

Atividades de pesquisa

Filmes nanoestruturados de carbono:

- *Estudo da incorporação de flúor em filmes de a-C:H e a-C:H:N visando a formação de revestimentos protetores anti-adesivos:*

Com este estudo pretende-se estabelecer as melhores condições para obtermos revestimentos de carbono amorfo fluorado com as adequadas propriedades mecânicas e tribológicas, procurando associar as excelentes propriedades mecânicas de filmes de carbono amorfo hidrogenado com as conhecidas propriedades anti-adesivas de carbonos fluorados.

As camadas duras de carbono amorfo hidrogenado, a-C:H, depositadas por Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD) possuem propriedades extremamente interessantes para uso como revestimentos protetores. Sua elevada dureza mecânica, algumas vezes superior a 20 GPa, associada ao baixo coeficiente de atrito resulta em uma grande resistência ao desgaste mecânico por abrasão [1]. A técnica utilizada para sua deposição, PECVD, além de ser de larga utilização industrial, permite o revestimento uniforme de grandes áreas, com temperaturas de deposição próximas à temperatura ambiente. O fator limitante mais importante para a sua utilização de filmes de a-C:H é a adesão extremamente baixa a determinados substratos metálicos, a qual é decorrente da não formação de interfaces estáveis, contrariamente ao que observa-se em filmes depositados sobre Si, quando uma camada fina de SiC é formada. A esta baixa adesão acresce-se a elevada tensão interna residual presente em filmes de a-C:H (na faixa de GPa) , limitando a espessura máxima da camada utilizável.

Nos últimos 10 anos obteve-se um considerável conhecimento a respeito da estrutura e das propriedades dos filmes de a-C:H depositados por PECVD, e sua correlação com os principais parâmetros de deposição, a pressão total dos gases precursores e a tensão de polarização do substrato [2]. A combinação destes dois fatores determina a distribuição de energia dos íons extraídos do plasma, a qual por sua vez determina a mais importante característica estrutural dos filmes de a-C:H, a razão de ligações sp^3/sp^2 estabelecidas pelos átomos de carbono [1]. Esta razão controla as propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e tribológicas destes filmes [3].

Recentemente tem havido um grande interesse no estudo da incorporação de nitrogênio em filmes de a-C:H [4]. Este interesse deve-se a dois fatores básicos. O primeiro é a busca de sólidos com estrutura correlata ao composto hipotético $\beta-C_3N_4$, nitreto de carbono, proposto por Liu e Cohen [5], em teoria um material mais duro que o diamante. Além disso existe o interesse suscitado pelos efeitos da incorporação de nitrogênio, com as modificações da estrutura e das propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e tribológicas dos filmes. A incorporação de nitrogênio em filmes de a-C:H pode ser conseguida a níveis de aproximadamente até 20 % atômico [6]. Entre os efeitos da incorporação

de nitrogênio em filmes de a-C:H pode-se citar a sensível redução da tensão interna compressiva, com variação pouco significativa da dureza mecânica [6].

Paralelamente tem crescido o interesse pelo estudo de filmes de a-C:H:F e a-C:H:N:F como camada dielétrica de baixa constante dielétrica em dispositivos semicondutores, com resultados também promissores [7-9]. Esses estudos constituem-se num interessante ponto de partida para o estudo de filmes de carbono amorfo fluorado, mas os resultados obtidos até o momento carecem de uma maior sistemática experimental. Além disso, nenhum destes trabalhos apresentou um estudo das propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes obtidos. O propósito dessa linha de atuação é o estudo da estrutura e das propriedades de filmes duros (não poliméricos) de a-C:H:F e a-C:N:H:F, depositados por meio de rf-PECVD em atmosferas de hidrocarboneto-nitrogênio-CF₄, em uma ampla faixa dos principais parâmetros de deposição (pressão total, pressão parcial dos gases utilizados e tensão de autopolarização do substrato).

- Estudo da adição de gases nobres ao plasma de hidrocarbonetos nas propriedades estruturais e mecânicas de filmes de carbono amorfo hidrogenados:

