

**VINICIUS ZACARIAS RIZZO**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETRO-  
ÓPTICAS DE FILMES DE CARBONO AMORFO TIPO  
DIAMANTE - DLC**

Dissertação apresentada à  
Escola Politécnica da Universidade  
de São Paulo para a obtenção do  
Título de Mestre em Ciências.

São Paulo  
**2010**

**VINICIUS ZACARIAS RIZZO**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETRO-  
ÓPTICAS DE FILMES DE CARBONO AMORFO TIPO  
DIAMANTE - DLC**

Dissertação apresentada à  
Escola Politécnica da Universidade  
de São Paulo para a obtenção do  
Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:  
Microeletrônica

Orientador:  
Professor Livre-Docente  
Dr. Ronaldo Domingues Mansano

São Paulo  
**2010**

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo,     de novembro de 2010.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

#### **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Rizzo, Vinícius Zacarias**

**Estudo das propriedades ópticas e eletro-ópticas de filmes de carbono amorfo tipo diamante - DLC / V.Z. Rizzo. -- São Paulo, 2010. 121 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.**

**1. Dispositivos ópticos (Fabricação) 2. Filmes finos 3. Carbono I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.**

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais  
voltará ao seu tamanho original”*

*Albert Einstein*

# DEDICATÓRIA

Aos meus pais Durval e Margarete  
por toda dedicação e amor com que me educaram  
e por serem exemplo de integridade  
no qual me inspiro e espelho,

e à minha namorada Valéria  
pelo apoio durante o desenvolvimento deste projeto  
e pela felicidade que tem me proporcionado  
todos estes anos.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família e amigos pelo apoio, carinho e paciência durante os momentos em que mais estive ausente para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador, Professor Dr. Ronaldo D. Mansano pelos ensinamentos, por toda dedicação, paciência e competência com que me orientou neste trabalho, podendo me transferir uma parte valiosa do seu conhecimento.

Aos Professores Dr. José F. D. Chubaci e Dr. Marcos Massi pela revisão do trabalho de Qualificação e pelas valiosas sugestões.

Ao Professor Dr. Luis da Silva Zambom pela ajuda nos processos de caracterização e pelas sugestões para o início da parte experimental deste trabalho.

À Professora Dra. Marcilei A. Guazzelli da Silveira pelo incentivo desde a graduação.

Ao Professor Dr. Victor Sonnenberg pela ajuda com os equipamentos de caracterização elétrica.

Aos colegas Keth Rousbergue Maciel de Matos e Marina Sparvoli de Medeiros, com quem pude trocar informações e experiências que foram importantes para a boa execução deste projeto e para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) e ao Laboratório de Microeletrônica (LME) pela infraestrutura fornecida para a realização deste trabalho.

A todos que diretamente ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho e que involuntariamente foram omitidos.

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as características elétricas e ópticas de filmes de carbono tipo diamante (DLC – Diamond-Like Carbon) depositados em um sistema de sputtering RF magnetron reativo em substratos de silício e vidro. Foram depositadas amostras em condições de processo distintas em cada tipo de substrato, sendo duas condições de pressão (5 mTorr e 10 mTorr) e para cada uma, quatro condições de potência de RF (100 W, 150 W, 200 W e 250 W). Os filmes depositados foram submetidos às seguintes técnicas de caracterização: perfilometria, para obtenção da espessura dos filmes e com isso a taxa de deposição; elipsometria, para obtenção do índice de refração; obtenção de curvas I-V, para obtenção da resistividade elétrica e cálculo do ganho de foto corrente, e da curva C-V de alta frequência, para cálculo da constante dielétrica dos filmes; transmitância óptica, para o cálculo do gap óptico através do método de Tauc; fotoluminescência, para determinar a emissão característica deste gap e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para se observar os tipos de ligações presentes no filme e calcular a relação entre hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  entre átomos de carbono e hidrogênio no filme. As variações de algumas características dos filmes de DLC com os parâmetros de processo são apresentadas e comparadas. De acordo com as características dos filmes obtidos neste trabalho, com a variação dos parâmetros de processo, é possível sua aplicação como dielétrico de campo, por apresentarem baixa constante dielétrica, sendo o valor mais baixo obtido igual a 3,4; como material dielétrico de porta considerando os filmes com alta constante dielétrica, chegando a 6,7; como material para cobertura, devido à alta uniformidade (até 95%); e, o que foi mais explorado neste trabalho, para aplicações como sensores foto sensíveis, sendo que o maior ganho de foto corrente obtido foi 67 vezes. A possibilidade de produção de filmes de DLC com diferentes propriedades através da variação das condições de processo mostra sua versatilidade para uso em diferentes aplicações.

Palavras-chave: Filmes amorfos. DLC. Foto sensores.

## ABSTRACT

In this work it was studied electrical and optical characteristics of diamond-like carbon (DLC) films deposited in a reactive RF magnetron sputtering system on silicon and glass substrates. Samples were deposited at different process conditions in each type of substrate at two pressure conditions (5 mTorr and 10 mTorr) and four conditions of RF power (100 W, 150 W, 200 W and 250 W). The DLC films were characterized by the following techniques: high step meter analysis, to obtain the thickness of the films and thus the deposition rate; Ellipsometry to obtain the refractive index; electrical characterization by the I-V curve, to obtain the resistivity and calculate the photo current gain, and high-frequency C-V curve, to calculate the dielectric constant of the films; optical transmittance, to calculate the optical gap by the Tauc method; photoluminescence analysis, to determine the characteristic emission of this gap; Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), to observe the different carbon-hydrogen bonds and calculate its  $sp^3/sp^2$  hybridizations ratio. The way some characteristics of DLC films vary with the process parameters are presented and compared in this work. According to the characteristics of the DLC films obtained in this work, with the variation of the process parameters it is possible their application as low k dielectric insulators, because of its low dielectric constant, being the lowest obtained value 3.4; as dielectric gate material, reaching 6.7 in the films deposited in this work, as coating material due to its high uniformity (95%), and which was further explored in this work, for applications like photo-sensitive sensors, since it was obtained samples with photo current gain up to 65. The possibility of producing DLC films with different properties by varying process parameters shows its versatility for using in different applications.

Keywords: Amorphous films. DLC. Photo sensors.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 2.1: Distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental e no estado excitado, formando a hibridização <math>sp^3</math>.</i> .....	6
<i>Figura 2.2: (a) Representação dos orbitais híbridos <math>sp^3</math> para o carbono formando um tetraedro regular. (b) Representação dos orbitais moleculares do Metano (<math>CH_4</math>). (c) Ligações tetraédricas entre carbonos na célula unitária do diamante.</i> .....	7
<i>Figura 2.3: Distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental e no estado hibridizado <math>sp^2</math>.</i> .....	7
<i>Figura 2.4: (a) Rede de grafite formada por planos paralelos de grafeno. (b) Diagrama de Fases (Pressão x Temperatura) do carbono [1].</i> .....	8
<i>Figura 2.5: Distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental e no estado hibridizado <math>sp</math>.</i> .....	9
<i>Figura 2.6: Orbitais do Acetileno (Etino - <math>C_2H_2</math>). Detalhe das ligações <math>\pi</math> e <math>\sigma</math>.</i> .....	9
<i>Figura 2.7: Representação da estrutura conhecida como Fullerenos ou Buckyball, com sessenta átomos de carbono (<math>C_{60}</math>).</i> .....	10
<i>Figura 2.8: Representação da estrutura de um filme de DLC.</i> .....	12
<i>Figura 2.9: Representação das bandas de energia de um filme de DLC mostrando os estados <math>\sigma</math> e <math>\pi</math> [8].</i> .....	19
<i>Figura 2.10: Diagrama de fase ternário de filmes de DLC e ligas carbono-hidrogênio [8].</i> .....	24
<i>Figura 2.11: Esquema de deposição de filmes de DLC por íons de carbono [8].</i> .....	27
<i>Figura 2.12: Esquema de um sistema de arco catódico de (a) única curva e de (b) duas curvaturas [8].</i> .....	28
<i>Figura 2.13: Esquema da produção de filmes de DLC por laser pulsado.</i> .....	30
<i>Figura 2.14: Esquema da produção de filmes de DLC por sputtering.</i> .....	32
<i>Figura 2.15: Distribuição de íons e elétrons entre os eletrodos em um processo PECVD, (a) formando regiões de bainha, (b) representando a densidade das cargas elétricas e íons no plasma, (c) e o potencial nos eletrodos [8].</i> .....	35
<i>Figura 2.16: Distribuição de energia dos íons (a) em um processo de plasma convencional a 5 Pa (~37 mTorr) e (b) em fonte de feixe de plasma ( PBS - Plasma Beam Source) a 0,01 Pa (~7,5. 10<sup>-5</sup> mTorr).</i> .....	37

<i>Figura 2.17: Diagrama esquemático do PBS.</i> .....	38
<i>Figura 2.18: Taxa de deposição de filmes de DLC por PECVD obtidas utilizando-se diferentes gases de processo.</i> .....	39
<i>Figura 2.19: Diagrama de um FET (a) com porta superior e (b) porta inferior.</i> .....	41
<i>Figura 2.20: Representação da estrutura de um fotodiodo PIN.</i> .....	46
<i>Figura 2.21: Esquema de um fotodetector MSM.</i> .....	48
<i>Figura 2.22: Tipos de condução em barreiras Schottky (a) em equilíbrio, (b) em polarização direta e (c) em polarização reversa.</i> .....	49
<i>Figura 2.23: Célula simplificada da estrutura MSM.</i> .....	50
<i>Figura 2.24: Curvas da capacitância por área de dispositivos PIN e MSM.</i> .....	50
<i>Figura 2.25: Representação da barreira Schottky onde <math>\rho</math> é a densidade de cargas, <math>\xi</math> o campo elétrico e <math>\psi</math> o potencial eletrostático.</i> .....	52
<i>Figura 2.26: Contatos possíveis entre metais e semicondutores, (a) Tipo-n e <math>\Phi_m &gt; \Phi_s</math> (Schottky), (b) Tipo-n e <math>\Phi_m &lt; \Phi_s</math> (ôhmico), (c) Tipo-p e <math>\Phi_m &gt; \Phi_s</math> (ôhmico) e (d) Tipo-p e <math>\Phi_m &lt; \Phi_s</math> (Schottky).</i> .....	53
<i>Figura 2.27: Diagrama de bandas de um fotodetector MSM polarizado com uma tensão V sendo iluminado por fótons de energia <math>h\nu</math>.</i> .....	54
<i>Figura 2.28: Representação de uma estrutura planar interdigital MSM.</i> .....	55
<i>Figura 2.29: (a) Representação da estrutura de um JFET e (b) Representação da estrutura de um MESFET.</i> .....	56
<i>Figura 2.30: Representação do transistor FinFET de porta dupla.</i> .....	58
<i>Figura 2.31: Representação da absorção óptica, espectro de emissão PL e de excitação PL (PLE) para um caso típico de um filme de DLC hidrogenado.</i> .....	62
<i>Figura 2.32: Mecanismo PL no caso do silício amorfo hidrogenado.</i> .....	63
<i>Figura 2.33: Transmitância de filmes de DLC de diferentes espessuras depositados sobre policarbonato [45].</i> .....	64
<i>Figura 2.34: Absorção óptica de um filme amorfo de Carbono-Silício hidrogenado construído em coordenadas Tauc para determinação do gap óptico [46].</i> .....	66
<i>Figura 2.35: Espectro FTIR para um filme de DLC e a deconvolução de seus picos.</i> ..	67
<i>Figura 3.1: (a) Equipamento de sputtering magnetron do LSI e (b) destaque no reator do equipamento.</i> .....	69

<i>Figura 3.2: Perfilômetro Dektak 3030 da Sloan Veeco presente no Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP.</i> .....	70
<i>Figura 3.3: Elipsômetro fabricado pela Rudolph Research Corporation, modelo AutoEL IV MS, do Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica da USP.</i> .....	72
<i>Figura 3.4: Foto de uma das amostras com contatos metálicos depositados sobre o filme de DLC.</i> .....	73
<i>Figura 3.5: Foto da aparelhagem utilizada para realização das medidas elétricas.</i> ....	73
<i>Figura 3.6: Equipamento LAMBDA com espectrômetro de 4000 funções que se encontra no Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica da USP.</i> .....	77
<i>Figura 3.7: Espectrofotômetro UV-Vis-NIR, modelo CARY 500 UV fabricado pela VARIAN, do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes finos e Datação (LACIFID) que se encontra no Departamento de Física da USP (IFUSP).</i> .....	78
<i>Figura 3.8: Foto do equipamento Digilab FTS-40 FTIR (BIO-RAD), que se encontra no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da USP.</i> .....	78
<i>Figura 4.1: Gráfico da taxa de deposição obtida em cada um dos processos de fabricação dos filmes de DLC por sputtering magnetron reativo, variando a pressão e a potência da RF.</i> .....	80
<i>Figura 4.2 Gráfico da constante dielétrica dos filmes de DLC obtidos por sputtering magnetron reativo, onde os parâmetros variáveis foram a pressão e a potência da RF por unidade de área do alvo.</i> .....	82
<i>Figura 4.3: Gráfico da resistividade dos filmes de DLC obtidos por sputtering magnetron reativo, onde os parâmetros variáveis foram a pressão e a potência da RF por unidade de área do alvo.</i> .....	83
<i>Figura 4.4 Gráfico da foto corrente obtida em uma amostra de DLC depositado por sputtering magnetron reativo, na pressão de 5 mTorr e com a potência da RF ajustada à 100 watts.</i> .....	84
<i>Figura 4.5 Gráfico do ganho de foto corrente e o respectivo desvio padrão obtidos para cada uma das amostras de filmes de DLC depositadas por sputtering magnetron reativo.</i> .....	85
<i>Figura 4.6 Gráfico da resposta I-V com luz obtidos para cada uma das amostras de filmes de DLC depositadas por sputtering magnetron reativo.</i> .....	86
<i>Figura 4.7 Emissão fotoluminescente dos filmes de DLC depositados por sputtering magnetron reativo.</i> .....	87

*Figura 4.8: Gráfico da transmitância óptica dos filmes de DLC depositados por sputtering magnetron reativo. .... 89*

*Figura 4.9: Gráfico dos gaps ópticos obtidos através do método de Tauc para amostras de DLC depositadas por sputtering magnetron reativo. .... 90*

*Figura 4.10: Espectros de absorção de filmes depositados à pressão de 5 mTorr e 10 mTorr por sputtering magnetron reativo, com destaque para suas principais bandas através da análise de FTIR. .... 91*

*Figura 4.11: Desonvolução do espectro característico FTIR de um dos filmes de DLC depositado sputtering magnetron reativo à pressão de 5 mTorr e 150 Watts. .... 92*

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.1: Tipo de hibridização e propriedades eletrônicas dos principais alótropos do carbono em 0, 1, 2 e 3 dimensões.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2.2: Propriedades do diamante, da grafite e do DLC [12].....</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 3.1: Variação dos parâmetros de deposição em cada um dos processos. ....</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 4.1: Espessura média, desvio padrão e uniformidade de cada amostra de filme de DLC depositada por sputtering magnetron reativo.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 4.2 :Índice de refração N e desvio padrão obtidos para cada amostra de filme de DLC depositada por sputtering magnetron reativo.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 4.3: Energia de emissão PL característica, obtida a partir da máxima intensidade de emissão PL para cada amostra de filme de DLC depositada por sputtering magnetron reativo. ....</i>	<i>88</i>
<i>Tabela 4.4: Áreas deconvoluídas referentes aos principais picos obtidos por FTIR e a razão entre as hibridizações <math>sp^3</math> e <math>sp^2</math> para cada uma das amostras de filmes de DLC depositadas por sputtering magnetron reativo.....</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 4.5: Ganhos de foto corrente para as oito amostras de filmes de DLC depositadas por sputtering magnetron reativo durante 30 minutos cada. ....</i>	<i>93</i>

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- A** → Área  
**AFM** → Atomic Force Microscopy (microscopia de força atômica)  
**APD** → Avalanche Photodiode (fotodiodo de avalanche)  
**AlN** → Nitreto de alumínio  
**a-C** → Carbono amorfo  
**a-DLC** → Amorphous Diamond-like Carbon (carbono amorfo tipo diamante)  
 **$\alpha$**  → Coeficiente de absorção  
**C-V** → Capacitância - tensão  
**C<sub>D</sub>** → Capacitância do filme de DLC  
**C<sub>S</sub>** → Capacitância do Silício  
**C<sub>MAX</sub>** → Capacitância máxima  
**CMOS** → Complementary Metal-Oxide-Semiconductor (Semicondutor-Metal-Óxido Complementar)  
**C<sub>60</sub>** → Fulereo com 60 átomos de carbono  
**C<sub>70</sub>** → Fulereo com 70 átomos de carbono  
**CH<sub>3</sub>** → Molécula de metila  
**CH<sub>4</sub>** → Molécula de metano  
**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>** → Acetileno  
**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** → Etileno  
**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** → Benzeno  
**CO** → Monóxido de carbono  
**CVD** → Chemical Vapor Deposition (deposição química a partir de fase vapor)  
**DC** → Corrente contínua  
**DLC** → Diamond-like Carbon (carbono tipo diamante)  
**DOS** → Density Of States (densidade de estados)  
**d** → espessura da bainha do plasma  
**E** → Energia  
**E<sub>a</sub>** → Energia de ativação  
**E<sub>c</sub>** → Energia da banda de condução  
**E<sub>FM</sub>** → Energia de Fermi do Metal  
**E<sub>FS</sub>** → Energia de Fermi do Semicondutor  
**E<sub>V</sub>** → Energia da banda de valência  
**E<sub>OPT</sub>** → Energia do gap óptico  
**E<sub>g</sub>** → Energia do gap  
**ECR** → Electron Cyclotron Resonance (ressonância ciclôtrônica do elétron)  
 **$\epsilon$**  → Permissividade elétrica  
 **$\epsilon_0$**  → Permissividade elétrica do óxido  
**FCVA** → Filtered Cathodic Vacuum Arc (arco catódico filtrado em vácuo)  
**FET** → Field Effect Transistor (transistor de efeito de campo)  
**FinFET** → Fin Field Effect Transistor (transistor de efeito de campo de canal vertical)  
**FTIR** → Fourier Transformed InfraRed (espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier)  
**GaAs** → Arseneto de gálio  
**HF** → Ácido fluorídrico  
**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** → Peróxido de hidrogênio

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** → Ácido sulfúrico  
**I-V** → Corrente - tensão  
**I** → Corrente  
**ICP** → Inductively Coupled Plasma (plasma acoplado indutivamente)  
**InP** → Fosfeto de Índio  
**ISFET** → Ion Sensitive Field Effect Transistor (transistor de efeito de campo sensível a íons)  
**J<sub>esc</sub>** → Densidade de corrente de escuro  
**J<sub>foto</sub>** → Densidade de corrente foto gerada  
**J<sub>ms</sub>** → Densidade de corrente do metal para o semicondutor  
**J<sub>sm</sub>** → Densidade de corrente do semicondutor para o metal  
**k** → Constante dielétrica  
**K** → Constante de Boltzmann  
**KOH** → Hidróxido de potássio  
**λ** → livre caminho médio  
**MESFET** → Metal-Semiconductor Field Effect Transistor (transistor de efeito de campo metal-semicondutor)  
**MOS** → Metal-Oxide-Semiconductor (Metal-Óxido-Semicondutor)  
**MSM** → Metal-Semiconductor-Metal (Metal-Semicondutor-Metal)  
**μ** → Coeficiente de atrito  
**N** → Índice de refração  
**NiFe** → Ligas de Ferro e Níquel  
**n** → Número quântico principal  
**ξ** → Campo Elétrico  
**PBS** → Plasma Beam Source (fonte de feixe de plasma)  
**PECVD** → Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (deposição química em fase Vapor realizada por plasma)  
**PIN** → Semicondutor tipo-p – semicondutor intrínscico – semicondutor tipo-n  
**PL** → Photoluminescence (fotoluminescência)  
**R** → Resistência  
**RF** → Radio Frequência  
**RIE** → Reactive Ion Etching (corrosão iônica reativa )  
**ρ** → Resistividade  
**σ** → Condutividade  
**SiC** → Carbetto de silício  
**SiO<sub>2</sub>** → Dióxido de silício  
**SO** → Monóxido de enxofre  
**SOI** → Silicon-On-Insulator (silício sobre isolante)  
**STS** → Scanning Tunnelling Spectroscopy (espectroscopia de tunelamento)  
**TFT** → Transistores de filmes finos  
**V<sub>bi</sub>** → Potencial de contato  
**V<sub>FB</sub>** → Tensão de faixa plana  
**V<sub>G</sub>** → Tensão aplicada na porta  
**V<sub>T</sub>** → Tensão de limiar  
**VHF** → Very High Frequency  
**φ<sub>b</sub>** → Altura da barreira de potencial ou barreira Schottky  
**φ<sub>m</sub>** → Função trabalho do metal  
**φ<sub>s</sub>** → Função trabalho do semicondutor  
**φ<sub>bp</sub>** → Altura da barreira de potencial das lacunas  
**φ<sub>bn</sub>** → Altura da barreira de potencial das elétrons

$\psi \rightarrow$  Potencial eletrostático

$x \rightarrow$  espessura

$W \rightarrow$  Largura

$\omega \rightarrow$  Frequência

# SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 O Carbono .....</b>	<b>4</b>
2.1.1 O átomo de carbono.....	4
2.1.2 Estrutura Eletrônica .....	4
2.1.3 Hibridizações .....	5
2.1.4 Alótropos do Carbono .....	9
<b>2.2 O Carbono diamante (a-C, DLC ou a-DLC).....</b>	<b>12</b>
2.2.1 Introdução .....	12
2.2.2 Propriedades .....	15
2.2.2.1 Propriedades mecânicas.....	15
2.2.2.2 Propriedades eletrônicas e ópticas.....	18
2.2.2.3 Outras propriedades.....	21
2.2.3 Deposição de filmes de DLC.....	23
2.2.3.1 Mecanismos de deposição .....	23
2.2.3.2 Técnicas de deposição .....	26
2.2.3.2.1 Feixe de íons.....	26
2.2.3.2.2 Arco catódico.....	27
2.2.3.2.3 Laser Pulsado.....	30
2.2.3.2.4 Sputtering .....	30
2.2.3.2.5 PECVD .....	33
2.2.4 Aplicações .....	40
2.2.4.1 Aplicações em Microeletrônica e Óptica.....	40
2.2.4.1.1 Transistores de Efeito de Campo (FETs - Field Effect Transistors) .....	41
2.2.4.1.2 Filmes com baixa constante dielétrica.....	42
2.2.4.1.3 Emissão de Campo .....	43
2.2.4.1.4 Óptica .....	43
2.2.4.1.5 Outras Aplicações.....	44
<b>2.3 Dispositivos.....</b>	<b>45</b>
2.3.1 Fotodiodo PIN (tipo-p, intrínseco, tipo-n).....	46
2.3.2 Fotodetector MSM (Metal-Semiconductor-Metal) .....	47
2.3.3 MESFET .....	56
2.3.4 FinFET.....	57
<b>2.4 Caracterização .....</b>	<b>59</b>
2.4.1 Caracterização Elétrica .....	59
2.4.1.1 Caracterização I-V .....	59
2.4.1.2 Caracterização C-V de alta frequência .....	59
2.4.2 Fotoluminescência.....	61
2.4.3 Transmitância óptica.....	63
2.4.4 FTIR .....	66

<b>3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>68</b>
3.1 Limpeza química das lâminas.....	68
3.2 Deposição .....	68
3.3 Taxa de deposição e uniformidade .....	70
3.4 Índice de refração .....	71
3.5 Medidas elétricas .....	72
3.5.1 Constante dielétrica (k).....	74
3.5.2 Resistividade elétrica.....	74
3.5.3 Ganho de foto corrente .....	75
3.6 Fotoluminescência .....	75
3.7 Transmitância Óptica.....	76
3.8 FTIR .....	77
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>79</b>
4.1 Espessura e Uniformidade .....	79
4.2 Taxa de deposição .....	80
4.3 Índice de Refração .....	81
4.4 Medidas elétricas .....	81
4.4.1 Constante dielétrica (k).....	82
4.4.2 Resistividade.....	83
4.4.3 Resposta de foto corrente .....	84
4.5 Fotoluminescência .....	87
4.6 Transmitância Óptica.....	88
4.7 FTIR .....	90
4.8 Discussão dos Resultados .....	90
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>96</b>
<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>98</b>
<b>ANEXO 1 – PUBLICAÇÕES .....</b>	<b>99</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>100</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Os filmes de carbono tipo diamante (*DLC – Diamond-like Carbon*) são materiais amorfos com uma estrutura de átomos de carbono cujas ligações variam entre ligações do tipo do grafite e do diamante. Nos últimos anos, os estudos sobre estes materiais foram motivados pela combinação incomum de propriedades elétricas, ópticas, térmicas e mecânicas apresentadas por estes materiais. Suas propriedades mais importantes são sua dureza, alta densidade, baixa rugosidade, o fato de ser quimicamente inerte [1] e a possibilidade de ser produzido intrínseco, tipo-p e tipo-n, com um band gap que varia entre 0,5 eV até próximo de 4,0 eV [2].

A produção de filmes de DLC começou no fim da década de 60 e desde então estes filmes vem sendo obtidos por diferentes técnicas de deposição [3] para diferentes aplicações [4], incluindo mecânicas, elétricas e ópticas [5]. Entre estas técnicas de deposição, o sputtering tem a vantagem de trabalhar em baixas temperaturas e, portanto poder ser utilizado para uma variedade maior de substratos. Além disso, a possibilidade de produzir filmes de DLC em uma grande área de deposição em baixa temperatura é importante para aplicações em microeletrônica.

As propriedades dos filmes de DLC são consequência da variação da relação em hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ , que é diretamente influenciada pelas condições de processo e pela técnica de deposição. As propriedades ópticas e elétricas destes filmes são cruciais para o desenvolvimento de dispositivos eletro-ópticos como foto detectores.

Os filmes de DLC podem, por exemplo, ser utilizados na indústria microeletrônica, já que podem possuir baixa constante dielétrica, alta resistividade e alto campo de ruptura, contribuindo para que estes filmes possam ser utilizados como isolantes elétricos entre conexões [6].

Ainda na indústria microeletrônica, os filmes de DLC podem ser utilizados como camadas de passivação em dispositivos eletrônicos reduzindo sua degradação e diminuindo a incorporação de contaminantes [7].

Materiais baseados em carbono assim como o diamante, os nanotubos e os filmes de DLC, apresentam emissão de campo para campos elétricos em torno de  $10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ , fazendo com que estes materiais sejam ainda mais interessantes para aplicações em eletrônica [5].

Em baixas frequências, a constante dielétrica ( $k$ ) do material mais utilizado na microeletrônica, o  $\text{SiO}_2$ , é 3,9 mas é possível conseguir valores ainda mais baixos utilizando materiais baseados em carbono. Assim, os filmes de DLC podem ser utilizados como isolante na tecnologia CMOS como alternativa ao  $\text{SiO}_2$ . Naturalmente, além do critério de baixa constante dielétrica, outros critérios devem ser considerados, como ser estável a temperaturas da ordem de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , ter baixo stress mecânico e ter um processo de fabricação industrialmente aceitável. Filmes de DLC hidrogenados e fluorados têm sido testados e valores de constante dielétrica de 1,5 a 2,1 foram obtidos [5].

Neste trabalho foram depositados filmes de DLC por magnetron sputtering reativo sobre substratos de silício e vidro e suas principais características elétricas e ópticas foram estudadas. Desta forma, para se alcançar a meta deste trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos:

1. Deposição de filmes de DLC sobre substratos de silício tipo-p e de vidro através de um sistema de sputtering reativo utilizando-se alvo de carbono, metano como gás de processo e variando-se a pressão e a potência da RF aplicada em cada processo;

2. Estudo e caracterização dos filmes de DLC obtidos através de diferentes técnicas de modo a se obter suas principais propriedades elétricas e ópticas bem como a taxa de deposição em cada condição de processo;
3. Comparação das propriedades ópticas em cada condição de processo e estudo da relação entre elas;

Para se alcançar os objetivos deste trabalho, no capítulo II (Revisão Bibliográfica), foi realizado um estudo detalhado sobre conceitos básicos relacionados ao átomo de carbono e seus alótropos, sendo dado um foco especial nas propriedades e principais aplicações dos filmes de DLC. Ainda neste capítulo, conceitos básicos de alguns dispositivos eletrônicos foram citados, bem como alguns detalhes teóricos relacionados às técnicas de deposição utilizadas neste trabalho. No capítulo III (Procedimentos Experimentais) é feita a descrição detalhada de todos os procedimentos referentes à limpeza das lâminas, deposição dos filmes e de cada um dos procedimentos de caracterização utilizados. No capítulo IV (Resultados e Discussões), é apresentado e discutido cada resultado obtido utilizando-se os procedimentos mencionados no capítulo III, através de gráficos, imagens e tabelas. No capítulo V (Conclusões), são apresentadas as conclusões gerais do trabalho desenvolvido, a partir da análise dos resultados experimentais obtidos. No capítulo VI (Trabalhos Futuros), é apresentada a continuidade que pode ser dada ao projeto de pesquisa, mediante os resultados e dificuldades que surgiram no decorrer deste trabalho. E em seguida, são apresentadas as Referências Bibliográficas (no capítulo VII) utilizadas como base teórica para o desenvolvimento deste trabalho.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo é mostrado um estudo detalhado dos conceitos básicos relacionados ao átomo de carbono e seus alótropos, sendo dado um foco especial nas propriedades e principais aplicações dos filmes de DLC. Ainda neste capítulo, conceitos básicos de alguns dispositivos eletrônicos foram citados, bem como alguns detalhes teóricos relacionados às técnicas de deposição utilizadas neste trabalho.

