatnik, A. N. Sinel'nikov, Yu. L. Friman and V. B. Arakelyan, Soviet Physics, Doklady, 17, 395 (1972).

- 90.- B. Bandyopadhyay, P. Lindenfeld, M. L. McLean and H. K. Sin, Physical Rev. B, 26, 3476 (1982).
- 91.- B. Abeles, H. L. Pinch and J. I. Gittleman, Phys. Rev. Lett., 35, 247 (1975).
- 92.- E. K. Sichel and J. I. Gittleman, Solid State Communications, 42, 75 (1982).
- 93.- D. J. Bergman and D. Stroud, Physical Reviews B, 32 6097 (1985)
- 94.- D. Bergman, Philos. Magazine, 56, 983 (1987).
- 95.- B. I. Shklovski, Sov. Phys. JEPT, 46, 152-156 (1977).
- 96.- R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts and B. Abeles, Physical Review B, 8, 3689 (1973).
- 97.- Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Pub. Co.1928.
- 98.- A. Fejfar, L. Martinú and I. Oštádal, Vacuum, 38, 19 (1989).
- 99.- E. Kay and M. Heng, J. Appl. Phys., 55 (2), 370 (1984).