

## INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE FILMES DEPOSITADOS A PLASMA A PARTIR DA MISTURA DE C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/ARGÔNIO

N.M.S. Marins<sup>1\*</sup>; R.P. Mota<sup>1</sup>; P.A.P. Nascente<sup>2</sup>; R.Y. Honda<sup>1</sup>; N.C. Cruz<sup>3</sup>; M.E. Kayama<sup>1</sup>; K.G. Kostov<sup>1</sup>; M.A. Algatti<sup>1</sup>; E.C. Rangel<sup>3</sup>

<sup>1</sup>UNESP – Fac. Engenharia de Guaratinguetá – Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, 12.516-410, Guaratinguetá, SP

<sup>2</sup>UFSCar – Departamento de Engenharia de Materiais, Via Washington Luiz, Km 235, 13.560-970, São Carlos, SP

<sup>3</sup>UNESP – Campus Experimental de Sorocaba, Av. Três de Março, 511, Alto da Boa Vista, 18.087-180 – Sorocaba, SP

Palavras-chave: Filme de carbono amorfo hidrogenado; Filme de a-C:H; PECVD.

### RESUMO

*Os filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) possuem propriedades interessantes para aplicações tecnológicas, tais como alta dureza, resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito e biocompatibilidade. Neste trabalho, os filmes foram depositados a plasma por radiofrequência a partir de uma mistura de acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e argônio (Ar), buscando investigar a influência da potência (P) na composição química de filmes depositados através do processo PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Os parâmetros de deposição foram: radiofrequência de 13,56 MHz, potência variando de 5 a 125 W e pressão de 9,5 Pa. A estrutura molecular dos filmes foi investigada por espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).*

### ABSTRACT

*Hydrogenated amorphous carbon films (a-C:H) present interesting properties for technological applications, such as high hardness, wear resistance, low friction coefficient and biocompatibility. In this work, the films were deposited by radio frequency plasma using a mixture of acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) and argon (Ar), in order to investigate the influence of power (P) in the chemical composition of films deposited by the Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) process. The deposition parameters were: frequency of 13.56 MHz, power in the range of 5 to 125 W and pressure of 9.5 Pa. The molecular structure of the films was investigated by Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).*

### 1. INTRODUÇÃO

Os filmes de a-C:H são materiais amorfo, metaestáveis e podem apresentar hibridizações sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup>, sp<sup>1</sup>. Dependendo da quantidade relativa dessas hibridizações e da concentração de hidrogênio (2 a 80 %), o material resultante pode possuir propriedades físico-químicas desde similares às do diamante até aos do grafite [2-7]. As propriedades mecânicas, como a dureza, e as tribológicas dependem da estrutura atômica do produto resultante [8] e são fortemente influenciadas pelos parâmetros de deposição, como: tipo de monô-

mero de partida, forma de excitação do plasma, frequência e potência da fonte, pressão e fluxo do monômero, tipos de substratos e sua temperatura e ainda a geometria do reator [9]. Um processo PECVD a partir de um mesmo monômero pode resultar num material amorfo de baixa densidade e mole, o filme polimérico [10], em filmes carbonosos amorfos hidrogenados densos e duros [11] e materiais grafiticos com estrutura altamente ordenada com alta proporção de hibridização sp<sup>2</sup> e baixa dureza [12], apenas com a variação de parâmetros externos. Os parâmetros externos afetam diretamente as características intrínsecas do plasma, tais como: distribuição de energia dos elétrons e potencial de plasma entre outras e dessa forma afetam a interação do plasma com superfícies internas ao reator, permitindo o controle do processo [13]. Neste trabalho, diferentemente de outros processos, procuramos utilizar um sistema experimental de deposição de baixo custo, sem a configuração de alto-vácuo que permitisse depositar filmes de carbonos amorfos a partir da mistura acetileno/argônio, com argônio desempenhando os papeis de enriquecedor do plasma e gás de arraste. Como primeiros resultados foram avaliados as diferentes formas das ligações carbono/ hidrogênio nos filmes, depositados em diferentes potências, decorrente da quebra e sucessivas recombinações do gás acetileno no estado de plasma.