### **2.1 O Carbono**

#### **2.1.1 O átomo de carbono**

O carbono é o sexto elemento mais abundante do universo. É, juntamente com o hidrogênio, um dos elementos que define um composto orgânico; sendo que estes compostos somam atualmente mais de 16 milhões de moléculas diferentes, número que cresce à taxa de 500 mil ao ano [8].

É o sexto elemento da tabela periódica, primeiro da coluna IV. Possui caráter não metálico e não magnético. É o único elemento da tabela periódica que forma isômeros de 0 a 3 dimensões, como será mostrado adiante.

#### **2.1.2 Estrutura Eletrônica**

No átomo de carbono existem seis elétrons que orbitam seu núcleo. As órbitas onde se encontram os elétrons representam estados quantizados de energia que são caracterizados pelo número quântico principal  $n$ . Cada um dos orbitais  $n$  pode conter diferentes subníveis de energia, que são representados pelo número quântico azimutal  $l$ , sendo que estes podem assumir valores inteiros de 0 a  $n-1$ , e são normalmente

representados pelas letras s, p, d e f [9]. Já o número quântico magnético, m, representa a orientação dos orbitais no espaço, e pode assumir valores inteiros de  $-l$  até  $+l$ . Os seis elétrons do átomo de carbono estão distribuídos nos orbitais  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^2$ , sendo que os dois elétrons do orbital  $1s^2$  são fortemente ligados ao núcleo, chamados de elétrons do caroço. Os outros quatro elétrons são fracamente ligados, chamados elétrons de valência.

Em sua fase cristalina, os elétrons de valência se distribuem nos orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ , formando ligações covalentes. Em algumas situações pode existir a ocupação de apenas um elétron no orbital  $2s$  e três elétrons nos orbitais  $2p$ . Neste caso, há um aumento na energia de ligação do átomo em questão e seus vizinhos [10].

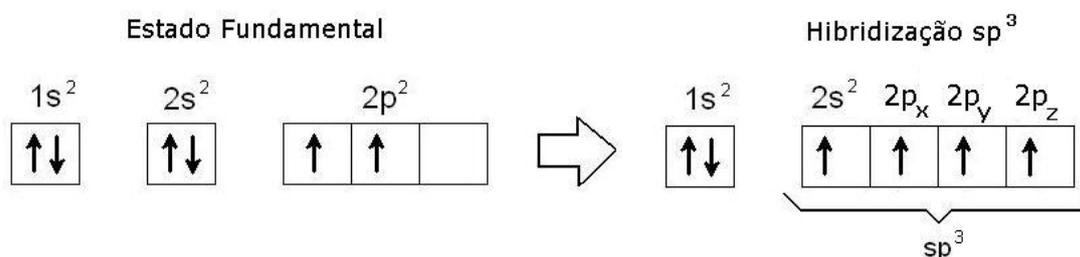
Quando há mistura de elétrons do orbital  $2s$  com o  $2p$ , ocorre a chamada hibridização  $sp^n$ , sendo que  $n$  pode assumir os valores 1, 2 ou 3 formando as hibridizações  $sp^1$  (ou  $sp$ ),  $sp^2$ ,  $sp^3$  e gerando assim materiais com diferentes geometrias e portanto diferentes propriedades físico-químicas [11].

### 2.1.3 Hibridizações

Orbitais moleculares são resultado do entrosamento de orbitais atômicos tal que, se forem orientados segundo o mesmo eixo, a ligação resultante deste entrosamento é chamada de ligação  $\sigma$  (sigma) e se for um entrosamento paralelo, ligação  $\pi$  (pi). As ligações  $\sigma$  são sempre mais fortes que as ligações  $\pi$  e estes tipos de ligações são sempre perpendiculares entre si.

A hibridização pode ser entendida como a redistribuição dos orbitais atômicos em orbitais híbridos equivalentes. Como o carbono é um átomo tetravalente, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund, poderia formar apenas duas ligações covalentes, já que em seu estado fundamental, dois dos quatro elétrons de

valência preenchem por completo o orbital 2s, restando apenas dois orbitais semi-preenchidos no orbital 2p, sendo que somente estes podem estabelecer ligações covalentes. Entretanto, em seu estado excitado pode haver a promoção de um dos elétrons do orbital 2s para o orbital 2p, formando assim a hibridização  $sp^3$  que se caracteriza como tendo quatro orbitais semi-preenchidos e que, portanto, podem formar quatro ligações covalentes fortes do tipo  $\sigma$ . Na figura 2.1 é representada a distribuição eletrônica do carbono em seu estado fundamental e no estado excitado formando a hibridização  $sp^3$ .



*Figura 2.1: Distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental e no estado excitado, formando a hibridização  $sp^3$ .*

Na hibridização  $sp^3$ , as ligações do carbono central com seus quatro vizinhos formam um tetraedro, o que confere separação espacial máxima entre os átomos. Um exemplo de molécula formada por esta hibridização é o metano ( $CH_4$ ), onde cada carbono se liga a quatro átomos de hidrogênio. Um material extremamente importante, exemplo de hibridização  $sp^3$ , e com características muito interessantes, é o diamante, onde cada átomo de carbono se liga a outros quatro átomos iguais. O fato das quatro ligações serem ligações fortes ( $\sigma$ ) confere ao diamante alta dureza, altos pontos de fusão e sublimação, além da baixa reatividade química e sua característica de isolante elétrico [10]. Na figura 2.2 são representados os orbitais híbridos para o carbono (2.2a), os orbitais moleculares do Metano (2.2b) e a célula unitária do diamante (2.2c).

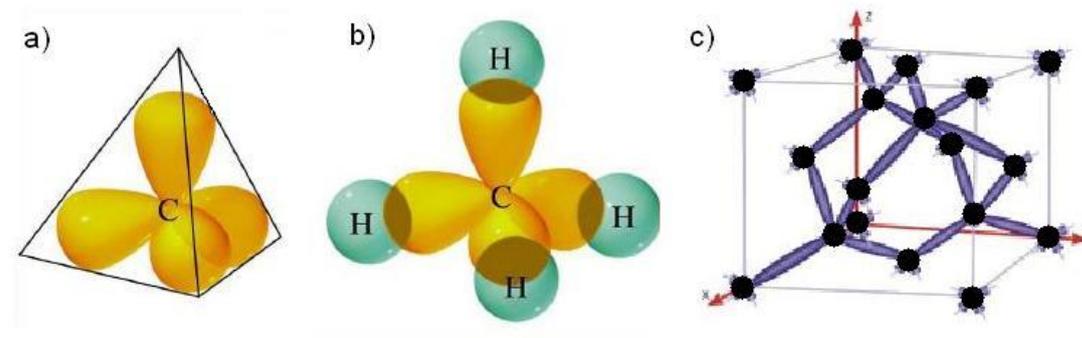


Figura 2.2: (a) Representação dos orbitais híbridos  $sp^3$  para o carbono formando um tetraedro regular. (b) Representação dos orbitais moleculares do Metano ( $CH_4$ ). (c) Ligações tetraédricas entre carbonos na célula unitária do diamante.

Na hibridização  $sp^2$ , o orbital  $2s$  e dois dos três orbitais  $2p$  são hibridizados (por exemplo,  $2p_x$  e  $2p_y$ ). A grafite é um exemplo de material constituído através da hibridização  $sp^2$ . Todas as ligações  $\sigma$  estão nos planos e as ligações entre estes planos são fracas (ligações de Van der Waals). Tais ligações explicam o carácter frágil e o fácil deslizamento dos planos de grafite, explicando sua atuação como lubrificante e seu uso na fabricação de lápis. Na figura 2.3 é representada a distribuição eletrônica do carbono em seu estado fundamental e no estado excitado formando a hibridização  $sp^2$ .

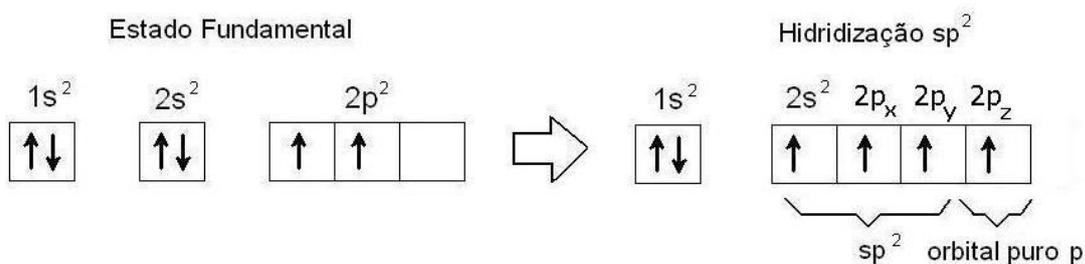


Figura 2.3: Distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental e no estado hibridizado  $sp^2$ .

Devido às condições de pressão e temperatura, a grafite é a forma mais estável e abundante do carbono no planeta. Cada um dos planos que constituem sua estrutura é formado por átomos de carbono ligados de maneira a formar hexágonos regulares. Esta

rede bidimensional de átomos de carbono formando uma folha de grafite é chamada de grafeno.

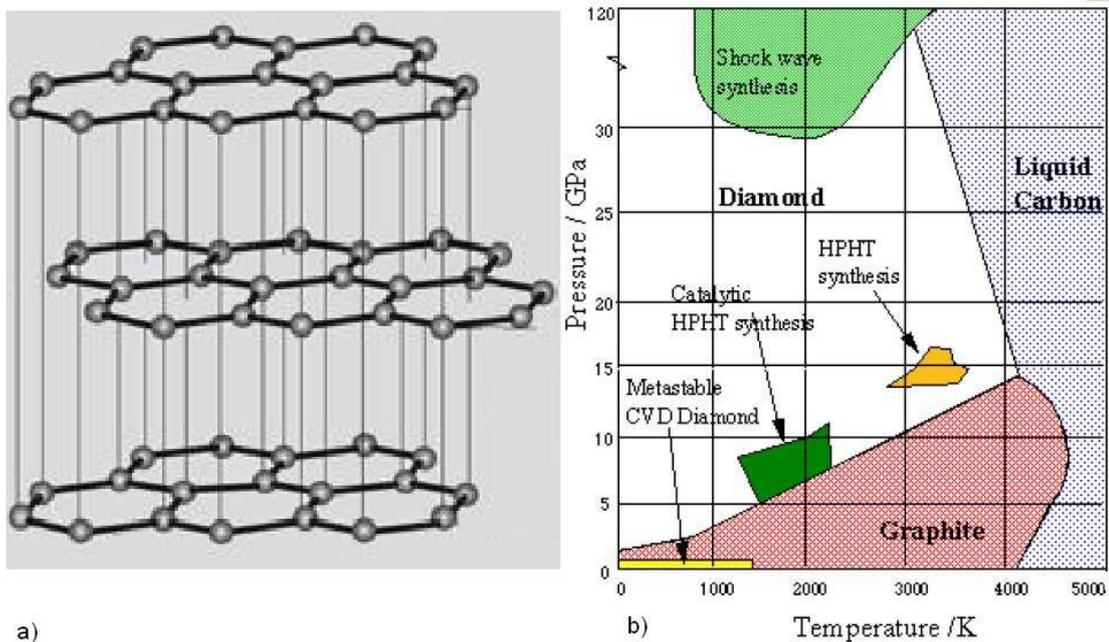


Figura 2.4: (a) Rede de grafite formada por planos paralelos de grafeno. (b) Diagrama de Fases (Pressão x Temperatura) do carbono [8].

A hibridização  $sp$  se dá quando existe uma combinação linear entre o orbital  $2s$  e um dos três orbitais  $2p$  (por exemplo,  $2p_x$ ) formando duas hibridizações do tipo  $sp$ . Um exemplo é o acetileno (ou etino),  $C_2H_2$ , onde o orbital hibridizado  $sp$  de um dos carbonos forma uma ligação covalente  $\sigma$  e duas ligações  $\pi$  com o orbital do outro carbono, sendo que são os orbitais  $2p_y$  e  $2p_z$  (perpendiculares à  $\sigma$ ) que formam as ligações mais fracas,  $\pi$  [10] e uma ligação  $\sigma$  entre cada átomo de carbono e um átomo de hidrogênio. Na figura 2.5 é representada a distribuição eletrônica do carbono em seu estado fundamental e no estado excitado formando a hibridização  $sp$ . Na figura 2.6 estão representados os orbitais do Acetileno.

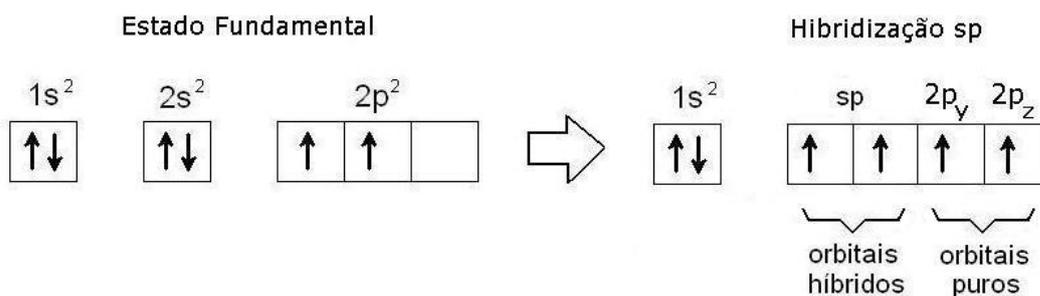


Figura 2.5: Distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental e no estado hibridizado sp.

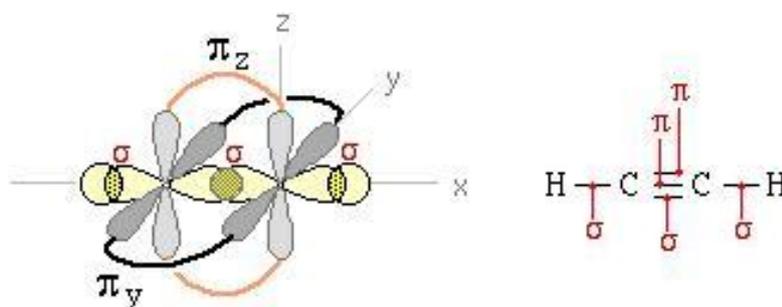


Figura 2.6: Orbitais do Acetileno (Etino -  $C_2H_2$ ). Detalhe das ligações  $\pi$  e  $\sigma$ .

### 2.1.4 Alótropos do Carbono

As principais formas alotrópicas do carbono são: grafite (alfa e beta), diamante, Lonsdaleíta (forma hexagonal do diamante detectada em meteoritos), caoíta, carbono VI, fulerenos e nanotubos [12].

Dos alótropos citados, os mais conhecidos são, sem sombra de dúvidas, o diamante e a grafite, que até a década de 80 eram os únicos cujas estruturas cristalinas eram bem conhecidas. Em 1985, os pesquisadores H. Kroto, da Universidade de Sussex – Inglaterra e R. Smalley, da Universidade de Rice – EUA, obtiveram aglomerados de carbono com 10, 20, 30 60 e 70 átomos de carbono à partir de técnicas de vaporização da grafite, sendo que o  $C_{60}$  era o composto mais abundante formado. Esta estrutura com um diâmetro de 7 Å possui hexágonos como a grafite, mas possui o formato de uma

bola de futebol. É formada por 20 hexágonos e 12 pentágonos, como mostrado na figura 2.7. O nome de Fulerenos (ou Buckyballs) dado a estas estruturas homenageou o arquiteto americano Buckminster Fuller, que já havia imaginado estas formas [13]. Os fulerenos são a terceira forma mais estável do carbono, depois do diamante e da grafite [10].

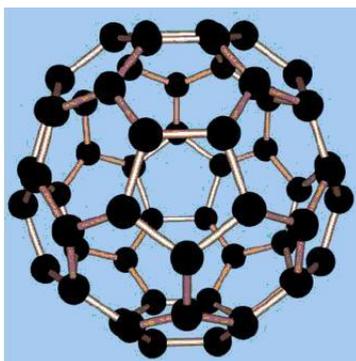


Figura 2.7: Representação da estrutura conhecida como Fullerenos ou Buckyball, com sessenta átomos de carbono ( $C_{60}$ ).

Na tabela 2.1 são mostrados exemplos de estruturas com diferentes tipos de hibridização e algumas de suas propriedades eletrônicas. Além dos Fulerenos, outros importantes alótropos do carbono são os nanotubos, cujos estudos têm aumentado significativamente nos últimos anos [10].

Tabela 2.1: Tipo de hibridização e propriedades eletrônicas dos principais alótropos do carbono em 0, 1, 2 e 3 dimensões.

Dimensão	0D	1D	2D	3D
Alótropos	$C_{60}$ $C_{70}$	nanotubo <i>carbynes</i>	grafite fibras	diamante amorfo
Hibridização	$sp^2$	$sp^2(sp)$	$sp^2$	$sp^3$
Propriedades eletrônicas	semicondutor $gap=1.9$ eV	metal ou semicondutor	semimetal gap nulo	isolante $gap=5.5$ eV

O diamante é formado por ligações químicas covalentes simples. Possui um alto grau de organização e a ligação entre os átomos é extremamente forte. Suas quatro ligações tetragonais  $sp^3$  lhe conferem propriedades como alta densidade ( $3,51 \text{ g/cm}^3$ ), alta dureza (100 GPa), boa condutividade térmica ( $18 \text{ W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$  à  $25^\circ \text{ C}$ ), alta resistividade elétrica ( $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $25^\circ \text{ C}$ ), entre outras [9].

Somente na década de 70, a geração sintética de diamante a partir de compostos gasosos teve maior evolução. Atualmente, filmes de diamante são depositados por deposição química a vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD) e, devido às suas propriedades, possuem grande importância econômica, principalmente pela sua aplicação nas áreas especiais: microeletrônica, mecânica, óptica, química e ainda, por apresentar biocompatibilidade, em implantes médicos [14].

Todos os alótropos citados anteriormente possuem uma estrutura cristalina bem definida. Entretanto, existem outras formas de carbono que podem apresentar estrutura amorfa, com baixo grau de cristalinidade, ou ainda, formas híbridas, que são estruturas que apresentam ambas as características (cristalinas e amorfas) assim como os filmes de carbono amorfo, conhecidos pela sigla DLC (*Diamond-Like Carbon*) [12].

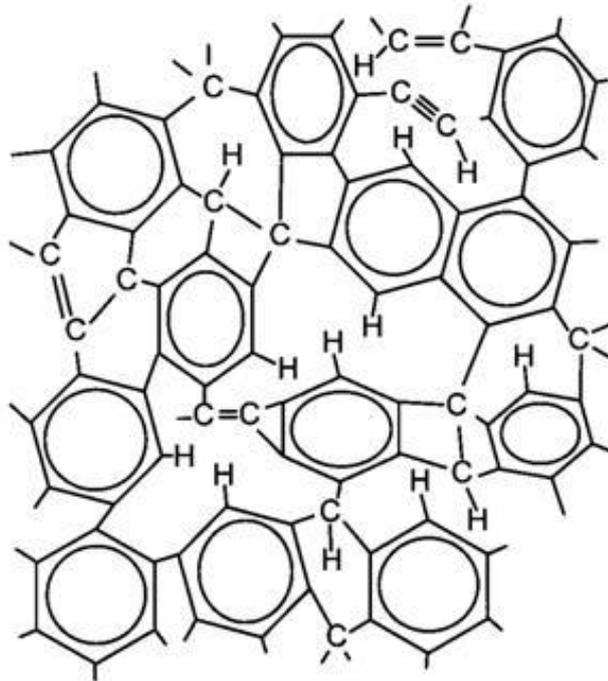
O carbono amorfo apresenta uma estrutura ordenada quando considerada em pequenas distâncias. Tanto suas propriedades elétricas e mecânicas, assim como outras propriedades relacionadas à sua estrutura, dependem da razão entre as hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$  da estrutura. O carbono amorfo está subdividido em muitas classes, de acordo com o grau de cristalinidade e tamanho do cristalito, tais como grafite micro-cristalino, diamante micro-cristalino, carbono tipo diamante, carbono tetraédrico tipo diamante, entre outros [9].

## 2.2 O Carbono diamante (a-C, DLC ou a-DLC)

### 2.2.1 Introdução

Os termos carbono amorfo (a-C – amorphous Carbon), carbono amorfo tipo diamante (a-DLC – amorphous Diamond-Like Carbon) e carbono tipo diamante (DLC - Diamond-Like Carbon) referem-se ao mesmo material. Estes materiais são filmes amorfos, metaestáveis e compostos por uma fase cristalina e outra amorfa. São chamados de carbono tipo diamante pelo fato destes materiais apresentarem algumas propriedades semelhantes às do diamante [5].

A figura 2.8 é uma representação da estrutura de um filme de DLC e dos tipos de ligação nele presentes [15].



*Figura 2.8: Representação da estrutura de um filme de DLC.*

Estes filmes foram produzidos pela primeira vez no fim da década de 60 [16] e desde então tem sido sintetizados por diferentes técnicas de deposição, tanto através de

processo de deposição química (CVD), como, por exemplo, CVD assistido por plasma DC ou RF, ou processos de deposição física, como sputtering [9]. Desta forma, podem-se utilizar diversas fontes de carbono, tanto sólidas como gasosas no processo de deposição [17].

Estes filmes apresentam uma rede de ligações cruzadas com hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$ , e  $sp^3$ . Na configuração  $sp^3$  (tridimensional como o diamante), os quatro elétrons da camada de valência formam ligações tridimensionais tetraédricas fortes com ângulo de  $109^{\circ}28'$  entre elas. Já na configuração  $sp^2$  (bidimensional como a grafite), três elétrons formam ligações com ângulo de  $120^{\circ}$  entre si dispostas em um plano, e o outro elétron forma uma ligação dupla. Na hibridização  $sp$ , podem ocorrer tanto duas ligações duplas quanto uma ligação simples e uma tripla, dispostas linearmente, formando um ângulo de  $180^{\circ}$  entre si [9].

As propriedades dos filmes de DLC são consequência da relação entre as hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Esta relação é, por sua vez, função da técnica de deposição, bem como das condições de processo, tais como pressão, potência, concentração de hidrogênio no filme, entre outras [9].

Filmes de DLC não apresentam ordenamento de longa distância, mas podem apresentar uma estrutura ordenada em distâncias pequenas, o que lhes confere similaridade entre suas propriedades e as do diamante [5]. Na tabela 2.2 são comparadas algumas características do diamante, da grafite e do DLC [18].

Tabela 2.2: Propriedades do diamante, da grafite e do DLC [18].

	<b>Grafite</b>	<b>Diamante</b>	<b>DLC</b>
<b>Composição</b>	Carbono puro	Carbono com menos de 1% de H	Carbono com uma concentração de menos de 10% até mais de 50% de H
<b>Estrutura</b>	Cristalina	Cristalina	Amorfa
<b>Tipo de Hibridação</b>	somente $sp^2$	somente $sp^3$	$sp^1$ , $sp^2$ e $sp^3$
<b>Estabilidade</b>	estável	estável	metaestável
<b>Espectro Raman</b>	$1580\text{ cm}^{-1}$	$1332\text{ cm}^{-1}$	$1332\text{ cm}^{-1}$ e $1580\text{ cm}^{-1}$
<b>Condutividade Elétrica</b>	condutor	isolante	varia de isolante a semicondutor

Assim como os filmes de diamante, o DLC é também quimicamente inerte em ambientes ácidos e alcalinos. Esta característica somada à alta dureza Vickers [17], os tornam de grande interesse para aplicações em camadas de revestimento de materiais, onde é possível obter camadas com espessuras menores que 50 nm com alta eficiência, além de poderem ser utilizados em óptica e em componentes eletrônicos [9].

Além destas características, os filmes de DLC apresentam baixo coeficiente de atrito, baixa rugosidade, gap óptico relativamente alto, alta transparência óptica considerando-se uma larga faixa espectral, e ainda alta resistividade elétrica e propriedades eletrônicas muito parecidas com as do diamante [18].

Diferente do diamante, que é um material com propriedades muito bem determinadas, as propriedades dos filmes de DLC são uma transição entre as propriedades da grafite, do diamante e de polímeros hidrocarbonetos. O seu índice de refração e sua condutividade elétrica, por exemplo, apresentam uma variação quando comparados aos filmes de diamante, sendo que estas e todas as outras propriedades dos filmes de DLC variam em função da concentração de hidrogênio nos filmes [18].

Apresentam ainda a vantagem de poderem ser depositados com excelente uniformidade e baixa rugosidade em grandes áreas, o que torna o número de aplicações dos filmes de DLC maior em comparação aos filmes de diamante [5]. Outra grande vantagem sobre os filmes de diamante é o fato dos filmes de DLC poderem ser depositados por várias técnicas, principalmente CVD e sputtering. O uso de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), por exemplo, propicia um maior bombardeamento iônico durante o processo de deposição, gerando cristalitos nos filmes de DLC [9]. A presença destes cristalitos é chamada de nanocristalinidade, apesar dos filmes de DLC serem amorfos em sua essência [18]. O alto bombardeamento iônico contribui para que os filmes de DLC tenham propriedades ainda mais próximas das do diamante [9].

## 2.2.2 Propriedades

### 2.2.2.1 Propriedades mecânicas

Além de apresentarem baixa rugosidade, os filmes de DLC apresentam alta resistência, ótima cobertura de degrau e podem ser utilizados como barreiras ante corrosão [19]. Apresentam como desvantagens uma alta tensão mecânica interna e baixa estabilidade; entretanto, estes problemas podem ser consideravelmente minimizados com os avanços nas técnicas de deposição [5].

A tensão mecânica interna nos filmes de DLC é dependente da técnica de deposição utilizada, além da preparação do substrato e de outros parâmetros do processo. Quando se utiliza PECVD como processo de deposição, a tensão mecânica interna dos filmes será tanto menor, quanto maior for a pressão do processo, e pode ser reduzida aplicando-se polarização do substrato. A tensão mecânica interna nestes filmes

é também função da concentração de hidrogênio, sendo, em geral, menor para concentrações menores deste elemento [19].

A dureza dos filmes de DLC está relacionada com a tensão mecânica interna e com o módulo de elasticidade (Módulo de Young). Em geral, quanto maior a quantidade de hibridizações  $sp^3$ , maior será a dureza do filmes, bem como a tensão mecânica interna [5].

Existe ainda grande dificuldade na medição da dureza, proporcionando uma grande faixa de variação (dureza Vickers variando entre 2000 e 9000 kg/mm<sup>2</sup>). Tal dificuldade está relacionada tanto à variação de sua dureza em relação à sua estrutura e composição do filme, quanto à dificuldade de se eliminar o efeito do substrato utilizado para deposição dos filmes de DLC [20].

Talvez a característica mais atrativa para o uso de filmes de DLC como camadas de revestimento seja sua baixa rugosidade, que pode chegar a menos de 1nm, além de sua ótima conformidade. Estas características tornam os filmes de DLC excelentes para aplicações biomédicas, eletrônicas e ópticas [9]. A caracterização da rugosidade destes filmes por microscopia de força atômica (AFM – Atomic Force Microscopy) mostra que esta aumenta com o aumento na espessura dos filmes, entretanto, este aumento é relativamente pequeno [21].

Para que possam ser utilizados como camadas de proteção, como por exemplo, revestimento de materiais biológicos e ferramentas de corte, é imprescindível que os filmes de DLC apresentem alta aderência ao material onde ele será depositado, formando uma interface estável que suporte sua tensão mecânica interna, evitando a delaminação do filme. Esta situação acontece para substratos de silício e quartzo, além de substratos que formem carbetos, como ligas de ferro e titânio. Desta forma, esta característica impõe certa limitação para a utilização de filmes de DLC como camada de

proteção em determinadas superfícies [9]. A aderência destes filmes é ainda função da temperatura de processo, e se torna baixa para temperaturas acima de 250° C, independente do material do substrato [5].

O coeficiente de atrito dos filmes de DLC apresenta um valor baixo ( $\mu = 0,02$ ) em ambientes com baixa umidade, porém, este valor sobe drasticamente em atmosferas mais úmidas ( $\mu = 0,19$ ) [9]. Em geral, a redução da concentração de hidrogênio em filmes de DLC feita por tratamentos térmicos provoca um aumento em seu coeficiente de atrito, o que torna a presença de hidrogênio indispensável quando se requer baixo coeficiente de atrito. Sabe-se ainda, que, mesmo em ambientes com maior grau de umidade, o coeficiente de atrito não aumenta de forma significativa depois da realização de tratamentos térmicos [22].

Tanto para filmes de DLC, quanto de diamante, o coeficiente de atrito diminui quando o processo de deposição se dá em alta potência (da ordem de  $0,4 \text{ W.cm}^{-2}$ ). Além da umidade, da técnica e dos parâmetros de deposição, o coeficiente de atrito varia com o material do substrato e sofre influência do tratamento sofrido pelo substrato antes da deposição do filme de DLC [9].

No que se diz respeito ao desgaste, por esta característica ser inversamente proporcional à dureza da superfície para filmes de DLC, quanto maior for a dureza da superfície do filme obtido, menor será seu coeficiente de desgaste. O desgaste nestes filmes pode ser induzido pela tensão mecânica interna, bem como pela maior quantidade de hibridizações  $sp^2$ , por gerarem desgaste por oxidação quando expostos à atmosfera [5].