Estudos deste tipo começaram no início da década de noventa com o grupo de Cambridge, que verificaram a formação de nanocristais de diamantes em filmes de carbono amorfo hidrogenados depositados por rf-PECVD em plasma de metano altamente diluídos em argônio [10]. Os autores sugerem que o fator decisivo para a nucleação dos nanocristais de diamantes foi o fato da deposição ocorrer com o substrato a baixa temperatura. A despeito do interessante resultado então obtido, este problema não mereceu maior atenção da comunidade científica até o final de 2000, quando foi publicado um trabalho de simulação das condições do plasma de Ar-CH₄ que mostra que o radical contendo carbono mais abundante nestes plasma é o CH₃, como é verificado também em plasmas de metano puro. A grande novidade foi o fato dos autores mostrarem também que para atmosferas altamente diluídas em argônio, o radical mais abundante é o C₂ [11]. De fato, os filmes depositados em Cambridge que apresentavam a presença de nanocristais de diamantes foram depositados em uma atmosfera com 99% de pressão parcial de argônio. Assim, a baixa temperatura do substrato (~20°C) parece ter o papel de reduzir a mobilidade dos radicais na superfície do filme em crescimento, favorecendo a formação de pequenos cristais.

Com estes novos resultados, as investigações das consequências deste tipo de atmosfera precursora para a deposição de filmes de a-C:H têm sido retomadas [12]. Pretendemos estudar primeiramente o sistema Ar-CH₄ em condições de alta diluição do metano e baixas temperaturas do substrato, utilizando para isso água gelada e vapor de nitrogênio líquido, acompanhando as condições do plasma por meio da espectrometria de massa e, futuramente, ótica. Além da caracterização estrutural, mecânica e tribológica dos filmes assim depositados. Em uma etapa posterior será possível investigar outras misturas de gases precursores, utilizando sempre resultados da simulação dos plasmas de deposição como orientação.

- *Estudo do mecanismo de formação de filmes de a-C:H e suas ligas:*

Nesta atividade pretendemos verificar a importância do mecanismo de subimplantação para a formação de filmes de a-C:H e suas ligas, a-C:H:N e a-C:H:F, depositados por rf-PECVD. Nos últimos anos obteve-se um considerável conhecimento a respeito da estrutura e das propriedades dos filmes de carbono e sua correlação com os principais parâmetros de deposição. Ficou claro que a energia de íons que bombardeiam a superfície do filme em crescimento é o parâmetro mais importante já que é ele que determina a mais importante característica estrutural dos filmes, a razão de ligações sp^3/sp^2 estabelecidas pelos átomos de carbono [13]. Este mecanismo, chamado de subimplantação, consiste no deslocamento preferencial de átomos de carbono com hibridização sp^2 (*displacement energy* = 25 eV) com relação aos átomos com hibridização sp^3 (*displacement energy* = 80 eV) e a subsequente formação de regiões de alta densidade (e alta tensão) favorecendo a formação de átomos de carbono com hibridização sp^3 . Esta razão sp^3/sp^2 é então diretamente correlacionada ao tamanho dos aglomerados grafiticos e ao grau de interconexão destas nanoestruturas, controlando assim as propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e tribológicas dos filmes [2].

A importância dos mecanismos de subimplantação também para filmes de a-C:H só muito recentemente foi verificada [14]. Estamos continuando esses estudos para diferentes condições de deposição, pressão, tensão de auto-polarização e composição do plasma. Neste último estamos estudando filmes de a-C:H:N e a-C:H:F depositados para diferentes combinações de gases precursores.

- *Fulerenos: filmes finos e nano-manipulação*

Nanotubos de carbono e fulerenos, cuja produção em grande escala tornou-se possível na década de 90 [15,16], são ótimos candidatos a serem utilizados na fabricação de nanoestruturas devido a suas propriedades mecânicas e eletrônicas. Por exemplo, dependendo de seu raio e da chiralidade, os nanotubos de carbono podem ser considerados como metais unidimensionais ou semicondutores [17]. A ênfase de nossas pesquisas nesta linha de atuação será o estudo de propriedades tribológicas de fulerenos, sob a forma de filmes finos ou cristais, assim como na manipulação de suas propriedades devido a interação com a ponta.

Nesta linha de atuação pretendemos desenvolver atividades em duas direções. Na primeira pretendemos otimizar o nosso sistema de produção de fulerenos por arco catódico. A automação do processo, com a substituição do controle manual por um controle a base de motores de passo para posicionar os cátodos de grafite bem como a otimização do processo de extração e purificação de fulerenos deve ser feita em um primeiro momento. A partir da obtenção de pó de fulerenos é possível depositar filmes de fulerenos por sublimação em alto vácuo [18-19] e também o crescimento de cristais [20]. Para obtermos filmes com baixo grau de desordem é necessário que a deposição dos filmes seja feita em substratos aquecidos a temperaturas da ordem de 350°C. No caso de cristais de fulerenos o processo a ser adotado é o de tubo selado de quartzo com pressão de base inferior a

10^{-6} torr. Nestas condições, 10 horas de tratamento a temperaturas da ordem de 500°C . levam a cristais de fulerenos de dimensões típicas de poucos milímetros. Já temperaturas superiores a 600°C levam à decomposição das moléculas de C_{60} . O estudo das propriedades tribológicas destes filmes e cristais será feita por microscopia de força atômica. Depois estudaremos a interação de pontas especiais como a ponta de nanotubos de carbono. Nosso microscópio de Força Atômica é equipado com uma câmara especial onde a amostra pode ser analisada em atmosfera controlada. A umidade pode variar na faixa compreendida entre 5% e 95%. Um ponto importante será, portanto, o estudo do efeito da umidade na energia dissipada quando da interação ponta-superfície (nanomanipulação).