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

O sistema empregado na deposição dos filmes é constituído por um reator de vidro de formato cilíndrico, de 150 mm de altura e 190 mm de diâmetro. Este reator possui dois eletrodos internos, com diâmetro de 60 mm, circulares e paralelos, montados horizontalmente de forma capacitiva. O eletrodo inferior é conectado a fonte RF e usado como porta-substrato, enquanto o eletrodo superior permaneceu aterrado.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica de palhetas rotativas, Edwards E2M18, atingindo pressões até 10<sup>-1</sup> Pa. O monitoramento da pressão foi realizado através de um medidor Pirani Edwards. O diagrama do sistema experimental está mostrado na Fig. 1.

A admissão de gases para o interior do reator foi realizada por válvulas agulhas, para controle da pressão dos monômeros. Os plasmas foram gerados por uma fonte de RF, Tokyo Hy-Power RF-300, com frequência padrão, que opera em

\* nazir@feg.unesp.br

potências de 0-300W. Essa fonte foi acoplada ao reator, através de cabos coaxiais e um sistema casador de impedância, Tokyo Hy-Power MB-300, permitindo uma eficiência de acoplamento na faixa de 90 a 100% para a maioria das situações experimentais. A estrutura molecular dos filmes de a-C:H foi investigada através da técnica de espectroscopia Raman utilizando-se um equipamento Renishaw Modelo S2000, com laser de argônio iônico em 514,5 nm. A composição química superficial dos filmes foi realizada através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). O equipamento utilizado para esta análise foi um espectromicroscópio de superfícies, Kratos - modelo XSAM HS. Os filmes de a-C:H foram depositados a partir de uma mistura de gases compostos de 30% de acetileno e 70% de argônio numa pressão total de 9,5 Pa. A potência de radiofrequência foi variada de 5 a 125 W e o tempo de deposição foi de 5 minutos. O sinal de radiofrequência (13,56 MHz) foi aplicado no eletrodo inferior. Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro e silício, montados sobre o eletrodo inferior do reator, logo após a limpeza a plasma, enquanto que o eletrodo superior permaneceu aterrado.

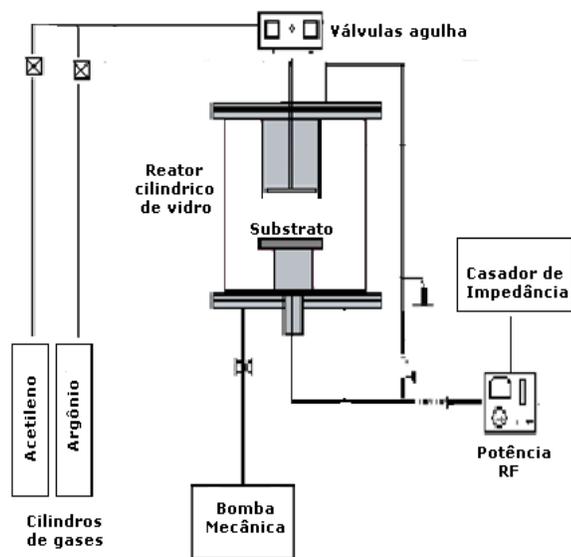


Figura 1 – Diagrama esquemático do sistema experimental utilizado nas deposições.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros Raman dos filmes em função da potência são apresentados na Fig. 2.

Observa-se na figura, o surgimento de uma componente em torno de  $1360\text{ cm}^{-1}$ , denominada banda D, e outra mais intensa centrada em  $1540\text{ cm}^{-1}$ , denominada banda G, ambas características do grupo a-C:H [2]. A banda G é característica das vibrações de ligações duplas de carbono no plano basal da grafite ( $sp^2$ ) e a banda D é devida à desordem no ângulo de ligações de carbono nos contornos grafíticos pela formação de ligações tetragonais ( $sp^3$ ). Observa-se deslocamento da banda G para a esquerda, nos espectros dos filmes