### 2.2.2.2 Propriedades eletrônicas e ópticas

Pelo fato de um filme de DLC apresentar variação nos tipos de ligação carbono-carbono, referente às suas diferentes formas alotrópicas (diamante e grafite), estes filmes apresentam grande variação em suas propriedades eletrônicas e ópticas. Desta forma, a razão entre as hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  é determinante para definir estas propriedades, podendo dar a estes filmes desde um comportamento semicondutor até isolante com uma grande banda proibida (neste caso, propriedades mais próximas às do diamante [5]).

Já a resistividade, pode variar nos filmes de DLC de  $10^6$  até  $10^{16}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ , somente alterando-se a temperatura de deposição por PECVD de 25 °C até 425 °C [9]. A resistividade dos filmes de DLC sofre também influência da incorporação de metais, nitrogênio ou outros dopantes que possam levar à grafitação do filme, diminuindo assim sua resistividade [23].

O fato dos filmes de DLC possuírem apenas um gap de mobilidade (diferente dos semicondutores monocristalinos) leva a um comportamento semicondutor com uma alta densidade de estados proibidos, característica que pode levar a um comportamento cada vez mais dielétrico e menos semicondutor. Este modelo de somente um gap de mobilidade considera que as cargas localizadas residem em estados proibidos.

Em um cristal, o band gap é representado pela mínima energia entre um estado ocupado e um vazio, mas, no caso de semicondutores amorfos, a definição de gap óptico é utilizada, já que o gap destes materiais não é um gap verdadeiro [18]. Neste caso, o band gap é determinado pela configuração de estados  $\pi$  em sítios  $sp^2$ .

Na figura 2.9 é representada a densidade de estados (DOS) dos filmes de DLC e mostrada sua estrutura de bandas de energia [5].

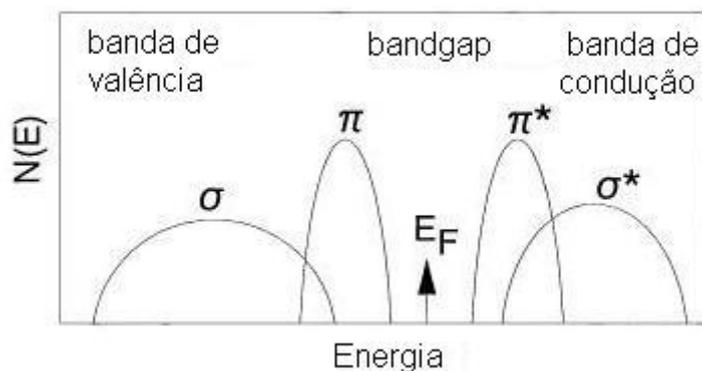


Figura 2.9: Representação das bandas de energia de um filme de DLC mostrando os estados  $\sigma$  e  $\pi$  [5].

Nos filmes de DLC, a função dielétrica está diretamente relacionada com as transições eletrônicas que ocorrem em sua estrutura. Desta forma, o estudo de sua estrutura eletrônica leva, junto com o estudo de sua composição e ligações, à determinação de suas propriedades ópticas.

A equação dielétrica no plano complexo,  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , está associada à grandezas físicas como índice de refração, coeficiente de absorção e reflectibilidade, descrevendo, portanto, propriedades ópticas de sólidos como os filmes de DLC.

Como mostrado anteriormente, na configuração  $sp^3$  são formados quatro orbitais  $sp^3$ , levando à formação de quatro ligações  $\sigma$  (fortes) entre o átomo de carbono em questão e os átomos adjacentes. Já na configuração  $sp^2$ , há apenas a formação de três orbitais  $sp^2$  que formam ligações  $\sigma$  e um orbital  $\pi$ , que promove uma ligação  $\pi$  entre o átomo de carbono em questão e um átomo vizinho.

Tanto as ligações  $\sigma$  entre átomos de carbono, quanto as ligações entre átomos de carbono e hidrogênio (ligações C-H), formam estados  $\sigma$  ocupados na banda de valência, além de estados vazios  $\sigma^*$  na banda de condução. Neste caso, o gap de energia é representado pela distância entre os estados  $\sigma$  e  $\sigma^*$  [5]. Ligações  $\pi$  referentes às

localizações  $sp^2$  e  $sp$  são estados ocupados, e  $\pi^*$  estados vazios, sendo o gap entre estes estados bastante estreito.

Além das características mostradas até aqui, as técnicas de deposição interferem fortemente nas características elétricas dos filmes de DLC [9].

Para que haja transporte de cargas nos filmes de DLC, estas devem se mover nos dois estados, que são descritos por funções de onda. A condução ocorre de maneira discreta por variação da faixa de energia em que estas funções são altamente localizadas. Assim, o transporte é dominado por uma carga hábil para localizar um desses estados [9]. A condutividade pode ser definida pela equação:

$$\sigma = Ae^{-\frac{4E_a}{KT}} \quad (1)$$

Onde A representa uma constante,  $E_a$  é a energia de ativação, K é a constante de Boltzmann e T representa a temperatura [9].

Já quando são consideradas altas temperaturas, devido às cargas localizadas, a condução se dá por “pulos” discretos para vizinhos próximos, sendo, portanto, um mecanismo de condução ativado termicamente. Assim, tem-se:

$$\sigma = Ae^{-\frac{E_a^*}{KT}} \quad (2)$$

De forma que  $E_a^*$  representa a transição abaixo da energia de Fermi para um estado inferior da banda de condução [5].

Os filmes de DLC apresentam fraca absorbância no espectro visível, são transparentes no infravermelho (com exceção da banda da ligação química C-H, centrada em  $2900 \text{ cm}^{-1}$ ), e apresentam aumento na absorção conforme o comprimento de onda diminui, entrando na faixa ultravioleta. Um valor da largura da faixa de gap óptico está entre 0,38 eV e 2,72 eV, considerando filmes depositados em condições

parecidas, comprovando a dependência das propriedades de acordo com o sistema de deposição [9].

O índice de refração (tanto parte real como imaginária) depende tanto das condições de preparação dos filmes como da concentração de hidrogênio nos mesmos, sendo que geralmente aumenta com a redução do hidrogênio ligado, e não da concentração total deste elemento [23].

### 2.2.2.3 Outras propriedades

Dependendo do método e das condições de deposição, a concentração de hidrogênio contida nos filmes de DLC pode variar de menos de 5% até mais de 70%. Pode-se, portanto, dividir estes filmes entre hidrogenados e não hidrogenados [9].

Na estrutura do carbono amorfo, o hidrogênio promove a passivação das ligações incompletas no filme, levando à remoção dos defeitos existentes. Desta forma, ocorre o aumento de sua resistividade, bem como a ampliação da largura espectral de seu gap óptico.

O aumento na concentração do hidrogênio em filmes de DLC promove também aumento na razão entre as hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$ , levando a um filme com maior dureza. No entanto, este efeito ocorre somente até que a concentração de hidrogênio seja de 50%. A partir desta concentração, os filmes de DLC são em geral menos duros que os que possuem concentração de hidrogênio inferior, devido ao aparecimento de cadeias lineares que são mais poliméricas [18].

Quando se faz o recozimento de filmes de DLC em altas temperaturas, ocorre a perda de hidrogênio, levando a um colapso da estrutura e culminando na fase grafite, portanto, hibridizações  $sp^2$ . O aumento da concentração de átomos de hidrogênio nestes

filmes leva ainda à aproximação de suas propriedades ópticas e elétricas às do diamante [9].

A estabilidade térmica é também uma característica muito afetada pela concentração de hidrogênio nos filmes de DLC, de modo que quanto menor esta concentração, menor serão sua resistividade e seu gap óptico [5].

Ao se realizar tratamento térmico em filmes de DLC, algumas de suas propriedades são significativamente alteradas. Observou-se, por exemplo, que tratamentos térmicos em torno de 600° C levam a conversão de 100% das hibridizações  $sp^3$  em  $sp^2$ . Já na temperatura de 500° C, considerando um tratamento térmico de uma hora, hibridizações  $sp^2$  são formadas, de modo que a transparência ao infravermelho não é afetada significativamente. Quando um tratamento térmico na temperatura de 700° C é considerado, acontece a completa dessorção dos átomos de hidrogênio, tornando o filme opaco ao infravermelho [24].

Os filmes de DLC são extremamente resistentes ao ataque químico. Podem, por exemplo, ficar expostos a soluções alcalinas à temperatura de 85° C por varias horas, sem sofrer nenhum dano [9]. Filmes de DLC apresentam uma resistência à corrosão duas ordens de grandeza maior do que ligas metálicas como NiFe [18].

Por apresentarem esta alta resistência química, os filmes de DLC podem ser utilizados como camadas de proteção em circuitos e ferramentas. Normalmente, podem ser removidos do substrato por processos de corrosão por plasma do tipo RIE (Reactive Ion Etching) [5].

Assim como a maioria dos filmes finos, os filmes de DLC podem ter a maioria das suas propriedades modificadas através da incorporação de dopantes em sua estrutura. Filmes dopados com flúor, por exemplo, apresentam baixa energia de superfície; diferente de filmes dopados com oxigênio ou nitrogênio. Neste caso, a

incorporação do flúor reduz a quantidade de hibridizações  $sp^2$  e outras ligações incompletas nos filmes de DLC, promovendo também uma baixa tensão mecânica interna [9]. Filmes de DLC fluorados com alta concentração deste dopante não possuem resistência ao desgaste. Já se possuem baixa concentração de flúor, podem apresentar uma alta resistência ao desgaste, além de coeficientes de fricção maiores que os obtidos em filmes de DLC não dopados [25].

A dopagem de filmes de DLC com nitrogênio, apesar de também aumentar a resistência ao desgaste e o coeficiente de fricção em comparação com filmes não dopados, gera um aumento na energia de superfície do filme, acompanhado de uma redução da tensão mecânica interna [25].

A possibilidade de se obter filmes de DLC com propriedades diferentes leva a uma grande gama de aplicações para estes filmes.

### 2.2.3 Deposição de filmes de DLC

#### 2.2.3.1 Mecanismos de deposição

Descrever os mecanismos que governam o processo de formação de um filme de DLC não é tarefa simples, já que devem ser considerados tanto a técnica utilizada como todos os parâmetros deste processo. Entretanto, sabe-se que é o bombardeamento iônico o responsável pelo aumento das hibridizações  $sp^3$ , tornando as propriedades do filme cada vez mais próximas às do diamante [18]. Normalmente, as maiores concentrações de hibridizações  $sp^3$  são formadas pelo bombardeamento de íons  $C^+$  com energia em torno de 100 eV [5].

Na figura 2.10 é apresentado o diagrama de fases ternário das ligações de filmes de carbono amorfo.

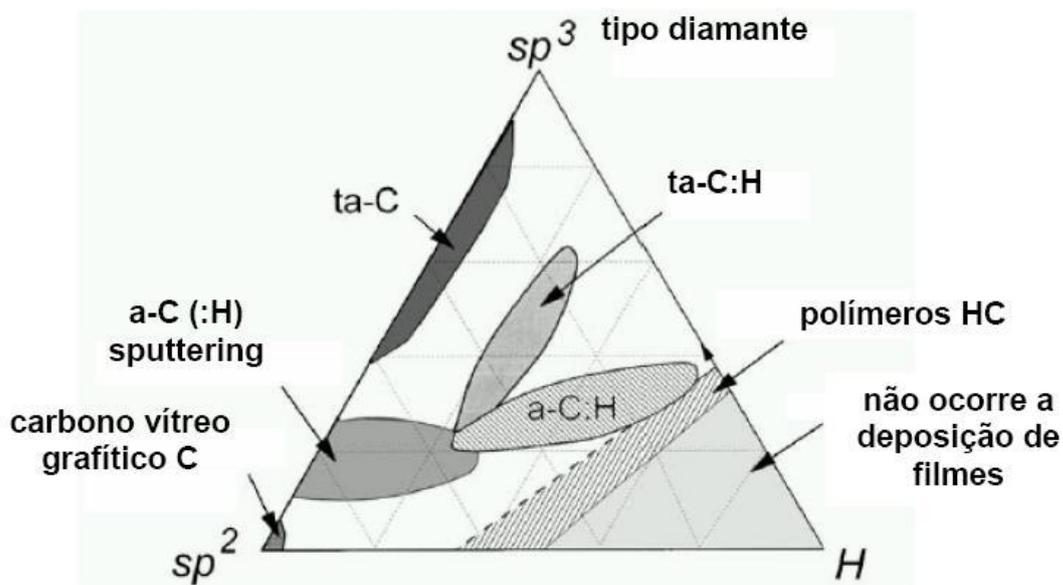


Figura 2.10: Diagrama de fase ternário de filmes de DLC e ligas carbono-hidrogênio [5].

Pode-se verificar a existência de diferentes materiais possíveis, tais como o carbono vítreo e o carbono amorfo obtido por processos de evaporação [5]. Filmes de carbono tetraédrico, próximos do topo do triângulo pelo lado direito, possuem alta concentração de hibridizações  $sp^3$ .

Filmes de DLC podem ser depositados com o uso de diferentes precursores gasosos, tais como  $CH_4$  (metano),  $C_2H_2$  (acetileno),  $C_2H_4$  (etileno) e  $C_6H_6$  (benzeno). Em processos assistidos por plasma, tanto a tensão de polarização como a energia dos íons, são fatores que definem a densidade dos filmes de DLC obtidos [18].

As três etapas em que podem ser divididos os processos de deposição de filmes de DLC por plasma são:

- 1 – As reações no plasma (como a dissociação e a ionização do gás).
- 2 – A interação entre o plasma e a superfície do filme.
- 3 – As reações de sub-superfície.

As reações no plasma são descritas tanto pelos elétrons energéticos como também por reações secundárias no plasma (como por exemplo, a polimerização dos filmes). Naturalmente, reações secundárias ocupam um papel menos importante no processo de deposição de filmes de DLC em baixas pressões, mas passam a ter maior importância quando se utilizam processos com plasmas de alta densidade (mesmo em baixas pressões) [9].

Íons e radicais presentes no plasma podem formar moléculas, tais como mono-radicaís (como o  $\text{CH}_3$ ) e di-radicaís (como o  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), além de outras espécies insaturadas [18]. Partículas neutras também contribuem no processo de crescimento do filme, já que plasmas que contenham somente íons possuem taxa de massa depositada menor em comparação com plasmas que contém partículas neutras. É importante considerar que é a quantidade de energia de uma determinada espécie que determinará a contribuição desta espécie no processo de crescimento dos filmes de DLC em processos que utilizam plasma.

Filmes de DLC hidrogenados também podem ser depositados com diferentes gases de processo, tais como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_6\text{H}_6$ , assim como os filmes não hidrogenados.

Portanto, o mecanismo de deposição de filmes de DLC depende fortemente do controle da superfície por reações de espécies de hidrogênio e hidrocarbonetos. Para espessuras de até 2 nm, reações atômicas de hidrogênio governam o processo de deposição. Já para espessuras maiores, são os íons de hidrogênio que controlam a energia dos íons nas reações do plasma [9].

### 2.2.3.2 Técnicas de deposição

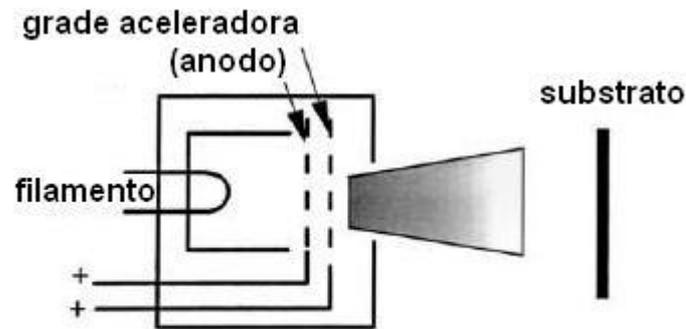
Os processos mais comuns para a deposição de filmes de DLC são: PECVD (tanto com descarga RF, como DC), arcos voltaicos em ambientes de vácuo (vacuum arc), deposição por feixes de íons (íon beam), deposição por laser pulsado, e sputtering [5].

#### 2.2.3.2.1 Feixe de íons

O método de feixes de íons foi o primeiro método utilizado para a deposição de filmes de DLC [26]. O filme de DLC depositado por este método é condensado a partir de um feixe contendo carbono ou íons de carbono de media energia (por volta de 100 eV). O impacto destes íons no filme induz a formação de hibridizações  $sp^3$ , portanto, um processo físico. O melhor processo de deposição é o que promove um fluxo de íons de carbono por volta de 100 eV por átomo de carbono, com distribuição de energia estreita, única espécie energética e o mínimo de espécies não energéticas [5].

Em um processo típico de deposição por feixe de íons, os íons de carbono são produzidos a partir do bombardeamento de um catodo de grafite por uma fonte de íons numa região de plasma. Pode-se também, com o uso de uma fonte Kaufman, ionizar um hidrocarboneto numa região de plasma. Assim, o feixe de íons é extraído do plasma através da aplicação de um potencial numa grade extratora. Então os íons (de hidrocarbonetos ou mesmo de carbono) são acelerados de modo a formar um feixe numa câmara de alto vácuo. Em ambos os casos, o feixe também contém espécies neutras não ionizadas, podendo reduzir a razão de íons em relação a espécies neutras para menos de 10% [5].

Fontes de feixes de íons normalmente funcionam melhor para altas energias de íons, da ordem de 100 a 1000 eV. Na figura 2.11 é mostrado um esquema de deposição por feixes de íons.



*Figura 2.11: Esquema de deposição de filmes de DLC por íons de carbono [5].*

#### 2.2.3.2.2 Arco catódico

Método pouco usado, o arco catódico consiste em um arco criado em alto vácuo, que é gerado ao se tocar um catodo de grafite com um eletrodo de carbono (carbon striker electrode) e separá-los lentamente. Desta forma, é produzido um plasma com alta densidade de íons, muito utilizado para a deposição de coberturas duras em materiais [27]. Duas configurações de um tipo de sistema de arco catódico são mostradas na figura 2.12.

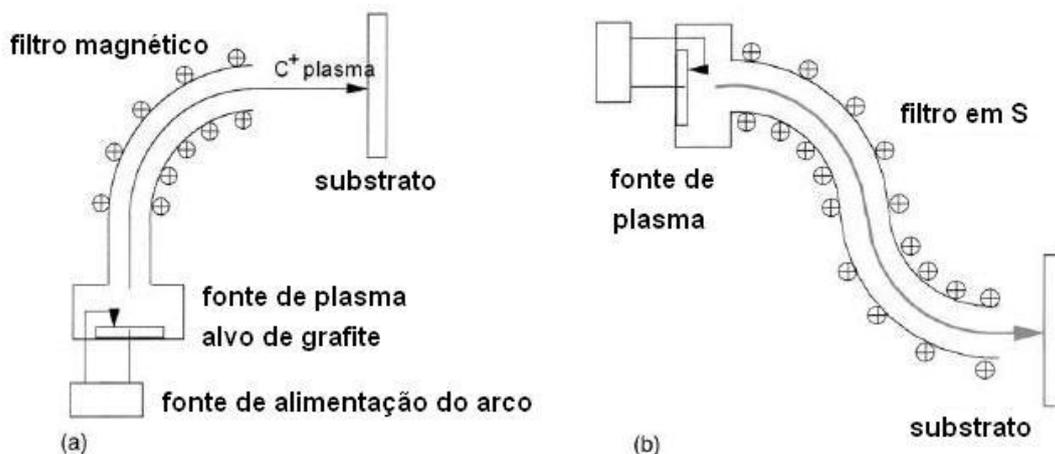


Figura 2.12: Esquema de um sistema de arco catódico de (a) única curva e de (b) duas curvaturas [5].

Neste caso, a fonte de energia é de baixa tensão e alta corrente. Além de se produzir plasmas, são produzidos também particulados, que podem ser filtrados se o duto do plasma for imerso em um solenóide percorrido por corrente elétrica. Este método de filtragem de particulados é conhecido como Arco Catódico filtrado em Vácuo (FCVA – Filtered Cathodic Vacuum Arc).

No processo de FCVA, o campo magnético criado pela corrente do toróide faz com que os elétrons do plasma circulem em espiral seguindo o eixo do duto, produzindo assim um campo eletrostático [27]. Assim, os íons positivos do plasma seguem os elétrons ao longo do filtro, produzindo um transporte ambipolar ao longo do duto, e deixando para trás os particulados.

Para minimizar a perda de íons na parede do duto, um potencial positivo pode ser aplicado às mesmas, de modo a repeli-los. O FCVA deve ser operado inicialmente a pressões de  $10^{-8}$  Torr, mas esta pressão pode subir para  $10^{-5}$  depois que o plasma for formado [5].

As grandes vantagens do FCVA são: a produção de um plasma altamente ionizado, uma estreita distribuição de energia dos íons, uma alta taxa de crescimento

(que normalmente é da ordem de  $1 \text{ nm.s}^{-1}$ ), e possui baixo custo de implementação e operação. Diferente do método de feixe de íons, o método de arco catódico com FCVA deposita a partir de um plasma neutro e, portanto, pode ser utilizado para a deposição em substratos isolantes [5].

Pelo fato do sistema de filtração não ser eficiente para determinadas aplicações, o mesmo pode ser incrementado adicionando defletores ou ainda uma secunda curva ao duto, como mostrado na figura 2.12b.

Outro fator limitante para a aplicação deste método é a instabilidade do arco, que pode ser contínuo ou pulsado. O modo pulsado permite que se consiga uma melhor filtração, já que os íons tendem a serem arrastados para fora do feixe do plasma durante o pulso e a retornarem quando o pulso cessa [27]. Para melhorar a estabilidade do arco pode-se repetir o procedimento de geração do arco por várias vezes, ou reiniciar o arco através da aplicação de laser.

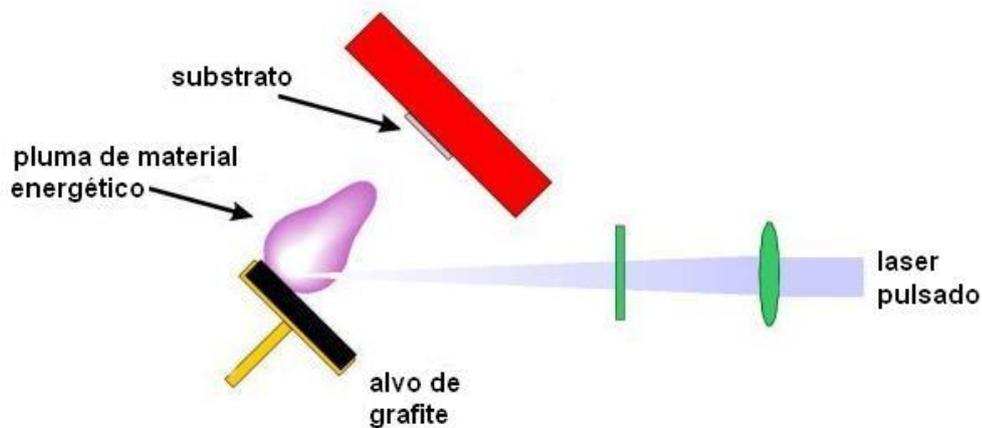
Se forem utilizados alvos metálicos, o arco chega a derretê-los, formando pontos com resistividade mais alta, o que provoca um deslocamento do arco para o lado, buscando um ponto com menor resistividade. Desta forma, o arco varre toda a superfície do metal consumindo-o igualmente [5]. Já no caso do carbono ou materiais semicondutores, o arco tende a ficar parado, já que a região onde ele se forma é a de menor resistividade, provocando um consumo local.

Depois da extração dos íons no final do duto, pode-se divergir o feixe ou varrê-lo por uma superfície de modo a conseguir áreas de deposição de  $10 \text{ cm}^2$  ou mais. No arco, a corrente eletrônica em direção ao anodo é muito mais representativa que a corrente dos íons (que é normalmente 10 a 100 vezes menor que a corrente eletrônica). Sabe-se ainda, que a taxa de deposição é proporcional à corrente eletrônica a partir do catodo [5].

### 2.2.3.2.3 Laser Pulsado

Lasers pulsados proporcionam pulsos curtos de energia que podem ser utilizados para vaporizar materiais tais como o carbono, numa região de plasma. Durante a expansão do plasma para o substrato, a energia cinética relacionada a esta expansão fornece energia aos íons da mesma forma que os outros métodos de deposição aqui mostrados.

Neste método, a energia dos íons é proporcional à concentração do laser focalizado no alvo, e produz filmes parecidos com os produzidos por FCVA [5]. É um método vantajoso para produção em laboratórios por poder ser utilizado também para deposição de outros materiais e pelo fato de alta produção não ser requisito. Na figura 2.13 é mostrado um esquema da produção por laser pulsado [28].



*Figura 2.13: Esquema da produção de filmes de DLC por laser pulsado.*

### 2.2.3.2.4 Sputtering

O sputtering é um método de deposição física muito utilizado na indústria, sendo também o método industrial mais comum para a produção de filmes de DLC [29]. Sua difusão na indústria se deve principalmente à sua versatilidade no que se refere ao uso

de diferentes materiais, bem como à facilidade em se aumentar a produção. Suas principais vantagens são que a deposição independe do substrato utilizado e do material a ser depositado; o baixo consumo de gases, a baixa contaminação do meio ambiente, altas produtividade e rendimento, além de alta reprodutibilidade. Em contrapartida existe o alto custo dos equipamentos, a necessidade de alta especialização dos operadores, bem como os altos custos de manutenção e dos gases utilizados [30].

Existem diversos sistemas de sputtering e a principal diferença entre eles é a maneira como o plasma é gerado. Os principais são: sputtering DC, onde um potencial DC é aplicado ao alvo para gerar o plasma; sputtering RF, que permite a deposição de materiais não metálicos; sputtering reativo, que pode ser DC ou RF, e sua diferença está na mistura gasosa utilizada, que reage com o material do alvo possibilitando a deposição de novos materiais, como o DLC; o sputtering ICP (Inductively Coupled Plasma) e sputtering magnetron, que basicamente utiliza um campo magnético para espiralar a trajetória das cargas aumentando assim a ionização do plasma [30].

Para a deposição por sputtering, é utilizado um gás ionizado, normalmente o argônio. O mecanismo de deposição inicia com a aceleração dos elétrons presentes no gás devido ao campo elétrico aplicado (DC ou RF), que ao colidirem com os átomos do mesmo, os ionizam. Estes elétrons têm energia para causar a emissão de elétrons secundários que colidem com átomos ou moléculas do gás, gerando assim mais íons e criando o plasma. Estes elétrons secundários colidem com as paredes do reator e recombinaem com outros íons, sendo assim removidos do plasma. Os íons positivos gerados no plasma são acelerados e colidem com os átomos da superfície do alvo (catodo), liberando átomos do material por transferência de momento. Desta forma, átomos ejetados são eventualmente depositados sobre a superfície do substrato (anodo) [29]. Na figura 2.14 é mostrado um esquema do método de deposição por sputtering.

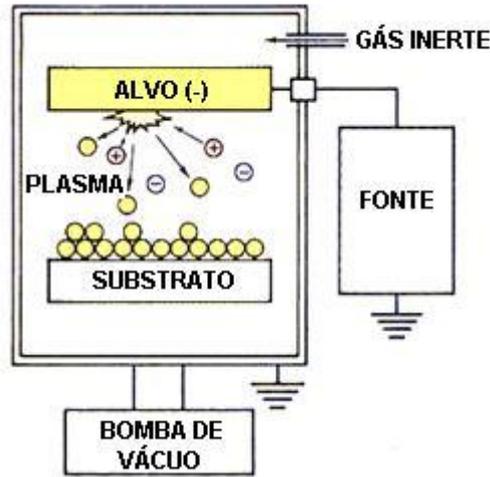


Figura 2.14: Esquema da produção de filmes de DLC por sputtering.

Para se garantir boa eficiência de deposição, o ideal é que a área do alvo seja de 5 a 9 vezes menor que a área aterrada do sistema, já que quanto menor esta área em relação à carcaça aterrada, maior o ataque iônico no alvo e, portanto, maior a taxa de deposição, além de um menor ataque na amostra [29].

No sputtering reativo, a deposição se dá utilizando uma mistura gasosa e não somente o gás inerte. É uma variação do sputtering RF e utiliza esta mistura gasosa para reagir com o material do alvo possibilitando a deposição de novos materiais, tais como AlN (nitreto de alumínio), SiC (carbeto de silício) e o DLC [28].

O sputtering magnetron pode ser realizado em qualquer tipo de sputtering citado acima. É utilizado para se conseguir taxas de deposição maiores e o faz ao se acrescentar ímãs permanentes atrás do alvo, com o intuito de espiralar a trajetória dos elétrons, aumentando assim o grau de ionização do plasma e direcionando os íons contra o alvo, aumentando assim a taxa de sputtering e conseqüentemente, a taxa de deposição. O alto bombardeamento iônico do substrato obtido com este tipo de sputtering contribui com a formação de hibridizações  $sp^3$  no filme depositado [5]. A

energia dos íons que chegam ao substrato pode ser controlada também pela aplicação de um potencial DC no mesmo [30].

Para produzir filmes de carbono amorfo hidrogenado, são normalmente utilizados métodos de sputtering reativo, sendo o gás de processo uma mistura de argônio e hidrogênio ou metano. As condições de deposição podem ser ajustadas alterando parâmetros como potência do plasma e pressão interna [29].