- [1] J. Robertson, "Hard amorphous (diamond-like) carbons", in *Progress in Solid State Chemistry* **21** (1991) 1999.
- [2] A. Grill, "Diamond-like carbon: State of the Art", in *Diamond and Related Materials* **8** (1999) 428.
- [3] S. R. P. Silva, J. Robertson, W. I. Milne, G. A. J. Amaratunga (eds.), *Amorphous carbon: state of the art* (World Scientific, Singapore, 1998).
- [4] F. L. Freire Jr., "Amorphous hydrogenated carbon-nitrogen films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition", in *Japanese Journal of Applied Physics* **36** (1997) 4886.
- [5] Y. Liu and M. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids", in *Science* **245** (1989) 841.
- [6] D. F. Franceschini, C. A. Achete and F. L. Freire Jr., "Internal Stress Reduction by Nitrogen Incorporation in Hard Amorphous Carbon Films" in *Applied Physics Letters* **60** (1992) 3229.
- [7] K. Endo and T. Tatsumi, "Fluorinated amorphous carbon thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition for low dielectric constant interlayer dielectrics" in *Journal of Applied Physics* **78** (1995) 1370 e "Application of fluorinated amorphous carbon thin films for low dielectric constant interlayer dielectrics", in *Japanese Journal of Applied Physics* **37** (1998) 1809.
- [8] A. Grill, V. Patel and C. Jahnes, "Novel low K dielectric based on diamondlike carbon materials", in *Journal of Electrochemical Society* **145** (1998) 1649.
- [9] J. A. Theil, "Fluorinated amorphous carbon films for low permittivity interlevel dielectrics", in *Journal of Vacuum Science and Technology B* **17** (1999) 2397.
- [10] S.R.P. Silva, K.M. Knowles, G.A.J. Amaratunga and A. Putnis, "The microstructure of inclusions in nanocrystalline carbon films deposited at low temperature", in *Diamond and Related Materials* **3** (1994) 1048.
- [11] C. Riccardi, R. Barni, M. Fontanesi and P. Tosi, "Gaseous precursors of diamond-like carbon films in Ar/ CH_4 plasmas" in *Chemical Physics Letters* **329** (2000) 66.
- [12] L. Valentini, J.M. Kenny, G. Carlotti, G. Socino, L. Lozzi and S. Santucci, "Ar dilution effects on the elastic properties of hydrogenated amorphous hard-carbon films grown by PECVD", in *Journal of Applied Physics* **89** (2001) 1003.
- [13] Y. Lifshitz, "Growth of DLC films and related structure and properties", in *Amorphous carbon: state of the art* (S. R. P. Silva, J. Robertson, W. I. Milne, G. A. J. Amaratunga eds. World Scientific, Singapore, 1998) p. 14.
- [14] R.G. Lacerda and F.C. Marques, "Hard hydrogenated carbon films with low stress", in *Applied Physics Letters* **73** (1998) 617.
- [15] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, "Solid C_{60} : a new form of carbon", in *Nature* **347** (1990) 354.
- [16] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", in *Nature* **354** (1991) 56.
- [17] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund (eds.), *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (Academic Press, New York 1996).
- [18] M. Ramm and M. Ata, "Deposition of C_{60} polymer films under various plasma conditions", in *Applied Physics A* **70** (2000) 641.
- [19] D.J. Kenney and R.E. Palmer, "Nucleation and Growth of C_{60} -thin films on graphite" in *Surface Science* **447** (2000) 126.

[20] E.A. Katz, D. Faiman, S. Shtutina and A. Isakina, "Deposition and structural characterization of high quality textured-C₆₀ thin films" *Thin Solid Films* **368** (2000) 49.

[21] Mingqiu Tan, Bo Xu, Hongnian Li, Zhongfu Qi and Yabo Xu, "Optimization on the crystal growth of fullerenes", in *Journal of Crystal Growth* **182** (1997) 375.