depositados em 5, 25 e 50 W, indicando que as proporções de hibridizações  $sp^3$  das ligações de carbono e de ligações desordenadas aumentam. Os filmes depositados em 5 e 25 W apresentaram luminescências, que foram corrigidas descontando-se o sinal de fundo. Para os filmes depositados acima de 50 W, a posição central da banda G desloca-se para a direita, indicando aumento na formação de aglomerados de carbono. Para quantificar as alterações apresentadas nos espectros Raman, a razão  $sp^3/sp^2$ , a posição central ( $\omega_G$ ) e a largura da banda G ( $\Delta G$ ) foram determinadas e são apresentadas na figura 3, em função da potência. De uma forma geral, a razão  $sp^3/sp^2$  cresce com o aumento da potência, refletindo crescimento nas dimensões dos centros grafíticos presentes na estrutura e, desta forma, na proporção de estados  $sp^2$ . O crescimento na razão  $sp^3/sp^2$ , sugere também que há diminuição na proporção de hidrogênio nos filmes de a-C:H. Para interpretar tal resultado deve-se considerar que o aumento na potência de excitação do plasma induz, dentre outras características, um aumento na tensão de autopolarização das amostras. Por sua vez, tal fenômeno aumenta a intensidade de bombardeamento iônico durante o crescimento do filme induzindo fragmentações de ligações químicas, excitações e ionizações.

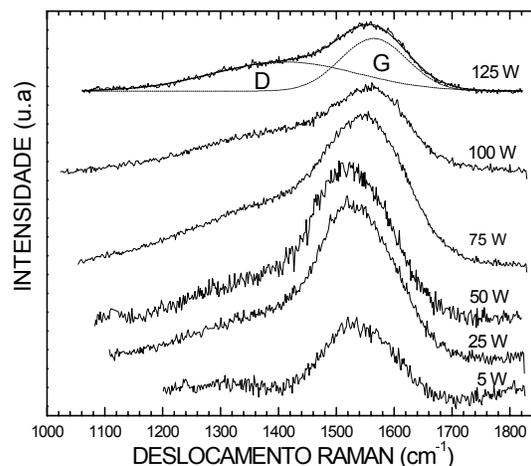


Figura 2 – Espectros Raman dos filmes em função da potência de deposição. A linha pontilhada, sob a curva correspondente a 125 W, é representativa da deconvolução das bandas D e G.

O rompimento de ligações químicas geralmente ocorre para espécies mais fracamente conectadas à estrutura. Como o rompimento de ligações C-H é energeticamente mais provável que o de ligações C-C, há desidrogenação da camada em crescimento, favorecendo a formação de uma estrutura rica em carbono. Além da modificação na composição química, o bombardeamento iônico altera a estrutura molecular do material. O modelo de subimplantação pressupõe a deposição de energia em regiões próximas da superfície do sólido por radicais ionizados ( $C_xH_y^+$ ,  $CH_x^+$  e  $C_x^+$ ) [14]. De acordo com este modelo, a formação de núcleos  $sp^3$  ocorre quando

a energia da espécie iônica incidente é suficiente para mover átomos com baixas energias de deslocamento, isto é, átomos de carbono com hibridização sp<sup>2</sup>, mas é insuficiente para remover átomos com hibridização sp<sup>3</sup>. Nestes casos, o aumento na densidade estabiliza a configuração sp<sup>3</sup> com relação à sp<sup>2</sup>. Logo, a energia das espécies iônicas que são subimplantadas é de fundamental importância para a formação de estados sp<sup>3</sup>. Este modelo também propõe que íons de menor energia se liguem na superfície do filme (sítios sp<sup>2</sup>) e aqueles com maior energia troquem calor com a rede, por um processo de relaxação, favorecendo a configuração sp<sup>2</sup>. Assim, apenas em uma faixa determinada de energia, os íons de carbono se ligam na forma sp<sup>3</sup> e esta energia depende intrinsecamente de cada sistema e condição de deposição utilizada [15].