Assim como o método de deposição por feixe de íons, pode possuir baixa relação entre íons energéticos e espécies neutras, acarretando na produção de filmes de DLC não muito duros [5].

#### 2.2.3.2.5 PECVD

Entre todos os métodos de deposição de filmes de DLC, o PECVD é o mais utilizado [31]. Neste método, o reator é constituído por dois eletrodos de áreas diferentes, sendo o eletrodo de menor área normalmente alimentado por uma fonte RF (RF - 13,56 MHz), e o outro eletrodo aterrado, provocando uma descarga de alta frequência numa atmosfera contendo normalmente uma mistura de um hidrocarboneto e hidrogênio. Desta forma, o plasma é formado na região entre os eletrodos, bem como uma região de bainha, representada na figura 2.15a.

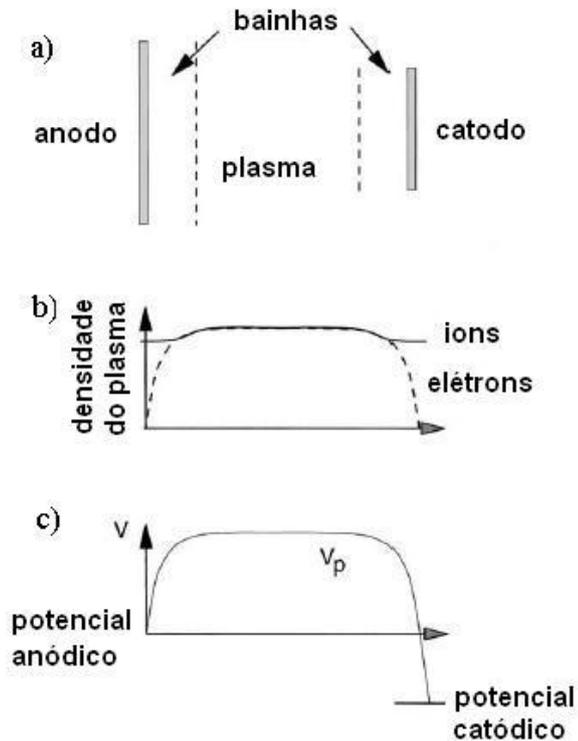
A bainha é um excesso de íons nas proximidades dos eletrodos, que acontece pelo fato da mobilidade dos elétrons ser mais alta que a dos íons. Os íons que formam a bainha possuem carga positiva, equilibrando o fluxo médio de elétrons e íons em direção às paredes do reator, como mostrado na figura 2.15b.

A região de bainha nas proximidades dos eletrodos se comporta como um diodo, de forma que o potencial relativo ao acúmulo destes íons tende a ser igual à tensão de pico da RF aplicada. As regiões de bainha funcionam como um divisor capacitivo, de

forma que a tensão RF é dividida entre elas. Assim, o potencial DC nesta região é inversamente proporcional às áreas dos eletrodos, de forma que:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^2 \quad (3)$$

Da equação 3 conclui-se que o eletrodo de menor área adquire o maior potencial e, portanto a menor capacitância. A geração de um potencial negativo no eletrodo de menor área (catodo) está ligada à grande diferença entre a mobilidade dos elétrons e dos íons, bem como à assimetria dos eletrodos, de forma que esta tensão é negativa em relação ao eletrodo de maior área (anodo), como é mostrado na figura 2.15c. O eletrodo com potencial negativo é utilizado como substrato com o intuito de provocar o bombardeamento de íons acelerados do plasma, criando hibridizações  $sp^3$  [32]. Quanto maior for o potencial do substrato, maior será a dureza do filme, seu índice de refração e também a taxa de deposição.



*Figura 2.15: Distribuição de íons e elétrons entre os eletrodos em um processo PECVD, (a) formando regiões de bainha, (b) representando a densidade das cargas elétricas e íons no plasma, (c) e o potencial nos eletrodos [5].*

Em processo de deposição de filmes de DLC por PECVD, a ativação do processo é além de química, física, diferente dos processos de deposição de filmes de diamante, onde a ativação do processo é apenas química. Os íons acelerados produzidos pelas descargas de alta frequência se chocam uns aos outros, ativando o processo fisicamente. Este processo, além de não requerer altas temperaturas, também não acarreta o alto aquecimento do sistema, tendo, portanto, a vantagem de poderem ser utilizados diferentes tipos de substratos, incluindo substratos plásticos, já que os mesmos serão mantidos a temperaturas menores que 300° C [32].

Para se determinar a estrutura dos filmes, passavam-se as ligações incompletas do filme, podendo, portanto, se controlar as propriedades elétricas, ópticas e a tensão mecânica interna do filme [9].

Como os íons perdem energia nas colisões que ocorrem na região de bainha, para se obter a maior concentração de íons no plasma a pressão deve ser a mais baixa possível, ajudando a manter uma distribuição estreita de energia dos íons. Quanto maior for a pressão (P), menor será a espessura da bainha no plasma (d), de acordo com a equação [5]:

$$d = k' \cdot P^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

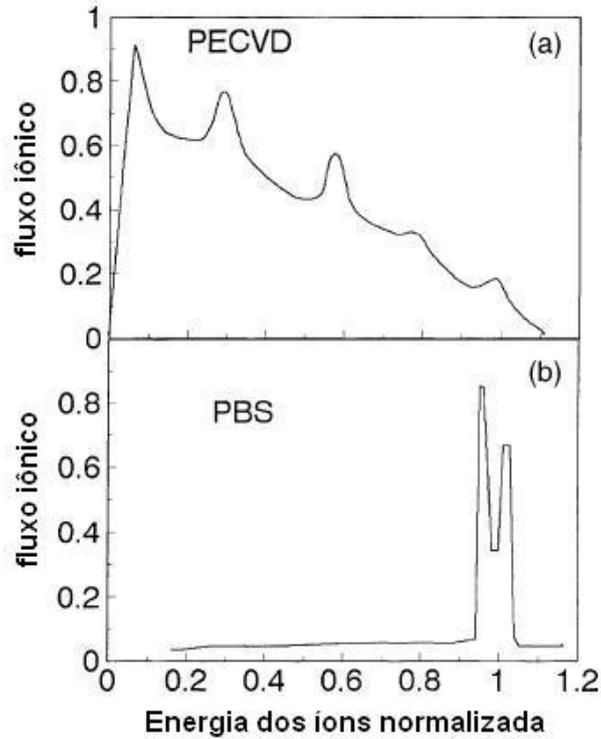
sendo que o livre caminho médio ( $\lambda$ ) dos íons decai com  $\lambda = \frac{k'}{P}$ , de forma que a razão

$\frac{\lambda}{d}$  tem a mesma dimensão de  $P^{-\frac{1}{2}}$ . Desta forma, em baixas pressões o livre caminho

médio pode se tornar menor que a espessura da bainha.

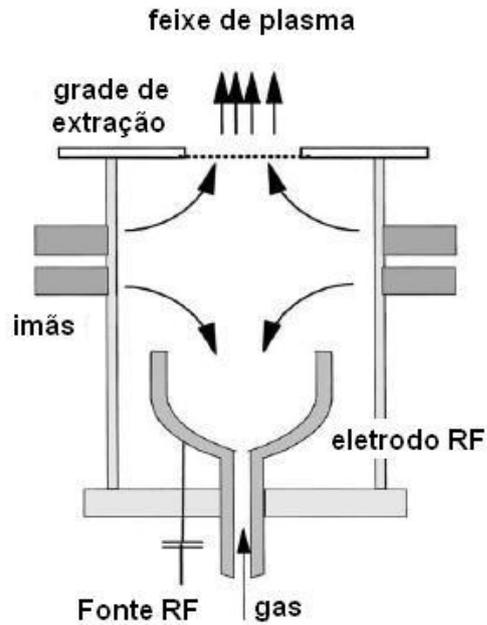
A pressões por volta de 50 mTorr, ainda existem colisões iônicas suficientes para que a distribuição de suas energias seja relativamente larga, de forma que a energia média destes íons esteja por volta de 40% da tensão da bainha, como pode se verificar na figura 2.16a [33].

Apesar de ser necessário o uso de baixas pressões, em métodos convencionais de PECVD não é possível manter o plasma aceso nestas condições de pressão. Desta forma, para se criar um plasma de baixa pressão, analogamente ao sputtering magnetron, pode-se aplicar um campo magnético para confinar o plasma nas proximidades do substrato, aumentando a trajetória percorrida pelos elétrons e, assim, a eficiência de ionização. Este artifício permite, por exemplo, que um plasma com acoplamento capacitivo, continue operando a pressões por volta de  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr. Nestas pressões, o livre caminho médio dos íons se torna maior que a largura da bainha, e a distribuição de energia dos íons se torna estreita, como mostrado na figura 2.16b [5].



*Figura 2.16: Distribuição de energia dos íons (a) em um processo de plasma convencional a 5 Pa (~37 mTorr) e (b) em fonte de feixe de plasma ( PBS - Plasma Beam Source) a 0,01 Pa (~7,5. 10<sup>-5</sup> mTorr).*

O processo fonte de feixe de plasma (PBS - Plasma Beam Source) consiste em um plasma magneticamente confinado que é extraído através de uma grade com potencial aterrado. Assim, um potencial RF é aplicado a um eletrodo móvel de área maior que a área da grade, de modo que este eletrodo adquiere um potencial positivo em relação à grade, repelindo os íons positivos, que se deslocam no sentido da grade. Este feixe de plasma passa através da grade e condensa sobre o substrato, formando o filme de DLC. Assim, movendo o anodo consegue-se variar o potencial, e, deste modo, a energia dos íons. Pelo fato do plasma ser neutro, este método pode ser utilizado também em substratos não condutores. Um esquema deste processo é mostrado na figura 2.17 [5].



*Figura 2.17: Diagrama esquemático do PBS.*

Os plasmas RF com acoplamento capacitivo promovem uma baixa excitação do plasma, com densidades em torno de  $10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Plasmas mais densos podem ser obtidos aplicando-se um potencial com frequência na faixa VHF (30 a 300 MHz), ou utilizando-se plasmas com acoplamento indutivo (ICP – Inductive Coupled Plasma). Outra forma de se obter altas densidades é utilizando o ECR (Electron Cyclotron Resonance) com microondas. Neste método, um campo magnético é utilizado para que os elétrons oscilem na frequência de 2,45 GHz, mesma frequência das microondas aplicadas. Assim, com a aplicação do gás de processo (normalmente o argônio), pela parte superior da câmara, os átomos deste gás são excitados e passam para a parte inferior da câmara, onde se encontra o gás reagente. Desta forma, os íons de argônio colidem com os átomos do gás reagente transferindo energia e os depositando no substrato. A energia dos íons pode ser controlada separadamente da corrente iônica, aplicando-se uma tensão RF adicional ao substrato [5].

O gás utilizado em PECVD tem grande efeito sobre as propriedades dos filmes de DLC produzidos. Gases como o benzeno, que possuem baixo potencial de ionização, têm sido amplamente utilizados por sua alta taxa de deposição, sendo que esta taxa aumenta exponencialmente com a queda da energia de ionização, como pode ser observado na figura 2.18 [5].

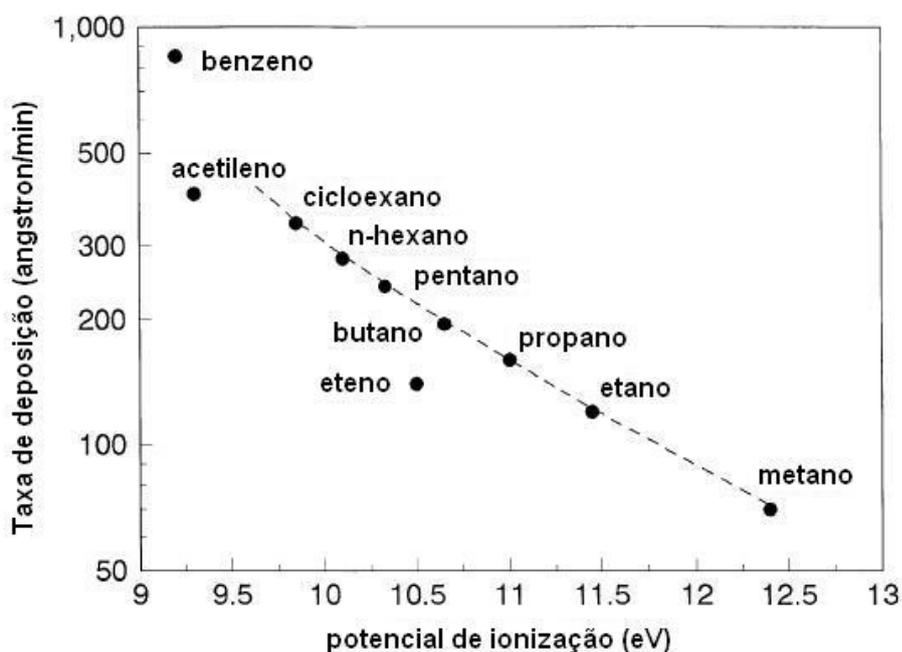


Figura 2.18: Taxa de deposição de filmes de DLC por PECVD obtidas utilizando-se diferentes gases de processo [5].

Para aplicações onde são necessários filmes de DLC com alta dureza, é necessário que a incorporação de hidrogênio no filme seja mínima. Desta forma, gases como o acetileno, são indicados já que possuem uma baixa relação H/C acarretando numa baixa concentração de hidrogênio no filme depositado.

Portanto, o acetileno é o gás mais recomendado para aplicações mecânicas, entretanto, é insatisfatório para aplicações eletrônicas por não apresentar alta pureza. A maior impureza no acetileno comercial é o nitrogênio, que pode ser incorporado como

dopante aos filmes de DLC quando são utilizados plasmas de alta densidade. Desta forma, o metano tem sido o gás mais utilizado para aplicações em eletrônica pela sua alta pureza; contudo, sua taxa de deposição é baixa e contém um alto percentual de hidrogênio [5].

## 2.2.4 Aplicações

Dentre as propriedades dos filmes de DLC discutidas aqui, sua alta dureza, baixo coeficiente de atrito, baixa rugosidade, alta resistividade, o fato de ser transparente ao infravermelho e quimicamente inerte, são as propriedades que mais contribuem para que estes filmes tenham uma extensa gama de possíveis aplicações.

### 2.2.4.1 Aplicações em Microeletrônica e Óptica

Os filmes de DLC podem, por exemplo, ser utilizados na indústria da microeletrônica, como camada de isolamento de dispositivos. Sua baixa constante dielétrica, alta resistividade e alto campo elétrico de ruptura, contribuem para que estes filmes possam ser utilizados como isolamento elétrica entre conexões [9].

Ainda na indústria da microeletrônica, filmes de DLC podem ser utilizados na fabricação de sensores, atuando como camada de mascaramento de silício para corrosões com KOH (hidróxido de potássio), bem como camadas de seleção de íons, em sensores de íons por efeito de campo (ISFETs - Ion-Sensitive Field Effect Transistors). Estas possíveis aplicações se devem ao fato de apresentarem altos níveis de tensão associados à detecção de íons de hidrogênio [9]. Podem também ser utilizados como camada de passivação em dispositivos eletrônicos, o que diminui a degradação dos mesmos por reduzir a incorporação de contaminantes [7].

### 2.2.4.1.1 Transistores de Efeito de Campo (FETs - Field Effect Transistors)

Devido à estabilidade dos filmes de DLC, estes podem ser utilizados para a fabricação de transistores de efeito de campo (FETs – Field Effect Transistors). O maior problema desta aplicação é o fato da superfície destes filmes possuir grande quantidade de hibridizações  $sp^2$ , devido ao mecanismo de sub-implantação, o que o torna muito condutor para trabalhar no modo enriquecimento [5]. Este problema pode ser evitado utilizando uma estrutura com a porta superior e corroendo a camada  $sp^2$  antes de depositar o eletrodo de porta, ou ainda utilizando um eletrodo de porta inferior, sendo que neste caso deve-se cuidar para que a deposição do filme de DLC não danifique o dielétrico. Ambos os exemplos são mostrados na figura 2.19 [5].

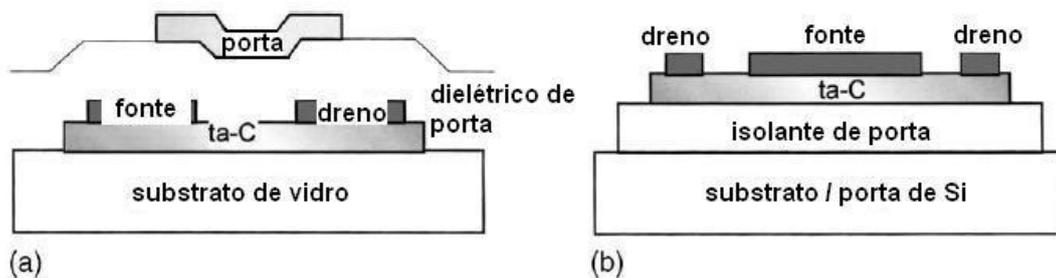


Figura 2.19: Diagrama de um FET (a) com porta superior e (b) porta inferior

[5].

No caso da configuração com porta superior, a superfície do filme de DLC foi corroída com plasma de oxigênio, e imagens obtidas por espectroscopia de tunelamento (STS – Scanning Tunnelling Spectroscopy), mostraram que a superfície se estabiliza impedindo o retorno das hibridizações  $sp^2$  [34]. Ainda na mesma câmara onde foi corroído com plasma de oxigênio, nitrito de silício é depositado em seguida para atuar como porta do dielétrico. Então, o eletrodo é evaporado no topo da estrutura. Este

dispositivo possui comportamento tipo-p e mobilidade por volta de  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , baixa comparada com a do silício amorfo hidrogenado ( $0,5\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). A análise da corrente entre fonte e dreno mostra que o regime de saturação (onde a corrente de dreno se torna independente da tensão de dreno), não é alcançado [5].

No caso da configuração com porta do dielétrico inferior, mostrada na figura 2.19b, foi utilizado um substrato de silício dopado, e crescido dióxido de silício termicamente. Assim, o filme de DLC foi depositado utilizando um sistema de FCVA com duas curvas. A ausência de um potencial aplicado minimiza o ataque iônico na superfície do óxido. Então, os contatos de fonte e dreno são metalizados. Este dispositivo possui também um comportamento tipo-p e sua mobilidade pode ser aumentada diminuindo o band gap do filme de DLC depositado, naturalmente, prejudicando a corrente de escuro [5].

#### 2.2.4.1.2 Filmes com baixa constante dielétrica

Devido à miniaturização dos dispositivos que utilizam tecnologia CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor), a capacitância associada às pequenas dimensões do  $\text{SiO}_2$ , isolante mais comumente utilizado, tem alcançado valores significativos. Por este motivo, é necessária a substituição deste material por um com constante dielétrica ( $k$ ) menor, com objetivo de diminuir a capacitância associada às trilhas deste material.

Em baixas frequências, a constante dielétrica do  $\text{SiO}_2$  é 3,9 e é possível conseguir valores menores com diversos materiais baseados em carbono. Naturalmente, além de atender ao critério de baixo  $k$ , diversos outros parâmetros devem ser considerados, como ser estável a temperaturas da ordem de  $400^\circ\text{C}$ , possuir baixo stress mecânico, boa adesão, possuir um processo de fabricação aceitável industrialmente,

entre outros. Tanto filmes de DLC hidrogenados como fluorados tem sido testados, e espera-se chegar a materiais que atendam a estas especificações com constantes dielétricas de 1,5 a 2,1 [5].

#### 2.2.4.1.3 Emissão de Campo

Emissão de campo é o nome dado à emissão de elétrons de um sólido devido a um campo elétrico local intenso. Neste caso, a emissão de elétrons ocorre pelo tunelamento dos elétrons através da barreira de potencial da superfície do sólido. Normalmente, campos tão intensos, da ordem de  $1000 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , são obtidos somente se em regiões pontiagudas de sólidos. Materiais baseados em carbono, como filmes de DLC, diamante e nanotubos, apresentam emissão de campo para campos elétricos da ordem de  $10 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , tornando estes materiais interessantes para aplicações em eletrônica [5].

#### 2.2.4.1.4 Óptica

As principais características necessárias a um filme para aplicações ópticas são: baixa absorção no comprimento de onda selecionado, faixa de transmissão bem definida (filtros ópticos), boa aderência ao substrato, deposição a baixas temperaturas, baixo coeficiente de atrito e alta dureza. Pelo fato destas características em filmes de DLC variarem com a técnica e parâmetros de deposição, estes filmes podem ser depositados sobre vidro ou quartzo para serem utilizados na fabricação de guias de onda, filtros e micro lentes, bem como para proteger estruturas ópticas poliméricas contra corrosão química [5].

#### 2.2.4.1.5 Outras Aplicações

Por possuírem baixas temperaturas de deposição e pelo fato de ser um dos materiais sintéticos com menor coeficiente de atrito, pode ser utilizado como lubrificante em ferramentas de corte ou desgaste (como lixas) além de discos rígidos e CDs. O fato de estes filmes apresentarem alta dureza reforça seu uso nas aplicações citadas bem como em outras áreas da indústria metalúrgica [5].

Filmes de DLC são biocompatíveis e têm sido utilizados para aumentar a resistência ao desgaste de pinos, válvulas cardíacas e próteses, por possuírem também alta lubrificação. Evitam além da coagulação, a formação de estruturas celulares sobre materiais estranhos, chamada de fibroplastia [9]. Os filmes de DLC depositados em ligas de titânio podem ser utilizados para melhorar o desempenho destes componentes em aplicações como válvulas cardíacas e próteses, satisfazendo as necessidades biológicas e de durabilidade requeridas.

Estes filmes podem também ser utilizados como cobertura ante-corrosão em metais utilizados principalmente no transporte de produtos químicos, bem como em aplicações aeronáuticas e automobilísticas.

Quando depositados como intercamada entre estruturas como aço e polímeros, melhoram a aderência, evitando o descolamento de plásticos utilizados em isolamento térmica, como isolamento de motores a combustão e propulsores aeronáuticos [5].

Filmes de DLC podem ser utilizados como filtros em janelas, com o objetivo de evitar o aquecimento de ambientes resfriados por sistemas de ar condicionado, contribuindo assim para economia de energia. Tal aplicação se deve ao fato deste filmes absorverem as raias do espectro que afetam os gases CO (monóxido de carbono) e SO<sub>2</sub> (monóxido de enxofre), responsáveis pelo aquecimento dos ambientes além do efeito estufa [9].

A variação da espessura destes filmes promove uma extensa gama de cores. Esta característica somada a alta resistência ao desgaste, garante a estes filmes, aplicações estéticas e em artigos de decoração, como maçanetas, batentes, peças de cozinhas e sanitários, peças metálicas, jóias entre outras [9].

## **2.3 Dispositivos**

Devido ao aumento das aplicações de dispositivos opto-eletrônicos, principalmente na área de transmissão de dados, houve um grande aumento nas pesquisas relacionadas a estes dispositivos nas últimas décadas. Normalmente, um sinal óptico deve ser convertido em um sinal elétrico para que possa ser processado através de circuitos eletrônicos. Estes dispositivos são largamente aplicados em sensores ópticos integrados, discos e interconexões ópticas, e sistemas de comunicação através de fibras ópticas [35]. Os dispositivos mais comuns para estas aplicações são fotodiodos PIN (Semicondutor tipo-p / Intrínseco / Semicondutor tipo-n) e fotodetectores de barreira Schottky [36].

O uso de materiais baseados em carbono na eletrônica vem sofrendo um grande aumento nos últimos anos. Dependendo da qualidade da produção e do grau de reprodutibilidade do processo, estes materiais podem ser utilizados em aplicações desde sensores eletrônicos até displays.

Os filmes de DLC em particular, possuem diversas características que os tornam interessantes para diferentes aplicações, características essas, como a possibilidade de ser produzido de forma intrínseca, do tipo-p e do tipo-n, possuir um bandgap que varia de 0,5 a aproximadamente 4,0 eV, e em uma grande área de deposição mesmo em processos em temperatura ambiente [37].

### 2.3.1 Fotodiodo PIN (tipo-p, intrínseco, tipo-n)

Um fotodiodo PIN consiste em um semiconductor intrínseco entre duas regiões de semiconductor extrínseco, sendo de um lado tipo-p e do outro lado tipo-n. Esta estrutura absorve luz, e na região de depleção formada prioritariamente no material intrínseco, são gerados pares elétron-lacuna. Estas cargas são transportadas pelo campo elétrico inerente à região de depleção, formando assim uma fotocorrente. Na figura 2.20 é mostrada a estrutura do fotodiodo PIN [36].

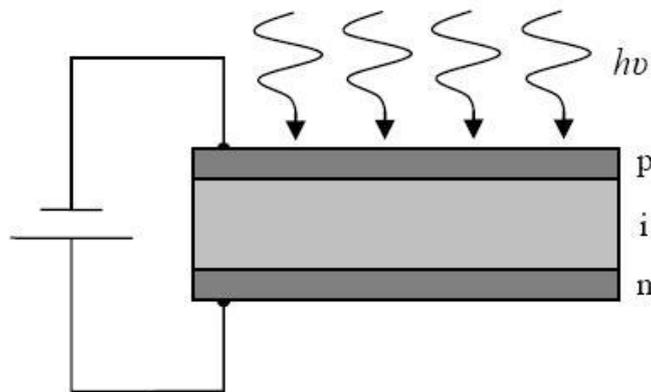


Figura 2.20: Representação da estrutura de um fotodiodo PIN.

A sensibilidade destes dispositivos está ligada à espessura da camada de material intrínseco, já que é nela onde se forma a região de depleção onde os pares elétron-lacuna são gerados. Assim, quanto maior a largura da região de depleção, maior será a porcentagem de fótons absorvidos, e conseqüentemente melhor sua sensibilidade. Entretanto, a largura da camada intrínseca é limitada pela resposta em frequência desejada para o dispositivo, já que quanto mais larga, mais tempo levará para que os portadores sejam coletados pelos eletrodos. Desta forma, valores típicos para a espessura da região intrínseca estão entre 0,3 e 1,0  $\mu\text{m}$  [38].

No caso de um fotodiodo PIN polarizado reversamente, o efeito avalanche é predominante. Os fotodiodos de avalanche (APD – Avalanche Photodiodes) necessitam de uma polarização reversa alta o suficiente para que ocorra ionização por impacto, multiplicando os portadores e conseqüentemente gerando um ganho de sinal. A vantagem desta polarização é que, por possuir um ganho que pode chegar a  $10^4$ , estes dispositivos podem ser construídos com uma área ativa menor, o que diminui a corrente de escuro. Pode ainda, alcançar elevadas velocidades de resposta temporal, por volta de pico segundo, e eficiência quântica em torno de 90% [36].

Por se basear no efeito de avalanche, este dispositivo sofre a ação de efeitos parasitários, como efeito de borda, o que pode levar a ruptura da estrutura. Estes efeitos devem ser considerados já que ocorrem normalmente numa tensão menor que a tensão de trabalho (tensão para que haja ionização por impacto).

Fotodiodos podem ser construídos com estruturas Schottky (Diodos Schottky), o que limita a corrente de escuro do dispositivo devido à barreira formada na junção metal-semicondutor. Duas são as formas possíveis de construir estes dispositivos: fotodiodo Schottky e fotodetectores MSM (Metal-Semicondutor-Metal), sendo que o segundo trata-se de dois diodos Schottky ligados com polarização oposta [36].

### 2.3.2 Fotodetector MSM (Metal-Semiconductor-Metal)

Um fotodetector MSM é constituído por dois diodos Schottky em configuração back-to-back, ou seja, um diretamente polarizado e o outro reversamente. Normalmente é constituído por um semicondutor uniformemente dopado com um par de eletrodos metálicos depositados em cada um dos lados. Este dispositivo é capaz de converter um fluxo de fótons incidentes em corrente elétrica, e o faz quando a região semicondutora é iluminada com fótons de energia maior que sua banda proibida. Nesta situação, os pares

elétron-lacuna foto gerados tornam-se livres nas bandas de condução e de valência, respectivamente, de forma que, quando uma tensão externa é aplicada, são disponibilizados para a condução, como pode ser visto na representação da figura 2.21 [36].

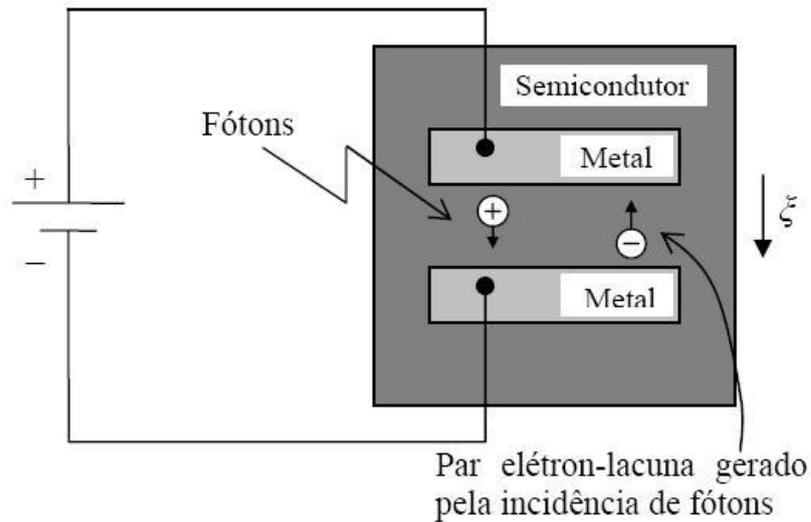


Figura 2.21: Esquema de um fotodetector MSM.

Nas barreiras Schottky são os portadores majoritários os responsáveis por grande parte do fluxo de corrente elétrica. Na maioria dos casos os semicondutores utilizados são tipo-n e desta forma são os elétrons os responsáveis por grande parte desta corrente.

Considerando um semicondutor tipo-n, podem-se dividir as componentes da corrente de elétrons em: corrente de elétrons do semicondutor para o metal ( $J_{sm}$ ), e corrente devido ao transporte de elétrons do metal para o semicondutor ( $J_{ms}$ ).

Se não for aplicada tensão em seus terminais,  $J_{sm}$  será igual à  $J_{ms}$ , portanto, a corrente resultante é zero (Figura 2.22a). Já se o metal for polarizado com um potencial maior que o do semicondutor, chamada de polarização direta, acontece uma elevação da banda de condução do semicondutor em relação à posição de equilíbrio, diminuindo assim o potencial de contato da junção quando comparada com a situação anterior,

acarretando em um numero maior de elétrons com energia suficiente para superar a barreira do lado do semiconductor, e aumentando assim a intensidade de  $J_{sm}$ . Como a altura  $\Phi_b$  não se altera, os elétrons que compõem a corrente  $J_{ms}$  não são afetados pela aplicação do potencial  $V$ , mantendo esta corrente igual ao caso anterior, de forma que a corrente resultante vai do semiconductor para o metal (Figura 2.22b). O ultimo caso seria a polarização reversa, ou seja, o potencial aplicado ao semiconductor maior que o aplicado ao metal (Figura 2.22c). Neste caso, o potencial de contato aumenta devido ao aumento da curvatura das bandas do semiconductor, diminuindo a corrente  $J_{sm}$  devido à diminuição dos elétrons com energia suficiente para superar a barreira. Também neste caso, a corrente  $J_{ms}$  não varia pelo mesmo motivo apresentado anteriormente, de forma que a corrente resultante vai do metal para o semiconductor [36].

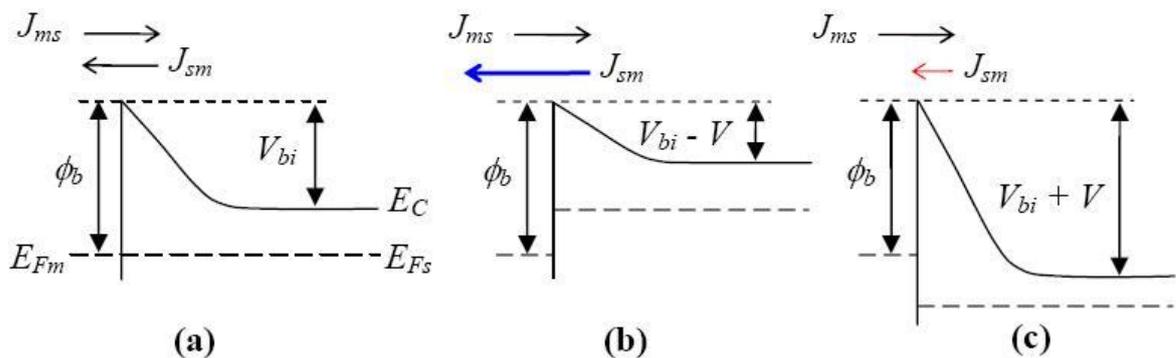


Figura 2.22: Tipos de condução em barreiras Schottky (a) em equilíbrio, (b) em polarização direta e (c) em polarização reversa.

Com objetivo de simplificar estudos teóricos e aproveitando a simetria da configuração eletrodos interdigitais (configuração mais comum em que as estruturas MSM são fabricadas, e que será comentada adiante), se utiliza uma estrutura simplificada, chamada de célula básica MSM. Esta estrutura simplificada consiste em um semiconductor entre duas camadas de material metálico, como pode ser visto na figura 2.23 [36].

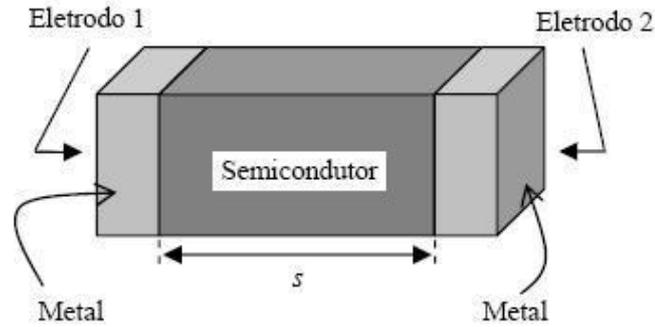


Figura 2.23: Célula simplificada da estrutura MSM [38].

O interesse na fabricação de dispositivos MSM tem aumentado na última década devido à facilidade com a qual estes dispositivos podem ser fabricados. Possuem vantagens em comparação com os fotodetectores PIN, como sua baixa capacitância por unidade de área e uma geometria planar. Desta forma é possível se fabricar fotodetectores MSM com resposta da ordem de THz ainda com uma área ativa em torno de  $\text{mm}^2$ . Na figura 2.24 são comparadas as capacitâncias por unidade de área das duas estruturas [36].

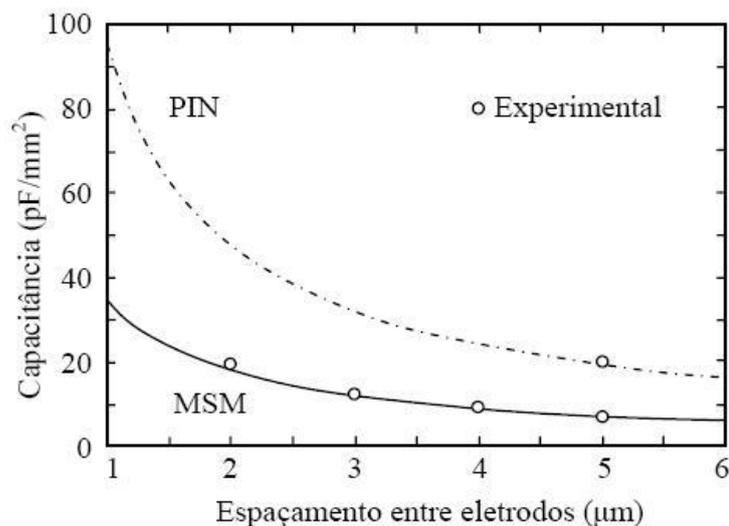


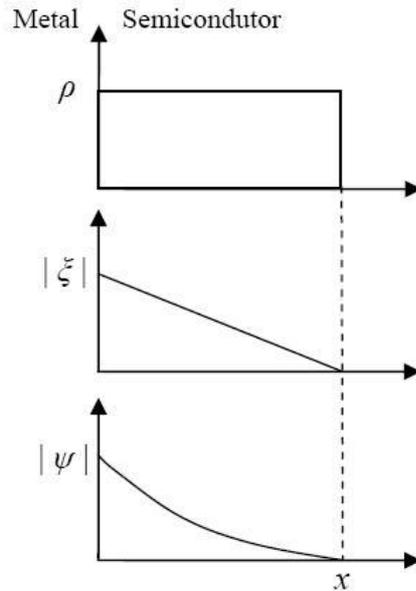
Figura 2.24: Curvas da capacitância por área de dispositivos PIN e MSM [38].

É importante entender que a representação mostrada na figura 2.24 não considera efeitos quânticos como o tunelamento no processo de condução.

Em 1874 o pesquisador F. Braun descobriu que a condução elétrica numa junção metal-semicondutor não é simétrica. Seis anos mais tarde, o conhecimento deste princípio possibilitou a criação de detectores de ondas de rádio utilizando pontas metálicas e sulfeto, e em 1907, Pierce publicou trabalhos sobre a característica retificadora possibilitada por este princípio, depositando metais em diversos semicondutores [39].

Apesar da publicação de Pierce, somente em 1931, Schottky, Störmer e Waibel progrediram na tentativa de explicar o fenômeno de retificação. Estes pesquisadores mostraram que pelo fato de existir um fluxo de corrente, deveria existir uma barreira de potencial através do contato [36].

Em 1938, Schottky e Mott utilizaram o processo de difusão e deriva de elétrons através de uma barreira de potencial para explicar a direção da retificação deste dispositivo. Na teoria de Schottky [40], que foi comprovada posteriormente, a região da barreira foi considerada composta por uma densidade de cargas constante, geradas por impurezas contidas na estrutura do semicondutor. Desta forma, o campo elétrico aumenta linearmente no sentido do metal, comportamento próximo dos verificados nestes dispositivos [36]. Na figura 2.25 são apresentadas as características das barreiras Schottky.



*Figura 2.25: Representação da barreira Schottky onde  $\rho$  é a densidade de cargas,  $\xi$  o campo elétrico e  $\psi$  o potencial eletrostático [38].*

Diversos foram os avanços tecnológicos durante a segunda grande guerra, inclusive no que se refere aos contatos metal-semicondutor. Um importante trabalho realizado neste período, baseado no que havia sido proposto por Schottky, foi a teoria de emissão termiônica de Bethe de 1942. Neste princípio, a corrente é determinada por processos de emissão de elétrons para o metal devido tanto a difusão como a deriva, que ocorrem no semicondutor.

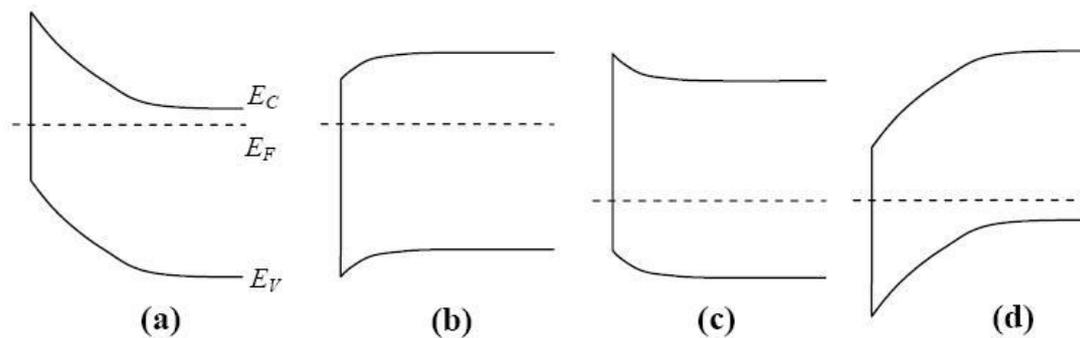
A partir de 1945, verificou-se que a evaporação de filmes metálicos em atmosferas de baixa pressão produzia contatos com ótima estabilidade e reprodutibilidade, melhores que os contatos por ponta. As pesquisas neste período se intensificaram ao longo da década de 1960 originando os fundamentos sobre a fabricação de interfaces metal-semicondutor utilizados até o dia de hoje.

Atualmente as pesquisas sobre os fenômenos que ocorrem na interface metal-semicondutor, se baseiam na análise das superfícies, através de microscopia de força

atômica e aplicação de métodos teóricos de obtenção de propriedades dos sólidos e suas interfaces, se utilizando normalmente simulações computacionais, como por exemplo, Monte Carlo, possibilitando assim um bom entendimento dos processos de transporte nestas estruturas [36].

Os contatos entre metais e semicondutores se dividem basicamente em dois tipos: Junção Schottky, também chamada de retificadora, e junção Ôhmica. A relação entre a função trabalho do metal ( $\Phi_m$ ) e do semicondutor ( $\Phi_s$ ) é o que vai definir de qual tipo será a junção.

Considerando um semicondutor tipo-p, para os casos em que  $\Phi_m < \Phi_s$  o contato será Schottky, e se  $\Phi_m > \Phi_s$ , o contato será ôhmico. Para um semicondutor tipo-n, se  $\Phi_m > \Phi_s$ , se forma um contato Schottky e se  $\Phi_m < \Phi_s$ , um contato ôhmico. A figura 2.26 é uma representação das bandas de energia em cada um destes casos [36].



*Figura 2.26: Contatos possíveis entre metais e semicondutores, (a) Tipo-n e  $\Phi_m > \Phi_s$  (Schottky), (b) Tipo-n e  $\Phi_m < \Phi_s$  (ôhmico), (c) Tipo-p e  $\Phi_m > \Phi_s$  (ôhmico) e (d) Tipo-p e  $\Phi_m < \Phi_s$  (Schottky).*

Na prática, os exemplos (b) e (c) são incomuns apesar de possíveis, sendo que normalmente é formado um contato Schottky mesmo nestas condições. Assim, para a fabricação de contatos ôhmicos são utilizados métodos empíricos, sendo o mais comum, a implantação de uma fina camada de semicondutor altamente dopado na interface metal-semicondutor [41].

Em 1996, estudos sobre estruturas MSM com semicondutor sendo um filme de DLC hidrogenado foram realizados objetivando aplicações em displays de cristal líquido endereçados por matriz ativa. Por possuírem dois terminais, oferecem diversas vantagens comparados aos transistores de filmes finos (TFT), já utilizados para este fim. Dentre as vantagens está o fato de requerer menos etapas de mascaramento e uma abertura óptica potencialmente maior [37].

Fotodetectores MSM são fabricados normalmente com semicondutores III-V, devido à alta mobilidade dos portadores. O silício, apesar de possuir band gap indireto, (o que prejudica a eficiência de conversão de energia luminosa em elétrica do dispositivo), é ainda estudado pelo seu baixo custo e pelo alto grau de conhecimento de suas técnicas de fabricação, além da possibilidade de integração monolítica com circuitos CMOS [36].

O mecanismo de funcionamento de um fotodetector MSM está representado na figura 2.27 de acordo com o diagrama de bandas da estrutura, sendo  $J_{esc}$  as correntes de escuro e  $J_{foto}$  as fotocorrentes geradas [36].

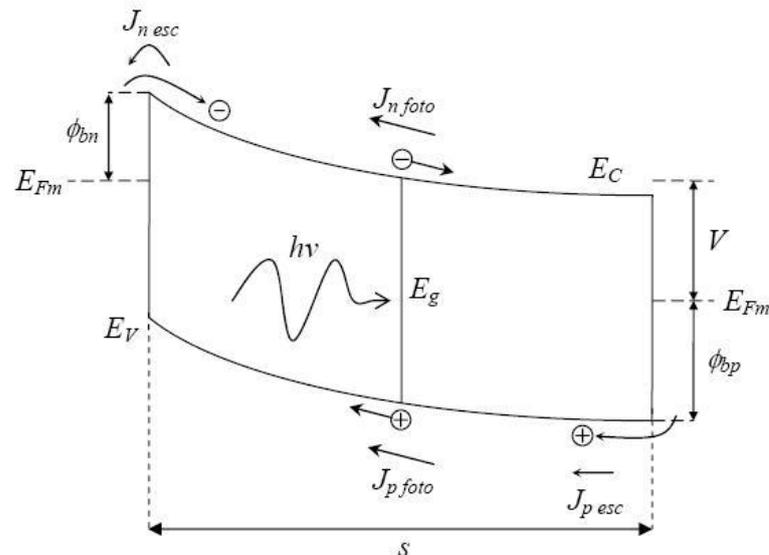
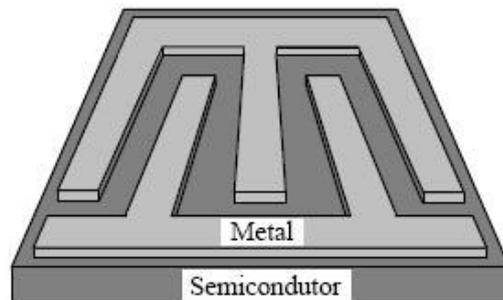


Figura 2.27: Diagrama de bandas de um fotodetector MSM polarizado com uma tensão  $V$  sendo iluminado por fótons de energia  $h\nu$ .

Para garantir que o dispositivo tenha um tempo de resposta rápido, é necessário que os contatos sejam do tipo Schottky, já que neste caso, o transporte elétrico é feito pelos portadores majoritários. Garantindo ainda que a barreira Schottky seja elevada, consegue-se uma baixa corrente de escuro, permitindo assim que seja possível aplicar um potencial maior entre os eletrodos, melhorando a eficiência na coleta dos pares elétron-lacuna gerados e contribuindo para o bom desempenho do dispositivo.

Para que a geração de fotocorrente seja máxima, é necessário que a tensão de polarização aplicada seja tal que a região semicondutora seja completamente depletada, portanto, é necessário que haja a união entre as duas regiões de carga espacial, formadas pelo fato de existirem dois diodos back-to-back. Para semicondutores com densidades de dopantes da ordem de  $10^4$  a  $10^6$ ,  $\text{cm}^{-3}$ , e espaçamento entre os eletrodos da ordem de  $1\mu\text{m}$ , consegue-se depletar completamente a região ativa com polarizações entre 1 e 20V. Normalmente a estrutura MSM é construída no padrão planar de contato interdigital, como mostrado na figura 2.28 [36].

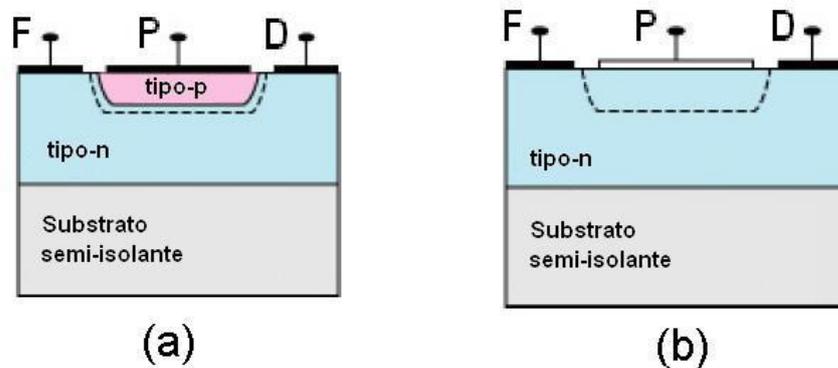


*Figura 2.28: Representação de uma estrutura planar interdigital MSM.*

Esta configuração apresenta baixa capacitância por unidade de área quando comparada com estruturas verticais como a estrutura PIN, além de resistência e capacitância intrínsecas dependentes da geometria do dispositivo, o que permite a modificação de tais características.

### 2.3.3 MESFET

O MESFET (Metal-Semiconductor-Field-Effect-Transistor) consiste em uma estrutura similar ao JFET (Junction Field Effect Transistor), com a diferença que ao invés de se utilizar uma junção p-n para a porta, uma junção Schottky é utilizada. Portanto, consiste em um canal condutor entre fonte e dreno, sendo que o fluxo de carga que vai da fonte para o dreno, é controlado pela porta metálica, que forma um contato Schottky [42]. Na figura 2.29 é apresentada uma representação da estrutura de um JFET e de um MESFET [43].



*Figura 2.29: (a) Representação da estrutura de um JFET e (b) Representação da estrutura de um MESFET.*

O controle da corrente que atravessa o canal é feito pela variação da camada de depleção abaixo do contato metálico, que modula a largura do canal condutor.

Sua principal vantagem é a alta mobilidade dos portadores no canal, tornando-os mais rápidos, porém mais caros, que os JFETs e MOSFETs baseados em silício. A mobilidade mais baixa dos portadores no canal de um MOSFET se deve ao fato dos portadores localizados em sua camada de inversão possuírem uma função de onda que se estende ao óxido, onde a mobilidade é bem inferior à do semicondutor. Assim, quanto mais a região de depleção afasta os portadores da superfície, mais sua

mobilidade se aproxima do semicondutor, sendo que a mobilidade dos portadores está associada à frequência em que o dispositivo poderá atuar [44].

O uso de GaAs em vez de silício, promove algumas vantagens, como o fato da mobilidade em temperatura ambiente ser 5 vezes maior ( $8000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ), sendo que a velocidade de saturação é o dobro que no silício. Além disso, é possível a fabricação de substratos semi-isolantes de GaAs, eliminando assim o problema de absorção de energia de microonda no substrato [43]. As desvantagens são o maior custo do dispositivo devido à utilização de tecnologia de semicondutores compostos, que não possuem alta qualidade de passivação de superfície, como GaAs, InP, e a presença de um contato metálico Schottky, que limita a tensão de polarização da porta pela tensão do diodo Schottky formado. Para diodos Schottky de GaAs, esta tensão está em torno de 0,7 V e portanto a tensão de threshold deve estar abaixo deste valor, tornando difícil a fabricação de circuitos com grande número de MESFETs tipo enriquecimento [44].

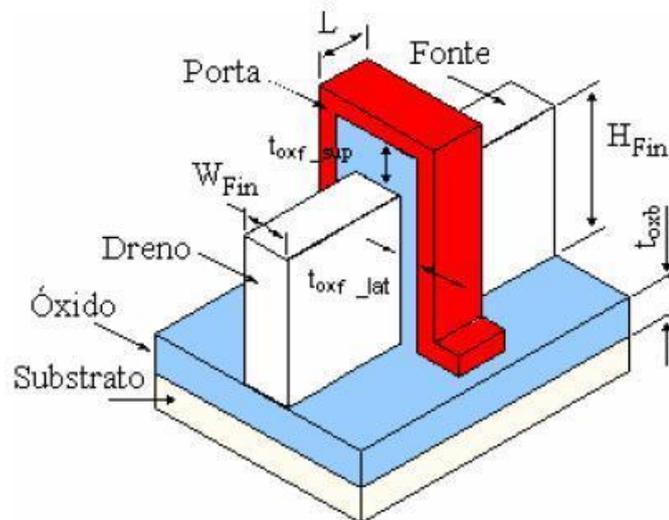
Estes dispositivos operam em frequências por volta de 30 GHz e são comumente utilizados em sistemas de comunicação em frequências de microondas, radares, receptores de satélites e telefone celulares, sendo que a limitação causada pela polarização do diodo Schottky é normalmente tolerada [42]. MESFETs tipo depleção proporcionam uma maior corrente e maior transcondutância e os circuitos típicos contém normalmente poucos transistores, tornando o controle do threshold simples [44].

#### 2.3.4 FinFET

O termo FinFET (Fin Field Effect Transistors) é utilizado para descrever um transistor de canal vertical, portanto de estrutura não planar, com porta dupla, em um substrato SOI (Silicon-On-Insulator) [45]. As estruturas não planares possuem vantagens, como maior densidade de integração, menor efeito de canal curto, uma

inclinação de sublimar próxima do ideal [46], e ainda o fato dos processos de fabricação do FinFET serem compatíveis aos processos CMOS .

Quando o comprimento do canal de transistores SOI-MOS é menor que 100 nm, o efeito de canal curto passa a ser significativo. Este efeito pode ser controlado aumentando a concentração de dopantes no canal, entretanto, esta solução causa a diminuição da mobilidade dos portadores, afetando a tensão de limiar do dispositivo e, portanto, degradando seu desempenho. A estrutura FinFET foi proposta visando solucionar este problema e uma representação desta estrutura pode ser vista na figura 2.30 [46].



*Figura 2.30: Representação do transistor FinFET de porta dupla.*

Distinguem dos transistores de única porta pelo fato do canal condutor estar preso numa estreita camada de silício chamada de “Fin”, que é a estrutura central deste dispositivo. A dimensão deste dispositivo é comumente dada pela largura da região “Fin” ( $W_{Fin}$ ).

O FinFET é uma das mais importantes alternativas ao transistor MOS clássico para gerações futuras de componentes CMOS [45].

## 2.4 Caracterização

### 2.4.1 Caracterização Elétrica

#### 2.4.1.1 Caracterização I-V

A resistividade ( $\rho$ ) do material pode ser obtida através de sua caracterização I-V. No caso de um dispositivo MOS, deve ser aplicada uma tensão alta o bastante para que haja queda na tensão do óxido, evitando assim que a região de depleção do substrato influa na resistência do dispositivo. Desta forma, a resistividade  $\rho$  deste tipo de dispositivo pode ser calculada através da equação 5:

$$\rho = \frac{R.A}{x} = \frac{V.A}{I.x} \quad (5)$$

onde V é a tensão, A é a área do dispositivo, R é a resistência, i é a corrente e x é a espessura do filme de DLC. Este parâmetro é retirado na região de polarização direta da estrutura, onde a região de carga espacial está completamente depletada e portanto seus efeitos podem ser desprezados [9].

#### 2.4.1.2 Caracterização C-V de alta frequência

A caracterização C-V de alta frequência é utilizada para se obter informações sobre as cargas existentes na estrutura estudada, e a partir desta curva pode-se obter o valor da constante dielétrica k do material.

Dependendo da amplitude da tensão aplicada ao dispositivo, o capacitor formado poderá operar de diferentes formas, são elas: acumulação, depleção e inversão [18]. A

estrutura MOS, é altamente influenciada pela relação entre a função trabalho do metal e do semicondutor, e a presença de cargas no sistema. Estas cargas podem ser cargas fixas (cargas positivas relacionadas a defeitos estruturais), cargas móveis (relacionadas a impurezas no material), cargas de interface (relacionada a defeitos estruturais e impurezas de natureza metálica) e cargas armadilhadas (relacionadas com a presença de lacunas ou elétrons armadilhados a certa profundidade no óxido) [47].

A capacitância desta estrutura é definida pela capacitância equivalente série entre o filme de DLC e a carga distribuída no substrato de silício e, portanto pode ser expressa através da equação 6:

$$C = \frac{C_D \cdot C_S}{C_D + C_S} \quad (6)$$

sendo  $C_D$  a capacitância do filme de DLC e  $C_S$  do silício [47].

Neste trabalho é utilizado um substrato tipo-p e assim, quando a tensão aplicada é menor que a tensão de faixa plana ( $V_{FB}$  – Tensão de Flat Band), ocorre a acumulação de portadores majoritários (lacunas) na interface silício-dielétrico e, portanto, a carga no silício é maior que zero [48]. Nesta região a capacitância é máxima ( $C_{máx}$ ) e é a própria capacitância do filme de DLC ( $C_D$ ), já que o acúmulo de majoritários é pelicular no Silício (espessura muito baixa) e como a  $C_S$  é inversamente proporcional a esta espessura, possui um valor muito alto e por estar em série com  $C_D$ , pode ser desprezada [48].

O valor de  $C_D$  pode calculado através da equação 7 de onde pode ser obtido o valor da constante dielétrica relativa:

$$C_D = \frac{k \cdot \epsilon_0 \cdot A}{x}, \quad (7)$$

sendo  $k$  a constante dielétrica do filme de DLC,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica do vácuo ( $\epsilon_0=8,854.10^{-12}$  F/m),  $x$  é a espessura do filme de DLC e  $A$  é a área do capacitor [47].

Quando a tensão aplicada esta na faixa  $V_{FB}<V_G<V_T$ , existe uma camada de depleção no silício e, portanto a capacitância  $C_S$  não pode ser ignorada (a espessura da região de carga já é considerável). Para  $V_G>V_T$ , o dispositivo se encontra em inversão forte e a carga elétrica no silício passa a ser muito menor que zero [48].

No que se diz respeito à caracterização do dispositivo, a maioria dos equipamentos de medição de capacitância são sensíveis a uma resistência associada em série com o dispositivo MOS, ocasionando um erro nos valores obtidos, o que torna necessária a correção deste valor. A capacitância medida pelo equipamento é dada pela equação 8:

$$C_p = \frac{C_s}{1 + R_s^2 \cdot \omega^2 \cdot C_s^2} \quad (8)$$

onde  $C_p$  é a capacitância paralela medida,  $\omega$  é a frequência em que capacitância foi obtida,  $C_s$  é a capacitância do óxido e  $R_s$  é a resistência série [48].

#### 2.4.2 Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL - Photoluminescence) é um processo no qual uma estrutura absorve fótons de uma determinada energia e emite fótons com energia inferior. Este princípio pode ser explicado através da mecânica quântica como a excitação para um estado energético superior devido à absorção de luz e o retorno para um estado energético inferior acompanhado da emissão de um fóton [48]. Este fenômeno é também conhecido como fluorescência óptica e quando determinado

representa a emissão característica do material. Entretanto, quando um material é excitado opticamente e é criado um par elétron-lacuna, durante o processo de recombinação, além da possibilidade de haver emissão de luz (PL) pode acontecer emissão apenas de fônons e calor (recombinação não radioativa) [5].

Filmes de DLC hidrogenados possuem um forte efeito fotoluminescente, inclusive à temperatura ambiente, devido ao seu grande bandgap. Neste caso a curva de fotoluminescência possui formato gaussiano e compreende o espectro visível, podendo ser excitada por fótons de energia igual ou superior ao seu gap. Na figura 2.31 estão representados os espectros de absorção óptica, o espectro de emissão PL, e o espectro de excitação PL (PLE), que representa a eficiência PL em função da energia de excitação, para um determinado caso [5].