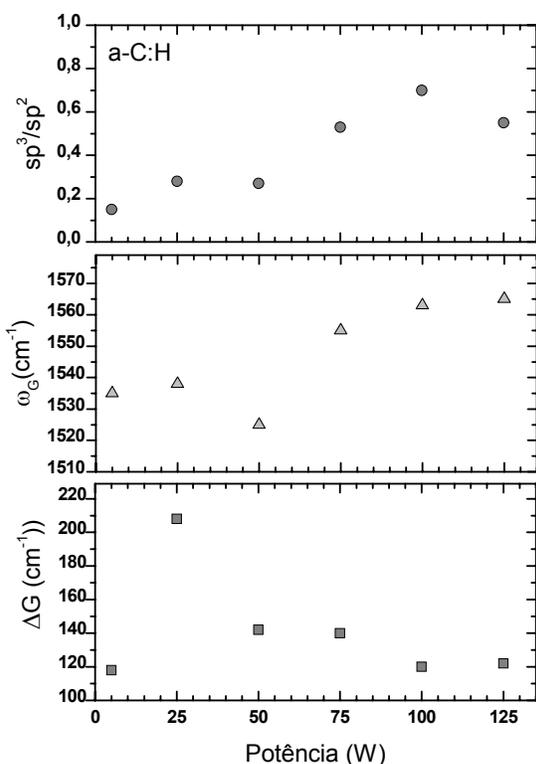


Figura 3 – Razão sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>, posição central ( $\omega_c$ ) e largura da banda G ( $\Delta G$ ) dos filmes em função da potência de deposição.

Como os filmes depositados com 5 e 25 W de potência apresentaram luminescência nos espectros, estes podem ser caracterizados como filmes poliméricos. Então, pode-se dizer que há diminuição na proporção de grupos sp<sup>3</sup> nos filmes quando a potência é variada de 50 a 125 W, como consequência da dehidrogenação e grafitação da estrutura. Além disto, constata-se que a amostra depositada a 50 W apresenta maior proporção de sítios com hibridização sp<sup>3</sup>. Já a largura da banda cresce para valores de potência entre 5 e 25 W e diminui para maiores potências. Desconsiderando os dois primeiros pontos (5 e 25 W), que representam car-

bono tipo polimérico, verifica-se que as amostras preparadas com 50 W foram as que apresentaram as maiores concentrações de ligação C-C sp<sup>3</sup>, ou tipo diamante, comparada às demais.

Considerando-se os resultados obtidos pela análise dos espectros de espalhamento Raman, pode-se sugerir que a reorganização das ligações sp<sup>3</sup> em centros grafíticos ocorre com o aumento da potência além de 50 W. O deslocamento da banda G, para maiores números de onda, a variação de sua largura, assim como o aumento da razão sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> são os indicadores dessa grafitação.

Nos espectros exploratórios XPS, dos filmes depositados em diferentes potências, surgem contribuições devidas ao carbono (284,8 eV), oxigênio (533 eV), nitrogênio (400 eV) e silício (104 eV). A presença de silício pode ser creditada ao vidro utilizado como substrato, já a presença de nitrogênio e oxigênio pode ser atribuída à atmosfera residual do reator durante os processos de deposição como também às reações pós-deposição entre radicais livres residuais, mantidos na estrutura dos filmes, e espécies atmosféricas. Como o mecanismo de crescimento dos filmes é baseado na interação de radicais livres com superfícies, estes são incorporados na estrutura do material, podendo não ser passivados. Como tais espécies têm longos tempos de vida, elas são ávidas pela captura de grupos atmosféricos quando as amostras são expostas ao ar, incorporando grupos contendo oxigênio e nitrogênio nos filmes. Espectros de alta resolução do pico de carbono foram adquiridos para os filmes de a-C:H. A deconvolução dos picos C 1s resultou em componentes em 284,8 eV, devido a presença de ligações C-H e C-C [16], em 286,5 e 288,0 eV que são atribuídos respectivamente a grupos C-O e C=O [17,18].

Na figura 4 são apresentadas as ligações químicas e as proporções relativas a cada um dos componentes como função da potência de deposição dos filmes de a-C:H.

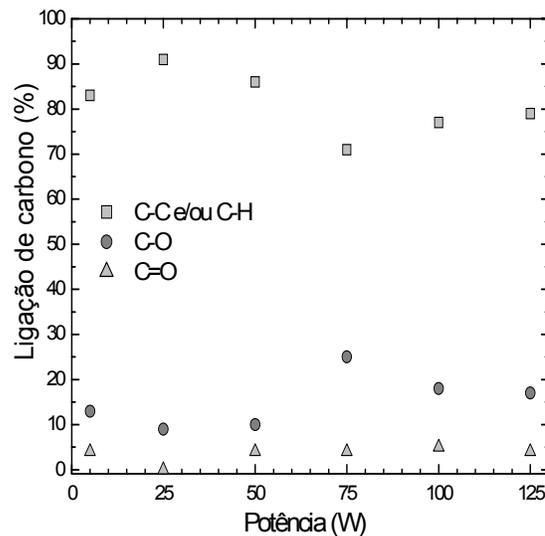


Figura 4 – Proporção das espécies presentes nas amostras em função da potência do plasma de deposição.