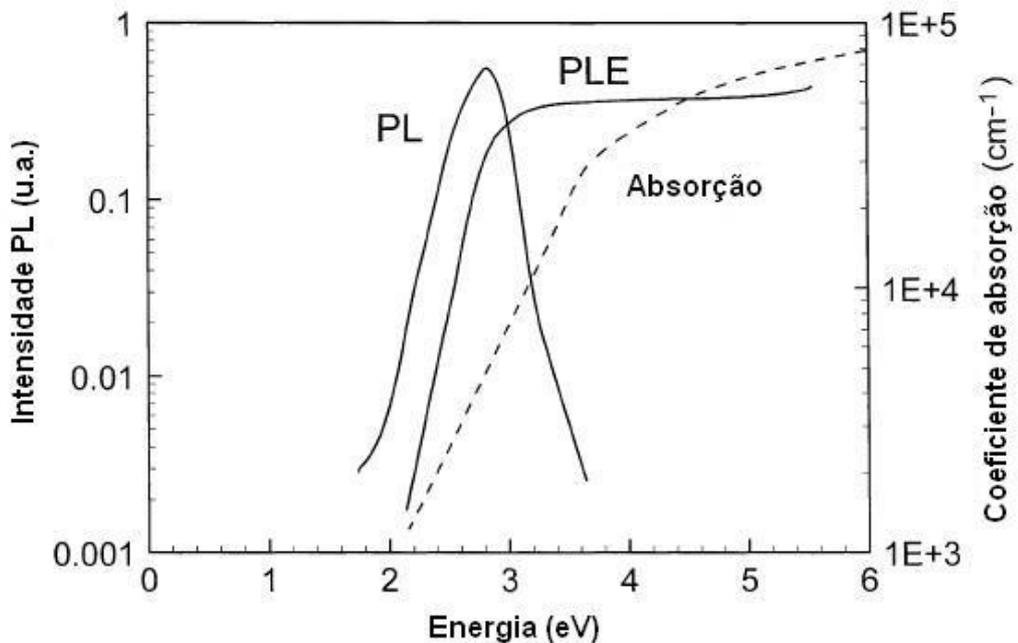


Figura 2.31: Representação da absorção óptica, espectro de emissão PL e de excitação PL (PLE) para um caso típico de um filme de DLC hidrogenado.

A energia PL média aumenta com o aumento do gap óptico da estrutura, e possui uma inclinação da ordem de 50%. O fato do espectro PL não ser afetado por campos

elétricos, indica uma memória de polarização, o que leva a um espectro PL muito bem centralizado. A eficiência PL varia exponencialmente com o gap óptico [5].

O mecanismo que governa a fotoluminescência nos filmes de DLC hidrogenados ainda é muito discutido, sendo que em um modelo é considerado como uma variante do modelo usado para filmes de silício amorfo hidrogenado, e em outro é considerado uma variante da fluorescência que acontece em moléculas orgânicas [48].

Na figura 2.32 está esquematizado o mecanismo PL nos filmes de silício amorfo hidrogenados, onde uma foto-excitação cria elétrons e lacunas e estas cargas termalizam (perdem energia) caindo em estados localizados, quando então os elétrons passam a perder energia mais lentamente [5].

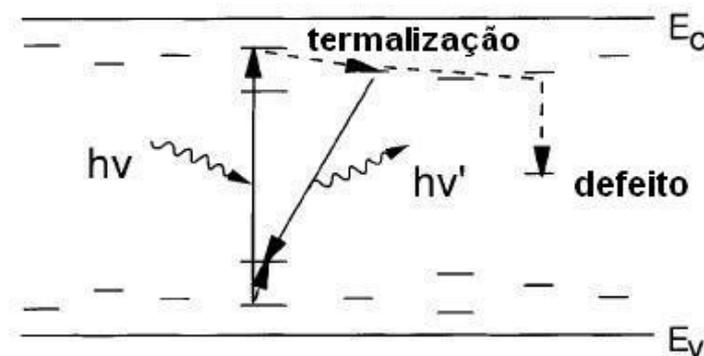
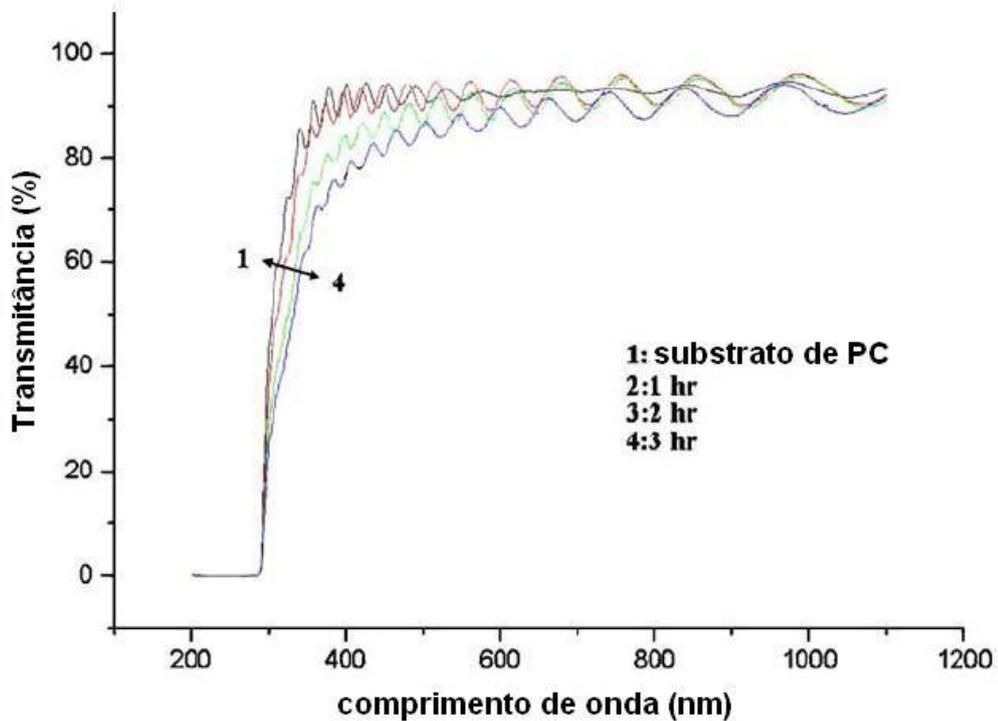


Figura 2.32: Mecanismo PL no caso do silício amorfo hidrogenado [5].

### 2.4.3 Transmitância óptica

A transmitância é definida como a fração de luz em um determinado comprimento de onda que atravessa um material. Naturalmente, quanto maior a espessura do filme, menor será sua transmitância devido ao aumento da reflexão no mesmo. Um exemplo desta característica é mostrado na figura 2.33, onde está representada a transmitância de filmes de DLC depositados de uma a três horas, com

comprimentos que variam em média de 30 a 100 nm. Neste exemplo, os filmes foram depositados em substrato de policarbonato (PC) cuja transmitância também é mostrada na figura. A transmitância no espectro visível é reduzida de 92% para 84% comparando deposições de uma e três horas [49].



*Figura 2.33: Transmitância de filmes de DLC de diferentes espessuras depositados sobre policarbonato [49].*

A reflexão do filme varia com o índice de refração do mesmo. Quando este índice é maior no substrato que no filme, ocorre interferência construtiva e a reflexão resultante é reduzida. Para a situação contrária, a interferência destrutiva é a responsável pelo aumento da reflexão. No caso mostrado (filme de DLC depositado em substrato de policarbonato), o índice de refração do filme é maior que do substrato, acarretando portanto em interferência destrutiva, levando a queda da transmitância devido ao aumento na reflexão [50].

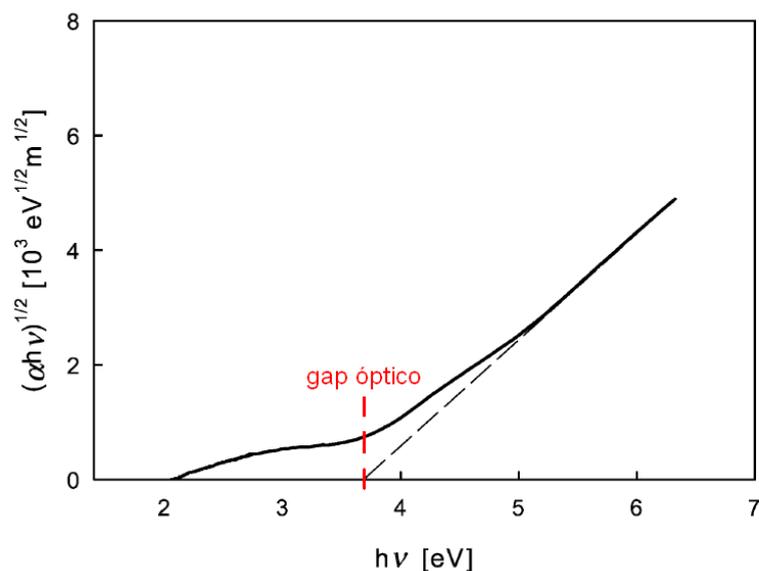
A transmitância óptica varia também com a pressão na qual o filme de DLC é depositado, de forma que quanto maior a pressão de trabalho, maior será sua transmitância. Por exemplo, um filme de DLC depositado a 50 mTorr possui uma transmitância na faixa visível da ordem de 85% enquanto para a pressão de 0,1 mTorr, cai para 55%. [50].

O gap óptico de filmes de DLC pode ser obtido a partir do método de Tauc [51]. Este gap é a energia necessária para a mudança de nível de um elétron. O método consiste em escrever os dados obtidos a partir da análise de transmitância óptica no sistema Tauc de coordenadas, de acordo com a relação:

$$\alpha \cdot h\nu = B(h\nu - E_{OPT})^2, \quad (9)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção determinado pela relação  $\alpha = \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right)$ ,  $x$  é a espessura do filme,  $T$  é a transmitância óptica obtida,  $h\nu$  é a energia de luz absorvida,  $B$  um fator de proporcionalidade, e  $E_{OPT}$  o gap óptico [51].

Na figura 2.34 é mostrado um exemplo onde foi utilizado o método das coordenadas de Tauc para calcular o gap óptico de filmes amorfos de Carbono-Silício hidrogenado. Ao se construir o gráfico de  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  por  $h\nu$ , a projeção linear da curva no eixo das abscissas ( $h\nu$ ) é numericamente igual ao gap óptico do filme.



*Figura 2.34: Absorção óptica de um filme amorfo de Carbono-Silício hidrogenado construído em coordenadas Tauc para determinação do gap óptico [51].*

#### 2.4.4 FTIR

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, ou FTIR (Fourier Transform Infrared) é uma técnica de espectroscopia muito utilizada para a caracterização das ligações em um filme, e pode ser utilizada para estudar os modos de vibração mecânica de uma molécula. Desta forma, moléculas poliatômicas podem ter seus tipos de ligações identificadas através da análise da frequência de vibração das mesmas [9].

No caso dos filmes de DLC, são as hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , e suas concentrações relativas, que determinam suas propriedades. O espectro infravermelho pode estar relacionado tanto com a radiação absorvida quanto transmitida, e é analisado em função do comprimento ou do número de onda da radiação incidente.

Para a análise dos espectros FTIR normalmente é considerada a região infravermelha por volta de  $3100$  a  $2700\text{ cm}^{-1}$ , e é feita a deconvolução e o cálculo dos

picos do espectro FTIR para se obter a razão entre as hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$ . Para os filmes de DLC, os picos característicos são: em  $3000\text{ cm}^{-1}$ , relativo a hibridizações  $sp^2$  do CH,  $2970\text{ cm}^{-1}$ , relativo à hibridização  $sp^3$  do  $\text{CH}_3$ ,  $2920\text{ cm}^{-1}$ , relativo à hibridização  $sp^3$  do  $\text{CH}_2$ , e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , relativo à hibridização  $sp^3$  do  $\text{CH}_2$  [9]. Na figura 2.35 é mostrado o espectro FTIR característico para os filmes de DLC depositados por CVD e a deconvolução dos picos característicos para se determinar a razão entre as hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  das ligações entre átomos de carbono e hidrogênio [9].

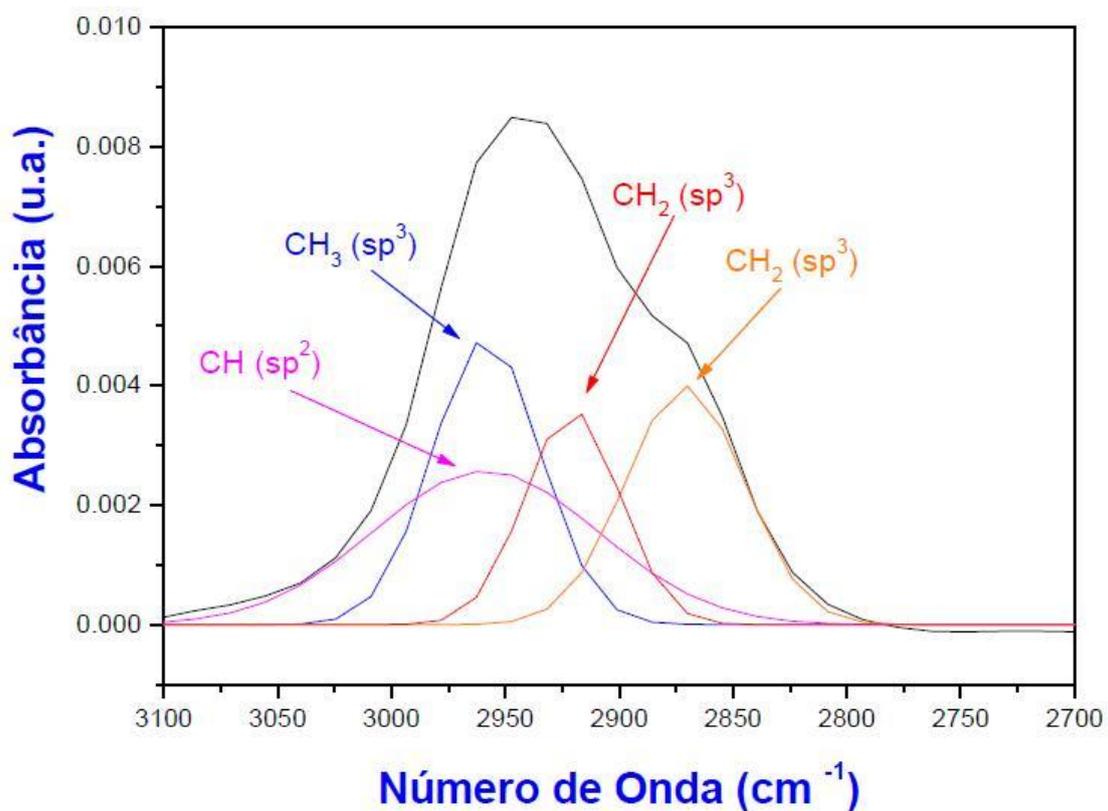


Figura 2.35: Espectro FTIR para um filme de DLC e a deconvolução de seus picos.

Para se determinar a razão entre as hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$ , é realizada a deconvolução dos picos referentes à região do infravermelho e então feita a soma das áreas destes picos deconvoluídos para cada um dos dois tipos de hibridizações em questão e então é calculada a razão  $sp^3/sp^2$  [9].

### 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos detalhadamente todos os procedimentos referentes à limpeza das lâminas, deposição dos filmes e cada um dos procedimentos de caracterização utilizados.

#### 3.1 Limpeza química das lâminas

A Limpeza química é de suma importância para fabricação de dispositivos, já que a presença de impurezas, como metais, compostos orgânicos e particulados na superfície das lâminas, promove alterações significativas no funcionamento dos dispositivos. Foram utilizadas lâminas de Silício tipo-p (Dopado com Boro) com 500 nm de espessura, orientação cristalográfica <100> e resistividade entre 10 e 20  $\Omega$ .cm. O roteiro de limpeza ao qual a lâmina foi submetida é listado abaixo:

1. 5 minutos em água deionizada (DI – 18 M  $\Omega$ .cm);
2. 10 minutos em  $H_2SO_4 : H_2O_2$  (4:1) a 115 °C;
3. 5 minutos de enxágüe em água deionizada (DI – 18 M  $\Omega$ .cm);
4. Solução de  $H_2O : HF$  (20:1) a temperatura ambiente.

#### 3.2 Deposição

Depois da limpeza química das lâminas de silício, foram depositados filmes de DLC em diferentes condições de processo, utilizando o equipamento de sputtering magnetron do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP (LSI-POLI-USP) mostrado na figura 3.1.



*Figura 3.1: (a) Equipamento de sputtering magnetron do LSI e (b) destaque no reator do equipamento.*

Para a deposição foi utilizado um alvo de grafite de 150 mm de diâmetro (área de  $176,7 \text{ cm}^2$ ) e pureza de 99,9999%. Antes da injeção do gás de processo, o reator foi levado a condições de pressão interna da ordem de  $6 \cdot 10^{-6}$  Torr, na qual a quantidade de gases que podem se incorporar ao filme, como vapor d'água, nitrogênio e oxigênio, é praticamente nula. Cada uma das oito amostras foi depositada em atmosferas contendo 100% de gás metano ( $\text{CH}_4$ ), o que caracteriza, portanto, um processo de sputtering reativo. O tempo da deposição para cada amostra foi calculado a partir de informações de taxa de deposição obtidas em caracterizações anteriores, com o objetivo de depositar filmes com espessuras próximas em torno de 200 nm nas diferentes condições de deposição. Desta forma evita-se a influência da espessura em caracterizações como a transmitância óptica. Foram depositadas quatro amostras à pressão de 5m Torr e outras quatro à pressão de 10 m Torr, variando a potência da RF em cada condição de pressão conforme a tabela a 3.1:

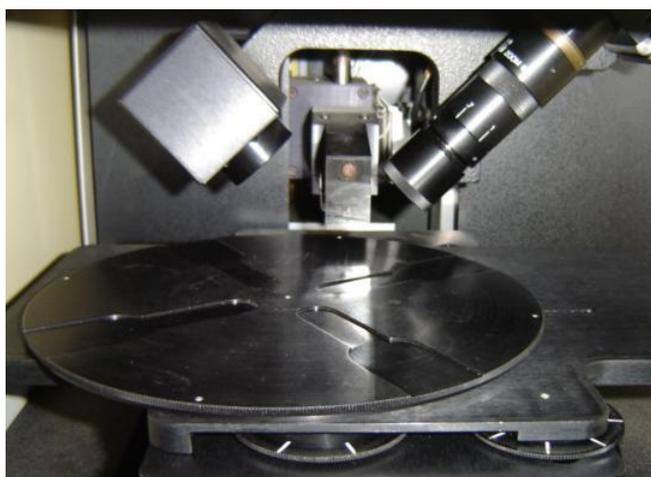
*Tabela 3.1: Variação dos parâmetros de deposição em cada um dos processos.*

<b>Processo</b>	<b>Pressão (m Torr)</b>	<b>Potência da RF (W)</b>
1	5	100
2	5	150
3	5	200
4	5	250
5	10	100
6	10	150
7	10	200
8	10	250

Depois de depositados, foram determinadas espessura, taxa de deposição e a uniformidade de cada uma das amostras além de terem sido realizados processos de caracterização dos filmes.

### 3.3 Taxa de deposição e uniformidade

Para se obter a taxa de deposição, a espessura dos filmes depositados foi determinada utilizando a técnica de perfilometria com o uso do perfilômetro **Dektak 3030 da Sloan-Veeco** pertencente ao Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP, mostrado na figura 3.2 [18].



*Figura 3.2: Perfilômetro Dektak 3030 da Sloan Veeco presente no Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP.*

Para que fosse possível o uso desta técnica, foi necessária a criação de um degrau no filme. Este degrau foi criado durante a deposição por sputtering utilizando-se uma barreira mecânica sobre o substrato que impediu que o filme fosse depositado numa determinada região, formando assim um degrau.

A partir da análise de perfilometria obteve-se a espessura das amostras. A espessura dividida pelo tempo de deposição resulta na taxa de deposição. A uniformidade das amostras foi calculada a partir da equação abaixo:

$$U^{-1}(\%) = 100 \cdot \frac{x_{\max} - x_{\min}}{x_{\max}} \quad (10)$$

onde,

$x_{\max}$  = espessura máxima obtida em cada amostra

$x_{\min}$  = espessura mínima obtida para cada amostra

Para a determinação da espessura média e do desvio padrão, foram realizadas medições em cinco pontos diferentes. Todos os resultados obtidos na análise de perfilometria serão apresentados na seção Resultados e discussões.

### 3.4 Índice de refração

Para se determinar o índice de refração dos filmes, foi utilizada a técnica de Elipsometria. A teoria básica da elipsometria foi desenvolvida por Drude [52] e não será discutida neste trabalho, onde apenas serão discutidos os resultados obtidos. Foi utilizado um Elipsômetro fabricado pela **Rudolph Research Corporation**, modelo **AutoEL IV MS**, do Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica da USP mostrado na figura 3.3.



*Figura 3.3: Elipsômetro fabricado pela Rudolph Research Corporation, modelo AutoEL IV MS, do Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica da USP.*

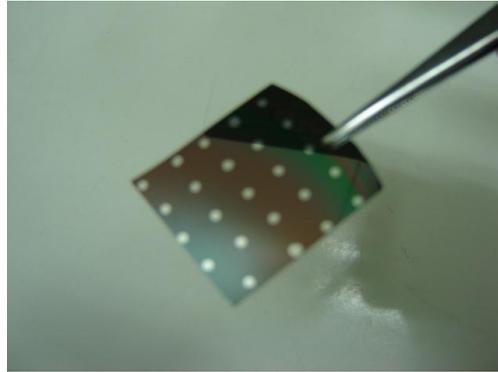
Este equipamento utiliza uma lâmpada halogênica de tungstênio cujo espectro pode ser filtrado selecionando determinados comprimentos de onda. Um sistema óptico de colimação permite a obtenção de feixes de aproximadamente 0,1 mm de diâmetro [53]. Para a obtenção do índice de refração foi utilizado o comprimento de onda de 6328 angstroms (vermelho). Os resultados obtidos são apresentados na seção resultados e discussões.

### 3.5 Medidas elétricas

No que se diz respeito às medidas elétricas, as amostras foram caracterizadas de acordo com sua curva C-V, para obtenção da constante dielétrica, e I-V, para se determinar sua resistividade e do ganho de foto corrente. Para tanto, depois da deposição dos filmes de DLC e medidas sua espessura e índice de refração, cada amostra foi preparada depositando contatos metálicos de alumínio sobre o filme de DLC e abaixo do substrato de silício, formando os capacitores a serem caracterizados.

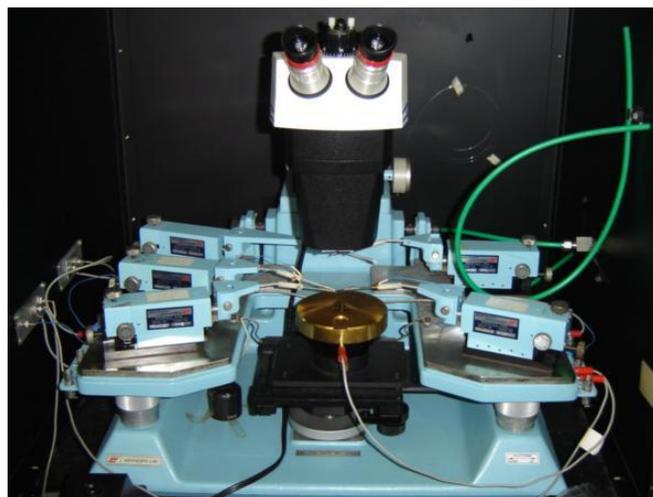
A parte inferior (contato com o silício) sofreu uma metalização com alumínio através de evaporação térmica em vácuo, formando uma camada de aproximadamente

500 nm. Já na parte superior (em contato com o filme de DLC) foram depositados eletrodos circulares de alumínio, com diâmetros de aproximadamente 1 mm e espessura 500 nm através do uso de uma máscara mecânica no processo de evaporação térmica. A foto de uma das amostras pode ser vista na figura 3.4.



*Figura 3.4: Foto de uma das amostras com contatos metálicos depositados sobre o filme de DLC.*

Para realização das medidas elétricas foram utilizados equipamentos que se encontram no Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica da USP e serão discriminados a seguir. Na figura 3.5 é mostrado o suporte para fixação das amostras e os micro provadores para realização da caracterização elétrica.



*Figura 3.5: Foto da aparelhagem utilizada para realização das medidas elétricas.*

### 3.5.1 Constante dielétrica (k)

A determinação da constante dielétrica dos filmes de DLC foi realizada a partir da curva C-V de alta frequência (1 MHz) com o uso do equipamento **HP 4280** que se encontra no Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica da USP.

Como mostrado no capítulo de revisão bibliográfica, a capacitância máxima da curva C-V (regime de acumulação de portadores majoritários) pode ser considerada a capacitância do filme de DLC, e a partir desta capacitância pode ser obtida através das equações 7 e 8, a constante dielétrica do filme. Foram realizadas três medidas em cada amostra onde se obteve o valor médio da capacitância máxima em cada medida o seu desvio padrão. A partir deste valor e da espessura média (x) de cada filme (obtida anteriormente), a constante dielétrica (k) foi calculada a partir da equação 7, considerando a área de cada capacitor (neste caso igual a  $7,85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ ). Foi ainda necessário desconsiderar o efeito da resistência série ( $R_s$ ), utilizando a equação 8. Os resultados obtidos são apresentados na seção resultados e discussões.

### 3.5.2 Resistividade elétrica

A determinação da resistividade dos filmes de DLC foi realizada a partir da curva I-V extraída de cada amostra com o uso do equipamento **HP 4140 A**, que se encontra no Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica da USP.

Foram realizadas três medidas em cada amostra onde se obteve a curva I-V de cada dispositivo. A partir desta curva, utilizando as dimensões das estruturas, foram obtidos os valores de resistividade dos filmes. Os resultados obtidos são apresentados na seção resultados e discussões.

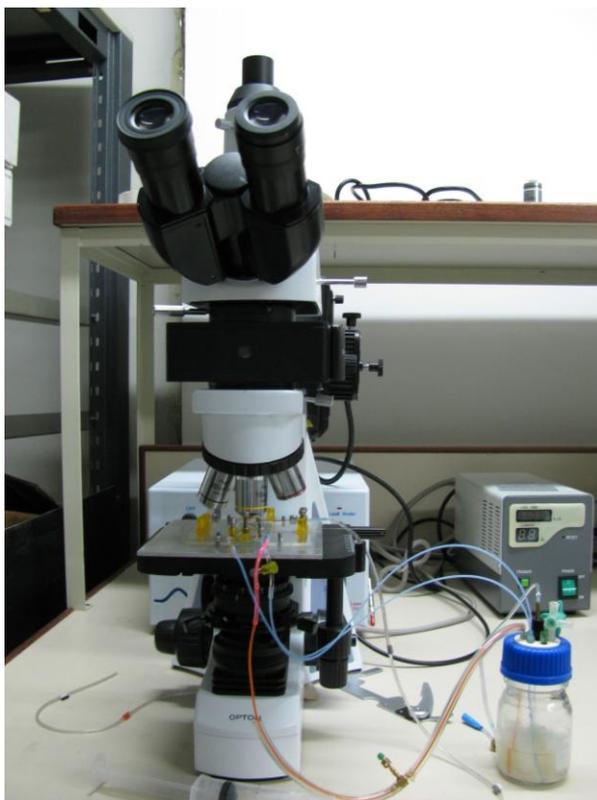
### 3.5.3 Ganho de foto corrente

Após a determinação da resistividade através da curva I-V, as amostras foram submetidas ao mesmo ensaio só que com a existência de luz. A lâmpada halógena era ligada e desligada em intervalos regulares para se observar a resposta foto sensível das amostras comparando-as com os ensaios feitos no escuro.

Os ganhos de foto corrente de cada amostra foram comparados uns com os outros para a identificação de qual a condição de processo produz filmes mais foto sensíveis. Os resultados obtidos são apresentados na seção resultados e discussões.

### 3.6 Fotoluminescência

A fotoluminescência foi realizada no intervalo de 400 nm a 900 nm com o uso de um espectrômetro da Ocean Optics modelo 4000, montado em um sistema de fotoluminescência pela LAMBDA com laser verde de 532 nm e filtros passa altas de 540 nm. Este equipamento se encontra no Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica da USP e é mostrado na figura 3.6. Foi utilizado o comprimento de onda de 532 nm com filtros de borda. Os resultados obtidos são apresentados na seção resultados e discussões.

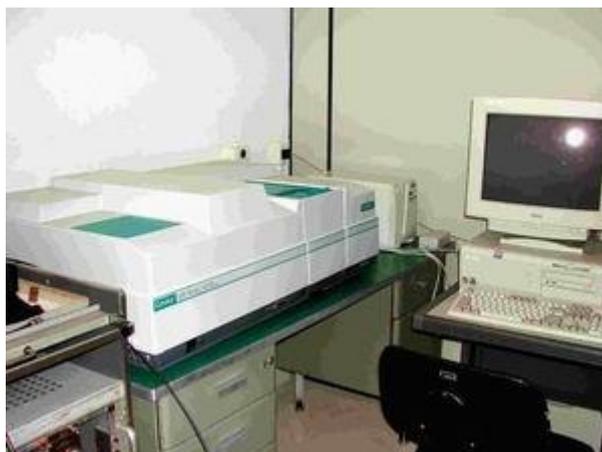


*Figura 3.6: Equipamento LAMBDA com espectrômetro de 4000 funções que se encontra no Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica da USP.*

### 3.7 Transmitância Óptica

A transmitância óptica foi obtida com o uso do equipamento **Espectrofotômetro UV-Vis-NIR**, modelo **CARY 500 UV** fabricado pela VARIAN, do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes finos e Datação (LACIFID) que se encontra no Instituto de Física da USP (IFUSP) e é mostrado na figura 3.7.

Esta espectroscopia foi realizada a partir do comprimento de onda de 2000 nm até 175 nm e a partir deste resultado foi obtido o comportamento do filme nesta região bem como o gap óptico de cada um dos filmes a partir do método de Tauc, como mostrado no capítulo Revisão Bibliográfica.



*Figura 3.7: Espectrofotômetro UV-Vis-NIR, modelo CARY 500 UV fabricado pela VARIAN, do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes finos e Datação (LACIFID) que se encontra no Departamento de Física da USP (IFUSP).*

### 3.8 FTIR

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi realizada utilizando o equipamento **Digilab FTS-40 FTIR (BIO-RAD)**, que se encontra no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da USP e é mostrado na figura 3.8. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em atmosfera de nitrogênio. Este equipamento possui resolução máxima de  $2\text{ cm}^{-1}$  e varre a faixa números de onda entre  $400$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Para o cálculo da razão entre as hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  relativa às ligações C-H, foi feita a deconvolução dos espectros FTIR obtidos bem como o cálculo das áreas dos principais picos através do programa “*MICROCAL ORIGIN 5.0*”, com o módulo *Peak Fitting*.



*Figura 3.8: Foto do equipamento Digilab FTS-40 FTIR (BIO-RAD), que se encontra no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da USP.*

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos cada um dos resultados obtidos utilizando-se os procedimentos mencionados no capítulo III, através de gráficos, imagens e tabelas.

### 4.1 Espessura e Uniformidade

A caracterização inicial dos filmes de DLC foi feita através da análise da espessura dos filmes para a obtenção da taxa de deposição. Os valores obtidos para a espessura média de cada amostra depositada sob diferentes condições de processo, mas por um tempo igual de 30 minutos, bem como o desvio padrão e sua uniformidade, obtida comparando-se 5 medições, são apresentados na tabela 4.1.

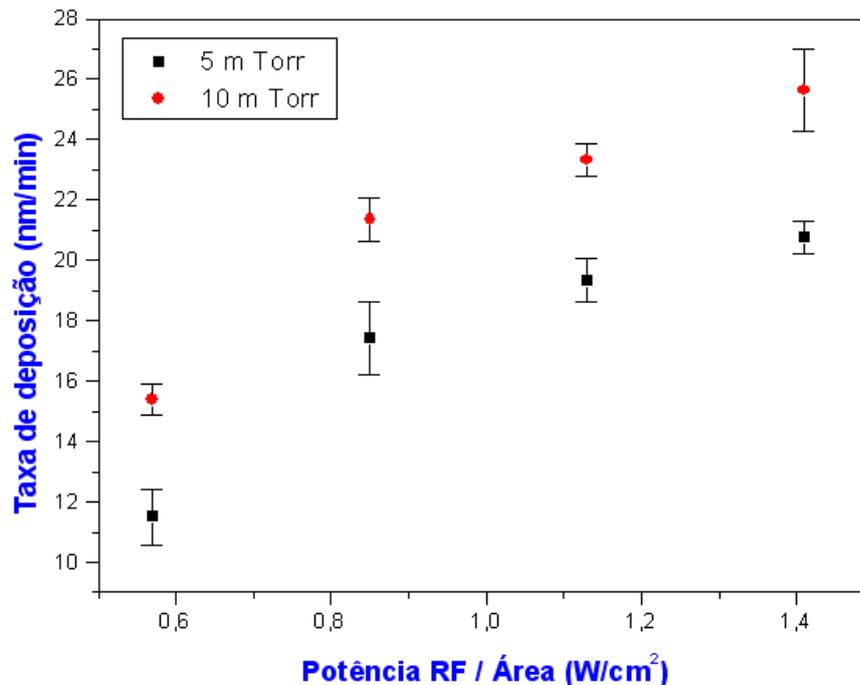
*Tabela 4.1: Espessura média, desvio padrão e uniformidade de cada amostra de filme de DLC depositada por sputtering magnetron reativo.*

Pressão de Processo (m Torr)	Potência / Área do alvo (W)	Espessura média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Uniformidade (%)
5	100	345	27	82
5	150	523	36	82
5	200	580	22	93
5	250	623	16	95
10	100	462	16	91
10	150	748	26	90
10	200	747	18	93
10	250	794	42	86

Os filmes de DLC depositados apresentaram em geral uma boa uniformidade, sendo a máxima obtida de 95% e a mínima de 82%.

## 4.2 Taxa de deposição

Na figura 4.1 é apresentado o gráfico da taxa de deposição e o desvio padrão dos filmes de DLC obtidos em cada processo de deposição.



*Figura 4.1: Gráfico da taxa de deposição obtida em cada um dos processos de fabricação dos filmes de DLC por sputtering magnetron reativo, variando a pressão e a potência da RF.*

Nota-se que a taxa de deposição se mostrou maior para a pressão de 10 m Torr, e aumenta com a potência da RF aplicada em ambas as condições de pressão de deposição. O resultado obtido se comporta de acordo com o esperado, já que durante o processo de deposição, tanto o aumento da pressão como da potência, promovem uma maior ionização do gás e assim, uma maior taxa de sputtering, levando a uma maior taxa de deposição, até que ocorra a saturação do sistema.

Estes dados foram utilizados para a determinação do tempo de deposição de mais oito amostras nas mesmas condições de processo de forma que as espessuras de todas ficassem próximas de 200 nm e assim não influenciasse em caracterizações

futuras como a transmitância óptica. Desta forma, todos os resultados apresentados a seguir foram obtidos utilizando estas novas amostras com 200 nm.

### 4.3 Índice de Refração

Na tabela 4.2 são apresentados os valores obtidos para o índice de refração dos filmes de DLC através da análise de Elipsometria.

*Tabela 4.2 :Índice de refração N e desvio padrão obtidos para cada amostra de filme de DLC depositada por sputtering magnetron reativo.*

<b>Pressão (m Torr)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Índice de Refração N</b>	<b>Desvio Padrão</b>
5	100	1,58	0,00
5	150	1,74	0,04
5	200	1,63	0,00
5	250	1,84	0,02
10	100	1,57	0,00
10	150	1,53	0,01
10	200	1,61	0,00
10	250	1,90	0,06

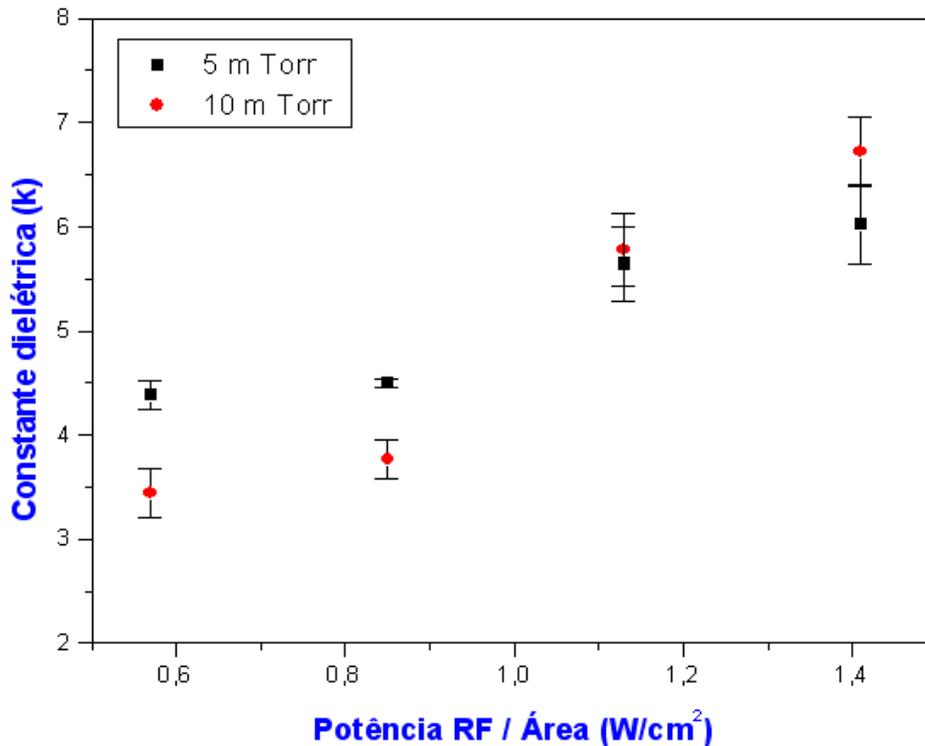
A análise dos resultados não mostra nenhuma relação direta do índice de refração em relação à pressão e a potência da RF.

### 4.4 Medidas elétricas

Nesta fase do trabalho, a forma como os parâmetros de deposição (pressão e potência da RF) influenciam as características elétricas do filme obtido (constante dielétrica, resistividade e fotocorrente) foi estudada. Os procedimentos de obtenção das amostras e realização das medidas estão descritos no capítulo 3.

#### 4.4.1 Constante dielétrica (k)

Na figura 4.2 é apresentado o gráfico da constante dielétrica dos filmes de DLC obtidos em cada condição de deposição.



*Figura 4.2: Gráfico da constante dielétrica dos filmes de DLC obtidos por sputtering magnetron reativo, onde os parâmetros variáveis foram a pressão e a potência da RF por unidade de área do alvo.*

Da análise da figura 4.2 nota-se que foram obtidos filmes com constante dielétrica entre 3,4 e 6,7 e que esta cresce com a potência da RF aplicada para ambas as pressões. Não é possível afirmar a relação entre o índice de refração destas amostras e a pressão, já que para as duas primeiras condições de potência, os índices de refração a 5 mTorr foram maiores, e para as outras duas, os índices de refração na pressão de 10 mTorr foram maiores.

#### 4.4.2 Resistividade

Na figura 4.3 é apresentado o gráfico da resistividade dos filmes de DLC obtidos em cada condição de deposição.

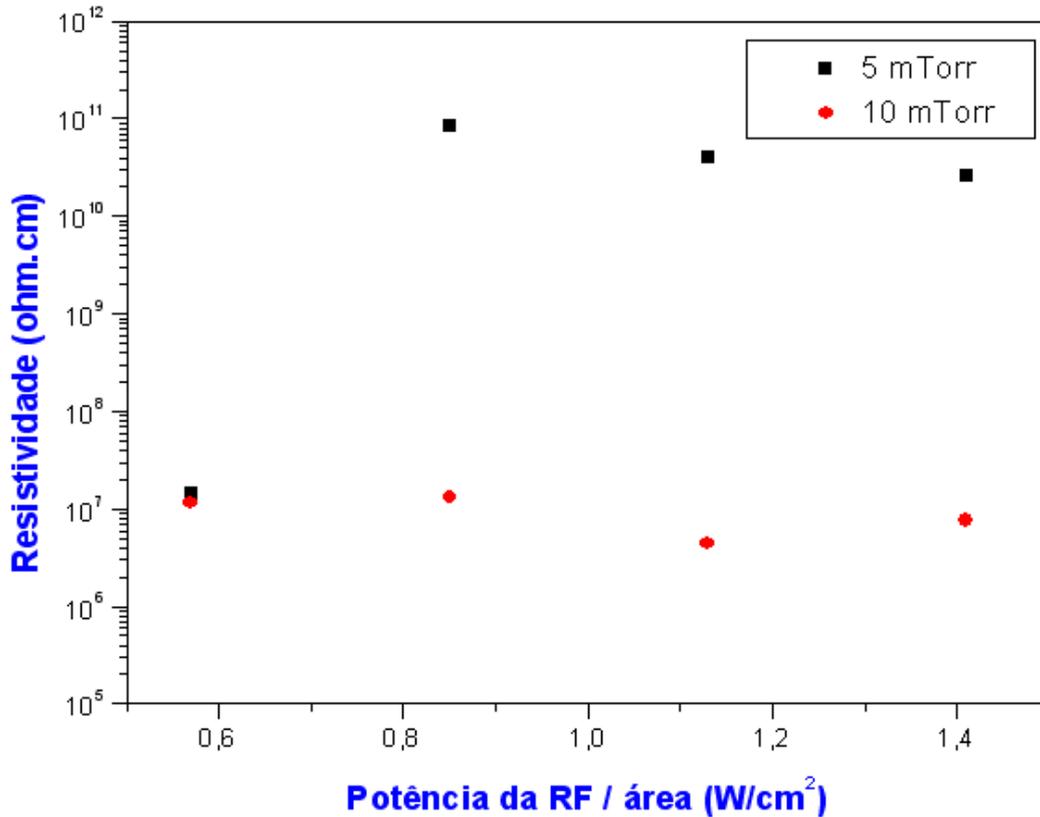
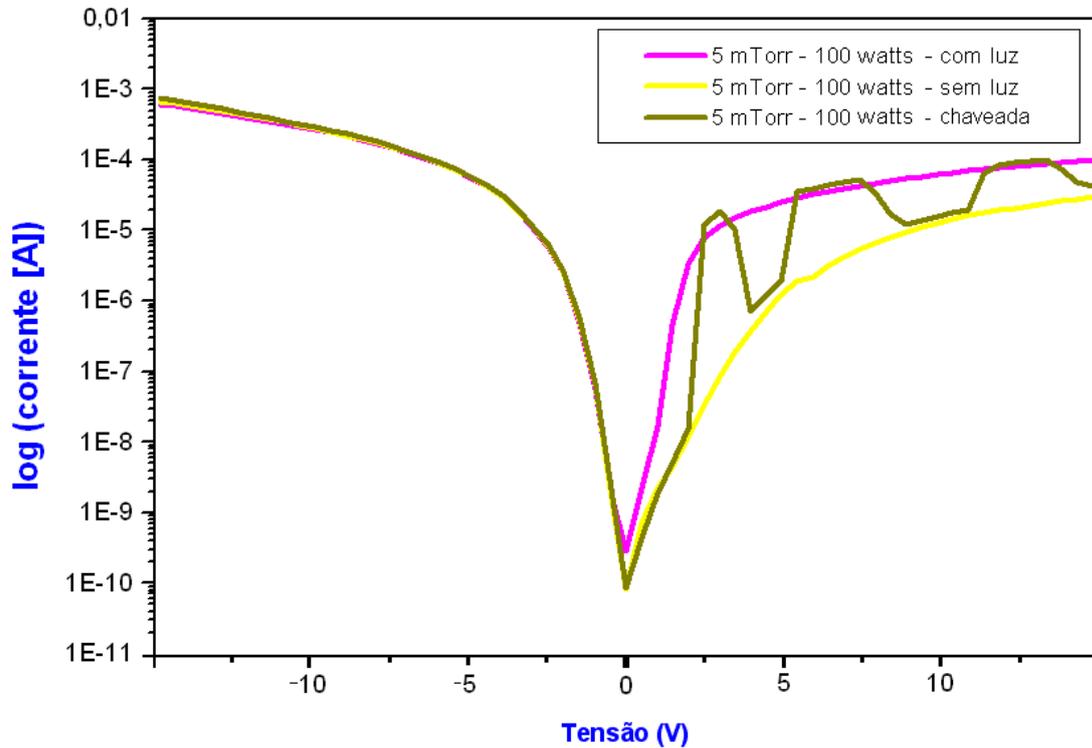


Figura 4.3: Gráfico da resistividade dos filmes de DLC obtidos por sputtering magnetron reativo, onde os parâmetros variáveis foram a pressão e a potência da RF por unidade de área do alvo.

Da análise da figura 4.3 nota-se que foram obtidas basicamente duas ordens de grandeza para a resistividade dos filmes,  $10^7$  e  $10^{11}$   $\Omega.cm$ , sendo a mais baixa para os filmes depositados a pressão de 10 mTorr e a maior para os filmes depositados a 5 mTorr, com exceção o filme depositado a 5 mTorr – 100 W, cuja resistividade está ao redor de  $10^7$  assim como os filmes depositados a 10 mTorr, o que sugere que as características elétricas destes filmes sejam parecidas.

### 4.4.3 Resposta de foto corrente

Na figura 4.4 são apresentadas as curvas I-V extraídas de uma das amostras em três situações: com luz, sem luz e com a luz sendo chaveada.



*Figura 4.4: Gráfico da foto corrente obtida em uma amostra de DLC depositado por sputtering magnetron reativo, na pressão de 5 mTorr e com a potência da RF ajustada à 100 watts.*

Para todas as amostras que apresentaram foto corrente, esta resposta aconteceu somente na região onde a tensão aplicada era positiva, ou seja, com a estrutura polarizada reversamente (a tensão positiva é aplicada no metal depositado sobre o filme de DLC, e portanto a região do substrato de silício tipo-p recebe um potencial negativo em relação a esta tensão). Nesta situação a largura da região de carga espacial, onde as cargas são foto geradas, aumenta com a tensão de polarização.

Na figura 4.5 são mostrados os ganhos de foto corrente obtidos em cada uma das amostras, ou seja, a razão entre o módulo da corrente obtida com luz ( $I_L$ ) e o da obtida sem luz ( $I_D$ ) com polarização reversa de 5 volts.

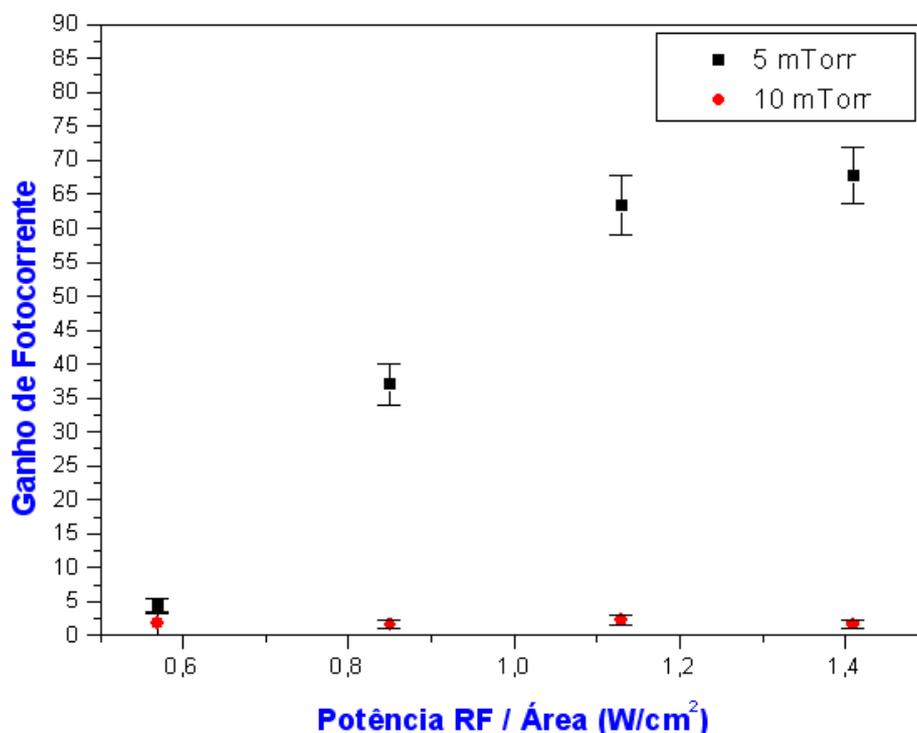


Figura 4.5: Gráfico do ganho de foto corrente e o respectivo desvio padrão obtidos para cada uma das amostras de filmes de DLC depositadas por sputtering magnetron reativo.

Três amostras apresentaram sensibilidade à luz maior que as outras, entre 36 e 67, todas depositadas à pressão de 5 mTorr, com a potência da RF de 150 W, 200W e 250 W (ou 0,85; 1,13 e 1,41 W/cm<sup>2</sup>). Todas outras amostras apresentaram ganho de 1 a 5. Nas amostras depositadas a 5 mTorr, o ganho de foto corrente cresce com a potência da RF aplicada atingindo o máximo de 67 vezes.

A resposta à luz está diretamente ligada ao tamanho da região de depleção formada entre o filme de DLC e o substrato de silício com a aplicação de um potencial elétrico. Este tamanho por sua vez está relacionado com a quantidade de ligações sp<sup>2</sup>

nos filmes de DLC, já que é este tipo de hibridização que confere aos filmes características semicondutoras.

A figura 4.6 traz um dos gráficos de resposta I-V de cada uma das oito amostras.

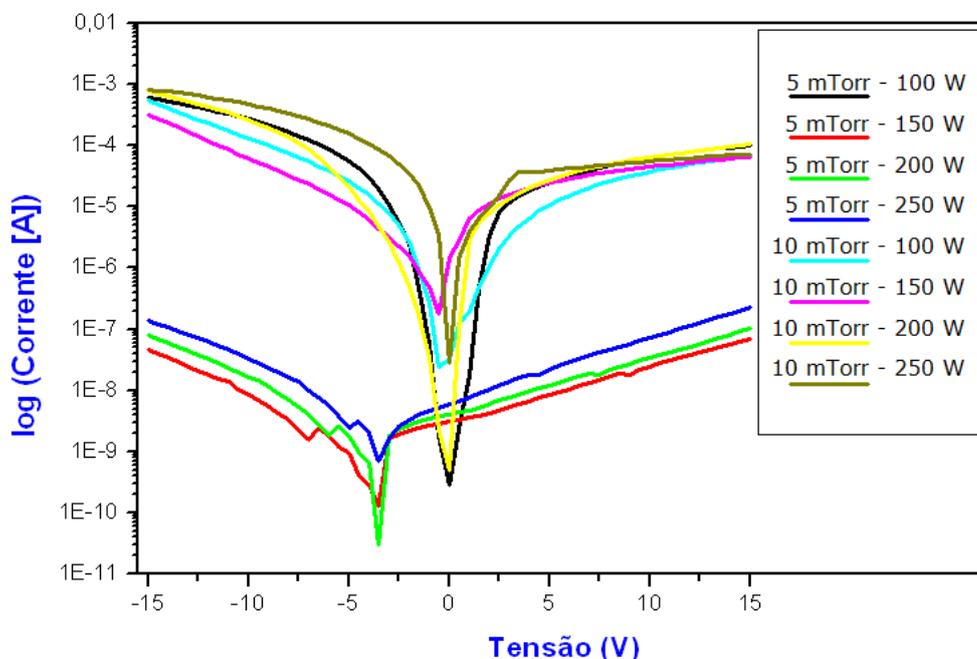


Figura 4.6: Gráfico da resposta I-V com luz obtidos para cada uma das amostras de filmes de DLC depositadas por sputtering magnetron reativo.

Observa-se na figura 4.6 que as três amostras que apresentaram os mais altos ganhos de foto corrente (5 mTorr – 150 W; 5 mTorr – 200 W; 5 mTorr – 250 W) no gráfico da figura 4.5, aqui aparecem com a curva I-V deslocadas em torno de 3,5 V para a esquerda em relação às outras, que apresentaram curva I-V centralizada em 0 volts. Esta tensão de 3,5 V é a tensão de polarização direta necessária para que a estrutura comece a conduzir de forma exponencial (assim como a tensão de polarização de uma junção P-N de Silício é 0,7 V). Neste caso, esta tensão é proporcional à quantidade de cargas a serem deslocadas da estrutura e também, no caso de polarização reversa, representam a região onde as cargas serão foto geradas. Isto significa dizer que estes filmes com tensão de polarização direta diferente de zero, quando polarizados reversamente formam uma maior região de carga espacial maior que os outros, e ao

receberem luz de energia maior que o valor do seu gap, respondem com um ganho igualmente maior. Os filmes que apresentam estas características se mostram com possível aplicação na construção de sensores ópticos.

#### 4.5 Fotoluminescência

Na figura 4.7 é mostrado o espectro de emissão fotoluminescente, ou fluorescência óptica, para as oito amostras de filmes de DLC depositados.

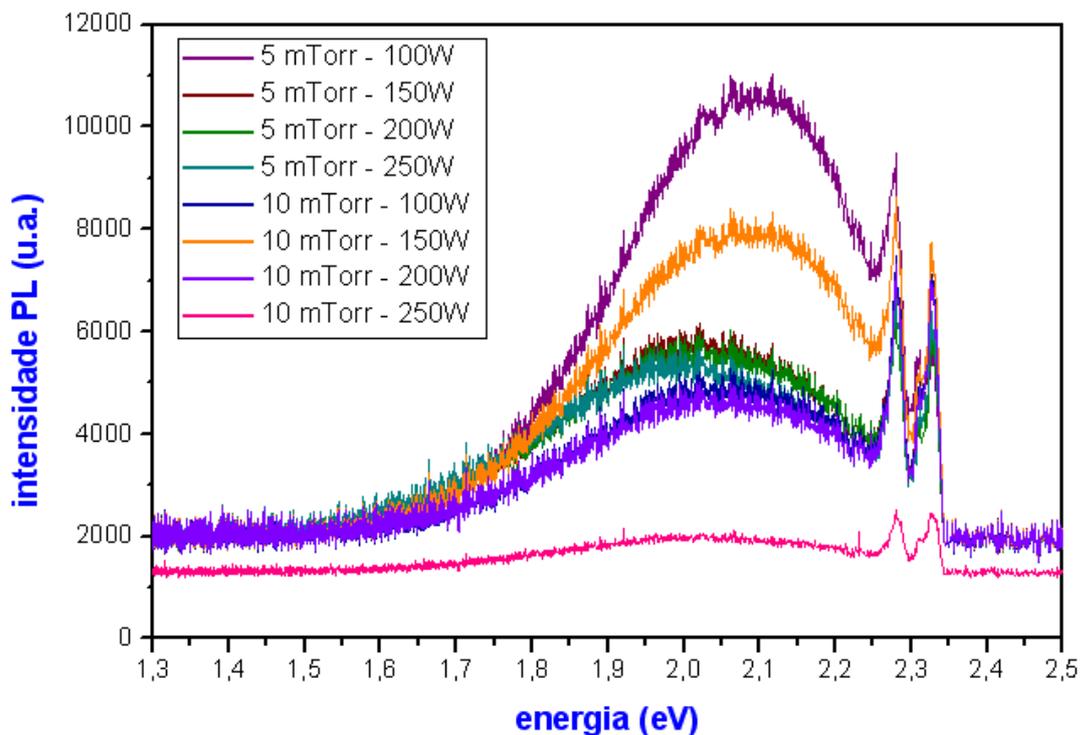


Figura 4.7: Emissão fotoluminescente dos filmes de DLC depositados por sputtering magnetron reativo.

A fluorescência óptica representa a emissão característica do material. A energia no pico da fotoluminescência representa a energia dos fótons gerados pela transição eletrônica da banda de condução para a banda de valência. A tabela 4.3 traz os valores encontrados para esta energia de emissão característica em cada uma das amostras.

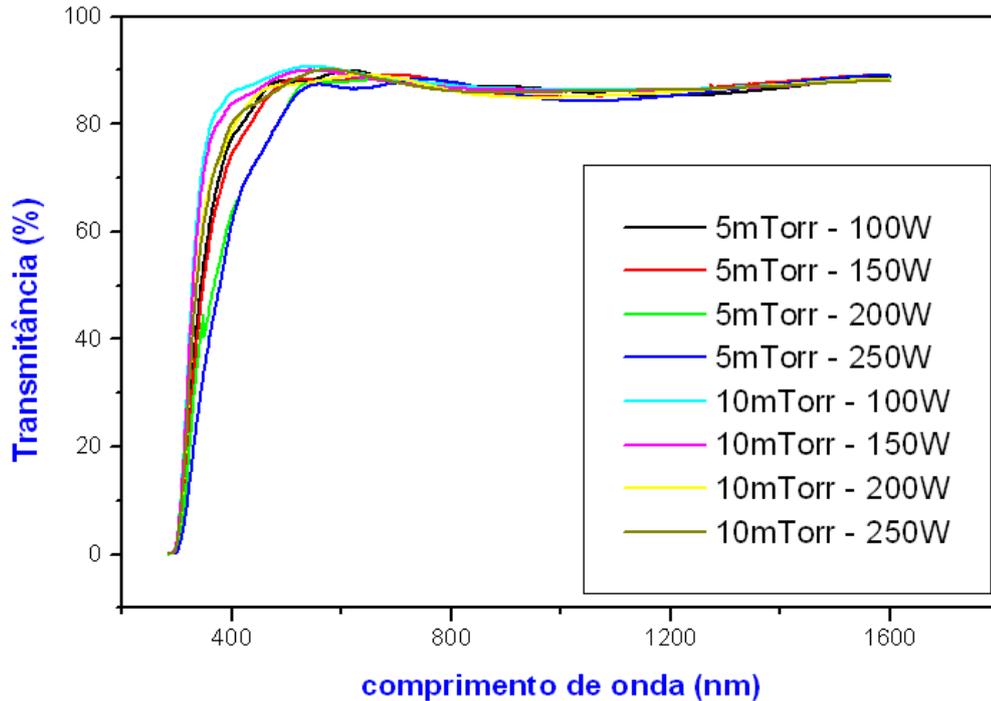
*Tabela 4.3: Energia de emissão PL característica, obtida a partir da máxima intensidade de emissão PL para cada amostra de filme de DLC depositada por sputtering magnetron reativo.*

<b>Pressão (m Torr)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Energia de emissão PL (eV)</b>
5	100	2,08
5	150	2,02
5	200	2,03
5	250	1,98
10	100	2,06
10	150	2,08
10	200	2,04
10	250	2,01

Os valores de gap óptico obtidos foram muito próximos ao redor de 2 eV (620 nm) que corresponde à cor laranja do espectro visível.

#### 4.6 Transmissão Óptica

Na figura 4.8 estão representados os resultados da transmissão óptica obtida nas 8 amostras de filmes de DLC depositados em substrato de vidro.



*Figura 4.8: Gráfico da transmitância óptica dos filmes de DLC depositados por sputtering magnetron reativo.*

O percentual de transmitância obtido é muito próximo para todas as amostras e o fato das espessuras serem parecidas é um fator determinante. Além disso, é possível observar que as amostras depositadas em pressão de 10 mTorr apresentam uma inclinação inicial levemente mais rápida que as outras, ou seja, ainda apresentam um percentual levemente maior de transmitância para comprimentos de onda menores, da ordem de 400 nm.