Observando-se as proporções de cada componente percebe-se que predominam as ligações C-C e/ou C-H, sendo as mesmas majoritárias neste tipo de filmes. Porém, as maiores quantidades (91 e 86 %) dessas espécies foram encontradas nos filmes depositados em 25 e 50 W, respectivamente, enquanto que essas quantidades diminuem para os filmes depositados em potências superiores a 50 W. Nota-se também que houve maior incorporação de ligações C-O e C=O na superfície dos filmes depositados em maiores potências (75 a 125 W). A incorporação dessas ligações pode ser devida à simples interação do radical livre com oxigênio ou vapor d'água interno ou externo ao processo a plasma ou devido ao tempo de exposição à atmosfera das amostras após deposição dos filmes. É interessante notar que somente o filme depositado a 25 W não apresentou o componente relacionado a grupos C=O (288 eV). Os espectros dos filmes depositados em 100 e 125 W de potência apresentaram, além dos picos C 1s (284,8 eV) e O 1s (533 eV), o pico N 1s, confirmando a presença de ligação C-N com energias na faixa de 398,5 – 399,0 eV e C=N com energia de ligação de 400,1 eV. Alguns autores associam o componente de menor energia ao nitrogênio ligado ao carbono com hibridização  $sp^3$ , enquanto o componente em aproximadamente 400 eV é atribuído à grupos com hibridizações  $sp^2$  [17, 18]. A partir das informações obtidas nestas análises, as concentrações atômicas das espécies presentes nos filmes foram calculadas e os resultados são apresentados na figura 5.

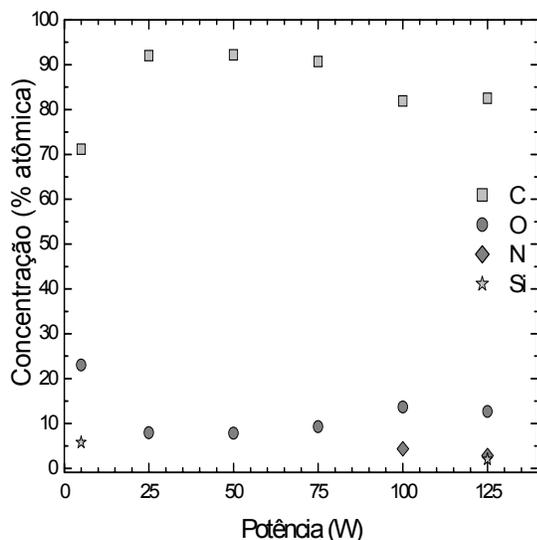


Figura 5 – Concentrações atômicas das espécies presentes no filme em função da potência do plasma de deposição.

Observa-se, nesta figura, uma tendência de crescimento na proporção atômica de carbono [C], quando a potência é aumentada de 5 para 25 W. Para a faixa de potência entre 25 e 75 W, [C] permanece praticamente constante e apresenta nova tendência de queda para potências maiores que 75 W. É interessante notar que a proporção atômica de oxigênio

[O] segue exatamente a tendência oposta. A presença de nitrogênio surgiu somente para os filmes depositados com as duas maiores potências (100 e 125 W), sugerindo que a proporção de radicais livres residuais nestas amostras é consideravelmente maior que nas demais. Os filmes depositados em 5 e 125 W de potência apresentaram pequena proporção de silício, correspondente a  $SiO_2$ , provavelmente devido ao substrato de vidro utilizado. A maior proporção de carbono para a faixa de potência de 25 a 75 W sugere que há dehidrogenação da estrutura com o aumento de potência, sem que haja aumento na concentração de radicais residuais. Este comportamento pode ser inferido pela diminuição na incorporação de oxigênio para a mesma faixa de potência, indicando que as ligações pendentes são consumidas pela própria reorganização estrutural através da formação de grupos tetraédricos e/ou ligações insaturadas.

Embora predomine a concentração de estruturas  $sp^3$ , esta decai ligeiramente para filmes depositados em maiores potências, enquanto as espécies com hibridização  $sp^2$  aumentam [19].