A partir das curvas de transmitância óptica obtidas, foram calculados os gap ópticos de cada amostra através da equação 9. Os valores obtidos são mostrados na figura 4.9.

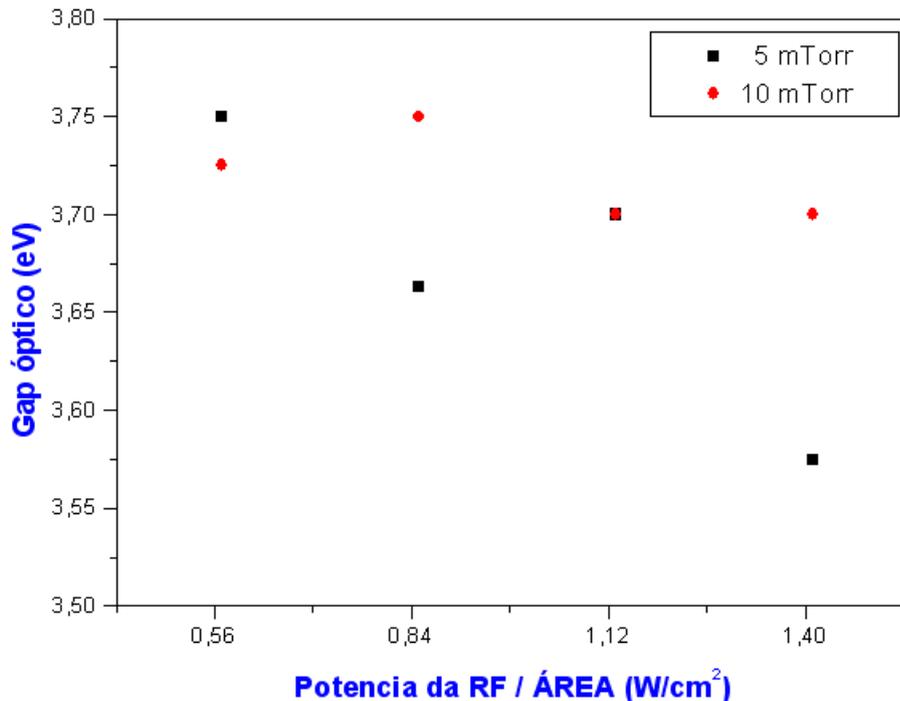


Figura 4.9: Gráfico dos gaps ópticos obtidos através do método de Tauc para amostras de DLC depositadas por sputtering magnetron reativo.

Observa-se na figura 4.9 que os gaps ópticos obtidos são próximos em todas as amostras variando de 3,57 eV a 3,75 eV. Estas energias representam o band gap de cada um dos filmes e no espectro eletromagnético correspondem ao violeta próximo.

#### 4.7 FTIR

A análise de FTIR foi feita apenas para as primeiras oito amostras de DLC depositadas sobre substrato de silício, ou seja, as amostras em que o tempo de deposição foi constante e igual a 30 minutos para todas e portanto apresentam espessuras diferentes, mostradas na tabela 4.1 no início deste capítulo. Os resultados obtidos para o ganho de foto corrente destas amostras serão apresentados neste capítulo com o intuito de comparar estes resultados com os obtidos a partir da análise de FTIR. Estes valores não foram apresentados no capítulo dedicado a este assunto pelo fato de todos os outros

resultados apresentados neste trabalho se referirem à segunda deposição e o FTIR ter sido realizado somente nas amostras da primeira deposição.

Na figura 4.10 são apresentados dois espectros de absorção característicos obtidos dos filmes de DLC depositados à pressão de 5 mTorr e 10 mTorr e ambos com potência de RF de 100 W, mostrando as principais bandas de absorção destes filmes. Estas bandas representam as principais ligações de interesse para a análise dos filmes, são elas as ligações C-C e C-H.

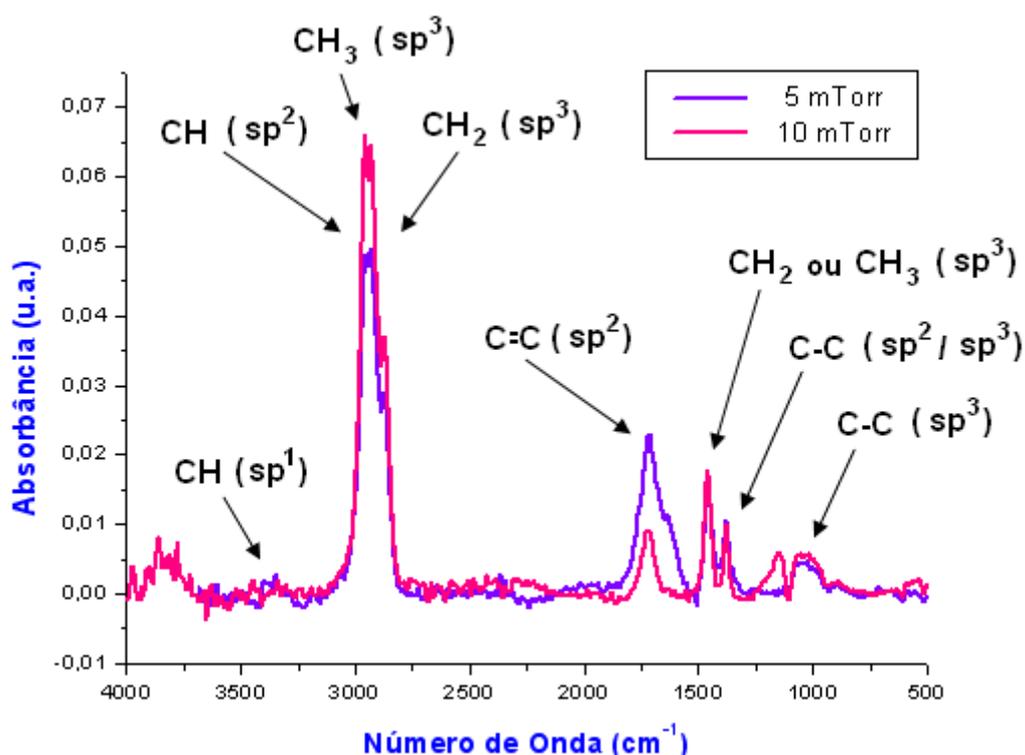


Figura 4.10: Espectros de absorção de filmes depositados à pressão de 5 mTorr e 10 mTorr por sputtering magnetron reativo, com destaque para suas principais bandas através da análise de FTIR.

Para a obtenção da razão entre hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$ , foram consideradas as áreas sob as principais bandas mostrados na figura 4.10. Na figura 4.11 é mostrada uma ampliação da região entre  $3100\text{ cm}^{-1}$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$ , onde se encontram as principais ligações C-H dos filmes de DLC e é mostrada a deconvolução desta região para o

cálculo da razão entre os tipos de hibridização citados. O resultado da razão entre as hibridizações  $sp^3/sp^2$  a partir da análise FTIR é apresentado na tabela 4.4.

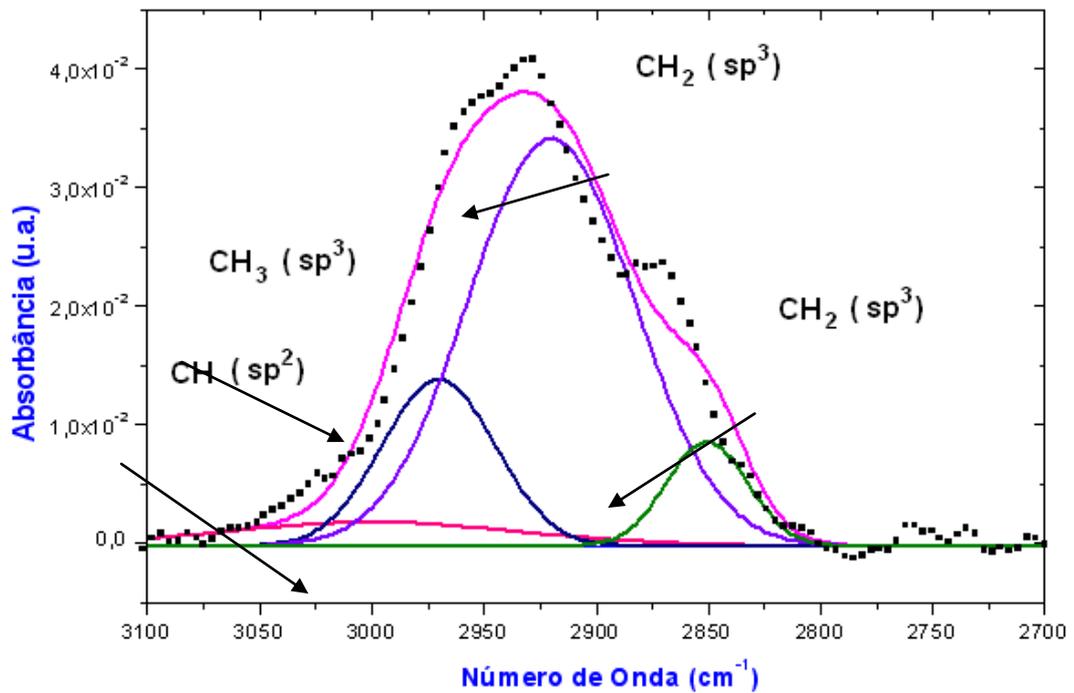


Figura 4.11: Deconvolução do espectro característico FTIR de um dos filmes de DLC depositado sputtering magnetron reativo à pressão de 5 mTorr e 150 Watts.

Tabela 4.4: Áreas deconvolvidas referentes aos principais picos obtidos por FTIR e a razão entre as hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  para cada uma das amostras de filmes de DLC depositadas por sputtering magnetron reativo.

Pressão (m Torr)	Potência (W)	3000 cm <sup>-1</sup> CH (sp <sup>2</sup> )	2970 cm <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> (sp <sup>3</sup> )	2920 cm <sup>-1</sup> CH <sub>2</sub> (sp <sup>3</sup> )	2850 cm <sup>-1</sup> CH <sub>2</sub> (sp <sup>3</sup> )	sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup>
5	100	0,495	1,265	3,721	0,524	11,13
5	150	0,310	0,891	3,187	0,403	14,45
5	200	0,872	0,550	2,512	0,593	4,19
5	250	0,144	0,627	3,358	1,398	37,26
10	100	0,239	1,706	4,630	0,617	29,01
10	150	0,182	1,398	6,492	1,126	49,33
10	200	0,361	1,455	6,105	1,302	24,52
10	250	0,357	1,068	5,925	1,115	22,70

A partir destes resultados verifica-se que os filmes depositados à pressão de 10 mTorr possuem um maior percentual de hibridizações  $sp^3$  em relação aos depositados à 5 mTorr, exceto quando se considera o filme depositado a 5 mTorr e 250 W.

Nesta primeira deposição, os filmes de DLC que apresentaram maior ganho de foto corrente foram os 3 primeiros, depositados a pressão de 5 mTorr com potências de RF de 100 W, 150 W e 200 W. Os valores obtidos para o ganho de foto corrente das oito amostras da primeira deposição são mostrados na tabela 4.5.

*Tabela 4.5: Ganhos de foto corrente para as oito amostras de filmes de DLC depositadas por sputtering magnetron reativo durante 30 minutos cada.*

<b>Pressão (m Torr)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Ganho de foto corrente</b>
5	100	11,25
5	150	24,61
5	200	10,76
5	250	1,00
10	100	1,00
10	150	1,00
10	200	1,00
10	250	1,00

Analisando os resultados mostrados na tabela 4.4 e 4.5 pode-se observar que as amostras que apresentaram menor razão entre hibridizações  $sp^3/sp^2$  (as três primeiras), e portanto apresentam um percentual de hibridizações  $sp^2$  maior que as outras, são aquelas que apresentaram maior ganho de foto corrente na tabela 4.5. Portanto conclui-se que estes resultados estão coerentes, pois os únicos três filmes que responderam à presença de luz, são os que aqui apresentam maior concentração de hibridizações  $sp^2$ , o que é esperado já que este tipo de hibridização está relacionado com a propriedade

semicondutora do material e portanto com a região de carga espacial através da qual os portadores são foto gerados na presença de luz com energia maior que seu band gap.

#### 4.8 Discussão dos resultados

Ao se estudar os filmes quanto à resposta à luz, pode-se entender a diferença entre os resultados obtidos nos filmes que apresentaram ganho de foto corrente considerável e os que praticamente não responderam à luz:

**Filmes que responderam à luz:** Os filmes que apresentaram ganho de foto corrente possuem resistividade da ordem de  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ , três ordem de grandeza maior que os filmes que não apresentaram resposta à luz, ou seja, um comportamento mais semicondutor (menos condutor elétrico). A junção entre um filme de DLC semicondutor tipo-n e o substrato de Si-p faz com que seja formada uma região de depleção (região de carga espacial) na interface dos filmes. É a formação desta região de depleção que explica dois fenômenos importantes que foram observados na caracterização I-V dos filmes. O primeiro é necessidade de uma tensão de 3,5 V de polarização direta para que comece a ser observada a condução da estrutura. Este potencial é necessário para compensar a tensão que existe devido à região de depleção formada, e a partir daí haver a condução na estrutura. O outro fenômeno é a foto geração que acontece quando a estrutura Metal-DLC-Si-p é polarizada reversamente, aumentando a região de carga espacial (depleção) onde são foto gerados os pares elétrons-lacunas na presença de luz, explicando assim o alto ganho de foto corrente destes filmes. A análise de fotoluminescência mostra que a geração destes pares acontece no espectro visível quando a estrutura é iluminada com energias maiores que 2 eV, o que corresponde ao laranja no espectro visível.

**Filmes que não responderam á luz:** Os filmes que não apresentaram ganho de foto corrente considerável possuem resistividade da ordem de  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , portanto, três ordens de grandeza menor que os filmes que apresentaram boa resposta à luz, ou seja, um comportamento mais condutor. A curva I-V destes dispositivos mostrou um comportamento simétrico da corrente em relação à tensão, ou seja, a estrutura conduz independentemente do sentido de polarização. Desta forma, sejam estes filmes de DLC condutores ou semicondutores tipo-p, a junção entre estes e substratos de Si-p não forma região de depleção e, portanto nenhum dos dois fenômenos citados acima acontece (necessidade de tensão de polarização para condução na região direta e foto geração na polarização reversa). Portanto, estruturas em que o filme de DLC possui estas características, mesmo quando iluminadas com luz de energia maior que 2 eV, ou mesmo acima do espectro visível, não apresentarão resposta à luz considerável.

A comparação da razão de hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  entre os filmes que responderam à luz e os que não responderam mostra uma maior quantidade relativa de hibridizações  $sp^2$  nos filmes que responderam à luz. Esta característica combinada ao fato dos filmes de DLC terem sido depositados sobre substrato de Si-p é o que explica a formação de uma região de depleção que aumenta com a aplicação de um potencial reverso na estrutura, dando condições para o processo de foto geração.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram depositados filmes de DLC por sputtering RF magnetron reativo em atmosfera de metano alterando condições de pressão e potência da RF. Estes filmes foram caracterizados de forma a se obter parâmetros elétricos e ópticos.

A taxa de deposição em cada condição de processo foi determinada a partir da espessura dos filmes obtida por perfilometria. Esta análise mostrou que a taxa de deposição cresceu tanto com o aumento da pressão como com o da potência da RF aplicada. Através da análise de elipsometria, foi obtido o índice de refração dos filmes, onde os valores ficaram entre 1,53 e 1,90.

As curvas I-V características dos filmes foram obtidas e a partir delas foram calculadas suas resistividades. Basicamente foram obtidas duas ordens de grandeza para a resistividade dos filmes,  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  nos filmes que não responderam à luz, e  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  nos filmes foto sensíveis. As mesmas curvas obtidas com e sem luz foram utilizadas para se obter o ganho de foto corrente em cada uma das amostras, sendo que o maior ganho foi de 67 vezes. Esta análise mostrou que as amostras que apresentaram boa resposta à luz possuem uma curva C-V não centralizada em 0 V como as que não responderam, o que mostra a presença de cargas no filme.

A partir das curvas C-V características, foram obtidas as constantes dielétricas dos filmes depositados. Em ambas as condições de pressão, as constantes dielétricas ficaram maiores com o aumento da potência da RF aplicada, sendo que foram obtidos filmes com constantes dielétricas entre 3,4 e 6,7.

A análise de transmitância óptica mostrou que todos os filmes são transparentes no espectro infravermelho e visível. O cálculo do gap óptico a partir do método de Tauc mostrou que os filmes apresentam valores muito próximos entre 3,57 eV e 3,75 eV, o

que corresponde ao violeta próximo. A partir da análise de fotoluminescência foi obtida a emissão PL característica de cada um dos filmes, e os valores obtidos ficaram entre 1,98 eV e 2,08 eV, o que corresponde ao laranja.

Com a obtenção da espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi possível observar os picos referentes a diferentes tipos de ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio. A partir daí foi dado foco na região infravermelha entre 3100 e 2700  $\text{cm}^{-1}$ , onde os picos referentes à ligações C-H foram deconvoluidos e se obteve a razão entre as hibridizações  $\text{sp}^3$  e  $\text{sp}^2$ . A comparação destes valores com o ganho de fotocorrente mostrou que as amostras que apresentaram maior ganho são as que obtiveram maior percentual de  $\text{sp}^2$ , devido ao seu comportamento mais semicondutor.

As características dos filmes obtidos neste trabalho mostram ser possível sua aplicação como dielétrico de campo, por apresentarem baixa constante dielétrica, sendo o valor mais baixo obtido igual a 3,4; como material dielétrico de porta considerando os filmes com alta constante dielétrica, chegando a 6,7; como material para cobertura, devido à alta uniformidade (até 95%); e, o que foi mais explorado neste trabalho, para aplicações como sensores foto sensíveis.

Conclui-se a partir destes resultados que os filmes de DLC depositados no decorrer deste trabalho podem ser utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos e eletro-ópticos, além de outras aplicações.

## TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, pode-se propor:

- Estudo mais detalhado dos mecanismos de deposição dos filmes de DLC de modo a determinar de forma mais precisa como os parâmetros de processo influenciam na estrutura dos filmes, além da caracterização do plasma com a medição de sua densidade em cada condição de processo.
- Estudo de características mecânicas dos filmes de DLC como aderência, dureza e atrito além da sua condutividade térmica e densidade.
- Deposição de filmes de DLC dopados com elementos como nitrogênio, flúor, boro e fósforo, e comparação de suas características elétricas e ópticas.
- A aplicação de filmes de carbono tipo diamante em dispositivos eletrônicos tais como ISFETs e foto sensores tipo MSM ou PIN, o que comprovaria a eficiência deste material para estas aplicações.
- Deposição de outros materiais baseados em carbono como nanotubos de modo a obter suas características elétricas e estudar a possibilidade de aplicação destes materiais em dispositivos eletrônicos.

## ANEXO 1 – PUBLICAÇÕES

### Resumos apresentados em Congressos Internacionais

V. Z. Rizzo, R. D. Mansano; “*Electro-optical sensitive Diamond-Like Carbon (DLC) thin films deposited by reactive magnetron sputtering for electronic device applications*” apresentado no **COSI 2010 (6th Coatings Science International 2010)** em junho de 2010, Noordwijk, Holanda.

V. Z. Rizzo, R. D. Mansano; “*Electrical and optical properties of Diamond-Like Carbon (DLC) films deposited by reactive magnetron sputtering*” apresentado no **ICAM 2009 (11th International Conference on Advanced Materials 2009)** pp. 139, em setembro de 2009, Rio de Janeiro, Brasil.

### Artigos completos apresentados e publicados em anais de Congressos Internacionais

V. Z. Rizzo, R. D. Mansano; “*Electro-optical sensitive Diamond-Like Carbon (DLC) thin films deposited by reactive magnetron sputtering for electronic device applications*” publicado nos anais do **COSI 2010 (6th Coatings Science International 2010)** pp. 255 – 258 , realizado em junho de 2010, Noordwijk, Holanda.

### Artigos completos aceitos para publicação em Revistas Internacionais

V. Z. Rizzo, R. D. Mansano; “*Electro-optically sensitive Diamond-Like Carbon thin films deposited by reactive magnetron sputtering for electronic device applications*” , aceito para publicação no **Progress in Organic Coatings**.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] A. Grill, *Diamond and Related Materials*, 8, (1999) 428.
- [2] Santos, A. M. dos “Desenvolvimento e aplicação de processos com plasmas de alta densidade para deposição de filmes de carbono” Universidade de São Paulo (2005).
- [3] Y. Lifshitz, *Diamond and Related Materials*, 5, (1996) 388.
- [4] S. S. TZENG; “Mechanical behavior of two dimensional carbon/carbon composites with interfacial carbon layers”, *Carbon*, vol. 37, pp. 2000 – 2020, 1999.
- [5] J. ROBERTSON; “Diamond-like amorphous carbon”, *Materials Science and Engineering, Reports: A Review Journal*, vol R37, pp. 120 – 282, 2002.
- [6] A. GRILL; “Amorphous carbon based materials as the interconnect dielectric in ULSI chips”, *Diamond and Related Materials*, vol. 10, pp. 234-239, 2001.
- [7] A. H. LETTINGTON; “Applications of diamond-like carbon thin films”, *Carbon*, volume. 5-6, nº 36, pp. 555- 565, 1998.
- [8] UFC, site: [www.fisica.ufc.br/agsf/curso-nanotubos.pdf](http://www.fisica.ufc.br/agsf/curso-nanotubos.pdf) ,17/04/2008.
- [9] Santos, A. M. dos “Desenvolvimento e aplicação de processos com plasmas de alta densidade para deposição de filmes de carbono” Universidade de São Paulo (2005).
- [10] Fagan S. B. “Funcionalização de Nanotubos de Carbono: uma Abordagem de Primeiros Princípios” Universidade Federal de Santa Maria (2003).
- [11] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain e H. A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [12] PEIXOTO, E. M. A; “[www.foco.lcc.ufmg.br/ensino/qnesc/pdf/n05/elemento.pdf](http://www.foco.lcc.ufmg.br/ensino/qnesc/pdf/n05/elemento.pdf)”; *Química Nova na Escola (Elemento Químico, n05)*, maio, 1997.
- [13] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).

- 
- [14] LEE, S. T.; LIN, Z.; JIANG, X.; “CVD diamond films: nucleation and growth”, *Materials Science and Engineering*, vol. 25, pp. 123-154, 1999.
- [15] site: <http://www.diameterltd.co.uk/DLC.htm>, 22/09/2008
- [16] TZENG, S. S.; “Mechanical behavior of two dimensional carbon/carbon composites with interfacial carbon layers”, *Carbon*, vol. 37, pp. 2000 – 2020, 1999.
- [17] KULIKOVSKY, V.; BOHAC, P.; FRANC, F.; DEI NEKA, A.; VORLICEK, V.; JASTRABIK, L.; “Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering”, *Diamond Related Materials*, vol. 10, pp. 1074 – 1092, 2001.
- [18] MANSANO, R. D.; “Estudo e desenvolvimento de processos de deposição por plasma de filmes de carbono amorfo hidrogenados (DLC)”, Tese apresentada para a obtenção de título de Livre Docente junto ao departamento de sistemas eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.
- [19] KELIRES, P. C.; “Stress properties os diamond-like amorphous carbon”, *Physics B*, vol. 296, pp. 156-162, 2001.
- [20] PIERSON, H. O.; “Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Properties, Processing and Applications”, Noyes Publication, 1993.
- [21] SUZUKI, M.; WATANABE, T.; TANAKA, A.; KOGA, Y.; “Tribological properties of diamond-like carbon films produced by different deposition techniques”, *Diamond and Related Materials*, vol. 12, pp. 2061-2065, 2003.
- [22] VLADIMIROV, A. B.; TRAKHTENBERG, I S.; RUBSHTEIN, A. P.; PLOTNIKOV, S. A.; BAKUNIN, O. M.; “The effect of substrate and DLC morphology on the tribological properties coating”, *Diamond and Related Materials*, vol. 9, pp. 838-842, 2000.

- 
- [23] GRILL, A.; “Electrical and optical properties of diamond-like carbon”, *Thin Solid Films*, vol. 355-356, pp. 189-193, 1999.
- [24] TALLANT, D. R.; PARMETER, J. R.; SIEGAL, M. P.; SIMPSON, R. L.; “The thermal stability of diamond-like carbon”, *Diamond and Related Materials*, vol. 4, pp. 191-199, 1995.
- [25] DONNET, C.; “Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon allot coatings: a review”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 100, pp. 180-186, 1998.
- [26] AISENBERG, S.; CHABOT, R.; *Journal of Applied Physics* 42 (1971) 2953.
- [27] BROWN, I. G.; *Annual Review of Materials Science*, 28 (1998) 243.
- [28] site: [www.hwang.k.u-tokyo.ac.jp/research-e.html](http://www.hwang.k.u-tokyo.ac.jp/research-e.html), 01/10/2008
- [29] CHAPMAN, B.; “Glow discharge processes sputtering and plasma etching”, John Willey & Sons, 1990.
- [30] ROTH, J. R.; “Industrial plasma engineering - Principles”, Institute of Physics Publishing, 1995.
- [31] KOIDL, P.; WAGNER, C.; DISHLER, B.; WAGNER, J.; RAMSTEINER, M.; “Materials Science Forum” 52 (1990) 41.
- [32] LIFSHITZ, Y.; “Diamond-like carbon present status”, *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 1659 – 1676, 1999.
- [33] WEILER, M.; SATTEL, S.; JUNG, K.; EHRHARDT, H.; VEERASAMY, V. S.; ROBERTSON, J.; “Applied Physics Letter” 64 (1994) 2797.
- [34] ARENA, C; KLEINSORGE, J; ROBERTSON, J; MILNE, W. I.; WELLAND, M. E. “Journal of Applied Physics” 85 (1999) 1609.
- [35] SHIH, C.; BARLAGE, D.; WANG, J.; FENG, M.; “Design and Fabrication of 5 Gb/s Fully Integrated OEIC Receivers using Direct Ion Implanted GaAs MESFET-

---

MSM”, In: IEEE MTT-S INTERNATIONAL MICROWAVE SYMPOSIUM DIGEST, 1994, San Diego, p. 1379-1382.

[36] OHTA, R. L.; “Construção e caracterização de fotodetectores metal-semicondutor-metal (MSM) Universidade de São Paulo ” (2006).

[37] MILNE, W. I., “Electronic devices from diamond-like carbon”, Semiconductor Science and Technology, 18 (2003) S81-S85.

[38] GEORGE, G.; KRUSIUS, J. P.; “Dynamic Response of High-Speed PIN and Schottky-Barrier Photodiodes Layers to Nonuniform Optical Illumination”, IEEE Journal of Lightwave Technology, V. 12, No 8, p.1387-1393, ago. 1994.

[39] PIERCE, G. W.; “Crystal Rectifiers for Electric Currents and Electric Oscillations – PART I CARBORUNDUM”, Physical Review I, V. 25, No. 1, p.31-60, jul. 1907.

[40] SCHOTTKY, W.; “Halbleitertheorie der Sperrschicht”, Naturwissenschaften, V.26, p. 843, 1938.

[41] RHODERICK, E. H.; WILLIAMS, R. H.; “Metal-Semiconductor Contacts”, Oxford Science Publications, 2<sup>a</sup> Ed., 1988.

[42] ABDEL-MOTALEB, I. M.; RUTHERFORD, W. C.; YOUNG, L.; “GaAs inverted common drain logic (ICDL) and its performance compared with other GaAs logic families”, Solid-State Electronics, Vol. 30, Issue 4 , April 1987, p. 403-414.

[43] site:<http://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Course-ECSE-6290%20SDM-2/1%20JFETs%20and%20MESFETs.pdf>, 01/11/2008.

[44] site: <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/mesfet.htm>, 01/11/2008.

[45] HUANG, X. et al; “Sub 50-nm FinFET: PMOS” International Electron Devices Meeting Technical Digest, p. 67. December 5-8, (1999).

- 
- [46] ANDRADE, M. G. C., “Estudo da tensão de limiar e inclinação de sublimiar em transistores SOI FinFETs de porta dupla e porta tripla” Centro Universitário da FEI (2007).
- [47] CHENG, X.; CHEN, C.; ZHOU H.; “High frequency C-V study of devices based on diamond-like carbon films” *Solid-State Electronics* 48 (2004) 285-289.
- [48] MARTINO, J. A.; PAVANELLO, M. A.; VERDONCK, P. B.; “Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS”; Pioneira Thomson Learning (2003) 47-61.
- [49] McQUARRIE D. A., SIMON J. D., “Physical Chemistry, a molecular approach”; University Science Books, 1997.
- [50] SU, C. H., LIN, C. R., CHANG, C.Y., HUNG, H. C. LIN, T. Y.; “Mechanical and optical properties of diamond-like carbon thin films deposited by low temperature process”, *Thin Solid Films* 498 (2006) 220 – 223.
- [51] TYCZKOWSKI, J; PIETRZYK, B; KAZIMIERSKI, P; GUBIEC, K; “Amorphous semiconductor and amorphous insulator – two kinds of hydrogenated carbon – silicon films fabricated in the three-electrode reactor ”, *Surface and Coatings Technology* 142 – 144 (2001) 843 – 848.
- [52] BORN, M ; WOLF, E; “Principle of Optics”, 3ª Edição, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [53] “AutoEL MS Manual”, Rudolph Research Co; April, 1989.