Então, considerando-se os resultados obtidos pelas análises dos espectros de espalhamento Raman e XPS, pode-se sugerir que a reorganização das ligações  $sp^3$  em centros grafíticos ocorre com o aumento da potência além de 50 W.

Quando se aumenta a potência de excitação do plasma, tem-se o aumento do ataque iônico, gerando íons com alta energia, que incidem diretamente sobre os filmes que estão sendo crescidos, gerando com isso aumento da energia superficial das ligações entre os átomos de carbono dos filmes de a-C:H, favorecendo a energia de transição das ligações do carbono para que ocorra a mudança das ligações referentes às hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ . Os íons de alta energia promovem um aquecimento local nos filmes que estão sendo depositados, ocorrendo transferência de energia do íon para o filme, aumentando a quantidade de hibridizações  $sp^2$ . A potência é um dos parâmetros que altera os mecanismos de deposição, visto que a fragmentação e ativação das espécies afetam a composição e a estrutura química dos filmes de a-C:H. Como consequência, propriedades morfológicas, mecânicas e tribológicas também são diretamente afetadas.

#### 4. CONCLUSÕES

Através dos resultados discutidos neste trabalho pode-se dizer que a potência usada nas deposições dos filmes de a-C:H foi preponderante para definir estruturas moleculares e composições químicas das amostras.

Para potências entre 5 e 25 W, os filmes apresentaram elevadas proporções de carbono  $sp^3$  (C-H), porém, a estrutura tem maior caráter polimérico em virtude da presença de hidrogênio. O filme preparado com 50 W apresentou características de a-C:H (carbono amorfo hidrogenado) mais próxima do diamante, com hibridização  $sp^3$  (C-C). Os filmes depositados em potências acima de 50 W apresentaram características de materiais grafíticos, com maiores proporções de estados  $sp^2$  (C=C). O filme depositado em 5 W foi o que apresentou menor concentração atômica de carbono (70 %) e maior concentração atômica de oxigênio (25

%). Os filmes depositados em 25, 50 e 75 W apresentaram grandes concentrações atômicas de carbono (90 %) e menores concentrações de oxigênio (10%). Para os filmes depositados em 100 e 125 foram observados, além da presença de carbono (80%) e oxigênio (15 %), também a presença de nitrogênio (5 %).

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto de Pesquisa Espacial (INPE), São José dos Campos – SP, pelo apoio técnico.

### REFERÊNCIAS

1. ERDEMIR, A., *Journal of Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) R 311 – R 327.
2. ROBERTSON, J., *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) 129-281.
3. CLAUSING, R.I.E., *Diamond and Diamond Like Films and Coating*, New York Plenum Press, Vol. 266.
4. INAGO, M., *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 833-839.
5. MARSH, H., *Carbon* 39 (2001) 957-960.
6. WASA, K., *Handbook of Sputter Deposition Technology Principles Technology and Applications*, Noyes Publications, (1992).
7. BRAUN, A.E., *Semiconductor International* (1998) 127-134.
8. JUNIOR, F.F.L., *J. Non-Crystalline Solids* 304 (2002) 251-258.
9. NOVIKOV, N.V.; VORONKIN, M.A., *Diamond Rel. Mater* 6 (1997) 574-578.
10. LEE, J.H.; KIM, D.S.; LEE, Y.H.; FAROUK, B., *Thin Solid Films* 280 (1996) 204-210.
11. YAZUDA, H., *In: Plasma Polymerization*. Academic Press, New York, 1985.
12. BITTENCOURT, J.A., *In: Fundamentals of Plasma Physics*, Pergamon Press, New York, 1986.
13. JIANG, Y.B.; ZHANG, H.X.; CHENG, D.J.; YANG, S.Z.; *Thin Solid Films* 360 (2000) 52-55.
14. LIFSHITZ, Y., *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1659-1676.
15. LACERDA, R.G.; MARQUES, F.C., *Applied Physics Letters* 73 (1998) 617-620.
16. MOULEDER, J.F.; STICKLE, W.F.; SOBOL, P.E.; BOMBEN, K.D., *Handbook Of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Edit by J. CHASTAIN, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, U.S.A., (1992).
17. TRUSSO, S.; VASI, C.; NERI, F., *Thin Solid Films* 219 (1999) 355-356.
18. JACKSON, S.T.; NUZZO, R.G., *Applied Surface Science* 90 (1995) 195-203.